

リチウムイオン電池正極における
電解液分解反応に関する理論的研究

(阪府大院理¹,RIMED²) 櫻井耕司¹, 麻田俊雄^{1,2}, 小関史朗^{1,2}

Theoretical study in decomposition of electrolyte on Li ion battery

(Osaka Prefecture Univ¹,RIMED²) Koji Sakurai¹, Toshio Asada^{1,2}, Shiro Koseki^{1,2}

【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 (QM/MM) molecular dynamics (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、分解されにくい新規分子の提案を行う。

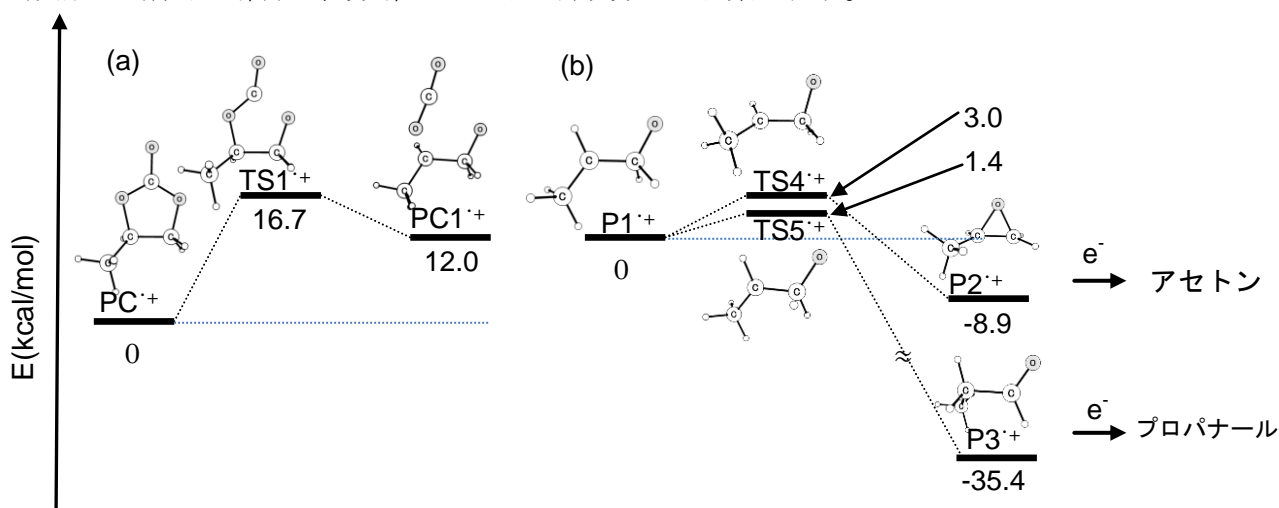


図1 真空中における PC の分解反応の反応機構(M06-2X/6-311++G(d,p))

(a) 二酸化炭素分子の脱離過程, (b) 異性化反応

【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 670 個の中性 PC 分子と電解質 LiPF₆70 個を配置したものを基本セルとした。平衡構造を 5 ns 間の定圧 MM MD シミュレーションを用いて作成し、反応経路の最適化には QM/MM シミュレーションを行った。QM 領域には M06-2X/6-311G(d) 法を、MM 領域には Amber 99 力場を用いた。また、自由エネルギー面上での反応経路の最適化には Free Energy Gradient (FEG) 法¹と 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 $\partial A(r_{QM})/\partial r_{QM}$ は QM 原子に関するエネルギー勾配 $\partial E(r_{QM}, r_{MM})/\partial r_{QM}$ 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。

$$\frac{\partial A(r_{QM})}{\partial r_{QM}} = \left\langle \frac{\partial E(r_{QM}, r_{MM})}{\partial r_{QM}} \right\rangle_{r_{MM}}$$

なお、MD シミュレーションには Amber-gaussian interface¹を用いた。

【結果と考察】

PC 分子の分解反応に関するモデル系として、すでに純粋な PC 溶媒に対する QM/MM シミュレーションにより得られた自由エネルギー面上の分解反応経路を解析してきた(図3)。その結果、溶媒効果により TS1¹⁺の反応障壁が 11.6 kcal/mol と真空中の値 16.7 kcal/mol と比べてかなり低くなる結果となった。これは反応の進行に伴い TS 付近で分子の双極子モーメントが大きくなり、溶媒からの安定化を強く受けることに起因していることを明らかとした。

一方、分解反応に溶媒中の電解質に由来する PF₆⁻が直接影響する可能性について近年報告がなされた³。そこで PF₆⁻イオンが分解反応に与える影響を解析した。PC¹⁺に対して PF₆⁻イオンが付加すると PC からプロトンが脱離した構造²(図4)が得られる。

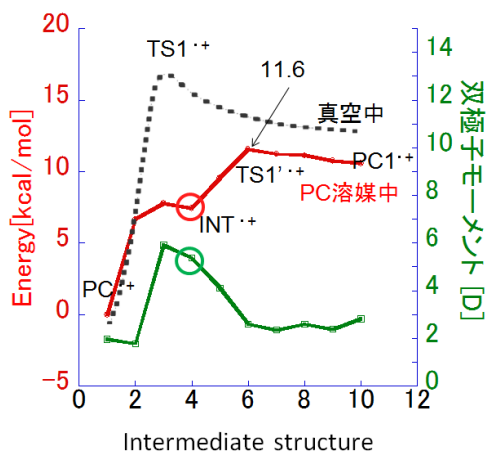
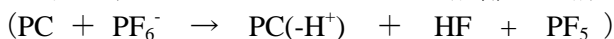


図3 PC 溶媒中におけるの自由エネルギーおよび双極子モーメントの変化

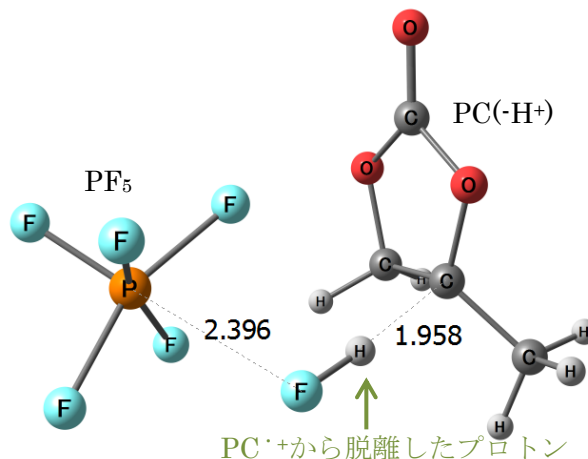


図4 PCM//M06-2X/6-311++G(d,p)計算から得られた脱プロトン化反応の生成物の三分子会合体

真空中および PC 溶媒中における脱プロトン化反応に伴う自由エネルギー変化を表1に示す。脱プロトン化反応により生成する三分子会合体は PC 溶媒中で 8.6 kcal/mol 自由エネルギーが安定化する。また生成した三分子が解離した構造の自由エネルギーは-21.8 kcal/mol となり、後者のほうが自由エネルギー的に有利であることが明らかとなった。これは分子間の相互作用が弱くなることによりエントロピーが増加し自由エネルギーが低くなるためだと考えられる。

以上の結果をもとに三分子 (PC(-H⁺), HF, PF₅) が解離したモデルに基づいて電解液分解反応を解析し、純粋な PC 溶媒中の結果と比較検討した。詳細は当日発表する。

表1 脱プロトン化反応に対する相対自由エネルギー

	反応物(PC ⁺ + PF ₆ ⁻)	生成物(PC(-H ⁺) + HF + PF ₅)	
		三分子会合体	解離構造
真空中	0.0	-106.6	-115.5
PC 溶媒中	0.0	-8.6	-21.8

(kcal/mol)

【文献】

1. M. Nagaoka, N. Okuyama-Yoshida, and T. Yamabe, *J.Phys.Chem. A*, **102**, 8202(1998).
2. 櫻井耕司ら, 第15回 理論化学討論会仙台 ポスター 2P25.
3. Xing, L.; Borodin, O.; Smith, G. D.; Li, W. *J.Phys.Chem. A* **115**, 13896(2011).