

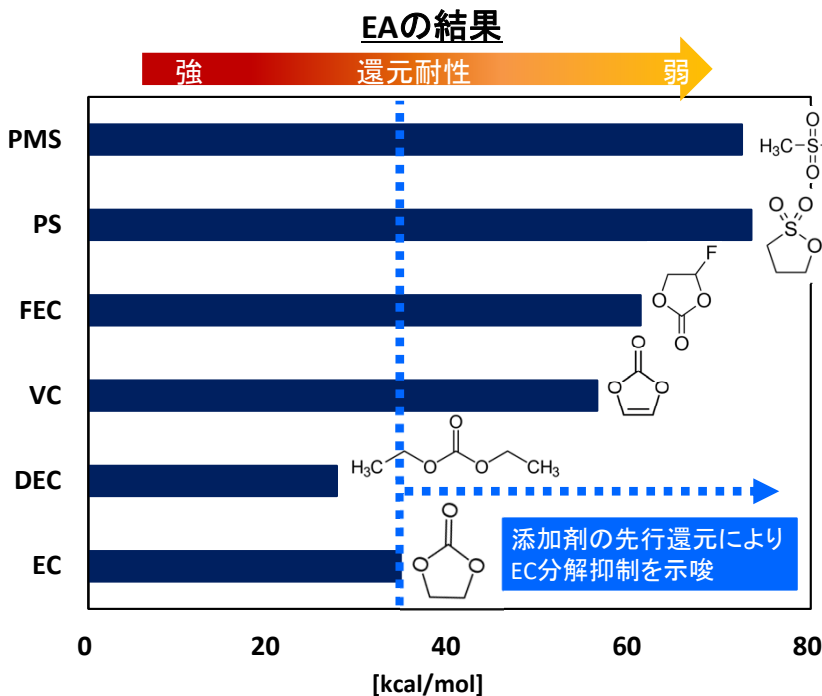
リチウムイオン電池 (LIB) 電解液中の 溶媒・添加剤の耐酸化還元性評価

LIBでは電解液や添加剤の酸化・還元耐性により電極被膜(SEI)成分が変化し、電池特性に影響する。第一原理計算(DFT)により耐還元性を電子親和力、耐酸化性をイオン化ポテンシャルで評価することで、合成前に相対的な活性の目安を得ることが可能である。代表的な添加剤の評価事例を紹介する。

1. 負極用添加剤の事例：電子親和力(Electron Affinity: EA)による耐還元性評価

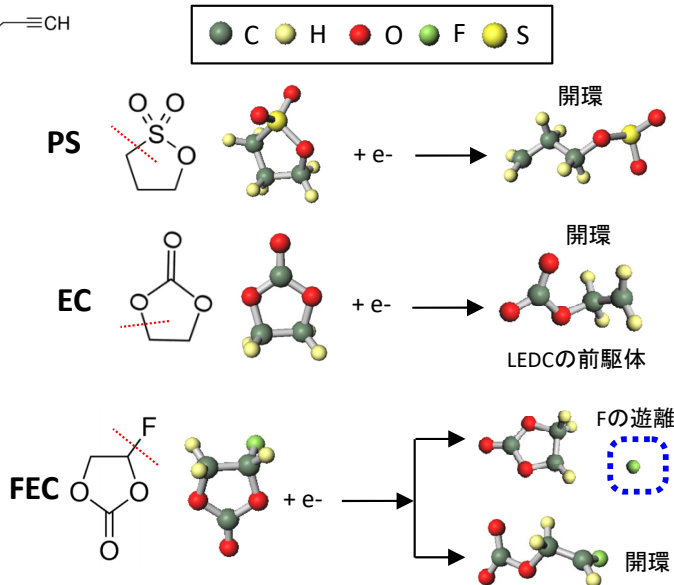
$$EA = \Delta E (\text{エネルギー差}) = E_{\text{anion}} (-1\text{価の最適化構造エネルギー}) - E_{\text{neutral}} (\text{中性の最適化構造エネルギー})$$

※FEC: fluoroethylene carbonate, PS: 1,3-propanesultone, PMS: 2-propynyl methane sulfonate, *1 doi.org/10.1021/cr500003w



結合解離有無の推定

左辺: 中性最適化構造、右辺: -1価の最適化構造



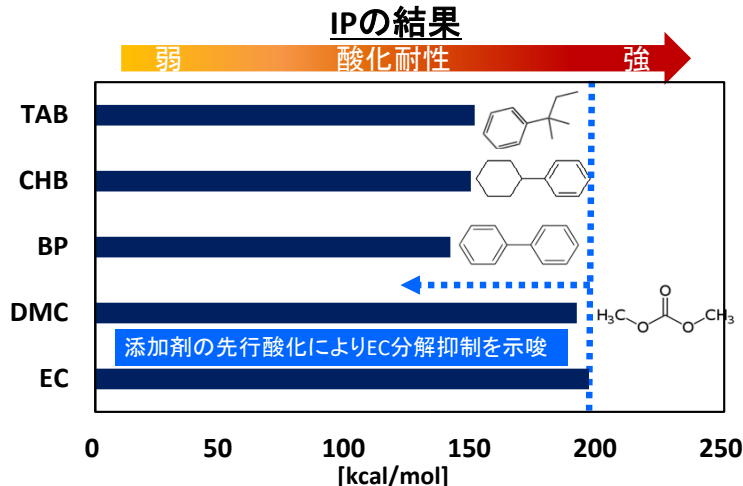
- ✓EA値: (還元耐性強) EC, DEC << VC, FEC < PS, PMS (耐性弱)
- ✓VCより先にPMSやPSの還元分解を示唆(実験傾向*1と一致)

- ✓PS, PMS, VC, EC: 結合解離 → Li塩生成 or 重合を示唆
- ✓FEC: Fを遊離 and/or 開環 → SEIとしてLiF生成を示唆

2. 正極用添加剤の事例：イオン化ポテンシャル(Ionized Potential: IP)による耐酸化性評価

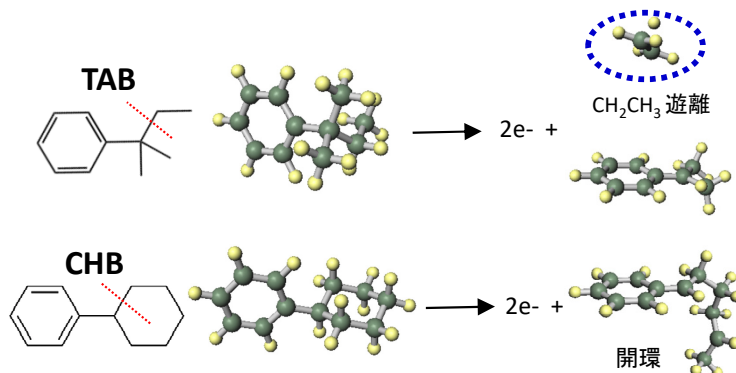
$$IP = \Delta E (\text{エネルギー差}) = E_{\text{cation}} (+1\text{価の最適化構造エネルギー}) - E_{\text{neutral}} (\text{中性の最適化構造エネルギー})$$

※BP: biphenyl, CHB: Cyclohexylbenzen, TAB: tert-Amylbenzene *2 https://www.solvay.com/en/brands/tab



結合開裂有無の推定

左辺: 中性最適化構造、右辺: +2価の最適化構造



- ✓溶媒(EC, DMC)よりも添加剤(BP, CHB, TAB)の方が酸化に弱い
- ✓BP < CHB ≒ TAB の酸化耐性傾向(実験傾向*2と一致)

- ✓酸化反応によりTABは結合解離、CHBは開環 → 正極近傍での重合またはガス発生の可能性を示唆

電極被膜設計において、合成前の新規電解液や添加剤における置換基の影響・分解有無予測やサイクル試験後に実験で検出された被膜成分の安定性評価が可能