

第一原理計算によるリチウムイオン二次電池負極/電解液界面における被膜形成反応解析

○ 奥野 幸洋¹、後瀉 敬介¹、袖山 慶太郎^{2,3}、館山 佳尚³

¹富士フイルム株式会社、²京都大学触媒・電池元素戦略ユニット、

³物質材料研究機構 MANA

yukihiro.okuno@fujifilm.com

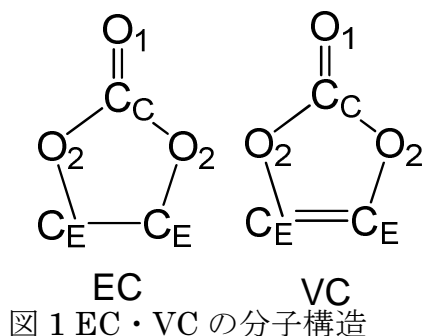
[序]

リチウムイオン二次電池では、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、この SEI が容量やサイクル特性などの電池特性に重要な役割を担っている。エチレンカーボネート (EC) 系の電解液に数 wt% のビニレンカーボネート (VC) を添加すると電池特性が向上することが知られている¹。SEI の形成における VC の役割解明のため EC や VC の分子レベルでの反応シミュレーションが実施されてきた^{2,3}。我々は、顕に溶媒を取り扱った第一原理分子動力学計算に基づき、還元反応によって生成したアニオンラジカルと VC との反応が SEI 形成における VC の本質的な役割であることを提唱した³。

本報告では、VC とアニオンラジカル間の反応を解析し、VC により得られる SEI 構成物の特徴を明らかにする。さらに、EC・VC 由来の SEI 構成物の負極/電解液界面における吸着性や、凝集性・絶縁性について解析し、SEI 形成反応について知見を得ることを目的とする。

[計算方法]

計算ソフトに CPMD を用いた第一原理 Car-Parrinello 分子動力学計算を行った。計算は、周期境界条件を課したユニットセルを用い、密度を文献値と一致するように調整した。k 点は Γ 点のみとし、交換相関汎関数には PBE を用いた。平面波のエネギーカットオフは 90 Ry. に設定した。分子動力学計算については Nose 熱浴を用いて 353 K の NVT アンサンブルを取った。合わせて量子化学計算(Cluster-DFT)による計算を行った。汎関数に B3LYP, 基底関数に 6-311++G(d,p)を用い、EC の誘電率を設定した PCM 法により溶媒効果を取り込み、SEI 構成分子のモデル化のため化学反応初期過程の計算を行った。



[結果と考察]

電解液の還元反応物と VC との反応について DFT 計算を用いて解析した。VC はラジカル種と C_C もしくは C_E で反応して CO_2 ガスを発生しながら安定化し、重合化が進行することが分かった。また、EC は C_E-O_2 結合の解離によるカーボネート (OCO_2) の生成が知られているが^{2,3}、VC では C_C-O_2 結合が解離し、最終的にビニレンアルコキシド ($C=C-O$) が生成することが分かった。VC 添加によるビニレンアルコキシドの生成は実験からも報告されており¹ この部位が VC による SEI 構成物の特徴であると考察した。

以上の結果に基づき EC・VC 由来の SEI 構成物を、カーボネート・ビニレンアルコキシド部位を持つ分子としてモデル化し、第一原理分子動力学計算を用いてモデル SEI の性質 (EC 溶媒中での凝縮性、電子絶縁性、界面グラファイトへの吸着性) を調べた。結果は、EC・VC 由来の SEI は共に電解液中で凝集しやすい一方で、負極に対する吸着性が弱いこと、また、電子絶縁性は添加剤有無によらずほぼ同等であることが分かった。

以上の結果より推察することで、SEI の形成機構は、SEI 構成物が形成後そのまま負極表面に吸着して徐々に堆積し成長する機構では成立せず、拡散しながら凝集・拡大する機構であると考察した。

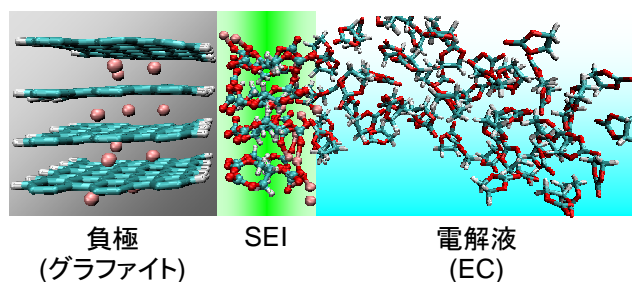


図 2 負極/SEI/電解液界面モデル

[引用文献]

- (1) H. Ota, *et al. J. Electrochem. Soc.*, 151, A1659, (2004).
- (2) Y. Wang, *et al. J. Am. Chem. Soc.*, 124, 4408 (2002).
- (3) K. Ushirogata, *et al. J. Am. Chem. Soc.* 135, 11967 (2013).