

研究報告書

「第一原理統計力学による太陽電池・光触媒界面の動作環境下電荷移動・励起過程の解明」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成23年12月～平成27年3月

研究者: 館山 佳尚

1. 研究のねらい

エネルギー・環境問題を物理・化学・材料科学の立場から解決するためには、電子・原子スケールでの材料物性や化学反応(エネルギー変換反応)の基礎的理解と、それに基づく新規材料・高効率反応の提案が求められている。特に固液界面における酸化還元(電子移動)・光励起そしてイオン移動過程はエネルギー変換の最重要過程であり、その理解と設計が必要不可欠となっている。しかし、埋もれた界面に関するその場観察が困難なこともあり、いまだにその基礎的理解は乏しく、トライアンドエラーによる開発が続けられている。

本研究課題では、先端的な理論計算手法を用いた電子・原子スケールシミュレーションを駆使して、この固液界面反応の微視的理解を大きく前進させ、量子力学と電気化学の融合分野を構築するとともに、最終的に新規反応の設計まで踏み込むことを目標とした。

理論計算手法に関しては、密度汎関数理論(DFT)レベルの電子状態計算と統計サンプリング手法を様々な形で組み合わせ、いわば「第一原理統計力学」計算技術を構築・利用することにより、室温・常圧といった動作環境下における固液界面の平衡状態や化学反応過程を明らかにすることに取り組んだ。

対象系としてはまず色素増感太陽電池(DSC)系、光触媒系の酸化物-溶液界面における電子・ホールキャリアの振舞いの解明と光励起過程との関連性に焦点をあてた。DSC系については、変換効率の損失につながる後方電子移動過程や色素再生過程に重要な役割を果たす固液界面の色素を含めた平衡構造と光励起反応性の解明に取り組んだ。光触媒系および触媒系の半導体-水界面についても同様のコンセプトで平衡状態の解明に取り組み、最終的に半導体電極界面一般に通じる学理の構築に取り組んだ。

さらにエネルギー貯蔵を通して様々な新エネルギー開拓に関わるリチウムイオン電池(LIB)も研究対象とした。具体的には電極-電解液界面における被膜の(負極のSEI膜、正極の酸化膜)の形成機構やその中でのLiイオンの振舞いの解明、さらに新しいタイプの電解液の開発に付随した電気化学安定性と高イオン伝導性の反応機構の解明を行い、二次電池の電極-電解液界面の原子スケール描像の提示に取り組んだ。

以上のように理論計算手法開発と主に電池分野の主要課題への取り組みを通して、新しい界面電気化学の構築と共に、実験家・企業との共同研究によるエネルギー関連材料・システムの開発への実践を目指した。

2. 研究成果

(1) 概要

本研究課題では開始時に以下の4つの研究テーマでスタートした: テーマ A「固液界面移動・

光励起過程に対する第一原理統計力学計算手法の実証」、テーマ B「色素増感太陽電池界面反応機構解明」、テーマ C「光触媒界面反応機構解明」、テーマ D「界面酸素還元・多電子移動機構の物理・化学」。

このうち基礎的なテーマである A と D については、エネルギー変換反応に対する高精度理論計算技術の開発や、高性能 DFTMD サンプリングプログラムの作成を行った。これらは一般的な DFT 計算の一段上を行く高機能を備えたもので、基礎分野においてもアピール度の高い成果となっている。ただし、テーマ D の問題解決という観点では、まだ端を発した段階に留まっている。

応用系テーマとしては当初色素増感太陽電池(DSC)(テーマ B)と光触媒(テーマ C)をターゲットとしていた。しかし、様々な再生可能エネルギーを有効利用するための要となるエネルギー貯蔵に直結する二次電池・リチウムイオン電池(LIB)や、次世代と目される固体電解質型の太陽電池・二次電池に関する研究開発ニーズの高まりを受けて、テーマ E「リチウムイオン電池の反応機構解明と高効率システム設計」およびテーマ F「固体電解質の材料設計を目指した有機材料のキャリア伝導メカニズム」を研究開始後に新たに追加した。

その中で、まずテーマ E に関連して、負極付近での電解液還元分解およびその添加剤効果について新機構の発見を行った。さらにその分解生成物の集積過程についても新たな機構を見出した。これらは LIB の性能と安全性向上に重要な役割を果たすと言われる電極-電解液界面の被膜(Solid Electrolyte Interphase (SEI)膜)の形成過程に対して重要な指針を与えるものとなった。また新コンセプトである高濃度リチウム塩電解液の還元耐性向上機構や高粘度にも関わらず速い拡散が得られるメカニズムを明らかにした。さらにテーマ F の固体電解質との関連から、全固体 LIB の重要課題である界面抵抗の起源について解析を行い、Li イオンの空間電荷層の成長が界面抵抗の主要因であることを理論的に初めて明らかにした。このような微視的知見の集積により、LIB 内部の原子スケール描像がかなり改善されたと考えられ、二次電池の効率向上への有用な指針が提供できたと考えている。

テーマ B に関連しては、TiO₂/Ru749 色素/アセトニトリル溶液界面の DFTMD 解析を世界で初めて実行し、この系が DSC 系で世界最高効率を出す起源として共増感機構が重要な役割を果たすことを提案した。更に共増感についてさらなる解析を進めた。またテーマ F の固体電解質との関連から、有機半導体やペロブスカイト太陽電池界面のホール伝導機構の解明も行った。

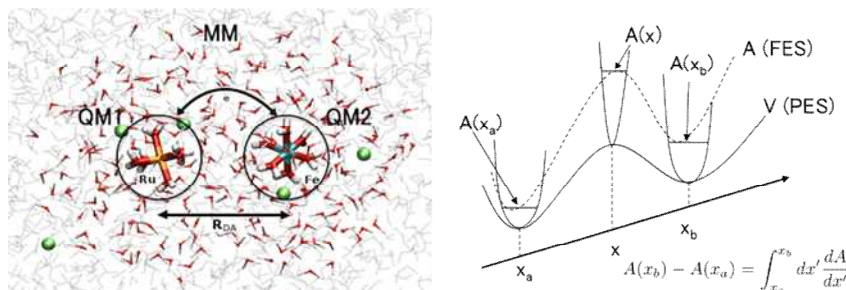
今後、これらの結果を俯瞰的にまとめることにより、半導体電極-溶液界面における電子移動・イオン移動の一般的な学理の構築が進みつつある。

(2) 詳細

研究テーマ A「固液界面移動・光励起過程に対する第一原理統計力学計算手法の実証」

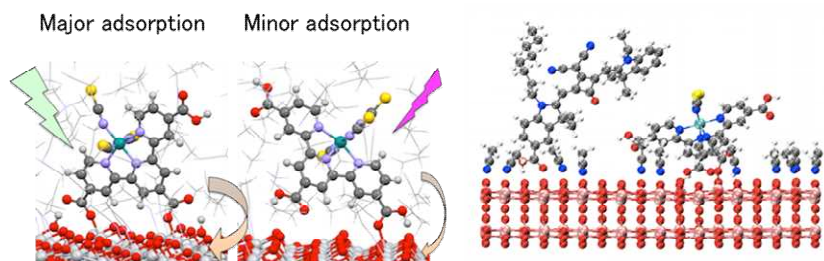
固液界面における電子移動過程には、吸着を通じた電子移動である内圏型電子移動と反応物が電気二重層内において吸着を介さずに起こる外圏型電子移動がある。多くの半導体-溶液界面では共有結合による表面終端が想定され、多くの電子移動反応が外圏型の可能性が高い。そのような界面電子移動への適用を目指して、ドナーとアクセプター間の電子移動反応の物理量を統計学的に正しく取り扱える Double QM/MM 法を開発した(図左)。本手法は著名な Marcus 電子移動理論と DFT を組み合わせた新手法で、かつ反応物・生成物のスピン状態を考慮でき、ドナー・アクセプター間の距離依存性も解析可能な画期的な手法である。本手法で得られる電子移動速度は電極電流に関連することから、将来的にターフェルプロットなどに関する物

理量を計算できるようになると期待される。さらに現在半導体電極に対するバイアス効果を取り込める新手法の開発を進めている。また Blue-moon ensemble 法 (図右) を組み合わせた DFTMD 自由エネルギー計算プログラムをスーパーコンピュータ「京」用に開発し、従来の 10 倍のスピードで化学反応解析を実行できるようにした。これらの計算は従来用いられてきた静的な DFT 計算や経験ポテンシャル MD と一線を画すものとなっている。



研究テーマ B「色素増感太陽電池界面反応機構解明」

色素増感太陽電池(DSC)は後述のペロブスカイト太陽電池の登場により注目度が下がってはいるが、すでに実用化もされており、また様々な界面電子移動・界面分子励起が絡んでおり、微視的機構を解明する価値はまだ非常に高いと考えている。その中で DSC で最高効率を出している TiO_2 電極/black dye/アセトニトリル界面の DFTMD 解析に世界で初めて取り組んだ。その結果、protonated と deprotonated の2つの吸着様式が共存し、この2つが異なる波長の光を吸収することで一種の共増感の効果をもたらし効率向上が図られることが示唆された(図左)。この「共増感」は DSC 分野で広く注目されており、我々も異なる2分子における共増感効果の解析にも取り組み、現在結果をまとめている所である(図右)。



研究テーマ C「光触媒界面反応機構解明」

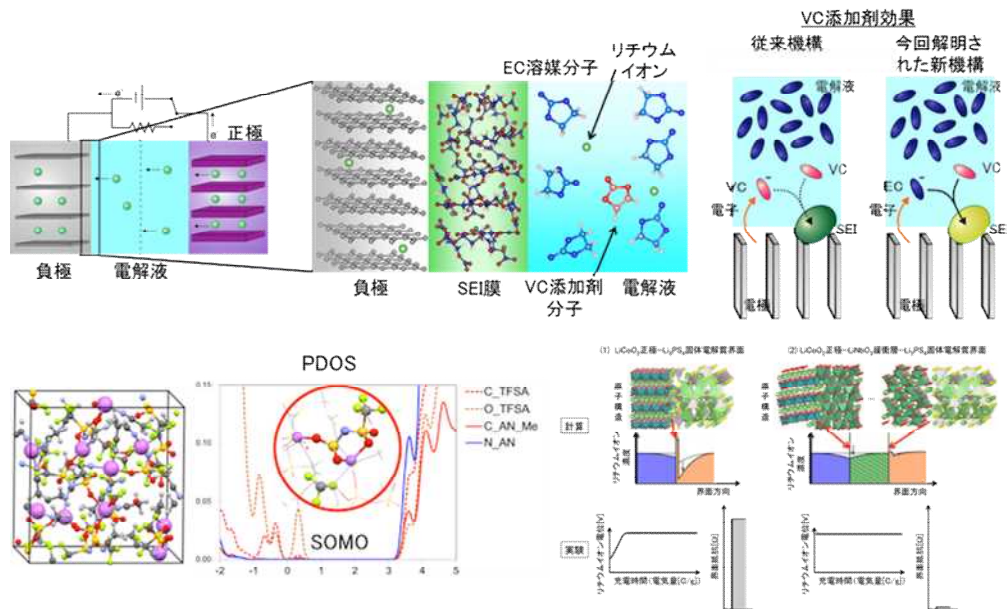
アナターゼ $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}$ 界面における酸化還元反応性の結晶方位依存性・表面欠陥依存性について DFTMD 計算による解析を実行し、現在成果をまとめている。また電気二重層や空間電荷層を考慮した半導体電極-水界面の一般的な原理探求を目的に他の酸化物や炭素物質の電極界面についても同様の解析を実行した。

研究テーマ D「界面酸素還元・多電子移動機構の物理・化学」

後述の LIB 研究の中で二電子還元のプロセスと逐次プロセスの比較を実行した。しかし、より一般的な原理の解析は今後の研究にて進めていく予定である。

研究テーマ E「リチウムイオン電池の反応機構解明と高効率システム設計」

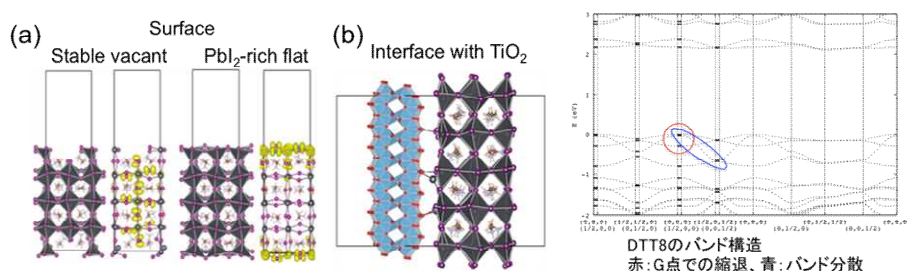
リチウムイオン電池(LIB)については特に安全性に着目し、それに対して重要な役割を果たす負極-電解液界面に形成される SEI 膜の形成機構および、電解液の改良についてスーパーコンピュータ「京」上での DFTMD シミュレーションを用いて解析を行った。まず典型的なカーボネート系溶媒 EC に対して、性能を劇的に改善する添加剤 VC の微視的効果を明らかにした。従来は VC の犠牲的還元反応が SEI 膜形成のトリガーと考えられていたが、我々の Blue-moon ensemble 自由エネルギー計算により、VC は EC アニオンラジカルを不動態化する役割であることが初めて明らかになった(図上)。現在さらに研究を進めて SEI 膜形成機構についてあらたな知見を得ている所である。この LIB の性能や安全性を制御する上で電解液開発も重要である。我々は最近開発された高濃度リチウム塩電解液において、なぜ溶媒の還元耐性が著しく改善するのか、なぜ高粘度状態なのにイオン拡散が速いのかという問題について DFTMD 解析をスーパーコンピュータ「京」上で行い、その新機構を明らかにした(図下左)。安全性の観点から着目されている全固体型電池については、性能向上のボトルネックとなっている界面抵抗に着目し DFT 解析を実行した結果、Li イオンの空間電荷層の成長が界面抵抗の主要因であり、緩衝層の導入によりその成長が軽減し、界面抵抗が減少することを理論的に初めて明らかにした(図下右)。



研究テーマ F「固体電解質の材料設計を目指した有機材料のキャリア伝導メカニズム」

変換効率が 20%近くまで到達し、最近注目を集めているペロブスカイト太陽電池(PSC)だが、その光励起キャリアの長寿命の起源はまだ謎が多い。完全結晶のバンド描像による議論が数多く提起されているが、実際の材料は欠陥が多数存在することからそれを考慮する必要がある。そこで我々は PSC 材料 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ の表面(ホール伝導材料との界面)状態の DFT 計算解析に世界で初めて取り組んだ。その結果、表面状態はエネルギー禁制帯中ではなく、価電子帯・伝導帯のすぐそばに生じる、いわゆる shallow level となっており、これがキャリアの再結合を抑制し長寿命に貢献することがわかった。また表面安定性において、vacant 構造が熱平衡下では安定である一方、 PbI_2 -rich flat 構造もほぼ同等に安定で、両者が共存するという結果が得られた(図左)。これらの知見は今後の界面設計に有用なものとなっている。また有機ホール伝導体の伝導性の理解の観点から、同じさきがけの九大・安田先生の開発した高移動度有機半導体の伝導機構に

ついて解析を行い、こちらは逆にバンド描像により電界誘起の高ホール伝導を説明可能なことがわかった(図右)。



3. 今後の展開

まず二次電池系(テーマE)については、SEI膜の全貌を明らかにするとともに、様々な電解液・固体電解質およびそれらと電極の界面に関する化学的安定性およびイオン伝導性の検証をしつつ、大型化に耐えられる新しいLIBの提案を実践していく。さらに今までの計算データと知見を土台として次世代型二次電池と言われる、ナトリウム、全固体型、空気電池の微視的機構の解明と材料設計にも展開していく。

これらの研究を実行するためにはスーパーコンピュータ「京」およびポスト「京」スーパーコンピュータのさらなる有効利用が不可欠である。両スーパーコンピュータの重点課題メンバーとしてさらなるプログラムの高効率化・並列化を図り、計算機資源の有効利用を進めていく予定である。

他の触媒、太陽電池の界面に対してもこれまでデータと経験を生かして、新反応・新材料への予言へと展開を図る予定である。特にPSCとダイヤモンド電極、TiO₂電極、CeO₂電極界面における反応について微視的機構を明らかにする。それと同時にバイアス効果を正しく取り入れた手法開発も進め、電気化学と量子力学の更なる融合を進めていきたいと考えている。

4. 評価

(1) 自己評価

当初の研究テーマ、追加で入った研究テーマ全てにおいて、少なくとも1つは先端的な知見を導出し、基礎科学の進展と産業応用への展開に少なからぬ貢献ができたと考えている。一方で、「エネルギーに関する界面科学」は広大な分野であり、様々な技術的課題の完全解決には残念ながら至らなかった。これらについては、本研究課題で得られた様々な先端的知見を土台に、今後更なる問題解決に邁進することが自分に課せられた宿題であると考えている。なお本研究課題は高効率化学反応計算プログラムの開発により、途中からスーパーコンピュータ「京」の多くの計算資源割り当てを受けられたことが大きな進展の要因であった。その意味で今後も「京」やポスト「京」の資源の有効利用に向けた、エネルギー分野における理論計算科学の発展を積極的に進めていきたい。

(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、さきがけ研究会、及び年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

本研究では、エネルギー高効率利用の具体的課題として挙げられる二次電池の性能向上に資する、イオン伝導などのエネルギーに係る輸送機構を明らかにする計算手法を緻密な分

子動力学と第一原理計算から確立しました。

特に、先端的な統計力学手法を用いて平衡状態での自由エネルギー変化、反応活性化状態を計算することで電荷移動やエネルギー変換という特にエネルギー研究や社会的課題に繋がる重要な過程解析が可能な計算手法を確立したことは大きな成果であると評価します。そして、実際に本計算手法を用いて、二次電池における電解液の分解反応と反応機構、電極界面の抵抗起源を解明し、新たな現象論を提示するなど十分な成果を挙げたと評価します。

また、館山研究者は、研究会等でのディスカッションを通じ、当初のテーマを大きく修正して、自身として未踏の二次電池分野に挑戦するなど、さきがけ研究を通じてさまざまなニーズや最先端の課題、関係の知見を吸収し、界面研究に関する多くの課題にフレキシブルに取り組んだことを評価します。

その結果として、プレスリリースや論文発表など数多くの成果を生み出したと考えます。

また、本領域においては、安田研究者との共同研究を始め、アドバイザーや他のさきがけ研究者と広く、多くのネットワークを構築しました。

本領域での研究あるいは様々な経験やネットワークを活かし、出口から見た問題解決を理論計算が先導するような研究を進められ、将来、エネルギー変換の最大値の算定し、技術目標値を明らかにするような研究成果が示されることを期待します。

5. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

1. K. Ushirogata, K. Sodeyama, Y. Okuno, Y. Tateyama, "Additive Effect on Reductive Decomposition and Binding of Carbonate-Based Solvent toward Solid Electrolyte Interphase Formation in Lithium-Ion Battery" J. Am. Chem. Soc. **135**, 11967-11974 (2013) DOI: 10.1021/ja405079s
2. Y. Tateyama, M. Sumita, Y. Ootani, K. Aikawa, R. Jono, L. Han, K. Sodeyama, "Acetonitrile Solution Effect on Ru N749 Dye Adsorption and Excitation at TiO₂ Anatase Interface" J. Phys. Chem. C **118**, 16863-16871 (2014) DOI:10.1021/jp5004006 (invited)
3. J. Haruyama, K. sodeyama, L. Han, K. Takada, Y. Tateyama, "Space-Charge Layer Effect at Interface between Oxide cathode and Sulfide Electrolyte in All-Solid-State Lithium-Ion Battery" Chem. Mater. **26**, 4248-4255 (2014) DOI:10.1021/cm5016959
4. K. Sodeyama, Y. Yamada, K. Aikawa, A. Yamada, Y. Tateyama, "Sacrificial Anion Reduction Mechanism for Electrochemical Stability Improvement in Highly Concentrated Li-Salt Electrolyte, J. Phys. Chem. C **118**, 14091-14097 (2014) DOI:10.1021/jp501178n
5. Z. Futera, K. Sodeyama, J. V. Burda, Y. Einaga, Y. Tateyama, "A double-QM/MM method for investigating donor-acceptor electron-transfer reactions in solution", Phys. Chem. Chem. Phys. **16**, 19530-19539 (2014) DOI:10.1039/c4cp02307b

(2) 特許出願

研究期間累積件数:0件

(3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

最近の主な招待講演リスト

1. 2014/09/12 : Y. Tateyama : "DFT-MD Simulations Reveal Novel Reaction Mechanisms of Electrolyte toward SEI formation in LIB" The 3rd Thomas Young Centre Energy Materials Workshop, UCL, London, UK.
2. 2014/08/12 : Y. Tateyama : "Additive effect on initial stage of solid electrolyte interphase (SEI) formation in lithium ion battery" The 248th ACS National Meeting, San Francisco, USA.
3. 2014/03/28 : Y. Tateyama : "Theoretical analysis of redox reactions at oxide-solution interfaces", Symposium organized by the 9th and 7th regions in the 69th JPS March Meeting, Tokai University, Kanagawa, Japan.
4. 2014/02/15 : Y. Tateyama : "Battery development on K computer -- from smartphone to electric vehicle", The 17th K-computer symposium in Kumamoto, Japan.
5. 2013/10/28 : Y. Tateyama : "DFT-MD Analysis of Redox Reaction at Solid-Electrolyte Interface in Battery and Solar Cell" The 16th Asian First-Principles Electronic Structure Calculation Workshop, Beijing, China.

著作物

1. 袖山慶太郎、館山佳尚 : "第一原理自由エネルギー計算による酸化還元分解反応機構の解明", *Electrochemistry*, **82**, 1091-1097 (2014).
2. 館山佳尚 : "第一原理計算による光触媒系 $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}$ 界面の原子スケール解析", *表面科学*, **33**, 345 (2012).

プレスリリース:

1. "京コンピュータを用いてリチウムイオン電池電解液の還元反応機構を解明"、2013年8月1日、物質・材料研究機構、JST、富士フイルム(株)(日刊工業新聞などに掲載)
2. "濃い液体が秘める新機能を発見、新世代の電解液へ"、2014年3月24日、東京大学、京都大学、物質・材料研究機構(産経新聞などに掲載)
3. "次世代蓄電池の正極-固体電解質界面のリチウムイオン状態シミュレーションに成功"、2014年7月3日、物質・材料研究機構、JST(化学工業日報などに掲載)

6. その他関連の情報

(1) 新たに構築した研究ネットワーク(相手先名称、概要が非公開の場合には「非公開」と記載)

相手先分類	相手先名称	形態	概要
領域内(さきがけ)	九大・安田琢磨教授	共同研究	計算解析
他大学	東大・山田淳夫教授、山田裕貴助教	共同研究	スーパーコンピュータ「京」を用いた先端的 DFT 計算手法によ

			る計算解析
企業	富士フイルム・奥野幸洋 主任研究員、後瀧敬介 研究員	共同研究	スーパーコンピュータ「京」にお ける DFTMD 計算の指導
同一機関	物質・材料研究機構・高 田和典ユニット長	共同研究	固固界面の DFT 計算解析

(2) 研究会・領域会議での助言・指導による研究課題の進め方、方向修正等について

多分私が、方向修正の助言・指導を最も有効に活用できた一人ではないかと自負しています。二次電池界面分野に関する第一原理計算研究において現在世界的に見ても最先端を走っているのは、研究会・領域会議におけるこの方向への研究展開のアドバイスの賜物です。また研究会・領域会議における様々な手厳しい指導のおかげで、電気化学という長い歴史を持つ分野に最も精通した電子状態計算研究者の一人として認められつつあります。総括、総括補佐、アドバイザーの先生方のこれまでのご助言・ご指導に大変感謝しております。さらに精力的な議論と情報交換をさせていただいた本さきがけ領域のメンバーの先生方にも感謝したいと思います。おかげさまで素早い研究展開ができました。

(3) さきがけ期間を通じて研究手法、実用化への考え方、取組み方で学んだこと

特に産業利用、社会貢献とのつながり方が体得できたことは大変役に立ちました。元々持っている基礎理論に関する知見・経験と、出口側が求める応用課題の解決をうまく融合することができるようになり研究の幅が大きく広がったと感じています。