

# GRRM 法のリチウム電池反応への応用

## -電解液添加剤 VC の還元分解経路解析-

(\*豊田中研、\*\*豊田理研) ○宮本開任\*、旭良司\*、大野公一\*\*

### 【はじめに】

リチウムイオン電池の負極表面上には、Solid Electrolyte Interphase (SEI)と呼ばれる被膜が電解液の還元分解によって生成する。SEIは絶縁性と $\text{Li}^+$ 伝導性という特徴を有し、電解液の還元分解を防ぐため、電池の安定動作のために必要不可欠であることが知られている。現在、有効なSEIを生成する電解液添加剤の研究開発が盛んに進められており、そのような添加剤の一つとしてビニレンカーボネート(VC)が見出されている。VC由来のSEI生成機構を理解することはそのSEIの性質を考える上で不可欠であるため、量子化学計算を用いた分子レベルでのVCの還元分解反応機構解析が多数実施されてきた<sup>[1]</sup>。しかし、VCの還元分解反応の特徴である $\text{CO}_2$ 生成<sup>[2]</sup>の反応経路が未だ明らかになっていないなど不明な点も多い。この原因の一つは、量子化学計算による反応経路解析が一般的に化学的な知識や直感に基づいて進められているために、重要な反応経路を見落としているためと考えられる。このような問題を解決するためには、非経験的な方法による反応経路解析が必要となる。そこで本研究では、非経験的な全化学反応経路探索を可能とする方法Global reaction route mapping(GRRM)法<sup>[3]</sup>を用いて、VCの還元分解反応経路の解明を目的とした。

### 【方法】

反応経路解析にはGRRM法を使用した。大きなADDを優先的に追跡する*l*-ADDF(Large ADD Following)法<sup>[4]</sup>を適用することで、計算の高速化を図った。その際、一つの平衡構造周りを探査するADD数は10とした。量子化学計算の計算方法としてはB3LYP/6-31G(d,p)を使用した。

### 【結果】

VCの還元体であるVC及びその $\text{Li}^+$ 付加体である $\text{Li}^+\text{VC}$ に対して反応経路解析を実施した。その結果、VCからの $\text{CO}_2$ 生成経路は確認されなかった。一方、 $\text{Li}^+\text{VC}$ に関しては図1に示す $\text{CO}_2$ 生成の反応経路が初めて確認された。 $\text{Li}^+$ 付加によって $\text{CO}_2$ が生成した原因は、 $\text{CO}_2$ と同時生成する $\text{CH}=\text{CHO}^-$ が $\text{Li}^+$ によって安定化したことが原因であると思われる。本結果は、リチウム電池におけるVCの還元分解反応に対して $\text{Li}^+$ が重要な役割を果たしていることを示唆している。

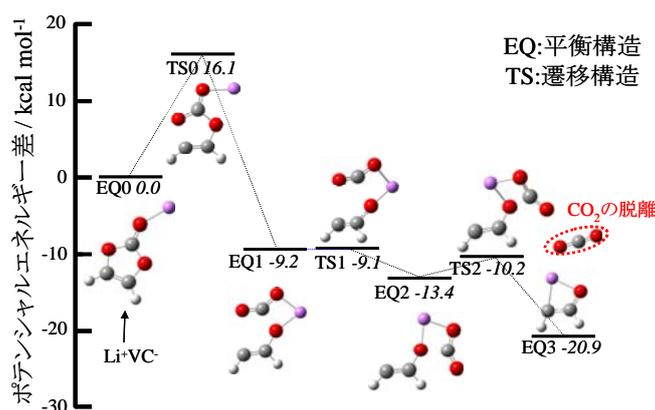


図1.  $\text{Li}^+\text{VC}$ からの $\text{CO}_2$ 生成経路

### 【文献】

- [1] 例えば、Y. Wang, et al., J. Am. Chem. Soc., **124**, 4408 (2002).
- [2] H. Ota, et al., J. Electrochem. Soc., **151**, A1659 (2004).
- [3] K. Ohno and S. Maeda, Chem. Phys. Lett., **384**, 277 (2004).; S. Maeda and K. Ohno, J. Phys. Chem. A, **109**, 5742 (2005).; K. Ohno and S. Maeda, J. Phys. Chem. A, **110**, 8933 (2006).
- [4] S. Maeda and K. Ohno, J. Phys. Chem. A, **111**, 4527 (2007).