

令和 6 年 5 月 22 日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究

研究期間：2020～2023

課題番号：20K15376

研究課題名(和文) 第一原理計算と溶液理論を用いたリチウムイオン電池の電荷移動反応の研究

研究課題名(英文) The study for charge transfer reaction in Li-ion battery using first-principles calculation combined with implicit solvation model

研究代表者

春山 潤 (Haruyama, Jun)

東京大学・物性研究所・助教

研究者番号：80772003

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：リチウムイオン電池(LIB)はその優れた特性から電気自動車の搭載用途として研究開発が行われている。LIBを電気自動車に利用する際に、インピーダンス測定から得られる各抵抗成分の律速過程を(微視的に)理解することが急速な充放電を実現するために必要となる。本研究課題では主にグラファイト電極中のLi拡散に伴う反応機構(構造変化)を扱い、高ステージLi挿入グラファイトの熱力学的な安定性の解析を第一原理計算で見積られる自由エネルギーから議論した。結果としてLiC18組成における最安定状態、グラファイトの積層構造転移組成をオペランド放射光X線回折の実験結果と比較し良く整合することを示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

Li挿入に伴うグラファイトのステージ構造変化はLiイオン電池研究の初期から行われている古典的なテーマであるが、本研究課題はより高ステージの構造変化を扱った。結果第一原理計算の精密な自由エネルギーで実験の多くを説明することが出来、第一原理自由エネルギー解析の有効性を示した。今後はより解析を進めることで、グラファイト内のLi拡散経路の精査から急速な充放電実現のための知見が得られると期待される。

研究成果の概要(英文)：Lithium-ion batteries (LIBs) have attracted considerable attention for use in electric vehicles due to their excellent characteristics of energy density and charge/discharge cycles. For realizing rapid charge/discharge reactions, however, it is necessary to understand a microscopic perspective for rate-determining step. This research topic mainly focuses on the reactions associated with Li diffusion in graphite electrodes. We treated the mechanism of structure change and discussed the thermodynamic stability of high-stage Li-intercalated graphite from the free energy estimated by first-principles calculations. As a result, we found the most stable state at LiC18 composition and the composition of layered structure transition of graphite, which results are highly consistent with the experimental observations of operando synchrotron radiation X-ray diffraction.

研究分野：計算科学

キーワード：Liイオン電池 第一原理計算 電気化学

## 1. 研究開始当初の背景

リチウムイオン電池 (LIB) はエネルギー密度や充放電回数の優れた特性からノート PC・携帯電話のバッテリーとして広く使用されており、今後は電気自動車への搭載を目指して精力的な研究開発が行われている。LIB の充放電は正極(LiCoO<sub>2</sub>, コバルト酸リチウム)から負極(C, グラファイト)に Li イオンが移動することによって行われ、各電極は充放電反応を制御するため電解液で分離されている。電気化学インピーダンス (EIS) 法を用いると LIB セルの抵抗成分を分離でき、電解液のバルク抵抗・界面(不動態皮膜)抵抗・電荷移動抵抗・電極イオン拡散に由来する成分などが現れる。典型的な LIB セルでは電荷移動反応が律速過程(活性化障壁は 0.5-0.6 eV [1])であることが多くの研究から示唆されている。LIB またはよりエネルギー密度の高い革新型蓄電池を電気自動車に利用する際に、各抵抗成分の律速過程の活性化障壁を低くすることが急速な充放電を実現するために必要であるが、微視的な観点からの理解はほとんど進んでいない。提案者は電荷移動抵抗低減に向けた基礎的な取り組みとして、グラファイト電極/電解液界面における電荷移動反応の微視的シミュレーションを本研究課題実施前に行った。その反応シミュレーションの解析から、活性化障壁と反応遷移状態は EIS 法から得られた結果と良く整合することを示した。[2]

## 2. 研究の目的

第一原理計算を用いたシミュレーションから EIS 法で観測される各抵抗成分の微視的な反応機構を明らかにすることが目的である。本研究課題では主にグラファイト電極中の Li 拡散に伴う反応機構を扱い、近年 Spring-8 で行われたオペランド放射光 X 線回折測定の結果から提唱された高ステージ Li 挿入グラファイトの構造 [3, 4] を基に議論を行う。具体的には第一原理計算から求めた生成エンタルピーに格子振動と配置エントロピー項を加えることで生成自由エネルギーを求め、計算で得られた熱力学的状態と実験から得られた構造を比較・議論して急速な充放電を実現するための知見とする。

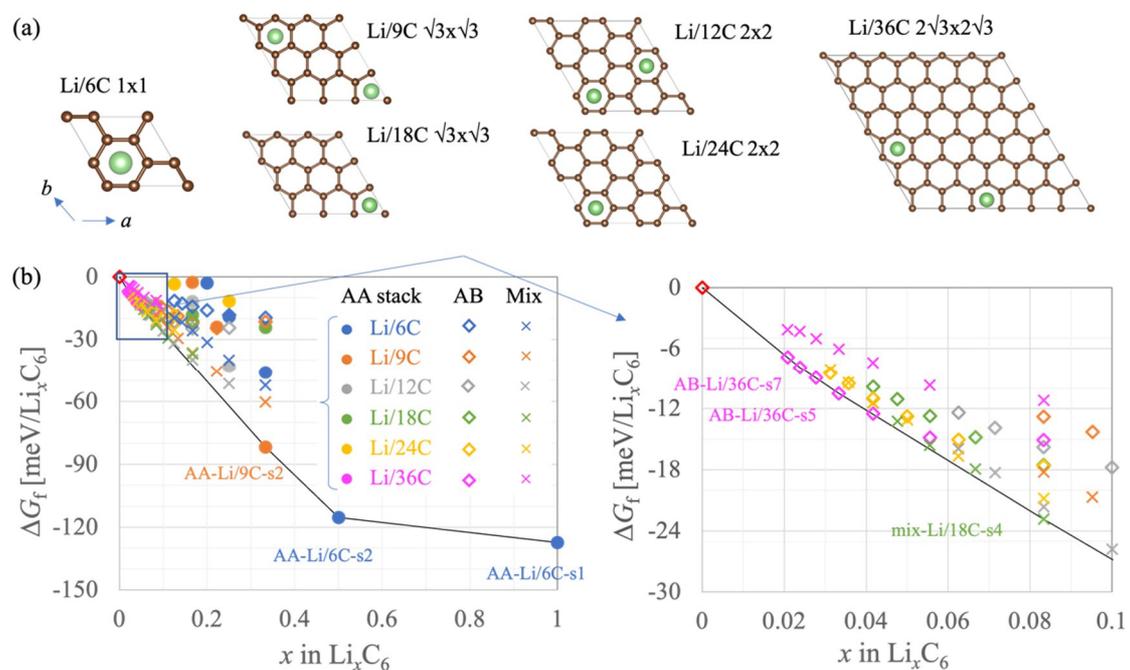
## 3. 研究の方法

密度汎関数理論 (DFT) に基づく第一原理計算を行い、Li 挿入グラファイトの DFT エネルギーを用いて各構造の生成エンタルピーとした。結晶構造はグラファイト面内に関しては図 1. (a) に示すように Li/6C, Li/9C, Li/12C, Li/18C, Li/24C, Li/36C を考え、グラファイト層間に関しては AA, AB, 及び混合積層構造を考えた。振動による寄与は密度汎関数摂動論 (DFPT) の計算より得られた格子振動状態密度を算出し、調和振動子の自由エネルギーの式を使用して求めた。配置エントロピーに関しては、Li イオンがグラファイト層に入れる占有サイト数を用いた格子ガスモデルを採用して求めた。上記構造の網羅的な計算及び詳細な自由エネルギー解析から、実験で提案された LiC<sub>18</sub> 組成におけるステージ 2 構造 [3] の熱力学的安定性や、AA・AB 積層構造の相転移組成 [4] などを議論することが可能である。

#### 4 . 研究成果

図 1. (b) に得られた生成自由エネルギー  $\Delta G_f$  を示す. 振動効果の寄与は  $22 \text{ meV/Li}_x\text{C}_6$  以下であり, 補正として小さい. しかしながら,  $\text{LiC}_{18}$  組成における最安定状態は振動寄与及び配置エントロピーを加えないと凸包にならず, 振動自由エネルギーと配置エントロピーの寄与は熱力学的な安定性を決める上で重要な因子であることがわかった. また配置エントロピーの効果により Li 低組成 ( $x \lesssim 0.05$ ) において混合積層よりも AB 積層が熱力学的に安定となり, AB 転移組成は実験と整合性のある値を示した. 中間領域 ( $0.05 < x < 0.3$ ) において  $\Delta G_f$  の結果は混合積層の可能性を示唆した. 得られた熱力学的状態からエントロピー変化を求め, 実験のエントロピー測定値 [5] と比較したところ良く振る舞いを再現した. 以上の内容は論文にまとめて出版された. [6]

今後はグラファイトに挿入される Li の侵入経路はどこなのか,  $\text{LiC}_{12}$ - $\text{LiC}_6$  組成で起こる二相共存反応が結晶子サイズでどのように進行しているかなどを明らかにすることで急速な充放電を実現するための知見を深めていく.



**Fig. 1.** (a) In-plane configuration of Li-graphite. (b) Formation free energy  $\Delta G_f$  and convex hull.

#### 引用文献

- [1] T. Abe, H. Fukuda, Y. Iriyama, and Z. Ogumi, *J. Electrochem. Soc.* **151**, A1120, 2004.
- [2] J. Haruyama, T. Ikeshoji, and M. Otani, *J. Phys. Chem. C* **122**, 9804–9810 (2018).
- [3] S. Takagi, K. Shimoda, J. Haruyama, H. Kiuchi, K. Okazaki, T. Fukunaga, Z. Ogumi, and T. Abe, *Carbon* **215**, 118414 (2023).
- [4] H. Fujimoto, H. Kiuchi, S. Takagi, K. Shimoda, K. Okazaki, Z. Ogumi, T. Abe, *J. Electrochem. Soc.* **168**, 040509 (2021).
- [5] R. Yazami and Y. Reynier, *J. Power Sources* **153**, 312 (2006).
- [6] J. Haruyama, S. Takagi, K. Shimoda, I. Watanabe, K. Sodeyama, T. Ikeshoji, and M. Otani, *J. Phys. Chem. C* **125**, 27891 (2021).

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計7件（うち査読付論文 7件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Haruyama Jun, Sugimoto Toshiaki, Sugino Osamu	4. 巻 7
2. 論文標題 First-principles study of water adsorption monolayer on Pt(111): Adsorption energy and second-order nonlinear susceptibility	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Physical Review Materials	6. 最初と最後の頁 115803
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1103/PhysRevMaterials.7.115803	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 HARUYAMA Jun, SUGIMOTO Toshiaki, SUGINO Osamu	4. 巻 65
2. 論文標題 First-Principles Study for Water Adsorption Layers on Platinum Surface	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Vacuum and Surface Science	6. 最初と最後の頁 355 ~ 360
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1380/vss.65.355	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Haruyama Jun, Takagi Shigeharu, Shimoda Keiji, Watanabe Iwao, Sodeyama Keitaro, Ikeshoji Tamio, Otani Minoru	4. 巻 125
2. 論文標題 Thermodynamic Analysis of Li-Intercalated Graphite by First-Principles Calculations with Vibrational and Configurational Contributions	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 27891 ~ 27900
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.jpcc.1c08992	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計22件（うち招待講演 3件/うち国際学会 4件）

1. 発表者名 春山潤, 杉本敏樹, 杉野修
2. 発表標題 第一原理計算を用いた金属/吸着水系の二次非線形感受率の解析
3. 学会等名 物性研究所スパコン共同利用・CCMS合同研究会「計算の時代における物性科学」
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 春山潤
2. 発表標題 金属表面 単層吸着水の構造安定性・二次非線形感受率の第一原理計算
3. 学会等名 第6回レアイベント研究会ワークショップ(招待講演)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 春山潤, 杉本敏樹, 杉野修
2. 発表標題 摂動電場を用いた Pt(111)表面/水吸着層の二次非線形感受率の第一原理計算
3. 学会等名 ISSPワークショップ「表面界面スペクトロスコピー2023」
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Jun Haruyama, Osamu Sugino
2. 発表標題 First-principles study of monolayer ice on Pt(111): adsorption energy and second-order nonlinear susceptibility
3. 学会等名 Workshop on "THz and SFG spectroscopy and related phenomena in Solid-State Physics and Surface Science"
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 春山潤, 杉本敏樹, 杉野修
2. 発表標題 Pt表面のH <sub>2</sub> 吸着層構造の第一原理計算による解析
3. 学会等名 物性研究所パソコン共同利用・CCMS合同研究会「計算物質科学の新展開」
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Jun Haruyama, Osamu Sugino
2. 発表標題 First-Principles Studies for Hydride and Water
3. 学会等名 第2回ハイドロジェノミクス国際会議 (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Jun Haruyama, Toshiki Sugimoto, Osamu Sugino
2. 発表標題 Adsorption Energies and Vibrational Properties of Water Adsorption Layer on Pt(111) Surface
3. 学会等名 Psi-k conference (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Jun Haruyama, Toshiki Sugimoto, Osamu Sugino
2. 発表標題 First-principles study of second-order nonlinear susceptibility of water adsorption layer on Pt(111) surface
3. 学会等名 APS March Meeting 2023 (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 春山潤, 杉本敏樹, 杉野修
2. 発表標題 Pt(111)/表面 H <sub>2</sub> O 吸着層の二次非線形感受率の第一原理計算
3. 学会等名 日本物理学会 2023年春季大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 春山潤, 杉本敏樹, 杉野修
2. 発表標題 第一原理計算を用いた金属/吸着水系の二次非線形感受率の解析
3. 学会等名 物性研究所スパコン共同利用・CCMS合同研究会「計算の時代における物性科学」
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 春山潤, 杉本敏樹, 杉野修
2. 発表標題 第一原理計算を用いたPt(111)表面の単層氷構造の研究
3. 学会等名 2021年日本表面真空学会学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 春山潤, 杉本敏樹, 杉野修
2. 発表標題 第一原理計算を用いたPt(111)/表面吸着H <sub>2</sub> O構造の解析
3. 学会等名 日本物理学会第77回年次大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 春山潤, 杉野修
2. 発表標題 古典密度汎関数理論を用いたLennard-Jones・剛体球系の分布関数計算
3. 学会等名 日本物理学会2020年秋季大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Jun Haruyama, Shigeharu Takagi, Keiji Shimoda, Iwao Watanabe, Keitaro Sodeyama, Tamio Ikeshoji, Minoru Otani
2. 発表標題 First-Principles Analysis for Phase Stability of Li-Intercalated Graphite in Li-Ion Battery
3. 学会等名 PRiME 2020/238th ECS Meeting (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 春山潤, 高木繁治, 下田景士, 渡邊巖, 袖山慶太郎, 池庄司民夫, 大谷実
2. 発表標題 第一原理計算を用いたLi挿入グラファイトの安定性の解析
3. 学会等名 第61回電池討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 春山潤
2. 発表標題 計算科学によるLiイオン電池における界面の電荷移動反応の理解
3. 学会等名 日本学術振興会「先端ナノデバイス・材料ナノテクノロジー第151委員会」令和2年度 第2回研究会 (招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 春山潤, 杉野修
2. 発表標題 古典密度汎関数理論を用いたLennard-Jones液体・剛体球系の分布関数計算
3. 学会等名 物性研究所パソコン共同利用・CCMS合同研究会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 春山潤
2. 発表標題 第一原理計算+溶液理論を用いたLiグラファイトの反応解析
3. 学会等名 PCoMS Symposium & Annual meeting of SCCMS 2020 (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 春山潤, 高木繁治, 下田景士, 渡邊巖, 袖山慶太郎, 池庄司民夫, 大谷実
2. 発表標題 Li挿入グラファイトの熱力学的安定性の第一原理計算
3. 学会等名 日本物理学会第76回年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 春山潤, 高木繁治, 下田景士, 渡邊巖, 袖山慶太郎, 池庄司民夫, 大谷実
2. 発表標題 第一原理計算を用いたLi挿入グラファイトの熱力学的安定性の解析
3. 学会等名 第88回電気化学学会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------