

Li イオン二次電池における正極電解液相間膜形成機構の理論的研究

¹ 阪府大院理, ² 名大院情報, ³ 京大 ESICB, ⁴ RIMED, ⁵ CREST-JST

○西川 拓哉¹, 竹中 規雄^{2,3}, 鈴木 雄一², 藤江 拓哉², 金丸 未紀¹,
麻田 俊雄^{1,4}, 小関 史朗^{1,4}, 長岡 正隆^{2,3,5}

Theoretical Study on Formation Mechanism of Cathode Electrolyte Interphase in Lithium Ion Batteries

○Nishikawa Takuya¹, Takenaka Norio^{2,3}, Suzuki Yuichi², Fujie Takuya², Kanamaru Miki¹,
Asada Toshio^{1,4}, Koseki Shiro^{1,4}, Nagaoka Masataka^{2,3,5}

¹Department of Chemistry, Osaka Prefecture University, Japan

²Graduate School of Informatics, Nagoya University, Japan

³Elements Strategy Initiative for Catalysts and Batteries, Japan

⁴The Research Institute for Molecular Electronic Devices, Japan

⁵Core Research for Evolutional Science and Technology, Japan

【Abstract】 The cathode electrolyte interphase (CEI) film is formed on the cathode surface of the Li ion battery during charge and discharge cycles. While the CEI film reduces the capacity of the battery, decomposition reactions of electrolytes on the cathode surface are suppressed by the CEI film. Therefore, it is necessary to understand CEI formation mechanisms in order to design the long cycle rechargeable batteries. In this presentation, Red Moon simulations were performed to understand CEI formation mechanisms on the cathode surface. These simulations reproduced the CEI products on the cathode with a width of 20 Å, which is in good agreement with the experimental measurements. It is confirmed that the CEI film mainly consists of the acetaldehyde radical cation formed by the chemical reaction between the oxidized ethylene carbonate radical cation and the neutral ethylene carbonate molecules. In this reaction, CO₂ molecules were also produced in consistent with experimental observations.

【序】 Li イオン電池の充放電の際に、電解液の分解・重合等の反応によって電極表面に正極電解液相間 (CEI) 膜が形成されることが知られている。この薄膜の形成によって不可逆的な容量低下が生じることが知られているが、電解液の分解を防ぐ重要な働きもあることから、安定な薄膜形成は電池の寿命や安定性の向上にとって不可欠である。しかしながら、正極表面に CEI 膜が形成される詳細な分子論的メカニズムは明らかにされていない。そこで本研究では計算機シミュレーションを用いて CEI 膜の形成機構の解析を行った。さらに、CEI 膜を安定化させる働きがある電解液への添加剤¹⁾についても検討を行い、安定化に対する寄与を解析した。

【方法】 はじめに、正極として Li₂CoO₂, 電解液に ethylene carbonate (EC) 分子を用いて Li イオン電池の正極近傍の

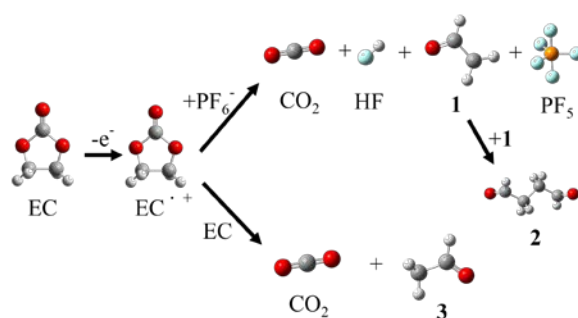


Fig. 1. Reaction scheme (black: carbon, red: oxygen, white: hydrogen, cyan: fluorine, orange: phosphorus).

モデル構造を作成した。さらに，生成物の実験データ^[2]と量子化学計算の結果を考慮し，このモデル系中で進行する CEI 膜形成の主たる化学反応として Fig. 1 に示す一連の素反応を仮定した。このモデル系に対して近年開発された Red Moon 法^[3]（混合 MC/MD 反応法）を用いて解析を行った。本方法は，分子動力学（MD）法とモンテカルロ（MC）法を組み合わせた分子集合体における一連の化学反応を再現することができる手法である。

【結果・考察】 EC のみの系（添加剤無し）を用いた場合における，正極表面で形成された CEI 膜の典型的なスナップショットを Fig. 2 に示す。電極からの距離 r における分子 a の相対数密度 $\rho_a(r)$ を次式で定義し，各分子の相対数密度を Fig. 3 に示した。

$$\rho_a(r) = \left(\frac{n(r)_{\Delta r, a}}{\Delta r} \right) / \left(\frac{n_{\text{all}}}{l_{\text{electrolyte}}} \right)$$

ここで， $l_{\text{electrolyte}}$ は電解液の厚さ， $n(r)_{\Delta r, a}$ は $r \sim r + \Delta r$ における分子 a の数， n_{all} は電解液を構成する分子の総数である。

電極表面の EC 相対数密度の減少は，EC の酸化的分解反応で生じた酸化生成物が，正極表面に CEI 膜を形成したためと理解できる。このことは，CEI 膜が，充放電サイクルにおける EC 分子の酸化的分解反応を抑制する効果をもつことを示している。

生成した CEI 膜の膜厚は 20 Å 程度であり，実験的に得られた値^[4]と一致する。CEI 膜は主に PF_6^- と分子 **3** から構成されており，負の電荷を持った PF_6^- と正の電荷を持った **3** はクーロン力によって凝集し，安定な被膜を形成している。Fig. 4 に示すように，CEI 膜には多数の空孔が存在しており，充放電の際には CEI 膜を通して Li イオンの通過が容易であることを示唆している。

【参考文献】

- [1] D. Takamatsu, Y. Orikasa, S. Mori, T. Nakatsutsumi, K. Yamamoto, Y. Koyama, T. Minato, T. Hirano, H. Tanida, H. Arai, Y. Uchimoto, Z. Ogumi, *J. Phys. Chem. C*, **119**, 9791 (2015)
 [2] B. Zhang, M. Metzger, S. Solchenbach, M. Payne, S. Meini, H.A. Gasteiger, A. Garsuch, B.L. Lucht, *J. Phys. Chem. C*, **119**, 11337 (2015)
 [3] (a) M. Nagaoka, Y. Suzuki, T. Okamoto, N. Takenaka, *Chem. Phys. Lett.*, **583**, 80 (2013); (b) N. Takenaka, Y. Suzuki, H. Sakai, M. Nagaoka, *J. Phys. Chem. C*, **118**, 10874 (2014); (c) N. Takenaka, H. Sakai, Y. Suzuki, P. Uppula, M. Nagaoka, *J. Phys. Chem. C*, **119**, 18046 (2015)
 [4] Y. Qian, C. scultz, P. Niehoff, T. schwieters, S. Nowak, F. M. Schappacher, M. Winter, *Journal of Power Sources*, **332**, 60 (2016)

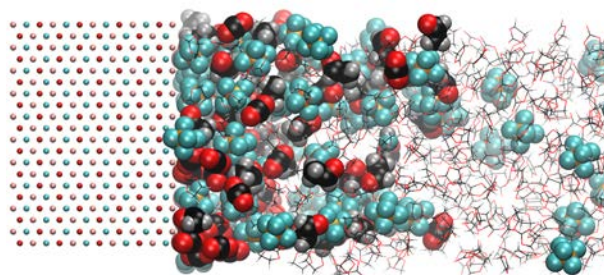


Fig. 2. A typical snapshot of CEI film and electrolytes.

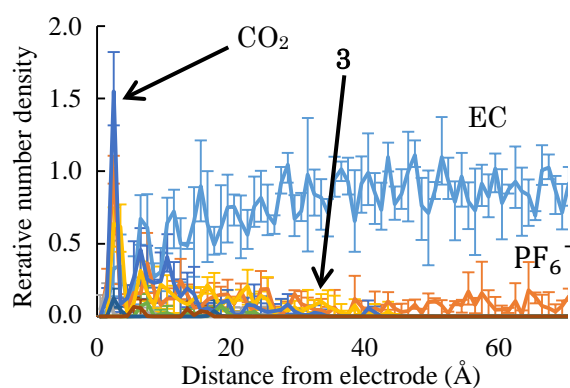


Fig. 3. Relative number density of molecules.

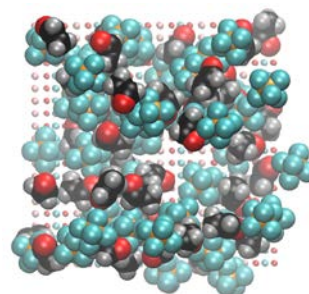


Fig. 4. Structure of CEI film viewed from the electrolyte side.