

DFT-MD 自由エネルギー計算による リチウムイオン電池電解液・添加剤の還元反応解析

(物材機構 MANA¹, JST さきがけ², 京大 ESICB³, 富士フイルム⁴)

○館山 佳尚^{1,2,3}, 後瀉 敬介^{1,4}, 袖山慶太郎^{1,3}, 奥野幸洋^{1,4}

DFT-MD free energy calculation study on reduction of electrolytes and additives in Li ion batteries

(NIMS WPI MANA, JST PRESTO, Kyoto University ESICB, FUJIFILM Corporation)

Yoshitaka Tateyama, Keisuke Ushirogata, Keitaro Sodeyama, Yukihiro Okuno

【序】

リチウムイオン二次電池では、初回充電時に負極/電解液界面で電解液の還元分解が起こり不動態被膜 (SEI) が形成される。SEI は Li イオン導電性を持つ一方で電子導電性を持たないため電解液の還元分解を抑制し、リチウムイオン二次電池は安定したサイクル特性を示すようになる。エチレンカーボネート (EC、図 1) 系の電解液に数 wt% のビニレンカーボネート (VC、図 1) を添加すると電池特性が向上することが知られており、その役割解明のため EC や VC について分子レベルでの還元分解反応の計算が実施されてきた ([1,2] など)。しかしこれらは、クラスターモデルによる計算で溶媒を頭に取り扱わないものや、溶媒を頭に取り扱ったとしてもエネルギーに基づく議論は行われていないものであった。そこで本研究では、頭に溶媒のダイナミクスを考慮した自由エネルギーに基づく平衡状態および反応自由エネルギー解析を行い、EC や VC の還元後の反応過程を明らかにし、SEI 形成における VC の役割について知見を得ることを目的とした。

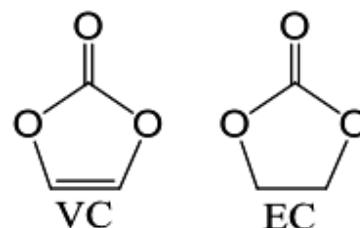


図 1 : VC および EC の分子構造

【方法】

CPMD コードによる DFT 分子動力学計算を用いた。周期的境界条件を課した一辺 15.24 \AA^3 の立方体のスーパーセルを用い、分子数は EC の密度が 1.32 g/cm^3 に一致するように調整した。k 点としては Γ 点のみを用い、交換相関汎関数には PBE を用いた。Goedecker タイプ擬ポテンシャルを用い、平面波基底のエネルギーカットオフは 90 Ry に設定した。ダイナミクスについては Nose thermostat を用いて 353 K の NVT アンサンブルを取った。これらの計算条件を用いて、 Li^+ イオンを含む EC 単独系および VC が添加した EC/VC 系の 1 電子還元、2 電子還元およびラジカル攻撃反応の平衡構造計算を行った。更に主要な還元分解過程およびラジカル攻撃後の CO_2 生成過程については Blue-moon ensemble 法を用いて化学反応自由エネルギー変化の計算も行った。

【結果】

VC および EC の還元分解反応について検討した。EC からは 1 電子還元により開環反応が進行してアニオンラジカル ($\text{o}_E\text{-EC}$) を生成し、また 2 電子還元により CO_3^{2-} 、 C_2H_4 や CO が生成した。

一方、1電子還元された VC については、文献[1]で報告されている開環反応よりも、CO 脱離の反応が優位であることが分かった。続いて、還元反応により生成したラジカル種の後続反応としてラジカル種と EC、VC との反応を検討した。 $o_E\text{-EC}^-$ は EC とは反応しないが、 $o_E\text{-EC}^-$ や VC アニオンラジカルは VC と反応し、さらに分解して VC 添加系での特徴である CO_2 が脱離することが分かった (図 2)。一方、VC の還元分解により生成したアニオンラジカルは EC や VC との反応が起らず、反応性に乏しいことが分かった。

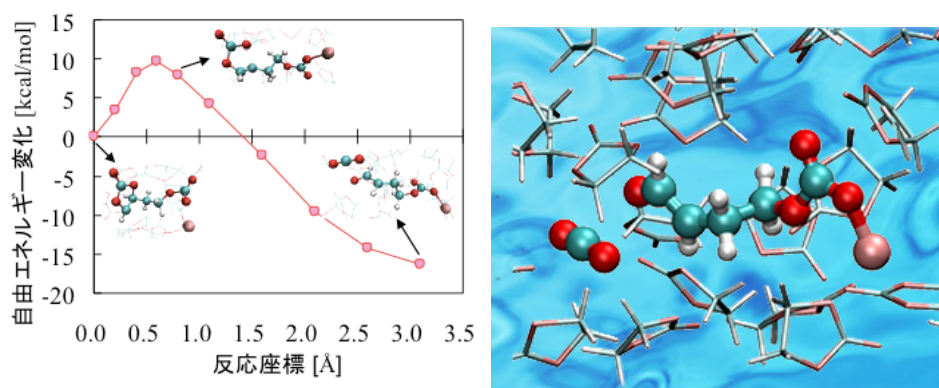


図 2. (左) 第一原理分子動力学計算とブルームーンアンサンブル法により得られた EC ラジカルアニオンと VC 添加剤の重合過程における化学反応の自由エネルギー曲線と初期、最終および中間状態の構造。この反応が十分起こりやすいことを示している。(右) EC 溶媒中のこの重合反応の最終生成物。これが添加剤導入時の SEI 形成の素材となる。

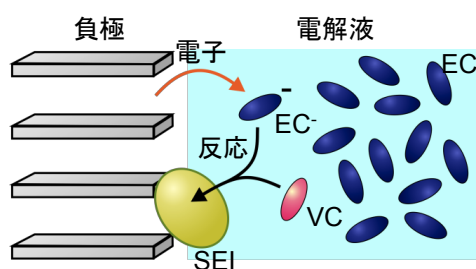


図 3. 本研究が明らかにした VC 添加剤導入による機能の向上した SEI の形成機構。

本検討により得られたガス生成物 (CO , C_2H_4 , CO_2) は、EC 系電解液で実験により観測されている主なガス生成物 [3] と一致した。また以上の結果から、VC の SEI 形成における本質的な役割は、自身が還元分解されることではなく、EC ラジカル種を不動態化することで、1電子還元で SEI 素材を形成できる点にあることが分かった[4] (図 3)。

[1] Y. Wang, *et al. J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 4408 (2002). [2] K. Leung, *et al. Phys. Chem. Chem. Phys.*, **12**, 6583 (2010). [3] H. Ota, *et al. J. Electrochem. Soc.* **151**, A1659, (2004) [4] K. Ushirogata, K. Sodeyama, Y. Okuno, Y. Tateyama, *J. Am Chem. Soc.*, in press (2013).