

同時発表：
筑波研究学園都市記者会（資料配布）
文部科学記者会（資料配布）
科学記者会（資料配布）



京コンピュータを用いてリチウムイオン電池電解液の還元反応機構を解明 ～リチウムイオン電池の性能と安全性向上に向けた計算機材料設計の道を拓く～

平成25年8月1日

独立行政法人 物質・材料研究機構

独立行政法人 科学技術振興機構

概要

1. 独立行政法人物質・材料研究機構（理事長：潮田 資勝）国際ナノアーキテクトニクス研究拠点（拠点長：青野 正和）の館山 佳尚グループリーダーの研究グループは、富士フイルム株式会社と共同で、京コンピュータ¹⁾上で化学反応シミュレーションを実行し、リチウムイオン電池²⁾の性能と安全性の鍵となる電解液の還元分解および電解液と電極の界面における被膜形成の反応機構を分子レベルで明らかにすることに成功しました。
2. 身近なパソコンやスマートフォンなどに広く利用されているリチウムイオン電池ですが、近年電気自動車や飛行機、またスマートグリッドに関連した定置用蓄電池などの大型リチウムイオン電池の開発も盛んになってきました。しかし、必要とされる容量などの高性能化と高信頼性や長寿命などの安全性の両立にはまだ多くの技術的課題があります。この性能と安全性の鍵となるのが、電池の重要な構成要素である電解液³⁾の還元分解とその分解物による電極界面の被膜（Solid Electrolyte Interphase: SEI膜）⁴⁾形成です（図1）。このSEI膜の機能は、微量の添加剤の導入により著しく改善することが既に知られていますが、SEI膜形成の反応過程は実験的な直接観察をすることが難しく、いまだに分かっていません。今後、高性能かつ高安全性を持つリチウムイオン電池を実現するための材料開発に向けて、この反応機構の解明が強く望まれていました。
3. 本研究では、高精度な計算が可能な第一原理分子動力学法⁵⁾と液体中の化学反応の自由エネルギー計算手法⁶⁾を融合させた計算技術を世界で初めてリチウムイオン電池に適用することにより、リチウムイオン電池の典型的な電解液材料であるエチレンカーボネート(EC)⁷⁾と添加剤としてよく用いられるビニレンカーボネート(VC)⁸⁾の還元分解過程と、SEI膜の素材となる重合過程を分子レベルで明らかにしました（図2、3）。これらの反応機構は添加剤によりSEI膜の性能と安全性がなぜ向上するのかという原理も示すものとなっています。また、本研究は、一般のスーパーコンピュータでは実施が困難でしたが、京コンピュータを利用することにより高精度な化学反応シミュレーションを短時間で実行することができました。
4. 本研究成果は、いまだに謎が多いリチウムイオン電池の電解液分解とSEI膜形成過程の理解を増進し、高機能なSEI膜の設計・開発を促進すると考えられます。また更なる京コンピュータ上での高精度化学反応シミュレーションの実行により、大型リチウムイオン電池等に必要の高性能かつ高安全性をもたらす新しい電解液や添加剤の計算機材料設計が今後急速に進められることが期待されます。
5. 本研究は独立行政法人科学技術振興機構戦略的創造研究推進事業・個人型研究（さきがけ）：「エネルギー高効率利用と相界面」研究領域（研究総括：笠木伸英）の一環として行われ、独立行政法人理化学研究所のスーパーコンピュータ「京」を利用しました。本研究成果は平成25年8月1日（米国東部時間）に米国化学会誌「Journal of the American Chemical Society」のオンライン速報版で公開されます。

研究の背景

リチウムイオン電池は小型のものがすでにパソコン・スマートフォン・カメラなどに広く利用されている一方で、エネルギー問題等の観点からハイブリッド及び電気自動車、飛行機、医療用途、蓄電システムといった大型のリチウムイオン電池の開発も近年精力的に行われています。大型用途には、従来の小型二次電池よりも高出力・高容量といった高性能化と熱暴走阻止や長寿命化といった高安全化の両立に関連して幾つもの技術的課題が残っています。この性能と安全性の鍵となるのが、リチウムイオン電池の電極周辺で起きる電解液の還元分解とその分解物を素材として電極界面（相界面）に形成される被膜（Solid Electrolyte Interphase: SEI 膜）形成です（図1）。余剰な電解液の分解を抑制し安全性を高める一方、高性能化に必要な高リチウムイオン移動度を持つ SEI 膜の作成を目指して、電解液への様々な添加剤の導入が行われています。しかしこの SEI 膜の正体や添加剤の役割については、実験による直接観察が難しいことから、まだよく分かっていません。電解液がどのように還元分解されるのか？それら分解物からどのように SEI 膜が形成されるのか？その形成に添加剤はどういう役割を果たすのか？といった基礎的な問題の解明が、今後の性能、安全性向上に向けたあらたな電解液・添加剤を開発する上で強く望まれている状況でした。

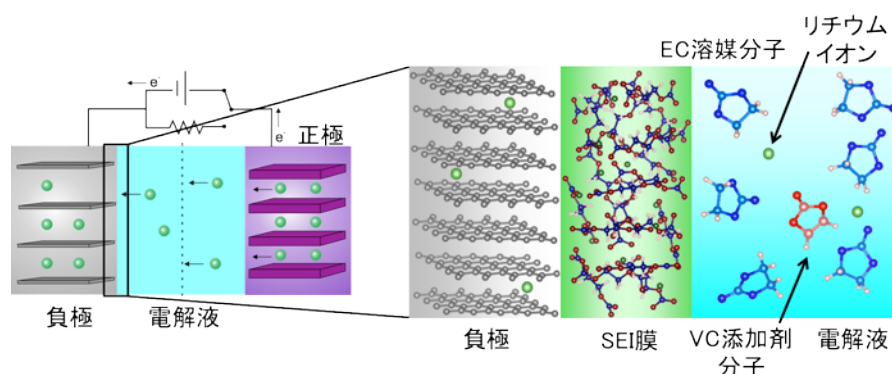


図1. (左) リチウムイオン電池の模式図と (右) 負極と電解液の相界面に生じる被膜 (Solid Electrolyte Interphase: SEI 膜) の模式図。電解液中の青分子と赤分子が本研究で調べたエチレンカーボネート(EC)溶媒分子、ビニレンカーボネート(VC)添加剤分子を表し、緑球がリチウムイオンを示す。SEI 膜は電解液内の分子の還元分解反応によって形成されるが、その形成過程や性質はよく分かっていない。

研究成果の内容

本研究では、電解液内の化学反応の定量的な解析に向けて、化学結合変化を高精度に取り扱える第一原理分子動力学法と、ダイナミックな液体中における化学反応の自由エネルギー曲線を高精度に計算できるブルームーンアンサンブル法を融合した計算技術を、リチウムイオン電池の電解液に世界で初めて適用しました。解析対象として、応用範囲の広いより一般的な反応機構の解明を目指して、リチウムイオン電池電解液に最も良く用いられているエチレンカーボネート(EC)溶媒とビニレンカーボネート(VC)添加剤を選択しました。その結果、リチウムイオンの存在下での EC や VC 分子の溶媒和状態、充電時に起こる電極からの電子移動による還元分解過程、SEI 膜の素材となる重合体形成過程、それらの過程で生成される副産物ガスの詳細などを分子レベルで明らかにすることに成功しました（図2）。

あわせて、添加剤効果についても従来考えられていたものとは異なる反応機構であることが明らかに

なりました (図3)。EC 溶媒分子のみの場合 EC アニオンラジカル⁹⁾ が生成しそれらの重合により SEI 膜が形成される一方、VC 添加剤の使用時は VC が犠牲的な還元分解とそれらの重合化によって高機能な SEI 膜が形成されるというのが従来説でした。この後者に関して、VC 添加後も EC アニオンラジカルは生成され、それを VC 添加剤が受容して活性低下させることで SEI 膜の素材が生成されるという反応機構であることが本研究で明らかになりました。この新しい反応機構は、VC 添加によって EC アニオンラジカルの大量生成を抑制し、リチウムイオン電池の不可逆容量を低下させるなど、様々な実験結果も無理なく説明できるものとなっています。

このように、大規模高精度な化学反応シミュレーションを京コンピュータ上で実行することにより、一般のスーパーコンピュータ利用に比べてはるかに短期間で、リチウムイオン電池の高性能化・高安全化に不可欠な電解液、添加剤、SEI 膜の役割に関する新たな科学的知見を導き出すことが出来ました。

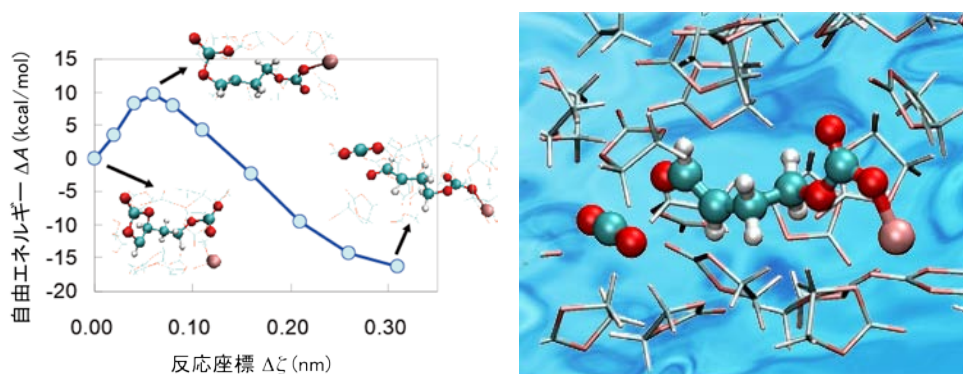


図2. (左) 第一原理分子動力学計算とブルームーンアンサンブル法により得られた EC ラジカルアニオンと VC 添加剤の重合過程における化学反応の自由エネルギー曲線と初期、最終および中間状態の構造。この反応が十分起こりやすいことを示している。(右) EC 溶媒中のこの重合反応の最終生成物。これが添加剤導入時の SEI 形成の素材となる。

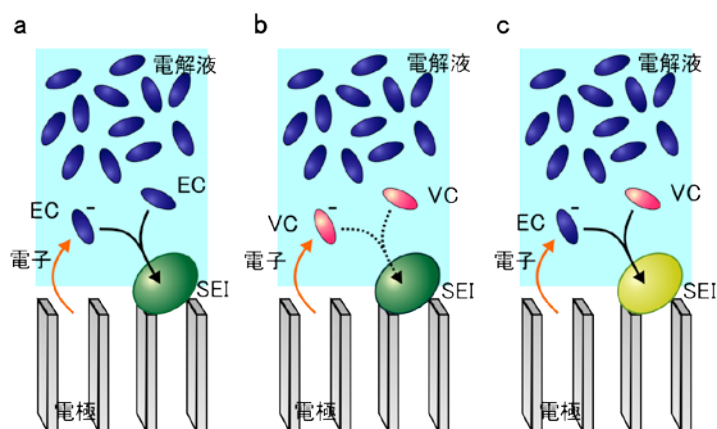


図3. (a) 添加剤がない EC 溶媒のみの場合の SEI 形成反応機構、(b) VC 添加剤の役割として従来考えられてきた反応機構、(c) 本研究が明らかにした VC 添加剤導入による機能の向上した SEI の形成機構。

波及効果と今後の展開

本研究成果は、いまだに謎が多いに多いリチウムイオン電池の電解液還元分解と被膜形成過程の理解を増進し、さらに高機能な SEI 膜の設計や開発に貢献すると考えられます。また高精度な化学反応シミュレーションと京コンピュータの組み合わせにより、大型のリチウムイオン電池等に必要とされる高性能かつ高安全性をもたらす新しい電解液や添加剤の計算機材料設計が今後急速に進められることが期待されます。

備考

本研究は独立行政法人科学技術振興機構戦略的創造研究推進事業・個人型研究（さきがけ）：「エネルギー高効率利用と相界面」領域（研究総括：笠木 伸英 東京大学名誉教授）、における研究課題「第一原理統計力学による太陽電池・光触媒界面の動作環境下電荷移動・励起過程の解明」（研究代表者：館山 佳尚）の一環で行われました。また富士フイルム株式会社（代表取締役社長：中嶋 成博）と共同で、独立行政法人理化学研究所（理事長：野依 良治）に設置されているスーパーコンピュータ「京」の産業利用課題 hp120181（研究代表：富士フイルム（株）奥野 幸洋）および戦略プログラム利用課題 hp130021（研究代表：東京大学 杉野修）においてシミュレーションを実行しました。また文部科学省元素戦略拠点形成型プロジェクト「京都大学 触媒・電池元素戦略ユニット」（研究代表者：田中 庸裕 京都大学教授）、文部科学省 HPCI 戦略プログラムおよび計算物質科学イニシアティブ（統括責任者：常行 真司 東京大学教授）の協力を受けました。

掲載論文

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

（リチウムイオン電池の SEI 被膜形成に対するカーボネート系溶媒の還元分解・結合反応とその添加剤効果）

著者：Keisuke Ushirogata, Keitaro Sodeyama, Yukihiko Okuno, Yoshitaka Tateyama

雑誌：Journal of the American Chemical Society (2013)（巻・号・ページは現時点では未定）

DOI：http://dx.doi.org/10.1021/ja405079s

用語解説

1) スーパーコンピュータ「京（けい）」（京コンピュータ）

文部科学省が推進する「革新的ハイパフォーマンス・コンピューティング・インフラ(HPCI)の構築」プログラムの中核システムとして、独立行政法人理化学研究所と富士通株式会社が共同で開発した、1秒間に1京回の演算が可能な現在我が国最速のスーパーコンピュータ。

2) リチウムイオン電池

二次電池の一種。正極と負極の間をリチウムイオンが移動することにより充放電が行われる。

3) 電解液

リチウムイオン電池の正極と負極の間に挿入される溶液で電気的な絶縁性とリチウムイオンの伝導を担

う。

4) 電極被膜 (Solid Electrolyte Interphase: SEI 膜)

リチウムイオン電池の電極上にできる、電解液が分解することで出来る皮膜。電解液の余剰分解を制御するための低い電気伝導性と高出力に向けたリチウムイオン高伝導性、そして繰り返し充放電に対する安定性などが求められている。

5) 第一原理分子動力学法

経験パラメータを利用しない量子力学方程式に基づいた原子間力を用いた分子動力学計算。実験に依らない高精度計算手法として近年広く利用されている。

6) ブルームーンアンサンブル法 (化学反応の自由エネルギー計算手法)

動的な化学反応の活性化自由エネルギー、反応自由エネルギー、反応経路を高精度に求めることのできる計算手法。

7) エチレンカーボネイト (EC)

リチウムイオン電池の電解液溶媒として広く利用されている有機分子。C₃H₄O₃

8) ビニレンカーボネイト (VC)

リチウムイオン電池内で、より高機能な SEI を形成する添加剤として広く利用されている有機分子。C₃H₂O₃

9) アニオンラジカル

最外殻軌道の電子が対になっていない活性の高い陰イオン分子。

本件に関するお問い合わせ先

(研究内容に関すること)

館山 佳尚 (タテヤマ ヨシタカ)

独立行政法人物質・材料研究機構 国際ナノアーキテクトニクス研究拠点

ナノ界面ユニット ナノシステム計算科学グループ グループリーダー

〒305-0044 茨城県つくば市並木1 -1

Tel : 029-859-2626 Fax : 029-860-4706

E-mail : TATEYAMA.Yoshitaka@nims.go.jp

(科学技術振興機構の事業に関すること)

古川 雅士 (フルカワマサシ)、木村 文治 (キムラフミハル)

独立行政法人科学技術振興機構 戦略研究推進部 グリーンイノベーショングループ

〒102-0076 東京都千代田区五番町7 K's 五番町

Tel : 03-3512-3525 Fax : 03-3222-2063

E-mail : presto@jst.go.jp

(報道担当)

独立行政法人物質・材料研究機構 企画部門 広報室

〒305-0047 茨城県つくば市千現 1-2-1

TEL: 029-859-2026

FAX: 029-859-2017