

リチウムイオン電池開発のための 電解液のDFT-MD計算

DFT-MD simulations for development of Lithium ion battery

高度情報科学技術研究機構

金子 智昭

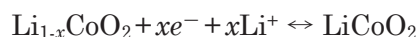
リチウムイオン電池の開発によってモバイルデバイスが普及するようになり、さらには将来的な電気自動車などへの応用も期待され、産学官の幅広い研究グループで精力的に研究が行われている。本稿では、物質・材料研究機構より業務委託として受注したリチウムイオン電池開発のための電解液の密度汎関数理論に基づく第一原理分子動力学シミュレーションの内容について紹介する。紹介する内容は、電解液のLi塩を高濃度化することによるLiイオンの配位構造や電子状態の変化、ゲルポリマーを含んだ電解液でのリチウムイオンやポリマー分子の構造についてのMDシミュレーションで、ともに実験結果の解析として行ったものである。

[イントロダクション]

近年のスマートフォンやノートPCなどモバイル・デバイスの普及はリチウム・イオン電池 (Lithium ion battery, LIB) の発展によるものが大きい。[1,2] この開発への貢献として、ジョン・グッドイナフ、スタンリー・ウィットティングム、吉野彰の3名に2019年のノーベル化学賞が贈られている。また、高エネルギー密度化や脱炭素に向けた電気自動車の発展への期待などにより、LIBのさらなる性能の向上に期待が高まっていて、精力的に研究がなされている。

図1にLIBの概略図を示す。負極はグラファイト、正極は層状のLiCoO₂からなり、その間は電解液で満たされている（電解液以外に、ポリエチレンやポリプロピレンなどからなる多孔質のフィルムが正極と負極が短絡するのを防ぐセパレータとして設置されている）。電解液はリチウム塩にヘキサフルオロリン酸リチウム (LiPF₆)、溶媒に炭酸エチレン (ethylene carbonate, EC)、炭酸プロピレン (propylene carbonate, PC)、炭酸ジメチル (dimethyl carbonate, DMC) といったカーボネート系の分子が用いられている。

放電（図の実線矢印）の反応では、グラファイトの層間にインターカレートされたリチウムイオンが電解液を通過して正極のコバルト酸リチウムの層間にインターカレートされると、回路に電子が流れる。LIBの負極と正極での充放電の反応は以下ようになる。



LIBでは理想的には電解液を極限まで減らすことができるため、他の2次電池と比べて高いエネルギー密度を達成できる。

LIBの性能の評価にクーロン効率 (CE) という指標がある。CEは放電時に供給される電荷量Q_dと充電時に蓄積される電荷量Q_cの比を%で表した値として定義される。LIBでは極めて100%に近いCEを達成しているために、モバイルデバイスを数年間にわたって使用することが出来る。

現在、LIBの電池性能の向上を図る研究も盛んに行われていて、その用途ごとの性能に合わせた研究が行われている。例えば、発火などの事故を減らすためにリン酸分子を溶媒に用いる研究などが行われている。軽量化を目的とすると、もっとも究極的な負極材料は

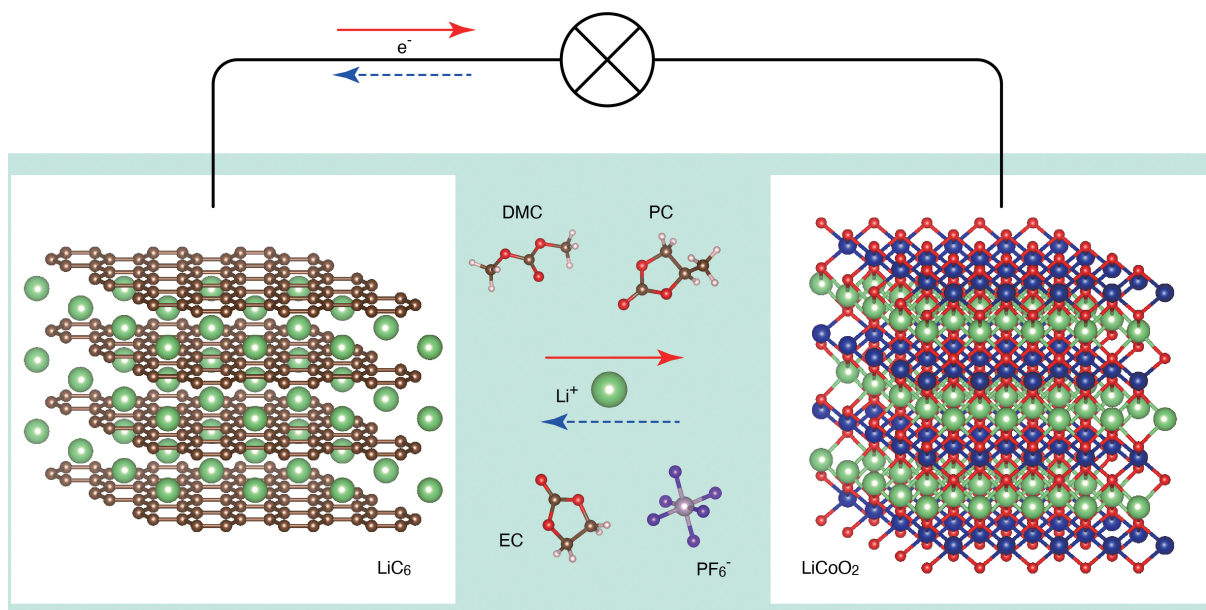


図1 リチウムイオン電池の概略図。負極はグラファイト、正極はコバルト酸リチウムやマンガン酸リチウムなどの遷移金属酸化物からなり、有機溶媒でリチウム塩を溶かした電解液で電氣的に離されている。放電（充電）でのリチウムイオンと電子の流れは実線（破線）矢印で示している。

金属リチウムとなる。負極をグラファイトからリチウム金属に置き換えると高容量化が期待できるため精力的に研究されているが、負極の反応性の高さとそれに起因するCEの低下などからまだ実用化に至っていない。

また、充電時には大きな電圧が印加されるため、正極での酸化・負極での還元反応により電解液が消費され容量の劣化を招く。しかし、その一方で、負極表面での電解液の分解により負極表面に安定な被膜が生成され、さらなる電解液の分解を抑制し充電・放電の動作が安定すると考えられている。この被膜はsolid-electrolyte-interphase (SEI) と呼ばれる [3]。この生成したSEI被膜が安定でない場合には充電・放電のサイクルにおいて更なる電解液の分解に繋がり、電池の容量の劣化が起きると考えられている。この電極表面での電解液の分子の分解反応はLIBの性能において極めて重要なものとなっている。

負極表面の被膜生成の反応を理解するために、実験的には、SEMやTEMでの観察などをはじめ、XPS、TOF-SIMS、GC-MSなど

の実験が行われ、生成物から反応を推定することが行われる。負極表面に炭酸リチウムが生成することがあるが、それはEC、PCなどの分子が還元される開環反応によるものと考えられている。負極の被膜の理解においては電解液の電子状態、特にLUMOの状態の理解が不可欠である。

また、電解液中でリチウムイオンは溶媒和されているが、電解液の構成や被膜の生成状況によっては溶媒和されたりリチウムイオンがグラファイトの層間にインターカレートする共挿入という現象が起こる。電解液中のリチウムイオンの配位については、ラマン散乱などの実験などにより溶媒和の定性的に調べられているが、より正確に理解するためにも計算科学的な手法によるリチウムイオンの様子を調べる事が求められている。

以上のように、LIBの研究開発において、電解液の電子状態やリチウムイオンの電解液中での配位構造などの計算科学的な手法による電解液のシミュレーションが非常に求められている。本稿では物質・材料研究機構から

の業務委託で行った、電解液の開発のために
行われた密度汎関数理論に基づく第一原理分
子動力学 (DFT-MD) の計算の結果を紹介
する。

[計算]

計算にはCP2Kコードを使用した [4]。
PBE 汎関数 [5] に Grimme による半経験的
な van der Waals 補正の D3 法 [6] を用いた。
GTH タイプのノルム保存擬ポテンシャル [7]
と、ガウシアン-平面波ハイブリッド基底で
局在基底は DZVP-MOLOPT-SR-GTH を使用
し、平面波基底のカットオフエネルギーは
400 Ry とした。計算セルのサイズは実験の
密度から見積もった。初期構造は Gaussian
で最適化した溶媒分子を packmol [8] で分

散させて、大まかに構造最適化した。DFT-
MD 計算は、Nosé-Hoover chain 熱浴 [9、
10、11] を用いた NVT アンサンブルで、ま
ず 450K で DFT-MD で平衡化を行なった後
に、300K で DFT-MD の計算を行なった。
計算には NIMS のスパコンを用いた。

[エーテル電解液の計算]

まずは、ジエトキシエタン (1, 2-
diethoxyethane, DEE) とリチウムビス
フルオロスルホニルアミド (lithium-bis
(fluorosulfonyl) amide, LiFSA) からなる電
解液の Li 塩濃度の依存の計算の結果を紹介す
る [12]。電解液の Li 塩濃度を高くした高濃
度電解液は負極表面での反応を抑制するた
めの有望な方法と考えられている。しかし、

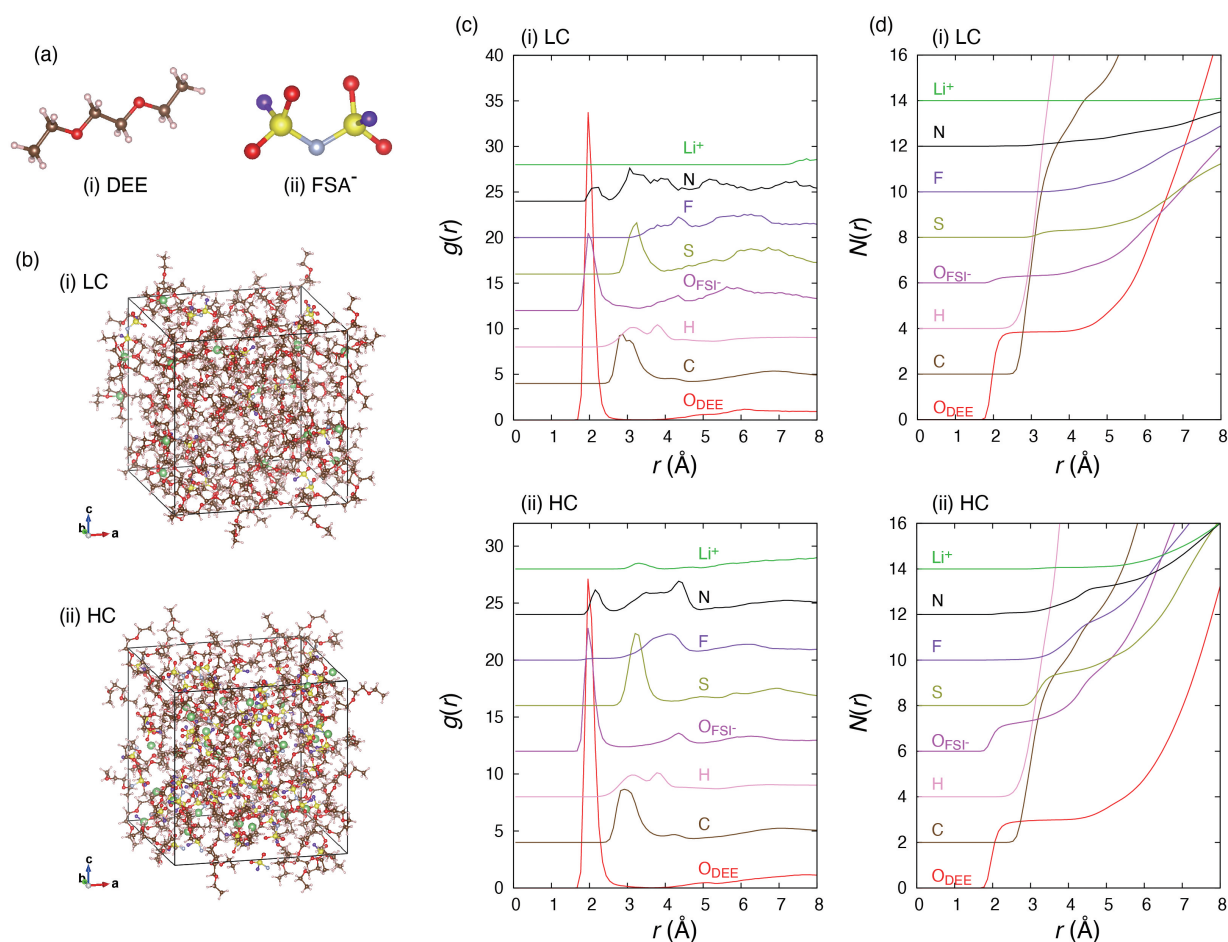


図2 (a) 分子構造、(i) DEE、(ii) FSA-アニオン。(b) MDのスナップショット。(i) 低濃度 (LC) と (ii) 高濃度 (HC)。(c) $g(r)$ の計算結果。(d) $N(r)$ の計算結果。

高濃度電解液がなぜ良いCEを示すのかよくわかっていない。ここで紹介する研究では、LiFSAとDEEからなる電解液をモデル電解液としてフェロセンを用いた電気化学的な測定から高濃度電解液の利点を明らかにする。これらエーテル系の溶媒はカーボネート系の溶媒に比べて還元分解されにくいという性質があるため、Li金属を不極として電池での研究に用いられることがある。DEEは末端がエチル基になっているため、実験でよく用いられる末端がメチル基のジメトキシエタン(1, 2-dimethoxyethane, DME)と比べかさ高く、溶液中での溶媒和の振る舞いが異なる。

計算には溶媒と塩の分子比が1:10の低濃度(low concentration, LC)と1:2の高濃度(high concentration, HC)の2通りの計算を行った。計算に用いた分子数、セルサイズなどの情報は表1にまとめた。ここでは450K、300Kのシミュレーションともに30psまでおこなった。

図1に液体の構造を示す。DFT-MD計算で得られた二対相関関数 $g(r)$ とその積分である積算配位数 $N(r)$ を示す。低濃度の電解液では、リチウムイオンはDEEの酸素に配位されて溶媒和されているが、一部のリチウムイオンにはアニオンも配位していることがわかる。DEEより配位の強いDMEではこのアニオンの配位はより抑えられていて、弱配位になっていることがわかる。一方、高濃度のLiFSA-DEE電解液ではFSA-アニオンの配位もリチウムイオンに1つぐらい配位していることがわかる。

LiFSA-DEE電解液の電子状態について考える。図3に得られた射影状態密度(PDOS)を示す。ここでは、DFT-MDの計算の最後の50psのトラジェクトリのうち1psおきの構造に対して電子状態計算を行い、溶媒分子、塩分子ごとに足し合わせたものをプロットしてある。低濃度の場合、HOMOがDEE、LUMOがFSA-アニオンからなってい

表1 LiFSA-DEE電解液のDFT-MDに用いた分子数、原子数とセルサイズ。セルサイズは実験値の密度から見積もった。

	LC, 1:10	HC, 1:2
density (g/cm ³)	0.92	1.17
Number of molecules (DEE/LiFSA)	77 (70/7)	99 (66/33)
Numer of atoms	1610	1782
Lx (Ang.)	25.860	22.068

ることがわかる。この時、もっとも低くなったLUMOは+2.5eV付近にある。一方の高濃度電解液も、HOMOとLUMOの構成は同じであるが、もっとも低くなった時のLUMOはおおよそ+2eVであり、低濃度の時と比べてLUMOが下がってきているのが見える。

このような塩濃度の変化による電子状態の変化はLiFSAとアセトニトリル(AN)溶媒の系で初めて研究された[13]。低濃度のLiFSA-AN電解液では溶媒であるANがLUMOとなるが、高濃度のLiFSA-AN電解液ではFSA-アニオンがLUMOとなることが示されている。これは、高濃度の電解液ではFSA-アニオンに複数のリチウムイオンが配位した結果、静電相互作用によりFSA-アニオンの準位が下がるためと考えられている。LiFSA-DEEの系ではDEEのLUMOが高すぎるために電解液全体としてのLUMOになるまで低下はしないが、同様の傾向を見ることができる。FSA-アニオンの分解が促進され、良いSEI被膜の形成に繋がり高いCEを示したと考えられる。

このLUMOレベルの変化が実験結果の解釈に用いられている。CEのLi塩濃度が増加するにつれて増加する傾向を示すが、CEのLi塩濃度依存をDEE溶媒、DME溶媒についてプロットすると、100%に近いいく濃度がDEEとDMEで異なっている。それに対し、フェロセン基準で測ったLi電極電位に対してプロットしたCEでは、DEE溶媒と

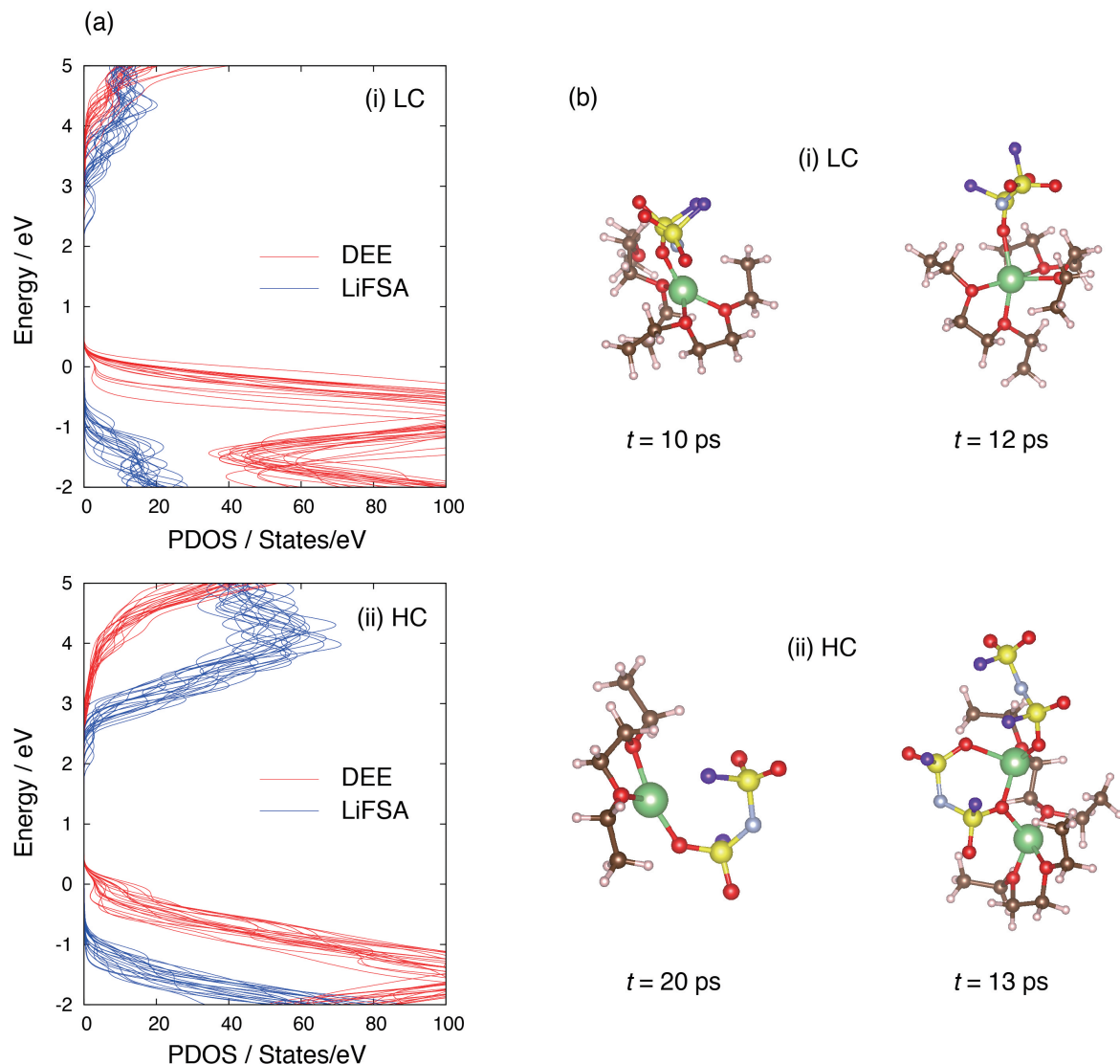


図3 (a) PDOSと (b) 典型的なLUMOとなるアニオンのスナップショット。

DME溶媒の曲線がほぼ重なる。これは、Li電極電位が支配的な因子であることを示唆している。このLi電極電位の濃度による変化の解釈にPDOSの結果が利用されている。

[ゲルポリマー電解液の計算]

次に、ゲルポリマー電解液の計算を紹介する [14]。ここで紹介する研究ではスルホラン (SL) を用いた電解液を poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene (PVDF-HFP) というゲルポリマーに浸潤させた電解液に関するシミュレーションである。電解液としてはSLを溶媒とした。SLを溶媒とする

電解液がリチウム金属負極を用いた電池において盛んに研究されている。特に、軽量化を計るために正極に分子状硫黄を用いたLi-S電池において中間生成物として発生してしまうポリスルフィドの溶解度が低いなどの利点がある。

実験では、PFDF-HFPゲルポリマーに分子比 $[\text{LiFSA}]:[\text{SL}]=1:3$ の電解液を浸潤させたゲルポリマー電解液を作成し、Li金属負極と $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 正極のセルににおいて非常に安定したサイクルを観測している。ゲルポリマーの中で電解液がどのように分布しているのかをDFT-MDにより調べた。

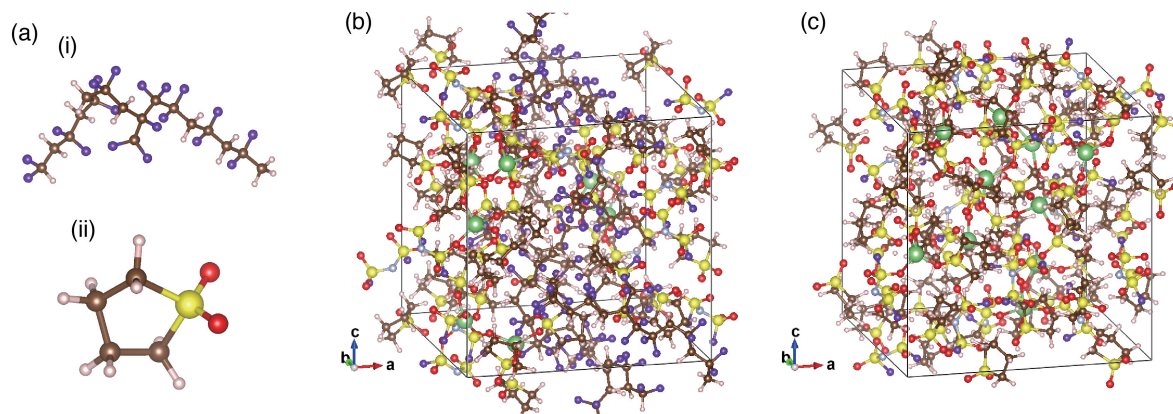


図4 (a) オリゴマーのモデル分子 (i) と (ii) スルホラン。 (b) ゲル電解液モデルのスナップショット。 (c) LiFSA-SL電解液のスナップショット。

ゲルポリマーを直接シミュレーションするのは大変に難しいので、ここでは vinylidene fluoride (VDH) と hexafluoropropylene (HFP) からなるオリゴマーを用いることにした。PVDF-HFP では VDF と HFP の割合が 88:12 となるので 7PVDF と HFP が重合したオリゴマーでモデル化した。オリゴマーの末端は水素で終端した。また、電解液とゲルポリマーの質量比が 7:3 程度と測られているので、LiFSA+3SL とオリゴマーの分子量がほぼ等しいことから 7LiFSA-21SL-3oligomer という組成のゲルポリマー電解液としてモデル化した。比較としてゲルポリマーを含まない LiFSA-SL 電解液の計算も行った。計算に用いた分子数、原子数、セルサイズなどの情報は表にまとめた。ここでは 450K、300K のシミュレーションともに 100ps までおこなった。

図5に液体の構造を示す。DFT-MD 計算で得られた二対相関関数 $g(r)$ とその積分である積算配位数 $N(r)$ を示す。リチウムイオンの配位はほとんど SL と FSA-アニオンにより配位されてオリゴマー分子とは直接配位してないことがわかる。同じ組成で初期の分子配置の異なるシミュレーションを他に 3 パターン計算を

行ったが、定性的な挙動は同じであった。また、比較対象としておこなった LiFSA-SL 電解液の $g(r)$ 、 $N(r)$ の計算結果と見比べると、定性的な振る舞いはほぼ同じになっていることが見て取れる。従って、ゲルポリマー電解液は微視的にはオリゴマー分子と LiFSA-SL 電解液はそれぞれ凝集する構造をとっていることがわかる。

高濃度電解液をリチウムイオンに対して弱配位であるフッ化エーテルなどにより希釈する電解液の実験がしばしば行われている。この電解液では、フッ化エーテルはリチウムイオンに配位しにくいので微視的には相分離したような構造をとっていて、局所高濃度電解液と呼ばれている。このゲルポリマー電解液も局所高濃度電解液のような構造をとっていることがわかる。相分離した構造であれば電解液中にイオン伝導のパスが保持されていると考えられるため、良い充放電特性に寄与し

表2 ゲルポリマー電解液の DFT-MD に用いた分子数、原子数とセルサイズ。セルサイズは実験値の密度から見積もった。

	gel-polymer electrolyte	LiFSA-SL
density (g/cm-3)	1.550	1.458
Number of molecules (SL/LiFSA/oligomer)	31 (21/7/3)	40 (30/10/0)
Numer of atoms	544	550
Lx (Ang.)	18.207	18.407

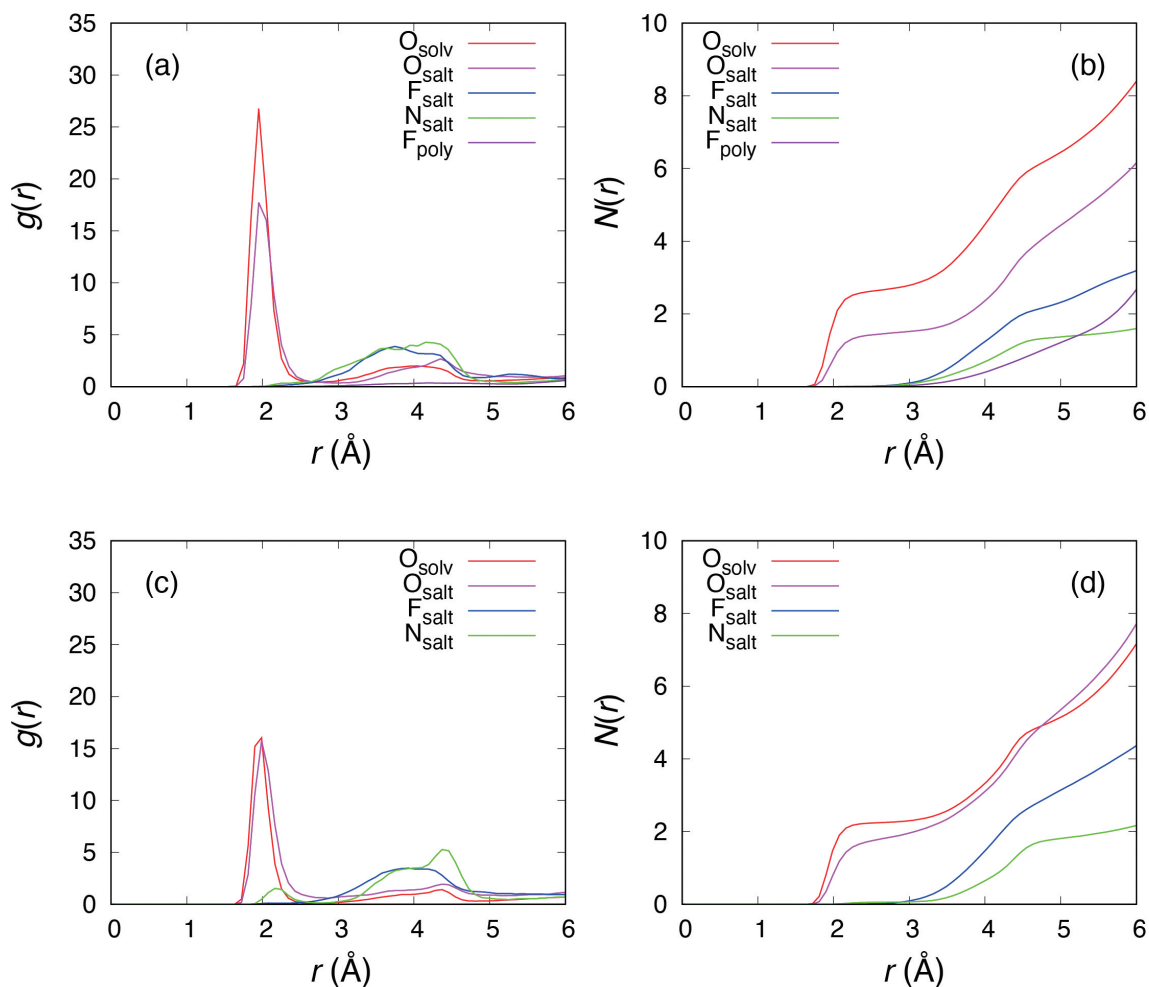


図5 (a) ゲルポリマー電解液の (a) $g(r)$ と (b) $N(r)$ の計算結果。比較対象の LiFSA-SL 電解液の (c) $g(r)$ と (d) $N(r)$ の計算結果。

ていると考えられる。

[まとめ]

本稿では CP2K コードを用いた電解液の DFT-MD 計算により、リチウムイオンの配位構造や電解液の電子状態を調べた。LiFSA-DEE 電解液では濃度の変化によるリチウムイオンの配位構造の変化とそれに伴う電子状態の変化について紹介した。ゲルポリマー電解液では、スルホラン電解液とポリマー分子間の相互作用について注目し、リチウムイオンの配位から微視的には相分離したような構造になっていることを紹介した。

以上で紹介した計算結果はバルクの液体のみのシミュレーションであったが、これらの

計算以外にも、新規溶媒分子を用いた電解液の DFT-MD や、負極と電解液の固液界面の DFT-MD により負極表面の被膜生成の計算なども行なっている。執筆時点では RIST-News で紹介できる成果にはなっていないため、気になる方は別の電解液に対しておこなった過去の仕事の出版物を参考にされたい [15, 16]。例えば、筆者が NIMS 所属時代に行った研究として、スルホランを溶媒とする電解液では Li 金属表面でスルホランが分解され酸化リチウム (Li_2O) が生成する事 [15] や、LiFSA を Li 塩とした電解液ではアニオンの還元分解によりフッ化リチウム (LiF) が生成すること [16] などを示している。また、古典分子動力学による電解液のシミュ

レーションや、汎用的な機械学習ポテンシャルである Matlantis などを用いた界面の反応の MD 計算も行っている。

参考文献

- [1] J. B. Goodenough and Y. Kim, Challenges for Rechargeable Li Batteries, *Chem. Mater.* 22, 587 (2010).
- [2] J. B. Goodenough and K.-S. Park, The Li-Ion Rechargeable Battery: A Perspective, *J. Am. Chem. Soc.* 135, 1167 (2013).
- [3] E. Peled and S. Menkin, Review—SEI: Past, Present and Future, *J. Electrochem. Soc.* 164 A1703 (2017).
- [4] T. D. Kühne et al., CP2K: An electronic structure and molecular dynamics software package - Quickstep: Efficient and accurate electronic structure calculations, *J. Chem. Phys.* 152, 194103 (2020).
- [5] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Generalized Gradient Approximation Made Simple, *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865 (1996).
- [6] S. Grimme, S. Ehrlich, and L. Goerigk, Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory, *J. Comput. Chem.* 32, 1456 (2011).
- [7] S. Goedecker, M. Teter, and J. Hutter, Separable dual-space Gaussian pseudopotentials, *Phys. Rev. B* 54, 1703 (1996).
- [8] L. Martínez, R. Andrade, E. G. Birgin, J. M. Martínez. Packmol: A package for building initial configurations for molecular dynamics simulations. *Journal of Computational Chemistry*, 30, 2157, (2009).
- [9] S. Nosé, A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods, *The Journal of Chemical Physics* 81, 511 (1984).
- [10] W. G. Hoover, Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions, *Phys. Rev. A* 31, 1695 (1985).
- [11] G. J. Martyna, M. L. Klein, and M. Tuckerman, Nosé–Hoover chains: The canonical ensemble via continuous dynamics, *J. Chem. Phys.* 97, 2635 (1992).
- [12] A. Pradhan, S. Nishimura, Y. Kondo, T. Kaneko, Y. Katayama, K. Sodeyama, Y. Yamada, Stabilization of Lithium metal/electrolyte interface in concentrated electrolyte: effects of electrode potential and solid electrolyte interphase formation, *Faraday Discussion*, 253, 314 (2024).
- [13] Yuki Yamada, Keizo Furukawa, Keitaro Sodeyama, Keisuke Kikuchi, Makoto Yaegashi, Yoshitaka Tateyama, and Atsuo Yamada, Unusual Stability of Acetonitrile-Based Superconcentrated Electrolytes for Fast-Charging Lithium-Ion Batteries, *J. Am. Chem. Soc.* 136, 5039 (2014).
- [14] Yuta Maeyoshi, Kazuki Yoshii, Hikaru Sano, Hikari Sakaebe, Ryota Tamate, Tomoaki Kaneko, and Keitaro Sodeyama, Gel Polymer Electrolytes Based on Poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) and Salt-

- Concentrated Electrolytes for High-Voltage Lithium Metal Batteries, ACS Appl. Polym. Mater. 7,1629 (2025).
- [15] T. Kaneko, and K. Sodeyama, First-principles molecular dynamics study for S-O bond dissociation of sulfolane on Li-metal negative electrode, Chem. Phys. Lett. 762, 138199 (2021).
- [16] J. Liu, T. Kaneko, J.Y. Ock, S. Kondou, K. Ueno, K. Dokko, K. Sodeyama, and M. Watanabe, Distinct Differences in Li-Deposition/Dissolution Reversibility in Sulfolane-Based Electrolytes Depending on Li-Salt Species and Their Solvation Structures, J. Chem. Phys. C 127, 5689 (2023).