FUJIFILM

民間企業での「京」利用：第一原理計算によるリチウムイオン2次電池内の化学反応解析

富士フイルム㈱ 奥野幸洋

FFでの材料シミュレーション

FUJIFILM

- 銀塩（写真フィルム）時代より、量子化学計算を主として材料の解析・設計に計算を利用

PCクラスタ計算機等による並列計算（数10~100コア）レベルでの計算で対処

複雑な分子構造・界面現象等のab-initio計算
→より計算規模大

それでも、量子力学的に分子動力学計算を行うには不十分

第一原理計算の基礎

FUJIFILM

多電子系のシュレーディンガー方程式を取り扱う

$$H\Phi(\{\mathrm{r}\},\{R_n\}) = E\Phi(\{\mathrm{r}\},\{R_n\})$$

$$H = \sum_i \frac{1}{2m}\nabla_i^2 + \sum_{i,j}\frac{e^2}{|r_i - r_j|} - \sum_{i,n}\frac{Z_n e^2}{|r_i - R_n|}$$

原子の種類、及び結晶構造を入力することで物質の電子状態を計算し、諸物性を予測する。

ただし、多電子系では厳密の方程式が解けない。

→なんらかの解くための工夫が必要！

第一原理計算：密度汎関数法

FUJIFILM

- 複雑な相互作用する電子系を密度で決まる有効な外場中の相互作用しない電子系へとマップできる。

Walter Kohn

N-electron Problem

Electron

$$H_e = -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + \sum_{i>j}\frac{e^2}{|r_i - r_j|} - \sum_{i,n}\frac{Z_n e^2}{|r_i - R_n|}$$

One-Electron Problem under Effective Potential

$$[-\sum_i \frac{1}{2m}\nabla_i^2 + v_{eff}(r)]\Psi_i(r) = \epsilon_i \Psi_i(r)$$

密度汎関数法

第一原理計算：分子動力学

FUJIFILM

電子の運動と原子の運動を断熱的に分離

原子に働く力　(Hellmann-Feynman 力) を計算し、

Newton方程式を解いて、原子位置と速度のデータを得ていく。

溶媒分子を顕に取り扱った化学反応計算などが可能になる。

第一原理計算の実際

FUJIFILM

基底関数

平面波 → 固体材料では最も良く利用されている。

局在基底 (Gaussian,Slater,数値局在,LMTO)

有限要素基底

LAPW (平面波＋Argument関数)

内殻電子の取扱い

擬ポテンシャル → 固体材料では最も良く利用されている。

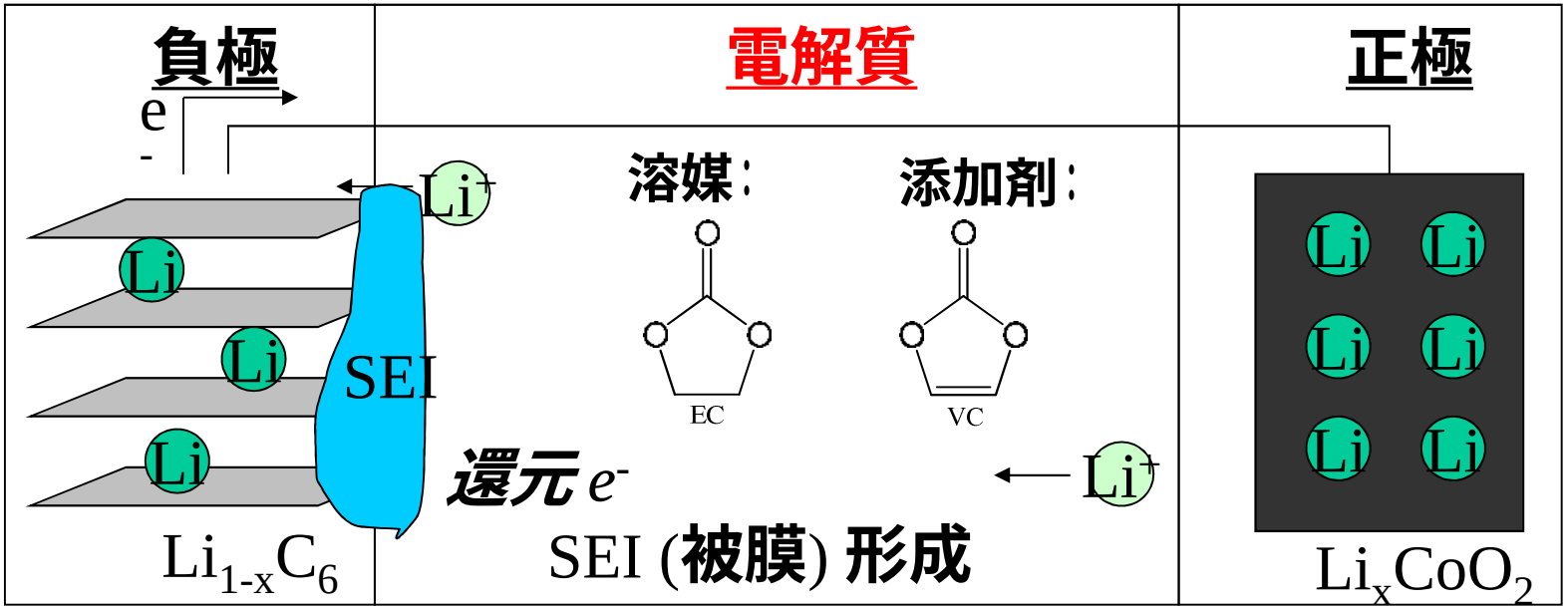
All-electron → (F)LAPWなどやや計算重い　計算精度高い
擬ポテンシャルとAll-electronの中間的な
手法であるPAW法、最近スタンダートに
利用されている。

CPMD （使用ソフト）

FUJIFILM

- （Norm保存）擬似ポテンシャル
- 平面波基底
- 第一原理分子動力学計算に特化した各種機能

背景　Liイオン電池



SEI(不動態皮膜)　充電初期過程で生成→電解質を還元分解から保護

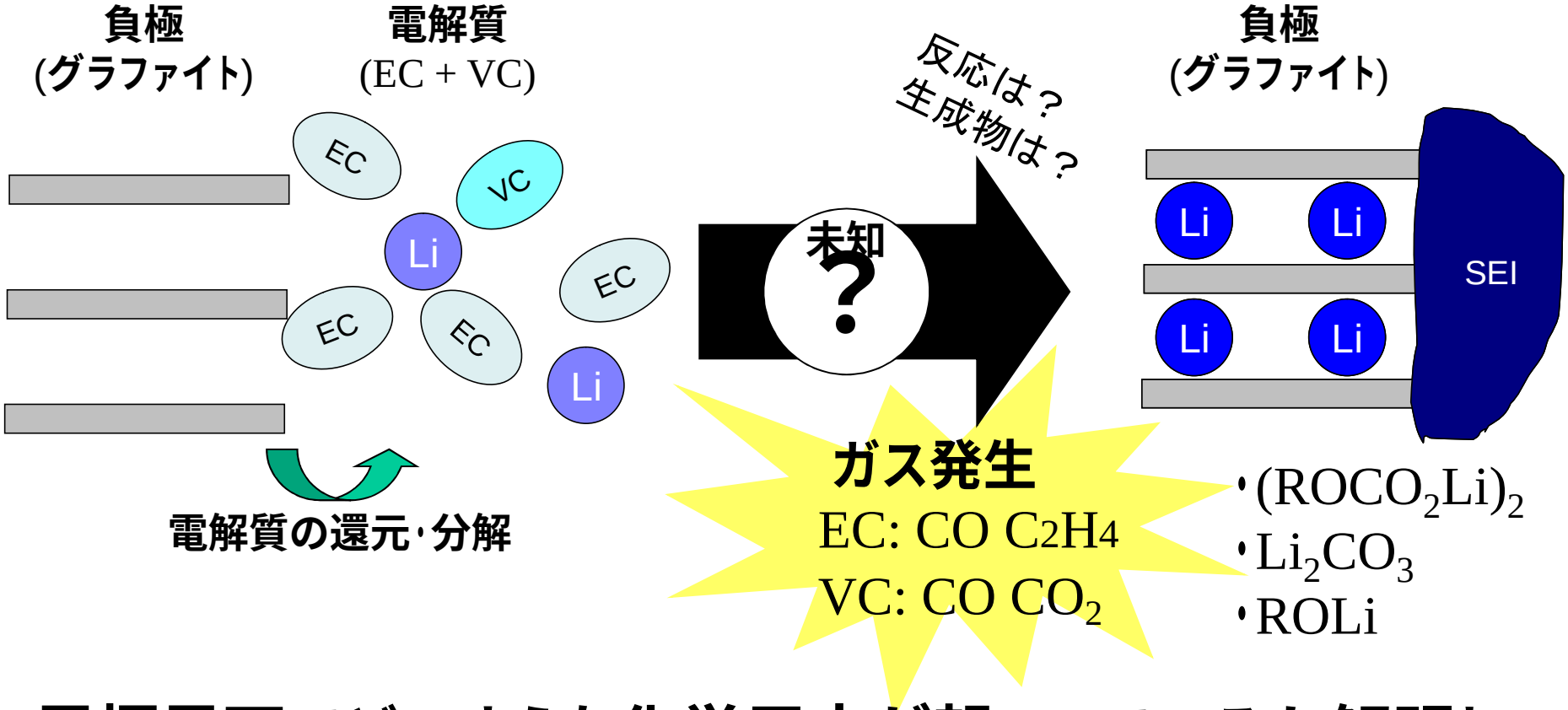
LiBの充放電サイクル特性向上、安全性

添加剤などによるSEIの高機能化

Liイオン電池のキーファクターのひとつ！

目的

- SEI形成反応機構解析
  「EC/VC電解質の反応経路･生成物の解明」



電極界面でどのような化学反応が起こっているか解明し、新規添加剤などの開発につなげたい。

SEI: 生成化学反応機構推定

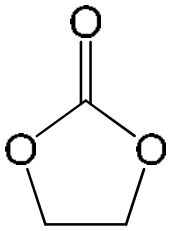
FUJIFILM

これまでの研究:

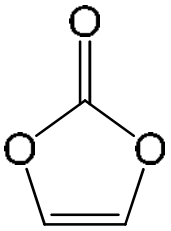
量子化学計算によるクラスター計算が主

溶媒のダイナミクスの効果、自由エネルギー評価

分子動力学計算の適用！



EC



VC

今回: 添加剤VC、溶媒ECの還元反応によるSEI形成化学反応の初期過程を第一原理分子動力学計算によって明確にする。

計算方法

FUJIFILM

・第一原理分子動力学計算
　カー・パリネロ法

使用ソフト　CPMD:　平面波、ノルム保存擬似ポテンシャル

15.24Å^3 中　(密度1.32g/cm^3) 周期境界

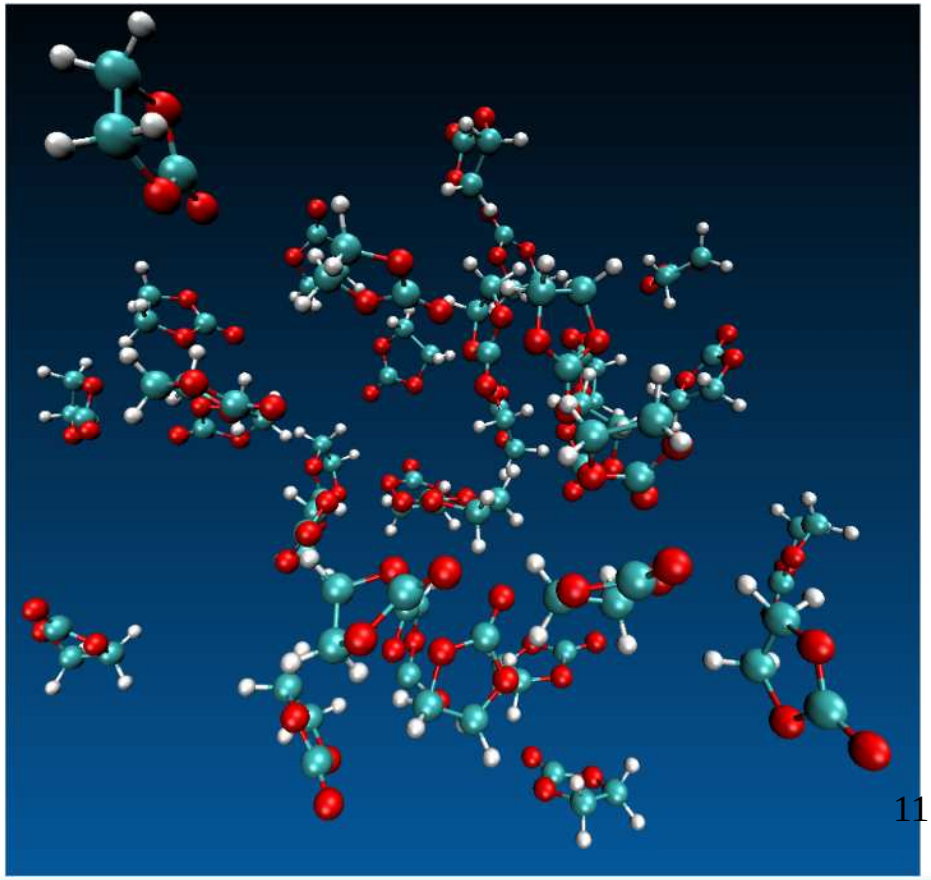
ＥＣ32分子　or　EC 31 分子 ＋　1ＶＣ分子

Ｌｉ溶媒和構造 or 非溶媒和構造

温度　353K　Nose thermo-stat

活性障壁　Blue-Moon法

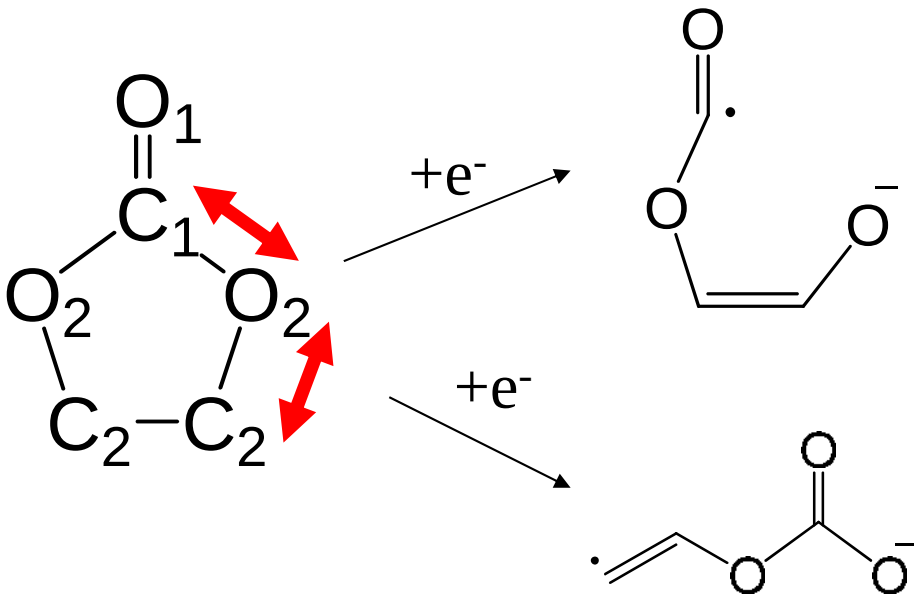
京　48node 384並列での計算



1電子還元分解の計算

FUJIFILM

- 顕な溶媒下で、Li有無による違いを明確にし、1電子還元によって分子がどのような構造になるかを調べる。

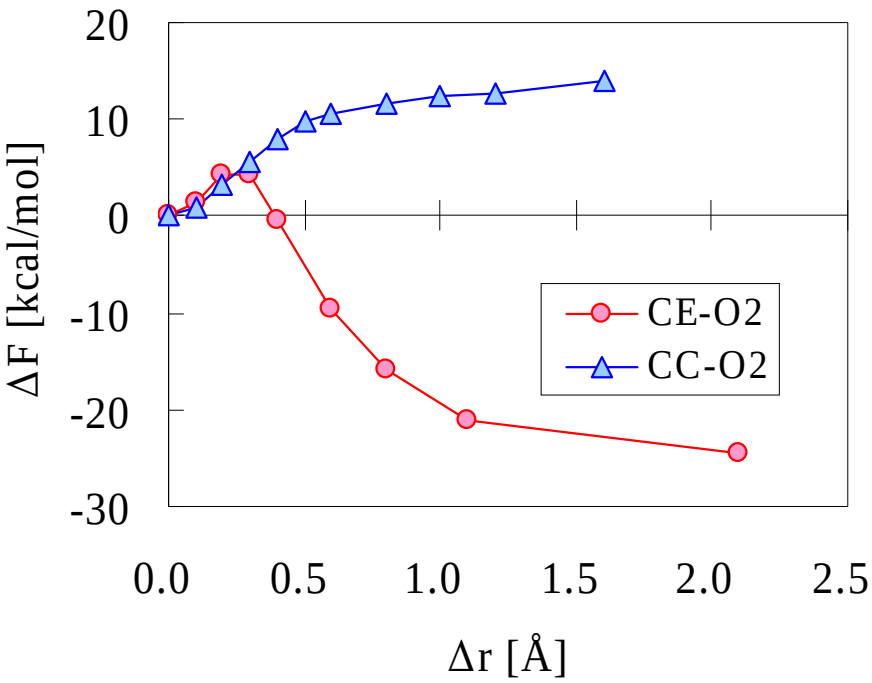


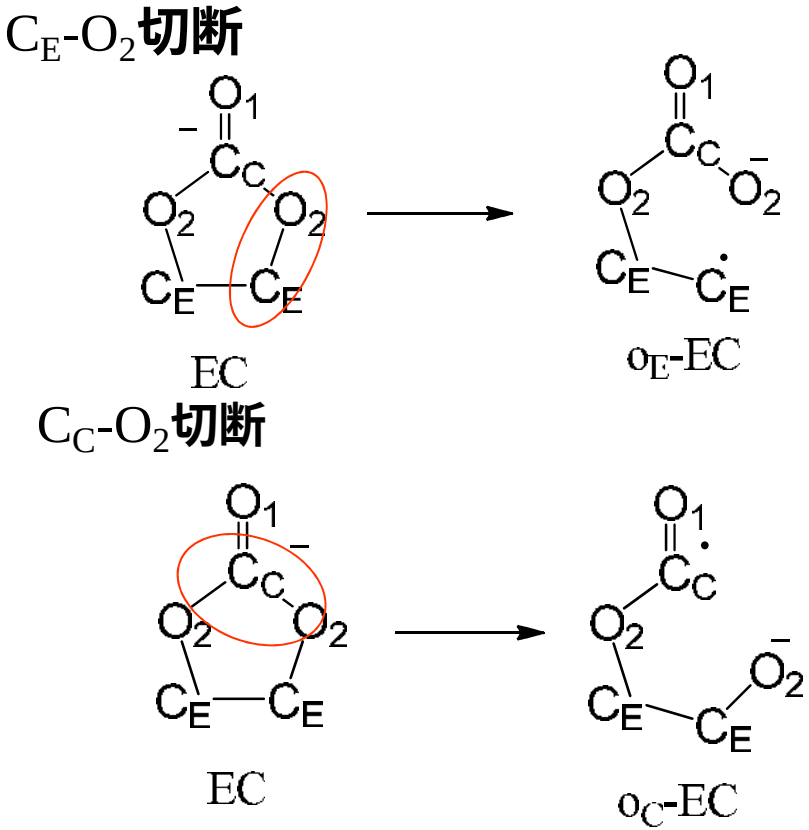
Blue-Moon法にて過程した反応座標に対する活性障壁を評価

どのボンドが切断されるか？

活性障壁はどれくらいか？

電解質EC分子の1電子還元



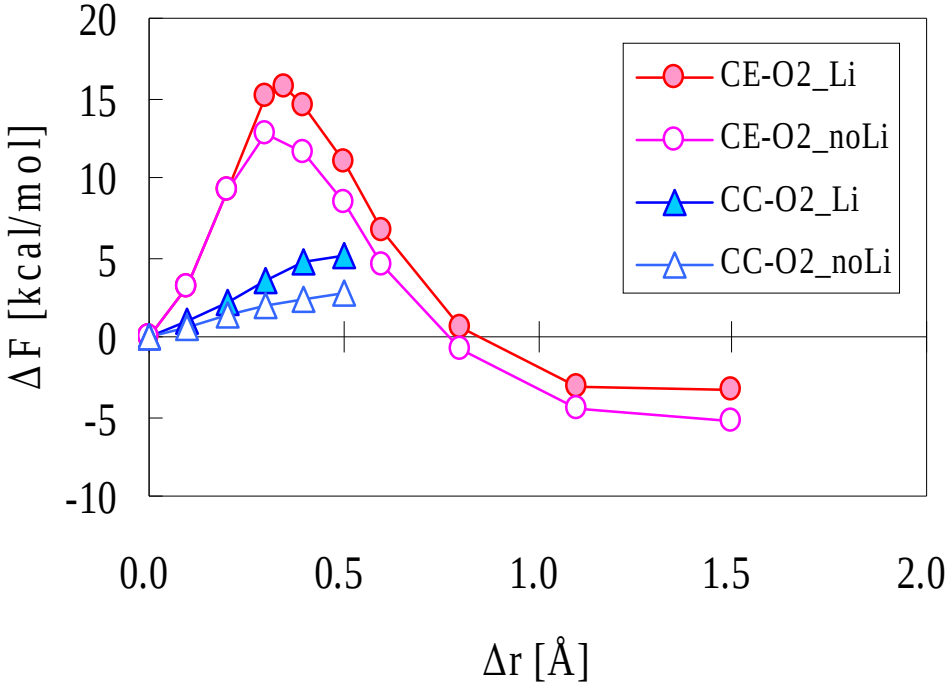


- C_E-O_2切断：活性化障壁が小・反応エネルギーが安定化
- C_C-O_2切断: ボンド切断とともに、自由エネルギー増大

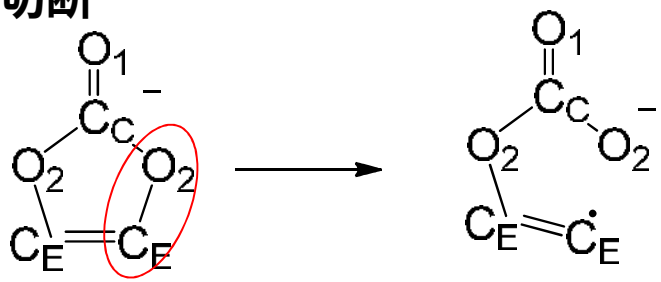
EC分子　１電子還元によりC_E-O_2ボンド切断

添加剤VCの１電子還元

FUJIFILM

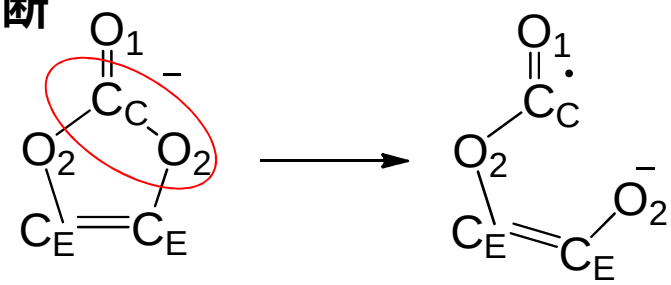


C_E-O_2切断



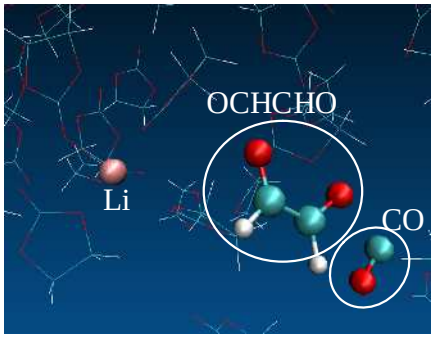
VC　　o_E-VC

C_C-O_2切断



VC　　o_C-VC

- C_E-O_2切断:反応の活性化障壁が高い
- C_C-O_2切断：ボンド切断途中で、CO発生



CO発生

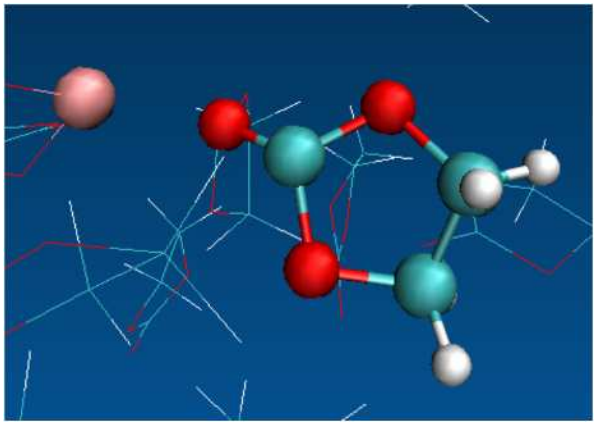
VC分子　１電子還元によりC_C-O_2ボンド切断 CO発生

EC分子の2電子還元

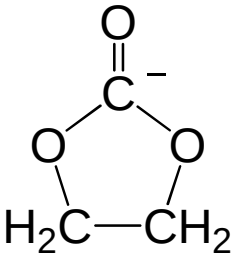
FUJIFILM

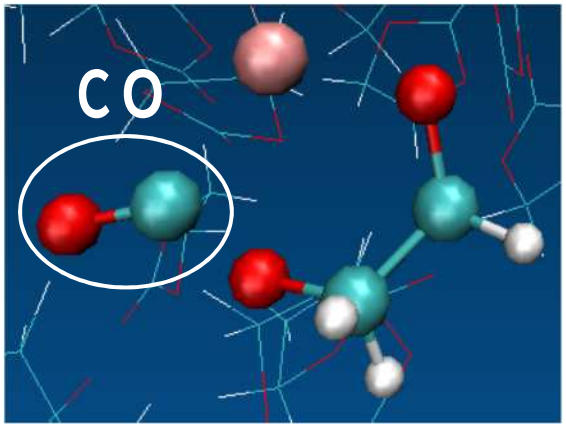
EC分子アニオン状態から更に1電子付与

ほぼバリアレスで反応

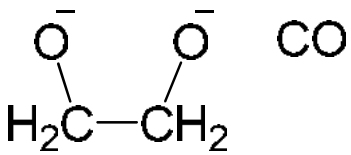


0.3 ps →

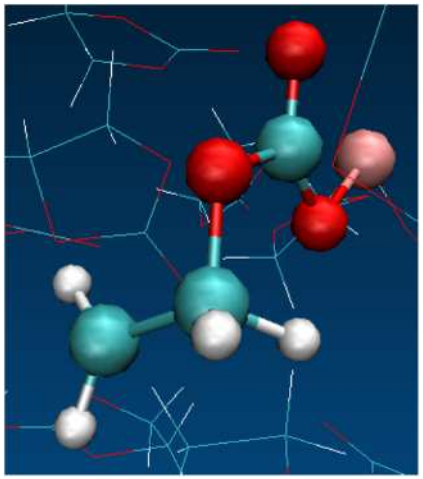




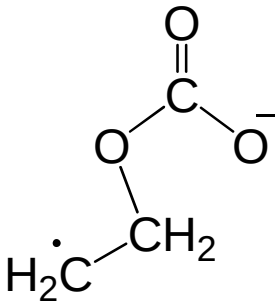
CO発生



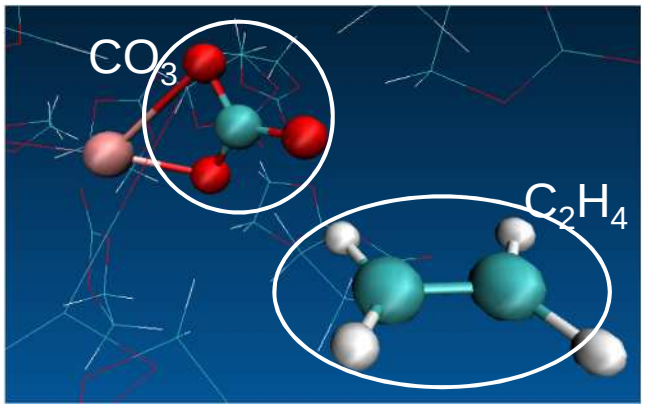
EC分子還元開裂状態から更に1電子付与

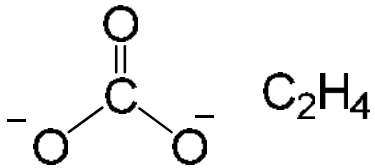


0.3 ps →



o_E-EC

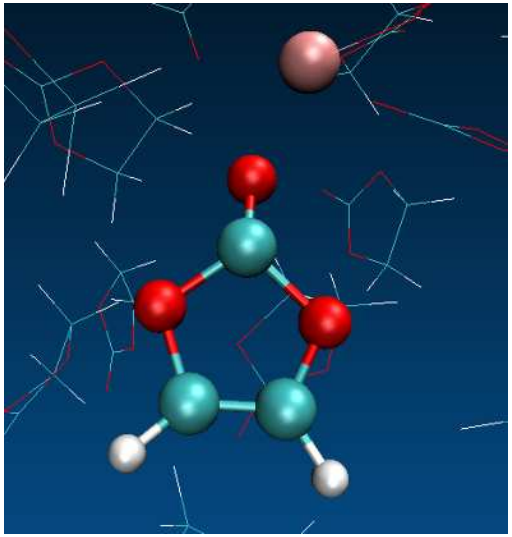




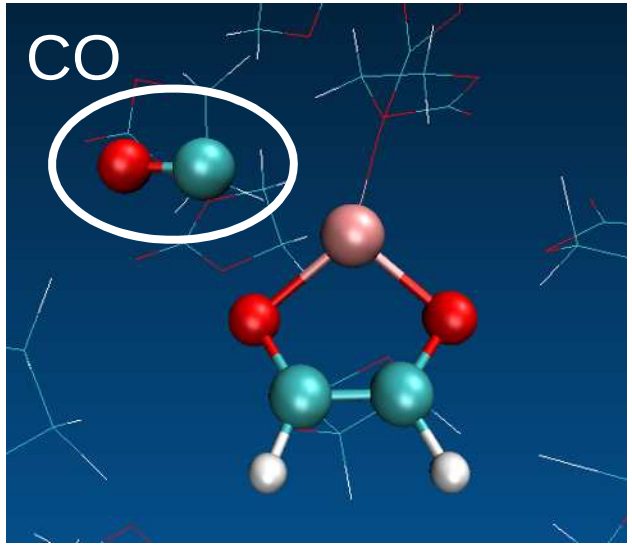
C_2H_4 発生

VC分子の2電子還元

VC分子アニオン状態から更に1電子付与



0.3 ps →

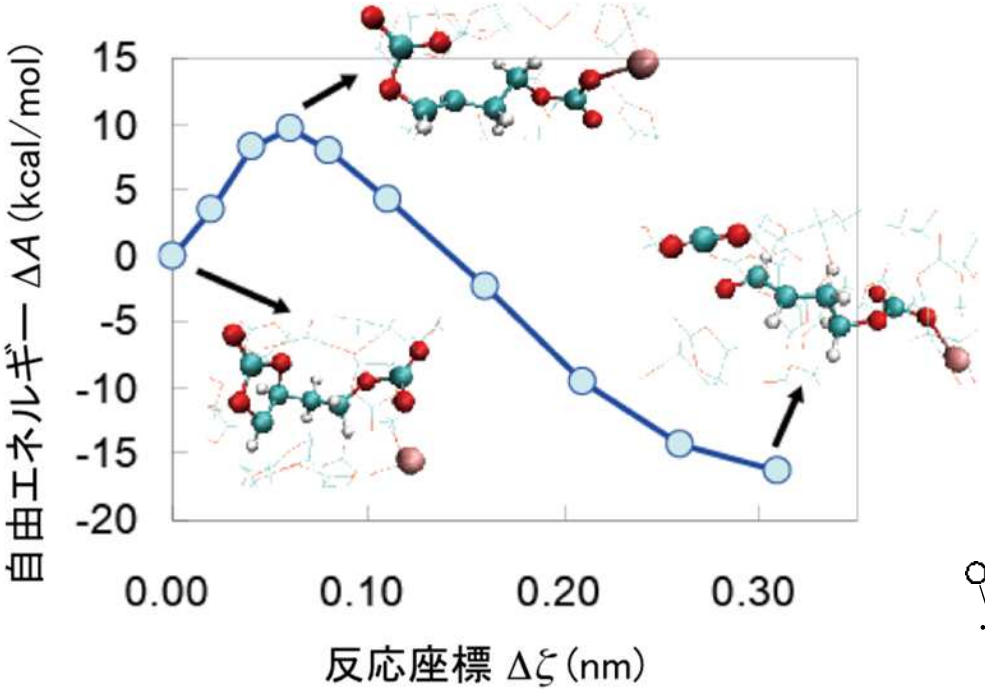


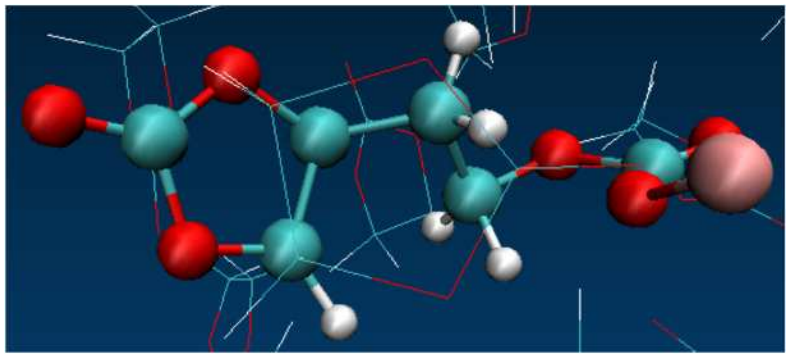
1電子還元の場合と同様にC_C-O_2ボンド切断　CO発生

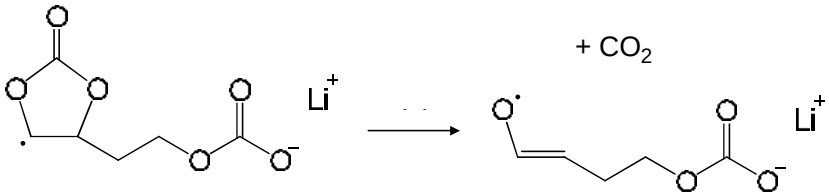
分子間反応: VCからのCO_2発生

FUJIFILM

還元され開裂したEC分子 (C_E-O_2開裂) がＥＣが攻撃



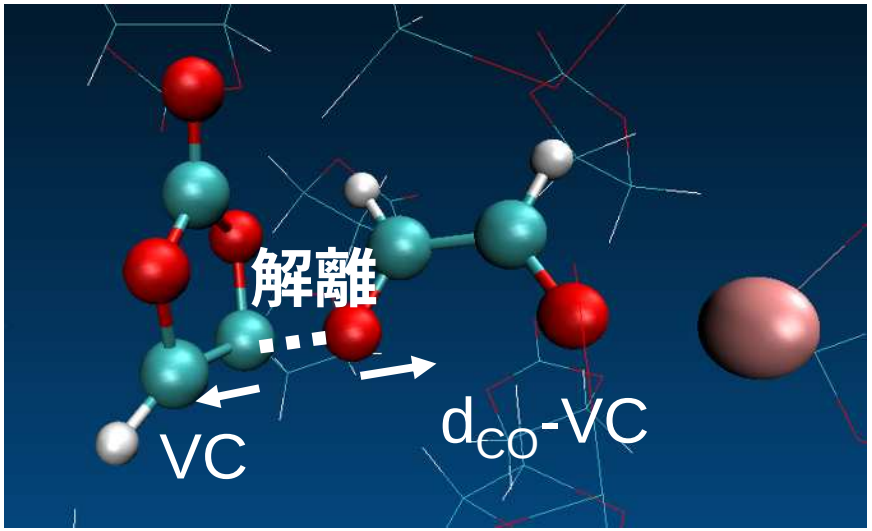


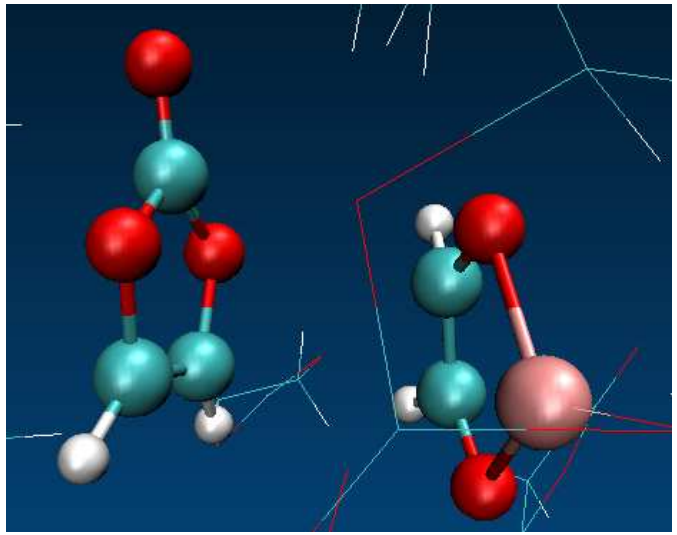


EC開裂ラジカルのVC攻撃によりCO_2が発生

分子間反応: VC分解物の分解反応

VC分解物 (d_{co}-VC$^-$ アニオンラジカル) の反応性

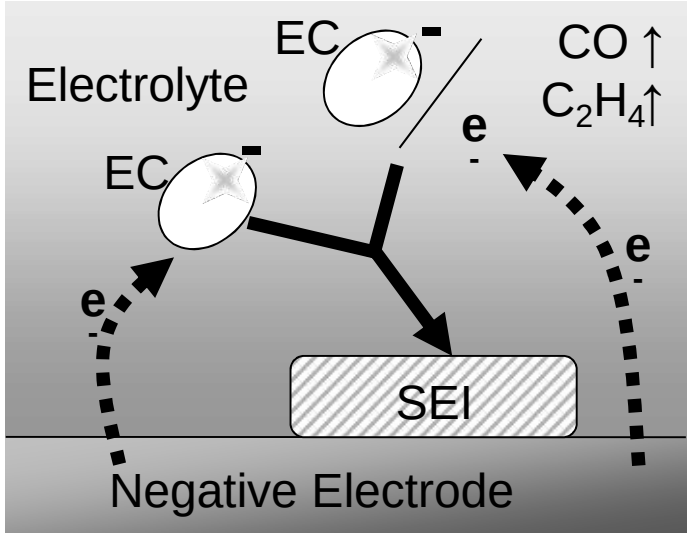




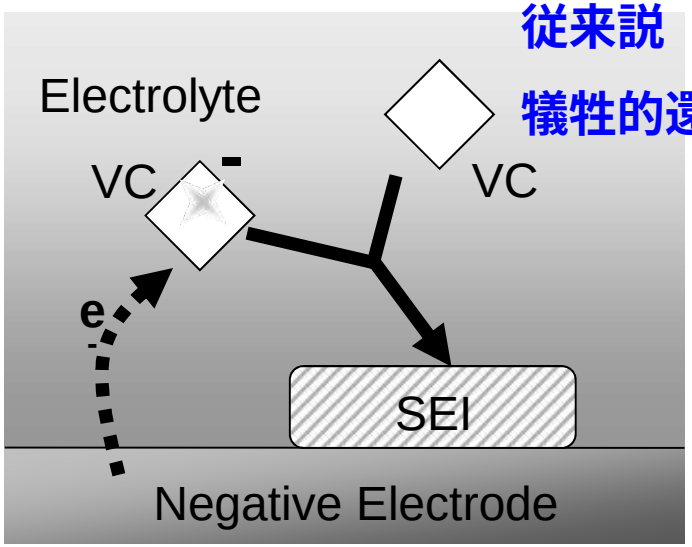
EC、VC分子とは不活性な反応性

VC添加剤の役割

FUJIFILM



The EC only case



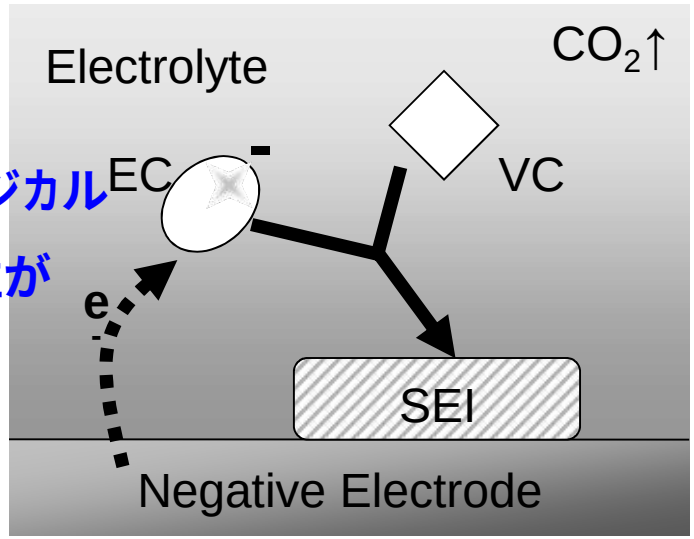
The conventional VC case

従来説

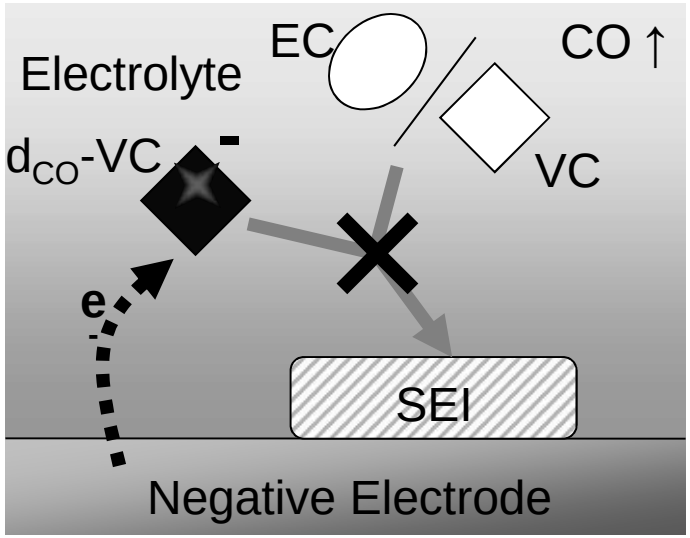
犠牲的還元反応

本研究：

VCのECラジカルへの反応性が本質！



The EC with VC case



The reduced VC case

まとめ

FUJIFILM

- ECとVC 還元分解の初期過程を第一原理分子動力学により
  - 1電子還元を考えると、ECではC_E-O_2結合が、VCではC_C-O_2結合が容易に解離し、VC分子からはCOが発生することがわかった。
  - EC 2電子分解を考えると、CO、C_2H_4が発生することがわかった。
  - VCのECアニオンラジカルの攻撃によりCO_2が発生することがわかった。
  - VC添加剤の役割は、元来説明されていた犠牲的還元反応ではなく、ECラジカルに対する反応性の高さにある事がわかった。

ご清聴ありがとうございました。

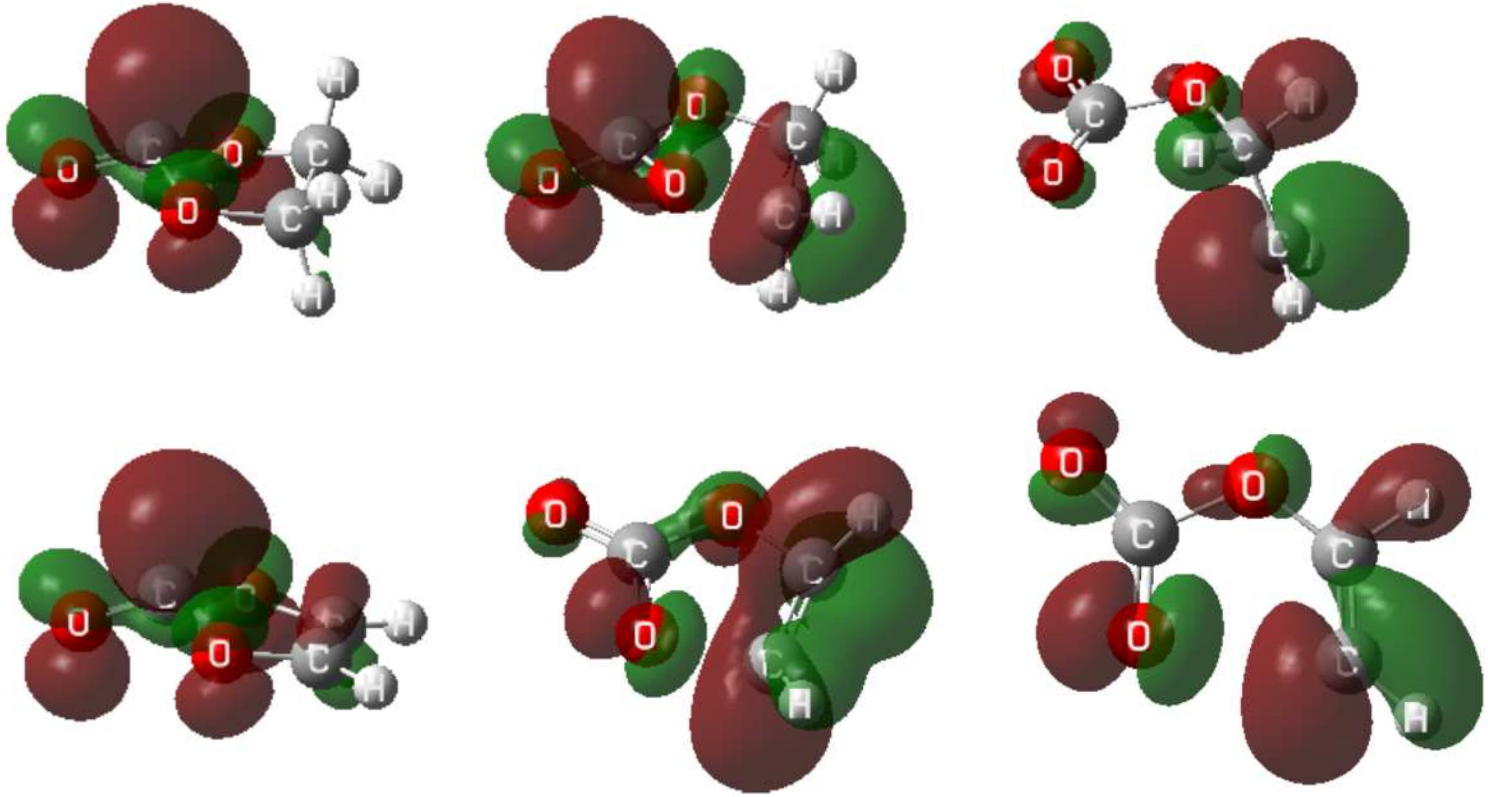
分子軌道解析

FUJIFILM

reactant　　TS　　product

EC

VC



ECとVCでTSのMOが異なる