

令和 2 年 6 月 30 日現在

機関番号：24506

研究種目：若手研究

研究期間：2018～2019

課題番号：18K14183

研究課題名（和文）二次電池用超濃厚電解液の理論設計

研究課題名（英文）Theoretical Design of Superconcentrated Electrolyte Solutions for Secondary Batteries

研究代表者

大越 昌樹（OKOSHI, Masaki）

兵庫県立大学・シミュレーション学研究所・客員研究員（研究員）

研究者番号：00760860

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：リチウムイオン二次電池やその代替となるナトリウムイオン二次電池の性能向上に向けて、電解液の最適化は重要な要素である。本研究課題では、新奇電解液として有望な超濃厚電解液の物理化学的特性を理論化学シミュレーションに基づいて解析した。本研究により、超濃厚電解液では特徴的なネットワーク構造を有すること、その組み替えによってキャリアイオンが伝導すること、その時定数が数十ps程度であることが見出された。詳細な解析から、電解質を構成する有機アニオンのわずかな化学的構造の違いによってネットワーク構造の稠密性が変化し、マクロなキャリアイオン伝導度にも影響することがわかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

リチウムイオン電池に代表される二次電池は、現代社会に不可欠なエネルギー技術である。その需要は拡大し続けており、性能向上が望まれている。特に、電池を構成する主要部材である正極・負極・電解液の最適設計が望まれる。

電解質濃度を通常の数倍以上にまで高めた超濃厚電解液は、従来の電解液とは質的にも異なる新規電解液として期待されている。本研究では、その物理化学的性質を理論化学的手法に基づいて明らかにした。

本研究が見出した特異的なネットワーク様の溶液構造と、その変調によるキャリアイオン拡散機構、また電解質分子のミクロな化学的性質と溶液のマクロな性質の連関は、超濃厚電解液の最適設計に向けた指針となる。

研究成果の概要（英文）：Electrolyte solution is one of the main components of alkali-ion (Li / Na) batteries. The present study investigated the physicochemical properties of the superconcentrated solution, which is regarded as a novel class of liquid electrolyte possessing uncommon but favorable properties.

The present study revealed that the superconcentrated solution possess a characteristic network-like structure, in which carrier-ions are trapped. Dynamical ligand-exchange reactions maintain the diffusivity of carrier-ions, unlike the conventional vehicular-type diffusion in common dilute electrolyte solutions. The timing constants are evaluated to be a few-ten-pico-second order.

Detailed analyses showed that a small difference in chemical group of organic anions modulates the macroscopic network structure, and affects the diffusivity of carrier ions.

研究分野：理論化学

キーワード：二次電池 電解液 溶液構造 超濃厚電解液 分子シミュレーション 理論化学 分子動力学 量子化学

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

Li イオン電池に代表される二次電池の需要は拡大し続けている。電解液は二次電池の主要部材であり、その性質は電池の性能に直接的に寄与する。二次電池のさらなる性能向上に向けて、従来の最適組成を超えた、新しい設計指針に基づく電解液が望まれる。研究開始時点においては、電解質濃度を 3 mol/L 以上に高めた超濃厚電解液(Figure 1)が、従来の電解液とは質的にも異なる新規電解液として注目を集めていた[J. Electrochem. Soc. **162**, A2406 (2015)など]。

超濃厚電解液の主な特長は、以下の通りである。まず、酸化還元耐性が高く、動作電圧を向上させられる。またキャリアイオン濃度が高く、電極界面における反応が高速である。さらに、揮発性が低く、発火の危険性が小さい。研究実施当初には、多様な系への適用が検討されはじめ、超濃厚電解液の潜在的に高い性能が、特に実験的研究から示唆されつつあった。具体的には、電圧耐性が課題であった水系電解液への展開[Nature Energy **1**, 16129 (2016)]、元素戦略の観点からリチウムに替えて無尽蔵のナトリウムを用いる Na イオン電池(SIB)での活用[ChemSusChem **10**, 401 (2017)ほか]などである。

超濃厚電解液における課題として、粘性が高いためにイオン伝導性が低いことが挙げられるが、電解質・溶媒種の試行錯誤的な探索によることで対応されてきた。また、基礎的な観点からは、溶液の構造やダイナミクス、電気化学的な性質など、微視的に理解すべきことも多い。そこで本研究課題では「超濃厚電解液の基礎的な物理化学的性質の理解」を目指し、理論化学的手法に基づく研究を企図した。

### 2. 研究の目的

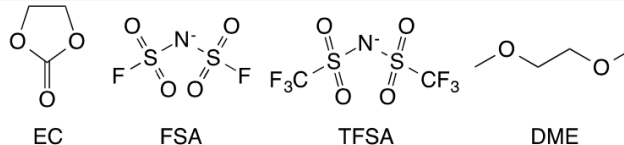
本研究は、超濃厚電解液の物理化学的性質を理論化学的手法に基づいて考察し、電解液の設計につながる知見を得ることを目的とした。理論化学計算では、物質や温度・圧力などの条件に対する制約が比較的少ない。この特長により、異なる物質系に対しても、同一の理想的な条件のもとでの解析が実施できる。また、微視的解析も容易である。この特長により、電解液のマクロスコピックな性質に対して、構成分子のミクロスコピックな化学的性質の寄与にまで立ち戻った解析が実施できると期待した。典型的な例として、電解液におけるアニオン依存性を重要な対象として検証することとした。

従来の電解液のように希薄な溶液を理論化学によって解析する際には、定法とされる取り扱いがある。しかしながら希薄な溶液を前提とした解析手法は、超濃厚電解液における適用が困難あるいは不適切な場合がある。そこで、超濃厚電解液において有用な解析手法の構築も目指した。具体的な研究対象として、SIB 用超濃厚電解液におけるアニオン種依存性を検討した。FSA と TFSA (Figure 1)は、どちらも超濃厚電解液において頻繁に用いられるアニオンである。構造は互いに極めて類似しており、末端の官能基がフッ素(F)であるかトリフルオロメチル(CF<sub>3</sub>)基であるかが違いである。またキャリアイオン(Li<sup>+</sup>/Na<sup>+</sup>)との局所的な相互作用も類似している。しかしながら、電気伝導度など溶液としての性質は大きく異なることがわかっている。

### 3. 研究の方法

凝縮系における構造・分布などの静的性質および拡散などの動的性質の理論的解析には、経験的な分子間ポテンシャル関数による古典分子動力学(MD; molecular dynamics)法が一般的に用いられる。しかしながら、超濃厚電解液では空間的に狭い領域に多数のイオンが存在し、電荷の分極・電子移動が無視できない。結果として、電子状態をあらわに考慮した量子 MD 法が不可欠である。一方、量子 MD 法は一般に計算コストが過大であり、取り扱える系のサイズ・シミュレーション時間が厳しく制約される。密度汎関数理論(DFT; density functional theory)に基づいて電子状態を評価する第一原理 MD 法では、ルーティンに取り扱えるのは高々数十分子(数百原子)・数 ps 程度である。これは、凝縮系におけるダイナミクスの解析には不十分である。そこで本研究では、電子状態をあらわに考慮しながら凝縮系のような

	従来の電解液	超濃厚電解液
電解質濃度	1 mol/L	> 3 mol/L
電解質	LiPF <sub>6</sub>	LiFSA, LiTFSAなど
溶媒	EC	DMEなど



超濃厚電解液の特異的な機能:

高酸化還元耐性・高キャリアイオン密度・低揮発性など

Figure 1. 超濃厚電解液と従来の一般的な電解液の比較

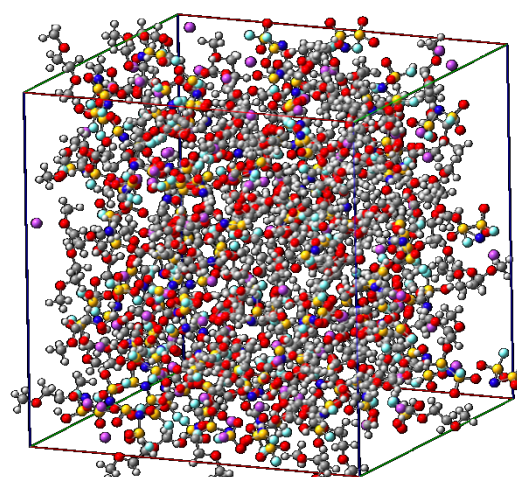


Figure 2. 40% NaFSA-DME 超濃厚電解液モデル(~220 分子, >3000 原子)

大規模系を容易に取り扱うことのできる分割統治型密度汎関数強束縛(DC-DFTB-; divide-and-conquer density-functional tight-binding)MD法を用いることとした。

DC-DFTB-MD法は、DFTの近似理論であるDFTB法に基づき、大規模計算理論の適用、並列計算機への対応によって、DFTに匹敵する精度を維持しながら、数千原子以上の系に対して数十ps以上のシミュレーションをルーティン的に実行できる。本研究で対象とする超濃厚電解液の動力学を取り扱うのに適した方法論である。本研究では、Figure 2に示すような超濃厚電解液を模擬したシミュレーションボックスを構築し、その動的な振る舞いを数十psにわたって解析した。また対照として、希薄溶液に対する検討も実施した。

#### 4. 研究成果

超濃厚電解液における溶液構造について検討した。イオンと溶媒・アニオンとの局所的な相互作用は、希薄電解液でも超濃厚電解液でも類似していることがわかった。すなわち、いずれの場合でも、溶媒・アニオンに含まれる酸素原子とNa<sup>+</sup>が化学的に相互作用することで結合していることが見出された。一方、溶液全体では、超濃厚電解液に特異的な溶液構造として、ネットワーク型の高次構造が新たに見出された。このネットワーク型構造を定量化するための数値的指標として溶媒・アニオンとNa<sup>+</sup>イオンとの配位数分布(Figure 3)、およびNa<sup>+</sup>同士の溶媒・アニオンを媒介とする2次的な結合の割合を導入した。

Figure 3は、溶媒(DME)およびアニオン(FSA/TFSA)を、配位しているNa<sup>+</sup>の個数によって分類したものである。希薄な10%溶液では、配位数0でNa<sup>+</sup>イオンと結合していない「フリーな」溶媒・アニオンが半数以上である。また、Na<sup>+</sup>に配位しているものもほとんどが配位数1の単配位状態である。結果として、Na<sup>+</sup>同士の2次的な結合も高々20%程度である。

一方、超濃厚電解液(40%溶液)では、希薄溶液とは様相が異なる。フリーな溶媒は10%程度であり、7割程度が1つのNa<sup>+</sup>と、2割程度が2つのNa<sup>+</sup>とそれぞれ結合する。また、アニオンにおいてはフリーなものはほぼ見られず、単配位状態のものも2割程度で、およそ8割が複数のNa<sup>+</sup>と相互作用する多配位状態であることが見出された。結果として、95%以上のNa<sup>+</sup>が互いに2次的な結合を形成していることがわかった。

アニオン種依存性に注目すると、FSAでは40%が3配位以上であり、TFSA(~25%)と比較して配位性がより強いことがわかった。また、溶媒(DME)もNaFSA溶液においては多配位状態が27%で、NaTFSA-DME溶液中(18%)と比較して、より密に配位していることが見出された。

以上のように、超濃厚電解液中でのアニオン種依存性を検討したところ、FSAではTFSAと比較して、より密なネットワーク型構造をとっていることが、定量的に明らかとなった。この理由として、TFSAにおけるCF<sub>3</sub>基の嵩高さが寄与していることが見出された。

超濃厚電解液中における、Na<sup>+</sup>の伝導メカニズムと、アニオン種依存性について検討した。超濃厚電解液において形成されているネットワーク型構造中では、Na<sup>+</sup>同士が互いに束縛しあっている。結果として、通常の希薄溶液で見られる溶媒に配位されたキャリアイオンが独立に拡散するvehicular型のキャリアイオン伝導は困難である。この代替として、ネットワーク型構造における結合パターンが動的に切り替

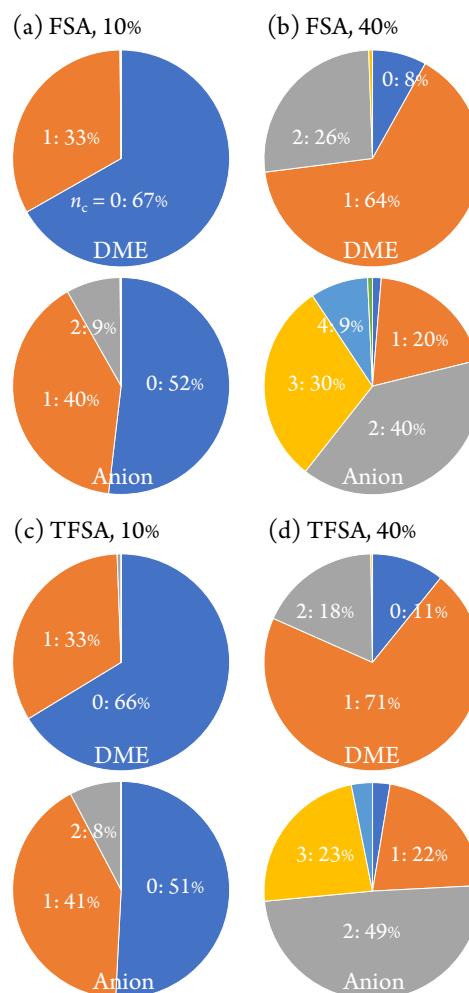


Figure 3. 溶媒・アニオンとNa<sup>+</sup>イオンの配位数分布の電解質濃度・アニオン種依存性

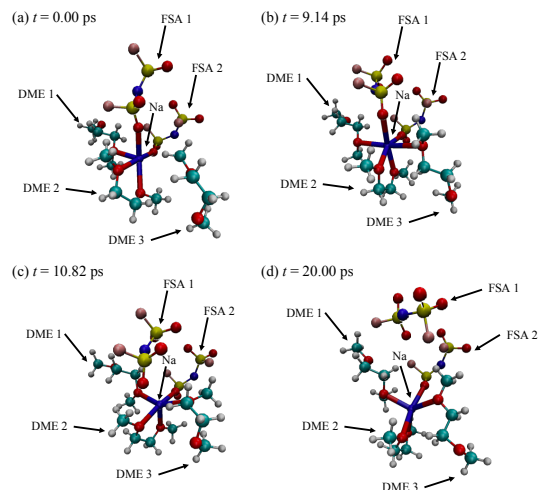


Figure 4. 溶媒・アニオンとNa<sup>+</sup>イオンの配位構造の変化による実効的なイオン伝導

わることによる、配位子交換型のキャリアイオン拡散を見出している[Figure 4; M. Okoshi, C.-P. Chou, H. Nakai, *J. Phys. Chem. B* **122**, 2600 (2018)]。本研究では、さらに配位子交換反応の頻度のアニオン種依存性を定量的に評価した。NaFSA-DME 溶液における配位子交換反応速度は、 $0.018 \pm 0.004 \text{ ps}^{-1}$  で NaTFSA-DME 溶液( $0.013 \pm 0.002 \text{ ps}^{-1}$ )と比較して 40%程度高速であることがわかった。この結果は、配位子交換を担うネットワーク構造がより密であることと対応すると考えられる。

最後に、本研究課題により得られた成果の国内外における位置づけ、インパクトと今後の展望について述べる。本研究では、超濃厚電解液の物理化学的性質を、理論化学の手法に基づいて解析した。本研究における主要な貢献は以下の3点である。すなわち、特異的なネットワーク構造を発見したこと、ネットワーク構造の組み替えに基づく配位子交換型のキャリアイオン拡散機構を見出したこと、またその時定数を決定したことである。超濃厚電解液は従来の溶液とは定性的にも振る舞いが異なるために、これらの定量的な解析には、新たな指標の導入が必要であった。シミュレーションの実施から結果の解析までの一連の枠組みで、ルーティン的に超濃厚電解液の性質を理解するスキームを構築したことは、本研究課題における重要な成果である。

国内では、学会・論文による自発的な発表に加えて、依頼講演および依頼原稿の寄稿に至った。また実験研究者らとの共同研究にも発展し、実験・理論の両面でのさらなる研究の進展に結びついた。国際的には、我々が導入した指標をより洗練させた指標の提案とそれに基づく解析なども実施されている[G. Åvall, P. Johansson, *J. Chem. Phys. ELECTRO* **2020**, 234104 (2020)]。超濃厚電解液における配位子交換反応とその時間領域における解析の重要性が国内外に認知されてきたことのあらわれと言えるだろう。

超濃厚電解液の特異的な振る舞いの検討は、基礎的観点からも、また実際の電解液開発に重点を置いた観点からも、今後より活発に展開されると期待される。一方で、超濃厚電解液に対するシミュレーションそのものに関しては、未だ我々が採用した DC-DFTB-MD 法に基づく大規模量子 MD シミュレーションの優位性は失われていない。これは、手法の理論的先進性に加えて、洗練されたプログラムとそれを実行する計算環境の存在が大きな要因である。この優位性を活かして、本研究課題において確立されたスキームを種々の電解液系に展開することで、電解液の最適設計につなげていきたい。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Zheng Qifeng, Miura Shota, Miyazaki Kasumi, Ko Seongjae, Watanabe Eriko, Okoshi Masaki, Chou Chien Pin, Nishimura Yoshifumi, Nakai Hiromi, Kamiya Takeshi, Honda Tsunetoshi, Akikusa Jun, Yamada Yuki, Yamada Atsuo	4. 巻 58
2. 論文標題 Sodium and Potassium Hydrate Melts Containing Asymmetric Imide Anions for High Voltage Aqueous Batteries	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 14202 ~ 14207
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.201908830	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 大越昌樹、周建斌、中井浩巳	4. 巻 87
2. 論文標題 7. 大規模量子分子動力学法によるNaイオン二次電池用超濃厚電解液の溶液構造とキャリアイオンダイナミクスの理論的解析	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Denki Kagaku	6. 最初と最後の頁 233 ~ 238
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.5796/denkikagaku.19-FE0024	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 K. Doi, Y. Yamada, M. Okoshi, J. Ono, C.-P. Chou, H. Nakai, A. Yamada	4. 巻 印刷中
2. 論文標題 Reversible Sodium Metal Electrodes: Is Fluorine an Essential Interphasial Component?	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 印刷中
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) <a href="https://doi.org/10.1002/anie.201901573">https://doi.org/10.1002/anie.201901573</a>	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計10件（うち招待講演 1件/うち国際学会 4件）

1. 発表者名 K. Doi, Y. Yamada, M. Okoshi, J. Ono, C.-P. Chou, H. Nakai, A. Yamada
2. 発表標題 Reversible Sodium Metal Electrodes: Is Fluorine an Essential Interphasial Component?
3. 学会等名 10th International Conference on Materials for Advanced Technologies (国際学会)
4. 発表年 2019年



1. 発表者名 M. Okoshi, H. Washizu, H. Nakai
2. 発表標題 Anion Dependences in Solution Structure and Ion Conduction Mechanism in Superconcentrated Electrolyte Solution for Na-ion Battery
3. 学会等名 9th Conference of the Asia-Pacific Association of Theoretical and Computational Chemists (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 K. Doi, Y. Yamada, M. Okoshi, J. Ono, C.-P. Chou, H. Nakai, A. Yamada
2. 発表標題 Reversible Sodium Metal Electrodes: Is Fluorine an Essential Interphasial Component?
3. 学会等名 Materials Research Meeting 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 大越昌樹
2. 発表標題 理論化学シミュレーションによる触媒と電池の元素戦略研究
3. 学会等名 第7回元素戦略に基づいた触媒設計シンポジウム (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 M. Okoshi, C.-P. Chou, H. Nakai
2. 発表標題 Theoretical Analysis on Solution Structure and Ion Conduction Mechanism in Superconcentrated Electrolyte Solution for Na-ion Battery
3. 学会等名 5th International Conference on Sodium Batteries (ICNaB-2018) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 大越昌樹、周建斌、中井浩巳
2. 発表標題 Naイオン二次電池用高濃度電解液におけるキャリアイオン拡散の理論的解析
3. 学会等名 第21回理論化学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 大越昌樹、周建斌、中井浩巳
2. 発表標題 高濃度電解液における溶液構造とキャリアイオン拡散機構の理論的解析
3. 学会等名 第5回電子状態理論シンポジウム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 大越昌樹、周建斌、中井浩巳
2. 発表標題 Naイオン二次電池用高濃度電解液における溶液構造とキャリアイオン拡散機構の理論的解析
3. 学会等名 第59回電池討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 土肥恭輔、山田裕貴、大越昌樹、小野純一、周建斌、中井浩巳、山田淳夫
2. 発表標題 ナトリウム金属の高効率析出溶解反応を可能にするフッ素フリー電解液
3. 学会等名 第59回電池討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 土肥恭輔、山田裕貴、大越昌樹、小野純一、周建斌、中井浩巳、山田淳夫
2. 発表標題 ナトリウム金属の高効率析出溶解反応を可能にするフッ素フリー電解液
3. 学会等名 電気化学会第86回大会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 大越昌樹	4. 発行年 2019年
2. 出版社 技術情報協会	5. 総ページ数 522
3. 書名 リチウムイオン電池の 分析、解析と評価技術 事例集 - 劣化、発熱、ガス、内部状態、反応メカニズム -	

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----