

リチウムイオン二次電池の界面現象解析

○内野宏章¹、石元孝佳²、古山通久^{1,2,3}¹九州大学工学部水素エネルギーシステム専攻(〒819-0395 福岡市西区元岡 744)²九州大学稲盛フロンティア研究センター(〒819-0395 福岡市西区元岡 744)³九州大学カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所
(〒819-0395 福岡市西区元岡 744)

【緒言】

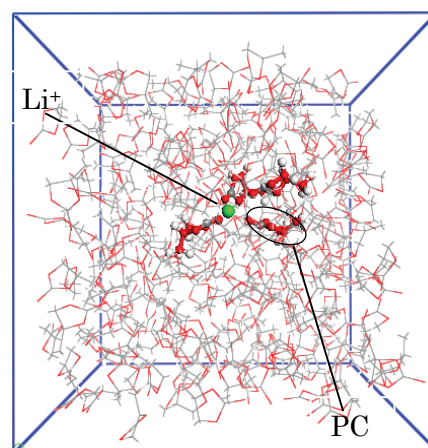
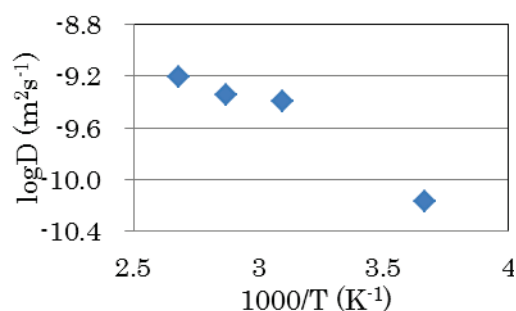
今日、小型電子機器の高機能化やエネルギー問題の解決策の一端を担うものとして期待されているリチウムイオン二次電池の研究が盛んに行われている。その中でも、リチウムイオンのインターカレーション・デインターカレーション過程において重要な役割を果たす SEI に関する研究は、実験での観測や理論計算による手法など様々な報告がなされている。特に、理論計算は第一原理計算等を用いて、局所的な反応機構や形成メカニズムを明らかにしているものが多く報告されている[1]。しかし、それらの報告は小規模なサイズのモデルに関して解析を行っているものが多い。そこで、本研究では古典分子動力学法を用いてリチウムイオン輸送現象及び SEI が与える影響を明らかにする事を目標に、より大きなモデルに関して解析を行った。

【方法】

本研究における計算は全て応用分子動力学計算プログラム RYUDO を用いて行った。計算で用いたポテンシャルは LJ ポテンシャル、Coulomb ポテンシャルパラメータを使用した。SEI モデルは、エチレンカーボネート (EC) やプロピレンカーボネート (PC) などの各種有機溶媒の分解生成物を用いて作成する。

【結果】

本研究で使用した電解質モデルの例を図 1 に示す。図 1 で示しているのは有機溶媒に PC 分子 214 個、LiBF₄ 分子 1 個を用いたモデルである。モデルのサイズは 28.90 Å × 28.90 Å × 28.90 Å とした。EC 分子を使用したモデルでは、Li⁺の周りに酸素が約 2.2 Å で四配位した溶媒和構造をとっていることが分かった。有機溶媒を PC に変更して同様の計算を行った後の構造を図 1 に示す。EC と同様に溶媒和構造が観測されたが、Li-O 距離は約 2.8 Å となり、EC の場合より長くなっていた。次に、液体電解質 EC を使用したモデルの Li⁺アレニウスプロットを図 2 に示す。活性化エネルギーは 18.9 kJ/mol であり、文献値(19.7 kJ/mol)と同程度であった[2]。当日は、SEI 構成物質である Li₂O を用いて作成した SEI モデルにおいてリチウムイオンがどのような拡散挙動をみせるのかについても報告する予定である。

図 1: LiBF₄/PC 液体電解質モデル図 2: Li⁺拡散のアレニウスプロット

【参考文献】

[1] K. Leung, J. L. Budzien, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **12**, 6583-6586 (2010).

[2] 早水紀久子, リチウム電池用電解液の自己拡散係数と関連するデータ集 (2006)