第一原理計算による Cobalt Carbonate Hydroxide (CCH)の電気化学反応に対する洞察

Ab initio-Based Insight into Electrochemical Reactivity in a Cobalt-Carbonate-Hydroxide

北陸先端大情報 [1]，北陸先端大情報基盤 [2],
○奥村 健司 [1]，東間崇洋 [1], 前園 涼 [1], 本郷 研太 [2],
°JAIST-Inf. [1], JAIST-RCACI[2]
°Kenji Oqmhula[1], Toma Takahiro[1], Ryo Maezono[1]，Kenta Hongo[2]
°E-mail: mwkokk1907@icloud.com

Cobalt Carbonate Hydroxide (CCH)は高い静電容量と高い充放電サイクル安定性を両立する擬キャパシタ材料として蓄電デバイスへの応用が期待されている。しかし、その電気化学反応の詳細は未解明である：脱炭酸で CCH に生じる $Co(OH)_2$ 相では充電反応として脱プロトン反応が提案されているが、CCH 相では、結晶構造の同定に不備があり（誤：$Co(OH)(CO_3)_{0.5}$・H_2O 直方晶 → 正：$Co_6(CO_3)_2(OH)_8$・H_2O 六方晶）、さらに、Co 空孔サイトと水素原子位置が同定されておらず、理論解析による反応機構の解明には至っていない。

本研究は、六方晶系 CCH の第一原理計算を実施し、安定 Co 空孔サイト/水素原子位置を同定した[1]。最安定な CCH 予測構造を用い、結晶内部の脱プロトン反応に対する第一原理起電力評価から、当該反応が起こり得るかを検証した。起電力評価を行う脱プロトン反応として、水素が 1 つ脱離すると仮定すると、CCH カソードと Pt アノードの半反応式はそれぞれ次式となる（ただし、本研究では n=1 の場合のみを考慮）：

$$Co_6C_2O_{15}H_{10} + nOH^- = Co_6C_2O_{15}H_{10-n} + nH_2O + ne^- + V_{CCH}\ (\text{vs.SHE}), \quad (1)$$

$$nH_2O + ne^- = nOH^- + n/2H_2 + V_{Pt}\ (\text{vs.SHE}), \quad (2)$$

ここで、V_{CCH} は標準水素電極(SHE)基準の CCH 電極ポテンシャル、V_{Pt} は SHE 基準の Pt 電極ポテンシャル（実験値）である。さらに(1), (2)式から、以下の全反応式を得る：

$$Co_6C_2O_{15}H_{10} = Co_6C_2O_{15}H_{10-n} + n/2\ H_2 + V_{dp}\ (\text{vs.SHE}) \quad (3)$$

全反応の起電力 V_{dp} を第一原理算定し、$V_{dp} = V_{CCH} + V_{Pt} = V_{CCH} + 1.0958$ V (vs. SHE) から、アノード反応の起電力 V_{CCH} を算定した。当該脱プロトン反応の発生条件は、$V_{CCH} < 0.6$ V（サイクリックボルタンメトリー測定の電位窓）である。単位胞中には全部で 10 個の水素が存在するが、そのいずれか 1 つを脱離させた場合、その反応起電力は、$V_{dp} > 3$ V となる。すなわち、反応起電力は電位窓 0.6 V よりも高いので、CCH 結晶内部からの脱プロトンは起こらないと考えられる。この理由は、結晶内部に形成される水素結合が構造を安定化させるためだと考えられる。当日は、CCH の一次元的結晶成長と水素結合の関係性についても報告する。

引用文献

[1] K. Oqmhula, Toma Takahiro, Ryo Maezono, and Kenta Hongo, arXiv: 2212.10814