

2B20

分子動力学計算による $\text{LiPF}_6/\text{EC-EMC}$ 電解液の溶媒和構造解析

(豊田中研) 宮本開任, 山川俊輔, 兵頭志明, 旭良司

【緒言】 Li イオン電池電解液中の溶媒和構造は、 Li^+ 伝導性や活物質上の被膜形成と関わりがあるため重要である。しかし、実電池電解液に対する Li^+ 、 PF_6^- の溶媒和構造の電解液組成依存性に関しては不明な点が残されている。そこで、本研究では、実電池電解液として利用されている LiPF_6/EC (エチレンカーボネート)- EMC (エチルメチルカーボネート)電解液における Li^+ と PF_6^- の溶媒和構造の電解液組成依存性を分子動力学(MD: Molecular Dynamics)計算を用いて検討した。

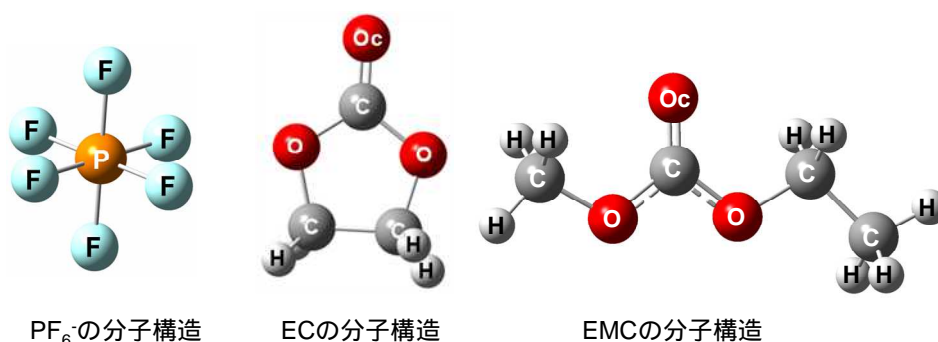


図1 PF_6^- 、EC及びEMCの分子構造

EC及びEMCのO_cはカルボニル基の酸素を表す

【方法】MD 計算には富士通製 Materials Explorer4.0 Ultra を用いた。計算対象は $\text{LiPF}_6/\text{EC-EMC}$ とし、 Li^+ 、 PF_6^- 数を 6 ~ 27 個、(EC + EMC) 数を 300 個として EC と EMC の割合を変更することで電解液組成を変化させた。周期境界条件の下、温度と圧力はそれぞれ 298K と 1 atm で一定として 800 ~ 1200 ps(時間刻み幅: 0.5 fs/step)まで計算実行した。 PF_6^- は剛体として取り扱い、EC と EMC は原子間距離を固定し、結合角ポテンシャルとねじれ角ポテンシャルのパラメータとして amber99^[1] を使用した。また、分子間ポテンシャルはレナード-ジョーンズ(LJ)12-6 ポテンシャルとクーロンポテンシャルで表現した。溶媒間の LJ パラメータには amber99^[1] を使用し、その他のイオン-イオン間、イオン-溶媒間の LJ パラメータは文献[2]の値を用いた(PF_6^- の P の LJ パラメータは衝突直径 σ 、井戸の深さ ϵ 共に 0 とした)。 PF_6^- 、EC 及び EMC の分子構造は量子化学計算ソフト Gaussian03 を用いて計算条件 HF/6-31G(d,p)での構造最適化計算により求めた。 PF_6^- と EC のクーロン電荷については上記の量子化学計算から得られた ESP 電荷^[3]を用いた。

【結果】図 2 に Li^+ と PF_6^- 数を 15 個、EC と EMC 数をそれぞれ 120 個及び 180 個とした場合の Li^+ に対する EC の O_c、EMC の O_c 及び PF_6^- の P の動径分布関数を図 2 に示す。図 2 から Li^+ の第一溶媒和圏に起因する明確なピークが確認できる。このピークの積算配位数から Li^+ の全溶媒和数を計算すると 4 であった。同様の解析を電解液組成が異なるものに対しても行った結果、EC-EMC 混合溶媒中における Li^+ の全溶媒和数は電解液組成に関わらず 4 であった。カーボネート系溶媒(例えば、EC 単一溶媒系^[4]、EMC と分子構造の近いジメチルカーボネートと EC の混合溶媒系^[5]など)中の Li^+ の全溶媒和数はいずれの報告でも約 4 であり、本計算結果は既報の結果と整合していた。次に、 Li^+ に対する EC もしくは EMC の選択的溶媒和の有無を文献[6]に示されている手法を用い

て検討した。図3にLi⁺に配位するEC数をECのモル分率に対してプロットした結果を示す。比較のために文献[6]の結果を併せて示した。図内の対角線(点線)は溶媒の選択的配位が無い状態を表す。文献[6]の結果では、LiClO₄/EC-PCのプロット点がこの点線上に位置している。LiClO₄/EC-CHCl₃のように点線より上の領域にプロット点が存在する場合はECが選択的に溶媒和していることを示し、LiClO₄/EC-H₂Oのように点線より下の領域にプロット点が存在する場合はECと混合した溶媒(この場合H₂O)の方が選択的に溶媒和していることを示している。本計算結果であるLiPF₆/EC-EMCのプロット点の分布傾向は、この三つの系の中ではLiClO₄/EC-PCに近い。本計算結果は、ECとEMCの混合溶媒系では溶媒の選択性が小さく、ECのモル分率と溶媒和に参加するECの割合はほぼ比例関係にあることを示していた。次にPF₆⁻に配位するEC及びEMC数をECモル分率に対してプロットした結果を図4に示す。図4からPF₆⁻に配位するEC数はLi⁺と同様にほぼECのモル分率に比例していたが、PF₆⁻に配位するEMC数は、ECのモル分率が同じ場合でも大きくばらつく結果となった。これは、PF₆⁻-EMC間の結合力が弱いためと考えられる。電解液組成に応じたイオンの溶媒和状態を具体的に捉えることができた。

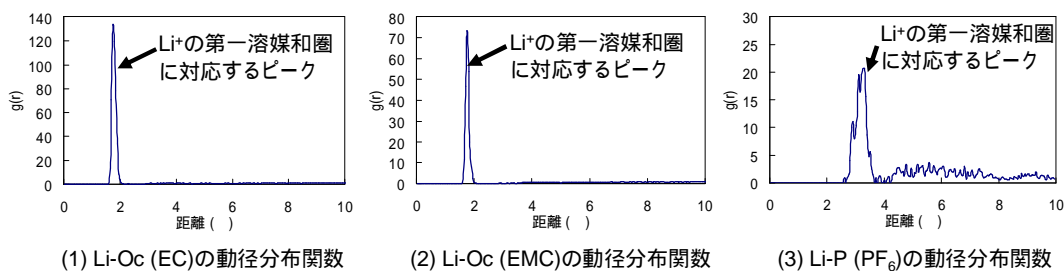


図2 Li⁺とEC、EMC及びPF₆⁻中の原子の動径分布関数

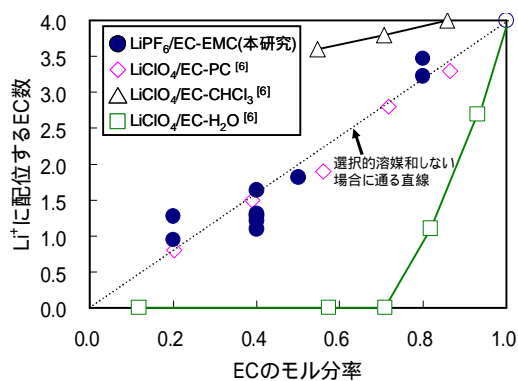


図3 Li⁺に配位するEC数のモル分率依存性

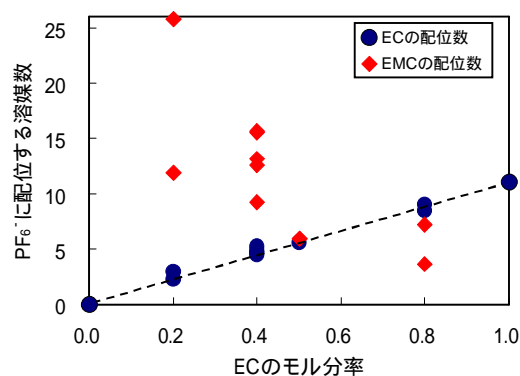


図4 PF₆⁻に配位する溶媒数のECモル分率依存性

【文献】

- [1] J. Wang, et al., J. Comput. Chem., 21, 1049 (2000).
- [2] J.-C. Soetens, et al., J. Phys. Chem. A, 102, 1055 (1998).
- [3] B. H. Beslar, et al., J. Comput. Chem., 11, 431 (1990).
- [4] S. Hyodo and K. Okabayashi, Electrochimica Acta, 34, 1551 (1989).
- [5] M. Morita, et al., J. Chem. Soc., Faraday Trans., 3451 (1998).
- [6] S. Hyodo and K. Okabayashi, Electrochimica Acta, 34, 1557(1989).