



Title	第一原理計算による二次電池と燃料電池の電極反応に関する理論的研究
Author(s)	窪田, 善之
Citation	大阪大学, 2009, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/57556
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

【15】

氏名	窪田 善之
博士の専攻分野の名称	博士(工学)
学位記番号	第 23357 号
学位授与年月日	平成21年9月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 工学研究科精密科学・応用物理学専攻
学位論文名	第一原理計算による二次電池と燃料電池の電極反応に関する理論的研究
論文審査委員	(主査) 教授 笠井 秀明 (副査) 教授 民谷 栄一 教授 小林 慶裕 教授 八木 厚志 准教授 須藤 孝一

論文内容の要旨

本研究は固体高分子形燃料電池(PEFC)とリチウミオン二次電池(LIB)を取り上げ、それらの電極材料について、計算科学の立場から電子状態や物性について調べた。

第1章では、エネルギー問題と電池技術の関係、さらにLIBとPEFCの概要について解説した。第2章では、本論文の研究で使用した第一原理電子状態計算の概要について説明した。第3章ではLIBのグラファイト電極のLi挿入時の結晶構造やそれらの物性値、さらに熱力学特性と電極電位についてDFT計算により調べた。グラファイト電極にLi挿入されるときに生成するLiC₆, LiC₁₂, LiC₁₈についてその結晶構造の安定性を評価した。その結果、LiC₆とLiC₁₂ではそれぞれAaAaAa...とAaAaAa...積層構造が安定な構造であった。LiC₁₈では、ステージ-3構造に比べてステージ-2構造がより安定であった。Li-GICs中ではLiあたり約0.8個の電子がグラファイト格子のπ*軌道に移動していることがわかった。さらに反応エンタルピーを用いて金属Liに対するグラファイト電極の電圧もうまく再現することができた。第4章では、グラフェン上でのLiの拡散過程を、Li原子核を量子力学的に取り扱

うことにより調べた。Liの原子核を古典力学的に取り扱った場合には、グラフェン上の安定サイトはC原子六角形の中心であるが、第一原理量子ダイナミクス計算によりその波動関数の局在性が明らかとなった。さらにグラフェン上でのLiの拡散についても議論した。第5章では、LIBのSi電極について電気化学的なLi挿入時に出現するLi₁₅Si₄とLiSiについて、DFT計算を用いて電子状態を調べた。Li₁₅Si₄とLiSi中で約0.8個のLi2s電子がSiに移動し、陽イオンになっていた。DFT計算からLi₁₅Si₄の合金反応の平均リチウム挿入電圧は約0.3Vと求められ、Li-Si合金の開回路電圧の実験から計算される電圧とよく一致した。状態密度は、SiはLi挿入によりLiの2s電子がSiに移動し、金属的になることを示した。第6章では、PEFCの空気極の新規触媒材料として、オキソ金属ポルフィリンに着目し、DFT計算を用いてO₂分子の反応性を調べた。その結果、MoO(por)とWO(por)はO₂分子と反応することがわかった。これらの酸素分子付加体はサイド・オン配位で安定化することがわかった。O₂分子が脱離する逆反応の活性化障壁は、MoO(por)(O₂)が可視光や熱によってO₂分子を放出できるが、WO(por)(O₂)はO₂分子を放出しないという実験結果を定性的に説明できることがわかった。MoO(por)とWO(por)のO₂分子との相互作用は分子軌道の観点から論じられた。

論文審査の結果の要旨

本研究はリチウミオン二次電池(LIB)の負極材料としてグラファイトとシリコンを考え、密度汎関数理論にもとづく第一原理電子状態計算(DFT計算)を援用し、電極電位を予測することを目的としたものである。またグラフェン基底面上のリチウムの拡散について、リチウムの原子核の波動関数の局在の観点から調べている。さらに固体高分子形燃料電池(PEFC)の新規空気極の電極触媒としてオキソ金属ポルフィリンを提案し、酸素分子との反応性について論じている。本論文における主な成果を要約すると以下のとおりである。

- (1) LIBのグラファイト電極で生成する種々のリチウム-グラファイト層間化合物についてそれらの積層構造の安定性と電子状態をDFT計算により解析している。その結果、LiC₆についてはAaAaAa...積層構造が、LiC₁₂についてはAaAaAa...積層構造が、LiC₁₈についてはステージ2化合物でLi層がランダムな構造がエネルギー的に安定であること示している。LiC₆, LiC₁₂, LiC₁₈、グラファイトの幾何学的パラメータや弾性定数が実験結果と一致を示すことを明らかにしている。Bader Charge解析によりリチウム-グラファイト層間化合物中ではLiから約0.8個の電子がグラファイトのπ*軌道に移動することを示している。リチウム-グラファイト層間化合物のグラフェン-グラフェン積層構造はリチウムからの電子移動により決定されることを明らかにしている。グラファイト電極の反応エンタルピーを計算した結果、開回路電圧の温度勾配から得られるエンタルピーと一致することを示している。また、実験的エントロピーを用いてグラファイト電極の電圧を計算し、電気化学的な開回路電圧と一致することを示している。
- (2) グラフェン基底面上でのリチウムの運動について、DFT計算により得られたボテンシャルエネルギー表面を使って、リチウムの原子核のSchrödinger方程式を変分法により解き、リチウム原子の波動関数および固有エネルギーを解析している。リチウムの波動関数の局在性から、量子力学的な拡散障壁は古典的なそれより低いこと、すなわちリチウム原子でも量子効果が現れることを示している。遷移状態理論を基にして、ボテンシャルエネルギー表面から得た拡散係数とリチウムの波動関数から得た拡散係数を比較し、量子効果を明らかにしている。低温ではグラフェンのホローサイトからブリッジサイトを経由して別のホローサイトへの拡散が支配的であるが、高温ではグラフェンのホローサイトからC-C結合軸に沿って別のホローサイトへの拡散するほうが支配的であることを示している。
- (3) LIBのシリコン電極はその充電末期に現れるLi₁₅Si₄とLi-Si合金系の中で最もLi量が少ないLiSiについて、DFT計算を用いて電子状態を解析している。Bader Charge解析により、これらの合金中では

Li の約 0.8 個の電子がシリコンへ移動することを明らかにしている。これらの結果はシリコン中では、リチウムの濃度にかかわらず、電子移動量がほとんど変わらないことを示している。 $Li_{15}Si_4$ 相からリチウム挿入電圧を計算した結果、電量滴定実験から得られる電位に一致することを示している。

(4) PEFC の空気極に対して脱貴金属電極触媒としてオキソ金属ポルフィリンの適用を考え、それらと酸素分子の相互作用を DFT 計算により解析している。その結果、中心金属を Mo と W としたオキソ金属ポルフィリンでは酸素分子がサイド・オンで配位することを示している。さらに中心金属を Ti, V, Cr としたオキソ金属ポルフィリンでは酸素分子がサイド・オンとエンド・オンのどちらでも配位することが困難であることを示している。また配位した酸素分子の O-O 結合距離は、Mo と W のいずれにおいても孤立した酸素分子に比べ約 1.2 倍伸びることを、さらに酸素分子が脱離するための活性化障壁は Mo が W に比べて低いことを明らかにしている。酸素分子の配位前後での分子軌道の変化を調べることにより、金属の d 軌道から酸素分子の π^* 軌道に電子移動が起きることを明らかにしている。

以上のように、本論文は第一原理電子状態計算手法を援用して、LIB と PEFC の電極反応について原子・分子レベルから基礎的な知見および工学的応用の面でも有益な知見を得ており、応用物理学、特に物性物理学に寄与するところが大きい。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。