

反応分子動力学計算ソフトウェア ReaxFF : Li-S電池の放電プロセスの 反応分子動力学シミュレーション

Scientific Computing & Modelling (SCM) 社製ReaxFFは、ペンシルベニア州立大学のvan Duin教授らによって開発された反応分子動力学計算プログラムです。ReaxFFは、既存の古典分子動力学プログラムとは異なり、結合の生成と開裂を記述することができる反応力場(Reactive Force Field)を搭載することにより、触媒反応や燃焼反応など、材料科学分野における分子動力学シミュレーションの適用範囲を大幅に広げています。本稿では、次世代二次電池として有望なリチウム硫黄(Li-S)電池の放電プロセスを扱ったReaxFFの反応分子動力学シミュレーションの事例^{1,2)}を紹介します。

はじめに

リチウム硫黄(Li-S)電池は、負極に金属リチウム、正極に硫黄、電解質に有機溶媒を用いた構成の二次電池です。リチウムと硫黄電極の理論容量はそれぞれ3860、1672 mA h g⁻¹と非常に高く、両電極材料を用いた大容量でエネルギー密度が高い二次電池の実現が期待されています。しかし、Li-S電池の実用化には以下に示す複数の課題が依然として残されています。

- ・充電時のリチウム電極におけるデンドライトの発生
- ・リチウムの高い反応性による電解質の分解
- ・放電時の硫黄電極のリチウム化による体積膨張
- ・還元生成物であるリチウムポリ硫化物の電解質への溶出など

Li-S電池における電極表面や電解質溶液中で起こる化学反応のメカニズムをより深く理解することは、その実用化に残された課題を解決するのに非常に重要です。ReaxFFは、量子計算から予測される構造、反応エネルギー、反応障壁を精度良く再現することができ、原子・分子のスケールで起こる化学反応のメカニズムを理解するのに最適なツールの一つです。

Li/SWCNT負極-電解質界面

Islamら¹⁾は、Li-S電池の負極-電解質界面で起こる分解反応の詳細と、負極をフッ素樹脂(テフロン)で覆った場合の分解反応への影響を調べるため、ReaxFFによる反応分子動力学シミュレーションを行いました。ここで、彼らは、負極に金属リチウムを用いる代わりに、単層カーボンナノチューブとの複合材料(Li/SWCNT)を使用しました。正極としては硫黄を、電解質としてはテトラエチレングリコールジメチルエーテル(TEGDME)を使用しています。

ReaxFFのシミュレーションにより、放電開始後、負極-電解質の界面付近において電解質の分解が起こり、主な生成物としてエチレンガスが発生していることが分かりました。また、テフロンコーティングの効果として、90%以上のエチレンガスの発生が抑えられることが分かりました。図1にテフロンコーティング無し(上段)と有り(下段)の計算結果を示します。図の左側には放電開始10 ps後のシミュレーションのスナップショットを、右側には1 ps後の温度マップを示しています。放電中、負極からリチウムイオンが抜け出すのは高い発熱反応になりますが、負極の

コーティングにより、温度上昇が界面付近に留まることで電解質との反応が抑えられていることが確認されました。

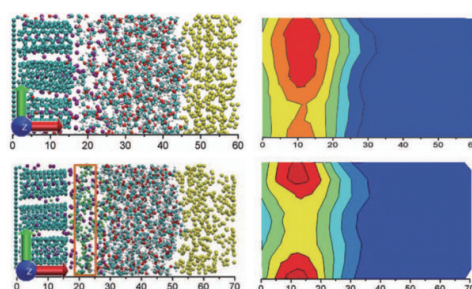


図1 フッ素樹脂による負極電極のコーティング無し(上段)と有り(下段)の計算結果。左側に放電開始10 ps後のスナップショット、右側に1 ps後の温度マップを示す(青は60 K、赤は> 1000 K)。

硫黄正極のリチウム化

Islamら²⁾は、硫黄正極のリチウム化のシミュレーションを行いました。彼らは、量子計算の結果からリチウムと硫黄の反応力場を最適化することで、リチウム化による硫黄正極の大きな体積膨張をReaxFFで再現することに成功しました。図2は、放電時の硫黄正極のリチウム化による開路電圧のプロファイル(S₈からLi₂Sまでの還元経路に沿う)を示したのですが、ReaxFFは実験のプロファイルの特徴をよく再現しています。ここで、リチウム化によるLi_xSのアモルファス構造(xはリチウムの量)は、グランドカノニカルモンテカルロ(GCMC)法を用いたスキームにより、硫黄のアモルファス構造にリチウムを挿入することで得られたものです。

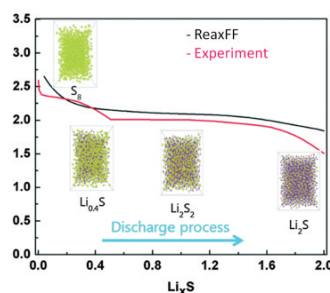


図2 放電時における硫黄正極のリチウム化による開路電圧のプロファイル

- 1) M. M. Islam et al, *J. Electrochem. Soc.*, 2014, **161**, E3009.
- 2) M. M. Islam et al, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2015, **17**, 3383.