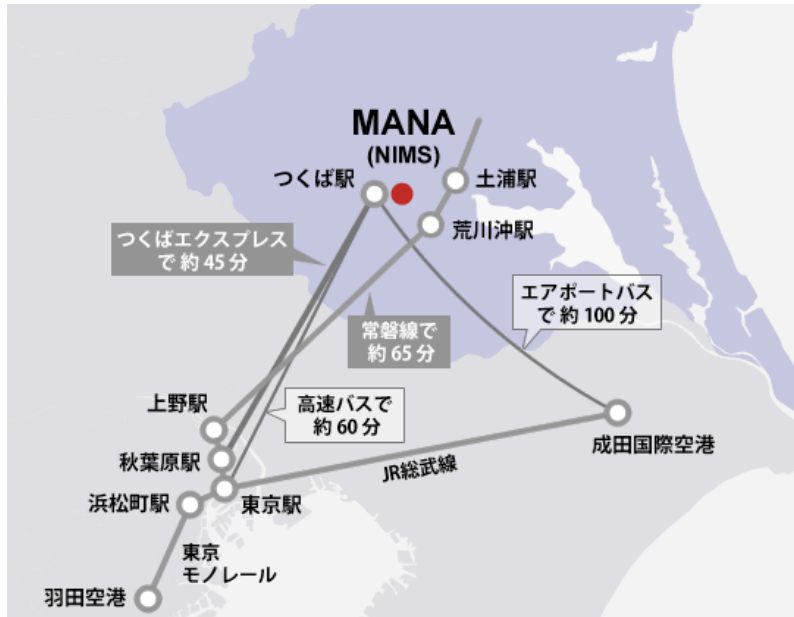


京で行う充電電池材料開発 ～スマホから電気自動車まで～

(独) 物質・材料研究機構(NIMS)
国際ナノアーキテクトニクス研究拠点 (MANA)

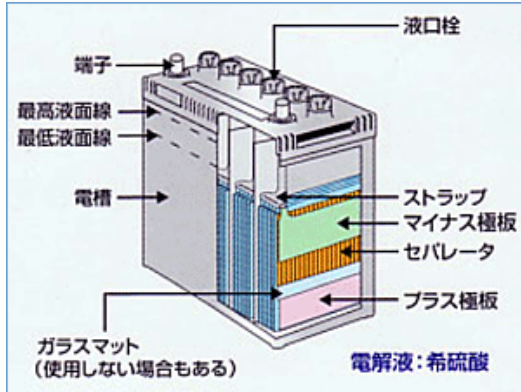
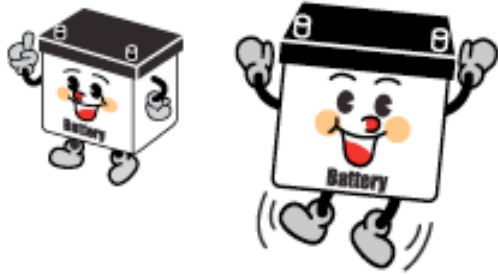
館山 佳尚 (たてやま よしたか)

兼務：(独) 科学技術振興機構(JST) さきがけ
京都大学 触媒・電池元素戦略ユニット



充電電池のいろいろ

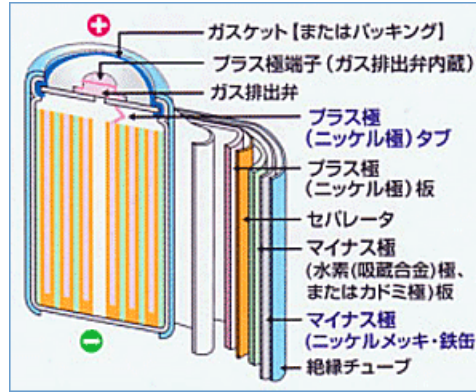
鉛蓄電池



12V, 32Ah, 40Wh/kg (9.5kg)
車・非常用電源等に利用
x=バッテリー液の補充

一般社団法人
電池工業会ホームページから

ニッケル-水素電池 (Ni-MH)電池

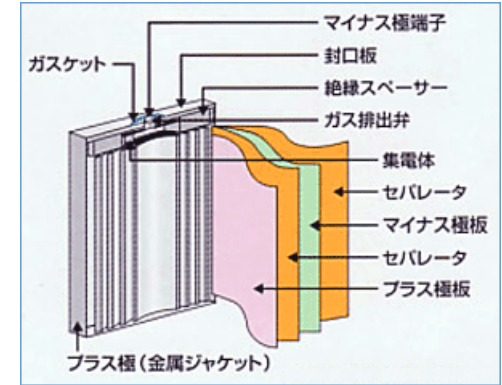


1.2V, 2.5Ah, 100Wh/kg (30g)
小型機器、PCやプリウス
に利用
x=メモリー効果
(繰り返し充放電で劣化)

リチウムイオン二次電池 (Lithium Ion Battery: LIB)



カミさんの
スマホから



3.7V, 2.4Ah, 201Wh/kg (44g)
スマホ、PC、電気自動車に利用
○=メモリー効果小
○=高エネルギー密度
(軽くて長持ち)

リチウムイオン二次電池(LIB)

リチウムイオン二次電池 (Lithium Ion Battery: LIB)

PC、スマホへの応用

1985: 旭化成の吉野彰氏らがLIBの基本概念確立
 1991: ソニー・エナジー・テックが世界で初めて量産化

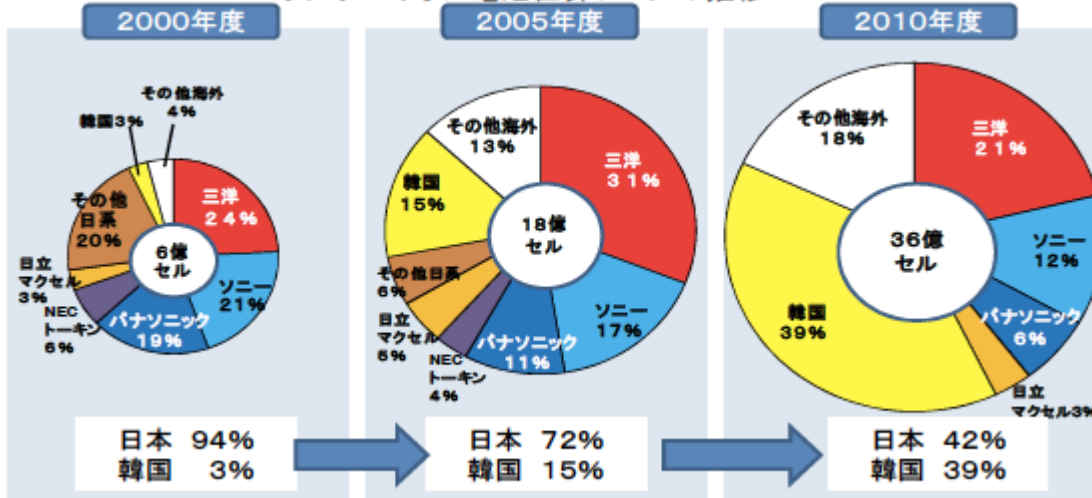
ある意味、国産技術



カミさんの
スマホ

定格 3.7 V
 充電限界 4.2V
 容量 1800mAh
 エネルギー 6.7Wh
 充電時間: 130min
 連続待受時間: 200h (LTE)

リチウムイオン電池世界シェアの推移



2012年経済産業省資料から

- =メモリー効果小
- =高エネルギー密度→軽くて長持ち
- ×=熱くなる→電解液壊れる
- ×=電解液燃える

重要課題

電気自動車の充電電池(LIB)：現状とニーズ



日産自動車提供

バッテリーセル
ラミネート構造セル

バッテリーモジュール
(バッテリーセル4個)

バッテリーパック
(モジュール4 8個)



日産 LEAF

日産自動車提供

エネルギー：24000Wh
最高出力：90000W
総電圧：360V
充電時間：AC200V 8h
走行距離：228km
急速充電有

■カミさんのスマホ
は 3.7V, 6.7Wh
■熊本ー福岡=108 km



トヨタ
プリウスPHV

エネルギー：41800Wh
充電時間：AC240V 5h
走行距離：170-275 km
最高速度：160 km/h



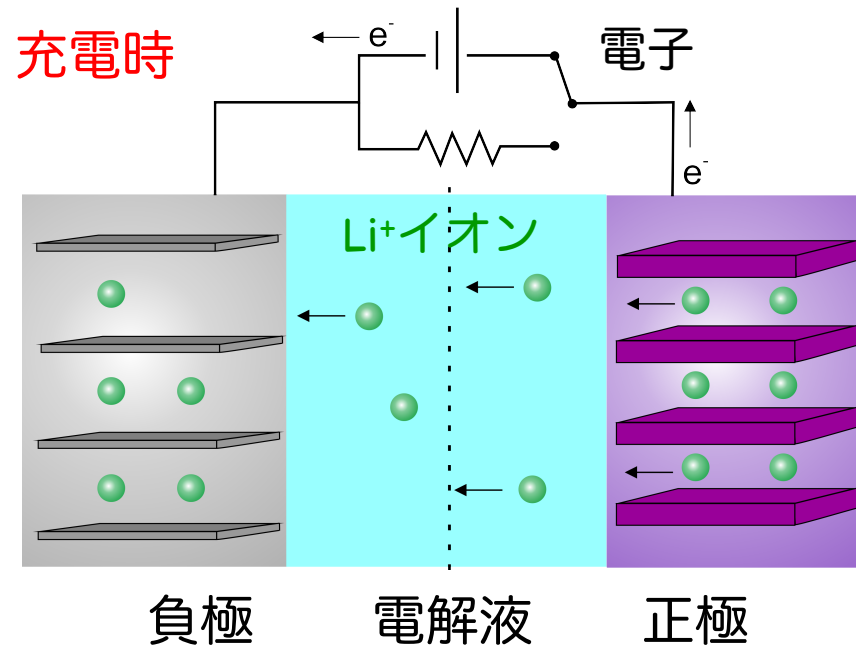
トヨタ RAV4 EV

トヨタ自動車提供

スマホの数千-万倍のエネルギーの電池が必要
また充電速度も重要な問題

■うちのプリウスHVは
満タンで500-700 km

リチウムイオン二次電池(LIB)：仕組み



充電時：
外部電池回路を通して電子(e^-)を正極から負極にくみ上げる。
同時に電解液を通して Li^+ イオンが正極から負極に移動する。

放電時：
逆の動き

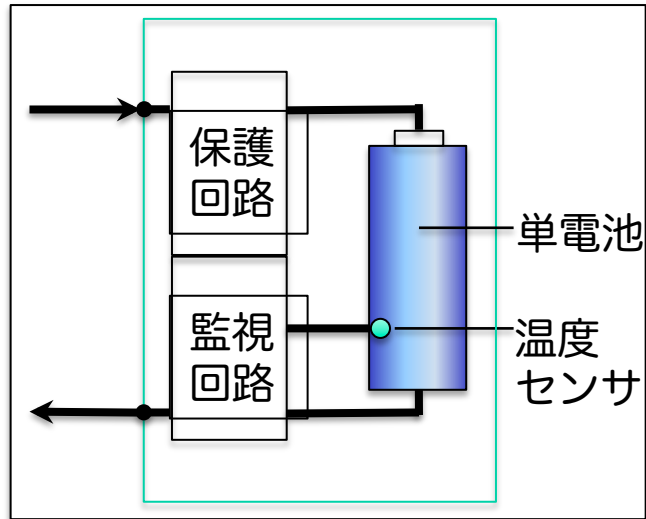
Li^+ 移動可能量 \rightarrow 容量： Li^+ 移動の速さ \rightarrow 出力・充電速度

典型的な材料

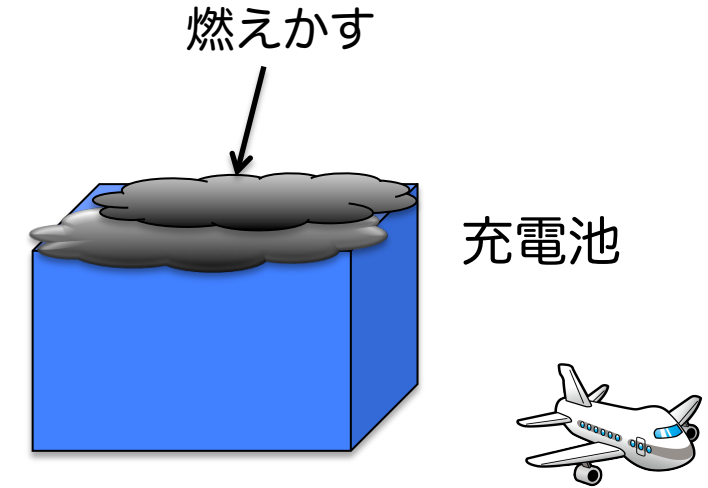
正極： LiCoO_2 , LiMn_2O_4 , LiFePO_4 など

電解液：エチレンカーボネート(EC)など

負極：グラファイト(炭素)、ハードカーボンなど



充電池
の中



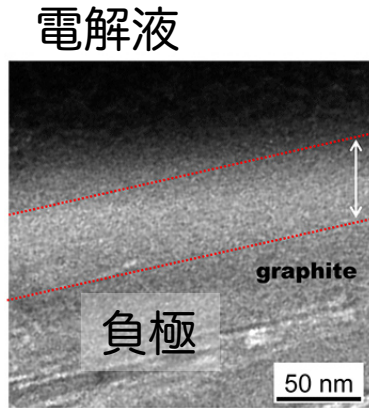
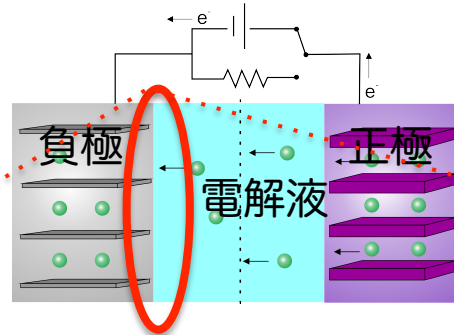
充電池を開けると、、、

過充電・過放電を避けるための回路が施されている。

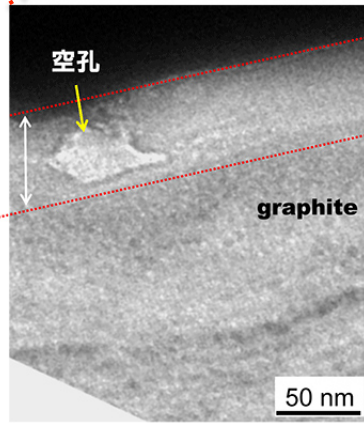
過充電制御などに失敗すると燃える。
(例：某飛行機など)
保護回路は重要。

元々電解液が燃えやすい材料である
ことも問題。

リチウムイオン二次電池(LIB)：ミクロレベルで見ると



(a) 初期品

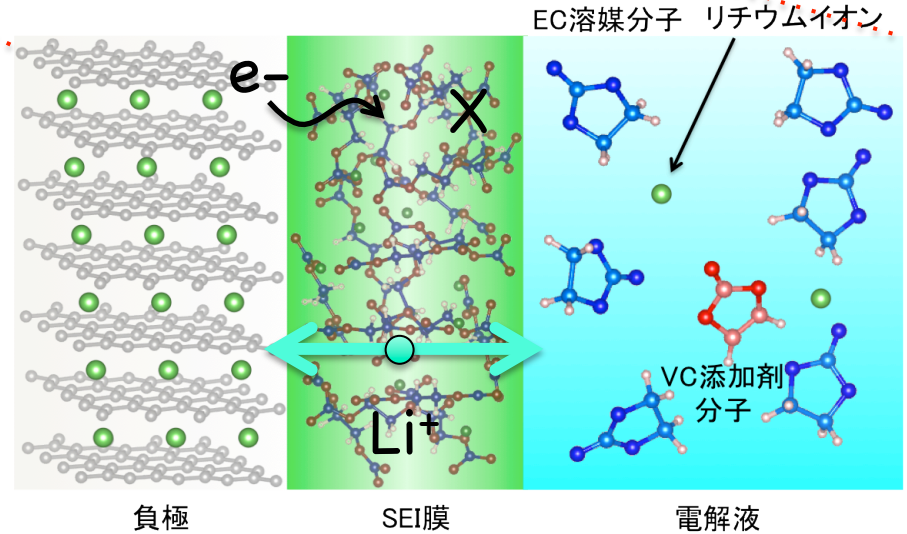


(b) 300cyc品

日産アーク提供

負極断面TEM観察結果

負極と電解液の間に被膜が出来る。
Solid Electrolyte Interphase (SEI膜)
 これが電池の性能と安全性に大きく影響。
 (過充電、過放電の抑制に貢献。)

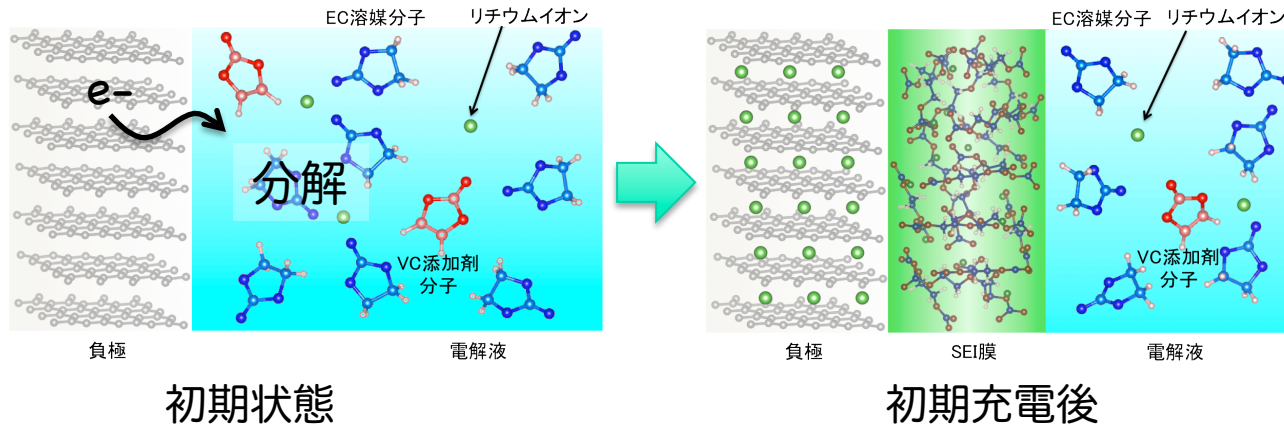


SEI膜の役割：
 負極から電解液へ電子を通さない
 Li⁺イオンはサクサク通す
 (大きさ：Li⁺イオンは電子の約2000倍)
 安全性と出力の両者に影響

(1 nm ナノメートル = 10億分の1 m = 1/10000000000 m)

リチウムイオン二次電池(LIB)：SEI膜の謎

負極—電解液界面



初期充電で、余剰電子が電解液分子を還元分解しそれが凝集してSEI膜が形成される。(通説)

SEI膜の性質は溶媒によって異なる。
SEI膜の性質は添加剤によっても大幅に変化する。

しかしSEI膜の形成過程および性質は原子レベルでは全く分かっていない！

(実験では反応過程の観察困難)

LIB電極界面のSEI膜形成の化学反応メカニズム (電解液中の溶媒+添加剤の還元分解過程および凝集過程) の“熱力学と動力学の両者”を世界で初めて原子レベルで明らかにすることに私たちは挑戦。

第一原理計算

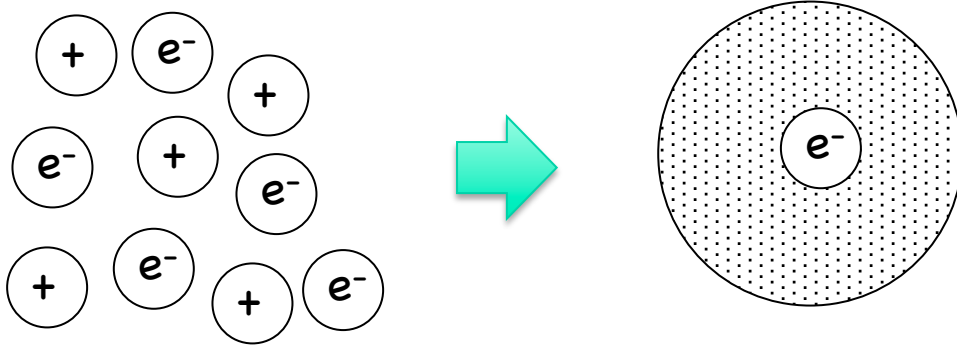
実験では未知の領域の探索



予言性

- 予言性（精度）の高い計算手法
- 大きな計算機パワー

密度汎関数理論(DFT)による第一原理計算



材料中には沢山の
原子核と電子が存在

電子密度をベースに
簡便化

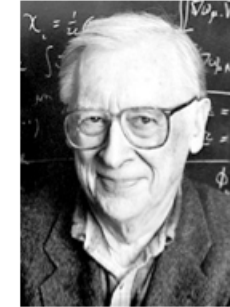
$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \right) \phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{r})$$

Kohn-Sham方程式（量子力学的な基本方程式）
を用いて電子の波動関数と全体のエネルギー
を求め、原子に働く力・ダイナミクスを計算する。

The Nobel Prize in Chemistry 1998



Walter Kohn



John A. Pople

The Nobel Prize in Chemistry 1998 was divided equally between Walter Kohn "for his development of the density-functional theory" and John A. Pople "for his development of computational methods in quantum chemistry".

The Nobel Prize in Chemistry 2013



Photo: A. Mahmoud
Martin Karplus



Photo: A. Mahmoud
Michael Levitt



Photo: A. Mahmoud
Arieh Warshel

The Nobel Prize in Chemistry 2013 was awarded jointly to Martin Karplus, Michael Levitt and Arieh Warshel "for the development of multiscale models for complex chemical systems".

1992年化学賞 R. A. Marcus教授



第一原理計算のチカラ

第一原理計算は原子種と初期配置を与えさえすれば量子力学に基づいた基本方程式によりあらゆる材料の電子状態・構造安定性を予測・予言することができる。

PERIODIC TABLE
Atomic Properties of the Elements

NIST
National Institute of Standards and Technology
Technology Administration, U.S. Department of Commerce

Frequently used fundamental physical constants
For the most accurate values of these and other constants, visit physics.nist.gov/constants

1 second = 9 192 631 770 periods of radiation corresponding to the transition between the two hyperfine levels of the ground state of ¹³³Cs

speed of light in vacuum	<i>c</i>	299 792 458 m s ⁻¹ (exact)
Planck constant	<i>h</i>	6.626 070 15 × 10 ⁻³⁴ J s (exact) (<i>h</i> = <i>h</i> /2π)
elementary charge	<i>e</i>	1.6022 × 10 ⁻¹⁹ C
electron mass	<i>m_e</i>	9.1094 × 10 ⁻³¹ kg
	<i>m_ec²</i>	0.5110 MeV
proton mass	<i>m_p</i>	1.6726 × 10 ⁻²⁷ kg
fine-structure constant	<i>α</i>	1/137.036
Rydberg constant	<i>R_∞</i>	10 973 732 m ⁻¹
	<i>R_{∞,c}</i>	3.289 842 × 10 ¹⁵ Hz
	<i>R_{∞,hc}</i>	13.6057 eV
Boltzmann constant	<i>k</i>	1.3807 × 10 ⁻²³ J K ⁻¹

Legend:

- Solids
- Liquids
- Gases
- Artificially Prepared

Group	Periodic Table																18	
1																	VIIIA	
IA																	VIIIA	
1																	2	
H Hydrogen 1.00794 1s 13.5984																	He Helium 4.002602 1s ² 24.5874	
2															10			
Li Lithium 6.941 1s ² 2s 5.3917	Be Beryllium 9.012182 1s ² 2s ²																	Ne Neon 20.1797 1s ² 2s ² 2p ⁶ 21.5645
3															18			
Na Sodium 22.989770 [Ne]3s 5.1391	Mg Magnesium 24.3050 [Ne]3s ² 7.6462																	Ar Argon 39.948 [Ne]3s ² 3p ⁶ 15.7596
4															18			
K Potassium 39.0983 [Ar]4s 4.3407	Ca Calcium 40.078 [Ar]3d ¹ 4s 6.1132																	Kr Krypton 83.798 [Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁶ 12.1298
5															18			
Rb Rubidium 85.4678 [Kr]5s 4.1771	Sr Strontium 87.62 [Kr]5s ² 5.6949																	Xe Xenon 131.293 [Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁶ 12.1298
6															18			
Cs Cesium 132.90545 [Xe]6s 3.8939	Ba Barium 137.327 [Xe]6s ² 5.2117																	Rn Radon 222 [Xe]6s ² 6p ⁶ 10.7485
7															18			
Fr Francium (223) [Rn]7s	Ra Radium (226) [Rn]7s ² 5.2784																	

Atomic Properties of Cerium (Ce)

Symbol	Ce
Name	Cerium
Atomic Number	58
Ground-state Level	1G ₄
Atomic Weight	140.116
Ground-state Configuration	[Xe]4f5d6s ²
Ionization Energy (eV)	5.5387

Lanthanides

57 La Lanthanum 138.9055 [Xe]5d ¹ 6s ² 5.5769	58 Ce Cerium 140.116 [Xe]4f5d6s ² 5.5387	59 Pr Praseodymium 140.90765 [Xe]4f ³ 6s ² 5.473	60 Nd Neodymium 144.24 [Xe]4f ⁴ 6s ² 5.6250	61 Pm Promethium (145) [Xe]4f ⁵ 6s ² 5.582	62 Sm Samarium 150.36 [Xe]4f ⁶ 6s ² 5.6704	63 Eu Europium 151.964 [Xe]4f ⁷ 6s ² 5.9638	64 Gd Gadolinium 157.25 [Xe]4f ⁷ 5d ¹ 6s ² 6.1498	65 Tb Terbium 158.9254 [Xe]4f ⁹ 6s ² 5.9389	66 Dy Dysprosium 162.500 [Xe]4f ¹⁰ 6s ² 6.1843	67 Ho Holmium 164.93032 [Xe]4f ¹¹ 6s ² 6.10215	68 Er Erbium 167.259 [Xe]4f ¹² 6s ² 6.1077	69 Tm Thulium 168.93421 [Xe]4f ¹³ 6s ² 6.2542	70 Yb Ytterbium 173.04 [Xe]4f ¹⁴ 6s ² 6.2542	71 Lu Lutetium 174.967 [Xe]4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ² 5.4259
--	--	---	--	---	---	--	---	--	---	---	---	--	---	---

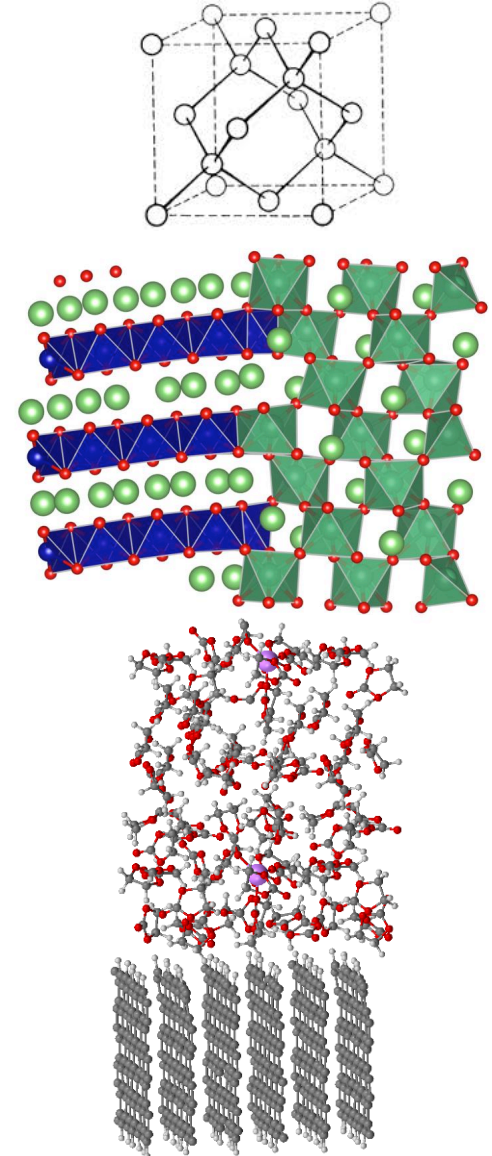
Actinides

89 Ac Actinium (227) [Rn]5f ⁷ 6s ² 5.17	90 Th Thorium 232.0381 [Rn]5f ¹⁴ 6s ² 6.3067	91 Pa Protactinium 231.03688 [Rn]5f ² 6d ¹ 6s ² 5.89	92 U Uranium 238.02891 [Rn]5f ³ 6d ¹ 6s ² 6.1941	93 Np Neptunium (237) [Rn]5f ⁴ 6d ¹ 6s ² 6.2657	94 Pu Plutonium (244) [Rn]5f ⁶ 6d ¹ 6s ² 6.0280	95 Am Americium (243) [Rn]5f ⁷ 6s ² 5.9738	96 Cm Curium (247) [Rn]5f ⁸ 6s ² 5.9914	97 Bk Berkelium (247) [Rn]5f ⁹ 6s ² 6.1979	98 Cf Californium (251) [Rn]5f ¹⁰ 6s ² 6.2817	99 Es Einsteinium (252) [Rn]5f ¹¹ 6s ² 6.42	100 Fm Fermium (257) [Rn]5f ¹² 6s ² 6.50	101 Md Mendelevium (258) [Rn]5f ¹³ 6s ² 6.58	102 No Nobelium (259) [Rn]5f ¹⁴ 6s ² 6.65	103 Lr Lawrencium (262) [Rn]5f ¹⁴ 6d ¹ 6s ² 4.9 ?
--	---	--	--	---	---	---	--	---	--	--	---	---	--	---

Footnote: ¹Based upon ¹²C. () indicates the mass number of the most stable isotope.

For a description of the data, visit physics.nist.gov/data

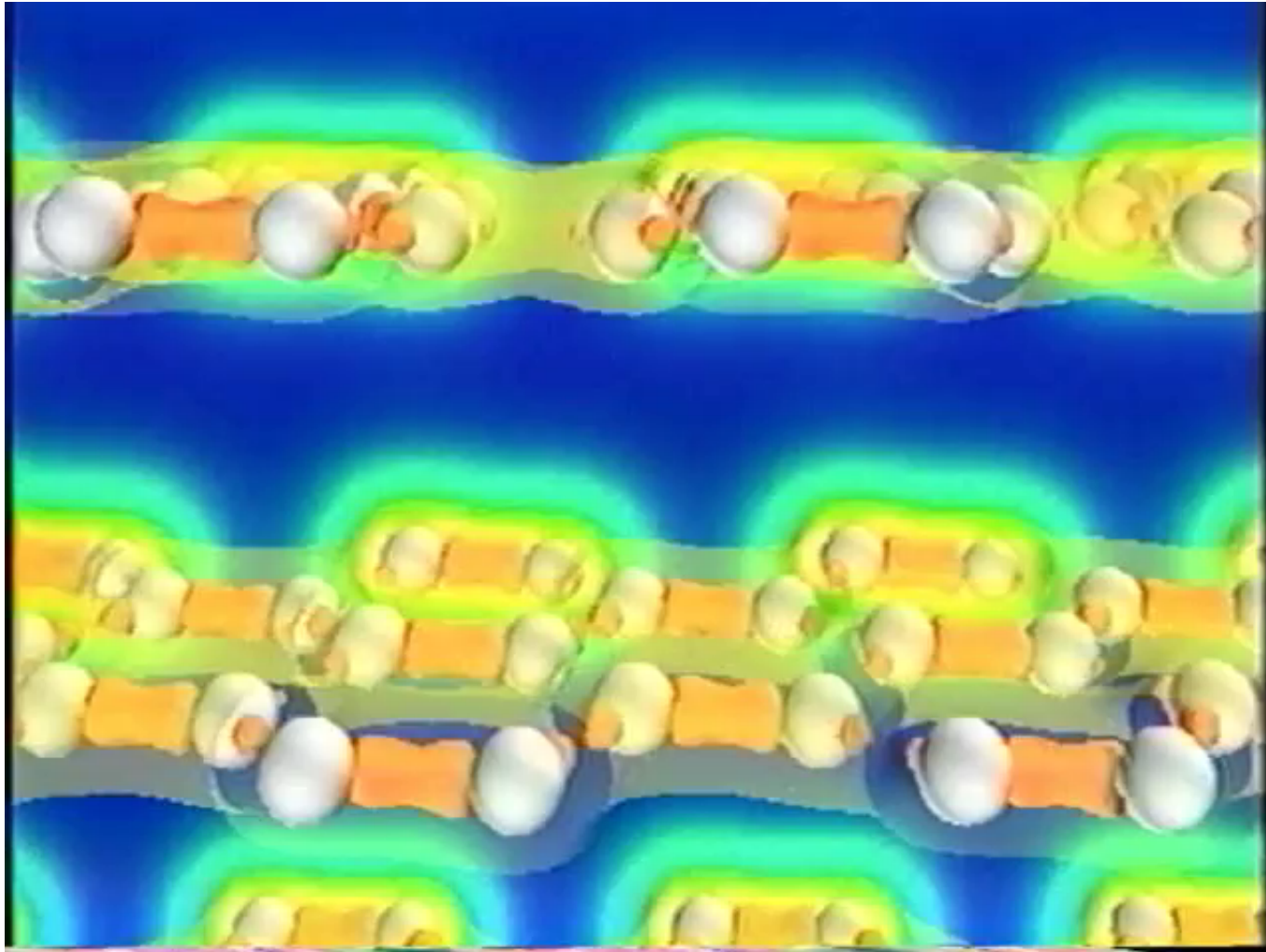
NIST SP 966 (September 2003)



第一原理“分子動力学”計算のチカラ

物質・材料中の電子波動関数・原子核のダイナミクスをコンピューターで可視化

圧力によるグラファイト（黒鉛）からダイヤモンドへの構造変化

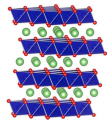


スーパーコンピュータ「京」による大規模第一原理計算

電解液—電極界面現象の第一原理計算には
「計算テクニック・プログラムの工夫」と「大きな計算機パワー」が必要不可欠

- NIMSプログラムの高次並列化(MPI + OMP)
- NIMSプログラムの高機能化 (自由エネルギーサンプリング法)

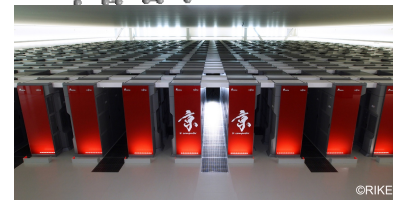
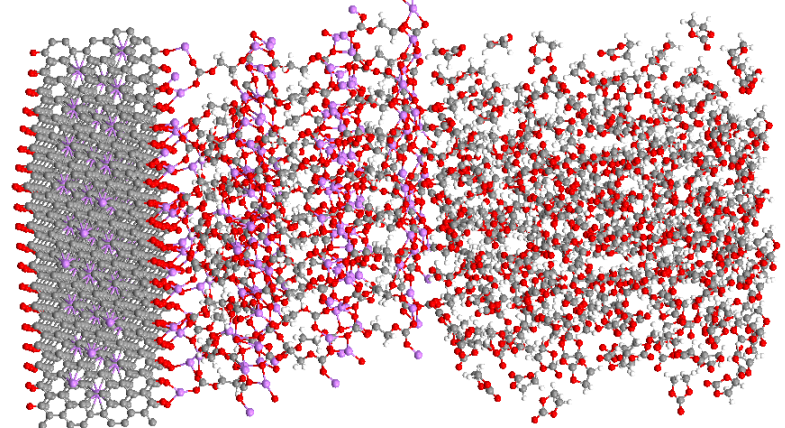
LiCoO₂ (正極)の計算セル



従来のスーパーコンピュータ

100原子、128コア

負極/SEI膜/電解液の計算セル



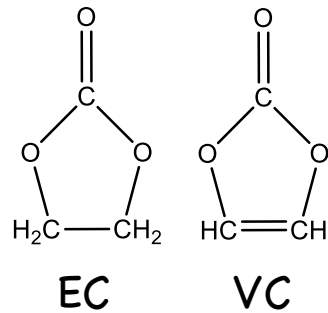
「京」コンピュータ

1500原子、8192コア (1024ノード)
(50万基底→50万×50万=2500億の演算繰返し)

1万ノード(8万コア)の”化学反応” 第一原理自由エネルギー計算が現実的に！

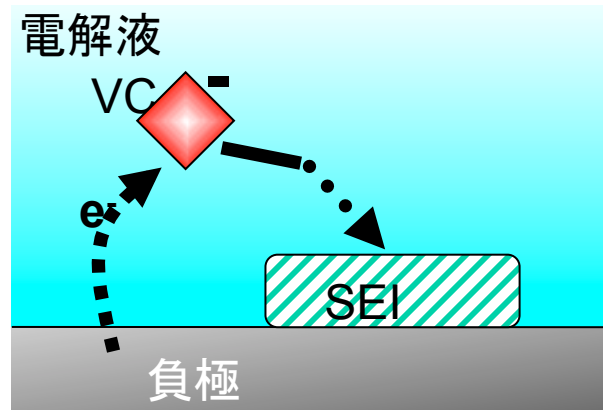
EC溶媒VC添加剤系：SEI膜の謎の解明の第一歩

まず最も典型的なEC(エチレンカーボネート) 溶媒へVC(ヴィニレンカーボネート)添加剤を導入したLIB電解液について、SEI膜形成の初期過程である還元分解(電子を受け取って分解する)反応をシミュレーションにより解明。



- 数wt%のVC添加で不可逆容量(機能低下)が減少。
- さらにCO₂発生。

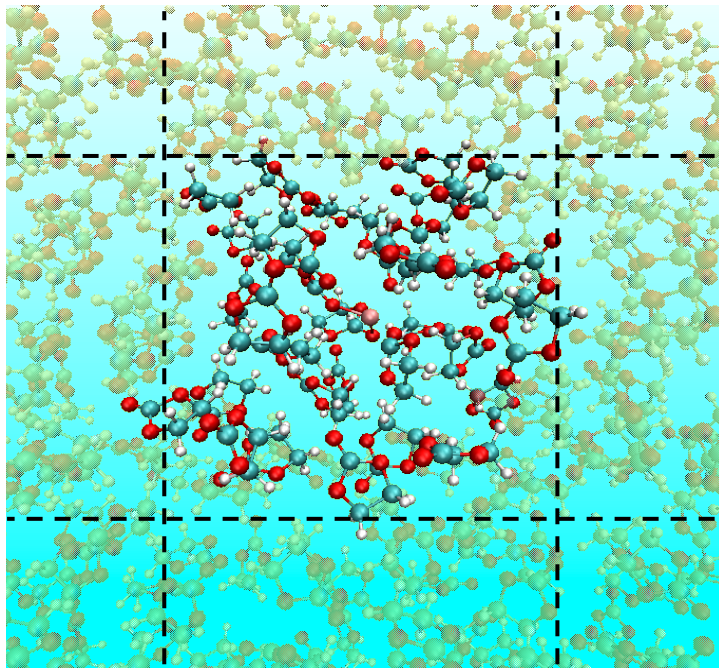
VC添加剤効果の従来考えられていた機構
(VCの犠牲的還元と重合)



しかし不可逆容量減少、
CO₂発生を説明できない。

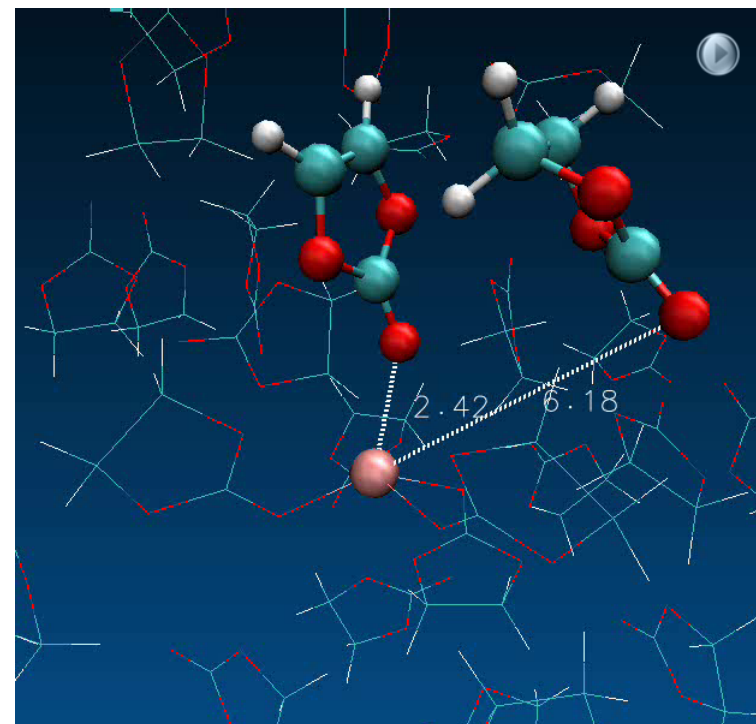
EC溶媒VC添加剤系：計算セットアップ

第一原理分子動力学法による有限温度ダイナミクスシミュレーション



電解液系
立方体セル
(周期境界条件)
 $a=15.24\text{\AA}$

EC溶媒のみ
EC溶媒+VC添加剤
の比較



様々な計算技術：

卑電位モデル（充電時モデル）

ブルームーンアンサンブル法→室温自由エネルギー計算

$T=80^{\circ}\text{C}$ ~動作温度

EC: 融点= 36.4°C , 沸点= 248°C

各原子の運動方程式を
解いてダイナミクスを調べる。

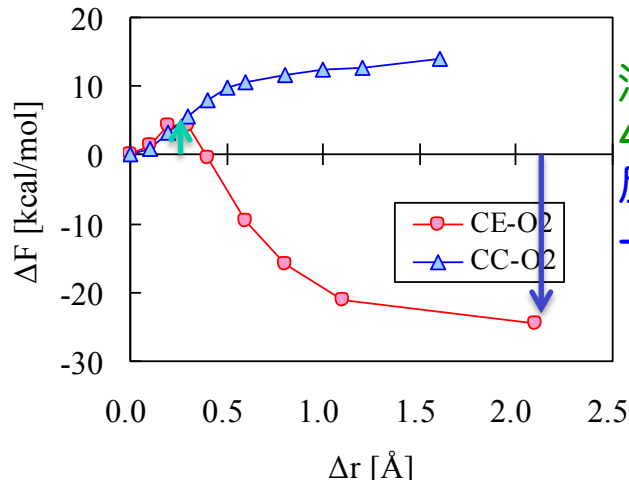
$$m \frac{d^2 \vec{x}}{dt^2} = \vec{f}(\vec{x})$$

量子力学的な力

EC溶媒VC添加剤系：1電子還元反応自由エネルギー

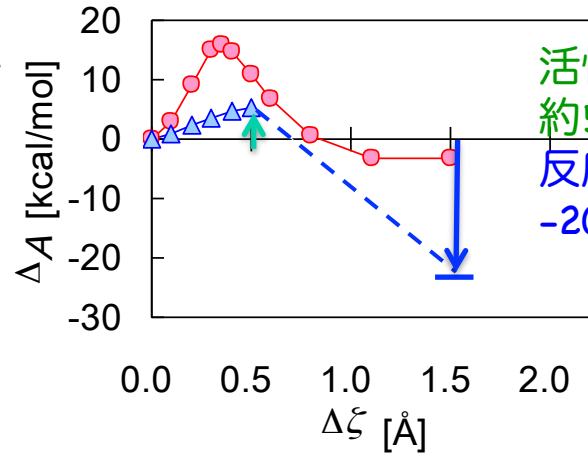
還元反応=分子・物質が電子を受け取って起こる反応

EC + e⁻ → EC⁻ → 分解物

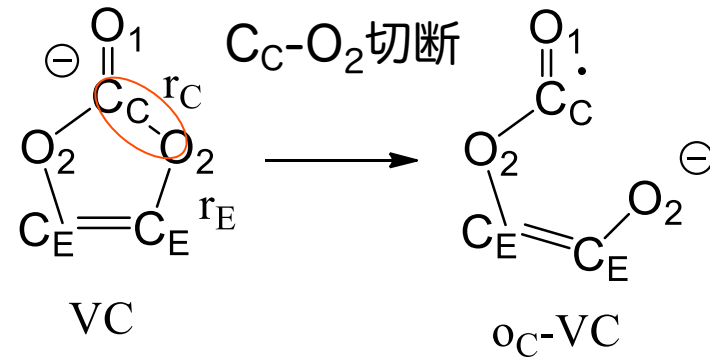
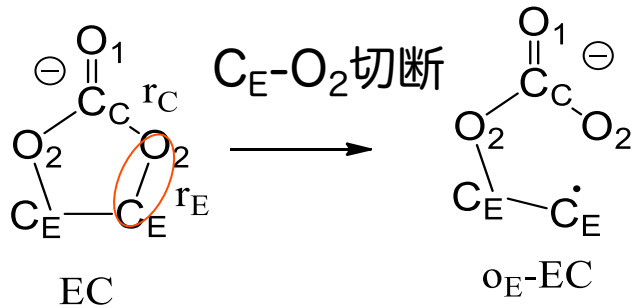


活性化自由エネルギー
4.8 kcal/mol
反応自由エネルギー
-24.5 kcal/mol

VC + e⁻ → VC⁻ → 分解物

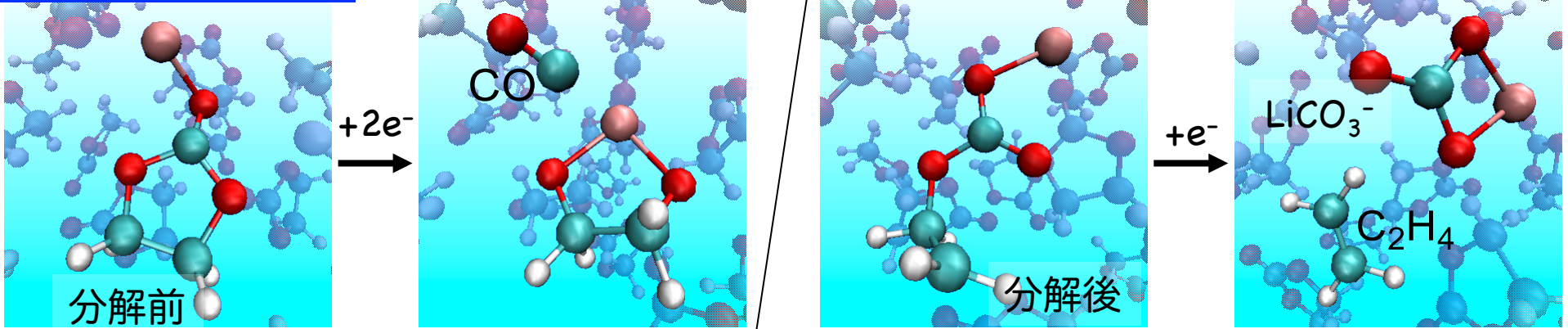


活性化自由エネルギー
約5 kcal/mol
反応自由エネルギー
-20 kcal/mol

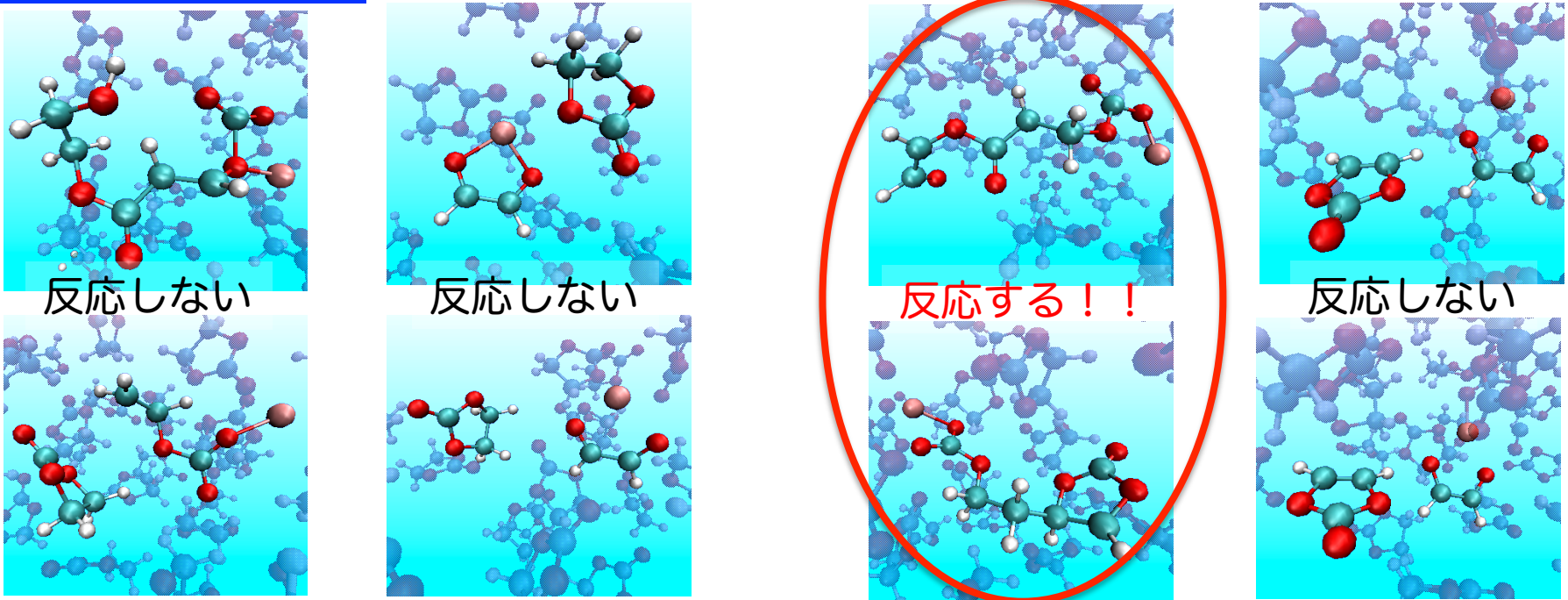


ECとVCで分解(切断)経路が違う。
分解すると大きく発熱！ → 熱暴走につながる危険。発熱量は似ている。

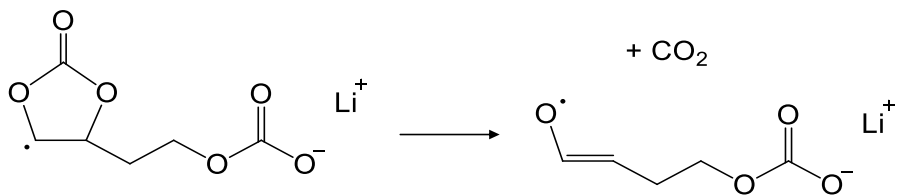
2電子還元反応



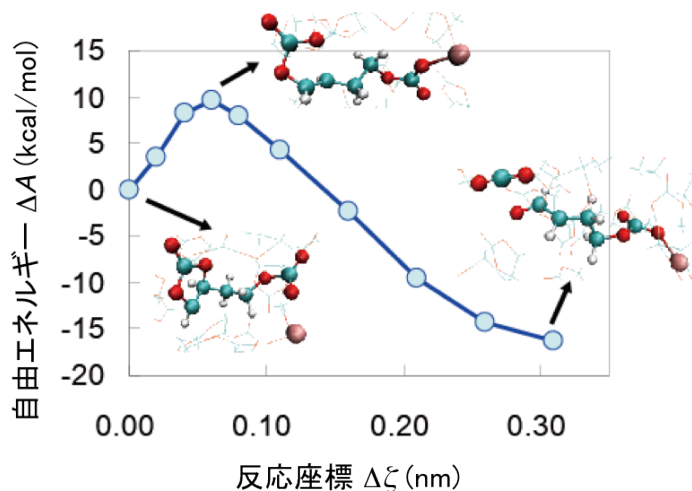
ラジカル攻撃反応



EC溶媒VC添加剤系：ラジカル攻撃の自由エネルギー計算

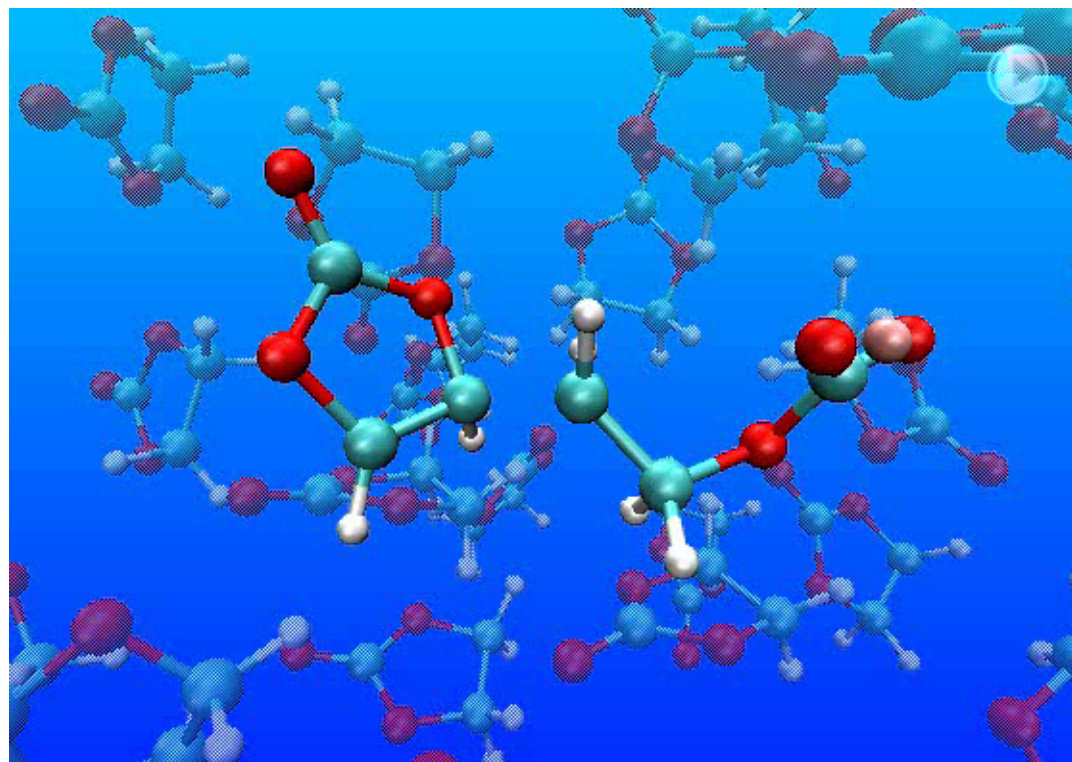


ECアニオンラジカル + VC → CO₂ + 重合体



活性化自由エネルギー = 9 kcal/mol
 反応自由エネルギー = -16 kcal/mol

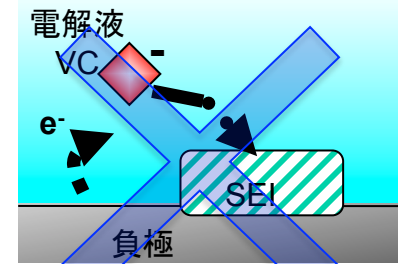
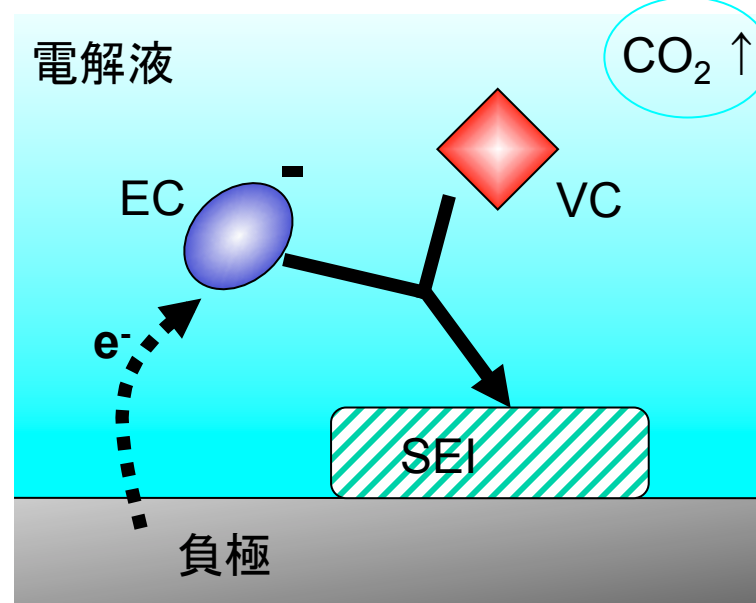
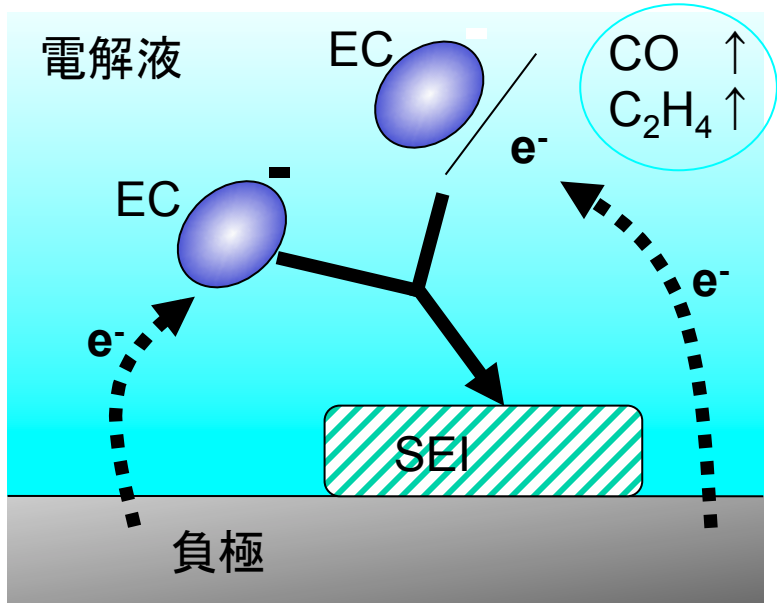
発熱的 & 十分起こりうる



最終生成物: CO₂ と重合体

ECアニオンラジカルがVCを攻撃することでCO₂ 生成
 → VCの役割はECアニオンラジカルを不活性化すること
 → VC添加剤に関する新しいメカニズム

EC溶媒VC添加剤系：SEI膜形成の初期過程



VC存在下の
従来機構
(犠牲的還元)

VC非存在下でのSEI形成初期過程

VC存在下でのSEI形成初期過程

2 電子還元必要

VCの役割はECアニオンラジカルの
攻撃対象となり不活性化すること。

1 電子還元のためSEI形成による機
能低下を低く抑えられること。

EC溶媒に対するVC添加剤効果に関する新しいメカニズムの発見！
この考え方は他の添加剤に一般化できる可能性がある。

Additive Effect on Reductive Decomposition and Binding of Carbonate-Based Solvent toward Solid Electrolyte Interphase Formation in Lithium-Ion Battery

Keisuke Ushirogata,^{†,‡} Keitaro Sodeyama,^{#,‡} Yukihiko Okuno,^{*,†,‡} and Yoshitaka Tateyama^{*,‡,#,||}

[†]Research and Development Management Headquarters, FUJIFILM Corporation, 210 Nakanuma, Minamishigara, Kanagawa 250-0193, Japan

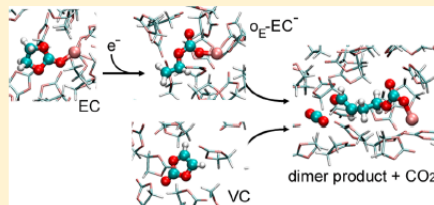
[‡]International Center for Materials Nanoarchitectonics (MANA), National Institute for Materials Science (NIMS), 1-1 Namiki, Tsukuba, Ibaraki 305-0044, Japan

[#]Elements Strategy Initiative for Catalysts & Batteries, Kyoto University, Goryo-Ohara, Nishikyo-ku, Kyoto 615-8245, Japan

^{||}PRESTO and CREST, Japan Science and Technology Agency (JST), 4-1-8 Honcho, Kawaguchi, Saitama 333-0012, Japan

S Supporting Information

ABSTRACT: The solid–electrolyte interphase (SEI) formed through the reductive decomposition of solvent molecules plays a crucial role in the stability and capability of a lithium-ion battery (LIB). Here we investigated the effects of adding vinylene carbonate (VC) to ethylene carbonate (EC) solvent, a typical electrolyte in LIBs, on the reductive decomposition. We focused on both thermodynamics and kinetics of the possible processes and used density functional theory-based molecular dynamics with explicit solvent and Blue-moon ensemble technique for the free energy change. We considered Li^+ in only EC solvent (EC system) and in EC solvent with a VC additive (EC/VC system) to elucidate the additive effects. In addition to clarifying the equilibrium properties, we evaluated the free energy changes along several EC or VC decomposition pathways under one-electron ($1e^-$) reduction condition. Two-electron ($2e^-$) reduction and attacks of anion radicals to intact molecules were also examined. The present results completely reproduce the gaseous products observed in the experiments. We also found a new mechanism involving the VC additive: the VC additive preferentially reacts with the EC anion radical to suppress the $2e^-$ reduction of EC and enhance the initial SEI formation, contrary to the conventional scenario in which VC additive is sacrificially reduced and its radical oligomerization becomes the source of SEI. Because our mechanism needs only $1e^-$ reduction, the irreversible capacity at the SEI formation will decrease, which is also consistent with the experimental observations. These results reveal the primary role of VC additive in the EC solvent.



✕

第一原理計算の
最先端手法とプログラム

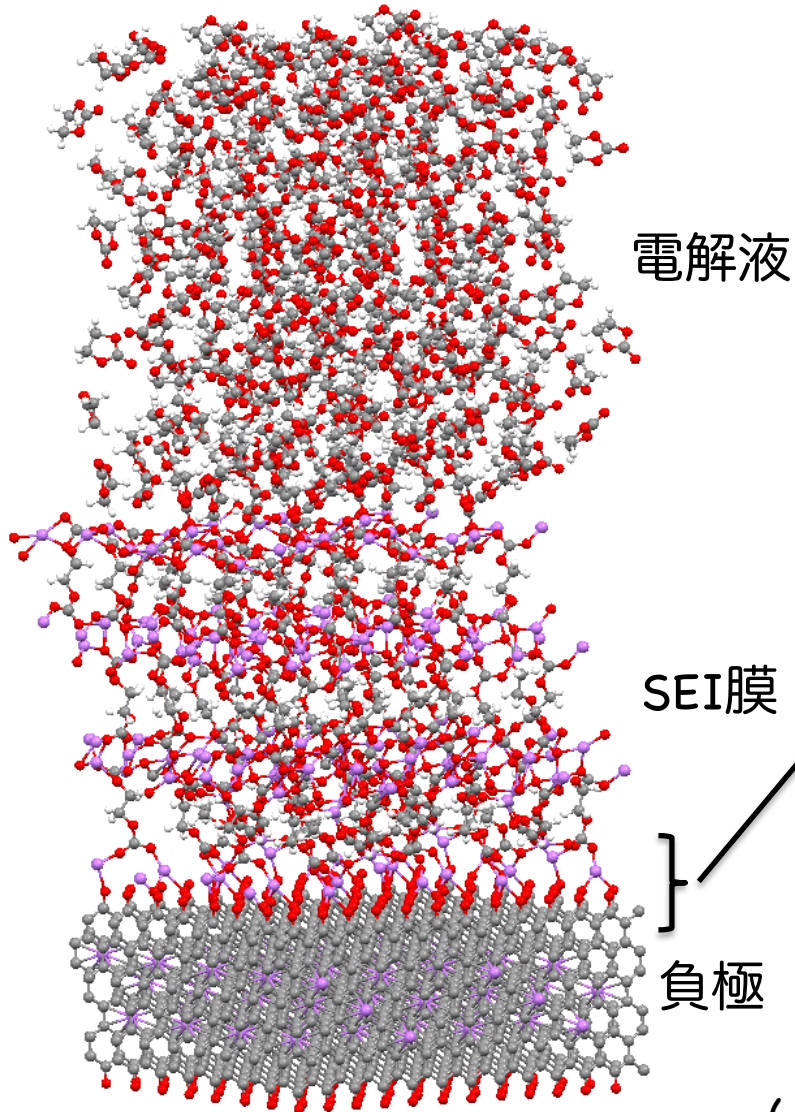
- LIBのSEI膜の基礎科学の進展
- LIBのSEI膜の高性能化・高安全化に向けた設計指針の提示

K. Ushirogata, K. Sodeyama, Y. Okuno & Y. Tateyama
J. Am. Chem. Soc. **135**, 11967-11974 (2013)

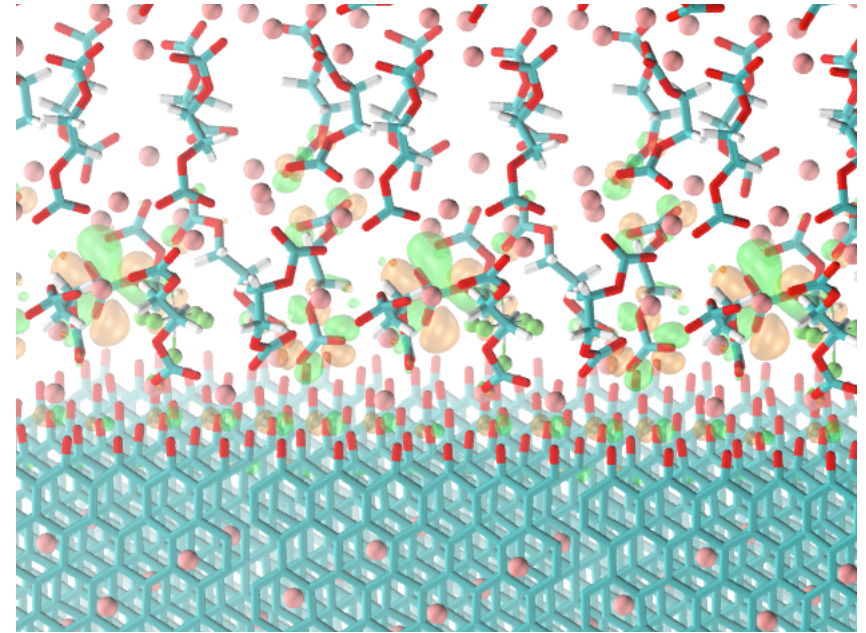
著名な海外論文雑誌に掲載。国際的評価。

負極/SEI膜/電解液界面：構造と電子状態

「京」を用いた界面丸ごと第一原理分子動力学計算



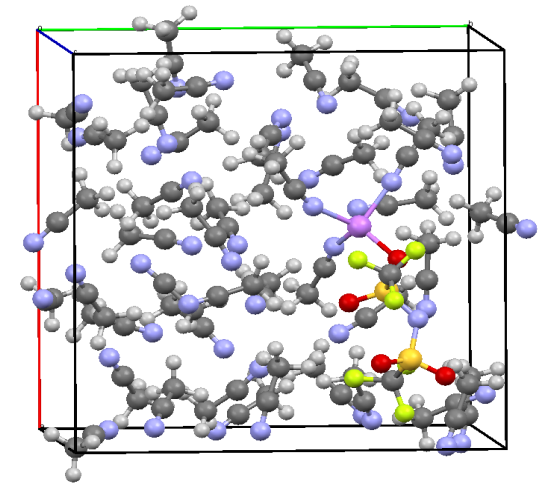
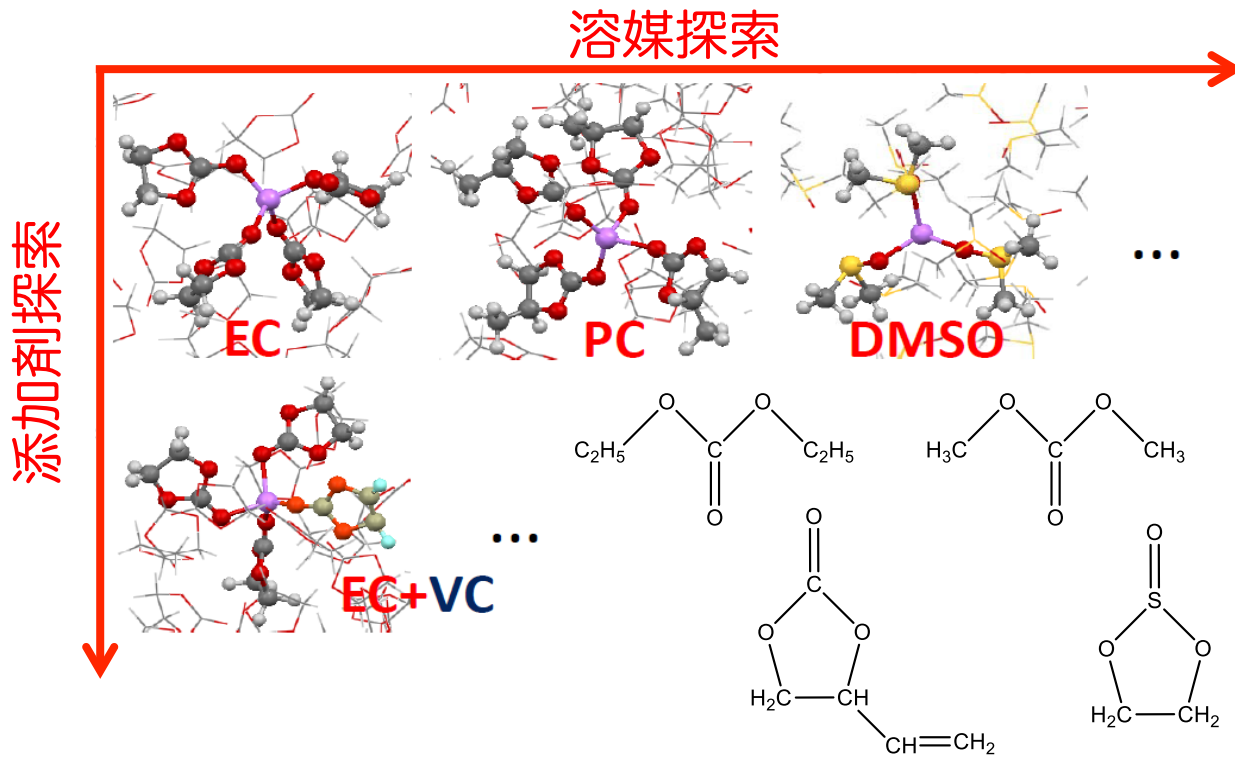
電極とSEI膜の界面にLUMOの電子波動関数



スーパーセル 1.5 nm x 8 nm x 1.5 nm
 1400原子
 周期境界条件 → 無限大系

(1 nm ナノメートル = 10億分の1 m = 1/10000000000 m)

溶媒、添加剤などの組み合わせから
最適な電解液・電解質探索



電解液X

東大 × NIMS

計算サイズ (600-1500原子/セル)



組成パターン数 (溶媒 × 添加剤 × ...)

全ての可能性の網羅は計算量膨大

→ 「京」でも足りない?

→ 「エクサ」の必要性

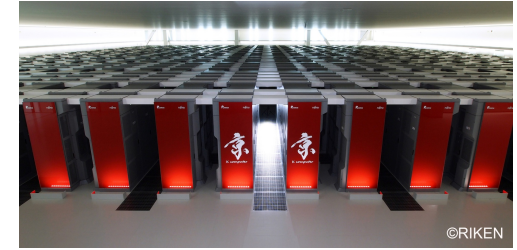
まとめ

日産LEAF

日産自動車提供



京を用いた 新規充電電池材料開発



©RIKEN

電池技術

高容量電池

- ・電気自動車・医療機器
- ・ウェアブルデバイス
(充電回数減)

高充放電レート電池

- ・電気自動車・スマホ
(充電時間減)

高耐久性電池

- ・電気自動車・飛行機
- ・宇宙開発・医療機器
(取替回数減)

社会・生活

産業の活性化

- ・基礎科学に立脚した
世界最先端の研究開発
→技術立国日本の再生！

環境エネルギー問題解決

- ・再生可能エネルギー
(太陽電池など)との融合
- ・化石燃料の効率的な使用
- ・CO₂減少、大気汚染減少

基礎科学

物理・化学の進展

- ・固体-液体界面現象
- ・電気化学

謝辞

NIMS ナノシステム計算科学グループ



袖山慶太郎博士
(京大ESICB/NIMS)

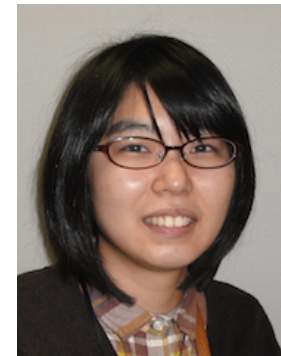


後瀉敬介氏
(富士フィルム)

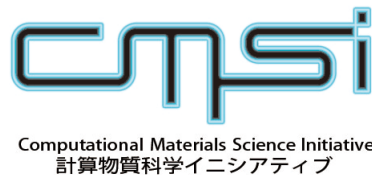
奥野幸洋博士
(富士フィルム)



相川小春氏
(NIMS/筑波大)



スーパーコンピュータ「京」
#産業利用課題 (代表・奥野幸洋) hp120181
#HPCI戦略プログラム分野2 重点課題
(代表・東大・杉野修) hp130021



文部科学省 HPCI戦略プログラム分野2
「新物質・エネルギー創成」
計算物質科学イニシアティブ(CMSI)

ご清聴ありがとうございました