

## 第一原理分子動力学計算によるリチウムイオン電池 添加剤 FEC の還元分解反応

○ 奥野 幸洋<sup>1</sup>、後瀉 敬介<sup>1</sup>、袖山 慶太郎<sup>2,3</sup>、館山 佳尚<sup>3</sup>

<sup>1</sup>富士フイルム株式会社、<sup>2</sup>京都大学触媒・電池元素戦略ユニット、

<sup>3</sup>物質材料研究機構 MANA

yukihiro.okuno@fujifilm.com

### [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負極表面に被膜 (SEI) が形成され、電解液のさらなる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。実際のリチウムイオン電池では少量の添加剤を導入してサイクル特性を向上させているが、最近、添加剤 FEC (Fluoroethylene Carbonate、図 1) が Na イオン電池や、アノード電極にシリコン合金を利用した系での効果が見いだされ注目されている。我々はこれまで、第一原理計算によって、添加剤 VC (vinylene carbonate) の反応機構を第一原理計算によって取り扱ってきたが[1]、本講演では、第一原理分子動力学計算により電解質 (ethylene carbonate EC 溶媒) 中の FEC の還元分解反応を Blue-Moon ensemble を利用して自由エネルギーに基いた評価を行うことで、FEC 添加剤のリチウムイオン電池内での役割を議論する。また VC 添加剤との比較を行い、Li 電池添加剤に一般的な性質の有無を考察する。

### [計算方法]

第一原理分子動力学計算のソフトとして CPMD を使い、Car-Parrinello 法に基づいた動力学計算を行った。電解質溶媒としては EC 分子を考慮し、密度が実験値  $1.32\text{g/cm}^3$  に一致するように調節している。K 点としては  $\Gamma$  点のみを用い、交換相関汎関数としては PBE を用いた。イオンポテンシャルとしては Goedecker のノルム保存型の擬似ポテンシャルを利用し、平面波エネルギーカットオフは  $90\text{Ry}$  に設定した。分子動力学計算は Nose thermostat を使い、 $353\text{K}$  の NVT アンサンブルを行った。反応過程の自由エネルギー変化は Blue-Moon サンプリングを用い評価した。

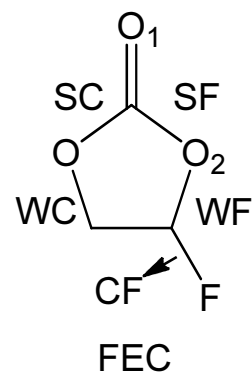


図 1 FEC 構造

## [結果]

FEC の 1 電子還元分解反応に関して、Blue-Moon 法を利用して自由エネルギー評価を行った。分子の Shoulder 側のボンド (SF,SC 図 1)の内、F 原子の在る側の SF ボンドは吸熱的な振る舞いをするものの、Li 原子が O2 酸素に配位すると非常に低い活性障壁(2kcal/mol 未満)の後、LiF と C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>O<sub>3</sub> の中性ラジカル(フッ素脱離した FEC 分子の SF ボンドが開環した構造)に分解し、エネルギー的に安定化した(図 2 上)。実際 FEC アニオン状態では CF ボンドは解離しやすいことが自由エネルギー計算(図 2 下)から示され、また FEC アニオン状態の F 原子近傍に Li<sup>+</sup> イオンが存在すると、分子動力学計算では自発的に C-F ボンドが解離し LiF を形成した。

Waist 側のボンド(図 1 WF,WC)に関しては、開環することでエネルギーが安定化するものの、活性障壁が 10kcal/mol 以上と SF ボンド解離と比較して高いことがわかった。このことから、1 電子還元状態になると FEC は SF ボンド解離した上で LiF を生成しやすい事がわかった。この事実は、実際の FEC 添加による LiF 成分の増加と一致している。[2]

また、FEC の 1 電子還元状態から HF 分子が分離する過程は、F 原子が抜けた上で末端 H 原子と結合し HF 分子を作ることによって活性障壁約 5kcal/mol を持って進行した。ただし F 原子が抜ける過程で協奏的に SF ボンドが開環し、最終的に CO ガス発生を伴う分解により安定化した。これより FEC 分子の添加剤機能の従来説である FEC の HF 分子の分離による VC 分子化は実際には起こらないものと考えられる。

2 電子還元状態になると FEC 分子は、F イオン、CO ガス、C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub> 分子に自発的に分解した。

## [考察]

FEC 添加剤の還元分解反応の特徴は、F イオンの脱離とそれに伴う SF ボンド開環にあるといえる。実際のリチウムイオン電池内での周辺 Li<sup>+</sup> イオンとの反応によって LiF 成分の増加が主な効果であると考察し、VC 添加剤とは効果が異なることがわかった。

## [引用文献]

1. Ushirogata,K.;Sodeyama,K.;Okuno,Y.;Tateyama,Y.: *J.Am.Chem.Soc.*, 2013, **135**, 11967
2. Nakai,H.;Kubota,T.;Kita,A.;Kawashima,A.: *J.Electrochem.Soc.*, 2011, **158**, A798

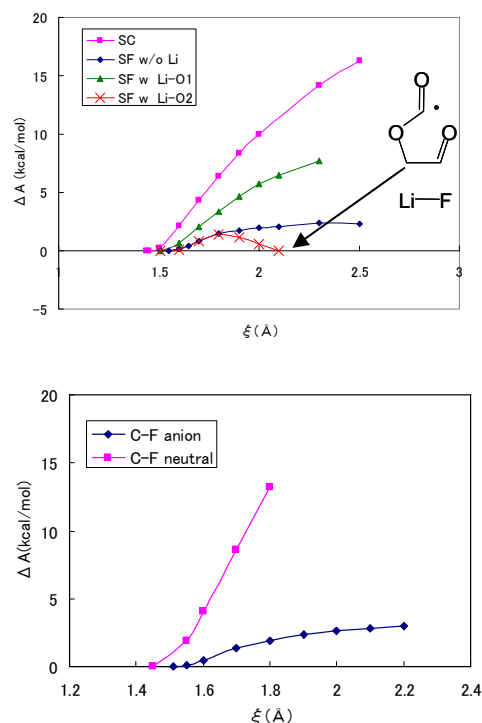


図 2 FEC 1 電子還元状態の SF,SC ボンドの開環(上)、CF ボンド解離(下)に対する自由エネルギー評価