

有機電解質溶媒の分解挙動に関する理論的研究

○大越昌樹¹・菊池那明²・中井浩巳^{1,3}¹早稲田大学先進理工学研究科 化学・生命化学専攻
(〒169-8555 東京都新宿区大久保 3-4-1)²早稲田大学理工学研究所 (〒169-8555 東京都新宿区大久保 3-4-1)³JST-CREST (〒102-0075 東京都千代田区三番町 5)

リチウムイオン二次電池では、溶媒として高誘電率の非プロトン性有機溶媒であるエチレンカーボネート(EC; 図 1(a))や、プロピレンカーボネート(PC; 図 1(b))などの誘導体が一般的に用いられる。溶媒の性質としてポイントとなるのが、(i)製造段階で行われる Li イオンのインターカレーションに伴う陰極での還元的電気分解における振る舞いと、(ii)製品として実際に使用された際の化学的安定性である。(i)の電気分解過程では、溶媒の分解物と Li イオンとの塩がグラファイト電極上に SEI (Surface Electrolyte Interface) 膜と呼ばれる不動態を形成する。安定な SEI 膜は信頼性の高いリチウムイオン電池に不可欠である。一方で、(ii)の化学的安定性が不十分な溶媒の分解は、バッテリーの劣化を招き、抑制が必要である。

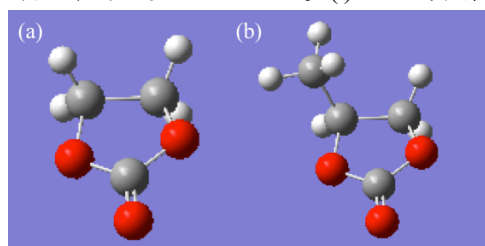


図 1 (a) EC 及び(b) PC の分子構造

このように溶媒の分解挙動を理解し制御することは、リチウムイオンバッテリーの性能及び信頼性の向上において重要である。

(i)の SEI 膜の生成過程については、非経験的電子状態(*ab initio*)計算を用いた理論的検討[1, 2]が行なわれてきた。最近では、非経験的分子動力学(AIMD)法を用いた研究も行なわれ、トラジェクトリーによって様々な反応物を与えることがわかってきているが、EC のみの検討にとどまっている[3, 4]。また、(ii)に関して、充放電サイクルにおける分解反応では、水の混在によって分解が促進されることが実験的にわかっているが、加水分解過程と電気分解過程の比較検討は行なわれていない。

そこで本研究では、EC 及びその誘導体の分解挙動について(i)および(ii)の両方の

観点から、密度汎関数理論(DFT)による *ab initio* 計算及び AIMD 法を用いて理論的な検討を行なった。(ii)について、PC 溶媒の電気分解経路(図 2; A-L)と加水分解経路(図 2; 1-5)を比較したところ、電気分解では、複数考えられる反応経路のいずれにおいても、電子を受け取って 1 価のラジカルアニオンになる過程(A→B)が 100 kcal/mol 程度の吸熱反応で律速であった。一方で、加水分解では 1→2 の反応が 20 kcal/mol 程度の吸熱反応で律速となり、有利となることがわかった。当日は、あらわな極板を考慮した結果及び、(i)の電気分解に伴う SEI 膜生成過程の AIMD 法による結果についても報告する。

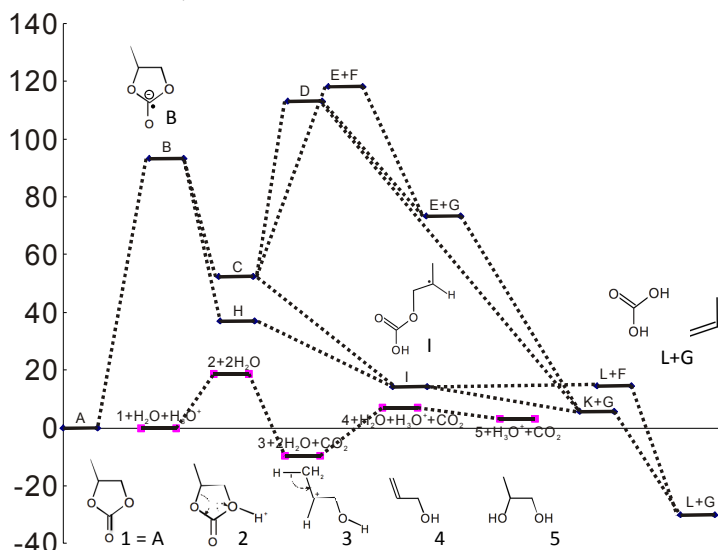


図 2 分解過程のエネルギーダイアグラム (kcal/mol)

[1] Y. Wang, S. Nakamura, M. Ue, and P.B. Balbuena, *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 11708 (2001). [2] Y. Wang and P.B. Balbuena, *J. Phys. Chem. B* **106**, 4486 (2002). [3] K. Leung and J.L. Budzien, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12**, 6583 (2010). [4] J. Yu, P.B. Balbuena, J. Budzien, and K. Leung, *J. Electrochem. Soc.* **158**, A400 (2011).