

正極活物質と電解液界面における Li 拡散挙動の解析

課題責任者

吉尾 里司

住友金属鉱山株式会社 技術本部数理解析技術部

著者

吉尾 里司

住友金属鉱山株式会社 技術本部数理解析技術部

リチウムイオン電池は、ノート PC や電気自動車、ハイブリッド自動車などに用いられている。リチウムイオン電池の出力特性や熱安定性は正極材料と電解液との界面によって大きく影響を受ける特性であり、界面構造や界面における Li の拡散挙動を明らかにすることは、リチウムの拡散性に優れた正極材料や電解質を設計する上で重要である。本研究では、第一原理計算を用いて、正極材料とエチレンカーボネート、エチルメチルカーボネートおよび LiPF_6 からなる電解液との界面構造を明らかにし、正極材料表面からのリチウムの拡散挙動を解明することを試みた。その結果、エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートではリチウムイオンへの吸着挙動が異なることが明らかになった。エチルメチルカーボネートは主に電解質 LiPF_6 のリチウムイオンと結合し、正極材料のリチウムイオンには主にエチレンカーボネートが結合することが示された。正極材料界面からリチウムイオンが拡散する初期段階においてはエチレンカーボネートによる溶媒和が実現していることが示唆された。

キーワード：リチウムイオン電池, LiNiO_2 , 第一原理計算

1. はじめに

リチウムイオン電池は、電気自動車やハイブリッド自動車に用いられており、ガソリン車から電気自動車への移行に伴い、リチウムイオン電池の需要は大幅に増加することが見込まれている。リチウムイオン電池は正極材料、負極材料、電解液、セパレータなどから構成されているが、なかでも正極材料はリチウムイオン電池の特性を特徴づける重要な材料である。

現在、リチウムイオン電池の正極材料として、 LiNiO_2 や LiCoO_2 、3 元系 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ などが流通しており、それぞれに特徴がある。例えば、 LiNiO_2 は放電容量が大きい、 LiCoO_2 よりも安価であるといったメリットがある。その一方、熱安定性やサイクル特性などに課題があり、課題を克服するために、工業的には組成比のファインチューニングや元素置換などの方法などが用いられている [1]。

有効な置換元素の探索や特性発現のメカニズム解明のために第一原理計算が活用されており、正極材料、電解液、負極材料において数多くの計算が報告されている。一方、実用材料として重要となる電池の出力特性や熱安定性などは、正極材料や電解液単体の特性だけではなく、正極材料と電解液との界面状態などによっても影響される特性である。そのため、正極材料を別の材料でコーティングすることにより、出力特性や熱安定性を改善する方法が提案されている [2]。しかしながら、正極材料の電解液との界面挙動に関しては分析的アプローチ、計算科学的アプローチともに難易度が高く、未だ理解が不十分である。

近年、正極材料との界面構造を第一原理計算により明らかにする試みが行われている。例えば、固体電解質と正極材料の界面を第一原理計算により明らかにした例が報告されている [3]。固体電解質と正極材料との界面は固相と固相からなる界面構造である。一方、現状広く流通しているリチウムイオン電池は液系の電池であり、液相であ

る電解液と固相である正極材料との界面構造を取り扱う必要がある。しかしながら、電解液と正極材料との界面構造に着目した計算例はほとんどない。

液相と固相との界面における反応を原子レベルで計算した例としては、 $\text{Cs}_{0.33}\text{WO}_3$ 表面のセシウムが水溶液中で脱離する反応を第一原理分子動力学計算により取り扱った報告がある [4]。このような手法を用いて、第一原理計算や第一原理分子動力学計算により、電解液と正極材料との界面構造や界面におけるリチウムの拡散挙動を明らかにすることは、リチウムの拡散性に優れた正極材料や電解質、あるいは表面構造を検討する上で重要である。また、正極材料の劣化反応は界面から進行することが示唆されており、正極材料の劣化挙動を明らかにするうえでも界面構造の把握は有用である。

そこで本研究は、第一原理計算を用いて、正極材料と電解液との界面構造を明らかにすること、界面におけるリチウムの拡散挙動を追跡することを目的として実施した。正極材料は LiNiO_2 を対象として、電解液はエチレンカーボネート (EC: $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_3$)、エチルメチルカーボネート (EMC: $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_3$) および LiPF_6 からなる電解液を対象とした。いずれも、広く流通している正極材料と電解液である。その結果、EMC は主に電解質 LiPF_6 のリチウムと結合し、正極材料の界面には主に EC が結合することがわかった。さらに正極材料界面からリチウムが拡散する初期段階においては EC による溶媒和が実現していることが示唆されたのでそれらについて報告する。

2. 計算モデルと計算手法

図 1 に LiNiO_2 の結晶構造を示す。 LiNiO_2 は $R\bar{3}m$ の層状構造である。この LiNiO_2 を基本構造とし、先行研究 [5] をもとに安定な表面である (104) 面を露出させて、4 層からなる表面構造モデルを作成した。図 2 に表面モデルを示

す。図2はリチウム原子24個、ニッケル原子24個、酸素原子48個の合計96原子からなる表面構造モデルである。電解液に含まれるEC、EMC、LiPF₆の構成比は、2:2:1とした。図3にECとEMCの分子構造を示す。ECとEMCはいずれも二重結合した酸素原子を1原子、単結合の酸素原子を2原子もつ分子構造である。EC、EMC、LiPF₆をそれぞれ4分子、4分子、2分子ずつ表面にランダムに配置して初期構造を作成した。図4に作成した初期構造を示す。

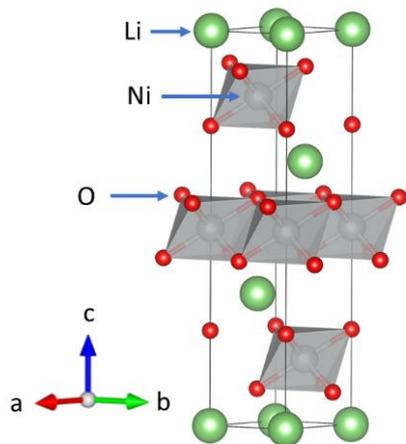


図 1 LiNiO₂ の結晶構造

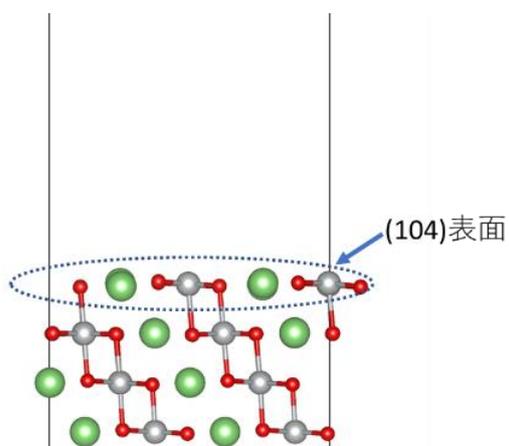


図 2 LiNiO₂ (104)面が露出した表面構造モデル

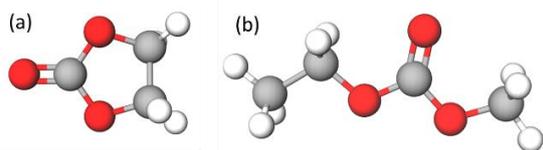


図 3 (a)EC と (b)EMC の分子構造

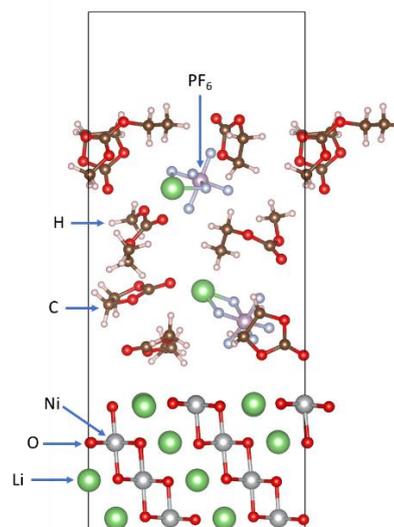


図 4 (104)表面上にランダムに配置した構造

第一原理計算にはVASP[6-9]を用いて、汎関数としてはGGA-PBE汎関数を用いた。初期構造をもとに構造緩和計算を繰り返し行い、安定構造を求めた。

図4の構造モデルから明らかなように、EC、EMC、LiPF₆の配置構造は多数考えられる。そのため、この構造は多くの局所安定構造を持つことが想定される。すなわち、1つの初期構造のみから出発して構造緩和計算によって得られた安定構造が最安定構造を代表しているとは限らない。そこで、EC、EMC、LiPF₆をランダム配置し初期構造を多数作成し、それぞれの初期構造をもとに構造緩和計算を行い、安定構造を探索した。

3. 結果と考察

EC、EMC、LiPF₆をランダムに配置した初期構造を48パターン作成し、それぞれについて構造緩和計算を行い、安定構造を得た。局所安定構造が多数あることを反映し、初期構造に応じて異なった安定構造とエネルギーを示した。得られた48パターンの安定構造のエネルギー分布を図5に示す。図5では48パターンの安定構造について平均化したエネルギー値を0eVとしている。

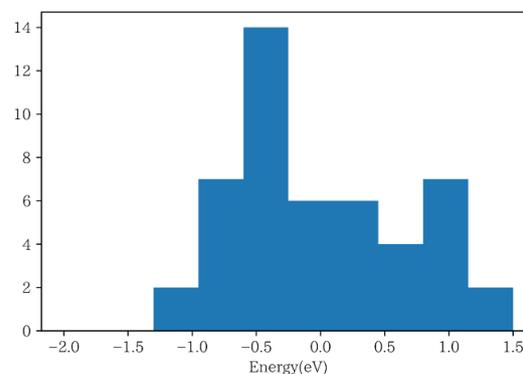


図 5 48 パターンの安定構造のエネルギー分布

得られた 48 パターンの局所安定構造のエネルギーは 2.6eV 程度の幅があることがわかった。より安定な最安定構造を探索するために、構造緩和後の構造からエネルギーに対応する特徴量を抽出することにした。リチウム原子と酸素原子との配位状態に着目し、リチウム原子と結合している酸素原子の個数を特徴量として採用した。リチウム原子は表面にある LiNiO_2 由来のリチウム原子と電解液中にある LiPF_6 由来のリチウム原子に分け、酸素原子は EC の単結合の酸素原子、二重結合の酸素原子、EMC の単結合の酸素原子、二重結合の酸素原子、表面にある LiNiO_2 由来の酸素原子に分けて、それぞれの結合数を求めた。具体的には、a) 表面のリチウム原子と EC の二重結合の酸素原子との結合数、b) 表面のリチウム原子と EC の単結合の酸素原子との結合数、c) 表面のリチウム原子と EMC の二重結合の酸素原子との結合数、d) 表面のリチウム原子と EMC の単結合の酸素原子との結合数、f) LiPF_6 のリチウム原子と EC の二重結合の酸素原子との結合数、g) LiPF_6 のリチウム原子と EC の単結合の酸素原子との結合数、i) LiPF_6 のリチウム原子と EMC の二重結合の酸素原子との結合数、j) LiPF_6 のリチウム原子と EC の単結合の酸素原子との結合数と k) LiPF_6 のリチウム原子と表面酸素原子との結合数の 9 個の特徴量を作成し、それぞれについて結合の個数を求めた。結合の判定はリチウム原子と酸素原子間の距離を基準として行った。これら 9 個の特徴量から最終的なエネルギーを予測する重回帰モデルを作成し、どの結合がエネルギーの安定化に寄与しているかをバイズ推定により推定した。各結合のエネルギーへの寄与への推定結果を図 6 に示す。

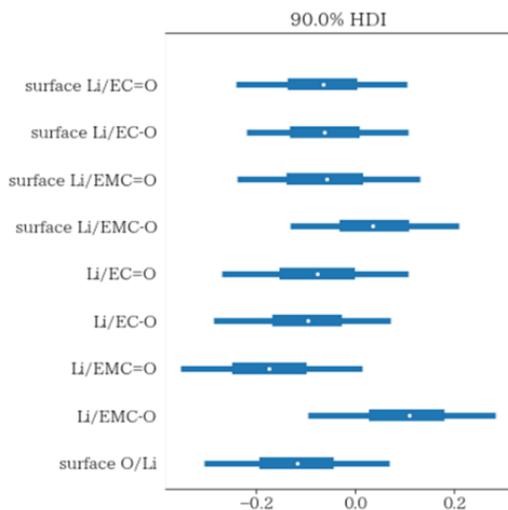


図 6 各結合によるエネルギーへの寄与

図 6 では多くの結合の寄与が負になっており、結合が多いほど安定化に寄与する結果である。EMC の二重結合の酸素原子が LiPF_6 のリチウム原子と結合することが最も安定化に寄与することがわかる。一方、EMC の単結合酸素と LiPF_6 のリチウム原子との結合は不安定である。また、

EC と EMC を比較すると、表面のリチウム原子への結合の場合、 LiPF_6 のリチウム原子との結合の場合、いずれのケースでも EMC は二重結合の酸素原子が吸着する方が安定であるのに対し、EC は単結合の酸素原子、二重結合の酸素原子で大きな差が無いことがわかる。これらの結果をもとに、より安定であることが期待できる構造を初期構造として作成し、構造緩和計算を行ったところ、48 構造の最安定構造よりもさらに 0.6eV 安定な構造を得ることができた。図 7 にエネルギー分布を示すように他の構造よりの大きく安定化しており、最安定か最安定に近い構造であると期待できる。

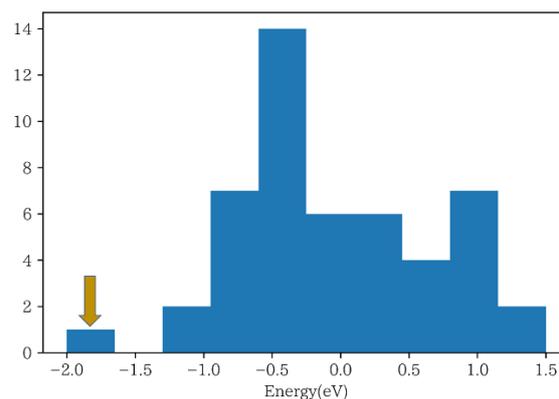


図 7 安定構造のエネルギー分布

得られた安定構造を図 8 に示す。f) LiPF_6 のリチウム原子と EC の二重結合の酸素原子との結合数を 2 個、i) LiPF_6 のリチウム原子と EMC の二重結合の酸素原子との結合数を 4 個、k) LiPF_6 のリチウム原子と表面の酸素原子との結合数を 1 個持つ構造である。とくに、最も安定化に寄与すると期待される LiPF_6 由来のリチウム原子と EMC の二重結合酸素原子との結合数が多いことが特徴である。

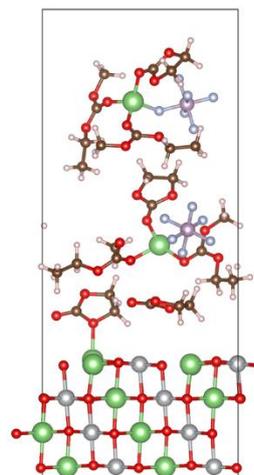


図 8 本研究での最安定構造

本研究では EMC と LiPF_6 の構成比は、2:1 とした。この場合、 LiPF_6 由来のリチウム原子 1 個に対し、EMC が 2 分子吸着すると考えられる。実際、図 8 の構造では EMC が 2

分子吸着しており、2分子吸着は十分実現しうる構造である。よって、電解液中のリチウム原子は主にEMCによって溶媒和が生じていると推定される。EMCはLiPF₆のリチウム原子と結合するため、LiNiO₂の表面のリチウム原子にはECが吸着する。そのため、LiNiO₂表面からのLi脱離反応の初期過程ではECによって脱離したLiの溶媒和が形成されると考えられる。

Li脱離反応の初期過程を可視化するために、得られた安定構造を初期構造として、slow growth simulationによりリチウム原子に強制変位を与えながら、第一原理分子動力学計算を行いリチウムの拡散挙動を追跡した。図9に脱離構造を示す。リチウム原子はECの二重結合酸素原子と吸着しながら脱離し、さらに脱離が進行するとさらにもう一つのECの二重結合酸素が結合する挙動が得られた。

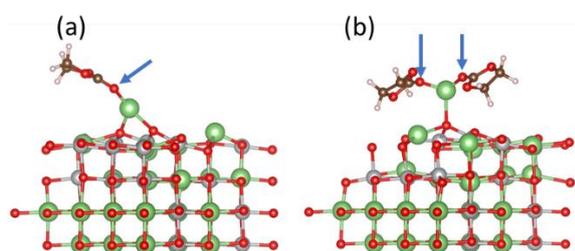


図9 (a)2.2Å脱離時と(b)3.4Å脱離時の構造

4. まとめ

第一原理計算を用いて、正極材料、電解液の界面構造を明らかにし、界面におけるリチウム原子の拡散挙動を追跡することを試みた。その結果、EMCはLiPF₆のリチウム原子と溶媒和を形成すること、そのためLiNiO₂との界面には主にECが結合することが示唆された。リチウム原子の脱離反応は表面にあるECの二重結合酸素がリチウム原子に吸着しながら進行すると考えられる。

謝辞

本研究は、海洋研究開発機構の支援により、地球シミュレータを利用した。

文献

- [1] J. Kim, B. H. Kim, Y. H. Baik, P. K. Chang, H. S. Park, and K. Amine, “Effect of (Al, Mg) substitution in LiNiO₂ electrode for lithium batteries,” *J. Power Sources*, vol. 158, 641-645, 2006.
- [2] T. Hayashi *et al.*, “Effect of lithium-ion diffusibility on interfacial resistance of LiCoO₂ thin film electrode modified with lithium tungsten oxides,” *J. Power Sources*, vol. 305, 46-53, 2016.
- [3] Y. Tateyama, B. Gao, R. Jalem, and J. Haruyama, “Theoretical picture of positive electrode-solid electrolyte interface in all-solid-state battery from electrochemistry and semiconductor physics viewpoints,” *Curr. Opin. Electrochem.*, vol. 17, 149-157, 2019.
- [4] S. Yoshio, K. Adachi, and M. Kubo, “Cesium desorption mechanism in Cs_{0.33}WO₃ by first-principles molecular dynamics calculations,” *J. Appl. Phys.*, vol. 126, 073101, 2019.
- [5] Y. Kim, H. Lee, and S. Kang, “First-principles and experimental investigation of the morphology of layer-structured LiNiO₂ and LiCoO₂” *J. Mater. Chem.*, vol. 22, 12874, 2012.
- [6] G. Kresse and J. Hafner, “Ab initio molecular dynamics for liquid metals,” *Phys. Rev. B*, vol. 47, 558-561, 1993.
- [7] G. Kresse and J. Furthmüller, “Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set,” *Comput. Mater. Sci.*, vol. 6, 15-50, 1996.
- [8] G. Kresse and J. Furthmüller, “Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set,” *Phys. Rev. B*, vol. 54, 11169-11186, 1996.
- [9] G. Kresse and D. Joubert, “From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method,” *Phys. Rev. B*, vol. 59, 1758-1775, 1999.

Analysis of the Interface between Cathode Active Material and Electrolyte

Project Representative

Satoshi Yoshio Sumitomo Metal Mining. Co., Ltd.

Authors

Satoshi Yoshio
Sumitomo Metal Mining. Co., Ltd.

The power output and thermal stability of lithium-ion batteries are greatly affected by the interface between the cathode material and the electrolyte. Hence, it is important to elucidate the interfacial structure and the diffusion behavior of Li at the interface in order to design cathode materials and electrolytes with excellent lithium diffusion properties. In this study, first-principles calculations were employed to investigate the interfacial structure between the cathode material and the electrolyte of a Li-ion battery in order to understand the diffusion behavior of lithium atoms from the surface of the cathode material. The electrolyte investigated is composed of ethylene carbonate, ethyl methyl carbonate, and LiPF₆. The results show that ethyl methyl carbonate mainly binds to the lithium ions in the LiPF₆ electrolyte, whereas ethylene carbonate binds to the lithium ions in the cathode material. Also, solvation by ethylene carbonate was observed in the initial diffusion stage of the lithium ions from the cathode/electrolyte interface.

Keywords : Li-ion battery, first-principles calculation, LiNiO₂

1. Introduction

Lithium-ion (Li-ion) batteries are used in electric and hybrid vehicles, among other applications. A Li-ion battery consists of a cathode, an anode, an electrolyte, and a separator, among which the cathode is the most important. It determines the characteristics of the Li-ion batteries. Various strategies have been employed, including the compositional fine-tuning, to improve properties cathode materials [1].

The power output and thermal stability of batteries are affected not only by the properties of the cathode material and the electrolyte but also by the interfacial state between the cathode and the electrolyte. Consequently, the coating of the cathode with another material has been proposed to improve the power output and thermal stability of the batteries [2]. However, the study of the cathode/electrolyte interfacial behavior via both analytical and computational approaches has been a challenge, hence, the behavior is yet to be clarified.

Ab initio calculations have been reported for the study of the interface between a solid electrolyte and a cathode material [3]. However, widely used Li-ion batteries employ liquid electrolytes. Therefore, it is necessary to focus on the interfacial structure between liquid electrolytes and cathode materials, which is in the solid phase. However, only a few studies have been reported on the interfacial structure of such a system of electrolyte and cathode.

Atomic-level calculations of the interfacial reaction between the liquid and solid phases have been reported. For example, in [4], the desorption of cesium from the Cs_{0.33}WO₃ surface in an aqueous solution was investigated by ab initio molecular dynamics calculations. There is a need to clarify the electrolyte/cathode interfacial structure as well as the diffusion

behavior of lithium at the interface via ab initio molecular dynamics calculations.

As a result, this study was carried out to investigate the structure of the interface between the cathode material and the electrolyte of Li-ion batteries, and to study the diffusion behavior of lithium atoms at the interface using first-principles calculations. The cathode material was LiNiO₂ and the electrolyte was composed of ethylene carbonate (EC: C₃H₄O₃), ethyl methyl carbonate (EMC: C₄H₈O₃), and LiPF₆. All the commonly used cathode materials and electrolytes were employed.

2. Methods

LiNiO₂ is a layered structure belonging to the R $\bar{3}$ m spacegroup. Using LiNiO₂ as the basic structure and exposing the (104) surface, which is a stable surface, based on previous studies [5], we developed a four-layered surface structure model. The compositional ratio of EC, EMC, and LiPF₆ in the electrolyte was set to 2:2:1. EC and EMC are both molecular structures with one double-bonded and two single-bonded oxygen atoms. The initial structure of EC, EMC, and LiPF₆ were randomly arranged on the surface of four, four, and two molecules, respectively. The initial structure created is shown in Figure 1. The calculations were performed using the Vienna ab initio simulation package (VASP) [6–9] and the GGA-PBE functional was employed.

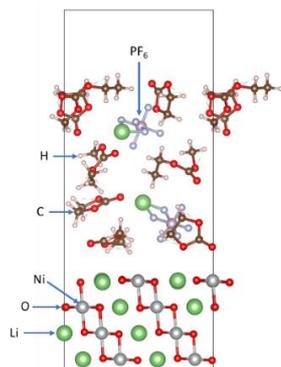


Figure 1 Surface Model of Cathode Material and Electrolyte

3. Results and Discussion

Forty-eight patterns of the initial structures with randomly arranged ECs, EMCs, and LiPF₆ were prepared, and structural relaxation was performed for each of the structures to obtain stable structures. Owing to the large number of local stable structures, different stable structures and energies were obtained for each initial structure. The energies of the 48 patterns were found to be around 2.6 eV. To find the most stable structure, we extracted the features corresponding to the energies from the relaxed structure. The number of oxygen atoms bound to the lithium atoms was adopted as a feature, with a focus on the coordination state between the lithium and oxygen atoms. The lithium atoms were divided into LiNiO₂-derived lithium atoms on the surface and LiPF₆-derived lithium atoms in the electrolyte. The oxygen atoms were, on the other hand, divided into single-bonded oxygen atoms in EC, double-bonded and single-bonded oxygen atoms in EMC, and double-bonded and single oxygen atoms from LiNiO₂ on the surface. The number of bonds in a multiple regression model was determined to predict the final energy, and Bayesian estimation was employed to estimate the bonds that contribute to the energy stabilization. The estimated contributions of each of the bonds to the energy are shown in Figure 2.

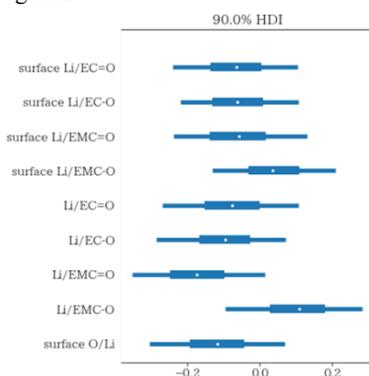


Figure 2 Contributions of bonds to the energy of the structure

As shown in Figure 2, the contributions of most of the bonds are negative, and more of the bonds contribute to the stabilization. Also, it is shown that the binding of the single-bonded oxygen atoms of EMC to the lithium atoms of LiPF₆ is unstable. Comparing EC and EMC, it is found that EMC is more stable when the double-bonded oxygen atom is adsorbed to the lithium atom of LiPF₆, whereas in EC, there is no significant difference between the single- and the double-bonded oxygen atoms when bound to the lithium atom on the surface and to the lithium atom of LiPF₆. On the basis of these results, we modeled a more stable structure as the initial structure and performed structural relaxation calculations.

The obtained stable structure is shown in Figure 3. As shown in the figure, the number of bonds between the lithium atom of LiPF₆ and the double-bonded oxygen atom of EC is two, that between the lithium atom of LiPF₆ and the oxygen atom of the double bond of EMC is four, and that between the lithium atom of LiPF₆ and the oxygen atom at the surface is one. In particular, the number of bonds between the lithium atom of LiPF₆ and the double-bonded oxygen atom of EMC, which is expected to contribute the most to the energy stabilization, is high.

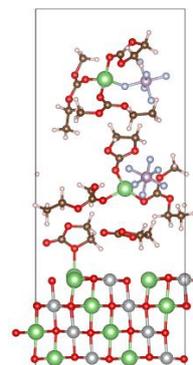


Figure 3 The most stable structure of the cathode/electrolyte interface

We infer that the lithium atoms in the electrolyte are mainly solvated by EMCs; EMCs are bound to the lithium atoms of LiPF₆, and thus, the ECs are adsorbed to the lithium atoms on the LiNiO₂ surface. Therefore, the solvation of the desorbed Li by ECs is considered to occur in the initial stage of the Li desorption from the LiNiO₂ surface.

To visualize the initial process of the Li desorption reaction, the diffusion behavior of lithium was investigated by first-principles molecular dynamics simulations under forced displacement of lithium atoms. The obtained stable structure was used as the initial structure. The result shows that the lithium atom desorbed with the double-bonded oxygen atom of the EC and further desorbed with another double-bonded oxygen atom of the EC.

4. Summary

Via first-principles calculations, the interfacial structure of a cathode material (LiNiO₂) and an electrolyte (composed of EC, EMC, and LiPF₆) was investigated and the diffusion behavior of lithium atoms at the interface was studied. The results show that the EMC solvate the lithium atoms of LiPF₆, and the EC are mainly bound at the interface with LiNiO₂. The desorption reaction of the lithium atoms is inferred to proceed with the adsorption of the double-bonded oxygen of the EC on the surface to the lithium atoms.

Acknowledgment

This study was supported by the Japan Agency for Marine-Earth Science and Technology (JAMSTEC), and the Earth Simulator was used.

References

- [1] J. Kim, B. H. Kim, Y. H. Baik, P. K. Chang, H. S. Park, and K. Amine, "Effect of (Al, Mg) substitution in LiNiO₂ electrode for lithium batteries," *J. Power Sources*, vol. 158, 641–645, 2006.
- [2] T. Hayashi *et al.*, "Effect of lithium-ion diffusibility on interfacial resistance of LiCoO₂ thin film electrode modified with lithium tungsten oxides," *J. Power Sources*, vol. 305, 46–53, 2016.
- [3] Y. Tateyama, B. Gao, R. Jalem, and J. Haruyama, "Theoretical picture of positive electrode–solid electrolyte interface in all-solid-state battery from electrochemistry and semiconductor physics viewpoints," *Curr. Opin. Electrochem.*, vol. 17, 149–157, 2019.
- [4] S. Yoshio, K. Adachi, and M. Kubo, "Cesium desorption mechanism in Cs_{0.33}WO₃ by first-principles molecular dynamics calculations," *J. Appl. Phys.*, vol. 126, 073101, 2019.
- [5] Y. Kim, H. Lee, and S. Kang, "First-principles and experimental investigation of the morphology of layer-structured LiNiO₂ and LiCoO₂," *J. Mater. Chem.*, vol. 22, 12874, 2012.
- [6] G. Kresse and J. Hafner, "Ab initio molecular dynamics for liquid metals," *Phys. Rev. B*, vol. 47, 558–561, 1993.
- [7] G. Kresse and J. Furthmüller, "Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set," *Comput. Mater. Sci.*, vol. 6, 15–50, 1996.
- [8] G. Kresse and J. Furthmüller, "Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set," *Phys. Rev. B*, vol. 54, 11169–11186, 1996.
- [9] G. Kresse and D. Joubert, "From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method," *Phys. Rev. B*, vol. 59, 1758–1775, 1999.