

DFT-MD 自由エネルギー計算による リチウムイオン電池電解液・添加剤の還元反応解析

京大 ESICB¹, 物材機構 MANA², 富士フイルム³, JST さきがけ⁴
袖山慶太郎^{1,2}, 後瀉敬介^{1,3}, 奥野幸洋^{1,3}, 館山佳尚^{1,2,4}

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不動態被膜 (SEI) が形成される。SEI は Li イオン導電性を持つ一方で電子導電性を持たないため電解液の還元分解を抑制し、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。エチレンカーボネート (EC、図 1) 系の電解液に数 wt% のビニレンカーボネート (VC、図 1) を添加すると電池特性が向上することが知られており、その役割解明のため分子レベルでの還元分解反応の計算が実施されてきた ([1,2])。しかしこれらは、クラスターモデルによる計算で溶媒を頭に取り扱わないものや、溶媒を頭に取り扱ったとしてもエネルギーに基づく議論は行われていないものであった。そこで本研究では、頭に溶媒のダイナミクスを考慮した自由エネルギーに基づく平衡状態および反応自由エネルギー解析を行い、EC や VC の還元後の反応過程を明らかにし、SEI 形成における VC の役割について知見を得ることを目的とした。

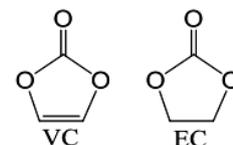


図 1 : VC および EC の分子構造

周期的境界条件を課した一辺 15.24 \AA^3 の立方体のスーパーセルを用いた CPMD コードによる DFT 分子動力学計算を行った。k 点としては Γ 点のみを用い、交換相関汎関数には PBE を用いた。平面波基底のエネルギーカットオフは 90 Ry に設定し、ダイナミクスについては Nose thermostat を用いて 353 K の NVT アンサンブルを取った。これらの計算条件を用いて、 Li^+ イオンを含む EC 単独系および VC が添加した EC/VC 系の 1 電子還元、2 電子還元およびラジカル攻撃反応の平衡構造計算を行った。更に主要な還元分解過程およびラジカル攻撃後の CO_2 生成過程については Blue-moon ensemble 法を用いて化学反応自由エネルギー変化の計算も行った。

VC および EC の還元分解反応について検討した結果、EC からは 1 電子還元により開環反応が進行してアニオンラジカル ($\text{o}_E\text{-EC}^-$) を生成し、また 2 電子還元により CO_3^{2-} 、 C_2H_4 や CO が生成した。一方、1 電子還元された VC については、文献[1]で報告されている開環反応よりも、 CO 脱離の反応が優位であることが分かった。続いて、還元反応により生成したラジカル種の後続反応としてラジカル種と EC、VC との反応を検討した。 $\text{o}_E\text{-EC}$ は EC とは反応しないが、 $\text{o}_E\text{-EC}$ や VC アニオンラジカルは VC と反応し、さらに分解して VC 添加系での特徴である CO_2 が脱離することが分かった (図 2)。一方、VC の還元分解により生成したアニオンラジカルは EC や VC との反応が起こらず、反応性に乏しいことが分かった。本検討により得られたガス生成物 (CO , C_2H_4 , CO_2) は、観測されている主な生成物 [3] と一致した。以上の結果から、VC の SEI 形成における本質的な役割は自身が還元分解されることではなく、EC ラジカル種を不動態化することで 1 電子還元で SEI 素材を形成できる点にあることが分かった[4]。

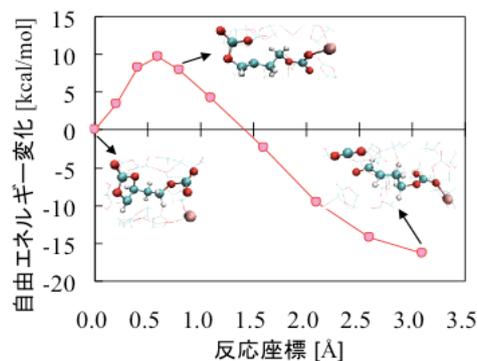


図 2. Blue-moon ensemble 法による EC ラジカルアニオンと VC の重合反応における自由エネルギー曲線

[1] Y. Wang, *et al.*; J. Am. Chem. Soc., **124**, 4408 (2002). [2] K. Leung, *et al.*; Phys. Chem. Chem. Phys., **12**, 6583 (2010). [3] H. Ota, *et al.*; J. Electrochem. Soc. **151**, A1659 (2004). [4] K. Ushirogata, K. Sodeyama, Y. Okuno, Y. Tateyama; J. Am. Chem. Soc., **135**, 11967 (2013).