

高速化量子分子動力学法による電極・電解液界面反応の検討

○まきの ゆうすけ・くさがや とものり*・すずき けん*・えんどう あきら*・くぼ ももじ*・いまむら あきら**・みやもと あきら***

東北大院工* (〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉 07)

広島国際学院大工** (〒739-0321 広島市安芸区中野 6-20-1)

東北大未来センター*** (〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉 07)

1. 緒言

エネルギー・環境問題の解決のため、より高効率でクリーンなエネルギー供給・利用技術や、より高度化・効率化した省エネルギー技術が必要である。現在、この問題を解決するキーテクノロジーとして、電池技術が注目を集めており、燃料電池や各種二次電池が精力的に研究されている。これら電池のさらなる高性能化には、電極材や電極触媒の改良、新規材料の開発と共に、電極界面の微視的解明と制御が重要である。また、電極触媒による電気化学反応を利用した化学物質の合成は、クリーンな反応として現在注目を集めている。そこで、我々は、電極界面における現象を分子論的に解明することを目的とした計算化学による電極界面モデルを構築し、Liイオン二次電池の正極材 LiCoO_2 について検討を行った。

2. 計算方法

本研究のシミュレーションは、当研究室で開発された Tight-Binding 近似に基づく高速化量子分子動力学計算プログラム colors を用いた。計算に用いるパラメータは分子構造に関して密度汎関数法の結果を再現するように決定した。電極材モデルは $\text{Li}_{0.5}\text{CoO}_2$ 、電解液モデルはエチレンカーボネート (EC)、および LiPF_6 とした。各分子は密度汎関数プログラム ADF を用いて最適構造を求めた。電極/電解液界面モデルは $\text{Li}_{0.5}\text{CoO}_2$ [100]表面に EC、 LiPF_6 を配置し、ポテンシャル関数に universal1.02 を用いて古典 MD によりエネルギーを最小化した。量子化学計算は界面モデルと $\text{Li}_{0.5}\text{CoO}_2$ バルクの計算と表面[100]面について行った。

3. 結果と考察

バルク及び $\text{Li}_{0.5}\text{CoO}_2$ [100]面を表面として計算した結果を表1および図1に示す。バルクでは各原子において均等な電荷分布を示す。Dmol³ の計算結果も併記してある。図1の表面モデルでは表面近傍の酸素原子の電荷を示してある。表面ではバルクと異なり表面近傍のOがラジカルの性質や大きな負電荷を持っており、非常に不安定な電荷分布を持つことがわかった。同様な計算を界面モデル(図2)に行い、表面モデルと比較したところ電解液が存在する場合、ラジカル酸素は存在するが表面近傍の電荷が安定になる結果が得られた。このような安定化効果は電解液分子の影響によるものと考えられ、これについて状態密度や HOMO, LUMO などを用いて検討したので当日発表する。

表.1 バルクモデルの各原子の電荷

	Colors	Dmol ³
Li	0.07	0.16
O	-0.23	-0.23
Co	0.38	0.29

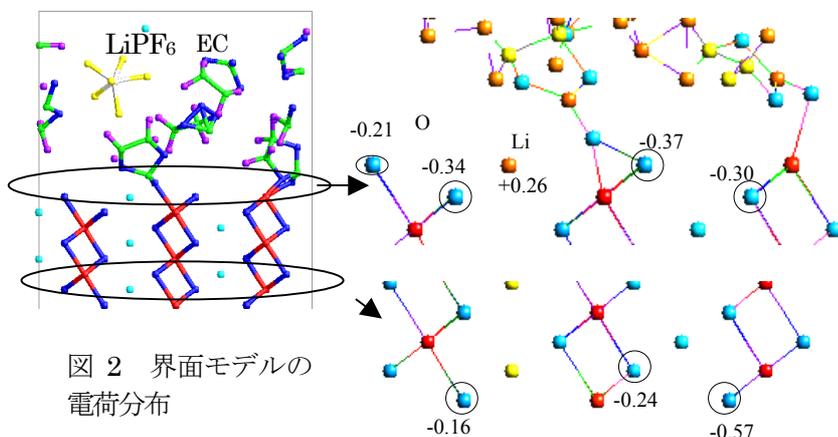


図2 界面モデルの電荷分布

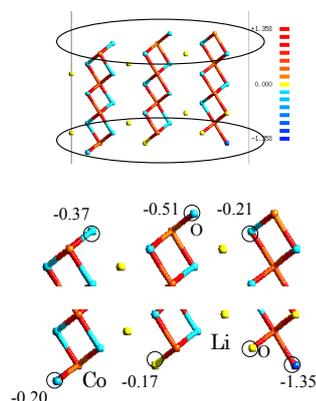


図1 $\text{Li}_{0.5}\text{CoO}_2$ [100]表面モデル (126 原子) の電荷分布
下図は楕円で示す部分の拡大図