

Theoretical study of ion insertion process into graphitic anodes in ion secondary battery  
(Osaka Prefecture Univ.) Kotaro Maeda, Toshio Asada, Shiro Koseki

【序論】 リチウムイオン二次電池において、充電時に負極表面で形成される solid electrolyte interface(SEI)と呼ばれる界面物質は、電解質の安定性や充電効率に大きく関与することが報告されている<sup>1</sup>。SEIは充電の初期段階で電解質の還元的分解反応により形成され、イオンは通すが他の電解質は通さないという性質を持っている。近年、より安価なナトリウム二次電池の研究も精力的になされ、ますます、イオンの吸蔵過程とSEIの役割に興味もたれている。そこで、本研究ではイオン二次電池の充電時における、炭素電極へのイオン吸蔵過程を分子論的に明らかにする目的で研究をおこなった。はじめに炭素負極の周囲をSEIで囲んだモデルと、SEIを含まないモデルで分子動力学シミュレーションを行ってイオンの動的過程を解析し、つぎに最小自由エネルギー経路を計算して吸蔵過程の自由エネルギー変化を計算することで、SEIがイオンの吸蔵過程に与える影響を解析したので、これらについて発表する。

【モデル構造の作成および計算方法】

負極のモデル構造として、各層178個の炭素原子を含む合計8層のグラファイト構造を作成した。充電時を想定して、炭素原子1つに対して $-0.0112e$ の電荷を置くことで、一層あたり $-2e$ (全体で $-16e$ )の電荷となるように設定している。また、グラファイト層の末端には水素原子を付加し、層間距離は実測値である $3.4\text{\AA}$ を用いた。図1にモデルグラファイト層を示す。また、電解質には、リチウムイオン電池で広く用いられている ethylene carbonate (EC)と、 $\text{PF}_6^-$ および $\text{Li}^+$ を用いた。実験的にはSEIの構造が明らかになっていないため、ここでは、SEIのモデルとしてECが還元的に分解し二量化した二量体からなるアモルファス構造を仮定した<sup>2</sup>。EC二量化反応からは複数の生成物が得られると考えられるが、PCMモデルを用いたM06/6-31G(d,p)レベルの計算を行った結果、最もエネルギー的に安定な生成物として dilithium butylene dicarbonate ( $\text{Li}_2\text{BDC}$ )(図2)が得られたため、グラファイト層の周囲に厚さ $15\sim 20\text{\AA}$ となるよう $\text{Li}_2\text{BDC}$ 318分子を配置した。図3にSEIを含むモデル系の平衡化した構造を示す。SEIの有無による影響およびイオンの種類による吸蔵過程の違いを見るためにSEIを除いた基本セルおよび $\text{Li}^+$ を $\text{Na}^+$ に置き換えた基本セルをそれぞれ作成した。分子動力学(MD)シミュレーションには general Amber 力場を使用し、温度 $300\text{K}$ 、圧力 $1\text{atm}$ のもと、 $10\text{nsec}$ について平衡化シミュレーションを行った。この際、グラファイト層間距離を保持するために各グラファイト層の中心の3原子を固定した。

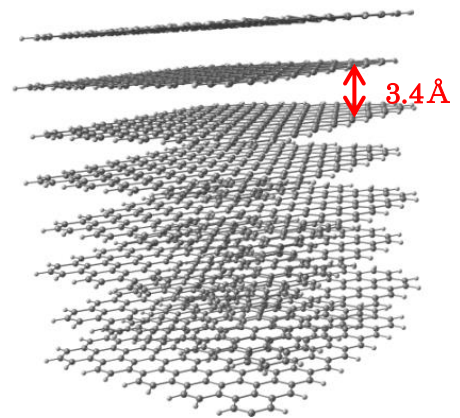


図1 グラファイト層のモデル  
各層178個の炭素分子からなる合計8層の構造

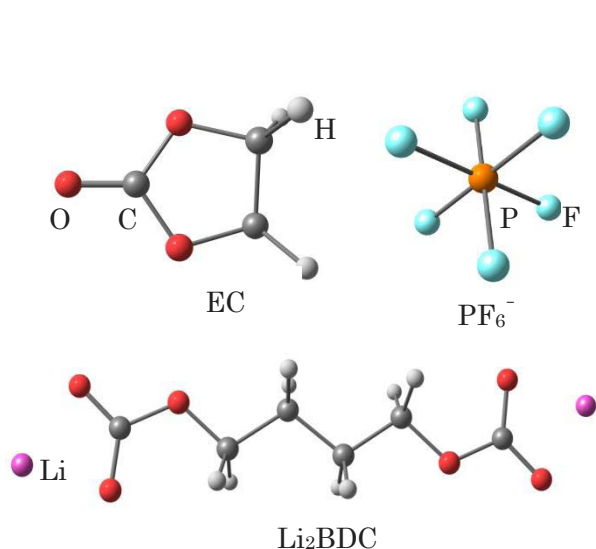


図2 SEI及び電解質を構成する分子とその構造

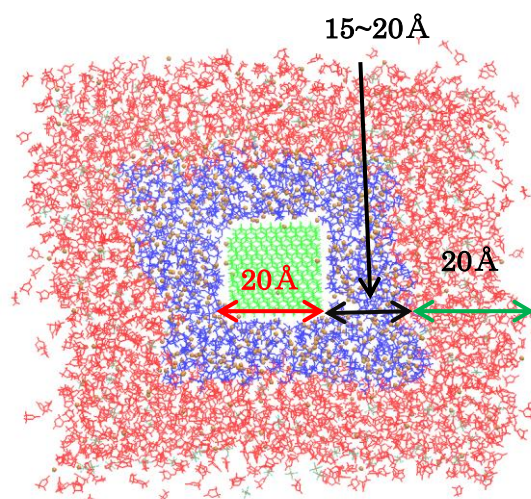


図3 SEIを含むモデル系の平衡化した構造  
 緑がグラファイト層、青がSEI(Li<sub>2</sub>BDC)、赤が電解質(EC)

【結果と考察】 EC 二量体の量子化学計算を行った結果、最もエネルギー的に安定な異性体として Li<sub>2</sub>BDC が得られた。次に安定な分子として dilithium ethylene dicarbonate (Li<sub>2</sub>EDC) が得られたが、Li<sub>2</sub>BDC と比べると相対エネルギーは +31.4 kcal/mol となった。この結果から、ボルツマン分布を適用すると、SEI の主要な構成分子は Li<sub>2</sub>BDC になると結論することができる。そこで、Li<sub>2</sub>BDC を SEI の構成分子として MD シミュレーションを行い、電解質中および SEI 中のイオンの自己拡散係数を解析した結果、それぞれ  $8.0 \times 10^{-12} \sim 9.0 \times 10^{-12} \text{m}^2\text{s}^{-1}$  および  $1.0 \times 10^{-12} \text{m}^2\text{s}^{-1} \sim 2.0 \times 10^{-12} \text{m}^2\text{s}^{-1}$  となった。電解質中では SEI 中と比べてイオンの自己拡散係数が約 4 倍大きいことになる。したがって、イオンが SEI 中を通過してグラファイトに吸蔵するためには  $\mu\text{s}$  オーダーの時間が必要であると言える。そこで、自由エネルギー面上でイオンが吸蔵される過程を示す経路(図 4)について自由エネルギー勾配法と NEB 法を組み合わせた方法を用いて経路を最適化した後に自由エネルギープロファイルを計算し、SEI がイオンの吸蔵過程に与える影響を検討した。詳細は当日に発表する。

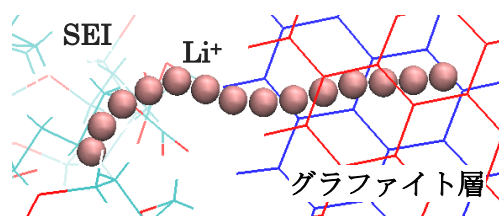


図4 グラファイトに対するイオン吸蔵過程の最小自由エネルギー経路

【参考文献】

1. S. Ogata, N. Ohba, T. Kouno, *J. Phys. Chem*, **2013**, 117, 17960-17968
2. Bedrov, G S. Smith, A C. T. van Duin, *J. Phys. Chem*, **2012**, 116, 2978-2985