

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 10 月 21 日現在

機関番号：13903

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2015

課題番号：25820355

研究課題名(和文) 第一原理in-situ XAS計算によるLiイオン電池正極界面の化学反応の解明

研究課題名(英文) First-principles in-situ XAS simulation of chemical reaction for cathode-electrolyte interfacial reactions in Li-ion battery

研究代表者

田村 友幸 (Tamura, Tomoyuki)

名古屋工業大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：90415711

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)：電解質分子とLiCoO<sub>2</sub>正極-電解液界面における第一原理分子動力学シミュレーションを実行し、充放電前の液浸時にすでに電極界面での化学反応が起きていることを示唆する結果を得た。さらに、各原子のXANESスペクトル変化をシミュレーションし、実験結果との比較検討を行った結果、実験と同様のCo-K端スペクトル変化の傾向が確認されたが、その起源は、それまで定説とされていた「表面Coの還元反応」ではなく「Coの価数変化を伴わないEC分子との反応に伴う局所構造変化」である可能性が高いことが明らかになった。

研究成果の概要(英文)：We performed a first-principles molecular dynamics (FPMD) simulation of the interfacial reaction between a LiCoO<sub>2</sub> electrode and a liquid ethylene-carbonate (EC) electrolyte. For configurations during the FPMD, we also performed first-principles Co K-edge XANES simulations, which can properly reproduce the bulk and surface spectra of LiCoO<sub>2</sub>. The surface Co ions having the bond with an oxygen atom in the molecule showed remarkable changes in the K-edge spectra, which are similar to those of the in situ observation under electrolyte soaking. Thus the local environmental changes of surface Co ions due to the reaction with an EC molecule can possibly lead to the experimental spectrum changes.

研究分野：計算材料科学

キーワード：Liイオン電池 第一原理計算 界面構造

### 1. 研究開始当初の背景

現在、Li イオン電池は様々な電子機器に用いられているが、使用期間の長い用途では寿命特性の向上が強く求められている。電池の劣化の大きな要因の一つとして、Li イオンが電極-電解質界面を通る際の反応障壁の存在が知られており、反応障壁を下げるのが重要となっている。そのため、充放電時の電気化学反応機構の解明に向けて、大型放射光施設 SPring-8 などを用いた *in-situ* X 線吸収スペクトル (XAS) 計測や高分解能電子顕微鏡を用いた *in-situ* TEM 観察など、実際の電気化学測定中のその場観察技術が進歩している。最近では、全反射 X 線吸収分光法 (TRF-XAS) を用いて表面層の情報も取得が可能になり、その結果、LiCoO<sub>2</sub> 電極を電解液に浸漬した際に、電解液に接した電極最表面でコバルト種が還元され、その後の充放電時の円滑な電極反応の妨げに繋がることが報告された (高松ら, 2012)。しかし、理論的な裏付けが乏しいため、スペクトル解釈の正当性が疑わしく、反応機構の詳細は明らかではなかった。

### 2. 研究の目的

正極活物質 LiCoO<sub>2</sub> と有機溶媒 EC (エチレンカーボネイト) 分子の界面について、第一原理計算に基づく分子動力学シミュレーションおよび XANES シミュレーションから、構造変化とスペクトル変化との相関を明らかにし、実験結果との相補的な解釈により、界面近傍での化学反応を解明することを目的とした。

### 3. 研究の方法

電子状態計算には平面波基底 PAW 法に基づく第一原理コード QMAS を用いた。交換相関相互作用には GGA+*U* を導入の上、スピン分極を考慮した計算を行った。Co-3*d* 軌道に対して  $U_{\text{eff}} = 5 \text{ eV}$  を用いた。第一原理分子動力学シミュレーションは NVT アンサンブルで実行し、1step=1.2fs とした。50steps 毎に速度スケールング法で温度制御を行った。

第一原理 XAS シミュレーションは QMAS の出力を用いて自作プログラムを用いて行った。内殻電子が非占有バンドに遷移した際、内殻軌道には電子の空孔が形成されるため、固定した原子配置について内殻空孔を導入した励起状態バンド計算を行い、Edge Threshold Energy (ETE) は基底状態と励起状態の全エネルギー差から求めた。

### 4. 研究成果

#### (i) 正極-電解液界面の MD シミュレーション

層状岩塩構造の完全結晶 LiCoO<sub>2</sub> の理論格子定数は  $a=b=2.816$ ,  $c=14.190 \text{ \AA}$  となり、実験値とよく合致している。その格子定数のもとで、清浄な LiCoO<sub>2</sub> (110) 表面モデルを作成し、安定電子状態を求めたところ、表面第 1 層だけが大きく変化した (図 1)。完全結晶中の Co と同様に Co<sup>3+</sup> ではあるが、スピン状態が  $S=0$  から  $S=2$  に変化した、

表面では磁気モーメントが発生することがわかった。これらは過去の第一原理計算結果と合致する。

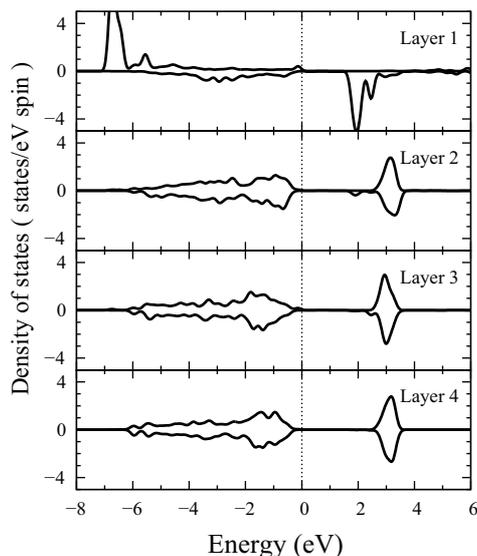


図 1 LiCoO<sub>2</sub> 表面モデルでの各層における Co *d* 軌道の状態密度。

次に、EC 分子 10 個からなる電解液モデルを 500K での MD シミュレーションで作成した後、LiCoO<sub>2</sub> (110) 表面モデルに結合し、電極-電解液界面モデル (LiCoO<sub>2</sub>:128 原子, EC:100 原子) を作成した。

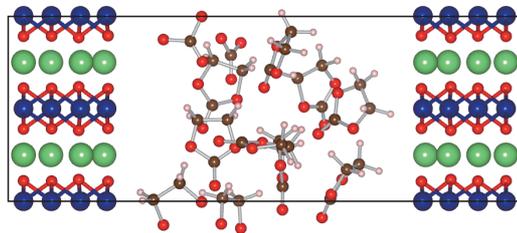


図 2 LiCoO<sub>2</sub> 正極-EC 電解液の界面モデル。

この界面モデルを用いて 600 K での第一原理分子動力学シミュレーションを 3ps 実行したところ、EC 分子の O<sub>1</sub> 原子が正極表面上 Co 原子と結合 (図 3 の 0.71ps) した後、以下の反応が観察された。

- (1) 表面 Co の磁性等が変化するなど、表面電子状態が広範囲にわたって変化する。
- (2) EC 分子の C<sub>c</sub> イオンが表面 O と結合する。
- (3) ほぼ同時に EC 分子の別の O<sub>2</sub> が別の表面 Co 原子と結合する。
- (4) それに伴って EC 分子の鎖状構造が開裂する。
- (5) 表面 Li が電解質側へ離脱する。

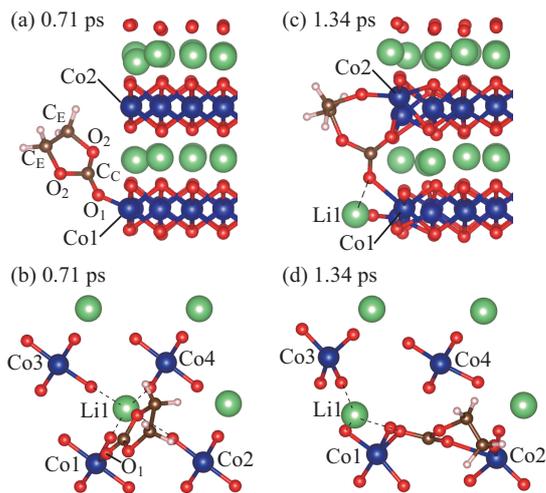


図3 LiCoO<sub>2</sub> 正極-EC 電解液の界面における化学反応のスナップショット(0.71ps 後と1.34ps 後).

EC 分子において O<sub>1</sub> 分子が最も負に帯電しており、表面 Co<sup>3+</sup>とのクーロン引力により表面上に吸着しやすい。EC 分子が LiCoO<sub>2</sub> 表面に吸着した 0.71ps における電子の増減を図 4 に示す。

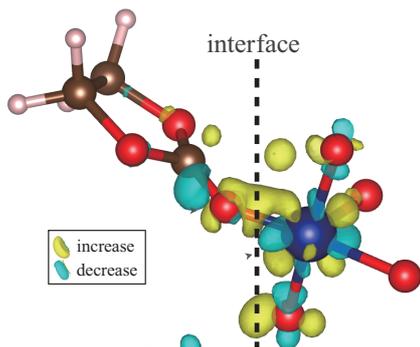


図4 0.71ps での差電荷密度解析. 黄色は電子が増加した領域, 水色は減少した領域を表す.

新たな Co-O 結合の生成に伴い, e<sub>g</sub> 電子が減少し t<sub>2g</sub> 電子が増加する. その結果, 隣接 O との結合方向の電子が減少し, O の表面垂直方向の電子が増加する. これが EC 分子中の C<sub>c</sub> との反応を促進すると考えられる.

以上の結果から, EC 分子の O 原子が表面 Co に吸着した後, 連鎖的に他の原子も吸着することで, EC 分子の鎖状構造が開裂することが明らかになった.

#### (ii) 正極-電解液界面の XAS シミュレーション

MD シミュレーションで得られた化学反応時の各原子の Co-K 端 XAS スペクトル変化をシミュレーションした. これは実験の *in-situ* XAS 観察に相当する.

界面モデルのシミュレーションに先立ち, まず完全結晶 LiCoO<sub>2</sub> のスペクトルを計算し, 実験結果とよく合致することを確認した. LiCoO<sub>2</sub> の結晶構造から方位依存性が予想されるので成分分

解すると, 最も高いピーク C は層間 Li-Co 相互作用, 二番目に高いピーク D は層内 Co-Co 相互作用に起因することが明らかになった.

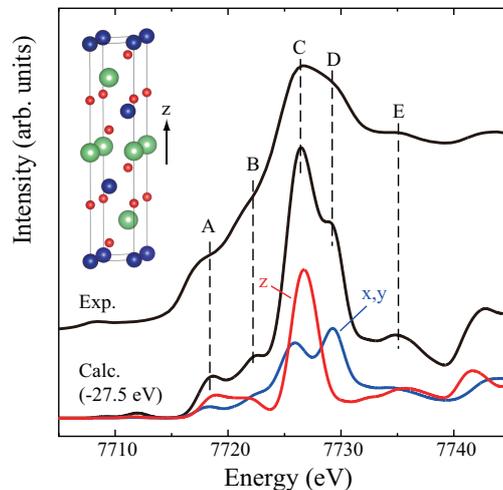


図5 完全結晶 LiCoO<sub>2</sub> の Co K 端 XANES.

以上の予備検討の後, 反応時のスペクトル変化をシミュレーションすると, EC 分子の O 原子が吸着した 0.71ps では平均スペクトルは殆ど変化しないが(図 6(a)), EC 分子の開裂などの構造変化後の 1.34ps では最も高いピーク C の強度が弱くなり, ショルダー B が低エネルギー側にシフトする等, 大きく変化している(図 6(b)). これらの変化は実験観測の傾向と合致している.

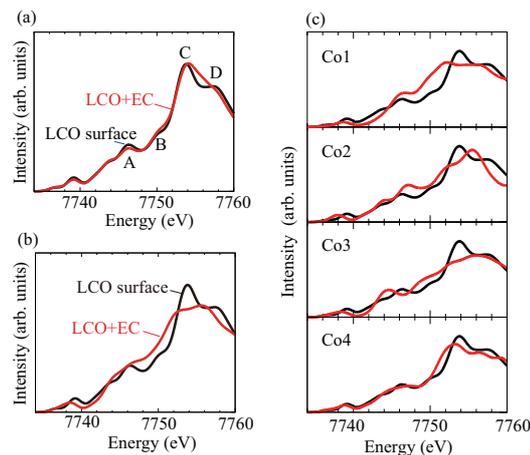


図6 0.71ps(a)と1.34ps(b,c)における表面 Co の Co K 端 XANES.

1.34ps における各 Co 原子の XANES では, EC 分子の O 原子が吸着した Co1 だけでなく他の Co もスペクトル形状が変化している. Co1 は配位数 4 から 5 に変化するが価数は Co<sup>3+</sup> のままである. Co1 以外の Co は O との配位数の変化な

どは見られないが、Li 離脱が確認できる。つまり、実験で提案されたような  $\text{Co}^{2+}$  は形成されていないにもかかわらず、Co K 端スペクトルは実験結果の傾向とよく合致している。以上から、少なくともこれまで定説とされていた「表面 Co の還元反応」が起こらなくても結合長の変化や Li 離脱のような「Co の価数変化を伴わない局所環境の変化」でも実験で見られるようなスペクトル変化が起こりうるといえる。

以上の研究により得られた主な成果は以下のとおりである。

- (1) 電解液と正極の界面での化学反応を実際に第一原理分子動力学シミュレーションで初めて検討した。その結果、EC と強く反応し、EC 中の酸素と Co が結合することが示された。しかし、実験で提案されている  $\text{Co}^{2+}$  は形成されていない。
- (2) EC の酸素と結合した Co の XANES は実験観察結果とよく合致する。
- (3) 以上から、少なくとも  $\text{Co}^{3+}$  から  $\text{Co}^{2+}$  への還元反応がなくても、反応による界面の Co 原子の局所環境変化でも、実験で観察されるスペクトル変化を説明することができる。
- (4) 実験スペクトルが高分解能で取得できるようになってきているが、その解釈は容易ではなく、理論計算との相補的な解釈が有効である。

## 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) S. Tanaka, M. Kitta, T. Tamura, Y. Maeda, T. Akita and M. Kohyama, "Atomic and electronic structures of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12} / \text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  (001) interfaces by first-principles calculations", *J. Mater. Sci.* 49, 4032-4037 (2014). 査読有, DOI: 10.1007/s10853-014-8102-x

[学会発表] (計 19 件)

- (1) T. Tamura, "Materials analysis and design of Li-ion battery with first-principles calculations", SHH2016 (Symposium of Hierarchy and Holism in Natural Sciences), 国立天文台三鷹キャンパス, 東京, (2016.02.06).
- (2) T. Tamura, "First-principles in-situ XAS simulation of chemical reaction at cathode - electrolyte interface in Li-ion batteries", Pacificchem 2015 (The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2015), (2015.12.19).
- (3) 田村友幸, 荒川竜一, 烏山昌幸, 小林亮, 尾形修司, "情報科学を利用した金属粒界の物性予測", 日本物理学会 第 71 回年次大会, 東北学院大学, (2016.03.22).
- (4) T. Tamura, R. Kobayashi, and S. Ogata, "First-principles in-situ XAS simulation of

chemical reaction at cathode-electrolyte interface in Li-ion batteries", 第 25 回日本 MRS 年次大会, 横浜, (2015.12.09).

- (5) R. Arakawa, T. Tamura, R. Kobayashi, and S. Ogata, "Combination of DFT calculation and data science to study grain-boundary properties", 第 25 回日本 MRS 年次大会, 横浜, (2015.12.08).

- (6) K. Ito, T. Tamura, R. Kobayashi and S. Ogata, "First-principles study of interfaces in all solid Li-ion battery", 第 25 回日本 MRS 年次大会, 横浜, (2015.12.08).

- (7) 田村友幸, 小林亮, 尾形修司, "Li イオン二次電池の正極-電解質界面の第一原理計算", 日本物理学会 2015 年秋季年次大会, 関西大学, (2015.09.16).

- (8) 伊藤匡平, 尾形修司, 田村友幸, 小林亮, "第一原理計算を用いた全固体 Li イオン電池の正極、電解質、緩衝材における界面研究", 日本物理学会 2015 年秋季年次大会, 関西大学, (2015.09.16).

- (9) A. Inayoshi, T. Tamura, R. Kobayashi, and S. Ogata, "First-principles study of microstructure of the Li-rich layered cathode/solid-state electrolytes interface", ACCMS-VO9 (The 9th General Meeting of Asian Consortium on Computational Materials Science - Virtual Organization), Okinawa (2014.12.20).

- (10) T. Tamura, R. Kobayashi, and S. Ogata, "First-principles study of transition-metal K-edge XANES for Li-rich solid-solution layered cathode material", ACCMS-VO9 (The 9th General Meeting of Asian Consortium on Computational Materials Science - Virtual Organization), Okinawa (2014.12.20).

- (11) T. Tamura, R. Kobayashi, and S. Ogata, "First-principles in-situ XAS simulation of chemical reaction at cathode-electrolyte interface in Li-ion batteries", ISEPD2015 (The 16th International Symposium on Eco-materials Processing and Design), Kathmandu, Nepal, (2015.01.13)

- (12) 伊藤匡平, 尾形修司, 田村友幸, 小林亮, "第一原理計算を用いた全固体 Li イオン電池の界面の研究", 日本物理学会 第 70 回年次大会, 早稲田大学, (2015.03.23)

- (13) 稲吉輝, 田村友幸, 小林亮, 尾形修司, "第一原理計算による全固体 Li イオン電池正極電解質界面の構造解析" 日本物理学会 第 70 回年次大会, 早稲田大学, (2015.03.22)

- (14) T. Tamura, R. Kobayashi, S. Ogata, and T. Ohwaki, "Transition Metal K-edge XANES for Li-rich Layered Cathode Material: A First-principles Study", (Materials Research Society) Fall Meeting, Boston, MA, (2013.12.02).

- (15) 田村友幸, "第一原理 XANES 計算で明らかにする正極材料中の局所構造", 化学電池材料研究会 第 33 回講演会, 東京理科大学, (2013.12.18).

(16) 田村友幸, "第一原理計算の基礎とリチウム電池関係の最近の成果", アドバンスド・バッテリー技術研究会 第143回定例研究会, 神奈川・日産アーク, (2013.11.12).

(17) 田村友幸, 小林亮, 尾形修司, 大脇創, "Li イオン二次電池固溶体正極材料の XANES の第一原理計算", 日本物理学会 秋季大会, 徳島大学, (2013.09.25).

(18) T. Tamura, R. Kobayashi, S. Ogata, T. Ohwaki, A. Ito, and K. Oshihara, "Transition Metal K-edge XANES for Li-rich Layered Cathode Material: First-principles Study", 8th Pacific Rim International Congress on Advanced Materials and Processing (PRICM-8), Waikoloa, Hawaii (2013.08.08).

(19) T. Tamura, R. Kobayashi, S. Ogata, T. Ohwaki, and A. Ito, "Transition metal K-edge XANES for Li-rich layered cathode material: first-principles study", 2013 (Materials Research Society) Spring Meeting, San Francisco, US (2013.04.03).

[その他]  
ホームページ等

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

田村 友幸 (TOMOYUKI TAMURA)  
名古屋工業大学・工学研究科・助教  
研究者番号: 90415711