

第一原理計算に基づく Li イオン二次電池の負極表面被膜に対する電解液添加剤 VC の効果

○後瀉敬介^{1,3}、袖山慶太郎^{2,3}、奥野幸洋^{1,3}、館山佳尚^{2,3,4}

¹ 富士フイルム (〒250-0193 神奈川県南足柄市中沼 210)

² 京都大学 触媒・電池元素戦略ユニット (〒615-8245 京都府京都市西京区御陵大原 1-30)

³ 物質・材料研究機構 MANA (〒305-0044 茨城県つくば市並木 1-1)

⁴ 科学技術振興機構 PRESTO/GREST (〒332-0012 埼玉県川口市本町 4-1-8)

【緒言】

リチウムイオン二次電池では、初回充電時に負極/電解液界面で電解液の還元分解が起こり負極表面に被膜 (SEI) が形成される。SEI は Li イオン導電性を持つ一方で電子導電性を持たないため電解液の還元分解を抑制し、リチウムイオン二次電池は安定したサイクル特性を示すようになる。エチレンカーボネート (EC) 系の電解液に数 wt% のビニレンカーボネート (VC) を添加すると電池特性が向上することが知られており、その役割解明のため EC や VC について分子レベルでの反応シミュレーション¹が実施されてきた。しかしこれらの結果は、VC 添加時の SEI 形成反応における CO₂ の発生などの実験事実²を説明し得るものではなかった。

我々は、頭に溶媒を取り扱った第一原理分子動力学計算により、還元反応によって生成した EC の還元分解アニオンラジカルと VC との反応によって CO₂ が生成することを示し、この分子間反応が VC の本質的な役割であることを提唱した³。本報告では、さらに VC-VC 間の反応や、これらの反応によって得られた生成物について解析し、SEI 形成反応や SEI の性質に対する VC の役割について考察した。

【方法】

計算ソフトに CPMD を用いた DFT Car-Parrinello 分子動力学計算を行った。計算は、周期境界条件を課したユニットセルを用い、密度を文献値と一致するように調整した。k 点はΓ点のみとし、交換相関汎関数には PBE を用いた。平面波のエネルギーカットオフは 90 Ry に設定した。分子動力学計算については Nose 熱浴を用いて 353 K の NVT アンサンブルを取った。化学反応経路における自由エネルギー変化は Blue-Moon サンプリングで評価した。合わせて DFT 法に基づくクラスター計算を行った。汎関数に PBE もしくは B3LYP、基底関数に 6-311++G(d,p)を用い、EC の誘電率を設定した PCM 法により溶媒効果を取り込んだ。

【結果】

還元反応生成物であるラジカル種と VC との反応について解析した。VC は二重結合を持つ C でラジカル種と反応すること、また CO₂ を放出することで 60 ~ 80 kcal/mol と大きく安定化することが分かった。この分子間反応により得られた CO₂ は、実験による VC の還元分解の主なガス生成物²と一致し、VC の主な SEI 形成反応への役割は還元反応物と反応して SEI を成長させる点にあると考察した。また、EC から生成する SEI 素材であるエチレンジカーボネート (EDC) の末端 O よりも、VC から得られた生成物の O の方が、Li⁺と強く結合して安定化することが分かった。

【参考文献】

[1] Y. Wang, *et al. J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 4408 (2002). など [2] H. Ota, *et al. J. Electrochem. Soc.*, **151**, A1659, (2004). [3] K. Ushirogata, *et al. J. Am. Chem. Soc.* **135**, 11967 (2013).

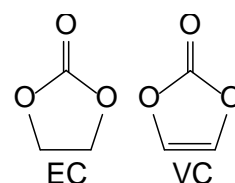


図 1 EC/VC の分子構造

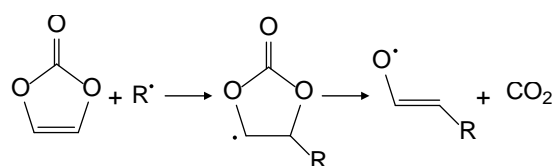


図 2 VC とラジカル種による CO₂ 生成反応