

解説

材料計算による蓄電池の高出力化を指向した材料設計

中山将伸<sup>1-4,\*</sup>

<sup>1</sup>名古屋工業大学材料科学フロンティア研究院, 466-8555 愛知県名古屋市昭和区御器所町

<sup>2</sup>科学技術振興機構さきがけ, 332-0012 埼玉県川口市本町 4-1-8

<sup>3</sup>京都大学・触媒電池元素戦略拠点 (ESICB), 615-8520 京都府京都市西京区桂

<sup>4</sup>物質・材料研究機構 GREEN, 305-0047 茨城県つくば市並木 1-1

Toward High-Power Density Battery through Materials Computation

Masanobu NAKAYAMA<sup>1-4,\*</sup>

<sup>1</sup>Frontier Institute for Materials Science, Nagoya Institute of Technology, Gokiso-cho, Showa-ku, Nagoya, Aichi 466-8555

<sup>2</sup>Japan Science & Technology Agency (JST), PRESTO, 4-1-8, Honcho, Kawaguchi, Saitama, 332-0012

<sup>3</sup>ESICB Kyoto University, Katsura, Saikyo-ku, Kyoto, 615-8520

<sup>4</sup>GREEN, National Institute for Materials Science (NIMS), 1-1, Namiki, Tsukuba, Ibaragi, 305-0047

Received May 25, 2016; E-mail: masanobu@nitech.ac.jp

This review paper copes with kinetics of charge/discharge reaction in rechargeable Li ion battery for development of high-power density battery. In particular, two phenomena, diffusion of lithium inside electrode particle and charge transfer reaction at electrode/electrolyte interface, are discussed through recent results of materials computations. These results are clearly indicated an importance of controlling particle size and morphology of electrode materials.

Key Words: *Li Ion Battery, Density Functional Theory, Ionic Conduction, Charge Transfer Reaction*

1. 緒言

リチウムイオン電池は 1991 年に実用化されて以来、携帯電話・ノートパソコン等の携帯機器電源として急速に市場を拡大してきた。近年では、環境・エネルギー問題の観点で電気自動車用電源や再生エネルギーのための定置用電池のような大型蓄電池に向けた研究開発が盛んである。

特に大きな市場が見込まれる電気自動車用蓄電池の開発では、携帯機器でも課題であったエネルギー密度の向上に加えて、出力向上も課題になると考えられている。前者は自動車の航続距離に、後者は電池充電時間の短縮による利便性や加速能などに関連する。本稿では、特に後者の出力向上(充放電速度の向上)に関わる課題について、計算科学の成果とあわせて議論をする予定である。

2. 電池構成

現在、実用化されているリチウム二次電池の電池反応機構は Fig.1 に示すとおりであり、正極活物質には LiCoO<sub>2</sub> などの遷移金属酸化物が、負極活物質には黒鉛などの炭素材料が、電解質は有機溶媒に Li 塩を溶かした非水溶液が使用されている。充電時には正極材の結晶構造内にあるリチウムイオンが引き抜かれ、電解質を経由して負極材のカーボンのグラファイト層間へ挿入される。一方、電気的中性を維持するため外部回路を経由して電子が正極から負極へと移動する。放電時にはこの逆反応が進行し、負極材から正極材へとリチウムイオンと電子の移動が起きる[1]。

容量を最大化するためには、リチウムを吸蔵・放出する電極セラミックス材料の緻密焼結体あるいは単結晶体を作るこ

とが望ましいと思われるが、実際には Fig.2 に示すように活物質(実際にリチウムイオンを吸蔵脱離する材料)の粉体に電子輸送パスを提供するカーボンの伝導助材と、粉体を固定するための結着材である高分子(PVdF など)からなる混合物となっている。これらの伝導助材や結着材は充放電反応に対して原則的に不活性な材料であることから、電池の容量はこれらの材料の存在によって低下する。さらに粉体を用いているため粒子間に空隙が発生することから、このことによっても電池のエネルギー密度の低下に結びつく。実際の電極がエネルギー密度の最大化の観点で必ずしも優位ではないマイクロ構

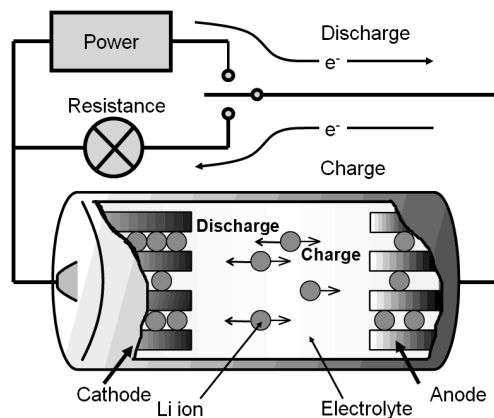


Fig.1 Schematic figure of charge-discharge reaction in Li ion battery driven by intercalation mechanism.

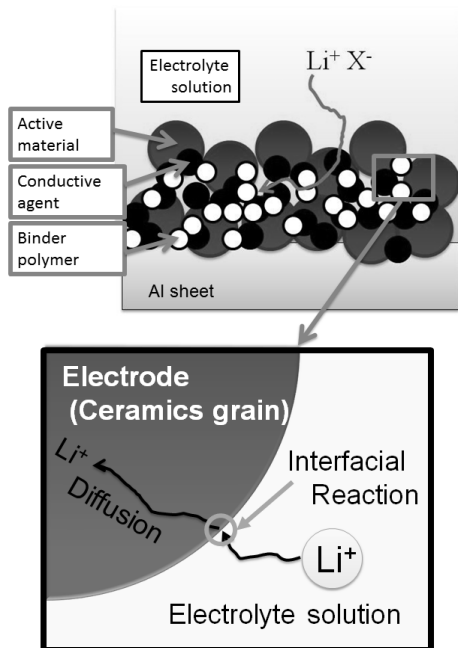


Fig.2 Schematic figure of electrode composite sheet. Active material and conductive agents are casted on Al sheet with binder polymer, forming porous structure.

造を形成しているのは、主に十分な速度論特性(出力特性)を向上させるのに必要であるという背景に由来している。例えば、電極のセラミックスは一般的には電子的には伝導性が低く充放電中の電流によってオーム損を発生してしまうため、先述したようにカーボンのような良導性の材料を混合することで電子伝導性を確保している。電子伝導性以上にイオン伝導性(あるいは拡散能)は電池の出力向上に重要な要素になることが多い。例えば充放電過程でリチウムイオンは活物質(セラミックス材料)のバルク内部まで拡散する必要があるが、サイズを有する荷電粒子であるイオンが稠密に充填したセラミックス内部を移動する過程が電池内部の大きな抵抗成分になるということは、直感的にも容易に想像できる。このような課題に対する解決法は固体内拡散能が高い材料を見出す、あるいは電極活物質の粒子サイズを極限まで小さくし(ナノ粒子化)、固体内におけるイオンの移動距離(拡散長)を低下させることである。第3節では、活物質固体内でのイオン輸送について詳細を述べる。また、ナノ粒子化により固体内イオン拡散による抵抗を下げたとしても、電池反応では電極(固体)と電解質(液体)の固液界面における電荷移動反応による抵抗(界面抵抗)が出力向上の障害となる。第4節では、界面反応に焦点を絞って電池の出力特性との関連性について述べる。

### 3. 固体内イオン拡散

第2節で述べたように、充放電反応で電極活物質内部までリチウムイオンを移動させなければならない。この過程は結晶格子スケールの観点からはイオンのサイト間ホッピングで、またマクロスケールの観点ではランダムウォークに基づくイオンの自己拡散現象として理解することができる[2]。

#### 3.1 サイト間ホッピング

典型的な結晶固体内におけるイオン拡散は、見方を変えるると空孔や格子間サイトのような欠陥サイトがサイト間に存在

するエネルギー障壁をホッピングして拡散するというモデルで説明される(Fig.3)。エネルギー障壁よりも大きな運動エネルギーを有するリチウムイオンのみがホッピングに寄与できる。このような運動エネルギーをもつ粒子の割合は、ボルツマン統計により  $\exp(-E_m/RT)$  に比例するとして表すことができる。ここで  $E_m$  はエネルギー障壁、 $R$ 、 $T$  は気体定数および絶対温度に対応する。式から明らかなように、ホッピングに寄与する粒子数はエネルギー障壁に対して指数関数であり、その効果は低温になるほど大きくなる。リチウムイオン電池のように室温で用いられる材料の場合、活性化エネルギーが  $0.1 \text{ eV}$  低下することで  $55$  倍、 $0.2 \text{ eV}$  の低下で  $3000$  倍近くの拡散能増加が期待できる。したがって、組成や結晶構造制御によるイオン拡散能の最適化は有効であると考えられ、元素置換などの多くの試みがなされてきた。しかし、特に電極活物質の場合には、電子とイオンがともに伝導する混合導電体であることから、実験的に定量化する(拡散係数や活性化エネルギーを測定する)ことが難しい。一方、近年では計算科学の高精度化・高速化・コスト低下によって比較的簡便に活性化エネルギーなどを見積もれる用になってきた。

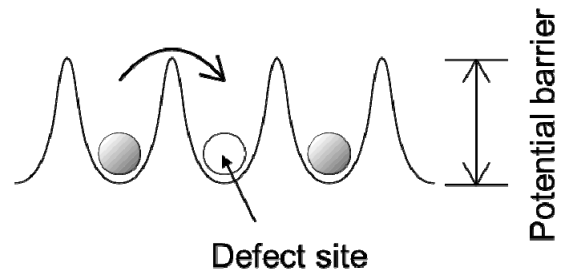


Fig.3 Potential barrier for ion migration.

高精度計算の代表としては、量子力学計算に基づく第一原理計算などが広く利用されている。従来の量子力学計算では、絶対零度下の安定状態を計算対象としたため、エネルギー障壁を越えるような状態(遷移状態)を計算することが困難であったが、ホッピング前後のイオンの座標を仮想的なバネで結び付けて拘束条件を付与する Nudged Elastic Band 法などで計算が可能になっている。このような機能は、現在では多くの商用/フリーのソフトウェアに導入されており、計算も特別なものではなくなっている[3]。

Fig.4(a) は、現行のリチウムイオン電池の正極材料として広く使われているスピネル型  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  を示している。この材料では、リチウムイオンは四面体サイトから隣接する四面体サイトへ空孔の八面体サイトを經由しながら直線的にホッピングすることが知られている。この経路に沿って NEB 法を適用し、得られたエネルギー障壁のプロファイルが Fig.4(b) である[4]。計算結果からエネルギー障壁は  $0.38 \text{ eV}$  と見積もられる(3.2 節では、この数字をもとにマクロな拡散の議論をする)。更に、この  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  材料に  $\text{Co}$  を一部ドーピングした材料では、実験的にレート特性(出力特性)が改善すると知られているが[5]、計算によって見積もられたエネルギー障壁は  $0.22 \text{ eV}$  と大幅に低下していることが分かる。 $\text{Co}$  イオンのドーピングにより格子定数が減少するためエネルギー障壁は立体障害のために増大するとイメージされるが、この系において逆の効果が発生している。詳細は割愛するが、このようなエネルギー障壁の低下はイオンのホッピングと同時に電子の協奏的な移動が生じているためであると、計算結果の詳細解析から結

論付けられている。このように、高精度第一原理計算によって、実験では困難な原子スケールでの材料設計を可能にするという点で注目されている。NEB法は事前にホッピング経路を入力しなければならないが、第一原理分子動力学法を用いることで任意の温度でのイオンの拡散過程を経路情報なしでシミュレーションすることもできる。Fig.5は、イオン導電性材料として注目されるガーネット型  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  におけるイオンの拡散経路を第一原理分子動力学法により可視化したものである[6]。更に詳細な解析によって、複数のイオンが同時にホッピングするような機構によってイオンが輸送される機構も確認されており、単純なシングルイオンホッピングを仮定した NEB 法では導き出せない情報も、初期入力時にモデル化することなくシミュレーションすることが可能である[6,7]。

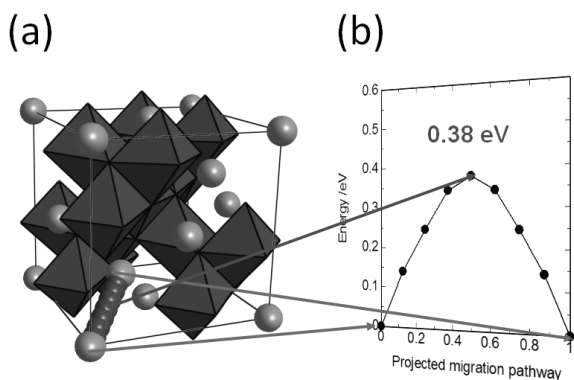


Fig.4 (a) Trajectory of  $\text{Li}^+$  hopping in  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  with spinel-type structure and (b) corresponding energy profile calculated by nudged elastic band (NEB) method.

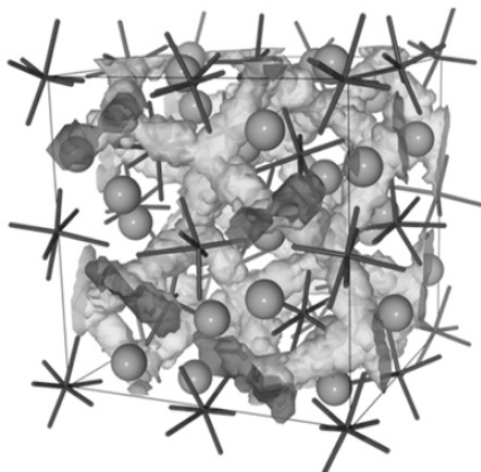


Fig.5 Li trajectory sampled by first-principles molecular dynamics (MD) simulation for garnet-type structure.

以上のような計算法により、現在では実験でも測定困難な混合イオン電子伝導性材料や複雑なイオン伝導機構を有する材料でも原子レベルからの伝導機構解明に高精度第一原理計算は有効である。しかし、計算速度には課題があり、数週間から数ヶ月にわたる計算が必要になる。そのため組成や構造を網羅するような大量の計算により高いイオン導電性材料を発見することを目指すような探索型研究には不向きである。

最近では情報学など分野として連携したマテリアルズ・インフォマティクスなどの手法により探索型研究も目指されている。このような試みについての詳細は文献を参照されたい[8,9]。

### 3.2 粒径制御

前節に示したように格子スケールにおけるイオンのホッピングはボルツマン統計に従うこと、その活性化エネルギーは材料シミュレーションで見積もり可能なことを示した。一方で、マクロスケールでのイオンの輸送は野球ボールのような飛翔体の運動(常に前進する)ではなく、ホッピングのたびに確率的に方向を変えながら(ランダムウォーク)移動するため、「拡散」として取り扱われる。拡散能の尺度を示す拡散係数  $D$  はボルツマン因子に頻度因子  $\nu^*$  とホッピング長  $a$  を用いて、

$$D = a^2 \nu^* \exp\left(\frac{-E_m}{k_B T}\right) \quad (1)$$

で表すことができる。さらに時間  $t$  経過したときのイオンの平均移動距離  $\langle r \rangle$  は、伝導経路の次元  $n$  を用いて

$$\langle r \rangle = \frac{\sqrt{Dt}}{2n} \quad (2)$$

で表される。頻度因子  $\nu^*$  は二次の調和振動を仮定し、放物線ポテンシャル近似をすることで  $10^{12}$  Hz 程度となる。以上より、例えば比較的普及している  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  正極材料(Fig.3)の場合、第一原理計算に予ってリチウムイオンのホッピング障壁が  $0.38$  eV と見積もられているため、(1)式に当てはめると拡散係数  $D$  は  $4.7 \times 10^{-9}$   $\text{cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$  となる(なお、 $0.38$  eV はイオン性固体内のホッピング障壁としてはかなり小さい値である)。この結果を(2)式に当てはめると、ランダムウォークによる平均移動距離は1秒で  $40$  nm, 1分で  $300$  nm, 1時間で  $2$   $\mu\text{m}$  程度となる。多くの場合、単純な固相反応で合成した粉体は数  $\mu\text{m}$  程度の粒径になることから、1時間で充放電するような反応速度が得られることになる。合成法を工夫することで、ナノ粒子を作成することで、秒~分オーダーでの高速充放電も可能になることが見積もられる。

実際には数秒、数分で充放電できるような電池を設計することが困難なのは、(1)ホッピング障壁が小さい材料を見出すことが難しく僅かでも高くなると指数関数的に拡散能が低下するため材料選択性が小さいことや、(2)他の過程が律速になることに由来する。特に(2)の観点では、電極コンポジット中の細孔(電解液相)におけるリチウムイオンの輸送が遅くなることや、電極|電解質界面での電荷移動律速が主たる要因として考えられる。前者は電極コンポジットの細孔空間を拡張すれば(体積エネルギー密度の低下を招くが)、一定程度は解決する。実際に電気自動車用の高出力用の電池は、比較的細孔空間が大きい電極コンポジットが用いられる。そこで本稿では次節以降、電極|電解質界面での電荷移動反応に注目して議論を進める。

### 4. 電極|電解質界面における電荷移動反応

電極|電解質界面の反応速度は表面積に比例するため、先に議論したイオンの固体内拡散と同様に粒径を小さくすることで表面積を増大させ反応速度を向上させる効果が期待される。単純な球状粒子を仮定すれば表面積は粒径に反比例する。一方、固体内拡散による速度論的な効果は粒径の二乗に反比例すると考えられる。したがって、粒径を小さくする効果は



固体内拡散の方が大きく、ナノ粒子化の過程で界面反応が律速になる可能性がある。

電極 | 電解質界面の反応過程は、固体内拡散に比べると原子・電子スケールのモデル化が複雑であるが、特に実験的研究例は 2000 年以降に多数の報告がある[10-14]。そのような報告を筆者なりに総合すると、素過程の一つにリチウムイオンの脱溶媒和機構が含まれていることは、すでに電池研究者の間でコンセンサスが得られていると考えられる。電解液中のリチウムイオンは、環状エーテルと強く溶媒和しているが電極に挿入する際には脱溶媒和しなければならず、その時に観測される活性化エネルギーは 30~70 kJ·mol<sup>-1</sup> であると見積もられている[15]。また著者らは、電極反応にはもう一つの反応素過程に伴う抵抗成分が存在していることを指摘してきた[14]。その概略図を Fig.6 に示す。これは電極上に吸着したリチウムイオンが格子内に挿入する際の抵抗である(格子内挿入反応)。脱溶媒和が主に電解液の反応抵抗に起因するものとすれば、後者の格子内挿入反応は電極材料の特性に起因する。格子内挿入反応に関する研究例は、脱溶媒和にかかわる研究例に比べて非常に少なく、また脱溶媒和反応に比べると、具体的な物理的描雑に乏しい。そこで、本稿では著者らが最近報告した研究例の概要を示し、原子・格子スケールからの電極 | 電解質界面での電荷移動過程を理解するための方法論とモデルを紹介する。

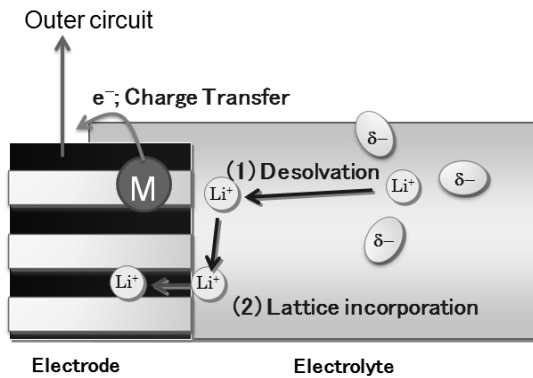


Fig.6 Schematic diagram of the lithium insertion reaction at electrode | electrolyte interface based on adatom model.

原子・格子スケールから反応機構を明らかにする際に、量子力学に基づく第一原理計算などのシミュレーションが有効である。しかし、なんら仮定のない状態で表面反応をシミュレートするのであれば、第一原理分子動力学法が有効であると考えられるが、そのために必要とされる空間的・時間的サイズは、現在の計算機能力からすると膨大であり非現実的である[単純に数 nm 程度(数千粒子)の空間, 数百 ps の時間スケールが必要となる]。実際に、先行研究の例では闇雲に界面反応をシミュレートするよりも、事前に周到なモデルや仮説を立ててから計算するような手法がとられている(Blue-Moon アンサンブル法など)[15]。

著者らはスピネル型 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> における過去の研究報告[16]にて、粒径が小さくなると充放電プロファイルが変化するという点に注目し、電極活物質粒子表面の化学ポテンシャルがバルク内に比べて変化するというモデルを立案した。このような表面化学ポテンシャルの勾配の存在によりリチウムイオンが表面を通過する際の抵抗となるという仮説である(Fig.7)。第一原理計算による先行研究例があり、Wang らはオリビン

型 LiMPO<sub>4</sub> (M = Fe, Mn) 系材料にて詳細の研究を実施している[17]。Wang らの研究例を参考に、LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 系材料についても表面外形の計算を実施した[18]。具体的には、各結晶面の表面張力を算出し、Wulff の定理によって体積一定の条件下で表面エネルギーが最低になる粒子形態を導出した(Fig.8)。結晶外形からは 111 面が最も安定であり、粒子表面への露出度が高いことが示唆された。この面におけるリチウムイオンの電位を計算したところ、3.3 V 程度となり、バルクの電位 3.8 V に比べると 0.5 V 程度低くなることが示唆された。このことは、バルクのリチウムイオンを引き抜く際に 0.8 V 程度のポテンシャルバリアになることに相当する。このような観点から、他の結晶表面についても同様の計算を行ったところ、面指数や組成に応じて大きく化学ポテンシャル勾配差が変化することを明らかにした(Table 1)。

紙面の関係で詳細は省くが実験的検証もポテンシャル制御

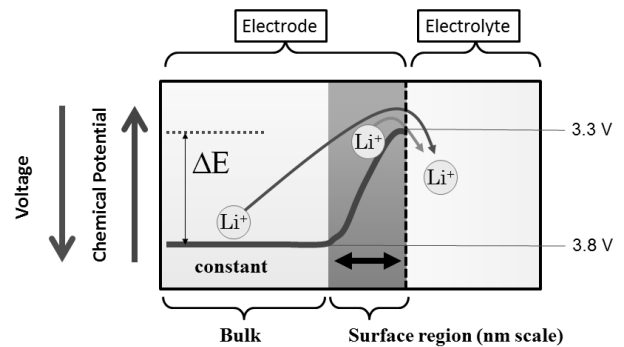


Fig.7 Schematic drawing of the energy landscape for the Li migration at the electrode/electrolyte interface. The energy difference,  $u$ , between the bulk Li sites and the Li sites in the outermost surface layer is thought to be an energy barrier for the lattice incorporation process. Note that the voltage and chemical potential are inversely proportional.

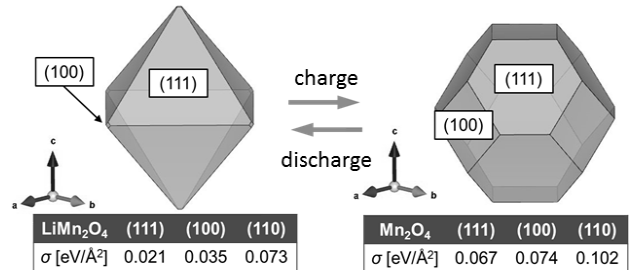


Fig.8 Computationally derived optimized morphologies of LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> particles. In each case, {111} facets constitute the majority of the crystal surface and some {100} facets are present, based on the Wulff construction.

Table 1 Calculated redox potentials for the removal of Li from various facets of LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> as well as the bulk potential.

Compounds	Facets	Voltage (V)
LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	{100}	3.10
	{110}	3.75
	{111}	3.33
	bulk	3.84
	Mn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	{100}
Mn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	{110}	4.27
	{111}	4.70
	bulk	3.88

したインピーダンス測定により実施した。その結果、バルクからのリチウム引き抜きの際に最も活性化エネルギーが高くなり、計算値よりも小さくなるものの、定性的に傾向が一致した。以上から電極表面の化学ポテンシャル変化が、反応素過程を理解するうえで重要なファクターであることが示唆された。

以上より、界面反応速度を支配する重要な要素として、表面積を制御する粒子サイズの効果とともに、化学ポテンシャル勾配を決定する「粒子形態」についても指摘することが出来た。

## 5. 結言

本稿では蓄電池の高出力化に関連するリチウムイオンの「固体内拡散」と「電極 | 電解質界面における電荷移動反応」について、とりわけ材料シミュレーションの成果を踏まえながら解説を試みた。従来より多くの試みがなされてきた「粒径制御」の効果についてイオンの固体内拡散の観点で定量的に議論を行った。また、電極 | 電解質界面の電荷移動の観点では、依然として基礎的研究の段階にあるが、「粒子形態制御」の効果について議論を行った。フラックス法によるナノ粒子合成[19]は、従来のソフトケミストリーに基づく「粒径」と「粒子形態」の制御に比べると、高品質かつ再現性の高い材料創生につながると考えられ、更なる研究の発展が期待される。

## 謝辞

本稿を構成する研究結果例は、JST さきがけ、京都大学触媒・電池元素戦略拠点 (ESICB) 事業、科研費の研究助成により支援された。関連研究を担った名古屋工業大学学生に感謝します。

## References

- 1) M. Wakihara, O. Yamamoto, Eds., *Lithium Ion Batteries*, Kodansha-Wiley, Tokyo, 1998.
- 2) 板垣昌幸, 電気化学インピーダンス法 原理・測定・解析, 丸善, 2008.
- 3) T. Minami, M. Tatsumisago, M. Wakihara, C. Iwakura, S. Kohjiya, I. Tanaka, Eds., *Solid State Ionics for Batteries*, Springer-Verlag, Tokyo, 2005.
- 4) M. Nakayama, M. Kaneko, M. Wakihara, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2012**, *14*, 13963.
- 5) M. Wakihara, G. Li, H. Ikuta, Y. Uchida, *Solid State Ionics*, **1996**, *86-88*, 907.
- 6) R. Jalem, Y. Yamamoto, H. Shiiba, M. Nakayama, H. Munakata, T. Kasuga, K. Kanamura, *Chem. Mater.*, **2013**, *25*, 425.
- 7) R. Jalem, M. Nakayama, W. Manalastas, J. A. Kilner, R. W. Grimes, T. Kasuga, K. Kanamura, *J. Phys. Chem. C*, **2015**, *119*, 20783.
- 8) 中山将伸, 信原邦啓, ランディ ハレム, 春日敏弘, *セラミックス*, **2015**, *50*, 546.
- 9) M. Nakayama, R. Jalem, T. Kasuga, *Electrochem.*, **2015**, *83*, 176.
- 10) P. G. Bruce, M. Y. Saidi, *J. Electroanal. Chem.*, **1992**, *322*, 93.
- 11) T. Abe, T. Fukutsuka, S. Yamate, Y. Iriyama, M. Inaba, Z. Ogumi, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **2012**, *388*, 517.
- 12) I. Yamada, T. Abe, Y. Iriyama, Z. Ogumi, *Electrochem. Commun.*, **2013**, *5*, 502.
- 13) Z. Ogumi, T. Abe, Y. Iriyama, *Solid State Ionics: Trends in the New Millennium*, World Scientific River Edge, NJ, **2002**, p.3.
- 14) M. Nakayama, H. Ikuta, Y. Uchimoto, M. Wakihara, *J. Phys. Chem. B*, **2013**, *107*, 110607.
- 15) R. Benedek, M. M. Thackeray, J. Low, T. Bučko, *J. Phys. Chem. C*, **2012**, *116*, 4050.
- 16) T. J. Patey, R. Buchel, M. Nakayama, P. Novak, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2009**, *11*, 3756.
- 17) L. Wang, F. Zhou, G. Ceder, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2008**, *11*, A94.
- 18) M. Nakayama, H. Taki, T. Nakamura, S. Tokuda, R. Jalem, T. Kasuga, *J. Phys. Chem. C*, **2014**, *118*, 27245.
- 19) K. Teshima, S. Lee, Y. Mizuno, M. Hozumi, K. Kohama, K. Yubuta, T. Shishido, S. Oishi, *Cryst. Growth Des.*, **2010**, *10*, 4471.