

分子動力学計算によるリチウム硫黄電池 正極中のリチウムイオン拡散挙動評価

組成・温度を変えてイオンの拡散挙動を予測・評価することが可能です。

測定法 : 計算科学・AI・データ解析

製品分野 : 二次電池

分析目的 : 熱物性評価

概要

二次電池の充放電反応はイオン移動に強く依存しており、電極・電解質の開発設計にはイオン拡散特性の把握が重要です。この特性を評価するため、拡散係数が広く用いられます。本資料では、高い比エネルギー密度を有する次世代二次電池として注目されるリチウム硫黄電池の正極材料であるアモルファスリチウム化硫黄 Li_xS のリチウムイオン拡散挙動の計算事例を紹介します。分子動力学計算では組成・温度を変えたときの拡散挙動の予測、局所構造変化の評価が可能です。

データ

■ Li_xS モデル (充放電の反応式 $\text{S} + x\text{Li}^+ + xe^- \rightleftharpoons \text{Li}_x\text{S}$)

SOC: 充電率(State of charge)

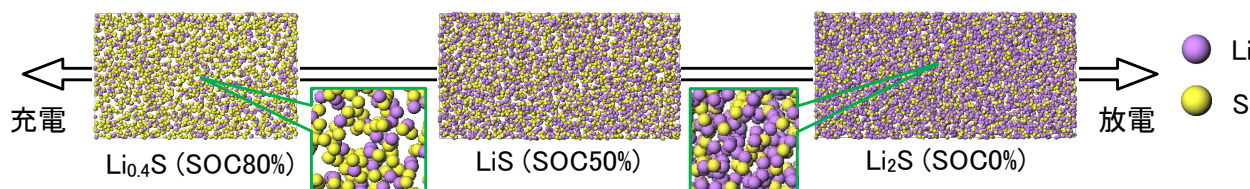


図1 Li_xS 構造

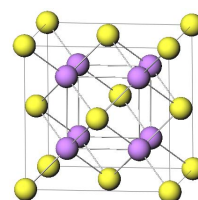
それぞれSOC水準80%、50%、0%に相当するアモルファス $\text{Li}_{0.4}\text{S}$ 、 LiS 、 Li_2S のバルクを作成し、様々な温度に対するLiの拡散係数を分子動力学計算より求めました。

■ 拡散挙動

表1 Li拡散の活性化エネルギー E_a 、温度300 KにおけるLiの拡散係数D

	$\text{Li}_{0.4}\text{S}$	LiS	Li_2S
E_a [eV]	0.30	0.62	0.49
D [m^2s^{-1}]	2.6×10^{-12}	7.7×10^{-17}	3.4×10^{-15}

Liの拡散係数は $\text{Li}_{0.4}\text{S} > \text{Li}_2\text{S} > \text{LiS}$ となり、Li量と単純に相關しません。



LiのS配位数: 4

図3 Li_2S 結晶構造(逆蛍石構造)

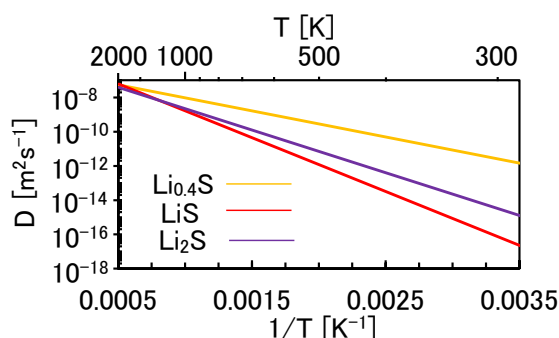


図2 Liの拡散係数Dと温度Tの関係

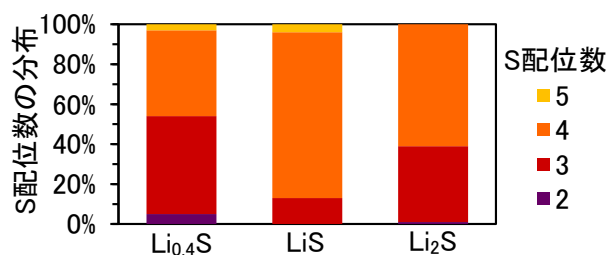


図4 Li周囲のS配位数の分布

Li_2S 結晶と同様であるS配位数が4のLi原子割合は、 LiS の組成で最多となりました。

Li増加(放電)過程でのLi拡散挙動に関して、下記が示唆されます。

- ・ Liの拡散係数は、初期段階($\text{Li}_{0.4}\text{S} \rightarrow \text{LiS}$)では、Li増加に伴い減少する
- ・ LiS 組成ではS配位数が4のLi、すなわち Li_2S 結晶核にトラップされるLiの増加により、Liは拡散しづらくなる
- ・ その後、さらなるLi増加に伴い、 Li_2S 結晶核にトラップされないLiが増加し、Liは拡散しやすくなる

✓ **イオン拡散挙動の予測、局所構造の評価は電池材料設計に有用な情報を与えます。**

分析サービスで、あなたの研究開発を強力サポート！

一般財団法人
MIST 材料科学技術振興財団

TEL : 03-3749-2525 E-mail : info@mst.or.jp
URL : <https://www.mst.or.jp/>