

1P136

QM/MM 法を導入した混合 MC/MD 反応法の開発: 二次電池の固体電解液相間(SEI)膜形成への適用

(名大院・情報科学¹, 京大・ESICB², CREST-JST³)

○藤江拓哉¹, 竹中規雄^{1,2}, 鈴木雄一¹, 長岡正隆^{1,2,3}

Development of hybrid MC/MD reaction method based on QM/MM method: Application to solid electrolyte interphase (SEI) film formation in secondary batteries

(Graduate School of Information Science, Nagoya University¹, ESICB, Kyoto University², CREST-JST³)

○Takuya Fujie¹, Norio Takenaka^{1,2}, Yuichi Suzuki¹, Masataka Nagaoka^{1,2,3}

【序】一般に、化学合成材料は長時間スケールでの複合的な化学反応群の積み重ねの結果として生じる希少現象として生成されるため、従来の計算化学的な方法でシミュレートすることは非常に困難である。そこで、我々は、大規模な複合化学反応系に対する実用的なアトミスティックシミュレーション手法として、混合モンテカルロ (MC) /分子動力学 (MD) 反応法の開発を行ってきた[1-4]。実際、本手法は、芳香族ポリアミド膜[2]や二次電池の負極表面における固体電解液相間 (SEI) 膜[3,4]の形成過程の解析などに適用され、それらの微視的機構を明らかにした。この際、従来の混合 MC/MD 反応法では、古典力場を用いた分子力学 (MM) 法に基づいたエネルギー評価法によって化学反応の採択・棄却を判定していた。ところが取り扱う化学反応の種類によってはこの評価法をそのまま適用することが困難であることが判ってきた。そこで、本研究では、混合 MC/MD 反応法へ量子力学 (QM) /MM 法を導入した新しいエネルギー評価法を提案し、リチウムイオン電池の SEI 膜形成過程の解析に適用してその有効性を検証した。

【理論と方法】混合 MC/MD 反応法では、反応の条件を満たす原子対が出現するまで MD 計算を行った後、反応を促進するため、MC 法を用いて反応前後の状態を遷移させる。このとき、状態 r から s への遷移確率 $W_{r \rightarrow s}$ は、メトロポリス法により以下の式で与えられる。

$$W_{r \rightarrow s} = \min\{1, \exp[-\beta \Delta E_{rs}]\} \quad (1)$$

ここで、 ΔE_{rs} は状態 r , s 間のエネルギー差である。従来法は、 ΔE_{rs} を MM 法により次式で評価していた。

$$\Delta E_{rs} = U_s^{\text{MM}} - U_r^{\text{MM}} + \Delta E_{rs}^{\text{react}} \equiv \Delta E_{rs}^{\text{MM}} \quad (2)$$

ここで、 U_r^{MM} , U_s^{MM} は MM 法による反応前、反応後のポテンシャルエネルギー、 $\Delta E_{rs}^{\text{react}}$ は孤立系の平衡構造間のポテンシャルエネルギー差である。本研究では、QM/MM 法を用いて次式により ΔE_{rs} を評価するように変更を行った。

$$\Delta E_{rs} = U_s^{\text{QM/MM}} - U_r^{\text{QM/MM}} \equiv \Delta E_{rs}^{\text{QM/MM}} \quad (3)$$

ここで、 $U_r^{\text{QM/MM}}$, $U_s^{\text{QM/MM}}$ は QM/MM 法による反応前、反応後のポテンシャルエネルギーである。今回は、QM/MM 法の計算レベルとして B3LYP/6-31+G(d)を採用した。

本手法を，エチレンカーボネート（EC）と LiPF_6 塩から成る 1.1 molL^{-1} の電解液と炭素負極との界面のモデルに適用した．この際，過去の実験[5]や量子化学計算に基づいて，図 1 に示す素反応過程群を仮定してシミュレーションを行った．特に，二量体生成物であるジリチウムブチレンジカーボネート（LBDC）とジリチウムエチレンジカーボネート（LEDC）を考慮した．

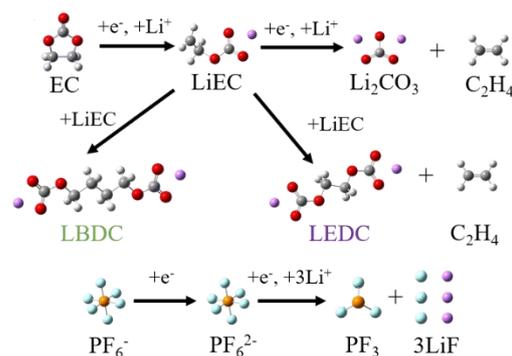


図 1. 混合 MC/MD 反応法で考慮した素反応過程群

【結果と考察】従来のエネルギー評価法 (式(2)) と新しいエネルギー評価法 (式(3)) をそれぞれ用いて，SEI 膜形成シミュレーションを行い，計算結果を比較した．その結果，従来法では，図 2(a) で示すように LBDC が SEI 膜の主成分となるが，新手法では，図 2(b) で示すように LEDC の生成量が大幅に増加することが判った．実験の報告によると LEDC が SEI 膜の主成分であり[5]，本手法は実験結果をより良く再現可能であると言える．

次に，新手法によって LEDC が採択されるようになった理由を調査するため，従来法と新手法の ΔE_{rs} をそれぞれ実際に出現した構造群を用いてその平均として評価し，それらの比較を行った (表 1)．その結果，従来法の LBDC では ΔE_{rs} が若干安定となり採択されていたが，LEDC の場合には大きく不安定となるため，ほとんど採択されていなかった．一方，新手法では，LBDC，LEDC ともに大きく安定となり，LEDC も採択されるようになった．さらに詳細な解析を行ったところ，QM/MM 法により孤立系の平衡構造のポテンシャルエネルギーが正確に評価されたため，計算結果が改善されることが判った．これは新手法によるエネルギー評価が本質的に重要であることを示しており，QM/MM 法を導入した混合 MC/MD 反応法は，様々な複合化学反応系を汎用的に取扱うことのできる有効な計算手法になり得ることが期待される．

【参考文献】

[1] M. Nagaoka, Y. Suzuki, T. Okamoto, N. Takenaka, *Chem. Phys. Lett.*, **80**, 583 (2013). [2] Y. Suzuki, Y. Koyano, M. Nagaoka, *J. Phys. Chem. B*, **119**, 6776 (2015). [3] N. Takenaka, Y. Suzuki, H. Sakai, M. Nagaoka, *J. Phys. Chem. C*, **118**, 10874 (2014). [4] N. Takenaka, H. Sakai, Y. Suzuki, P. Uppula, M. Nagaoka, *J. Phys. Chem. C*, **119**, 18046 (2015). [5] K. Xu, *Chem. Rev.*, **114**, 11503 (2014).

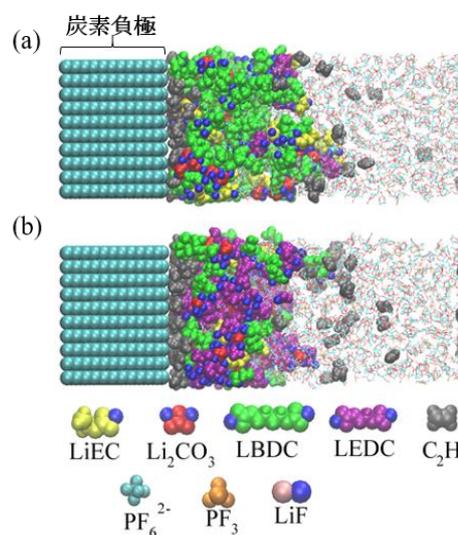


図 2. (a)従来法および，(b)新手法での SEI 膜形成シミュレーション結果

表 1. 従来法，新手法の ΔE_{rs} (単位: kcal mol^{-1})

	$\langle \Delta E_{rs}^{MM} \rangle$	$\langle \Delta E_{rs}^{QM/MM} \rangle$
LBDC	-2.4	-95.1
LEDC	116.6	-62.7