

TSUBAME 共同利用 平成 28 年度 産業利用 成果報告書

第一原理分子動力学計算による鉛蓄電池の電極の劣化に関する研究
Ab initio molecular dynamics study of electrode degradation of lead-acid batteries窪田 善之
Yoshiyuki Kubota関西電力株式会社
The Kansai Electric Power Company, Inc.
www.kepco.co.jp

鉛蓄電池 (LAB) は電力の発送電の分野で共通して使用される無停電電源装置の電池である。電極と水性電解質の相互作用は、LAB の基礎的な観点だけでなく、劣化の観点からも非常に興味深い。Pb(100) 表面 - H_2SO_4 水溶液界面に対して、いかなる反応が起きるのか調べるために第一原理分子動力学計算を実行した。

The lead-acid battery (LAB) is the most commonly used technology for the uninterruptible power supply in the field of the suppliers and the transmitters of electricity. The electrode-aqueous electrolyte interface is of significant interest not only from a fundamental but also from an industrial point of view in the context of degradations of LABs. For the first time, *ab initio* molecular dynamics simulations have been carried out for Pb(100)-aqueous H_2SO_4 interface to examine whether any reactions occur or not.

Keywords: 第一原理分子動力学計算, 鉛蓄電池, 硫酸水溶液

背景と目的

電力・通信設備では、発電所および変電所などの無停電電源装置として、安価な鉛蓄電池 (Lead acid battery: LAB) が数多く用いられている。インフラ用の LAB は、通常時には満充電状態であり、非常時に電力を供給する。しかしながら、電池の劣化により、非常時に放電しないといった不具合が数多く報告されている。また、電池の劣化を定量的に見極める手法が確立されておらず、一般的に内部抵抗の上昇により取り替えを判断している。

LAB のおもな劣化要因として、正極の軟化、正極格子表面の腐食、負極のハードサルフェーション形成などが報告されている[1,2]。しかしながら、これらの劣化機構はもとより、通常時の充放電機構でさえ、原子・分子レベルでの解明はなされていない。

本課題では、LAB 内部での反応機構の解明の第一ステップとして、第一原理分子動力学 (*Ab initio* molecular dynamics: AIMD) 計算を用いて、Pb 表面と H_2SO_4 水溶液の相互作用について調べる。

概要

すべての計算は Viena *Ab initio* Simulation Package

(VASP.5.4.1)を用いて実行された[3,4]。電子状態計算は密度汎関数理論計算により実行された[5,6]。原子のイオンコアを表現するために Projector Augmented Wave (PAW)ポテンシャルが使われた[7,8]。交換相関項は一般化勾配近似[9]を、van der Waals 相互作用は Grimme の DFT-D2 法[10]を採用した。400 eV のカットオフエネルギーが平面波基底を展開するために使われた。Born-Oppenheimer Molecular Dynamics (BOMD)は NVT アンサンブルで実行された。標的温度は Nosè-Hoover 熱浴[11,12]により 300 K 制御された。イオンの運動は古典的な運動方程式によって 1 fs の時間ステップにより計算された。

Pb 表面と H_2SO_4 水溶液のモデル系を作成する手順は以下のとおりである。最初にバルク Pb の構造緩和計算により Pb の平衡格子定数を求めた。得られた平衡格子定数は 5.029 Å (実験値は 4.95 Å)であった。次に Pb(100)表面は、Pb 層を 3 層積層することにより構築された。30 wt% H_2SO_4 水溶液を H_2SO_4 分子 7 分子、 H_2O 分子 89 分子を $15.087 \times 15.087 \times 13.749 \text{ \AA}^3$ の繰り返し直方体セルに入れることにより構築した。直方体セルの *a* 軸と *b* 軸方向の辺の長さは、Pb の平衡格子定数の 3 倍とし、*c* 軸方向の辺の長さは密度の実験値 (1.215

kg l⁻¹ at 300 K)[13]から計算された。30wt% H₂SO₄ 水溶液の AIMD 計算を 10 ps 実行した。以前の AIMD 計算の報告と同様に、H₂SO₄ が HSO₄⁻に変化し、HSO₄⁻ イオンの H 原子が近接の H₂O の O 原子と水素結合を形成していた[14]。H₃O⁺は一部、Zundel 型の H₅O₂⁺を形成していた。Pb(100)表面と AIMD 実行後の 30wt% H₂SO₄ 水溶液の間に、5 Å の厚さの真空層を設けて合体させた。このモデル系で、Pb(100)面より下 2 層の Pb 層の原子位置を固定して、その他の原子を構造緩和させ、温度を 10 K から 300 K に上昇させながら 1 ps の AIMD を実行した。その後、真空層を徐々に縮めながら同様の AIMD 計算を数回繰り返し、最終的に Fig. 1 のように真空層がない Pb(100)表面と 30 wt% H₂SO₄ 水溶液のモデル系を構築した。

結果および考察

Fig. 1 の Pb(100)表面と 30 wt% H₂SO₄ 水溶液のモデル系に対して、Pb(100)面より下 2 層の Pb 層の原子位置を固定して、その他の原子を構造緩和させ平衡化計算およびプロダクション・ランを実行した。H₂SO₄ 水溶液

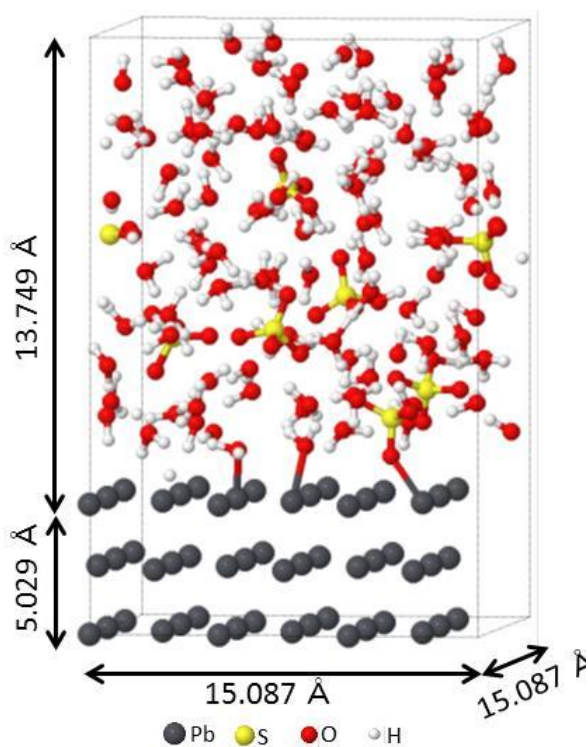


Fig. 1 Geometric structure of interface between aqueous 30 wt % H₂SO₄ and Pb(100)

相では、7 分子中 3 分子の H₂SO₄ が SO₄²⁻になり、残りが HSO₄⁻になった。HSO₄⁻の多くは HSO₄⁻イオンの H 原子が近接の H₂O の O 原子と水素結合を形成していた。SO₄²⁻2 分子を H⁺ で橋渡しした構造が観察された。H₂O 分子と SO₄²⁻の O 原子が、それぞれ Pb 表面に接近することが観察された。この時の Pb 表面の Pb 原子はほとんど移動することはなかった。H₂O 分子と SO₄²⁻の O 原子が Pb 表面に最接近するときの O(H₂O)⋯Pb と O(SO₄²⁻)⋯Pb の原子間距離はともに 2.55 Å であった。

まとめ、今後の課題

LAB の Pb 電極と H₂SO₄ 水溶液の相互作用を調べるために、Pb(100)面と 30 wt % H₂SO₄ 水溶液のモデル系を Pb54 原子と 30 wt % H₂SO₄ 水溶液(316 原子)を使って構築し、AIMD 計算を実行した。50 ps の AIMD では、界面での顕著な化学反応は観察されなかった。しかしながら、Pb と反応の可能性がある化学種は、H₂O と SO₄²⁻の O 原子であり、これらの化学種が Pb 表面に吸着する可能性が示唆された。一方、Pb 原子が Pb 表面から飛び出して、H₂O や SO₄²⁻と反応する可能性は低いと考えられる。

今後は、さらに長時間の AIMD を実行し、界面での状態を観察し、H₂O と SO₄²⁻が Pb 表面に吸着するときの自由エネルギーを計算する予定である。

参考文献

- [1] F. Mattera, D. Benchetrite, D. Desmettre, J.L. Martin, E. Potteau, J. Power Sources **116**, 248–256 (2003).
- [2] H.A. Catherino, F. F. Feres, F. Trinidad, J. Power Sources **129**, 113–120 (2004).
- [3] G. Kresse, J. Hafner, Phys. Rev. B **47**, R558 (1993).
- [4] G. Kresse, J. Hafner, Phys. Rev. B **49**, 14251 (1994).
- [5] W. Kohn, L. J. Sham, L. J. Phys. Rev. **140**, A1133 (1965).
- [6] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias, J. D. Joannopoulos, Rev. Mod. Phys. **64**, 1045 (1992).

- [7] P. E. Blöchl, Phys. Rev. B **50**, 17953 (1994).
- [8] G. Kresse, J. Joubert, Phys. Rev. B **59**, 1758 (1999).
- [9] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).
- [10] S. Grimme, J. Comput. Chem. **27**, 1787–1799 (2006).
- [11] S. Nosé, J. Chem. Phys. **81**, 511–519 (1984).
- [12] W. G. Hoover, Phys. Rev. A **31**, 1695–1697 (1985).
- [13] Perry's Chemical Engineer's Handbook, Eighth Edition, Table 2-201, p. 2-107 and 2-108 (2008).
- [14] J. Niskanen, C. J. Sahle, I. Juurinen, J. Koskelo, S. Lehtola, R. Verbeni, H. Müller, M. Hakala, S. Huotari, J. Phys. Chem. B **119**, 11732–11739 (2015).