

量子分子動力学シミュレーションによる Li 空気電池の負極材料と電解液の反応の解析

○渡辺 敬太¹、樋口 祐次¹、尾澤 伸樹²、久保 百司¹

¹ 東北大学金属材料研究所(〒980-8577 宮城県仙台市青葉区片平 2-1-1)

² 東北大学大学院工学研究科(〒980-8579 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-11-703)

【緒言】

Li 空気電池にはエチレンカーボネート (EC)のような有機炭酸塩からなる溶媒にリチウム塩を溶解させた電解液が用いられる。電解液と負極材料である金属 Li の化学反応により、界面に Solid electrolyte interface (SEI)膜が生成する [1]。この被膜の構造は Li イオン伝導性に影響を及ぼす。高い Li イオン伝導性を得るには、SEI 膜の生成メカニズムの解明が求められる。しかし、実験的に原子レベルの化学反応ダイナミクスを解析を行うことは困難である。そこで本研究では、SEI 膜の生成メカニズムを解析するため、Li 負極表面と溶媒分子との反応を、化学反応を扱うことができる Tight-binding 量子分子動力学法を用いて解析した。

【方法】

本研究では、Li 負極と EC の化学反応ダイナミクスを解析するため、Tight-binding 量子分子動力学プログラム Colors を使用しシミュレーションを行った。Li 負極と電解液の界面をモデル化し、Li(100)表面モデルの上に EC を配置して温度 300 K、0.1 fs/step の条件下で計算を行った。

【結果】

Li と EC 間における化学反応素過程を解明するため、Li(100)面上に EC を図 1(a)のように 1 分子配置し、ダイナミクスを解析した。0.11 ps において、EC の 1 個の C-O 結合を持つ O 原子と Li 原子が結合した(図 1(b))。0.65 ps において、EC は 2 本の C-O 結合を生成した状態で Li(100)面に吸着した(図 1(c))。2.18 ps において、図 1(d)のように EC の 2 本の C-O 結合が解離し、 C_2H_4 と CO_3 が生成した。以上より、Li 負極表面と EC の化学反応により、EC が C_2H_4 と CO_3 に分解するプロセスを明らかにした。

次に、Li(100)面に複数の EC が近づいた場合の挙動を解析するため、EC を 1 分子ずつ追加するシミュレーションを行った。生成した C_2H_4 を電解液中に拡散したと仮定して除去し、 CO_3 と Li(100)面のみでの緩和計算を 1 ps 以上行った後、EC を 1 分子追加した。追加された EC は図 1 で見られた反応と同様に Li 負極と反応し、 C_2H_4 と CO_3 に分解した。図 2 に、Li(100)面と 3 個の EC が反応し CO_3 が 3 個生成した時のスナップショットを示す。図 2 から、3 個の CO_3 と Li が四員環、六員環、八員環の環状構造を生成したことが理解できる。ここで 3 個の環状構造を構成する原子について調べると、六員環は Li_2CO_3 という組成であった。この Li_2CO_3 は実験で観察されている物質である [2]。また、四員環と八員環はそれぞれ $LiCO_2$ と $Li_2C_2O_4$ という組成であった。これは六員環に比べて C と O の原子数に対して Li が不足している構造となっている。以上より、複数の EC が Li 負極表面に近づき、化学反応により分解した時、表面上には CO_3 と Li からなる環状構造が形成されることを明らかにした。また、層状に堆積した被膜中に存在する Li 欠陥を通り、Li が拡散していく可能性があることを提言した。

【参考文献】 [1] R. Younesi et al., J. Power Sources, 225 (2012) 40.

[2] R. Younesi et al., ACS Appl. Mater. Interfaces, 5 (2013) 1333.

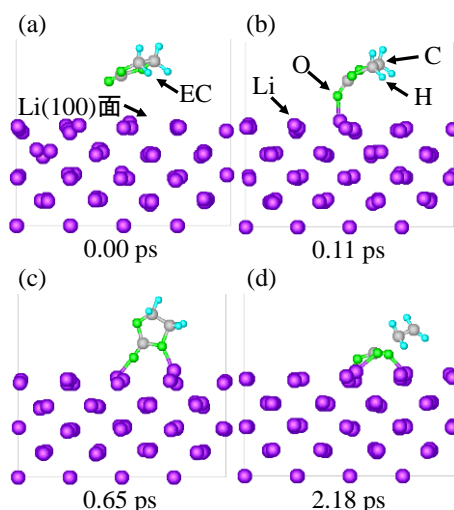


図 1 Li(100)面と EC の化学反応。
(a) 0.00 ps, (b) 0.11 ps,
(c) 0.65 ps, (d) 2.18 ps.

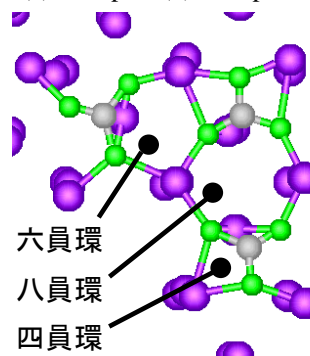


図 2 CO_3 が 3 個生成した時の構造。