

析出過程の第一原理分子動力学法計算

○山本 航、高羽 洋充

工学院大工学部環境エネルギー化学科（〒192-0015 東京都八王子市中野町 2665-1）

【目的】

近年、次世代大容量電池としてリチウム空気電池の開発が期待されているが、実用化には多くの解決すべき課題がある。本研究では、 Li^+ と空気中の様々な成分との複雑なカソード反応が電池性能に及ぼす影響を数値シミュレーションで明らかにした。また Li^+ との反応生成物の析出過程を第一原理分子動力学法を用いて原子レベルから検討した。

【計算方法】

リチウム空気電池のカソード極放電析出物である Li_2O_2 がカーボン上でどのような形で析出するかを原子レベルで解明するために、第一原理分子動力学法を用いてシミュレーションを行った。 Li_2O_2 の結晶サイズや配置などを変えながらいくつかの析出パターンに対して計算を行った。 Li_2O_2 の析出状態として平面状、島状を想定した。平面状に析出した場合反応はすぐに止まり放電は停止する。島状に析出した場合、隙間から反応を続けることができ、長寿命が期待できる。

【結果および検討】

図1には平面モデルでの計算結果を示した。 Li_2O_2 はある程度シンタリングしたが完全に結晶化することはなかった。また、 Li_2O_2 粒子にはかなりの凹凸が見られた。これによって平面状に析出することは考えにくいことがわかる。島状モデルに対してのシミュレーションを行った結果、 Li_2O_2 分子は拡散し、約 1.5 ps 後にシンタリングし一つの粒子となった。同様に Li_2O_2 分子のサイズを大きくしてシミュレーションを行った。この場合も同様に拡散し、約 1.5 ps 後にシンタリングした。これら3つの結果を元に Li_2O_2 結晶の拡散係数を計算したところ、 $4 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$ となった。よって、はじめに析出した小さな Li_2O_2 分子はカーボン表面上を拡散し、別の Li_2O_2 分子と比較的短時間にシンタリングすると考えられる。また Li_2O_2 は薄い平面状にはならず、ある程度まで島状に析出する。これら3つのパターンについての状態密度 (DOS) を計算した。 Li_2O_2 分子数が少ない場合、低準位の一部のピークが現れなかった。これは Li_2O_2 が少ないため Li と O の相互作用が小さいためである。またフェルミ準位近傍では Li_2O_2 分子の数が多いためピークが高くなった。この結果より Li_2O_2 分子の数が増えても伝導性を示すこと考えられる。これは Li_2O_2 が不完全な結晶として析出するためだと考えられる。発表時にはさらにこれらの結果が電池性能に及ぼす影響についても考察する。

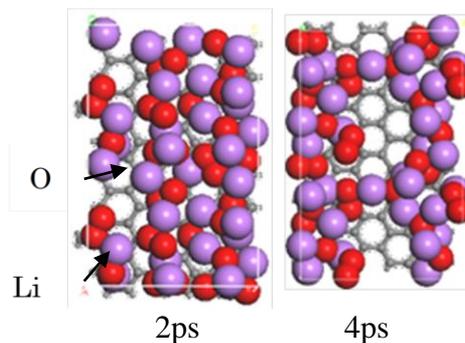


図1 平面モデルの計算結果