



リチウムイオン電池内の反応過程解明 —長寿命化と安全性向上に向けて—

研究・開発機関 : 富士フイルム(株)、(独)物質・材料研究機構(NIMS)
 利用施設 : スーパーコンピュータ「京」
 計算規模 :
 利用ソフトウェア :

Before

●リチウムイオンの電極界面の被膜の形成は電池の性能と安全性の鍵を握る重要な要素です。しかし、被膜形成の化学反応プロセスは、直接観察が困難なため解明が進まず、反応の解明が強く望まれていました。

After

- 「京」を用いることによって初めて化学結合変化を高精度に取り扱える計算技術をリチウムイオン電池に適用、電解液内の反応の解明に取り組むことができました。
- 電極界面でのSEI膜形成の化学反応メカニズムを解明することができました。

背景と目的

現在、リチウムイオン電池は、パソコンやスマートフォン、デジタルカメラなど幅広い用途で使用されています。近年では、ハイブリッド・電気自動車や飛行機、スマートグリッドなどで用いる蓄電システムに大型のリチウムイオン電池の利用拡大が見込まれる中、従来よりもさらに高出力、長寿命、安全・信頼性向上が求められています。

リチウムイオン電池の性能と安全性の鍵となるのが、電池の重要な構成要素である電解液の還元・分解と、その分解物による電極界面の被膜(Solid Electrolyte Interphase、以下SEI膜)^{*1}の形成です。SEI膜の機能は、微量の添加剤を加えることで著しく改善することが既に知られていますが、その形成に関わる化学反応は、直接観察することが困難であることからこれらの反応の解明は進んでおらず、高い性能・安全性を持つリチウムイオン電池の材料開発のために、その反応の解明が強く望まれていました。

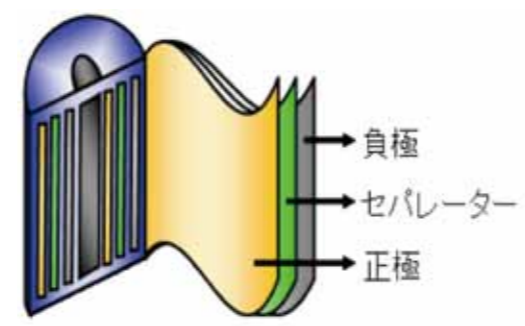


図1. リチウムイオン電池の構造図

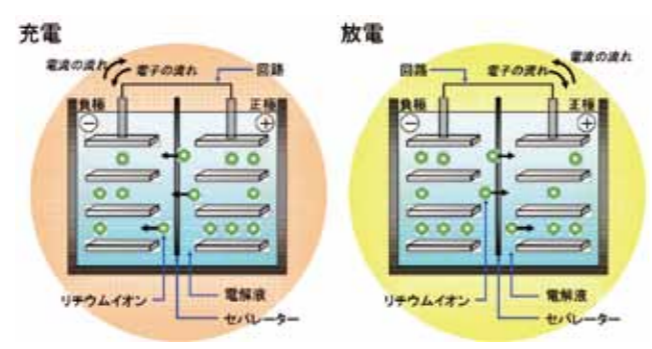


図2. リチウムイオン電池の動作原理

■ 利用成果

今回の研究では、化学結合変化を高精度に取り扱える「第一原理分子動力学法」^{*2}と、液体中の化学反応を高精度に計算できる「自由エネルギー計算手法」^{*3}を融合させた計算技術を「京」を用いて世界で初めてリチウムイオン電池に適用し、典型的な電解液材料であるエチレンカーボネート(EC)^{*4}と、添加剤としてよく用いられているビニレンカーボネート(VC)^{*5}を選択して、電解液内の化学反応の解明に取り組みました。その結果、①充電時に電極から電子が移動しECとVCが還元・分解する過程、②ECとVCが反応してSEI膜の素材を形成する過程、③それらの過程で副産物ガス(CO、C₂H₄、CO₂)が発生する仕組み、などを分子レベルで明らかにすることに成功。充電時に、電極から電子が移動することで還元された電解液の分子と還元されていない添加剤の分子が反応してSEI膜の素材を形成するという新しい化学反応メカニズムを解明しました。

- ①充電時に電子が正極から負極へ移動し、電解液(EC)が還元される。
- ②還元された電解液(EC)の分子と還元されていない添加剤(VC)の分子が反応して、SEI膜の素材を形成する。

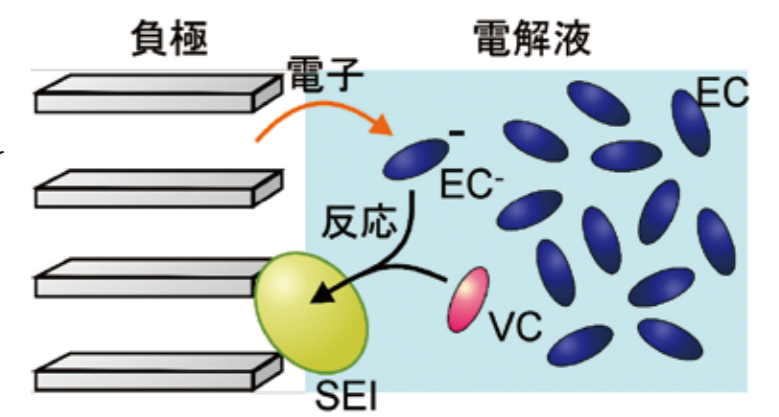


図3. 本研究で明らかになった化学反応

本シミュレーションにより解明された化学反応メカニズムでは、既に実験で副産物ガス(CO、C₂H₄、CO₂)の発生を確認しており、①②の現象も無理なく説明できます。これにより、リチウムイオン電池の電解液の分解、被膜形成の過程の理解を増進し、高機能なSEI膜の設計や開発を促進することができます。また、高精度な化学反応シミュレーションと「京」の組み合わせにより、コンピューターによる電解液や添加剤などの材料設計が、今後急速に進められることが期待されます。

富士フイルムは、今後、本研究を通じて構築した、大規模・高精度な化学反応シミュレーション技術を、添加剤などの材料開発に適用し、リチウムイオン電池業界の発展に貢献していきます。

※1 リチウムイオン電池の電極上にでき、電解液が分解することで形成される被膜。電解液の余剰分解を制御するための低い電気伝導性と高出力に向けたリチウムイオン高伝導性、そして繰り返し充放電に対する安定性などが求められている。
 ※2 経験パラメータを利用しない量子力学方程式に基づいた原子間力を用いた分子動力学計算。実験に依らない高精度計算手法として近年広く利用されている。
 ※3 動的な化学反応の活性化自由エネルギー、反応自由エネルギー、反応経路を高精度に求めることのできる計算手法。
 ※4 リチウムイオン電池の電解液溶媒として広く利用されている有機分子。C₃H₄O₃
 ※5 リチウムイオン電池内で、より高機能なSEIを形成する添加剤として広く利用されている有機分子。C₃H₂O₃