

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 16 日現在

機関番号：12102

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26390060

研究課題名(和文) リチウムのグラファイトインターカレーションにおける固液界面反応の物理

研究課題名(英文) Fundamental Physics of Solid-Liquid Interface Reactions for Graphite intercalation of Lithium

研究代表者

河合 孝純 (KAWAI, Takazumi)

筑波大学・数理物質系・准教授

研究者番号：30455571

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)：リチウムイオン二次電池の負極グラファイトの表面構造はその蓄電容量や充放電速度に大きな影響を与えられ、と考えられる。本研究ではグラファイトのエッジを酸化終端することによって負に帯電し、溶媒和したリチウムをグラファイト電極表面にひき付けることが分かり、急速充放電に貢献することが分かった。また、酸素終端はリチウムイオンを強く吸着してしまう可能性があるが、その他のリチウムの拡散には大きく影響しないことが分かった。さらにリチウムイオンは炭素原子6個程度が引き抜かれた欠陥でも通り抜けることが分かり、小さな欠陥構造が層間のリチウムの拡散を高めることが分かった。

研究成果の概要(英文)：The atomic structure of graphite edges for Li ion battery anode is considered to affect the capacity and charge/discharge rate. In this study, we found that oxidized graphite edge is negatively charged and accumulate the positively charged solvated-lithium atom near the edge of graphite, which enhance the rapid charge/discharge. Although the negatively charged edges may trap a Li ion at the edge, the trapped structure do not affect the diffusion of other Li atoms. Furthermore, even small vacancy defects, which extract a 6 membered ring from graphite, can allow the Li ion to go through. The diffusion of Li from one layer to adjacent layers would enhance the diffusion of Li ion, and then, charge/discharge rate.

研究分野：炭素系高機能材料の構造安定性・電子状態に関する第一原理計算

キーワード：固液界面反応 リチウムイオン電池 グラファイトインターカレーション

1. 研究開始当初の背景

近年、持続可能な社会の実現のため、環境・エネルギー分野においてリチウムイオン二次電池をはじめとする二次電池の研究・開発が活発に推進されている。これはクリーンなエネルギーへの転換とエネルギーの効率利用を実現するスマートグリッドにおいて二次電池が必須のキーデバイスだからである。特にリチウムイオン二次電池はこれまでの二次電池と比較して寿命が長く容量密度も高いため携帯機器用蓄電池から大型化が進み、電気自動車や家庭用蓄電池などに応用され、市場も急速に拡大してきている。

この二次電池の研究・開発において現状の大きな課題は大型化、高容量化に相応した急速充電の技術とさらなる長寿命化である。現在実用化されている電気自動車では家庭用電源で満充電までに約8時間、急速充電で8割充電するまでに30分が必要である。さらに高容量化が進んで倍の容量を持つ二次電池ではさらに倍の充電時間が必要となる。また、高レートでの急速充電が繰り返されれば劣化も進み、寿命に対する影響も懸念される。長寿命化はトータルエネルギーコストの観点から真に持続可能な社会の構築には必須の要件である。

このような急速充電技術や長寿命化の課題を解決する上で、原子スケールでの電極・電解液界面の科学の理解に則った効率的でスピーディな材料探査が必要不可欠である。なぜなら電極・電解質の界面で起きている反応の原子スケールの機構を解明することで初めて新規材料・構造に真に必要なとされる特性を把握できるからである。例えば、多くの二次電池では電極・電解質界面に界面被膜構造 (Solid Electrolyte Interphase: SEI) が形成され、容量や長寿命化に大きな影響を与えるため、原子スケール構造や形成・成長機構やそれに伴う電極表面近傍におけるイオンの拡散メカニズムの理解が重要である。近年、実験観察技術の向上により燃料電池やリチウムイオン二次電池における電極表面反応や電解質中のイオンの形成、分子の吸着などが、原子スケールで議論され始めている [T. Kobayashi, et al., *Electrochim. Acta* 53(2008)5045]。しかしながら、反応に対する電極表面構造の効果やイオン伝導の経路、SEIの成長過程や劣化、破壊などの特性についてはまだほとんど分かっていない。結局、マクロなスケールでの経験的な機構の理解にとどまり界面における原子スケールの反応機構や劣化機構につなげられていないのが現状である。

2. 研究の目的

本研究では電極・電解液界面でのリチウムイオンの拡散に関する固液界面の電気化学を明らかにする。まず、現在一般的に利用されているグラファイトの負極に対して、構造を第一原理電子状態計算に基づいて明らかに

する [K. Tasaki, et al., *J. Electrochem. Soc.*, 156, (2009) A1019.]。グラファイトエッジの終端構造がリチウムイオンの拡散メカニズムに与える影響を解明する。実験的にグラファイトを酸化還元することで得られるポラスなグラフェン構造は充放電容量が大きいと考えられているが実際の構造やメカニズムは明らかではない。グラファイトのエッジ終端がリチウムイオンの拡散に与える影響を検討し、拡散を促進するような構造に関する知見の獲得を目指す。

3. 研究の方法

電極・電解質界面において、電解液中で溶媒和したリチウムイオンがグラファイトの層間に挿入されるときの拡散経路と拡散障壁を第一原理電子状態計算から明らかにする。まずは脱溶媒和からグラファイトインターカレーションまでの反応障壁にグラファイトのエッジの終端構造 (水素終端、酸素終端) が与える影響を検討する。また、電極電位を印加することによって電極表面の電解液分子の配向構造への影響も考慮した最適化を実施する。さらに、酸素終端によってリチウムがトラップされた場合に他のリチウムイオンの拡散に与える影響についても検討する。 s s

4. 研究成果

蓄電池の急速充放電性能や劣化に大きな影響を与えると考えられているグラファイト負極表面近傍での溶媒和脱離反応について、エチレンカーボネートに溶媒和した構造からグラファイト層間へのリチウム原子の拡散について第一原理電子状態計算を実施した。いくつかの構造モデルからリチウム原子が溶媒和したままグラファイトエッジ表面に近づき層間にインターカレートされる構造モデルを検討し、溶媒和した状態のリチウムの安定吸着構造と拡散障壁の計算を行った。

グラファイトのエッジ終端構造が水素終端の場合もしくは酸素終端の場合の構造を用いて安定吸着構造及び吸着エネルギーの比較を行った。結果から、酸素終端では水素終端に比べてリチウムの吸着エネルギーが大きく、それに伴って影響範囲も大きくなることが分かった。このことは酸素終端の方がより多くのリチウム原子をグラファイト近傍に確保できることを意味しており、溶媒和したリチウムの拡散が律速になりづらくなるため急速充放電に有効であることが分かった。

続いて、リチウムイオンが溶媒中でエチレンカーボネート (EC) に溶媒和した状態からグラファイトの層間に挿入されるまでの拡散障壁がグラファイトのエッジ終端構造によって受ける影響を検討した。酸素終端はグラファイト層間を広げる効果があるだけでなく、エッジを負に帯電させることで正に帯電

しているリチウムをひきつける効果があることが分かり、急速充放電におけるリチウムの拡散を低減できる可能性がある。拡散障壁は印加する電位によるが、充電時に相当する電位では水素終端したグラファイトでの拡散障壁はほとんどなく、酸素終端ではポテンシャルの溝が形成されるが、溶媒和した状態を基準とするとやはり、拡散障壁はほとんどないことが分かった。従って、グラファイトの酸素終端はリチウムイオン電池の急速充放電において有効な可能性が高いと考えられる。

また、リチウムをグラファイトエッジに吸着した状態でのリチウム原子の拡散障壁の計算を実施した。リチウム原子をエッジの終端酸素2原子あたり1個のリチウムを吸着させたところ、拡散するリチウム原子のポテンシャルは浅くなるが、拡散の障壁となるようなポテンシャルの増加は見られず、印加する電圧を制御することで拡散に対する影響はほとんどないことが分かった。

さらに、酸化グラファイトを還元した材料ではグラファイトの欠陥とリチウム原子の相互作用が拡散障壁や吸着エネルギーに影響を与え、容量や急速充放電性能が向上していると考えられるため、様々な欠陥とリチウム原子との相互作用を計算した。計算結果からリチウム原子は吸着によって電子をグラファイトに供与するため、欠陥から離れたところにリチウム原子が吸着する場合でも、最終的に電子が占有する電子状態のエネルギー準位によって吸着エネルギーが大きく変わることが分かった。このことは欠陥構造を制御することでリチウムの吸着エネルギーを制御できることを示しており、大容量化につながる成果と考えている。

一方、二層グラフェンでは、片方の層に格子欠陥があることによってバンドギャップが形成され伝導特性に影響があることが分かった。このような電子状態の変化はリチウム原子の吸蔵や拡散だけでなく負極の電気抵抗に影響し、放電電位などの特性に影響を与えると考えられる。

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 22 件)

Kento Shiota and Takazumi Kawai, "Li atom adsorption on graphene with various defects for large-capacity Li ion batteries: First-principles calculations", Japanese Journal of Applied Physics, 査読有, 56, 2017, 06GE11.

DOI: 10.7567/JJAP.56.06GE11

Ken Kishimoto and Susumu Okada, "Influence of the Defects on the

Electronic Structures of Bilayer Graphene", Surface Science, 査読有, 644, 2016, 18-23.

DOI: 10.1016/j.susc.2015.08.036

Ayaka Yamanaka and Susumu Okada, "Energetics and electronic structures of graphene nanoribbons under a lateral electric-field", Carbon, 査読有, 96, 2016, 351-361.

Ayaka Yamanaka and Susumu Okada, "Influence of electric field on electronic states of graphene nanoribbons under a FET structure", Japanese Journal of Applied Physics, 査読有, 55, 2016, 35101.

DOI: 10.7567/JJAP.55.035101

Kohei Narita and Susumu Okada, "Geometric and electronic structures of corannulene polymers: Ultra narrow graphene ribbons with corrugation and topological defects", Chemical Physics Letters, 査読有, 650, 2016, 76-81.

DOI: 10.1016/j.cpllett.2016.02.075

Ken Kishimoto and Susumu Okada, "Electron-state turning of bilayer graphene by defects", Japanese Journal of Applied Physics, 査読有, 55, 2016, 06GF06.

DOI: 10.7567/JJAP.55.06GF06

Remi Taira and Ayaka Yamanaka, and Susumu Okada, "Electronic structure modulation of graphene edges by chemical functionalization", Applied Physics Express, 査読有, 9, 2016, 115102.

DOI: 10.7567/APEX.9.115102

Kohei Narita and Susumu Okada, "Electronic structures of Decamethyl C60 under an Electric Field", Japanese Journal of Applied Physics, 査読有, 54, 2015, 06FF09.

10.7567/JJAP.54.06FF09

Shota Kigure and Susumu Okada, "Nano-Saturn: Theoretical Design of New C60 Inclusion Compounds", Japanese Journal of Applied Physics, 査読有, 54, 2015, 06FF01.

DOI:10.7567/JJAP.54.06FF01

Mina Maruyama and Susumu Okada, "Geometric and Electronic Structures of Polymerized C32 Fullerenes: Electronic Structure Turning by

Fullerene and Carbon Nanotube Filling”, Japanese Journal of Applied Physics, 査読有, 54, 2015, 06FF02.
DOI: 10.7567/JJAP.54.06FF02

U. Ishiyama, Nguyen Thanh Cuong, and Susumu Okada, “Threshold voltage variation for charge accumulation in carbon nanotube owing to monatomic defect arrangement”, Japanese Journal of Applied Physics, 査読有, 54, 2015, 06FF04.
DOI: 10.7567/JJAP.54.06FF04

Shota Kigure, Haruka Omachi, Hisanori Shinohara, and Susumu Okada, “Nano-Saturn: Energetics of the Inclusion Process of C60 into Cyclohexabiphenylene”, The Journal of Physical Chemistry C, 査読有, 119, 2015, 8931-8936.
DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b00449

Mina Maruyama, Nguyen Thanh Cuong, and Susumu Okada, “Geometric and electric structures of two-dimensional networks of fused C₃₆ fullerenes”, Journal of the Physical Society of Japan, 査読有, 84, 2015, 84706.
DOI: 10.7566/JPSJ.84.084706

Ken Kishimoto and Susumu Okada, “Influence of the Defects on the Electronic Structures of Bilayer Graphene”, Surface Science, 査読有, 644, 2016, 18-23.
DOI: 10.1016/j.susc.2015.08.036

Ayaka Yamanaka and Susumu Okada, “Energetics and electronic structures of graphene nanoribbons under a lateral electric field”, Carbon, 査読有, 96, 2016, 351-361.
DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b09882

Min Maruyama, Kyoko Nakada, and Susumu Okada, “Energetics and electronic structures of polymerized cyclobutadiene”, Japanese Journal of Applied Physics, 査読有, 53, 2014, 35103.
DOI: 10.7567/JJAP.53.035103

Lok Kumar Shrestha, Rekha Goswami Shrestha, Yusuke Yamauchi, Jonathan P. Hill, Toshiyuki Nishimura, Kun'ichi Miyazawa, Takazumi Kawai, Susumu Okada, Katunori Wakabayashi, and Katsuhiko Ariga, “Nanoporous Carbon Tubes from Fullerene Crystals as the Pi-Electron

Carbon Source”, Angewandte Chemie, 査読有, 54, 2015, 951-955.
DOI: 10.1002/anie.201508856

Mina Maruyama and Susumu Okada, “Two-dimensional sp² Carbon Networks of Fused Pentagons”, Japanese Journal of Applied Physics, 査読有, 53, 2014, 06JD02.
DOI: 10.7567/JJAP.53.06JD02

Ayaka Yamanaka and Susumu Okada, “Structural Dependence of Electronic Properties of Graphene Nanoribbons on an Electric Field”, Japanese Journal of Applied Physics, 査読有, 53, 2014, 06JD05.
DOI: 10.7567/JJAP.53.06JD05

Shota Kigure and Susumu Okada, “Energetics and Electronic Structures of C60 Included in [n]Cyclacene Molecules: Dynamical and Electronic Properties of C60”, Japanese Journal of Applied Physics, 査読有, 53, 2014, 06JD06.
DOI: 10.7567/JJAP.53.06JD06

21 Shota Kigure, Yoko Iizumi, Toshiya Okazaki, Susumu Okada, Electrochemical and Geometric Structures of Carbon Nanotubes Encapsulating Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Molecules, Journal of the Physical Society of Japan, 査読有, 83, 2014, 124709.
DOI: 10.7566/JPSJ.83.124709

22 Ayaka Yamanaka and Susumu Okada, “Electron injection into nearly free electron states of graphene nanoribbons under a lateral electric field”, Applied Physics Express, 査読有, 7, 2014, 125103.
DOI: 10.7567/APEX7.125103

[学会発表](計 9件)

Kento Shiota and Takazumi Kawai, “Li atom Adsorption on Graphene with Various Defects for Large-Capacity Li Ion Batteries: First-Principles Calculations”, 29th International Microprocesses and Nanotechnology Conference (国際学会), 2016/11/08-2016/11/11 (ANA Crowne Plaza Kyoto, Kyoto, Japan).

Takazumi Kawai, Susumu Okada, and Minoru Otani, “Diffusion of Li atom from a Solvated State to interlayer of

Graphite through Carbonylic Edge Termination for Fast Charge/Discharge of Li Ion Battery: First-Principles Calculations”, 29th International Microprocesses and Nanotechnology Conference (国際学会), 2016/11/08-2016/11/11 (ANA Crowne Plaza Kyoto, Kyoto, Japan.

Kento Shiota and Takazumi Kawai, “Adsorption Energy Shifts for Li Adatom on Graphene with Various Defect Structures: Ab Initio Calculations”, CNT25 (国際学会), 2016/11/15-2016/11/18, Tokyo Japan.

Takazumi Kawai, Susumu Okada and Minoru Otani, “Ab Initio Study on Li Intercalation with Edge Oxidized Graphite for Atomistic Understanding of Li Ion Battery”, CNT25(国際学会), 2016/11/15 - 2016/11/18, Tokyo Japan.

Takazumi Kawai, Susumu Okada, and Minoru Otani, “Li Intercalation from Solvated State to Graphite with Oxidized Edge of Li-Ion-Battery Anode: First-Principles Calculations”, International Conference on Solid State Devices & Materials (SSDM) (国際学会), 2016/9/26 - 2016/9/29, Tsukuba, Japan.

塩田健斗、河合孝純、リチウムイオン電池グラフェン負極における様々な欠陥とリチウム原子の相互作用に関する第一原理電子状態計算、日本物理学会、2017/3/17 - 2017/3/20、大阪大学 豊中キャンパス。

Takazumi Kawai and Susumu Okada, Minoru Otani, “First-Principles calculations for Diffusion Mechanism of Li atom”, SSDM2015 (国際学会), 2015/09/28 - 2015/09/30, Sapporo Convention Center, Sapporo, Hokkaido.

Takazumi Kawai, Susumu Okada, Minoru Otani, “First-Principles Calculations for Desolvation of Li(EC)₄ at the Graphite Edge with Hydrogen/Carbonylic Terminations”, MNC2015(国際学会), 2015/11/10 - 2015/11/13, Toyama International Conference Center, Toyama.

Takazumi Kawai and Susumu Okada, “Ab Initio Calculations for Li⁺ Solvation in Ethylene Carbonate near the

Graphite Edges with Hydrogen/Oxygen Terminations”, 2014 International Conference on Solid State Devices and Materials, 2014/9/8 - 2014/9/11, つくば国際会議場(つくば市)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

河合 孝純 (KAWAI, Takazumi)
筑波大学・数理物質科学研究科・准教授
研究者番号：30455571

(2) 研究分担者

岡田 晋 (OKADA, Susumu)
筑波大学・数理物質科学研究科・教授
研究者番号：70302388