

# 全固体リチウムイオン電池における高分子系電解質中の Li イオン輸送特性に関する分子論的解析

## Molecular Analysis of Transport Characteristics of Li-ion in Polymer Electrolyte of All Solid State Lithium Ion Battery

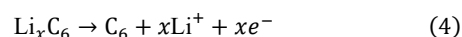
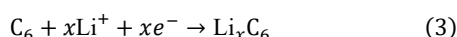
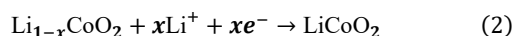
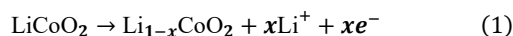
- 中島光輝, 東北大, 宮城県仙台市青葉区片平 2-1-1, E-mail: <nakajima@nanoint.ifs.tohoku.ac.jp>
- 馬淵拓哉, 東北大, 宮城県仙台市青葉区片平 2-1-1, E-mail:<mabuchi@tohoku.ac.jp>
- 徳増崇, 東北大, 宮城県仙台市青葉区片平 2-1-1, E-mail:<tokumasu@ifs.tohoku.ac.jp>
- Koki Nakajima, Tohoku university, 1-1, Katahira 2chome, Aoba Ward, Sendai City, Miyagi
- Takuya Mabuchi, Tohoku university, 1-1, Katahira 2chome, Aoba Ward, Sendai City, Miyagi
- Takashi Tokumasu, Tohoku university, 1-1, Katahira 2chome, Aoba Ward, Sendai City, Miyagi

Li ion transport mechanism in polymer electrolyte of all solid-state lithium ion battery was analyzed by using molecular dynamics (MD) simulation. We chose poly ethylene oxide (PEO) and P(2EO-MO) as polymer electrolytes in this study. PEO is well known for its high performance and P(2EO-MO) was experimentally reported that the product of its Li ion transference numbers and ionic conductivity is better than PEO. This study was conducted to understand the relationship between structural and ionic transport properties in P(2EO-MO) comparing with PEO. Li ion transport properties were analyzed by self-diffusion coefficient of dissociated ions and displacement. The structural properties were analyzed by oxygen index and radial distribution function (RDF) between Li and O atoms.

### 1. 背景

近年、エネルギー需要の増大と環境問題の深刻化に伴い、化石燃料を使用しない新たなエネルギー生産技術が求められている。今日ではエネルギーのベストミックスという言葉を経験を様々なシーンで目にするようになり、様々な発電方法を組み合わせた、より効率よく環境負荷の少ないエネルギー開発が進められている。自動車業界では今後、主要各国で自動車の CO<sub>2</sub> 排出・燃費規制が強化される見込みであり、ヨーロッパでの Euro6 などの規制により窒素酸化物排出も世界的に非常に厳しいものとなってきている。また、21 世紀は情報社会へとますます変革し、携帯電話や携帯パソコンなどの移動体通信電源はさらなる高エネルギー密度化、小型化が要望されている。すなわち、21 世紀のエネルギー問題解決の一つは CO<sub>2</sub> や窒素酸化物を排出しない電力貯蔵可能な新型電池の開発にかかっているといっても過言ではない。中でも、次世代電源として小型、軽量でエネルギー密度が高く長期保存にも耐えるリチウムイオン電池がそれらの問題の解決手段の一つとして注目されている。

リチウムイオン電池の利点として充電、放電がともに可能な二次電池であること、エネルギー密度が高く、高出力であること、サイクル特性がよいこと、動作温度範囲が広いことなどがある。これらの利点からリチウムイオン電池は電気自動車 (Electric Vehicle:EV) の駆動電源や携帯電話、パソコンのバッテリーとして使用されている。リチウムイオン電池の単位セルは、電解質、正極、負極、セパレータから成る。充電反応の際には、Li イオンが電解質内を正極から負極へセパレータを介して移動し、式 (1) の反応が正極で、式 (3) の反応が負極で起こる。一方放電反応の際には、Li イオンが電解質内を負極から正極へセパレータを介して移動し、式 (2) の反応が正極で、式 (4) の反応が負極で起こる。



リチウムイオン電池には利点だけでなく問題点もあり、それは電解質が液体であるため、漏れにつながること、モジュールのデザイン自由度が低いことなどである。ここで、モジュールとは単位セルを複数連ねたものを指す。リチウムイオン電池の安全性や信頼性のさらなる向上、また、より厳しい環境下での使用を実現するためには、上述したような現状の電解質の持つ様々な問題点の解決が必要不可欠である。このような問題点の根本的な解決手段として固体電解質を使用することが提案され、新規電解質材料の探索を目的とした研究が数多く行われてる。このような固体電解質を導入したリチウムイオン電池を全固体リチウムイオン電池と呼ぶ。

固体電解質の中では、ガラスや結晶系の無機固体電解質がイオン輸送特性の面で優れているが、これらは機械的脆弱性に難がある。故に本研究では、機械的に丈夫である高分子系電解質に着目した。我々は中でも、1973 年に初めて考案され、今日でも最も高いイオン伝導性を誇る高分子系電解質 poly ethylene oxide (PEO) と、最近の研究で、Li イオンの輸率とイオン伝導度の積が PEO より優れていると報告された P(2EO-MO) に着目した<sup>(1)</sup>。本研究で扱ったそれぞれの構造は Fig. 1、Fig. 2 に示す。



Fig. 1 PEO の構造

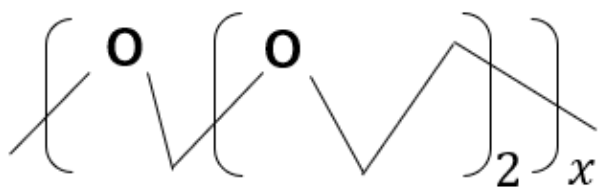


Fig. 2 P(2EO-MO) の構造

これら高分子系電解質中をイオンが伝導するメカニズムとして、共拡散、鎖外ホッピング、鎖内ホッピングが知られている<sup>(2)(3)</sup>。さらに、鎖内ホッピングには、セグメント内ホッピング、セグメント外ホッピングがある。これらの概略図を Fig.3 に示す。本研究は、P(2EO-MO) の構造特性がナノスケールの Li イオン輸送特性、特に鎖内ホッピングと共拡散に与える影響を解明することを目的とした。これらはナノスケールの現象であるため、分子動力学シミュレーションを用いた。また、比較するために PEO においても同じ条件でシミュレーションを行った。

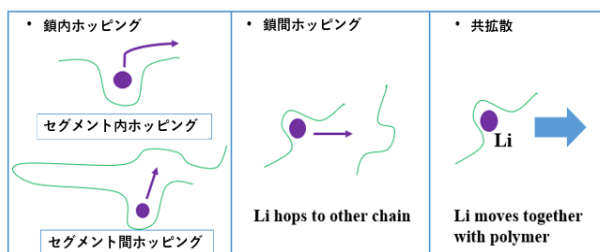


Fig. 3 Li イオン伝導機構

## 2. 計算手法

計算系は一本の PEO、P(2EO-MO) 鎖約 20 kg/mol それぞれに、Fig.4 に示す LiTFSI 塩を 5 個、 $r=0.01$  の塩濃度で混入して構築した。ここで、塩濃度  $r$  は  $r = [Li]/[O]$  で定義した。 $[O]$  とは、ポリマー内におけるすべての O 原子濃度 [mol/L] を示す。さらに本研究では、拡散係数の違いに焦点を置いて Li イオン輸送特性とポリマーの構造特性の相関を解明すべく、単一 Li イオンの計算系を構築した。また、分子動力学シミュレーションの分子レベルの計算には、TraPPE-UA force-field<sup>(4)</sup> を用いた。すべての計算は LAMMPS で実行し、運動方程式はタイムステップ 1 fs の速度ヴェルレ法により時間積分を行った。圧力と温度は、Nose-Hoover barostat と thermostat によりそれぞれ制御し、境界条件には全方位周期境界条件を適用した。アニーリングには NPT 計算 10 ps、NVT 計算 5 ps を 4 回繰り返して行い、その後 NPT 計算を 10 ns 行い、系を平衡化した。平衡化した後、本計算として NVT 計算を 300 ns 行い、サンプリングを行った。また、サンプリング温度は 90°C、圧力は 1 bar、カットオフ距離は 14 Å に設定した。アニーリング後の計算系の大きさを表 1、密度を表 2 に、PEO の  $r=0.01$  のスナップショットを Fig. 5 に示す。

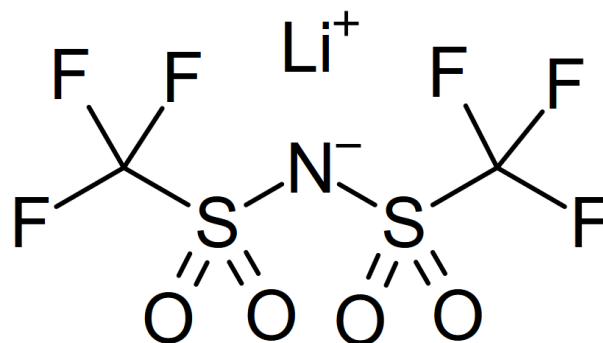


Fig. 4 LiTFSI 塩の構造

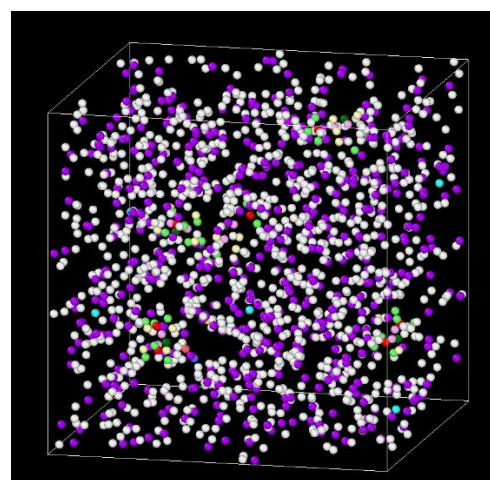


Fig. 5 アニーリング後の計算系  
(PEO は、橙: Ch2、青: Ch3、白: Ce2、黄色: Ce3、紫: Oct、  
LiTFSI は、水色: Li、黄緑: F、赤: C、ピンク: S、クリーム: O、緑: N)

表 1. 計算系の大きさ [Å]

$r$	0.01	0.002
PEO	32.58	32.41
P(2EO-MO)	31.11	30.72

表 2. 計算系の密度 [g/cm<sup>3</sup>]

$r$	0.01	0.002
PEO	1.13	1.074
P(2EO-MO)	1.19	1.15

## 3. 計算結果と考察

本研究では、構造特性の解析手段として、動径分布関数 (Radial Distribution Function: RDF)、酸素指数を用いた。ここで、酸素指数とは、ポリマー鎖上の O 原子を左端から順に番号を振っていったものである。本研究では、単一 Li イオンのある閾値内に存在するポリマー中の O 原子を特定するために酸素指数を使用している。輸送特性の解析手段として、解離状態の Li イオンの自己拡散係数  $D$ 、Li イオンの輸率  $t_+$  を用いた。それぞれの算出に用いた方程式を (5)、(6) に示す。

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6(t - t_0)} \langle \{r(t) - r(t_0)\}^2 \rangle \quad (5)$$

$$t_+ = \frac{D_{Li^+}}{D_{Li^+} + D_{N^-}} \quad (6)$$

### 3.1 塩濃度 $r=0.01$

塩 LiTFSI の解離状態を判断するために、それぞれのポリマーにて Li-N 間の RDF を算出した。その結果を Fig. 6 に示す。ここで、解離率とは解離状態の Li イオンの物質量の比率を示す。P(2EO-MO) について、第一ピークが 5 Å で収束していることから、塩 LiTFSI における解離の閾値は Diddo ら<sup>6)</sup> 同様、5 Å に決定した。PEO について、P(2EO-MO) で見られた第一ピークがないことから、PEO において塩がほとんど解離状態にあることがわかる。この閾値を用いて、各ポリマーにおける塩の解離率  $\alpha$  を計算した。ここで、解離率とは解離状態の Li イオンの物質量の比率を示す。その結果を Fig. 6 の内部に示す。この解離率から、この塩濃度では両ポリマー内で塩は 90% 以上解離して存在することがわかる。

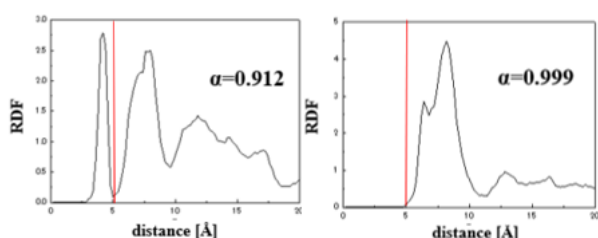


Fig. 6 Li-N の RDF  
(左は P(2EO-MO) を、右は PEO を示す)

解離状態の Li イオンの自己拡散係数  $D$  と輸率  $t_+$  の計算結果を表 3 に示す。これらの結果は、PEO がイオン伝導度において優れ、P(2EO-MO) が輸率において優れているという実験結果<sup>4)</sup> と定性的に一致した。

表 3. 自己拡散係数  $D$  [ $10^{-10} \text{cm}^2/\text{s}$ ] と輸率  $t_+$

	PEO	P(2EO-MO)
$D$ [ $10^{-10} \text{cm}^2/\text{s}$ ]	4.5	4.16
$t_+$	0.4	0.58

### 3.2 単一 Li イオン

両ポリマーの Li-O 間の RDF を Fig. 7 に示す。これを見ると、両ポリマーで鋭い第一ピークが存在していることがわかる。これは、両計算系で Li イオンが O 原子により十分溶媒和していることを示す。また、第一ピークの終端が約 3.25 Å であるので、Li イオン周り 3.25 Å 以内に O 原子による溶媒和が形成されている。よって、Nicola ら<sup>6)</sup> と同様に本研究では 3.25 Å を閾値として Li イオンを溶媒和する O 原子の酸素指数を決定した。

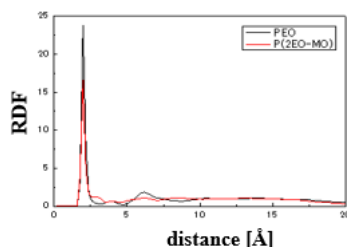


Fig. 7 RDF (Li-O)

両ポリマーの拡散係数と構造特性の相関を解明すべく、酸素指数と Li イオンの変位を用いて解析した結果を Fig. 8 に示す。Fig. 8 において、左は P(2EO-MO) を、右は PEO を示す。これを見ると、P(2EO-MO) においては酸素指数に変化はないが、PEO において、約 50 ns、260 ns で変化があることがわかる。これは Li イオン周りの O 原子がスライドしたことを示し、鎖内のセグメント内ホッピングが発生したことを示唆する。また、酸素指数が一定である部分は共拡散に基づく拡散であると考えられる。一方、P(2EO-MO) 中の Li イオン拡散は、酸素指数に変化がないことから、共拡散のみに基づくものだと考えられる。よって、単一ポリマー鎖中の Li イオンの拡散において、鎖内ホッピングの発生により PEO の Li イオン拡散係数が P(2EO-MO) より優れていると言うことができる。

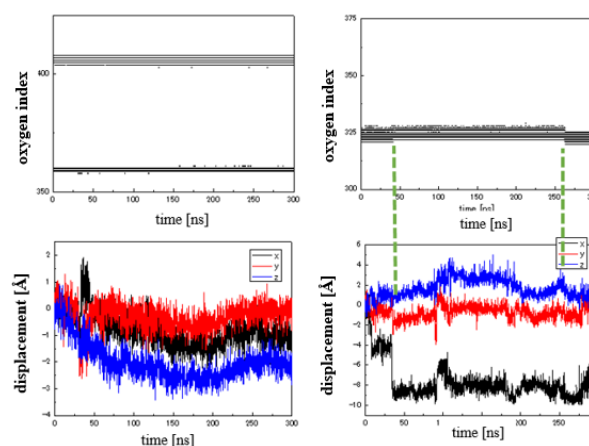


Fig. 8 酸素指数と Li イオンの変位  
(左は P(2EO-MO) を、右は PEO を示す。)

## 4. 結論

本研究では、P(2EO-MO) の構造特性がナノスケールの Li イオン輸送特性、特に鎖内ホッピングと共拡散に与える影響を解明した。これらはナノスケールの現象であるため、分子動力学シミュレーションを用いた。また、比較するために PEO においても同じ条件でシミュレーションを行った。結果として、酸素指数のスライドから PEO では Li イオンの鎖内のセグメント内ホッピングが発生していることがわかり、拡散係数が大きくなる要因の一つになっていると考えられる。本研究では、鎖内ホッピングの有無により拡散係数の違いを考察できたが、現実の系ではポリマーは単一ではないため、今後は鎖間ホッピングも考慮した議論が必要である。また、本研究の温度帯、時間スケールでは鎖内ホッピングのうちセグメント間ホッピングが発生しなかったため、これら輸送メカニズムの温度依存性や時間依存性も今後は議論していく必要がある。

## 5. 参考文献

- (1) Zheng, Q. *et al.* Optimizing Ion Transport in Polyether-Based Electrolytes for Lithium Batteries. *Macromolecules* **51**, 2847–2858 (2018).
- (2) Webb, M. A. *et al.* Systematic computational and experimental investigation of lithium-ion transport mechanisms in polyester-based polymer electrolytes. *ACS Cent. Sci.* **1**, 198–205 (2015).
- (3) Webb, M. A., Savoie, B. M., Wang, Z. G. & Miller, T. F. Chemically Specific Dynamic Bond Percolation Model for Ion Transport in Polymer Electrolytes. *Macromolecules* **48**, 7346–7358 (2015).
- (4) Stubbs, J. M., Potoff, J. J. & Siepmann, J. I. Transferable

- potentials for phase equilibria. 6. United-atom description for ethers, glycols, ketones, and aldehydes. *J. Phys. Chem. B* **108**, 17596–17605 (2004).
- (5) Diddens, D., Heuer, A. & Borodin, O. Understanding the lithium transport within a rouse-based model for a PEO/LiTFSI polymer electrolyte. *Macromolecules* **43**, 2028–2036 (2010).
- (6) Molinari, N., Mailoa, J. P. & Kozinsky, B. Effect of Salt Concentration on Ion Clustering and Transport in Polymer Solid Electrolytes: A Molecular Dynamics Study of PEO-LiTFSI. *Chem. Mater.* **30**, 6298–6306 (2018).