

リチウム空気電池のモデル系における  $\text{Li}^+$  イオンと  $\text{O}_2^-$  イオン

## の振る舞いの理論的解明

東北大 AIMR, °鄭 善鎬, フィリッポ フェデリッチ, 赤木 和人

**Theoretical Investigation on Behavior of  $\text{Li}^+$  and  $\text{O}_2^-$  in Ionic Liquid in a Model System for Lithium-air Battery**

AIMR, Tohoku Univ., °Sunho Jung, Filippo Federici, Kazuto Akagi

【序】金属リチウムを負極に、酸素を正極の活物質に用いるリチウム空気電池は、次世代蓄電池として期待されている。その電解液としては各種有機溶媒の利用が検討されているが、蒸気圧の高さや充電時の過電圧など課題も多い。そこで代替物質としてイオン液体系が興味を集めつつあり、粘度と融点が比較的低い $[\text{EMI}^+][\text{TFSI}^-]$ 系 (Fig.1) などではリチウム酸素電池としての動作報告もなされている[1]。 $\text{Li}^+$ の拡散が遅いのはデメリットであるが、それ以上のメリット(デバイスの寿命やエネルギー密度に関係するリチウム酸化物の生成・分解を制御できるなど)が期待できるのかどうかを知りたい。そのためには $\text{Li}^+$ 、 $\text{O}_2^-$ といった拡散種の電解質中や電極付近での挙動について微視的知見が必要である。その手始めとして、本研究では古典分子動力学(MD)の手法を用いて上記の拡散種の溶媒和構造と易動度などとの相関について解析を行った。比較対象の有機溶媒としては他の有機溶媒と比べて $\text{O}_2^-$ による溶媒の分解が少ないDMSOを用いた。

【方法】MD計算に用いたパラメータは、密度汎関数法に基づく第一原理計算をリファレンスとして決定した。 $\text{Li}^+$ 、 $\text{O}_2^-$ の溶媒和エネルギー計算には熱力学積分法(Thermodynamic Integration)を用いた。この方法では、粒子が存在しない状態から徐々に溶媒和される状態までの自由エネルギープロフィールが得られる。また、 $\text{LiO}_2$ の生成エネルギーの計算には、WHAM(Weighted Histogram Analysis Method)を用いた。具体的には、横軸の刻みが $\text{Li}^+$ と $\text{O}_2^-$ 間距離に相当するヒストグラムを描くと、 $\text{LiO}_2$ の生成エネルギーが得られる方法である。MD計算のモデルの軸長は6nmにした。

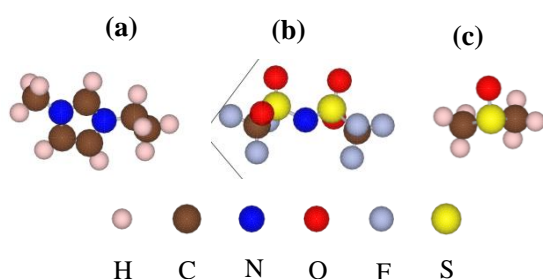


Fig. 1 structure of (a)  $\text{EMI}^+$ , (b)  $\text{TFSI}^-$ , and (c) DMSO.

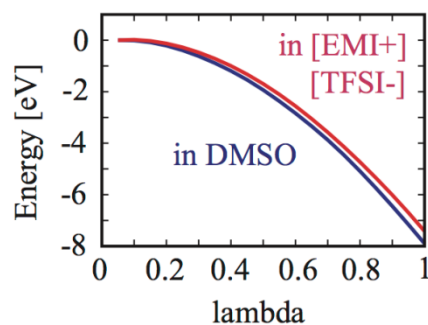


Fig. 2 Solvation energy of  $\text{Li}^+$ ,  $\text{O}_2^-$  in  $[\text{EMI}^+][\text{TFSI}^-]$  (red curve) and DMSO (blue curve)

【結果と考察】 Fig. 2 に溶媒が[EMI<sup>+</sup>][TFSI<sup>-</sup>]である場合と DMSO である場合との Li<sup>+</sup>と O<sub>2</sub><sup>-</sup>の溶媒和エネルギーを示す。ここで横軸が 0 の場合は Li<sup>+</sup>と O<sub>2</sub><sup>-</sup>がない状態、1 の場合は溶媒和されている状態を表す。いずれの溶媒にも上記のイオンは溶媒和しやすいと考えられる。このような溶媒和エネルギーの評価はマイクロな素過程の組み合わせとして電池の起電力を予測するためにも重要である。Fig. 3 に両溶媒中の LiO<sub>2</sub>の生成エネルギーを示す。[EMI<sup>+</sup>][TFSI<sup>-</sup>]では LiO<sub>2</sub>生成の障壁が高く(0.7eV)、LiO<sub>2</sub>生成による安定化エネルギーが大きいことがわかる。一方、[EMI<sup>+</sup>][TFSI<sup>-</sup>]は LiO<sub>2</sub>が分解するための障壁も大きく、DMSO では LiO<sub>2</sub>分解に必要なエネルギーは比較的小さい。溶媒和構造の解析のために、Fig. 4 のように動径分布関数を算出した。Li<sup>+</sup>は[EMI<sup>+</sup>][TFSI<sup>-</sup>]中では TFSI<sup>-</sup>の酸素(Fig. 2(b))と、DMSO 中では DMSO の酸素と相互作用することがわかる。また、ピークの位置は似ているが、Fig. 5 に示す配位数は明確に差がある。すなわち、Li<sup>+</sup>-O(TFSI<sup>-</sup>)は Li<sup>+</sup>-O(DMSO)より配位数が多く TFSI<sup>-</sup>、有機溶媒と比べて Li<sup>+</sup>の拡散が遅くなると考えられる。発表当日には個体電極と液体との界面近傍における拡散種の挙動を併せて報告する。

[1] T. Zhang *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **51**(2012) 11062.

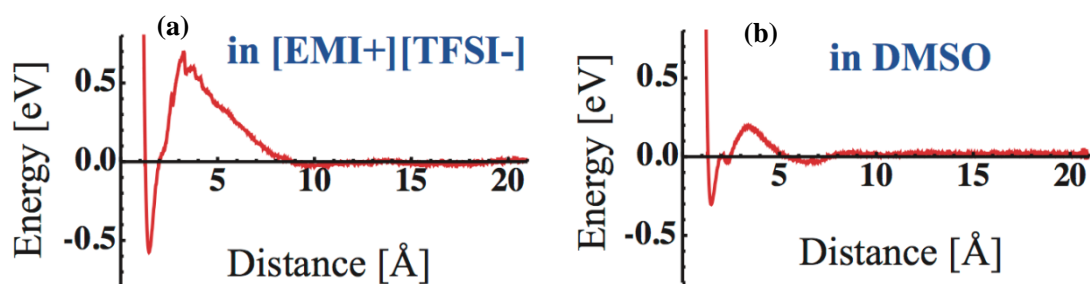


Fig. 3 LiO<sub>2</sub> formation energy in (a) [EMI<sup>+</sup>][TFSI<sup>-</sup>], and (b) DMSO.

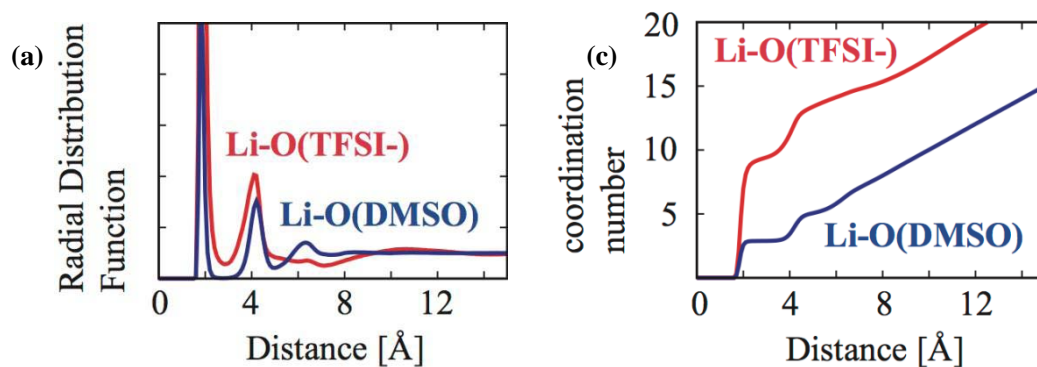


Fig. 4 Radial Distribution Function  
In [EMI<sup>+</sup>][TFSI<sup>-</sup>] (red), DMSO (blue).

Fig. 5 Coordination number  
in [EMI<sup>+</sup>][TFSI<sup>-</sup>] (red), DMSO (blue).