

# マテリアルズ・インフォマティクスによる Li イオン電池の高濃度電解液探索

袖山慶太郎

NIMS MI2I, JST さきがけ, 京都大学 ESICB

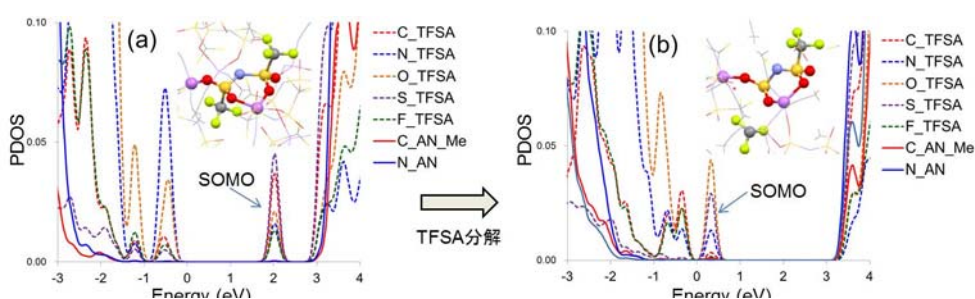
Li イオン電池における高濃度電解液は、その高い電気化学的安定性と高い Li イオン伝導性から近年注目を集めており、特に  $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$  (Li-FSA) 塩を用いた電解液では商用の EC 系電解液に匹敵するイオン伝導性を示すことが報告されている<sup>1</sup>。しかし、なぜ Li 塩濃度を高くするだけで溶媒分子の還元分解を停止できるのか、また Li 塩濃度増加に伴って電解液の粘度は上昇するにも関わらずなぜ高い Li イオン伝導性を示すのか、そのメカニズムは謎のままであった。本研究では有機溶媒(アセトニトリル(AN))と Li 塩(Li-FSA および  $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$  (Li-TFSA))を顕わに考慮した第一原理分子動力学(DFT-MD)計算を行い、溶媒-塩の原子構造および電子状態変化と Li イオンの拡散係数を求めることで、高濃度電解液における溶媒分子の耐還元耐性向上メカニズムおよび Li イオンの高速拡散機構を解明する。さらに、これらのメカニズムを基にしたマテリアルズ・インフォマティクス (MI) による新規電解液材料探索の試みについて紹介する。

高濃度電解液として、10-LiTFSA/20-AN および 10-LiFSA/20-AN (それぞれ 4.2, 5.0 mol  $\text{dm}^{-3}$  に対応)、低濃度電解液として Li-TFSA/43-AN および Li-FSA/43-AN (それぞれ 0.4, 0.5 mol  $\text{dm}^{-3}$  に対応) を用い、CPMD コードによる DFT Car-Parrinello MD 計算を行った。周期境界条件を課した cubic cell を採用し、交換相関汎関数には PBE を用いた。

高濃度溶液における電子状態 (PDOS) を図 1 に示す。図 1(a)より、過剰に加えた 1 電子の軌道が TFSA 分子由来であることから、単分子では負電荷を持つ TFSA アニオン

がまず還元されることが示された。その後シミュレーションを続けると、自発的にアニオンは分解した(図 1(b))<sup>2</sup>。このアニオン分解生成物は負極/電解液界面に堆積し、絶縁被膜(SEI 膜)を形成することで溶媒分子の分解を防ぐことが予想され、その後負極表面の XPS 測定によりその存在が実験的に確認された<sup>1</sup>。

Li イオンの拡散係数を DFT-MD 計算により求めたところ実験値と比較的良好な相関を示したため、そのトラジェクトリーを使って伝導メカニズムの検討を行った。その結果、Li イオンが溶媒分子を伴って電解液中を移動するビークルタイプの伝導から、アニオンの酸素原子間をジャンプしながら移動するホッピングタイプの伝導に変化することで高粘度環境下でも高速に Li 拡散できることが分かった。当日は MI による電解液材料探索について、具体例を挙げて紹介する。



**Fig. 1.** PDOSs of high concentration (10-LiTFSA/20-AN) with 1e reduced system (a) before and (b) after TFSA decomposition. (solid line: AN, dashed line: TFSA)

[1] Y. Yamada, K. Furukawa, K. Sodeyama, M. Yaegashi, K. Kikuchi, Y. Tateyama, A. Yamada, *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 5039 (2014). [2] K. Sodeyama, Y. Yamada, K. Aikawa, A. Yamada, Y. Tateyama, *J. Phys. Chem. C* **118**, 14091 (2014).