

Title	リチウムイオン電池の正極界面反応の機構解明
Author(s)	折笠, 有基
Citation	京都大学化学研究所スーパーコンピュータシステム研究成果報告書 (2014), 2013: 120-121
Issue Date	2014-03
URL	http://hdl.handle.net/2433/186357
Right	
Type	Article
Textversion	publisher

リチウムイオン電池の正極界面反応の機構解明

Elucidation of chemical reaction at anode/electrolyte interface in lithium ion battery

Graduate School of Human and Environmental Studies, Yuki Orikasa

リチウムイオン電池は高電圧、高エネルギー密度、高サイクル特性、高充電速度、安全性などの観点から、現在、パソコン、携帯電話、小型電子機器などで広く用いられている。近年、電気自動車や工場などにおいて使用するために、これまで以上に高容量、高サイクル特性を備えたリチウムイオン電池の開発が強く求められている。この開発のためには、リチウムイオン電池内部における電極と電解液の界面（電極／電解液界面）での化学反応を解明し、制御することが重要であると考えられている。電極／電解液界面では、空間電荷層や電気二重層が形成され、溶媒和・脱溶媒和などの化学反応が進行していると考えられ、これらの状態が電池特性に大きな影響を与えている。特に、正極と電解液の界面（正極／電解液界面）は、電池の容量やサイクル特性において重要な役割を果たしていると考えられており、構造や電子状態の解析が必要であると考えられる。しかし、正極／電解液界面は、固体と液体に挟まれたいわゆる“埋もれた界面”であり、その実験的観測が困難であることから、未だ不明な点が多く残っている。電気化学測定などによる間接的な測定結果を基に様々な推測がなされているが、分光学的な解析に乏しく、詳細な構造・電子状態解析はほとんど行われていない。

当研究グループでは、SPRING-8 などの高輝度 X 線を用いた放射光 X 線反射率測定などの実験で得られたデータを解析することで、電池動作下におけるリチウムイオン電池の正極／電解液界面の構造を明らかとして、電池特性改善の指針を得ることを目的として研究を進めている。ここで、X 線反射率測定で得られたデータを解析するためには、正極／電解液界面の電解液中の分子構造を推定する必要があるが、無作為にその構造を推定することは非常に難しい。そこで、電解液中の分子のバルク構造を計算科学的手法より明らかとして、計算で定めたバルク構造を基に、正極／電解液界面における電解液の構造を推定することで、X 線反射率測定で得られたデータを解析したいと考えている。

本年度は、X 線反射率測定により電極／電解液界面の構造解明に成功したイオン液体である 1-butyl-1-methylpyrrolidinium tris(pentafluoroethyl)trifluorophosphate ($[\text{Bmpy}^+][\text{FAP}^-]$)¹ のバルク構造を明らかにすることを目的とした。アクセルリス社の D-mol³ を用いて、真空下に孤立した $[\text{Bmpy}^+]$ と $[\text{FAP}^-]$ の分子構造を最適化し、分子内の構造を同定した。さらに、イオン液体の密度を基に、分子をランダムに配置することで、液体中の $[\text{Bmpy}^+][\text{FAP}^-]$ の構造の最安定構造を求めた。これらの計算で得られた液体中の分子構造を、X 線全散乱測定で得られたデータと比較し、計算で得られた分子構造の妥当性を検討した。計算で得られた分子構造は、X 線全散乱測定で得られたデータと良く一致し、液体中の分子構造を確定することに成功したと考えている。今後さらに、異なるイオン液体や、キャリアイオンが添加された系における溶液構造を解明することで、X 線反射率測定データの解析に役立て、リチウムイオン電池の正極／電解液界面の分子構造を解明する予定である。

参考文献

- [1] M. Mezger, H. Schröder, H. Reichert, S. Schramm, J. S. Okasinski, S. Schöder, V. Honkimäki, M. Deutsch, B. M. Ocko, J. Ralston, M. Rohwerder, M. Stratmann, H. Dosch, *Science*, **322**, 424-428 (2008).