

科学研究費助成事業（基盤研究（S））公表用資料 〔令和4（2022）年度 中間評価用〕

令和4年3月31日現在

研究期間：2020年度～2024年度
課題番号：20H05673
研究課題名：孤立分子・孤立軌道の特異性に基づく蓄電材料機能の革新

研究代表者氏名（ローマ字）：山田 淳夫（YAMADA Atsuo）
所属研究機関・部局・職：東京大学・大学院工学系研究科・教授
研究者番号：30359690

研究の概要：

同一分子間相互作用や軌道間相互作用から解放された分子や電子軌道を、一般的かつ合理的な合成手法を用いて液体中・固体中に高密度に導入し、これらが秘める未知の電気化学超機能を有機電解液、アクア電解液、固体電極材料、及び固液界面において抽出し最大化する。機能限界を徹底的に追い込むことで高エネルギー密度、高出力、長寿命な次世代蓄電池の開発を強力に加速する。

研究分野：蓄電デバイス関連化学

キーワード：孤立軌道、孤立分子、電気化学機能、蓄電池

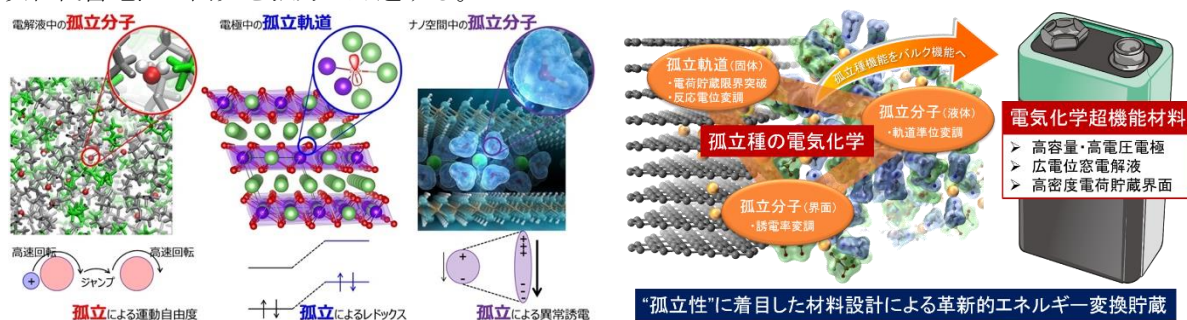
1. 研究開始当初の背景

人類が目指すべき低炭素社会、エネルギー自給自足社会に向けて、再生可能エネルギーの分散利用とその制御技術の重要性が顕在化している。本質的に制御不能な再生可能一次エネルギーを電力に変換した上で、需給バランスを最適化し有効利用するために蓄電機能は不可欠である。将来的に建物や住宅レベルでのエネルギー自給自足が確立される際には、蓄電池が移動体用電源としてのみならず、電力需給システムの中核を担う社会インフラとしても広く浸透していくことになる。

2. 研究の目的

2015-2019年度実施の特別推進研究において見いだされた新基軸に則り、既に高度に体系化された固体・液体における「凝集系化学」に対し「孤立化学」とも捉えられる異なる視点に立脚することにより、導入された孤立分子・孤立軌道が秘める未知の電気化学超機能を抽出し最大化する。

上記方法論を、社会的要請の強いエネルギー貯蔵変換に関わる有機電解液、アクア電解液、固体電極材料、及び固液界面に適用し、機能限界を徹底的に追い込むことで高エネルギー密度、高出力、長寿命な次世代蓄電池の開発を強力に加速する。



固体・液体凝集系に高密度に導入可能な孤立分子や孤立軌道の概念図と、新材料・デバイス開発への展開

3. 研究の方法

イオン性の強い酸素酸イオンで構成される固体格子中で遷移金属 d 軌道を孤立させた電極材料、イオン性の強いカチオンを軸性配位させることで特定方位の配位子 p 軌道を孤立させた電極材料など、固体内孤立反応が介在することで、既存材料では実現しえない超機能（高電圧駆動、高密度蓄電、長期安定性、など）を実現する。溶液系については、溶媒分子－電解質カチオン－電解質アニオン間の相互作用を大幅に変調し、分子間相互作用から解放された孤立溶媒・アニオン配位分子を高密度に含む電解液を合成し、既存材料の延長線上にない「非連続」な超機能（耐高電圧、高伝導、安全、など）を提示する。

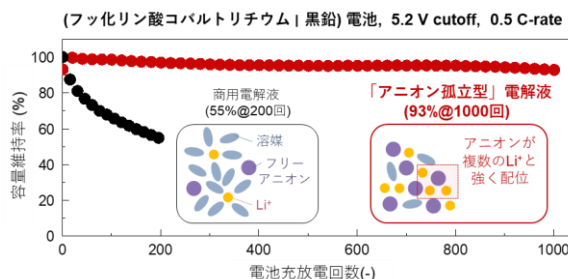
これらに対し、適宜マルチスケール計算解析・分光電子状態解析を融合し、リアルタイムに現象理解・原理説明につなげる。本質の多角的俯瞰による上位概念から普遍的方向性を導出し、材料開発・デバイス開発に還元する。

4. これまでの成果

ルイス酸であるリチウムイオンへの溶媒分子孤立配位は、電子供与を通じての溶媒の HOMO レベルのダウンシフト、ひいては電気化学的酸化安定性を付与することは普遍的傾向である。この普遍則を無力化する障害因子としての炭素導電助剤へのアニオン挿入を抑制するために、カチオン交換性の被膜生成能力のあるスルホラン溶媒を適用することにより、独自設計した 5.2 上限電圧セルにおいて 1000 サイクル以上の安定な充放電反応を実現した(S. Ko et al., A. Yamada, *Joule*, 2021, 5 (4), 998-1009)。超 5 V 動作電池は全世界で 3 件の報告があるのみで、安定な充放電に成功したのは本研究が初めてである。

独自合成した不燃性のリン酸エステル溶媒 (TFEP (Q. Zheng et al., A. Yamada, *Nat. Energy*, 2020, 291-298)) に対し適切な弱配位性溶媒分子を共存させることで、アニオン分子の孤立性配位を促進し、高弾性かつ堅牢な界面保護被膜の形成させるで、シリコン系負極を用いたフルセルの長期安定動作を達成した(Q. Zheng et al., A. Yamada, *ACS Energy Lett.*, 2021, 1811-1820)。

固体電極中の酸化物イオンに意図的に導入された孤立 2p 軌道へのホール導入時に生ずる化学状態変化について、(1) 導入時の MLCT によるラジカル安定化機構、(2) O-O 結合形成による電位低下現象との競合で説明できることを解明し、長年の論争の対象となっていた複雑な現象を明確に整理した。反応可逆性の確保には (1) の寄与を最大化し、(2) への逐次相転移を極力抑制するという、今後の材料開発に対する明確な方向性が提示された A. Tsuchimoto, et al., M. Okubo, & A. Yamada, *Nature Commun.* 2021, 12, 631.)。



5. 今後の計画

上述のように、高電圧安定動作の障害要因は電解液自身の酸化分解以外である場合が多く、これらの課題化・体系化と抑制施策の探索が必要である。今回同定した炭素材料へのアニオン挿入についてもこれまで体系研究は行われておらず、電位計算によるアニオン種のスクリーニング、ESM-RISM 計算による孤立アニオン配位化の効果、脱溶媒和(脱カチオン)障壁の定量的評価等を通じて、電解質塩選択の指針を提示する。集電体金属の腐食反応についても、同様のアプローチにより完全抑制への方向性を明確化する。

高容量負極への可逆性付与を指向する電解液設計については、アニオンの配位状態に強く依存する反応電位を制御パラメータに加えることで、熱力学的因子を取り入れたより緻密な最適化検討を行う。

固体内孤立 2p 軌道による非分極性酸素レドックス反応が分極性 O-O 結合形成と速度論的に競合することが明らかになったことから、その反応速度の定量解析が実用材料開発には重要である。そのためには、競合する化学反応 (O-O 結合形成) を電気化学反応に織り込んだ新たな電極反応理論 (酸素レドックス square scheme) を構築する必要がある。得られた理論式の実証、すなわち実験データを用いた定量的な解析を行うことで、様々な電極材料の酸素レドックス反応を副反応の速度定数という新たな指標で比較することが可能になる。

6. これまでの発表論文等 (受賞等も含む)

1. Oxygen Redox Versus Oxygen Evolution in Aqueous Electrolytes: Critical Influence of Transition Metals, Hirohito Umeno, Kosuke Kawai, Daisuke Asakura, Masashi Okubo, Atsuo Yamada, *Adv. Sci.*, 査読有, 2104907, 2022.
2. Rational Electrolyte Design to Form Inorganic-Polymeric Interphase on Silicon-Based Anodes, Shaoxiong Yang, Yuping Zhang, Zhongliang Li, Norio Takenaka, Yan Liu, Hanqin Zou, Wenting Chen, Mingcong Du, Xu-Jia Hong, Rui Shang, Eiichi Nakamura, Yue-Peng Cai, Ya-Qian Lan, Qifeng Zheng, Yuki Yamada, Atsuo Yamada, *ACS Energy Lett.*, 査読有, 6(5), 1811-1820, 2021.
3. An overlooked issue for high-voltage Li-ion batteries: Suppressing the intercalation of anions into conductive carbon, Seongjae Ko, Yuki Yamada, Atsuo Yamada, *Joule*, 査読有, 5(4), 998-1009, 2021.
4. Designing positive electrodes with high energy density for lithium-ion batteries, Masashi Okubo, Seongjae Ko, Debasmita Dwibedia, Atsuo Yamada, *J. Mater. Chem.* 査読有, A, 9, 7407-7421, 2021. Invited Review
5. Nonpolarizing oxygen-redox capacity without O-O dimerization in $\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{O}_7$, Akihisa Tsuchimoto, Xiang-Mei Shi, Kosuke Kawai, Benoit Mortemard de Boisse, Jun Kikkawa, Daisuke Asakura, Masashi Okubo, Atsuo Yamada, *Nature Comm.*, 査読有, 12, 631, 2021.

7. ホームページ等

<http://www.yamada-lab.t.u-tokyo.ac.jp>