

## 量子分子動力学法を用いたリチウムイオン電池

## 正極/電解液界面における化学反応の解析

○中村 耕輔、樋口 祐次、尾澤 伸樹、久保 百司

東北大学大学院工学研究科(〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-11-703)

## 【緒言】

現在、電気自動車の普及へ向けてリチウムイオン電池の大容量化・高耐久化が求められている。そのためには、リチウムイオン電池の性能低下の原因となっている正極/電解液界面で起こる化学反応による正極の劣化や被膜の生成の改善が急務である。従って、性能の低下を防止するためには正極/電解液界面の化学反応プロセスを電子・原子レベルで解析する必要がある。そこで本研究では、正極に  $\text{LiCoO}_2$ 、有機溶媒にエチレンカーボネート(EC)とジメチルカーボネート(DMC)、電解質にリチウム塩である  $\text{LiPF}_6$  を用い、Tight-binding 近似に基づく量子分子動力学法により正極/電解液界面の化学反応プロセスを解析した。

## 【方法】

本研究では Tight-binding 量子分子動力学プログラム Colors を使用した。図 1(a)のように  $\text{LiCoO}_2(010)$ 表面上に EC を 10 分子、DMC を 8 分子、 $\text{LiPF}_6$  を 1 分子配置した。また、 $\text{LiCoO}_2$  からリチウムイオンを 2 つ抜き、電解液中に新たにリチウムイオンを 2 つ配置し、温度 350K、0.02 fs/step の条件下で化学反応プロセスを解析した。

## 【結果】

$\text{LiCoO}_2(010)$ 表面/電解液界面における化学反応ダイナミクスをシミュレーションした結果を図 1 に示す。図 1(b)のように EC、DMC の O 原子が電解液中のリチウムイオンを向くように分子が回転し、リチウムイオンが EC、DMC 中の O 原子の間を通るように拡散することが確認できた。このときリチウムイオンは、EC、DMC の C-O-C 結合における O 原子よりも C=O 結合における O 原子と相互作用していることが観察された。また、正極/電解液界面では、 $\text{LiCoO}_2(010)$ 表面と有機溶媒が化学反応し、 $\text{CH}_4$  が生成した。この  $\text{CH}_4$  は DMC 中の  $\text{CH}_3$  が解離し、他の DMC から H を奪って生成したものである。 $\text{CH}_4$  の生成は同様の有機溶媒を用いた実験でも確認されている [1]。さらに、有機溶媒と表面の化学反応によって、DMC は分解して  $\text{CH}_3\text{OLi}$  が生成することを明らかにした。この  $\text{CH}_3\text{OLi}$  のようなリチウムアルコキシドは電極と有機溶媒の化学反応によって生成する被膜の構成成分の一つである。以上から、今回のシミュレーションで確認された正極/電解液界面における化学反応は、正極表面に被膜が生成する初期過程であると考えられる。

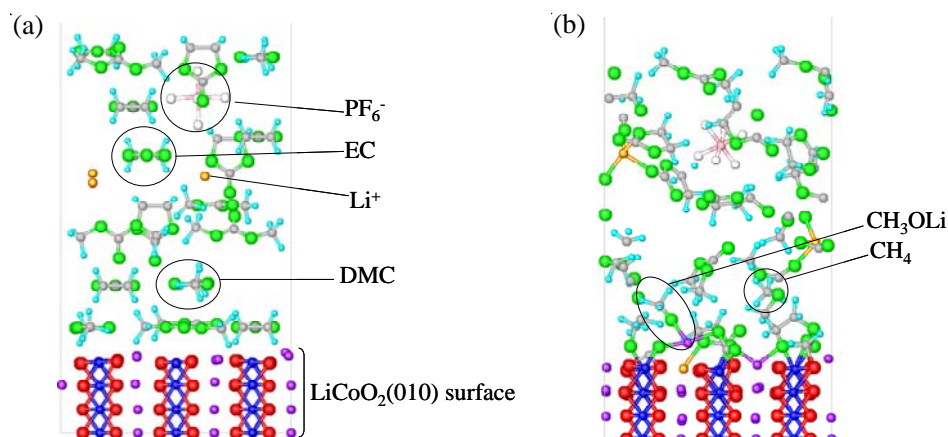


図 1  $\text{LiCoO}_2(010)$ 表面/電解液界面の化学反応におけるスナップショット(a) 0 ps、(b) 4 ps

## 【参考文献】

[1] Z. X. Wang et al., *J. Electrochem. Soc.*, **151**, A1641 (2004).