

平成 30 年 6 月 11 日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K05138

研究課題名(和文)半導体溶液界面反応向けの空間電荷層・電気二重層・電位をくりこんだ第一原理手法構築

研究課題名(英文)First-principles calculation approaches for semiconductor-liquid interfaces with space-charge layer, electric double layer and bias effect

研究代表者

館山 佳尚 (Tateyama, Yoshitaka)

国立研究開発法人物質・材料研究機構・エネルギー・環境材料研究拠点・グループリーダー

研究者番号：70354149

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：本研究課題は(1)半導体電極・電解質(電解液)界面における電子・ホールおよびイオンの挙動をより正確に記述可能な新タイプの第一原理計算手法の開発を行うことと、(2)半導体電極界面における電子・ホールおよびイオン移動が関連する様々電池・触媒系の問題について第一原理計算解析を行い、手法確立の肝となる本質的な問題の抽出を行いつつ、現行技術による解決も行うことを目的としました。その結果、界面“電荷”移動に関して様々な物性・モデリングに関する知見が得られ、今後の手法開発および触媒・電池系内反応の微視的機構解明に資することが期待されます。それらは触媒・電池の高効率化指針提案にもつながると考えられます。

研究成果の概要(英文)：Though first-principles simulation researches on electrochemical phenomena increase in these days, the applied methods have not taken into account several crucial properties yet. The examples are space-charge layer in semiconductor interface with solution, ion transport across the interfaces etc. To deal with these properties and make a comprehensive elucidation, we have addressed (1) method development for interfacial electron-hole carriers as well as ions, and (2) first-principles calculation analyses of the issues associated with those “charged” bodies as well as comparison between the space-charge layer and electric double layer. Then, we elucidated many novel aspects on the behaviors of electron-hole carriers and ions at the interfaces and made a certain progress in the development. The obtained insights will be useful for future improvement of the efficiency of catalysts and batteries.

研究分野：計算物質科学

キーワード：物性基礎論 表面界面物性 触媒・化学プロセス 化学物理 計算物理

1. 研究開始当初の背景

エネルギー・環境問題に関する様々材料科学技術-電池、触媒など-において導電性半導体電極-溶液界面の酸化還元(電気・光化学)反応は常に現れます。光触媒では光励起電子とホールが界面を通して水溶液に移動し、水素と酸素が生成されます。太陽電池も同様に界面における電子・ホール移動がエネルギー変換効率を左右します。一方、リチウムイオン電池では、界面電子・ホール移動は抑制され、代わりに Li⁺イオンが電極活物質と電解質の界面をまたいで移動します。

これらの現象を総合的に理解するためには、電気化学の教科書に書かれているような電極中の電子・ホールによる空間電荷層、溶液中のイオンによる電気二重層および界面キャパシタンスの概念に加えて、イオンも含めた界面電荷輸送を総合的に考慮した新規理論フレームワークが必要とされると申請者らは考えました。

本研究課題申請時に既に電圧印加下での電極-溶液界面の第一原理計算手法開発が複数のグループで進行していましたが、空間電荷層のない金属電極の界面の適用がほとんどで、界面移動の電子・ホールが非整数であったり、界面イオン移動の考慮がなされているとは言いがたい状況でした。また半導体電極-溶液界面特有の現象に対する記述についても解決すべき課題が山積していた状況でした。

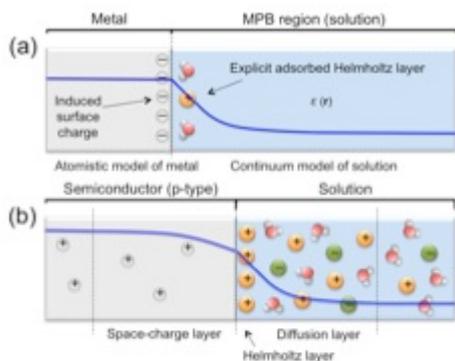


図1：半導体電極-水溶液界面の記述例。(a)従来の溶液連続体近似、(b)本研究課題の概念。

2. 研究の目的

そこで、本研究課題では(1)電圧印加下での半導体電極-電解質(電解液)界面における電子・ホールおよびイオンの挙動をより正確に記述可能な新タイプの第一原理計算手法の開発を行うことと、(2)半導体電極界面における電子・ホールおよびイオン移動が関連する様々電池・触媒系の問題について第一原理計算解析を行うことで、界面“電荷”挙動に関する手法確立のために考慮すべき本質的な問題の抽出を図り、さらに現行技術において解決に取り組むこ

との2点を目的としました。

3. 研究の方法

(1)の手法開発(プログラム開発・実証計算)に関しては、以下の2通りの方向性で取り組みました。

①連続体モデルとの連結による半導体電極-溶液界面の電圧効果を記述可能な第一原理電子状態計算手法開発
静電相互作用に関する Poisson 方程式の拡張形を、従来から行われている溶液側への適用に加えて、半導体電極側に適合させる。これらの方程式から得られるマクロスケールの電位と界面電荷分布の関係を、周期境界条件を用いた第一原理電子状態計算スキームにマッピングすることにより、空間電荷層および電気二重層の両者を考慮した第一原理計算手法を構築する。さらに、電圧印加時における半導体中の界面近傍の電子・ホールキャリア分布変化、電解液中の溶媒やイオン分布変化を考慮することにより、固液界面のキャパシタンスに関する物理量の計算解析を実行する。その際、液体の取り扱いについては、第一原理分子動力学サンプリングを用いることで統計量の導出を行う。このような系は非ファラデー電流や界面キャパシタンスに関する実験と比較可能であることから、計算精度の実証にも利用する。

②半導体電極-溶液界面の電子・イオン移動に関する第一原理自由エネルギー解析手法の確立。

半導体電極-溶液界面のキャリア・イオン移動に伴う構造緩和を含めた空間電荷層、電気二重層変化の取り込みを試みる。移動過程についてはコンストレイント分子動力学法を用いることで、電圧印加状態における反応経路や反応自由エネルギー曲線の計算を実行する。これらの計算によりファラデー電流やサイクリックボルタモグラム(CV)のより高精度な記述が可能となることが期待される、界面反応の過電圧に関する情報も得られる可能性がある。以上により半導体電極-溶液界面を記述可能な第一原理計算手法が完成に至る。

(2)の実際の問題に対する計算解析については、第一原理分子動力学サンプリング、構造探索手法などを利用することにした。また上記の②の方向性も、必要に応じて採用しました。

本研究課題の迅速な実行を行う上で、ボロンドープダイヤモンド電極に関して共同研究をしている Futera 博士、飯塚博士との共同研究を進めました。またリチウムイオン電池界面におけるイオン輸送については、袖山博士、春山博士と共同研究を進めました。

4. 研究成果

テーマ(1)の手法開発に関しては、半導体電極スラブを2つの直列キャパシタとす

るような近似を導入し、電子・ホール分布制御を行うことにより、半導体電極界面のフラットバンドポテンシャル状態および正負の荷電状態に対する、水溶液側の電解質分布が得られることを変化することを確認しました。これにより、電子・ホールの空間電荷層とイオンのヘルムホルツ層を考慮した記述が可能なレベルに到達しました。続いて、より定量性を上げるために微分キャパシタンスの計算に取り組みました。この段階で、界面電荷量の定義に関する課題に遭遇しました。空間的な定義に加え、第一原理分子動力学による時間ゆらぎを考慮した界面電荷の定義について、まだ完成には至っておりませんが、問題点の確認はできており今後完成まで持っていく見込みは立っている状況です。

一方、テーマ(2)の実際問題に対する第一原理計算解析については、多くの知見が得られました。ボロンドープダイヤモンド電極に関しては、界面終端(H終端、OH終端、H/OH終端、F終端)依存性について、より包括的な知見が得られました。以前は金属錯体([Fe(CN)₆]^{3-/4-}など)のレドックスの議論でしたが、今回は水溶液中の陽イオン・陰イオン・中性分子に対する電子・ホール移動挙動の界面依存性について検討しました。その結果、界面終端の違いによる界面ポテンシャル変化とそれに伴う空間電荷層の厚さの違いが、界面電子・ホール移動に大きく効いてくることが理論的に示されました。



図2：ボロンドープダイヤモンド電極の終端の違いによるバンドアラインメントの差異。

また界面終端を含んだ化学反応に関する計算解析も実行し、どのようなH, CH₃, OHラジカル反応がどのような条件でどのような反応を起こすかというテーマについて理論計算予測を提案しました。これらの結果は、BDDの電極反応に関し共同研究をしている実験家と共にACS Appl. Mater. InterfacesやAnal. Chemに論文発表しました。

リチウムイオン電池については、負極-電解液に生成される被膜-SEI膜に関する問題と全固体リチウムイオン電池の正極-電解質界面において生じる界面抵抗の微視的期限について、第一原理計算解析を行いました。

グラファイト負極とSEI膜の間のリチウムイオンの輸送に関する研究では、まず平衡条件下でのSEI膜の性質をまとめJESやPCCP

にて論文発表しました。その後、開放電圧条件においてリチウムイオンの挿入に対し第一原理ブルームーン自由エネルギー計算を実行した結果、予想外に大きな活性化自由エネルギーが存在することがわかりました。その値は実験から見積もられる値とは異なっており、現在その原因究明を行いながら、二次電池の充電・放電に関する理論の構築を試みている所です。結論としては、充電条件を詳細に考えると、我々の解析結果は実験観察と大きく矛盾しないことになりました。これらの検討については現在論文にまとめている所です。

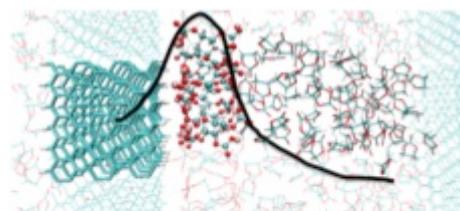


図3：リチウムイオン電池、負極-SEI膜-電解液界面の平衡構造とイオン輸送ポテンシャル例。

また全固体電池の固体電解質と正極の界面の界面抵抗に関する起源に関する研究では、まず出現可能性のある界面の乱れた構造を抽出した後、Liの化学ポテンシャルを計算した結果、界面構造の乱れに寄らず、固体電解質側に低い化学ポテンシャルのサイト、つまりLi+イオンが抜けやすいサイトが存在することを示しました。従って、充電時にLi+イオンの欠乏層が界面でいち早く成長することになり、これによって界面での数珠繋ぎ的なLi+イオンの輸送が妨げられ、マクロな抵抗値に影響するという結論を得ました。こちらはイオニクス対して、半導体物理の概念を適用した好例となっています。本研究はACS. Appl. Mater. Interfaceに論文発表しました。

以上の中心的成果に加えて、酸化物触媒/金属微粒子/水界面や色素増感太陽電池、ペロブスカイト太陽電池においても、表面・界面における第一原理計算解析を進め、界面における電子・ホール移動についての知見を得ると同時に、それに伴うイオンの界面輸送(例えばプロトンやOH-イオンなど)についても微視的機構を得るにいたりしました。これらはJACS, ACS Catal.を始め、様々な雑誌にて論文発表を行いました。

また、これらの応用計算系の研究の中にもテーマ(1)につながる理論的な結果が得られることもありました。地味ではありますが、有機溶媒中の酸化還元電位の計算を世界初で行ったり、前述のように充電時におけるバイアス効果を取り込む理論の検討などが挙げられます。これらを考慮した新手法の完成を今後さらに進めていく予定です。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計14件)

- (1) F. Dvořák, Y. Tateyama (13名中10番目) et al., ACS Catalysis 8, 4354–4363 (2018). 査読有 “Bulk Hydroxylation and Effective Water Splitting by Highly Reduced Cerium Oxide: The Role of O Vacancy Coordination” DOI: 10.1021/acscatal.7b04409
- (2) J. Haruyama, K. Sodeyama, I. Hamada, L. Han, Y. Tateyama, J. Phys. Chem. Lett. 8, 5840–5847 (2017). 査読有 “First-Principles Study of Electron Injection and Defects at the TiO₂/CH₃NH₃PbI₃ Interface of Perovskite Solar Cells” DOI: 10.1021/acs.jpcllett.7b02622
- (3) 館山佳尚、袖山慶太郎、後瀉敬介、奥野幸洋固体物理第52巻11号 605–615 (2017). 査読有 “2次電池の固液界面・電解液反応の第一原理サンプリング解析”
- (4) S. Kasahara, K. Natsui, T. Watanabe, Y. Yokota, Y. Kim, S. Iizuka, Y. Tateyama, Y. Einaga, Anal. Chem. 89, 11341–11347 (2017). 査読有 “Surface Hydrogenation of Boron-Doped Diamond Electrodes by Cathodic Reduction” DOI: 10.1021/acs.analchem.7b02129
- (5) J. Haruyama, K. Sodeyama, Y. Tateyama, ACS Appl. Mater. Interfaces 9, 286–292 (2017). 査読有 “Cation Mixing Properties toward Co Diffusion at the LiCoO₂ Cathode/Sulfide Electrolyte Interface in a Solid-State Battery” DOI: 10.1021/acscami.6b08435
- (6) Y. Yamada, K. Usui, K. Sodeyama, S. Ko, Y. Tateyama, A. Yamada, Nat. Energy 1, 16129 (2016). 査読有 “Hydrate-melt electrolytes for high-energy-density aqueous batteries” DOI: 10.1038/NENERGY.2016.129
- (7) M. F. Camellone, F. N. Ribeiro, L. Szabova, Y. Tateyama, S. Fabris, J. Am Chem. Soc. 138, 11560–11567 (2016). 査読有 “Catalytic Proton Dynamics at the Water/Solid Interface of Ceria Supported Pt Clusters” DOI: 10.1021/jacs.6b03446
- (8) T. Kashiwada, T. Watanabe, Y. Ootani, Y. Tateyama, Y. Einaga, ACS Appl. Mater. Interfaces 8, 28299–28305 (2016). 査読有 “A Study on Electrolytic Corrosion of Boron-Doped Diamond Electrodes when Decomposing Organic Compounds” DOI: 10.1021/acscami.5b11638
- (9) Y. Okuno, K. Ushirogata, K. Sodeyama, Y. Tateyama, Phys. Chem. Chem. Phys. 18, 8643–8653 (2016). 査読有 “Decomposition of the fluoroethylene carbonate additive and the glue effect of lithium fluoride products for the solid electrolyte

interphase: an ab initio study”

DOI: 10.1039/C5CP07583A

(10) J. Haruyama, K. Sodeyama, L. Han, Y. Tateyama, Acc. Chem. Res. 49, 554–561 (2016). 査読有 “Surface Properties of CH₃NH₃PbI₃ for Perovskite Solar Cells”, DOI: 10.1021/acs.accounts.5b00452

(11) Y. Ootani, K. Sodeyama, L. Han, Y. Tateyama, Surf. Sci. 649, 66–71 (2016). 査読有 “First-principles study on the cosensitization effects of Ru and squaraine dyes on a TiO₂ surface” DOI: 10.1016/j.susc.2016.01.025

(12) K. Ushirogata, K. Sodeyama, Z. Futera, Y. Tateyama, Y. Okuno, J. Electrochem. Soc. 162, A2670–A2678 (2015). 査読有

“Near-Shore Aggregation Mechanism of Electrolyte Decomposition Products to Explain Solid Electrolyte Interphase Formation” DOI: 10.1149/2.0301514jes

(13) R. Jono, Y. Tateyama, K. Yamashita, Phys. Chem. Chem. Phys. 17, 27103–27108 (2015). 査読有 “A method to calculate redox potentials relative to the normal hydrogen electrode in nonaqueous solution by using density functional theory-based molecular dynamics” DOI: 10.1039/c5cp05029d

(14) J. Haruyama, K. Sodeyama, L. Han, Y. Tateyama, J. Am. Chem. Soc. 137, 10048–10051 (2015). 査読有

“First-Principles Study of Ion Diffusion in Perovskite Solar Cell Sensitizers” DOI: 10.1021/jacs.5b03615

[学会発表] (計25件)

(国際会議招待講演)

(1) Y. Tateyama, “DFT molecular dynamics sampling studies on battery phenomena and materials on the atomic scale”, The 4th International Conference on Advanced Electromaterials, Jeju, South Korea, 2017/11/21–24.

(2) Y. Tateyama, “Solid-Liquid and Solid-Solid Interfaces in Batteries and Catalysts: Computational Explorations”, The 8th International Symposium on Surface Science, Tsukuba, Japan, 2017/10/23–26

(3) Y. Tateyama, “DFT molecular dynamics studies on battery materials - SEI film and superconcentrated electrolyte”, The 6th Polish Forum Smart Energy Conversion & Storage, Bukovina, Poland, 2017/09/03–06

(4) Y. Tateyama, “DFT sampling calculation studies on interfacial phenomena in Li-ion batteries”, IUMRS-ICAM2017, Kyoto, Japan 2017/08/28–09/01

(5) Y. Tateyama, “DFT molecular dynamics studies on battery materials: SEI film and

superconcentrated electrolyte”,
FiMPART2017, Bordeaux, France,
2017/07/09-12

(6) Y. Tateyama, “DFT molecular dynamics studies on battery materials: SEI film and superconcentrated electrolyte”
IWAMSN2016, Ha Long Bay, Vietnam,
2016/11/08-12

(7) Y. Tateyama, “Surface termination & ion migration of perovskite materials for carrier transport and aging” ENGE2016, Jeju, Korea, 2016/11/06-09

(8) Y. Tateyama, “Ab-initio MD simulations of redox reactions of liquid electrolytes and SEI formation”,
IMLB2016 (18th International Meeting on Lithium Batteries), Chicago, US,
2016/06/19-24

(9) Y. Tateyama, “Car-Parrinello MD studies on batteries: SEI film formation and superconcentrated electrolyte”
CPMD2016 Conference, Chicago, US
2016/05/18-20

(10) Y. Tateyama, “Theoretical study on surface and ion migration of perovskite materials in Perovskite Solar Cell (PSC)”
MANA International Symposium 2016,
Tsukuba, Japan, 2016/03/09-11

(11) Y. Tateyama, “DFT samplings reveal atomistic mechanisms around electrolyte-electrode interfaces in batteries”, Japanese Swiss Energy Materials Workshop, Dubendorf, Switzerland, 2016/03/07-09

(12) Y. Tateyama, “Elucidation of complicated reactions around electrolyte - electrode interfaces in Li-ion battery”,
Pacifichem2015, Honolulu, US,
2015/12/15-20

(13) Y. Tateyama, “Semiconductor-water interfaces investigated by first principles calculations of boron doped diamond”,
Pacifichem2015, Honolulu, US,
2015/12/15-20

(14) Y. Tateyama, “DFT-MD Study on Formation Processes of Solid Electrolyte Interphase at Negative Electrode Interfaces in Lithium-Ion Battery”,
The 66th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, Taipei, Taiwan, 2015/10/04-09

(15) Y. Tateyama, “Lithium space-charge layer at interfaces between oxide cathode and sulfide electrolyte for interfacial resistance in all solid state lithium ion battery: A DFT simulation study”,
The 11th Pacific Rim Conference of Ceramic Societies (PACRIM11), Jeju, Korea,
2015/08/30-09/04

(16) Y. Tateyama, “Surface termination &

ion migration of perovskite materials”,
CECAM workshop: Perovskite solar cells:
the quest for a theoretical description,
Lausanne, Switzerland, 2015/08/25-27

(国内会議招待講演)

(17) 館山佳尚, 「第一原理計算で界面の酸化還元・酸塩基過程を探る」、第38回触媒学会若手会「夏の研修会」、KKR ホテルびわこ、
2017/08/02-2017/08/04

(18) 館山佳尚, 「計算科学技術による蓄電池機構解明・材料設計」、日本化学会第97春季年会、慶応義塾大学日吉キャンパス、
2017/3/16-19

(19) 館山佳尚, 「stat-CPMDを用いたリチウムイオン電池界面被膜に関する第一原理計算研究」、重点課題⑤「エネルギーの高効率な創出、変換・貯蔵、利用の新規基盤技術の開発」第3回公開シンポジウム、東京大学武田ホール、2016/12/15-16

(20) 館山佳尚, 「二次電池電解液・電極界面の計算材料科学」、日本物理学会2016年秋大会、金沢大学、2016/09/13 - 2016/09/16

(21) 館山佳尚, 「電極界面における電解液反応シミュレーション ～リチウムイオン二次電池の安全性・機能性向上に向けて～」、文部科学省 元素戦略プロジェクト<研究拠点形成型>/大型研究施設 連携シンポジウム (第2回)、東京大学伊藤国際学術研究センター、2016/01/22

(22) 館山佳尚, 「固液界面反応に関する第一原理計算アプローチ：現状と展望」、第6回真空・表面科学若手研究会、NIMS、2015/12/4

(23) 館山佳尚, 「第一原理計算に基づく表面・界面の計算科学」、関西接着ワークショップ 2015年度 第2回研究会、大阪市立工業研究所、2015/10/14

(24) 館山佳尚, 「固液界面・酸化還元・電気化学反応の第一原理計算」、第55回分子科学若手の会夏の学校、東京大学本郷キャンパス、
2015/08/17-21

(25) 館山佳尚, 「LIBの酸化還元反応、電極被膜、イオン伝導に対する第一原理計算アプローチ」、電気化学界面シミュレーションコンソーシアム設立シンポジウム、秋葉原UDXギャラリー、2015/04/16

[その他]

ホームページ等

<http://www.nims.go.jp/group/nscs/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

館山 佳尚 (TATEYAMA.Yoshitaka)
物質・材料研究機構・エネルギー・環境材料
研究拠点・グループリーダー

研究者番号：70354149