

演 題	リチウム電池電解液の分子動力学シミュレーション		
発 表 者 (所 属)	竹内宗孝, 佐野 充*, 園田高明** (富士通, *名大環境学, **九大先導研)		
連 絡 先	〒261-8588 千葉県美浜区中瀬 1-9-3 富士通株式会社 バイオ I T 事業開発本部 BioServer プロジェクト Tel 043-299-3629 FAX 043-299-3644		
キ ー ワ ー ド	リチウム電池, 電解液, 分子動力学, MD		
開 発 意 図 適 用 分 野 期 待 効 果 特 徴 な ど	汎用分子動力学ソフト, プリポストの GUI が充実。		
環 境	適 応 機 種 名		
	O S 名	WINDOWS NT, 2000, XP,	
	ソ ー ス 言 語	FORTRAN, C++	
	周 辺 機 器		
流 通 形 態 (右 の い ず れ か に ○ を つ け て く だ さ い)	<ul style="list-style-type: none"> ・日本コンピュータ化学会の無償利用ソフトとする ・独自に頒布する ○ソフトハウス、出版社等から市販 ・ソフトの頒布は行なわない ・その他 	具 体 的 方 法	
		富士通製品	

2P04

1. 緒言

リチウム二次電池は新しい二次電池として携帯電話のバッテリーなどに広く普及しつつある。この電池は電解液に水を全く用いることができず有機溶媒を用いる点に特徴の一つがある。電解質としては現在 LiPF_6 と LiBF_4 が広く用いられているが、 LiBF_4 に比べて LiPF_6 は導電率が高い反面、 LiBF_4 に比べて熱安定性が極めて小さいことが知られている¹⁾。佐野らは LiPF_6 および LiBF_4 の PC、EC/DMC/DME 混合溶媒系における伝導度、粘度などの測定実験を行い、1) アニオンサイズが大きくてもリチウム塩の解離度が大きくなれば電気伝導度はそれに応じて高くなること 2) LiPF_6 は LiBF_4 に比べ高い濃度まで解離度が下がらないこと、などを明らかにしている²⁾。本研究では非水有機溶媒中における LiPF_6 と LiBF_4 の分子レベルでの動的挙動の差異を理解する目的で、分子動力学法シミュレーションを行った。

2. 計算方法

PC, Li^+ , と BF_4^- あるいは PF_6^- から成る系, 0.5, 1.0, 2.0, 3.0 mol/dm³ それぞれについて富士通(株)製分子動力学ソフト WinMASPHYC+MASPHYC/MD を用いて, NTP アンサンブル, 1 気圧、温度 348 K,

時間刻み 1.0 fs 間隔で 400-600 ps の計算を行った。PC, BF_4^- イオン, PF_6^- イオンは剛体モデルとし分子間ポテンシャルは文献値を用いた³⁾。なお原子電荷は ab-initio 計算による静電ポテンシャル値を用いた。得られた結果から自己拡散係数を求め、さらに動径分布関数や積算配位数(RI)などの解析から多重イオンクラスター構造を含む溶液中の局所構造を推定した。

3. 結果及び考察

Fig. 1 に計算で得られた拡散定数を実験で得られた拡散定数とともに示す。実験では低濃度から 2 mol/dm³ まで、 LiPF_6/PC 溶液系の方が LiBF_4/PC 系よりも高いイオン伝導度を示すが、 Li^+ および PC の拡散は LiBF_4/PC 系の方が LiPF_6/PC 溶液系よりも速いという結果が得られている¹⁾。この拡散の傾向はシミュレーションでも再現できている。Table 1 に 1 mol/dm³ 溶液系の RI の解析結果を示す。 LiPF_6/PC 溶液系では、Li- PF_6^- コンタクトペアは、ほとんど生じていないが LiBF_4/PC 系では、Li→B の RI が 0.5 であり Li - BF_4^- コンタクトペアが 5 組生成していることがわかる。その影響のため Li の PC 配位数は 4 から 3.3 と低下している。さらに LiBF_4/PC 系では Li→Li の RI が 0.6 と高い値を示しており、全体的に多重イオンペアが数多く存在していることを示している。

以上の解析から (1) 2 mol/dm³ までの濃度において、 LiBF_4/PC 系よりも LiPF_6/PC 系のイオン伝導度が高いのは、 LiPF_6/PC 系でダイレクトコンタクトペアが生成しにくいためであること。(2) Li^+ および PC の拡散が LiPF_6/PC 系で遅いのは、 Li^+ が溶媒和された $\text{Li}^+(\text{PC})_4$ 錯イオンが多く存在しているためであること。(3) 1 mol/dm³ 程度の濃度域においてもトリプルイオン以上の多重イオンクラスターが存在する可能性があることが示唆された。

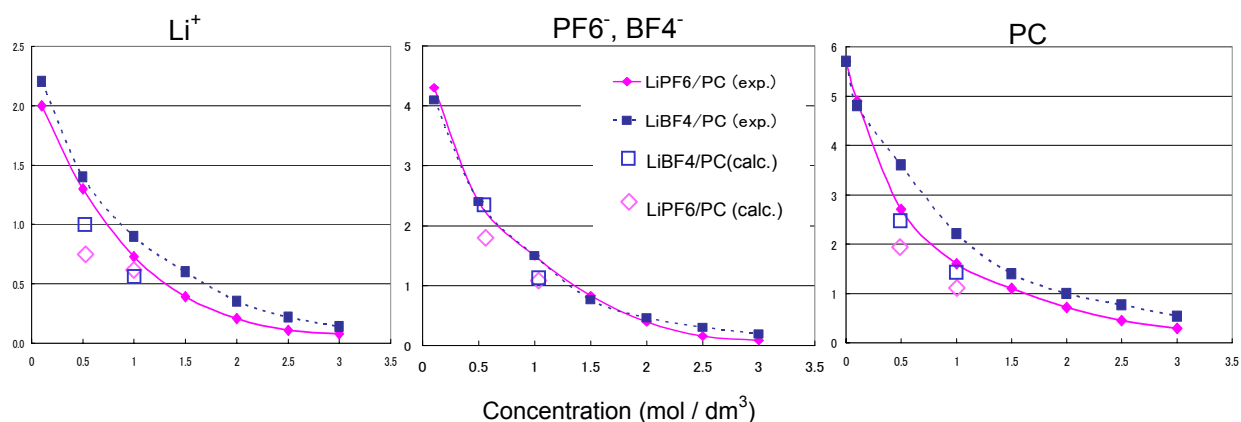


Fig. 1 Experimental and Simulated Diffusion Coefficients ($10^{-10} \text{m}^2/\text{s}$)

R.I.	LiPF_6/PC	LiBF_4/PC
Li - P, Li - B	0.0	0.5
Li - O(PC)	4.0	3.3
Li - Li	0.1	0.6

Table 1 Running integrals of 1.0 mol/dm³ solutions

1. a) 喜多房次, 川上章, 園田高明, 電気化学および工業物理化学, 65, 909(1997); b) 「リチウムイオン二次電池」 芳尾真幸, 小沢昭弥編 第2版, 第17章, p225-232, 日刊工業新聞社(2000).

2. a) K. Kondo et al., J. Phys. Chem., B104, 5040 (2000); b) H. Tsunekawa et al, J. Phys. Chem., B107,10962 (2003).

3. J. S. Soetens et al., J. Chem. Phys., A102, 1055(1998).