

QM/MM 法を用いたリチウムイオン電池の 電解液分解反応に関する理論的研究

(阪府大院理*,RIMED**) ○櫻井耕司*, 麻田俊雄***, 小関史朗***

【序論】

リチウムイオン電池は他の電池に比べ高容量、高電圧で、携帯電話やノートパソコンなどの電子機器に広く用いられており、負極に金属リチウムを含むため電解液としては非プロトン性の有機溶媒が用いられている。リチウムイオン電池の電解液のひとつである propylene carbonate(PC)は電池の充電中に正極付近で二酸化炭素を発生して酸化的に分解されることが報告されており、電池の性能劣化の一因となっている。

そこで、本研究では量子化学計算と力場計算を組み合わせた quantum mechanical/molecular mechanical molecular dynamics (QM/MM MD) シミュレーションを行い、PC の分解反応の機構を理論的に解析した。

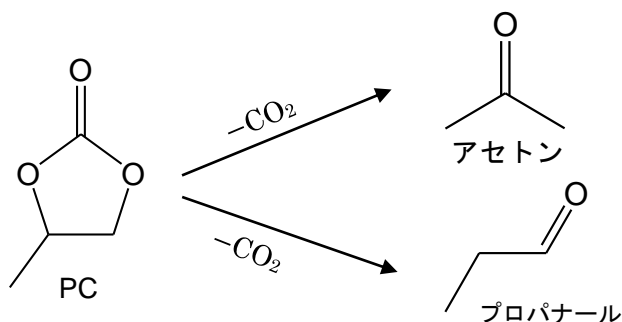


図 1 PC の分解反応

【計算方法】

PC カチオンラジカル 1 分子の周りに溶媒として 787 個の中性 PC 分子と対イオン PF_6^- を配置したものを基本セルとし、平衡構造を得るため、周期境界条件を課して 5 ns 間の定圧 MM MD シミュレーションを行った。MM シミュレーションにより得られた最終構造からさらに 60 ps の QM/MM MD シミュレーションを行った。QM/MM MD シミュレーションの QM 領域には中心の PC カチオンラジカル一分子を選び B3LYP/6-31G(d) 法を適用した。周りの溶媒分子を MM 領域とし、力場には general amber force field を用いた。また、自由エネルギー面上での反応経路の最適化には自由エネルギー勾配を求める Free Energy Gradient (FEG) 法¹と化学反応のエネルギー最小経路を見つける nudged elastic band (NEB) 法を組み合わせた FEG-NEB 法を用いた。FEG 法では QM 領域の自由エネルギー勾配 $\partial A(\mathbf{r}_{\text{QM}})/\partial \mathbf{r}_{\text{QM}}$ は QM 原子に関するエネルギー勾配 $\partial E(\mathbf{r}_{\text{QM}}, \mathbf{r}_{\text{MM}})/\partial \mathbf{r}_{\text{QM}}$ の MM 領域のアンサンブル平均から次式に従って計算することができる。

$$\frac{\partial A(\mathbf{r}_{\text{QM}})}{\partial \mathbf{r}_{\text{QM}}} = \left\langle \frac{\partial E(\mathbf{r}_{\text{QM}}, \mathbf{r}_{\text{MM}})}{\partial \mathbf{r}_{\text{QM}}} \right\rangle_{\mathbf{r}_{\text{MM}}}$$

なお、MD シミュレーションには Amber-gaussian interface を用いた²。

【結果と考察】

はじめに、真空中における分解反応の反応機構を解析した。PCの分解反応は二酸化炭素の脱離過程と異性化過程からなる二段階反応で、前者は図2(a)に示す経路が最もエネルギー障壁の低い反応経路として得られた。また後者は図2(b)に示す通りP2⁺を経由してアセトンを生成する経路とP3⁺を経由してプロパナールを生成する経路の2つの経路があり、後者が1.6 kcal/molだけ反応障壁が低いことを明らかにした。

MM MD シミュレーションで作成した平衡構造を解析した結果、セルの密度は1.25 g/cm³、またPCの平均二乗変位は4.9×10⁻¹⁰ m²/sとなりそれぞれ実験値³ 1.21 g/cm³および5.0×10⁻¹⁰ m²/sとよく一致した。QM/MM MD シミュレーションとFEG-NEB法によりPCの分解反応に対する自由エネルギー面上の反応経路を解析した。(図3) 溶媒の効果を考慮した結果遷移状態TS4⁺における反応障壁が5.3 kcal/molと真空中の結果と比べて高くなった。これは反応物P1⁺の双極子モーメントが遷移状態TS4⁺に比べると大きく(表1) 溶媒による安定化が大きいためと考えられる。これに対して遷移状態TS5⁺における反応障壁は1.4 kcal/molと真空中の結果と比べて大きな変化はなかった。同様に、遷移状態TS5⁺の双極子モーメントが反応物P1⁺に近いことから説明できる。詳細は当日発表する。

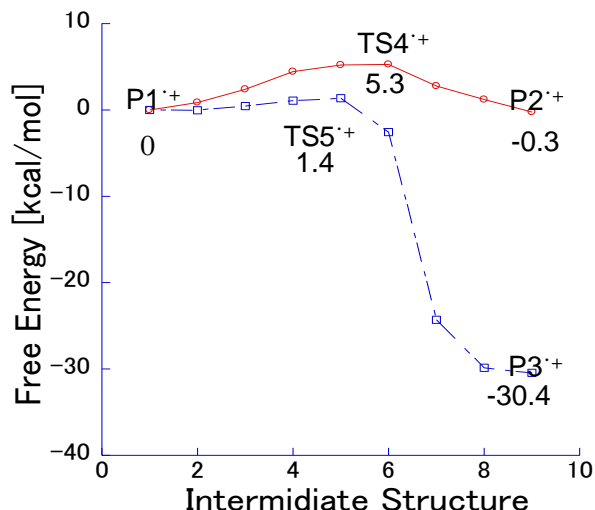


図3 異性化反応の自由エネルギー変化

表1 各構造の双極子モーメント(D)

P1 ⁺	TS4 ⁺	P2 ⁺	TS5 ⁺	P3 ⁺
4.49	2.86	1.77	3.89	1.72

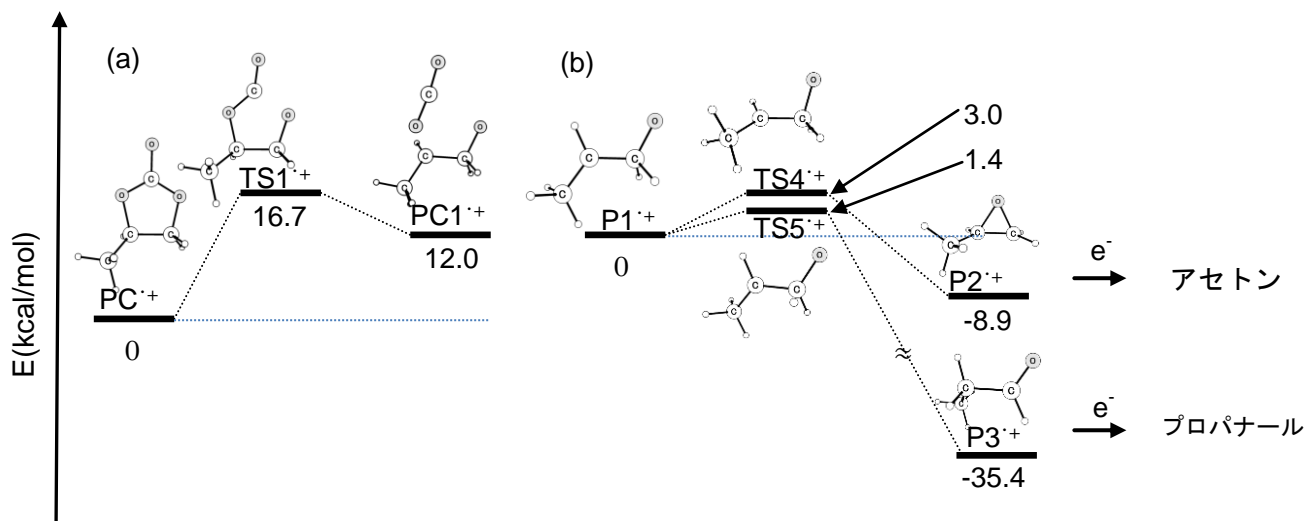


図2 真空中におけるPCの分解反応の反応機構(M06-2X/6-311++G(d,p))
(a) 二酸化炭素分子の脱離過程, (b) 異性化反応

【文献】

1. M. Nagaoka, N. Okuyama-Yoshida, and T. Yamabe, *J. Phys. Chem. A*, **102**, 8202 (1998).
2. T. Okamoto, K. Yamada, Y. Koyano, T. Asada, N. Koga, and M. Nagaoka, *J. Comp. Chem.*, **32** 932 (2010)
3. K. Kondo, M. Sano, and A. Hiwara, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 5040 (2000)