

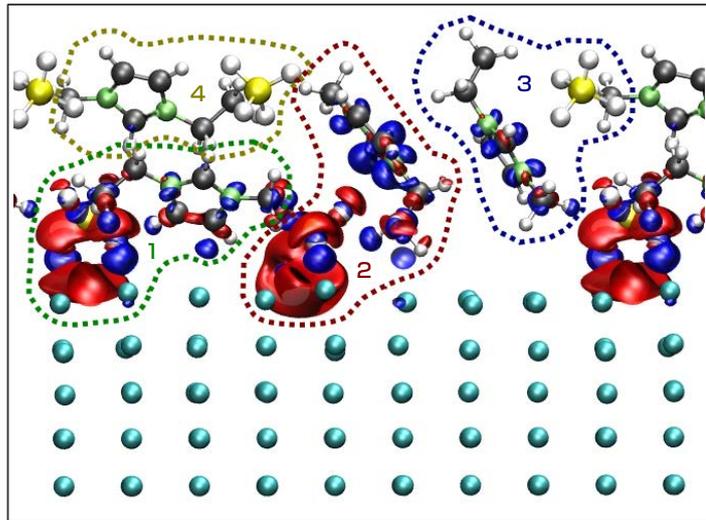
計算科学で探るリチウム二次電池の電解質と電極との界面 —イオン液体とリチウム (Li) 金属の界面の第一原理計算—

イオン液体の Li 電池電解質への応用

イオン液体は正負の電荷をもつ分子から構成され、低融点、高イオン導電性、不揮発性、難燃性など優れた性質をもち、リチウム二次電池の電解質としての応用が期待されています。特に可燃性有機溶媒に比べ高い安全性が期待でき、また次世代負極として大きな容量が期待される Li 金属負極の樹枝状成長が抑えられ、電池の高エネルギー密度化が期待できます。イオン液体のバルクの性質は、分子動力学法を用いた研究^[1]などで解明されつつありますが、電池性能は電解質のバルクに加え電極と電解質との界面の電荷移動特性に支配され^[2]、界面で何が起きているかを理解することが不可欠です。

密度汎関数理論に基づく第一原理計算

イオン液体と Li 電極の界面での原子・電子挙動を探るには、第一原理計算が有効です^[3]。Li 金属とイオン液体の界面を含む大きなセルに密度汎関数理論に基づく高精度計算を適用し、正負の電荷をもつ分子と金属表面との相互作用、Li のイオン化と還元、分子種依存性を探りました。図は、カチオン EMIM⁺ ([C₆H₁₁N₂]⁺)、アニオン BF₄⁻ からなるイオン液体と Li 金属の界面の原子配列と界面電子移動の計算例です。液体構造を第一原理計算で取り扱うのは計算量が膨大となるため、EMIM-BF₄ 結晶で表し、Li 表面への積層構造を扱っています。Li 原子が BF₄⁻ に強く引かれ変位し、周囲の電子が EMIM⁺ に移動し、界面近傍の EMIM⁺ の非占有軌道が部分的に占有されています。これは Li 金属にイオン液体が接した場



イオン液体 (EMIM-BF₄) と Li 金属界面の原子配列と電子移動

EMIM⁺ カチオン ([C₆H₁₁N₂]⁺)、BF₄⁻ アニオンのペアを破線で囲んでいる。赤色部分は界面形成で電子が減った部分、青色部分は電子が増えた部分を示す。

合の主な反応を再現するもので、Li の高いイオン化傾向を反映して Li のイオン化が中途まで進行しています。貴金属上の計算ではこのような現象は起きません。カチオン分子が還元される傾向は実験的にも観察され、計算からカチオン分子の安定性が検討できます。

最適のイオン液体設計を目指して

Li 表面にアニオン、カチオンの分子ペアを吸着させた系でも、同様の電子移動や原子変位、吸着エネルギーが得られます。さまざまな分子種のペアを Li 金属上に置いて、系統的に吸着エネルギーや原子・電子構造を探索することで、優れた界面特性を発現する分子種の設計指針を確立することが期待されます。カチオンを EMIM⁺ に

固定し、アニオンをアミド系の FSA ([F(SO)₂N]⁻)、FTA ([F(SO)₂(CF₃SO)₂N]⁻)、TFSA ([CF₃SO)₂N]⁻)、ポレート系の CF₃BF₃⁻、C₂F₅BF₃⁻ に替えてアニオン分子種依存性を検討したところ、イオンペアの吸着エネルギーが大きいほど界面電荷移動抵抗の実験値は小さいという傾向がわかりました。今後は、電界印加計算や実験との詳細比較を進めることで、イオン液体の設計指針を確立する計画です。

ユビキタスエネルギー研究部門
ナノ材料科学研究グループ
こうやま まさのり
香山 正憲

ユビキタスエネルギー研究部門
電池システム研究グループ
まつもと はじめ
松本 一

参考文献

- [1] S. Tsuzuki et al.: *J. Phys. Chem.*, B 114, 11390 (2010).
- [2] H. Matsumoto et al.: *ECS Transactions*, 33 (28), 37 (2011).
- [3] H. Valencia et al.: *Phys. Rev.*, B 78, 205402 (2008); *J. Chem. Phys.*, 131, 244705 (2009).