

## 平成 26 年度 京都大学化学研究所 スーパーコンピュータシステム 利用報告書

### リチウムイオン電池の正極界面の電子状態解析

#### Elucidation of electronic structure at cathode/electrolyte interface in lithium ion battery

人間・環境学研究科 相関環境学専攻 折笠有基

近年、電気自動車や工場などでの利用を想定し、これまで以上に高容量、高サイクル特性などを備えた高性能のリチウムイオン電池の開発が求められている。この開発のためには、リチウムイオン電池内部における電極と電解液の界面（電極／電解液界面）での電子状態を解明し、制御することが重要であると考えられている。

当研究グループでは、SPring-8 などの高輝度 X 線を用い、電池動作下におけるリチウムイオン電池の正極／電解液界面の電子状態を解析し、電池特性改良の指針を得ることを目的として研究を進めている。これまでに放射光全反射 X 線吸収分光法を用いて、正極／電解液界面の電子状態の実験的解析を進めてきた [1-5]。これらの実験で得られたデータから、正極／電解液界面の詳細な電子状態を解析するには、第一原理計算などを用いて計算科学的に正極／電解液界面の構造を定めた後、電子状態を計算する方法が有効であると考えられる。本年度は、正極材料として最も一般的な  $\text{LiCoO}_2$  を選び、電解液の溶媒として最も一般的な炭酸エチレンが接触した界面をモデルとして、エネルギー的に最も安定な構造を求めた。計算には、アクセルリス社の CASTEP および D-mol<sup>3</sup> を用い、 $\text{LiCoO}_2(001)$ 、 $\text{LiCoO}_2(110)$ 、 $\text{LiCoO}_2(104)$  の 3 つの表面に炭酸エチレンを接触させた系について、第一原子計算を用いて、最安定構造を求めた。さらに、これらの計算で得られた界面構造について、電子状態を計算している。現在、炭酸エチレンの吸着サイト、吸着構造の違い、炭酸エチレン層の厚さが計算結果に与える影響を検討しており、今後放射光 X 線吸収分光をシミュレーションすることで実験結果と比較し、計算結果の妥当性を検証する予定である。

#### 参考文献

- [1] K. Yamamoto, T. Minato, S. Mori, D. Takamatsu, Y. Orikasa, H. Tanida, K. Nakanishi, H. Murayama, T. Masese, T. Mori, H. Arai, Y. Koyama, Z. Ogumi, Y. Uchimoto, *J. Phys. Chem. C*, **2014**, 118, 9538 – 9543.
- [2] Y. Orikasa, D. Takamatsu, K. Yamamoto, Y. Koyama, S. Mori, T. Masese, T. Mori, T. Minato, H. Tanida, T. Uruga, Z. Ogumi and Y. Uchimoto, *Adv. Mater. Interface*, **2014**, 1, 1400195.
- [3] K. Yamamoto, Y. Orikasa, D. Takamatsu, Y. Koyama, S. Mori, T. Masese, T. Mori, T. Minato, H. Tanida, T. Uruga, Z. Ogumi and Y. Uchimoto, *Electrochemistry*, **2014**, 82, 10, 891 – 896.
- [4] D. Takamatsu, S. Mori, Y. Orikasa, T. Nakatsutsumi, Y. Koyama, H. Tanida, H. Arai, Y. Uchimoto, Z. Ogumi, *J. Electrochem. Soc.*, **2013**, 160, A3054 – A3060.
- [5] D. Takamatsu, Y. Koyama, Y. Orikasa, S. Mori, T. Nakatsutsumi, T. Hirano, H. Tanida, H. Arai, Y. Uchimoto, Z. Ogumi, *Angewandte Chemie*, **2012**, 51, 11597 – 11601.