**様　式　C－19、F－19、Z－19　(共通)**

科研費 KAKENHI

# 科学研究費助成事業　　研究成果報告書

平成 28 年　 6 月 13 日現在

**機関番号：** ３２６１３
**研究種目：** 基盤研究(C)（一般）
**研究期間：** 2013～2015
**課題番号：** ２５４２０７４９

**研究課題名（和文）** リチウム空気電池の最適化理論設計のための基盤構築

**研究課題名（英文）** Establishment of Modeling Technique for Optimization of Li-air Battery

**研究代表者**

高羽　洋充（Takaba, Hiromitsu）

工学院大学・公私立大学の部局等・教授

研究者番号：８０３０２７６９

**交付決定額（研究期間全体）：（直接経費）**　　3,800,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、リチウム空気電池の開発を目的として、ミクロ/メソ/マクロのシミュレーション手法を融合させたマルチスケール計算化学プログラム群を開発することで、リチウム空気電池の実用化研究をトータルに支援できる理論的設計基盤の構築を行った。カソード極の過電圧を考慮して電流―電圧曲線を求めるシミュレータの開発、自由ポテンシャル変化から充電電圧を理論的な見積もり、リサイクル特性を微細構造の変化にもとづいて評価できるプログラム、を開発した。また、溶媒和イオン液体のシミュレーションも実施し、電解質が電池性能に及ぼす影響を定量的に明らかにした。

研究成果の概要（英文）：Modeling of Li-air battery were carried out to evaluate battery performance theoretically based on the atomistic information. Concerning Li-air battery, design of cathode structure is crucial to determine the battery performance. To model the cathode structure of porous carbon, we investigated a deposition mechanism of discharged product of Li2O2 by first principles molecular dynamics. Based on the information regarding molecular dynamics we constructed a numerical model to represent the polarization curve of L-air battery, which successfully describes the experimental observations. We also applied first principles molecular dynamics to calculating a free energy change needed for charging process to study the relationship to the porous structure and battery performance. Similar multi-scale modeling techniques are applied to polymer electrolyte in Li-air battery and revealed its effect on battery performance.

研究分野：計算化学

キーワード：金属空気電池　分極曲線　マルチスケールシミュレーション　第一原理計算　リチウム　電極　劣化

## １．研究開始当初の背景

電気自動車などの普及には二次電池システムのエネルギー密度の飛躍的な増加が必要不可欠であり、リチウムイオン電池に代わる新しい電池系の実用化が期待されている。特にリチウム空気電池は容量が大きく有望視されている。しかしながらリチウム空気電池の開発においては、従来の試行錯誤的な実験手法のみでは困難が予想されている。つまり、ブレークスルーを実現するためには新規な研究手法を確立が必要不可欠である。しかしながら、我が国では電材材料に関する実験研究は秀でているがモデリングに関する研究は少なかった。一方、海外では性能評価シミュレーション、量子計算による材料評価など、数値シミュレーションによる電池系の基礎研究が盛んであった。

## ２．研究の目的

本研究では、リチウム空気電池の開発を目的として、ミクロ/メソ/マクロのシミュレーション手法を融合させたマルチスケール計算化学プログラム群を開発することで、リチウム空気電池の実用化研究をトータルに支援できる理論的設計基盤の構築と応用展開を行なう。

## ３．研究の方法

本研究では、リチウム空気電池の理論設計の研究基盤を構築することを目的として、複数の計算化学にもとづく数値シミュレーションプログラムを開発し、さらに実測データとの比較による実証を行うところまでを行う。

カソード極への放電生成物の析出過程のシミュレーション方法として、第一原理分子動力学法(FPMD)を用いた。三次元周期境界条件を用いた密度汎関数法(DFT)、局所密度近似(LDA、PBE)、を用い、基底関数には DND を選択した。ダイナミクスの条件としては１気圧 300 K で計算した。また、使用したモデルではカーボン表面に $Li_2O_2$ 結晶を配置して計算を行った。

電解質の物性解析では古典分子動力学(MD)法を用いた。電解質のモデルには[Li(triethylene glycol dimethyl ether (G3))][ bis(trifluoro methyl sulfonyl) amide (TFSA)]を用い平均二乗変位から算出した $Li^+$ の拡散係数求めた。同様に acceptance ratio 法を用い放電析出物の電解質中への溶解エネルギーも算出した。Li 酸化物の析出解析では FPMD 計算を用い、原子レベルでの放電析出物の析出ダイナミクスを解明した。また、カーボン表面への析出後の挙動についても解析した。

また、FPMD および MD より得た結果を基にバトラーボルマー式の構造因子を定式化し、その影響を考慮した過電圧と電流密度を求めることで、析出形態とその放電容量への影響を解析した。

## ４．研究成果

本研究で提案する電池設計のフローを図 1 に示した。まず、FPMD 計算を用いて放電生成物の析出過程を再現しカソード極で起こる現象を解析した。また、FPMD 法で $Li^+$ と $O_2$ の反応ポテンシャルを解析した。求められたポテンシャルエネルギーを基に自由エネルギー線図を作成した。作成した自由エネルギー線図に放電生成物の電解質への影響を考慮することで電解質の存在下での放電容曲線を求めた。

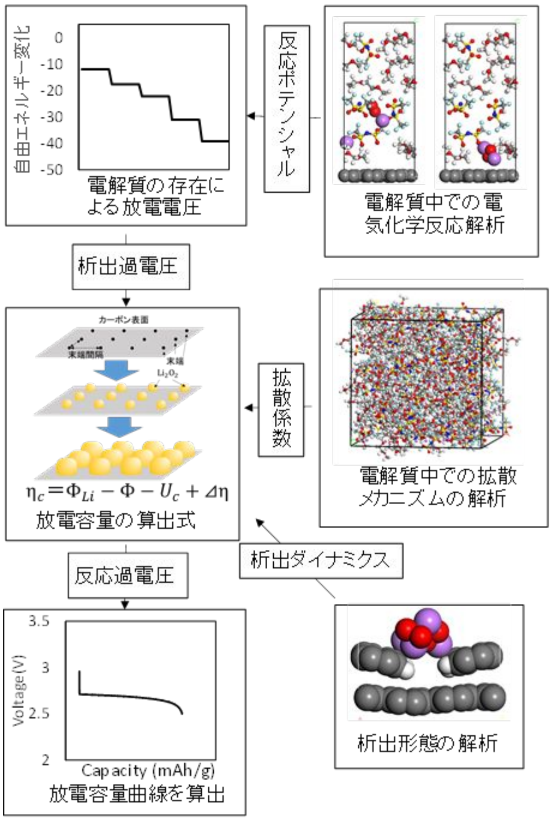


図 1　本研究による電池設計フロー

放電生成物の析出過程について説明する。カーボンのモデルとしてグラフェン用い $Li_2O_2$ 結晶を 2 つクラスター状に配置しシミュレーションを行った。図 2(a)に示されるように、カーボン表面に析出した $Li_2O_2$ はカーボン表面を拡散し、析出してから 500 fs 付近で一つの $Li_2O_2$ に凝集することが明らかとなった。また、カーボン表面に膜状に析出して完全に覆っている時のモデルも同様に作成して計算を行ったところ、4000 fs 後にはカーボンを覆い、表面の露出は見られなかった。以上の結果より、析出した $Li_2O_2$ はある程度の厚みまでクラスター状に析出するが、析出が進むと膜状になりカーボン表面を覆ってしまうことが明らかとなった。また、実際のカーボンには末端が存在することから、次にカーボン表面に末端が存在するときのモデルを作成し、同様の計算を行ったところ、$Li_2O_2$ はカーボン表面を拡散し、カーボンの

末端近傍で拡散が止った（図 2(b)）。以上の結果より析出した $Li_2O_2$ はクラスター状にカーボン表面を拡散し、カーボンの末端近傍に滞在する。さらに末端を中心に析出が進みしばらくするとカーボン表面を完全に覆うということが明らかとなった。

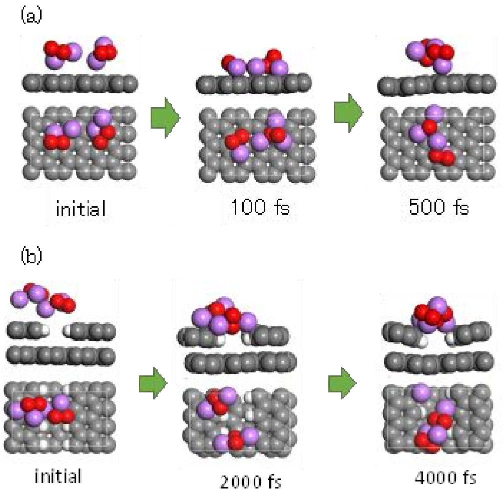


図 2　$Li_2O_2$ 析出過程の FPMD 計算結果

電位が印加されている状態での $Li_2O_2$ の析出形態を FPMD 計算を用いて解析した。系の電荷を+4 から 0 へ変化させることで放電時の電子の移動を再現した。この時系の電荷+4 は電池の充電状態を表し、電荷 0 は放電されている状態を表す。図 3 に示したように真空中に 4 個の $Li^+$ と $O_2$ を 2 分子配置した状態からシミュレーションを実施した。電荷+4 においては $Li^+$ と $O_2$ は結合することなく拡散していた。しかし，電荷が+4 へ近づくにつれ、$Li_2O_2$ の生成が確認できた．この時の $Li_2O_2$ の生成は、$Li_2O_2$ 内の $O_2$ 分子の結合距離および原子電荷の変化からも確認できた。

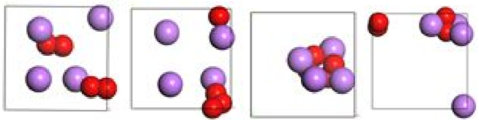

図 3 電位を加えたときの FPMD 計算の結果。左から、系の電荷が 0, +4, +2, 0 の場合

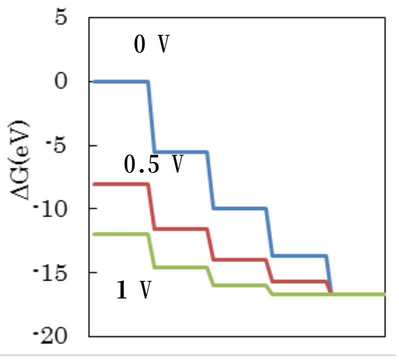


図 4 電圧を考慮した自由エネルギー線図

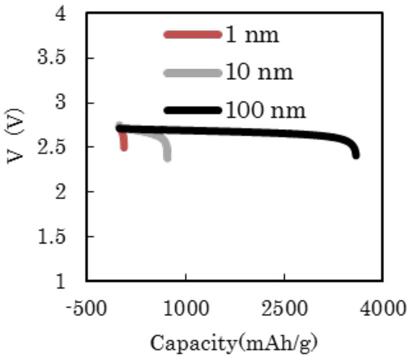


図 5　モデルの末端間隔距離（1 nm ~ 100 nm）と放電容量の関係

電位を考慮した FPMD 計算の結果から自由エネルギー線図を作成した。図 3 のモデルに、さらに正極カーボンとの相互作用を加えて得られた自由エネルギー線図を図 4 に示した。この図に示されているように、0 から 1V における検討された電位においてポテンシャルは右にダウンヒルとなっている。これは、ここで考慮した電気化学反応に基づく放電がエネルギー的に安定に進行することを示唆している。また、MD 法を用いてリチウムイオンの電解質への溶解エネルギーを計算し、放電時の自由エネルギー線図への影響を定量的に評価したところ、それほど大きな寄与がないことが明らかとなった。

この FPMD 計算より得た結果を基に放電容量を算出した。算出に当たってはカーボン表面に等間隔にカーボン積層末端（カーボンの欠陥部位含む）が存在していると仮定し、析出モデルを構造因子として組み込んだバトラーボルマー式を用いて算出した。得られた放電容量曲線を図 5 に示した。この図に示されるように、放電容量は末端間隔に依存して、その間隔が長くなるほど放電容量は増加することが明らかになった。また得られた電池容量は既報の実測データとよく一致していた。これは末端を中心に析出物が析出するため末端間隔距離が長いとカーボン表面を覆い難くなるためである。つまり、$Li_2O_2$ の析出が局所的にかつ広く多点で分散して起こるような正極材料を用いることで放電容量を飛躍的に増加できることが明らかとなった。

本研究で開発したアプローチは原子レベルでのシミュレーションからのボトムアップであるため、様々な材料について仮想的に電池性能を予測することが可能である。今後、部材レベルでのリチウムイオン電池の理論設計に活用されていくことが期待される。

## 5．主な発表論文等

（研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線）

〔雑誌論文〕（計 1 件）

① Wataru Yamamoto, Md. Khorshed Alam, Hiromitsu Takaba,“Dynamics of Deposited $Li_2O_2$ on Cathode Surface in Li-$O_2$ Battery by First-Principles Calculation”, ECS Transactions, 61(13) (2014) 55-61.

〔学会発表〕（計 22 件）

① 山本 航、高羽 洋充、リチウム空気電池材料の理論設計に関するシミュレーション研究、化学工学会第 81 年会、2016 年 3 月 15 日、関西大学

② 添野 壮大、高羽 洋充、リチウム空気電池における充電反応過程のモデリング、化学工学会第 81 年会、2016 年 3 月 14 日、関西大学

③ 高羽洋充、リチウム空気電池の最適化のためのシミュレーション、有機エレクトロニクス研究会(OME)(招待講演)、2015 年 12 月 10 日、東京

④ Wataru Yamamoto, Hiromitsu Takaba、Modeling of $Li_2O_2$ Deposition on Carbon Surface with Consideration of Solvation Effect of Triglyme, MRS Fall Meeting 2015(国際学会), 2015 年 12 月 3 日, Boston, USA

⑤ 藤波 大輔、山本 智、高羽 洋充、リチウムイオン電池負極炭素材料のミクロ・メソ構造解析シミュレーション、第 42 回炭素材料学会年会、2015 年 12 月 2 日、関西大学

⑥ 山本 航、高羽 洋充、電解質の溶媒和効果も考慮した Li 空気電池カソードにおける放電析出過程のモデリング、第 56 回電池討論会、2015 年 11 月 13 日、愛知県産業労働センター

⑦ Hiromitsu Takaba, Wataru Yamamoto, Multi-Scale Modeling of Lithium-Air Batteries、The 14th International Symposium on Advanced Technology (ISAT-14), 2015 年 11 月 2 日, Tokyo

⑧ 山本 航、高羽 洋充、分子動力学法による[Li(G3)][TFSA]の構造解析シミュレーション、第 6 回イオン液体討論会、2015 年 10 月 26 日、同志社大学

⑨ 添野 壮大、礒 昇二郎、高羽 洋充、リチウム空気電池における放電生成物分解に関する計算化学的研究、第 5 回 CSJ 化学フェスタ、2015 年 10 月 15 日、タワーホール船堀

⑩山本 航、齋藤 守弘、高羽 洋充、電解質の溶媒和効果も考慮した $Li_2O_2$ 析出挙動のモデリング、電気化学秋季大会、2015 年 9 月 11 日、埼玉工業大学

⑪ Wataru Yamamoto, Hiromitsu Takaba, Analytical Study of Polarization Curve of Li-Air Battery based on Novel Products Deposition Model Suggested by First-principles Molecular Dynamics Simulations、17th Topical Meeting of the International Society of Electrochemistry, 2015 年 6 月 1 日, Saint Malo, France

⑫ 山本 航、高羽 洋充、第一原理分子動力学法を用いたリチウム空気電池における酸化物の析出形態の解析、日本セラミックス協会 2015 年会、2015 年 3 月 18 日、岡山大学津島キャンパス

⑬ 山本 航、高羽 洋充、リチウム空気電池の空気極における $Li_2O_2$ 生成反応の第一原理分子動力学シミュレーション、電気化学会第 82 回大会、2015 年 3 月 17 日、横浜国立大学

⑭ 山本 航、高羽 洋充、リチウム空気電池におけるカソード反応物析出挙動の第一原理分子動力学シミュレーション、第 55 回電池討論会、2014 年 11 月 19 日、国立京都国際会館

⑮ 礒 昇二郎、山本 航、齋藤 守弘、高羽 洋充、リチウム空気電池における放電生成物分解過程の計算化学的研究、第 55 回電池討論会、2014 年 11 月 19 日、国立京都国際会館

⑯ Wataru Yamamoto, Hiromitsu Takaba, Md Khorshed Alam, First-Principles Calculations of Discharge Precipitates in Li-air Battery Cathode, The 21st International SPACC Symposium, 2014 年 11 月 2 日, Tokyo

⑰ 山本 航、高羽 洋充、リチウム空気電池の空気極のカーボン表面への $Li_2O_2$ 析出過程のモデル化、2014 電気化学秋季大会、2014 年 9 月 28 日、北海道大学

⑱ 高羽 洋充、Multi-Scale Modeling of Lithium-Air Batteries, Collaborative Conference on Materials Research(招待講演)、2014 年 6 月 24 日, Incheon, South Korea

⑲ Wataru Yamamoto, Md.Khorsed Alam, Hiromitsu Takaba、Dynamics of Deposited Li2O2 Clusters on Cathode Surface in Li-$O_2$ Battery Investigated By First-Principles Molecular Dynamics, The 225th Electrochemical Society(225th ECS Meeting), 2014 年 5 月 14 日, The 225th Electrochemical Society

⑳ 山本 航、高羽 洋充、リチウム空気電池

カソードにおける $Li_2O_2$ の拡散に関する第一原理分子動力学計算、化学工学会第 79 年会、2014 年 3 月 19 日、岐阜大学

㉑ 山本 航、高羽 洋充、リチウム空気電池における反応生成物の析出過程の第一原理分子動力学法計算、日本コンピュータ化学会 2013 秋季年会、2013 年 10 月 19 日、九州大学

㉒ 山本 航、高羽 洋充、リチウム空気電池におけるカソード電極反応と電池性能に関する計算化学的研究、2013 年電気化学秋季大会、2013 年 9 月 28 日、東京工業大学

〔図書〕（計 1 件）
① 高羽 洋充、山本 航、他、情報技術協会、次世代蓄電池の【最新】材料技術と性能評価、2013.

〔産業財産権〕
○出願状況（計　0 件）

○取得状況（計　0 件）

〔その他〕
ホームページ等
http://www.ns.kogakuin.ac.jp/~bt13452/

６．研究組織
(1)研究代表者
　高羽　洋充（TAKABA, Hiromitsu）
　工学院大学・先進工学部・教授
　研究者番号：80302769

(2)研究分担者
　　なし

(3)連携研究者
　なし

(4)研究協力者
　山本　航（YAMAMOTO, Wataru）