

1B-11 リチウムイオン電池における高濃度電解液の還元耐性に関する理論的解析

(京大 ESICB¹, NIMS MANA², 東大院工³, 筑波大院・化⁴, JST さきがけ, CREST⁵)

○袖山慶太郎^{1,2}, 山田裕貴^{1,3}, 相川小春^{2,4}, 山田淳夫^{1,3}, 館山佳尚^{1,2,5}

Sacrificial anion reduction mechanism for electrochemical stability improvement in highly concentrated Li-salt electrolyte

(Kyoto Univ.¹, NIMS², The Univ. of Tokyo³, Univ. of Tsukuba⁴, JST PRESTO and CREST⁵)

○K. Sodeyama^{1,2}, Y. Yamada^{1,3}, K. Aikawa^{2,4}, A. Yamada^{1,3}, Y. Tateyama^{1,2,5}

[諸言] リチウムイオン電池(LIB)における有機電解液の電気化学的安定性は電池の安全性や寿命、得られるエネルギー密度に対して極めて重要な要素である。酸化耐性が高く、さらに大きな誘電率を持つアセトニトリル(AN)は高機能有機溶媒の有力候補であったが、還元側の電気化学的安定性が低いために実用化は進まなかった。これに対し高濃度 LiN(SO₂CF₃)₂ (LiTFSA)/AN 溶液を用いることで AN が高い還元耐性を有することが近年東京大学の山田教授らにより報告された[1]。この Li 塩の濃度制御による電気化学的安定性の向上は、LIB の電解液設計の自由度を飛躍的に高めるという点において非常に重要な概念であるが、なぜ還元耐性が向上するのかは未解明のままであった。本研究では AN 溶媒と LiTFSA 塩(図 1)を顕わに考慮した第一原理分子動力学計算(DFT-MD)を行い、高濃度電解液における還元耐性向上メカニズム解明を目的とした。具体的には、実験と同じ濃度になるよう調整した計算系に 1 電子(2, 3 電子)を過剰に加えた還元状態における DFT-MD 計算を行い、溶媒-塩の原子構造変化と電子状態、さらに Li 塩の還元分解の有無を第一原理的に明らかにした。

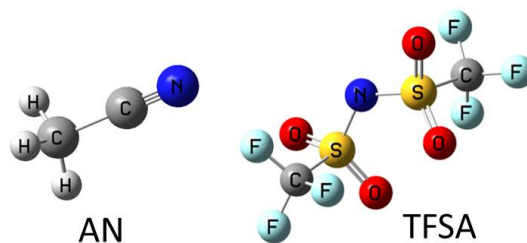


図 1. アセトニトリルおよび TFSA アニオンの分子構造

[計算] 高濃度溶液(10-LiTFSA/20-AN, 4.2 mol dm⁻³に対応)および低濃度溶液(Li-TFSA/43-AN, 0.4 mol dm⁻³に対応)に対して、CPMD コードによる DFT Car-Parrinello MD を行った。周期境界条件を課した一辺 15.74 Å の cubic cell を採用し (図 2)、k 点としてはΓ点のみを用いた。交換相関汎関数には PBE を用い、平面波基底のエネルギーカットオフは 90Ry に設定した。ダイナミクスについては Nose thermostat を用いて 298K の NVT アンサンブルを取った。高濃度溶液に対し、1 電子を過剰に加えることで、負極近傍の電解液還元状態を近似的に取り扱った。

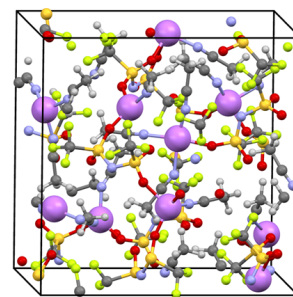


図 2. 高濃度溶液のユニットセル

[結果と考察] 高濃度溶液における projected density of state (PDOS)を図3に示す。図3(a)より、過剰に加えた1電子の軌道に相当する single occupied molecular orbital (SOMO)が TFSA 分子由来であることから、単分子では負電荷を持つ TFSA アニオンがまず還元されることが示された。その後 DFT-MD によるシミュレーションを続けると、自発的に CF₃ 基の解離分解が起き、分解に伴い SOMO レベルは低下した(図3(b))。これは過剰に加えた電子の入った SOMO が TFSA 分子の S-CF₃ 間における反結合性 σ^* 軌道になっていることに対応している。これにより、実際に TFSA が還元されると分解反応が進むことが明らかとなった[2]。この分解物である CF₃ および LiN(SO₂)₂ CF₃ は負極/電解質界面に堆積し、SEI 膜を形成し得ると考えられる。これに対し、CF₃ および S 関連物質が負極上に堆積していることが XPS の測定により実験的に確認された[1]。

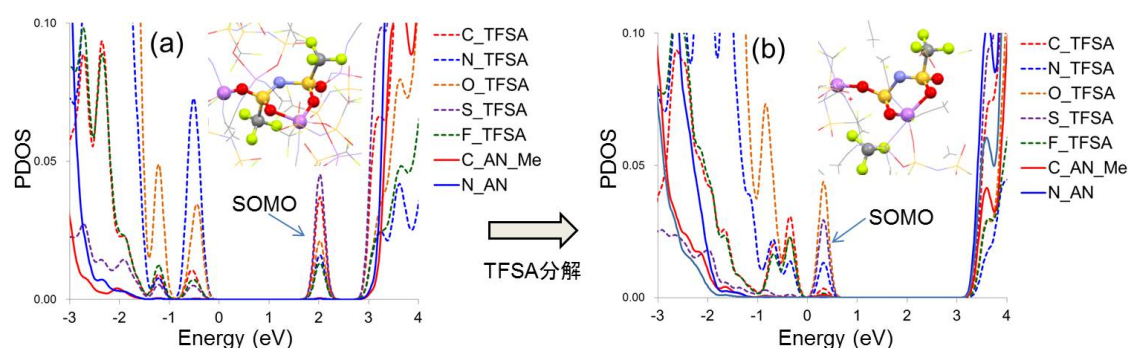


図3. 高濃度1電子還元状態における TFSA 分子(a)分解前および(b)分解後の PDOS と還元分解する TFSA 分子の構造

次に、実験では AN の還元分解反応が観測されている低濃度電解液の DFT-MD シミュレーションを行ったところ、AN ではなく TFSA の還元分解が自発的に進行した。AN の1電子還元分解過程について Blue-moon ensemble 法を用いた化学反応自由エネルギー変化を計算したところ、反応障壁は 60 kcal/mol となり、また AN 分解物の方が熱力学的に不安定となった(図4)。2電子還元により AN 分解生成物は安定となり反応障壁も低下するため、AN の分解は2電子還元で進み、1電子還元では分解しないことが明らかとなった。この AN の1電子還元耐性により TFSA の犠牲的還元が優先的に進むことで、効率的に SEI 膜が生成されると考えられる。

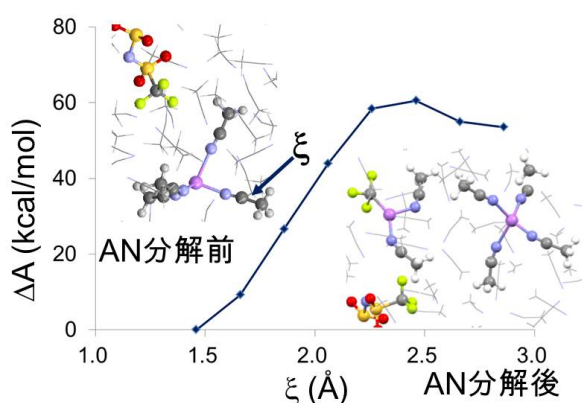


図4. 2電子還元(1電子 AN、1電子 TFSA)状態における反応自由エネルギー曲線

[1] Y. Yamada, K. Furukawa, K. Sodeyama, K. Kikuchi, M. Yaegashi, Y. Tateyama, A. Yamada, *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 5039-5046 (2014). [2] K. Sodeyama, Y. Yamada, K. Aikawa, A. Yamada, Y. Tateyama, *J. Phys. Chem. C*, **118**, 14091-14097 (2014).