

リチウムイオン電池の劣化プロセスに関する 量子分子動力学シミュレーション

○ 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附属エネルギー安全科学国際研究センター

(〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-11-703)

【緒言】 現在、電気自動車の普及に伴いリチウムイオン電池の大容量化が求められているが、リチウムイオン電池には正極表面と電解液中の有機溶媒が化学反応することで正極が劣化する問題がある。この化学反応による正極の劣化がリチウムイオン電池の充放電性能を低下させる原因となっており、劣化を防止するためには正極表面と有機溶媒間の化学反応過程を原子・電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 LiCoO_2 、有機溶媒にエチレンカーボネート(EC)を用い、化学反応による正極の劣化プロセスを、Tight-binding 近似に基づく量子分子動力学法により解析した。

【方法】 本研究では Tight-binding 量子分子動力学法プログラム Colors を使用した。 $\text{LiCoO}_2(010)$ 表面上に EC を配置して、温度 450 K、0.02 fs/step の条件下で化学反応プロセスを解析した。

【結果】 シミュレーション結果を図 1 に示す。EC は図 1(a)のように配置した。まず EC が表面に近づき、表面と EC 間に Co-O 結合が生成した (図 1(b))。次に EC 中の C-O 結合が解離し、表面の O 原子と EC の C 原子間に結合が生成した (図 1(c))。その後表面と EC 間に新たに O-C 結合が生成した (図 1(d))。この化学反応プロセスを詳しく解析するために、2 原子間の共有結合性の指標である Atomic bond population を計算した (図 2)。図 2(a)より約 0.4 ps で $\text{Co}_a\text{-O}_b$ 結合 (図 1(c)) が生成したと同時に $\text{Co}_a\text{-O}_a$ 結合 (図 1(c)) が弱まったことが分かる。また、図 2(b)より約 2.6 ps で $\text{O}_a\text{-C}_a$ 結合 (図 1(d)) が生成したと同時に $\text{Co}_b\text{-O}_a$ 結合 (図 1(d)) が弱まったことが分かる。このことから、 $\text{LiCoO}_2(010)$ 表面と EC の化学反応により表面の O 原子が抜けやすい状態にあると言える。有機溶媒との化学反応で LiCoO_2 が劣化する際、有機溶媒の酸化と表面 Co 原子の還元が起こることが実験で示されており[1]、今回のシミュレーションで確認された $\text{LiCoO}_2(010)$ 表面と EC の化学反応は、その初期過程であると考えられる。

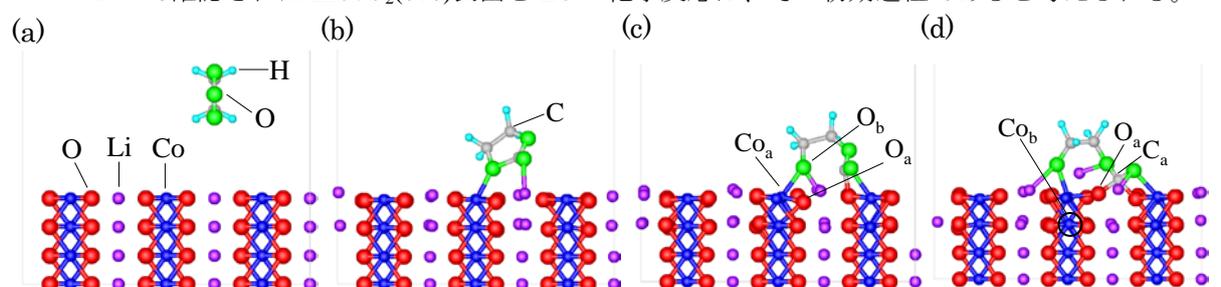


図 1 $\text{LiCoO}_2(010)$ と EC 間の化学反応におけるスナップショット (a) 0 ps、(b) 0.6 ps、(c) 2 ps、(d) 3 ps

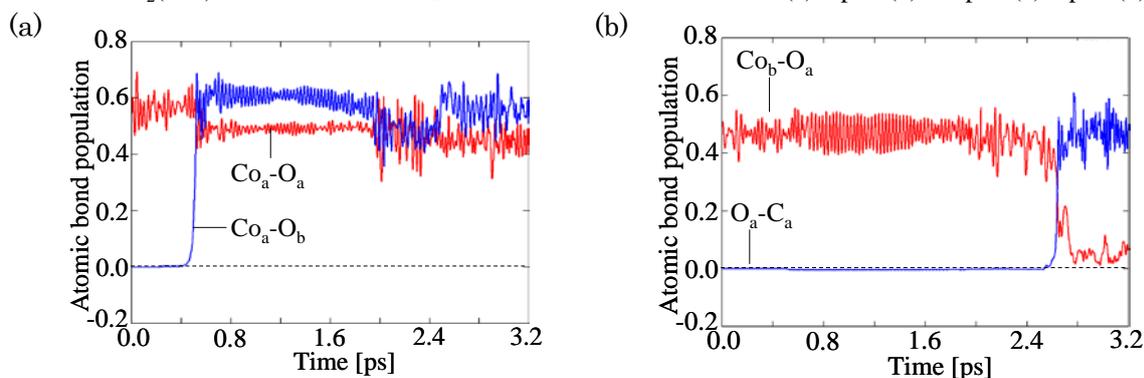


図 2 化学反応過程における Atomic bond population (a) $\text{Co}_a\text{-O}_a$ 、 $\text{Co}_a\text{-O}_b$ 、(b) $\text{Co}_b\text{-O}_a$ 、 $\text{O}_a\text{-C}_a$

【参考文献】 [1] D. Takamatsu et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **51** (2012) 11597.