

TSUBAME 共同利用 平成 25 年度 産業利用 成果報告書

利用課題名 Liイオン二次電池負極/被膜界面における Li 脱挿入過程に関する  
ハイブリッド量子古典シミュレーション

英文: Hybrid quantum-classical simulations of the Li intercalation/deintercalation process  
at the electrode/SEI films interface in Li-ion battery

利用課題責任者

旭 良司

Ryoji Asahi

所属:株式会社豊田中央研究所

Affiliation: Toyota Central R&D Labs., Inc.

URL <http://www.tytlabs.co.jp/>

邦文抄録(300 字程度)

リチウムイオン二次電池では、電解質相を介し正極と負極間で Li イオンが移動し、それに付随して電極で種々の反応が進行することで充放電が行われるが、電極/電解質界面における Li 移動と電気化学反応についての知見が少ないのが現状である。本研究では、Li イオン電池負極界面における Li 移動に着目し、負極(グラファイト)/無機被膜(Li<sub>2</sub>O) 界面における Li 挿入脱離時の活性化エネルギーを、ハイブリッド量子古典法を用いて評価した。Li<sub>2</sub>O からグラファイトへの挿入過程の活性化エネルギーが高く Li 挿入が起こりにくいことが示唆された。

英文抄録(100 words 程度)

In the lithium-ion battery, there is little knowledge about the chemical reaction and the migration of Li-ions in the electrode/electrolyte interface. In this study, we pay our attention to the migration process at the negative electrode/electrolyte interface. We have performed the hybrid quantum-classical simulation runs in order to evaluate the activation energy of the Li-ion intercalation/deintercalation process at the negative electrode (graphite)/inorganic SEI films (Li<sub>2</sub>O) interface. Then, it is revealed that the activation energy in insertion processes from Li<sub>2</sub>O to graphite is high.

*Keywords: lithium-ion battery, electrode/electrolyte interface, activation energy, hybrid QM-CL simulation*

#### 背景と目的

リチウム(Li)イオン二次電池では、電解質相を介して正極と負極の間で Li イオンが移動し、それに付随して電極で種々の反応が進行することで充放電が行われる。その反応過程は主に、(1)正極・負極活物質から集電体への電子移動、(2)正極・負極活物質内、電解質内での Li 移動(拡散)、(3)正極/電解質・負極/電解質界面における Li 移動および電気化学反応、に分けることができる[1]。これらの中でいずれかの過程が遅いとそれが律速過程になるため、各過程の詳細を理解することは重要である。電極活物質や電解質材料に対しては実験・理論の両面からさまざまな解析が進められているが、電極界面反応はあまり明確にされていない。特に、負極界面には有機電解液の還元分解に伴い有機化合物と無機化合物から成る被膜(SEI)が形成され

るため、詳細な解析が難しく、負極/被膜界面反応のメカニズムの理解があまり進んでいないのが現状である。本利用課題では、Li イオン電池負極界面における Li 移動および電荷移動反応に着目する。無機化合物から成る被膜として酸化 Li(Li<sub>2</sub>O)を選択し、負極グラファイト/Li<sub>2</sub>O 界面におけるグラファイト端部からの Li 挿入脱離時の活性化エネルギーを、ハイブリッド量子古典法を用いて評価する。

#### 方法

ハイブリッド量子古典シミュレーション法では、電子状態の変化が重要となる部分を量子領域とし、密度汎関数法など高精度量子力学計算手法を適用する。そして、量子領域を経験的相互作用モデルで表したシステム全体に埋め込んで計算を行う。従って大規模系の物

質移動と化学反応の両方を取り扱うことができるため、界面における Li 移動を伴う反応を調べるのに適した手法である。

負極であるグラファイト部分のモデル化については、トライアルユースで既に取り組んでいるが、界面ではさらに被膜モデルを組み合わせるため取り扱う原子数を大きく増やす必要があり、「TSUBAME」利用により現実的大規模系のシミュレーションが可能となる。

Li イオン二次電池において負極としてよく用いられているグラファイトと、負極界面に生成する代表的な無機化合物被膜(SEI)である酸化リチウム( $\text{Li}_2\text{O}$ )を計算対象とした。Li 挿入の初期状態を想定し、グラファイトは AB 型構造とした。さらに、Li 脱挿入以外の化学反応を抑制するため、グラファイトを水素原子(H)で終端した。移動する Li を選出した後グラファイトに対して Li 位置を固定し、構造緩和して各 Li 位置におけるエネルギーを求め、活性化エネルギーを算出した。

#### 結果および考察

グラファイト/無機被膜( $\text{Li}_2\text{O}$ )界面における計算モデルを図 1 に示す。電荷移動が起こる領域では電子状態変化を考慮した計算を行うため、グラファイトの一部と  $\text{Li}_2\text{O}$  を量子力学計算の対象とする Cluster 領域とした。 $\text{Li}_2\text{O}$  に関しては、Li:100 原子 O:50 原子で構成される逆蛍石構造のクラスタとしてグラファイト端面部に配置した。クラスタ表面におけるダングリングボンドの影響により、特に表面部分において逆蛍石構造からの乱れが大きくなっているが、活性化エネルギー算出に対する本モデルの寄与は小さいことを確認している。また、グラファイトの上下に真空領域を設け、Li の挿入脱離に伴いグラファイトの層間距離が自由に変化できるようにした。

グラファイト/ $\text{Li}_2\text{O}$  界面における Li 脱挿入時のエネルギープロファイルを図 2 に示す。Li は  $\text{Li}_2\text{O}$  内でかなり安定な状態となっている。 $\text{Li}_2\text{O}$  からグラファイトへの Li 挿入時の活性化エネルギーは  $210\text{kJ/mol}$  と見積もられた。この活性化障壁の値は高く、 $\text{Li}_2\text{O}$  からグラファイトへの Li 挿入過程は起こりにくいことが予想される。

また、各原子に対するマリケン電荷の値から、電荷移動はグラファイト端面付近で起こっていることが示唆

された。

#### まとめ、今後の課題

Li イオン電池負極界面における Li 挿入脱離時の活性化障壁の要因把握を目的として、ハイブリッド量子古典法を用いてグラファイト/無機被膜( $\text{Li}_2\text{O}$ )界面の活性化エネルギーを評価し、グラファイトへの Li 挿入過程の活性化エネルギーは高い値であることが分かった。

Li イオン二次電池における負極/電解質界面に存在する被膜成分は一般に有機物と無機物から成るといわれているが、その詳細な構成成分は依然として不明な点も多い。今後、さまざまな被膜成分に対してグラファイト端面からの Li 挿入・脱離過程を解析することにより、界面反応メカニズム解明に向けた知見を蓄積する。

#### 参考文献

- [1] 小久見善八編著、”リチウム二次電池”、オーム社(2008)。

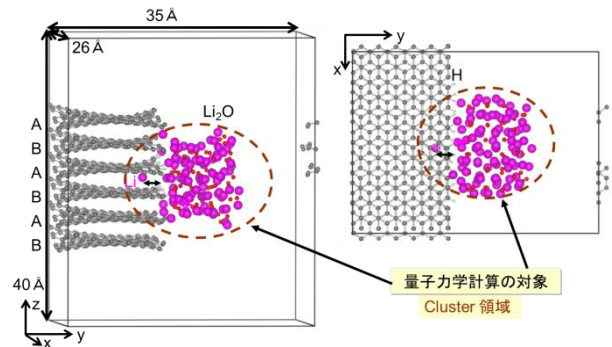


図 1: グラファイト/ $\text{Li}_2\text{O}$  界面の計算モデル。マゼンダ、灰、白、赤色の各球は、それぞれ、Li, C, H, O 原子を表す。点線で囲んだ Cluster 領域を量子力学計算の対象とした。

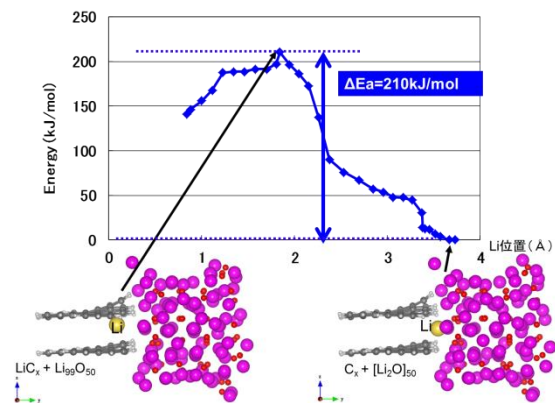


図 2: Li 位置に対するエネルギー変化。Cluster 領域における計算モデルも併せて記す。