

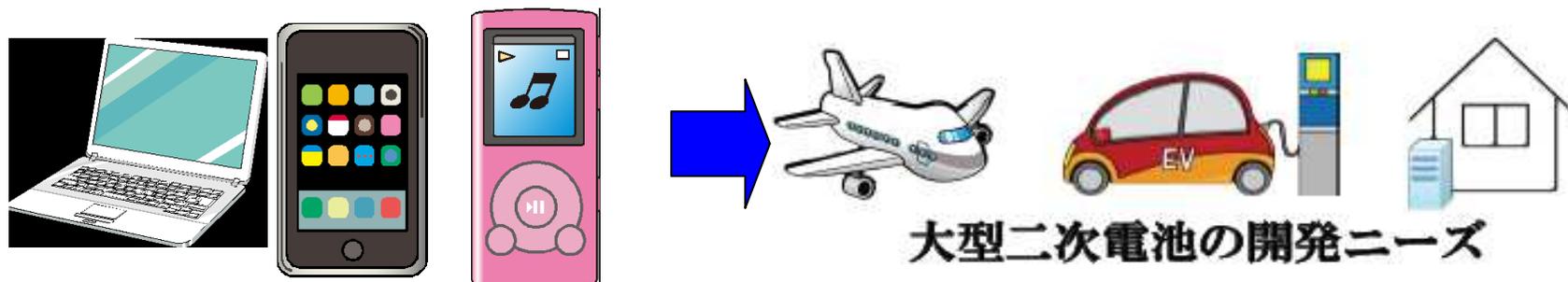
# 京コンピュータを利用した第一原理分子動力学計算によるリチウムイオン電池負極被膜形成過程の研究

奥野幸洋

富士フイルム株式会社

# Liイオン電池の開発課題

2



Liイオン電池 PC・ポータブル機器等 小型(小さい出力ですむ)用途から、  
電気・ハイブリット自動車、家庭・医療蓄電、飛行機等大型化の用途への拡大

大型化に伴う、電池の高容量・高出力



長寿命・安全性の両立

高出力化に伴う事故  
も起こっている！

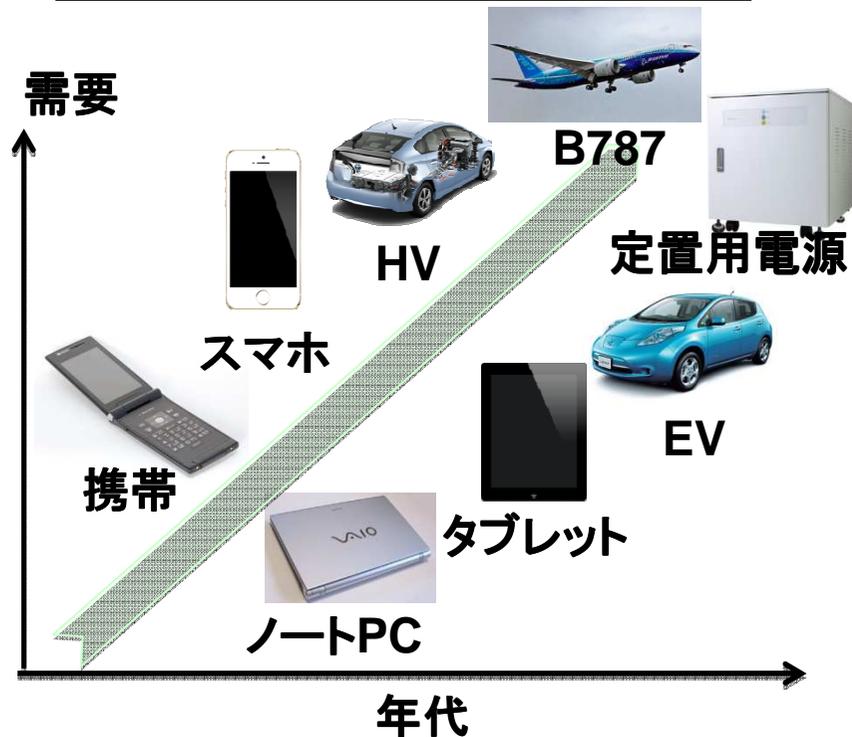


©NTSB

電池大型化には、高容量・高出力化だけでなく、  
使用用途に伴う安全性・電池寿命の向上もリチウ  
ムイオン電池の喫緊課題！

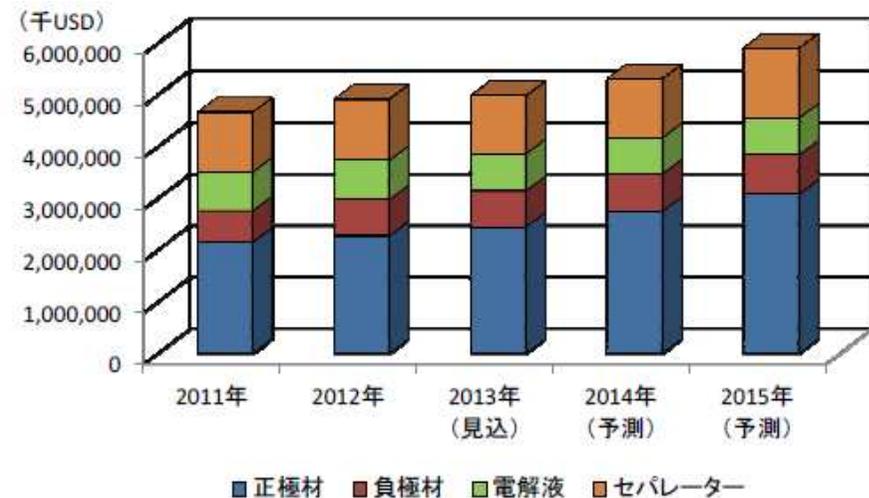
# リチウムイオン電池世界市場環境

## 社会を変革する リチウムイオン電池



- ◆2013年度の世界市場約2兆円
- ◆小型機器に加え自動車等大型化へ

## リチウムイオン電池 主要4部材世界市場

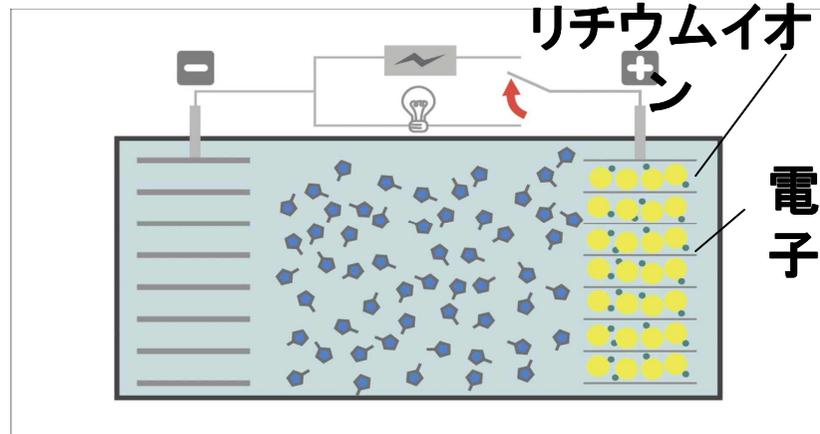


矢野経済研究所推計(2013)

- ◆2013年度5000億円程度(97.8円/\$)
- ◆日本シェア40%、電解液だけ20%
- ◆中国台頭で値下げ競争激化
- ◆大型用途(自動車、定置用)にシフト

# リチウムイオン二次電池の仕組み

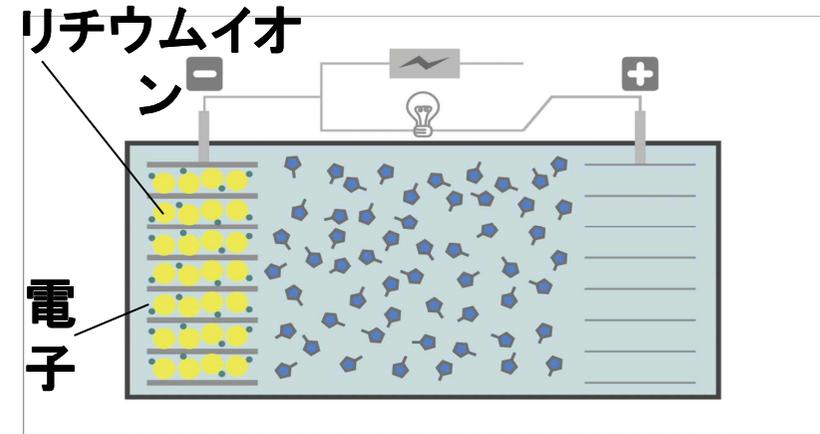
充電中



負極 電解液 正極

- ・リチウムイオンが正極から電解液と結合して、電解液中を通過して負極へ移動
- ・電子は回路を通して正極から負極にくみ上げられる。

放電中



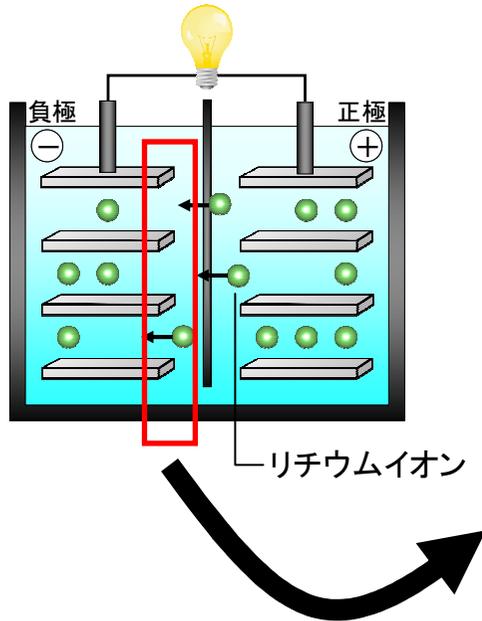
負極 電解液 正極

- ・リチウムイオンが負極から電解液と結合して、電解液中を通過して正極に移動
- ・電子は負極から正極に移動しながら仕事する。

# Liイオン二次電池とSEI

5

リチウムイオン二次電池



負極 / 電解液界面

電解液  
EC分子

添加剤  
VC分子

電子  
 $e^-$

負極

電解液の還元分解

電解液

SEI

負極

初回充電時に被膜 (SEI) 形成

SEI: 充電初期過程で生成→電解質を還元分解から保護

添加剤導入によるSEIの高機能化

VC分子 数wt%のVC添加剤によって電池の不可逆容量の低下

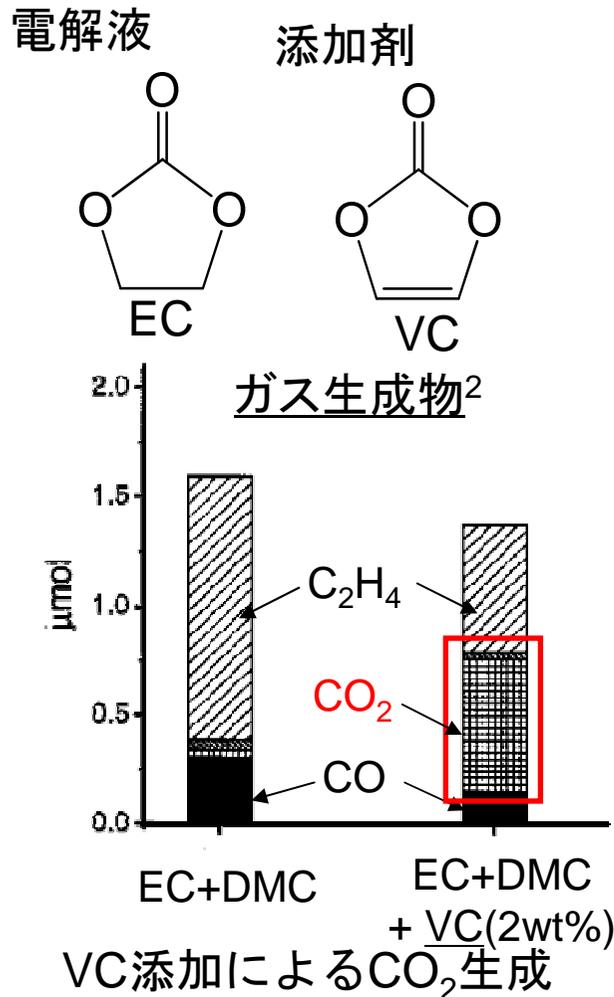
一方、SEIの形成過程および性質は原子レベルでは良く分かっていない。

FUJIFILM

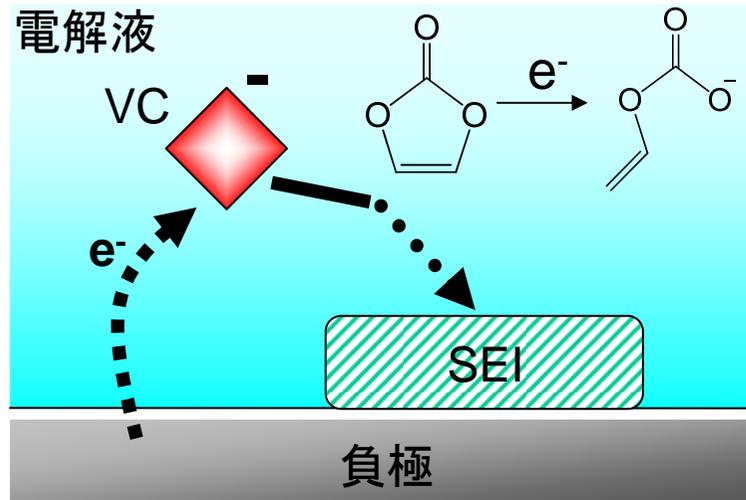
# 目的: SEI形成初期過程の化学反応の解明

6

最も典型的なEC (ethylene carbonate) 溶媒へのとVC (vinylene carbonate) 添加剤の系について調べることにより、SEI膜形成機構およびその添加剤効果を明らかにする。



従来説による添加剤 (VC) によるSEI形成反応<sup>1</sup>



量子化学計算:

Wang et al

J.Am.Chem.Soc 124 4408

VC 分子: 犠牲的還元によって重合

・実験のガス生成物など説明しきれない。(CO<sub>2</sub>)

負極界面でどのような化学反応が起こるか、生成ガスに着目して原子スケールから計算によって明らかにし、添加剤効果の起源を再考する。

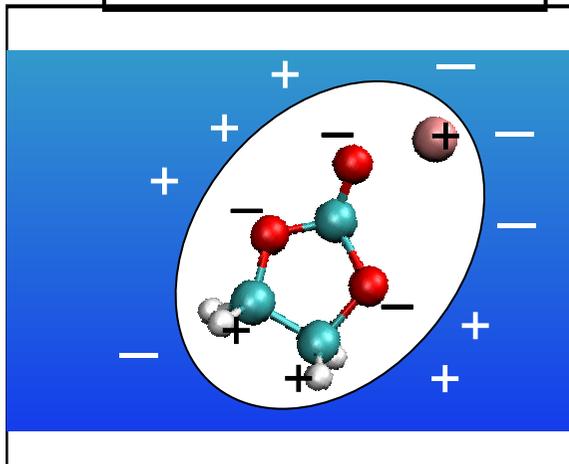
[2] H.Ota et al. J. Electrochem. Soc. 151, A1659 (2004)

# 計算方法：第一原理分子動力学計算

クラスター計算

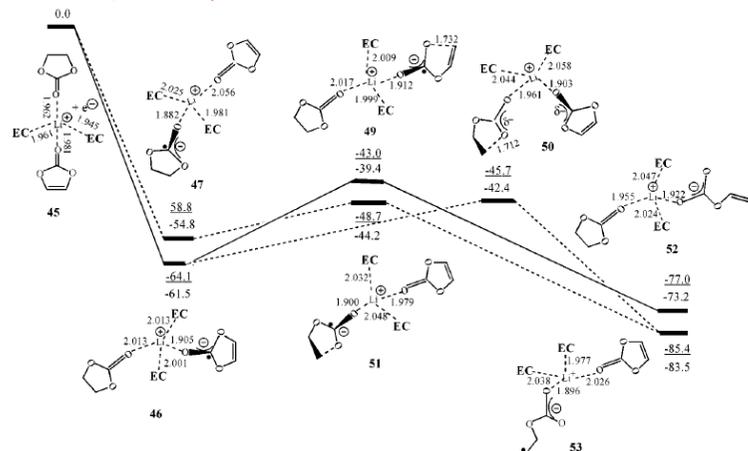
→ 従来計算

多くの先行研究

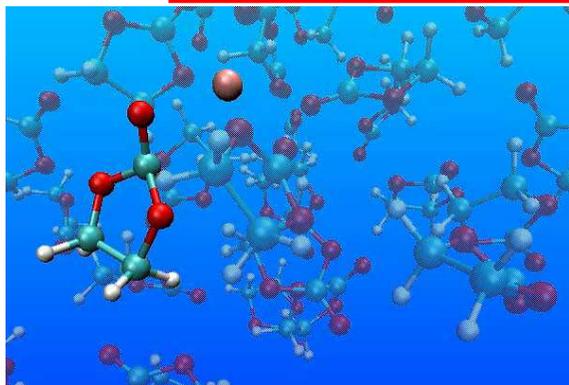


- 比較的低コスト
- 気相計算は高精度

静的な計算  
周辺溶媒、温度効果  
自由エネルギー評価  
等が難しい



第一原理分子動力学計算



- 顕な溶媒効果
- 動的挙動
- 自由エネルギー評価
- 温度の効果
- × 高い計算コスト

本研究 **スパコン「京」(理研)**  
産業利用枠 **hp140071**



高精度な第一原理分子動力学計算によって、溶媒中の化学反応の自由エネルギー曲線を評価を行った。

# 第一原理分子動力計算

8

電子状態計算から原子に働く力 (Hellmann-Feynman 力) を計算し、原子に関し Newton 方程式を解いて、原子位置と速度のデータを得ていく。

## Car-Parrinello法

$$\begin{aligned} \mathcal{L}^{CP} = & \frac{1}{2} \sum_i \mu \int d^3x |\dot{\psi}_i|^2 + \frac{1}{2} \sum_I M_I \dot{\mathbf{R}}_I^2 \\ & + \frac{1}{2} \sum_q \mu_q \dot{\alpha}_q^2 - E^{DFT}[\psi_i, \mathbf{R}_I, \alpha_q] \\ & + \sum_{ij} \Lambda_{ij} \left( \int d^3x \psi_i^* \psi_j - \delta_{ij} \right) \end{aligned}$$

$$\mu \ddot{\psi}_i = - \frac{\delta E^{DFT}}{\delta \psi_i^*} + \sum_j \Lambda_{ij} \psi_j$$

$$M_I \ddot{\mathbf{R}}_I = - \nabla_{\mathbf{R}_I} E^{DFT}$$

波動関数を「古典」変数として導入した拡張ラグランジアンから電子自由度と原子自由度の運動方程式を解く。定常解のみ意味を持つ。

計算量 通常の第一原理計算  $N^3 \rightarrow N \log N$  (最大) 劇的に減少  
メモリ量  $N^2 \rightarrow NM$  (Mバンド数)

並列化効率高い N 基底数

ただし、原子数が多い系で十分なタイムステップ (~5ps 1step 0.12fs トータル約5万ステップ) 必要

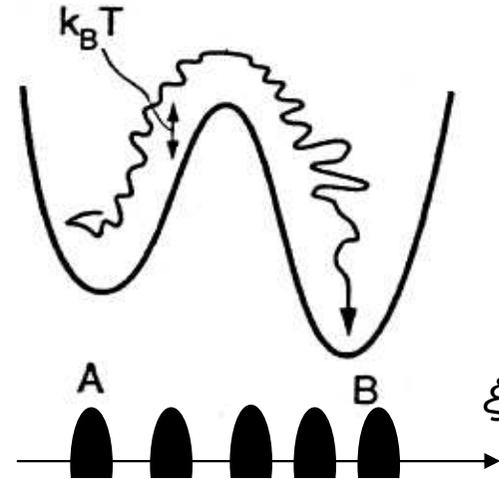
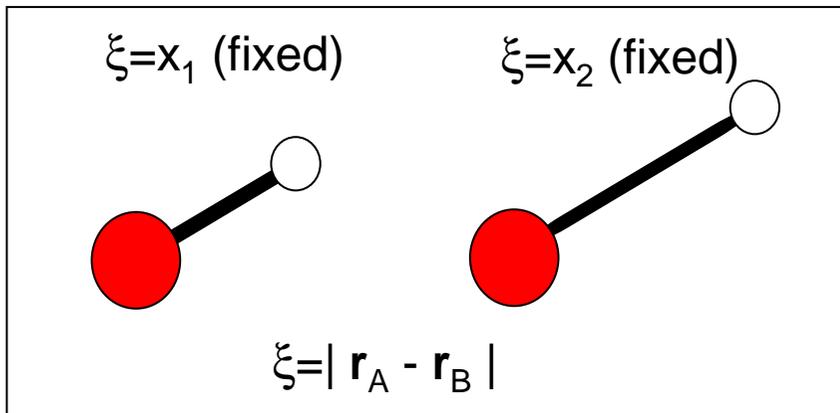
# 自由エネルギー評価: Blue-Moon ensemble 9

- 分子動力学計算から直接に自由エネルギー評価

エントロピー効果を含め、**化学反応障壁**などが評価できる。

活性障壁があり、通常のMDでは障壁を乗り越えにくい。化学反応(Rare Event)を分子動力学計算の時間内で扱う手法必要 → Blue-Moon法

着目する反応座標 ( $\xi$ )



反応座標を  
A→Bまで何点か  
固定して、自由エ  
ネルギー評価

Blue-Moon ensemble 法

$$W(\xi') = -kT \ln P_\xi(\xi')$$

$$P_\xi(\xi') = \langle \delta(\xi(\mathbf{r}) - \xi') \rangle$$



$$\langle \mathcal{O}(\mathbf{r}) \rangle_{\xi'}^{\text{cond.}} = \frac{\langle Z^{-1/2} \mathcal{O}(\mathbf{r}) \rangle_{\xi'}}{\langle Z^{-1/2} \rangle_{\xi'}}$$

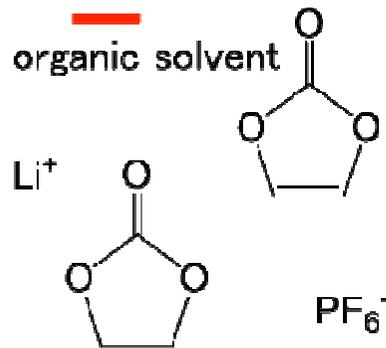
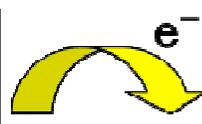
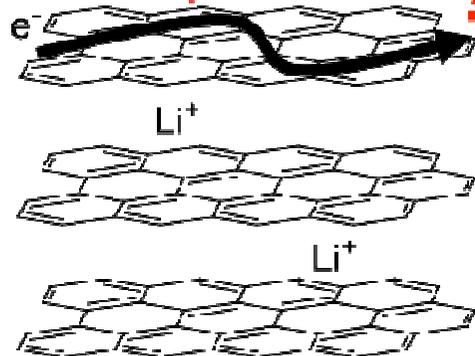
$$Z = \sum_i \frac{1}{m_i} \left( \frac{\partial \xi}{\partial \mathbf{r}_i} \right)^2$$

$$W(\zeta_2) - W(\zeta_1) = \int_{\zeta=\zeta_1}^{\zeta_2} \left\langle \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \zeta} \right\rangle_{\zeta}^{\text{conditional}} d\zeta$$

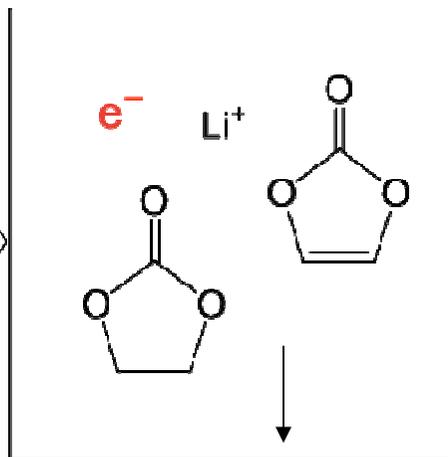
$$\frac{dW}{d\xi'} = \frac{\langle Z^{-1/2} [\partial \mathcal{H} / \partial \xi - kT/2 \partial \ln |M| / \partial \xi] \rangle_{\xi'}}{\langle Z^{-1/2} \rangle_{\xi'}}$$

負極電位十分に低く、速やかに  
電子が溶媒に移動

負極界面 **Low electric potential**



model

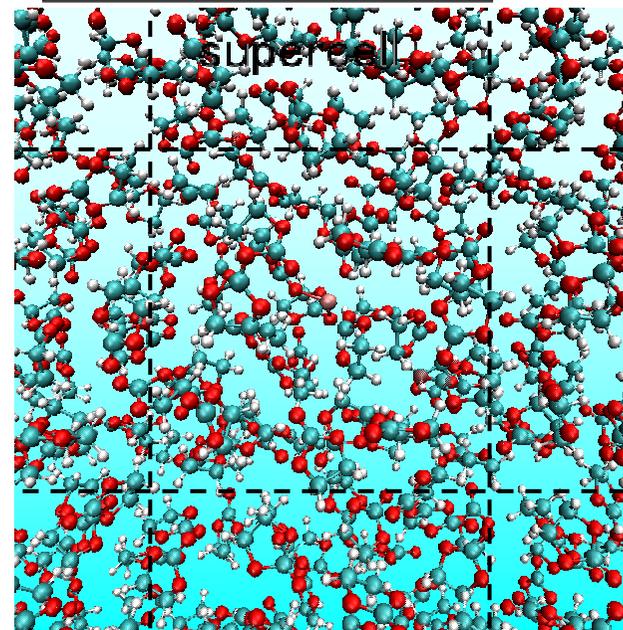


negative electrode  
 $V$  vs  $\text{Li}/\text{Li}$

electrolyte

- 32分子系 +  $\text{Li}^+$  +  $e^-$   
(VC = 0 or 1分子)
- 周期境界条件
- $T = 350 \text{ K}$
- 汎関数: PBE

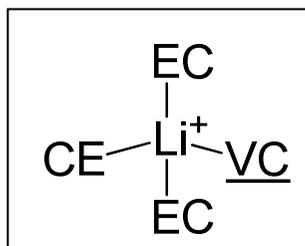
- Car-Parrinello法によるダイナミクス
- Blue-Moon法による化学反応  
自由エネルギー評価



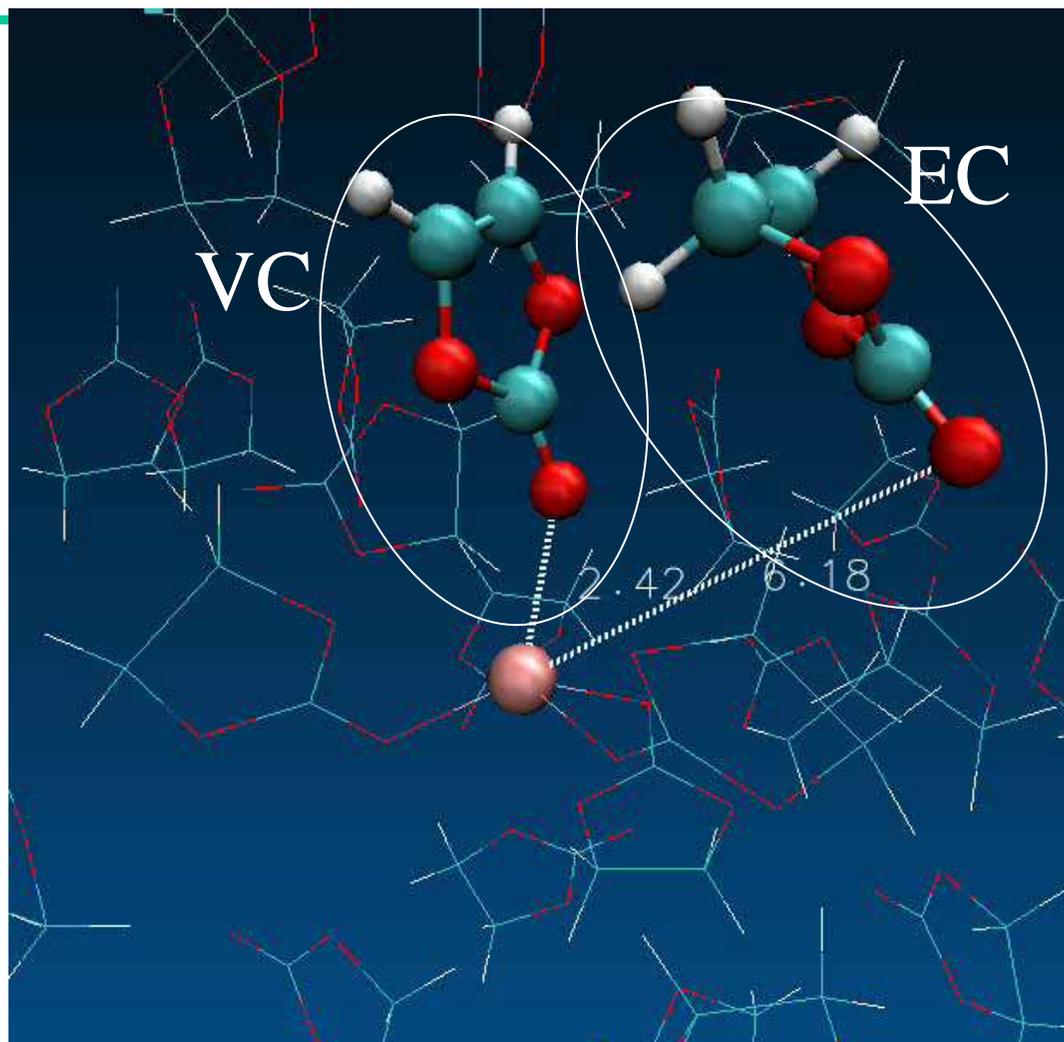
# 第一原理分子動力学計算によるLi溶媒和構造

EC溶媒中

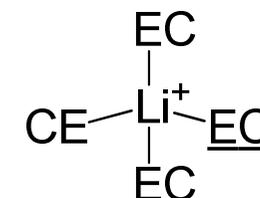
VC分子がLiに  
溶媒和した構造  
から計算



VC分子が自発的  
に脱溶媒



EC分子のみLi  
に溶媒和



> -9.6 [kcal/mol]

エネルギーもEC  
溶媒和構造の方  
が低い

VC+EC系ではLiに溶媒和するのはEC分子であることを確認

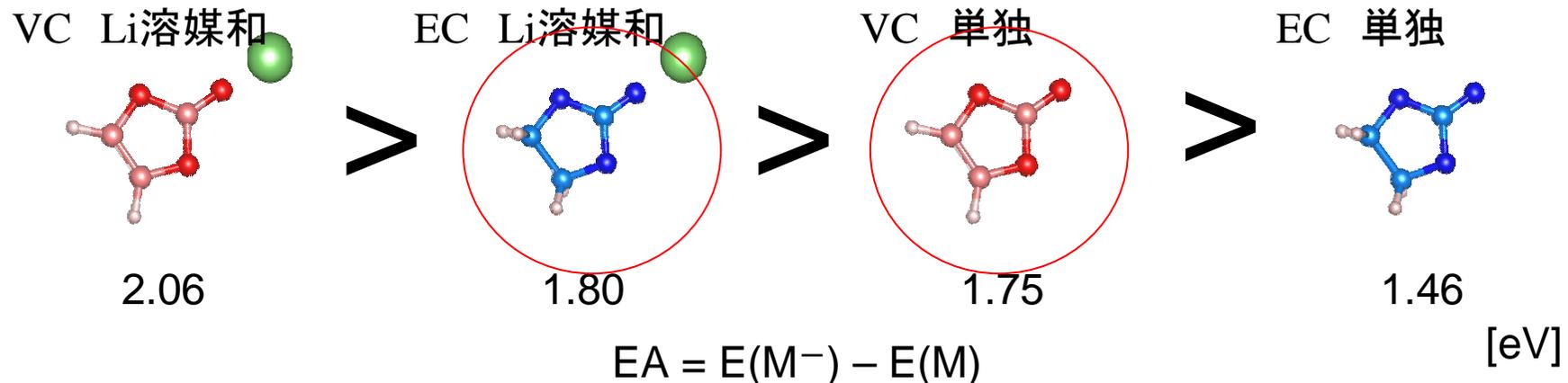
# 電解液・添加剤分子の電子親和力評価

EC, VC分子それぞれがLiに溶媒和した/しない状態での電子親和力評価

計算レベル PCM-PBE/6-311++g(d,p) and PCM-B3LYP/6-311++G(d,p)

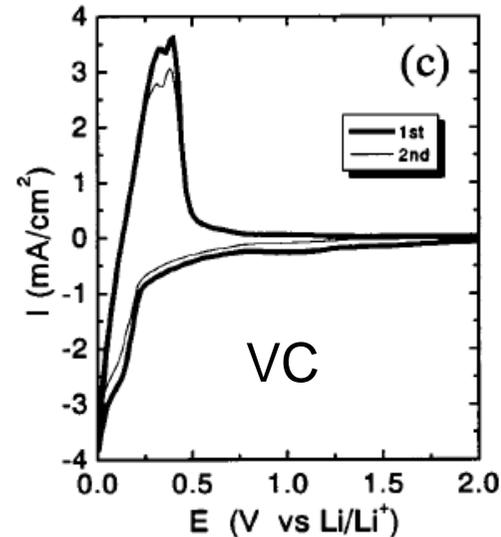
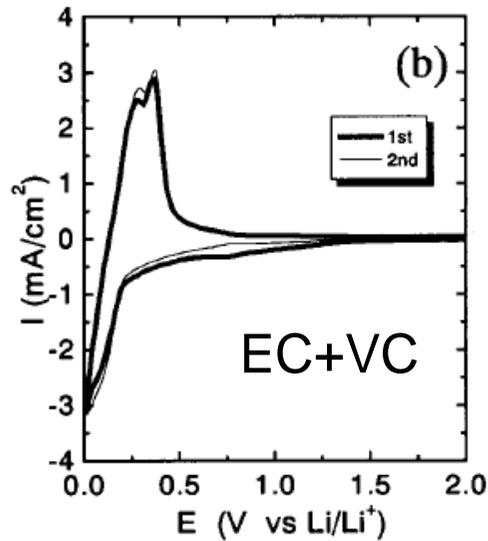
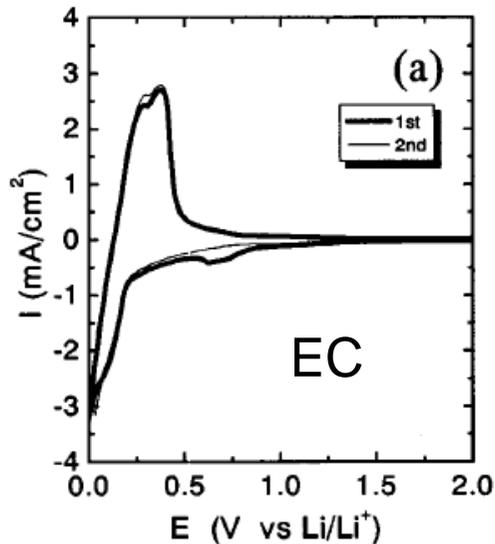
Calculated electron affinities (EA) in eV unit of the coordinated and uncoordinated EC and VC molecules to the Li<sup>+</sup> in the EC solution

Functiona l	EC wo Li <sup>+</sup>	EC w Li <sup>+</sup>	VC wo Li <sup>+</sup>	VC w Li <sup>+</sup>
PBE	1.46	1.80	1.75	2.06
B3LYP	1.48	1.84	1.78	2.11



Li配位構造を考えると必ずしもVCのみが先に還元されるという事ではない。  
ECにも還元電子が流入しえる。

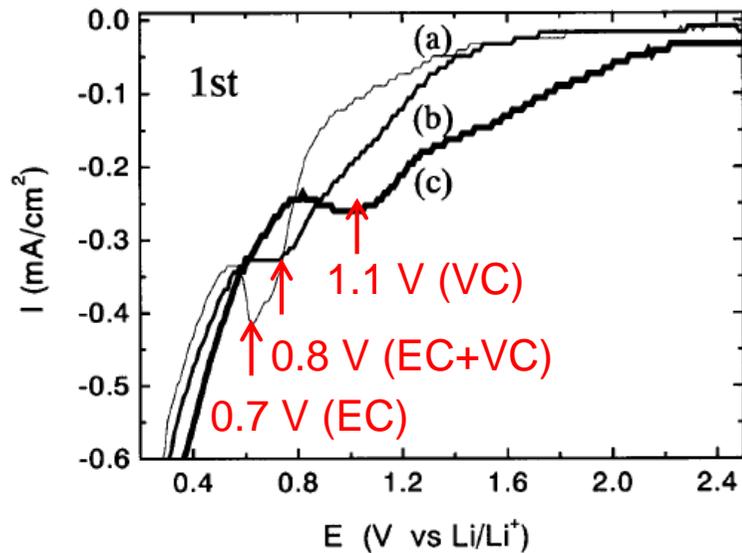
# CV of composite graphite anode in EC, EC+VC, & VC



(a)  $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ LiPF}_6/\text{EC} + \text{DMC}(1:1)$

(b)  $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ LiPF}_6/\text{EC} + \text{DMC}(1:1) + 2 \text{ wt\% VC}$

(c)  $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ LiPF}_6/\text{VC}$

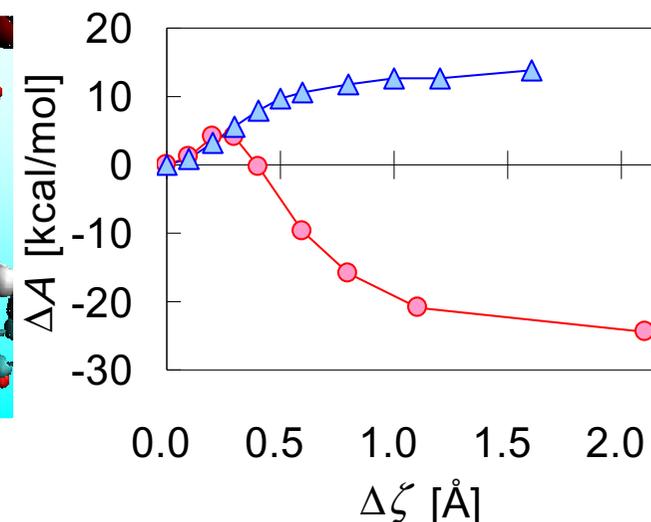
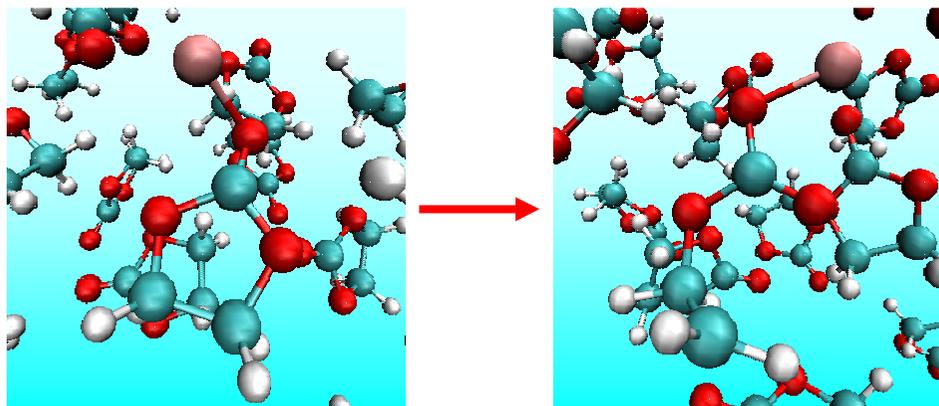
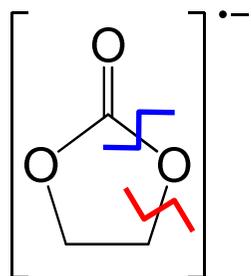


H. Ota *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, **151**, A1659 (2004).

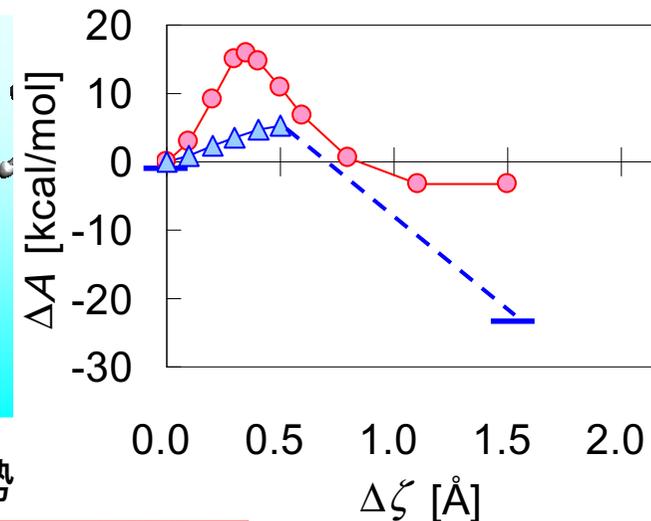
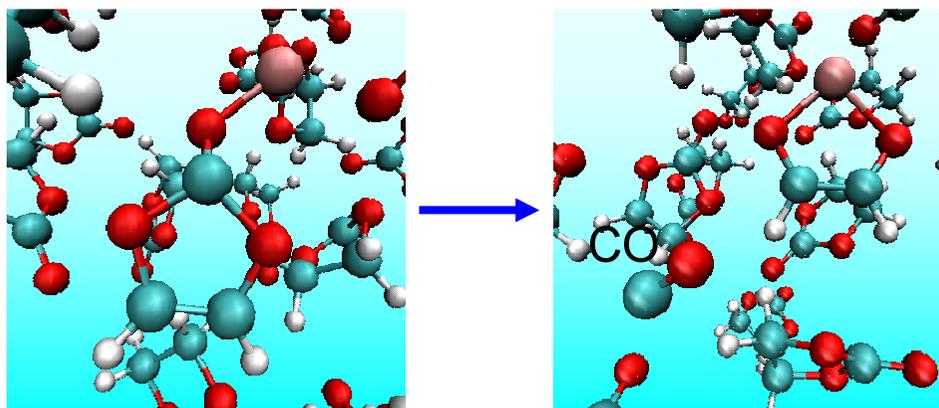
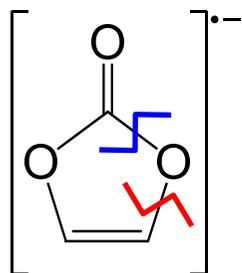
EC+VC混合系とECのみの場合のピーク位置は非常に近い (差は0.1V)

# 計算結果: EC、VC分子1電子還元分解過程

## EC



## VC

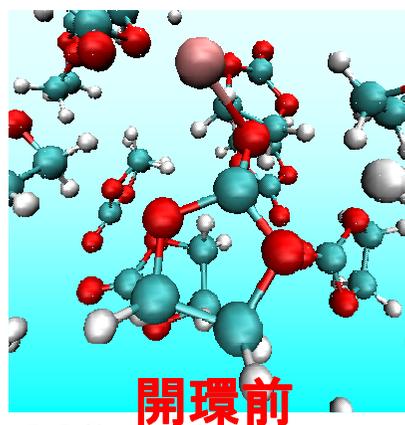


・VCは既報文献 (赤) と異なる反応経路が優勢

ECとVCで還元後の分解経路が異なり、VCでは容易にCO発生

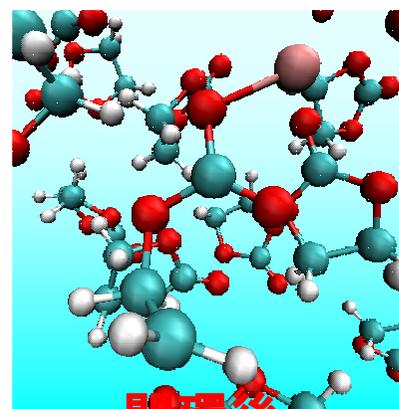
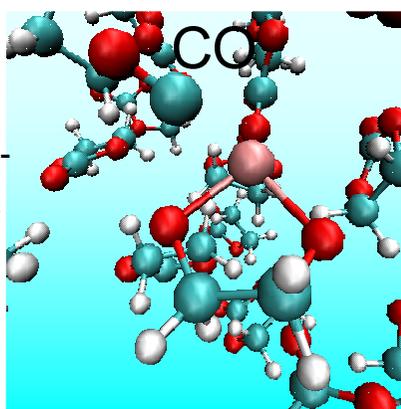
# 計算結果: EC, VC分子2電子還元分解

## EC



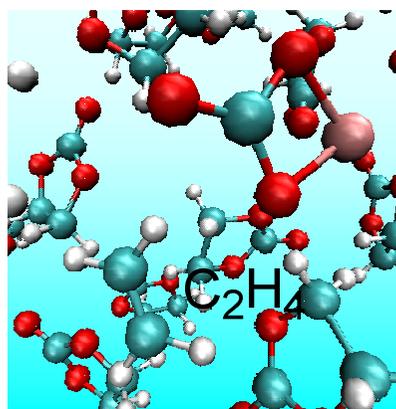
+2e<sup>-</sup>

## CO発生

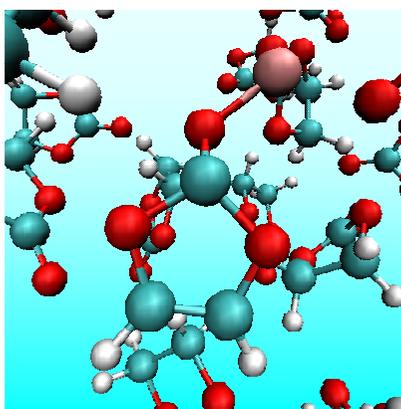


+e<sup>-</sup>

## C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>発生

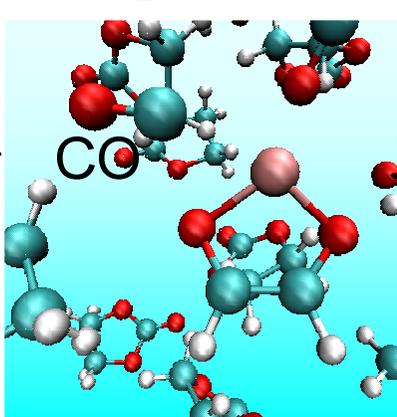


## VC



+2e<sup>-</sup>

## CO発生



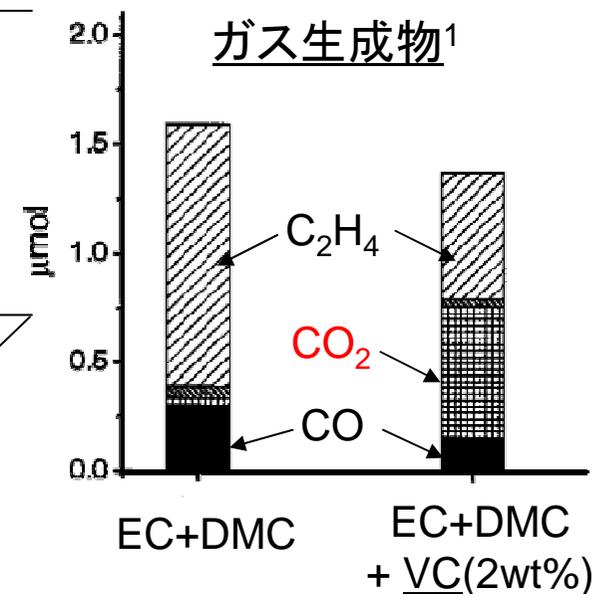
活性化障壁なしで  
反応

- ・ECは2電子還元前の状態によってCO、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>発生
- ・VCは1電子還元と同様の分解過程 CO発生

# まとめ: 1分子還元分解反応

16

	1電子還元	2電子還元	
		分解前	分解後
<p>EC</p>		<p>CO</p>	<p>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub></p>
<p>VC</p>	<p>CO</p>	<p>CO</p>	/



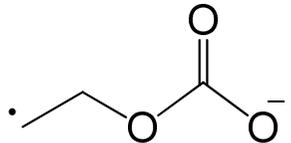
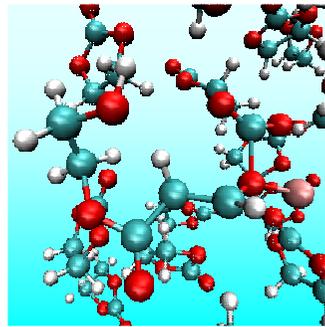
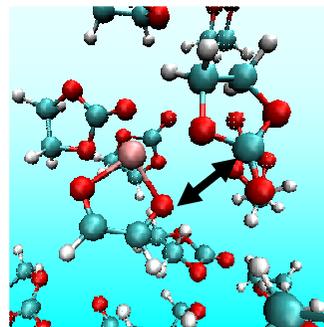
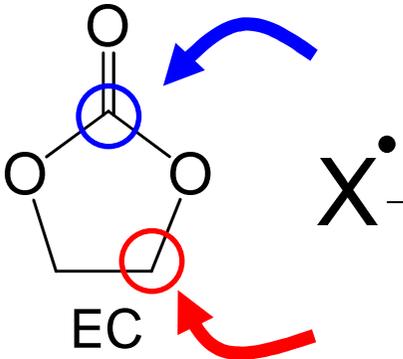
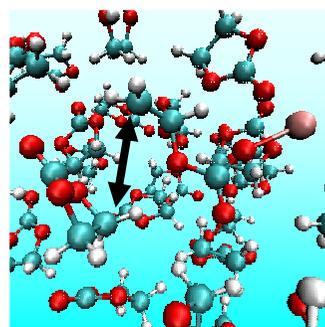
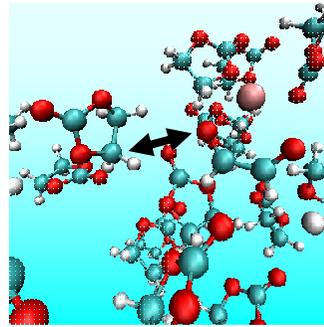
- ・CO<sub>2</sub>以外のガス主生成物と一致
- ・還元分解経路ではCO<sub>2</sub>の発生が説明出来ない

## 分子間反応を考察

[1] H.Ota et al. *J. Electrochem. Soc.* **151**, A1659 (2004)

# EC分子へのラジカル攻撃

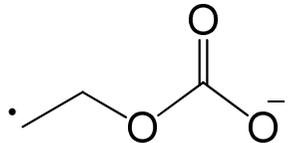
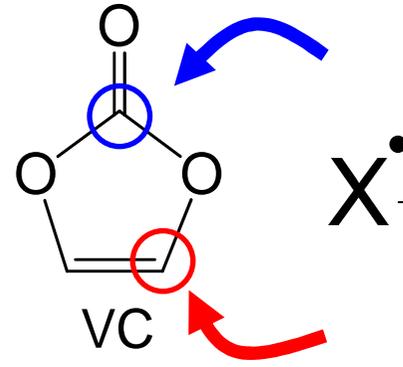
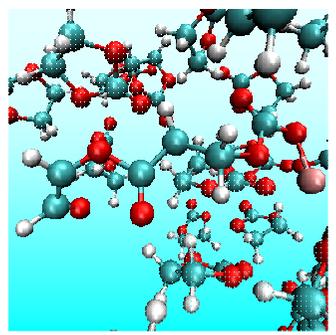
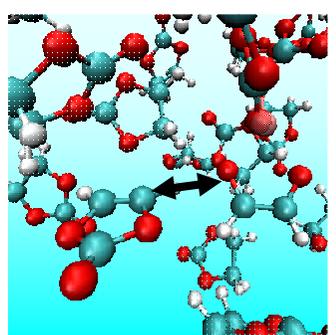
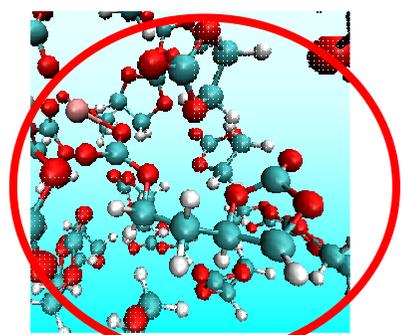
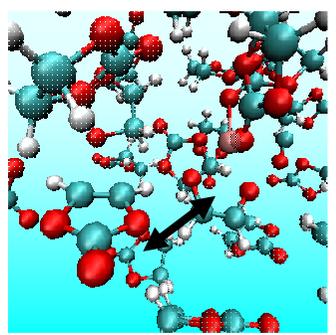
17

	EC分解ラジカル	VC分解ラジカル
		
ラジカル反応	 <p>不安定化 (+12.5 kcal/mol)</p>	 <p>反応せず</p>
 <p>EC</p>	 <p>反応せず</p>	 <p>反応せず</p>

溶媒ECと1電子分解で出来たEC、VC分解アニオンラジカルとは反応難しい。

# VC分子へのラジカル攻撃

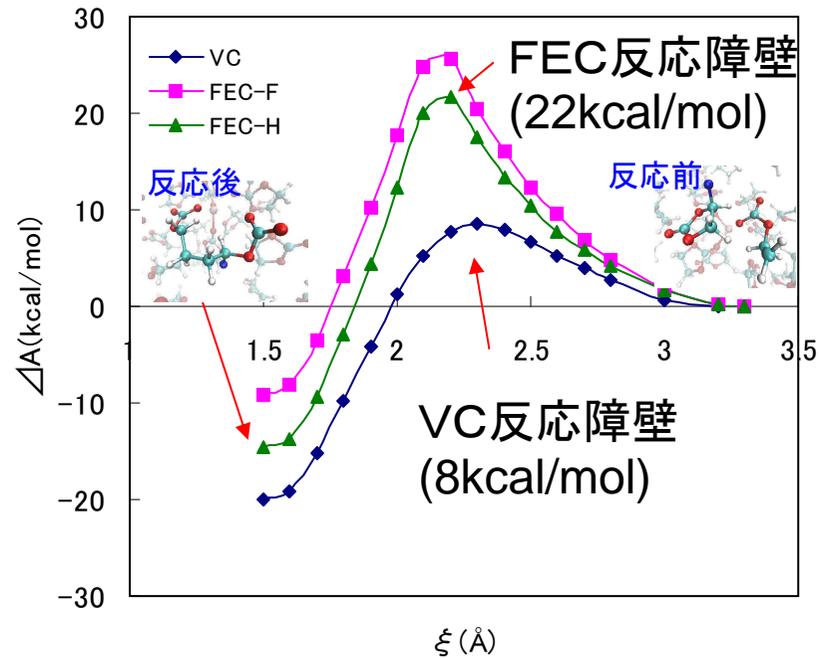
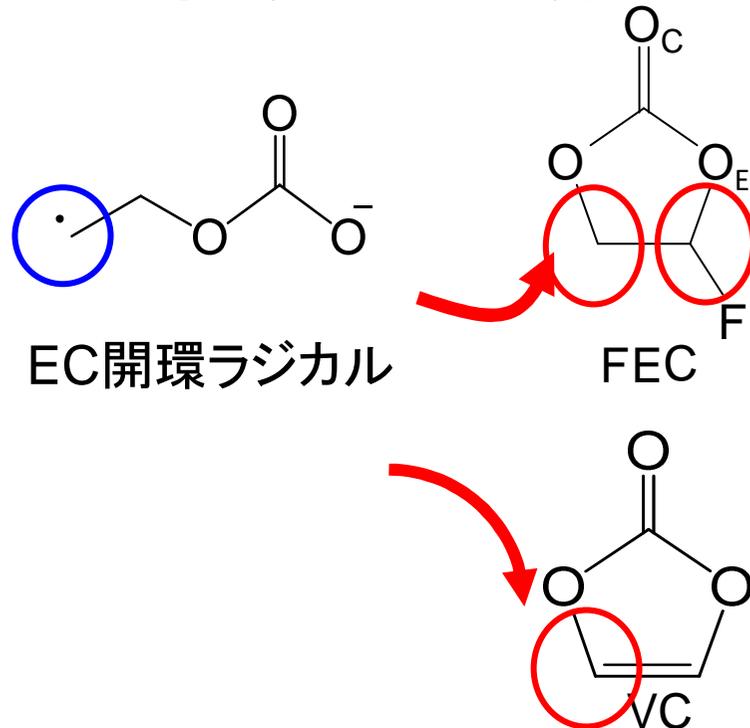
18

	EC分解ラジカル	VC分解ラジカル
		
	 <p>安定化 (-18.5 kcal/mol)</p>	 <p>反応せず</p>
	 <p>安定化 (-34.9 kcal/mol)</p>	 <p>反応せず</p>

添加剤VCはEC溶媒のラジカルと反応して安定化

# VC反応性

他添加剤(FEC)と比較  
ECアニオンラジカルとの反応



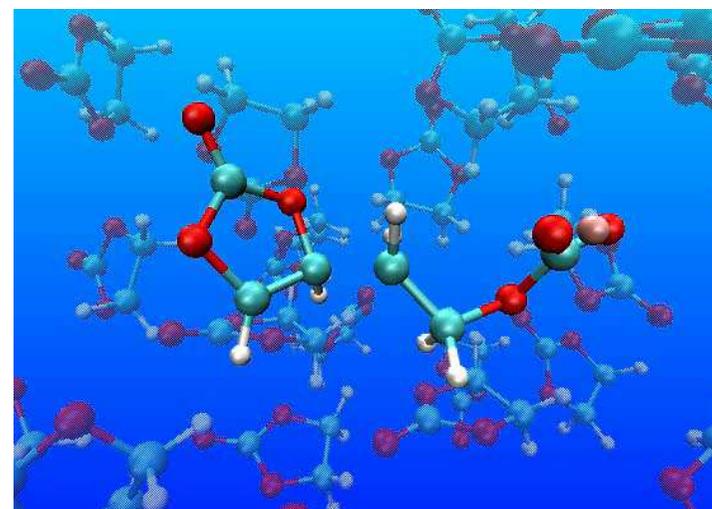
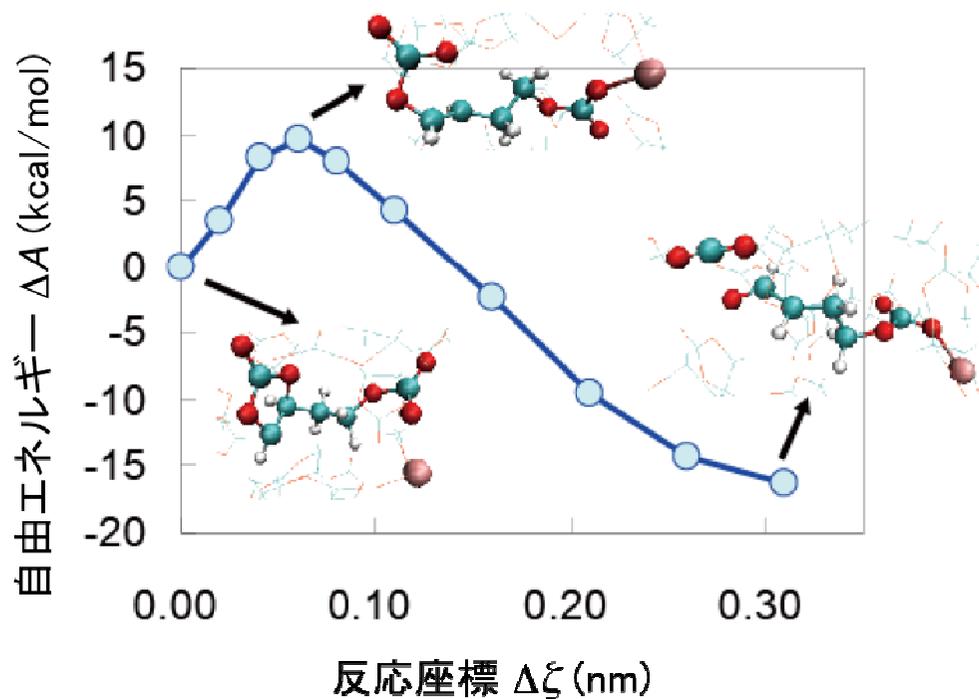
EC開環ラジカルとFEC(VC)の反応サイト間距離  
に対する自由エネルギー変化

VC添加剤 低い反応障壁(8(VC) kcal/mol < 22 (FEC) kcal/mol)

→ 反応性高い 2重結合由来 (中性状態で反応性が高い!)

# ECラジカルとVCの分子間反応

還元され開裂したEC分子がVCが攻撃→ CO<sub>2</sub>が発生

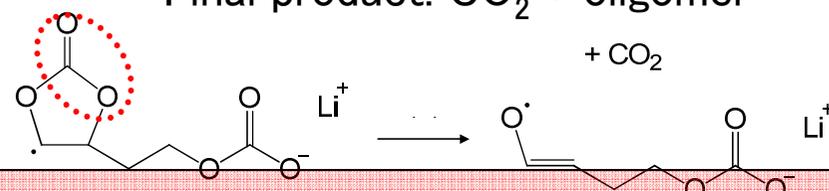


Final product: CO<sub>2</sub> + oligomer

$\Delta A^\ddagger = 9$  kcal/mol

$\Delta A = -16$  kcal/mol

Exothermic &  
Highly probable

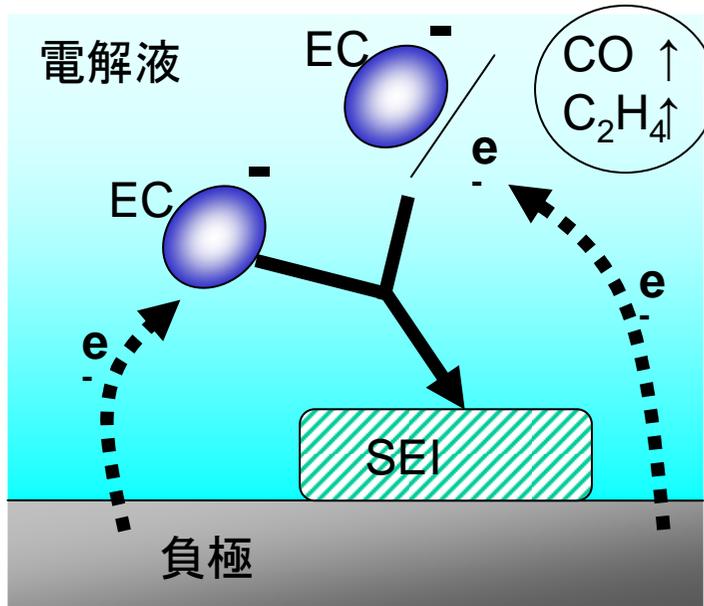


EC開裂ラジカルとVCの反応よりCO<sub>2</sub>が発生

実電池内での添加剤混入によるCO<sub>2</sub>発生は上記反応が原因と考えられる。

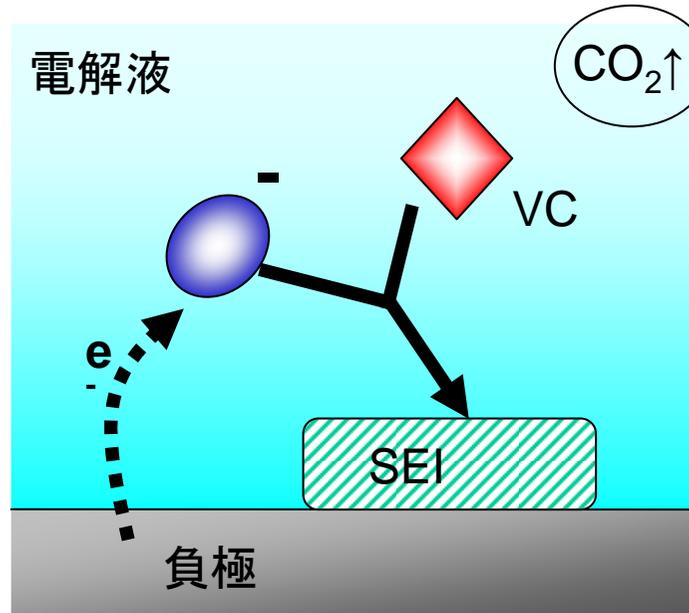
→VCの役割は中性状態からのアニオンラジカルとの反応性

# SEI膜成分形成初期過程



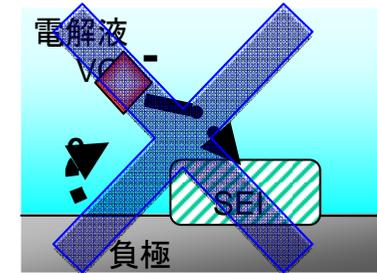
VC非存在下でのSEI形成初期過程

還元物同志の反応  
SEI生成に電子多く消費



VC存在下でのSEI形成初期過程

添加剤は他の還元体と反応  
効率的にSEI形成  
不可逆容量電荷を低く抑えられる。



VC存在下の  
従来機構  
(犠牲的還元)

高反応性がVC添加剤の本質！  
VC添加剤効果に関する新しいメカニズムの発見

# まとめ

- 還元・分解反応
  - ECは1電子で開環反応、2電子でCOやC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>を放出
  - VCは1電子、2電子還元でCOを放出
- ラジカル反応
  - ECの還元分解物はVCと発熱反応し、CO<sub>2</sub>を放出
  - VCの還元分解物は溶媒分子と反応しにくい

SEI形成に果たす添加剤、電解液の反応初期過程を解明する事が出来た。

- ・ 本報告の結果は、  
物質材料研究機構  
館山佳尚氏、袖山慶太郎氏との共同研究に  
よるものです。  
また、理化学研究所の「京」を利用して得られ  
たものです。(課題番号:hp140071 hp140232)

御清聴ありがとうございました