

氏 名	オオバノブコ 大庭伸子
学位の種類	博士(工学)
学位記番号	博第849号
学位授与の日付	平成24年6月27日
学位授与の条件	学位規則第4条第1項該当 課程博士
学位論文題目	A Hybrid Quantum-Classical Simulation Study on the Li Diffusion in Li-Graphite Intercalation Compounds (Li-グラファイト層間化合物中のLi拡散に関するハイブリッド量子古典シミュレーション)
論文審査委員	主査 教授 尾形修司 教授 後藤俊幸 教授 杉山勝 教授 高橋聡 教授 Stephan Irle (名古屋大学)

論文内容の要旨

The challenges in high usage of renewable energy resources such as the solar power, wind power, and biomass fuel have been addressed recently in both academic and commercial societies to solve the global warming and fossil fuel exhaustion problems. Under the situation, automakers have accelerated the development and practical applications of green vehicles or environmentally friendly vehicles as hybrid cars, plug-in hybrids, electric cars, and fuel cell-powered hydrogen cars. Rechargeable batteries are indispensable for these green vehicles, and the research and development have focused on the lithium (Li) ion rechargeable battery because of its high energy density. In the battery, the Li ions are shuttled between the positive and negative electrodes by the applied voltage through the non-aqueous electrolyte and separator. Such charge and discharge reactions in the Li-ion battery involve following key processes: the transport of the Li ions in both electrode and electrolyte materials, the charge transfer at the electrolyte-electrode interfaces, and the internal structural changes of the electrodes relating to the increase in the Li density. Much interest exists to advance the power, capacity, recharging speed, and durability of the Li-ion battery.

The graphite can form various intercalation compounds by incorporating atoms (ions) and small molecules between the carbon (C) layers. Among these, the Li-graphite intercalation compound (Li-GIC) is put to practical use as a negative electrode of the Li-ion rechargeable battery. Among the key processes, the transport process of the Li ions in the graphite layers is related directly to the power performance of the Li-ion batteries. In the Li insertion process of the Li-GIC, the Li ion creates a long-ranged stress field around itself by expanding the inter-layer distance of the graphite. To take into account such a long-ranged stress field in the first-principles simulation of the Li diffusion, the hybrid quantum (QM)-classical (CL) simulation code is developed. In the hybrid code, the QM region selected adaptively around the Li ion following its motion is treated with the real-space density-functional theory. The rest of the total system is described with an empirical inter-atomic potential that includes a novel formula for the dispersion force between the C atoms that belong to different layers. The buffered cluster method is applied for coupling of the QM and CL regions.

In the present thesis we firstly perform a series of the hybrid QM-CL simulation runs for the dynamics of a single Li-ion in the graphite at temperature of 423 K for various values of the averaged inter-layer distance. It is found that the Li diffusivity is suppressed substantially when the inter-layer distance is compressed by a few percent from the equilibrium value. On the other hand, the Li diffusivity is unaffected by the stretching of the inter-layer distance up to a few percent. In the equilibrium and stretched cases, the diffusive motion of the Li ion is composed of ballistic and hopping modes. In the compressed case, the Li ion diffuses in the hopping mode only and is confined in a small area at long times. Separately the activation energy for the hopping diffusion is calculated at zero temperature to find that it is as small as 0.1 eV and that the substantial contribution comes from the deformation energy of the whole system. Based on the findings we propose a novel mechanism to explain the unique Li-density dependence of the Li diffusivity observed experimentally in the Li-GIC.

We secondary analyze the relation between the vertical position and diffusivity of the Li ion in graphite. The Li diffusivity is enhanced when the Li ion escapes from one of the two stable vertical sites to move around the middle of the upper and lower C-layers where a resisting force on the Li ion for the motion along the layers is relatively weak. Considering the analyses, we thirdly perform additional hybrid simulation runs for the Li dynamics in graphite at 423 K under various settings of the amplitude and frequency of alternating electric fields perpendicular to C-layers. The in-

plane diffusivity of the Li ion is enhanced significantly by the electric field if the amplitude is larger than 0.2 V/\AA within its order and the frequency is as high as 1.7 THz. The microscopic mechanisms of the enhancement are explained.

論文審査結果の要旨

本論文では、様々な産業界で重要な役割を果たしているLiイオン二次電池に関連して、その負極材料として実用に供されているLi-グラファイト層間化合物中のLi拡散過程について、新しい第一原理的シミュレーション手法であるハイブリッド量子古典法を適用することで、その応力依存性と外部電場依存性を明らかにした。

Liはグラファイト層間に存在するとイオン化し、炭素層の間隔を1割程広げる。Li熱拡散に関する高精度なシミュレーションを実現するには、Liによる炭素層の変形を取り入れることができ、さらにLiとその周辺の炭素原子との電荷移動を含めた原子間相互作用を精度良く記述できる手法を用いる必要がある。

第1章では、最初に原子論的なシミュレーション手法を分類した。特に、原子に働く力を経験的に表した古典力学場によって計算する古典分子動力学法と、与えられた原子位置に対してその電子構造を量子論によって高速に計算する密度汎関数法とが、本論文で扱うLi-グラファイト層間化合物の原子ダイナミクスをシミュレートする際に、物理精度および計算速度の観点で、互いに相補的な手法であることを示した。申請者は、最近提案されたハイブリッド量子古典法を用いて、Liとその近傍の炭素原子群にだけに量子的な密度汎関数法を適用しその他には古典分子動力学法を適用することで、全系を丸ごと高い物理精度を保ちつつシミュレートすることが可能となると議論した。

第2章ではハイブリッド量子古典シミュレーションのために、古典領域での炭素原子間に働く経験的ポテンシャルをあらたに構築した。特にグラファイトについて、異なる炭素層に属する炭素原子間に働くファンデルワール力を、精度良く再現するポテンシャル表式を考案した。同一炭素層内の炭素原子間には、ボンドオーダー型の表式を採用した。構築した炭素原子間ポテンシャルの精度を、実験データや他の理論計算結果と比較して検証した。

第3章では、ハイブリッド量子古典シミュレーション法における、量子領域と古典領域との接続の精度を数値的に検証した。量子領域と古典領域との境界部分の接続には、これまでに提案されたbuffered cluster法を用いた。その精度を、グラファイトのみならずダイヤモンド構造についても検証した。

第4章では、Li熱拡散率について、その外部応力依存性をハイブリッド量子古典シミュレーションで調べた。その結果、グラファイトの層間距離が長くなると、Liは広い空間範囲にわたって良く拡散し、ホッピング的な拡散に加えて、瞬間的に開いた上下の炭素原子間を弾道的に移動することも見いだした。一方、層間距離が短くなると、Liイオンの動く範囲は局所的となった。これはグラファイトの変形にLiが閉じ込められたケージ効果による。

第5章では、Li熱拡散率の外部電場依存性について調べた。第4章での知見から、炭素層に垂直で向きが時間と共に変化する外部電場を印可して炭素層に吸着した状態のLiを離脱させることで、Li熱拡散率を増大させる可能性を考えた。実際にハイブリッド量子古典コードを、外部電場をその量子領域に対して印可できるように改良した。シミュレーションの結果、1.7THz程度の高い周波数で、強度が0.2V/Å 程度の場合に、Li熱拡散率が大きく増大しうることを見いだした。これは、Liイオン二次電池の充電速度の向上に寄与する基礎的発見である。

以上のとおり、実際のLi-グラファイト層間化合物を、原子論的に丸ごと第一原理計算による電子状態を含めてシミュレートし、Li熱拡散率の応力依存性のみならず外部電場依存性についても予測した。これらは、博士（工学）の学位を与えるに十分な成果といえる。