

二次電池電極の固体電解質界面(SEI)形成に対する電解液依存性

(名大院・情報科学¹, 京大・ESICB²) ○竹中規雄^{1,2}, 鈴木雄一¹, 酒井裕史¹, 長岡正隆^{1,2}

Electrolyte Dependency of the Solid Electrolyte Interphase (SEI) Formation in the Second Cell Electrode

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

○Norio Takenaka^{1,2}, Yuichi Suzuki¹, Hirofumi Sakai¹, Masataka Nagaoka^{1,2}

【序】 一般的に、リチウムイオンは酸化還元電位が高いので非プロトン性溶媒であるエチレンカーボネート (EC) やプロピレンカーボネート (PC) 等が用いられている。こうした非プロトン性電解液を用いた二次電池の性能は、負極での安定な固体電解質界面 (Solid Electrolyte Interphase (SEI)) 膜の形成に強く依存する[1]。SEI 膜は電子伝導性を持たず、溶媒の還元を防ぐ保護膜の役割を果たしている。また、電解液と負極間でイオンの交換を円滑に行うためには、これらが通り抜けられる空洞を有すると考えられる。このような SEI 膜の形成機構やそのマイクロ構造は、不可逆容量の見積もりをはじめ、二次電池の高性能化には無くてはならない知見である。

黒鉛負極を用いた場合、EC 系電解液では安定な SEI 膜が形成されるが、PC 系電解液では、黒鉛の表面層が剥離して安定な SEI 膜が形成されないことが知られている。なぜ PC 系電解液中でのみ剥離が起こるのかについては良く判っていないが、一般的には、黒鉛層間への溶媒の共挿入やガスの発生等が原因であると考えられている[2]。本研究では、最近我々が開発した新しい反応シミュレーション手法である混合 MC/MD 反応法[3]を用いて、実際に、EC 系電解液と PC 系電解液の黒鉛負極界面を想定した SEI 膜形成過程を原子レベルからシミュレートし、その特徴を探ると共に、電解液の差に応じた SEI 膜特性の違いを吟味した[4]。

【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、レアイベントである反応を促進するため、MC 法を用いて反応前後の状態間を遷移させる。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ように与えられる。

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

ここで、 $\Delta U_{rs} (= U_s - U_r)$ は状態間のエネルギー差であり、本解析では以下の式で求めた。

$$\Delta U_{rs} = \Delta U_{rs}^{\text{MM}} + \Delta U_{rs}^0 \quad (2)$$

ここで、 $\Delta U_{rs}^{\text{MM}}$ は MM 力場によるポテンシャルエネルギー差であり、 ΔU_{rs}^0 は反応エネルギーである。また、過去の実験データ[1]や量子化学計算[5]の知見に基づいて、図 1 の素反応過程群を考慮した反応スキームを仮定してシミュレーションを行った。

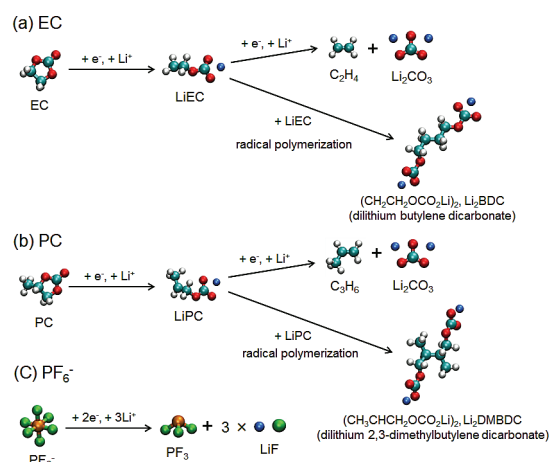


図 1 本反応シミュレーションで考慮した素反応過程群

【結果と考察】図 2 では、EC 系および PC 系電解液それぞれに対して、SEI 膜形成過程における成分変化を MC/MD サイクルに対してプロットした。その結果、LiEC (もしくは LiPC) の生成量の増減に連動して、無機塩 (Li_2CO_3) やポリマー (Li_2BDC もしくは Li_2DMBDC) の生成量が増加することが判った。また、EC 系電解液と比較して、PC 系電解液ではポリマーの生成量が大幅に減少することが判った。これは、PC のメチル基が LiPC 同士の重合反応を阻害するように働いた結果だと考えられる。EC 系、PC 系共に、MC/MD サイクルが十分に進むと、溶媒 (EC もしくは PC) の還元反応はほとんど起こらなくなる。

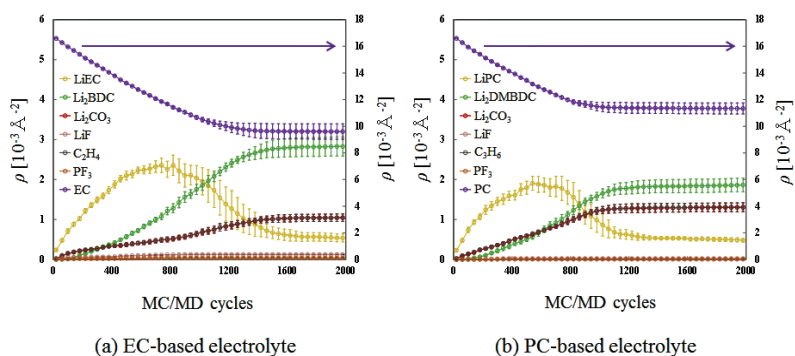


図 2 SEI 形成過程の電解液依存性

(図中の生成物の略称は図 1 参照, エラーバーは 10 個の異なる初期構造から得られた値の標準誤差 (95%信頼区間))

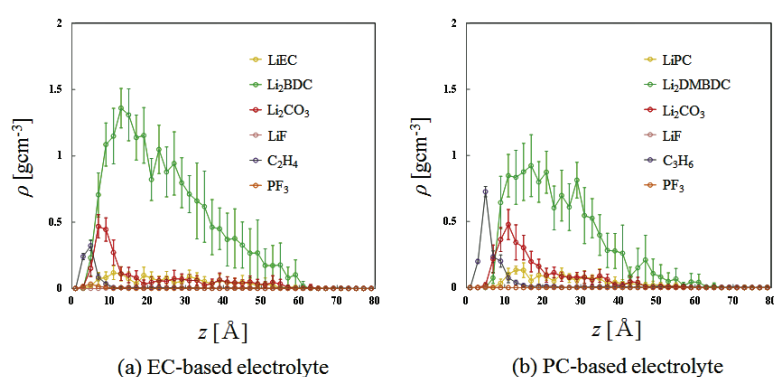


図 3 定常状態における SEI 膜の質量密度空間分布

次に、図 3 では、定常状態における SEI 膜の質量密度空間分布を比較した。このとき、無機塩のピークはポリマーのピークの内側 (電極側) に存在しており、過去の実験事実[6]と定性的に一致することが判った。また、EC 系電解液では、PC 系電解液の場合とは異なり、ポリマーの分布に明確なピークが存在する。これは、EC 系電解液で形成された SEI 膜内において、ポリマーの密なネットワークが存在することを示唆している。さらに、PC 系電解液では、電極表面のガス (C_3H_6) の量が、EC 系電解液の場合 (C_2H_4) に比べて大幅に増加することが判った。これは、SEI 膜の形成過程において、黒鉛近傍で生成されたガスの電解液への脱離が、PC 系電解液では起こりづらくなることに起因する。このようなガスの量の増加も、PC 系電解液で形成される SEI 膜を不安定化させる一因だと考えられる[2]。当日は、本反応シミュレーションから得られた SEI 膜の構造的特徴について、さらに詳しく議論する予定である。

[1] (a) P. B. Balbuena, Y. Wang, *Lithium-Ion Batteries: Solid-Electrolyte Interphase*, Imperial College Press, London (2004). (b) K. Xu, *Chem. Rev.*, **104**, 4303 (2004).

[2] (a) R. Fong, U. von Sacken, J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 2009 (1990). (b) Z. X. Shu, R. S. McMillan, J. J. Murray, *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 922 (1993).

[3] M. Nagaoka, Y. Suzuki, T. Okamoto, N. Takenaka, *Chem. Phys. Lett.*, in press.

[4] N. Takenaka, Y. Suzuki, H. Sakai, M. Nagaoka, to be submitted.

[5] (a) Y. Wang, S. Nakamura, M. Ue, P. B. Balbuena, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 11708 (2001). (b) Y. Wang, P. B. Balbuena, *J. Phys. Chem. B*, **106**, 4486 (2002). (c) K. Leung, Y. Qi, K. R. Zavadil, Y. S. Jung, A. C. Dillon, A. S. Cavanagh, S.-H. Lee, S. M. George, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 14741 (2011).

[6] (a) D. Aurbach, Y. Ein-Ely, A. Zaban, *J. Electrochem. Soc.*, **141**, L1-3 (1994). (b) D. Aurbach, A. Zaban, A. Schecheter, Y. Ein-Ely, E. Zinigrad, B. Markovsky, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 2873 (1995).