

Title	コバルト系擬キャパシタの蓄電特性に関する第一原理解析
Author(s)	奥村, 健司
Citation	
Issue Date	2024-03
Type	Thesis or Dissertation
Text version	ETD
URL	http://hdl.handle.net/10119/19063
Rights	
Description	Supervisor: 本郷 研太, 先端科学技術研究科, 博士

氏名	奥村 健司		
学位の種類	博士 (情報科学)		
学位記番号	博情第 522 号		
学位授与年月日	令和 6 年 3 月 22 日		
論文題目	コバルト系擬キャパシタの蓄電特性に関する第一原理解析		
論文審査委員	本郷 研太	北陸先端科学技術大学院大学	准教授
	前園 涼	同	教授
	大島 義文	同	教授
	岡田 将吾	同	准教授
	小口 多美夫	大阪大学	特任教授

論文の内容の要旨

Pseudocapacitors using Cobalt Carbonate Hydroxide (CCH) electrode material are promising energy storage devices that provide a good balance between power density and energy density. However, achieving both cycle stability and capacitance has been a challenge. Therefore, attempts have been made to improve the properties by controlling the reaction site through morphology design. But the electrochemical reaction mechanism of the CCH electrode has not been fully clarified; deprotonation of the $\text{Co}(\text{OH})_2$ phase produced from the CCH phase has been proposed. On the other hand, the reaction mechanism for the CCH phase has not been proposed. Therefore, this research aimed to obtain a morphological design criterion for the improvement of energy storage properties from the first-principles electrochemical reaction analysis for CCH crystal. To evaluate the electromotive force (emf), it is necessary to identify all the atom configurations in the crystal structure, since the Co vacancies and hydrogen atom configurations in CCH crystals have not been experimentally identified. Therefore, we predicted the stable configuration pattern from first-principles screening based on symmetry and bonding theory. The validity of the deprotonation reaction inside the crystal was examined from the first-principles emf evaluation for the stable CCH crystal structure. The calculation results showed that the emf was more negative than -3 V, which is much more negative than the potential window of -0.7 V of electrochemical measurements in previous studies. Therefore, deprotonation inside the CCH crystal is unlikely to occur. Furthermore, based on the results of electrochemical reaction analysis in this study and previous studies on morphology control, the trade-off factors between cycle stability and capacitance were discussed. The previous studies on the control of storage properties of CCH electrode materials have reported that the capacitance decreases due to low surface area when the crystal growth time is long. On the other hand, high cycle stability has been reported. The opposite trend is reported when the crystal growth time is short. From the above, it is important to elucidate the factor by which high reactive surface area degrades cycle stability to achieve both cycle stability and capacitance. The degradation mechanism can be explained by the conclusion that the CCH phase does not contribute to the electrochemical reaction. If the precursor CCH phase has a high surface area, the CCH phase responsible for structural stabilization will decrease more, $\text{Co}(\text{OH})$ phase, which is

responsible for electrochemical reactions, is expected to increase. Therefore, it is inferred that structural stability against charge-discharge is significantly degraded, but high capacity can be obtained. Moderate control of the ratio of CCH phase and Co(OH)_2 phase in the CCH electrode by electrode surface area is considered important to achieve both cycle stability and capacitance.

Keywords: First-principles calculation, Density functional theory, Pseudo capacitor, Electrochemical reaction, morphology

論文審査の結果の要旨

コバルト系擬キャパシタ電極材料は、サイクル安定性と高エネルギー密度を両立する次世代材料として注目されている。一般に、サイクル安定性の要因は電極材料の構造安定性に起因し、逆に、エネルギー密度は電気化学エネルギーの発生源である電気化学反応で決まり(電極材料中のどのサイトで、どの程度の反応起電力で生じるか等)、結局は電極材料からのイオンの抜け易さに起因するため、2つの蓄電特性は元来、相反する。従って、その電気化学的機序の解明が望まれていたが、電極の主成分である炭酸コバルト水酸化物(CCH)は複雑な構造形態を取るため、その実験的構造同定は困難であり、当該分野の未解決問題となっていた。本論文は、第一原理構造最適化手法と X 線回折シミュレーションを組み合わせた独自の原子論的構造解析手法を提案し、CCH 結晶構造を完全に同定することで、サイクル安定性に寄与する原子間相互作用の存在を明らかにした。特に、CCH 構造には未同定原子位置が複数存在し、組合せ論的に可能な構造パターンが多数存在するため、煩雑な構造モデリングに加えて、膨大な計算コストを要する。本研究は、独自の構造スクリーニング技術に加えて、情報科学的技術を積極的に取り入れ、大量シミュレーションの並立実行を可能とする自動化計算システムを開発することで、効率的な構造同定を実現した。更に、当該構造に対応する電極反応とそれに呼応する起電力を第一原理計算によって特定し、その結果からコバルト系電極反応の全容を解明したことで、高エネルギー密度の起源解明に至った。特に、電気化学分野への第一原理計算の適用は先行事例に乏しく、CCH のような複雑な結晶系では、電気化学反応のモデリング設定や煩雑な計算実務の効率的処理が要求されるため、本研究の提案する第一原理電気化学計算の枠組みは、電気化学分野における第一原理計算の成功事例として、第一原理計算の電気化学分野への適用を切り拓くものと期待される。これら研究成果の一部は既に、申請者を主著者とする査読付原著論文[K. Oqmhula, *et al.*, ACS Omega **8**, 6743 (2023/IF=4.132)]に発表されており、当該コミュニティにおいて一定の評価を獲得している。

以上、本論文は、第一原理計算の未開拓分野であった電気化学分野において独自の第一原理計算手法を展開し、コバルト系擬キャパシタ電極材料における蓄電特性の機序という当該分野の未解決問題を解決した業績として学術的に貢献するところを認め、よって博士(情報科学)の学位論文として十分価値あるものと判断した。