

二次電池におけるキャリアイオンの脱溶媒和に関する理論的研究
(早大先進理工¹, 東大院工², 京大 ESICB³, 早大理工研⁴, JST-CREST⁵)

○大越昌樹¹, 山田裕貴^{2,3}, 山田淳夫^{2,3}, 中井浩巳^{1,3-5}

Theoretical Study on De-Solvation Properties of
Career-Ions in Secondary Batteries

(Grad. Sch. of Adv. Sci. and Eng., Waseda Univ.¹, Grad. Sch. of Eng., Univ. of Tokyo²,
ESICB, Kyoto Univ.³, Res. Inst. for Sci. and Eng., Waseda Univ.⁴, JST-CREST⁵)

○Masaki Okoshi¹, Yuki Yamada^{2,3}, Atsuo Yamada^{2,3}, Hiromi Nakai^{1,3-5}

【緒言】Li イオン二次電池(LIB)は携帯型デバイスの電源として広く使われている。最近では、電気自動車やスマートグリッドなどのシステムにおける活用も注目を集めている。このような大規模なシステムのための LIB には、高エネルギー密度だけでなく、高パワー密度も要求される。すなわち、急速な充放電反応が必要である。

LIB の電池反応における律速段階は、溶液から極板への Li イオンの挿入であり、実験により得られる反応の活性化エネルギーと密度汎関数理論(DFT)計算により得られる溶媒和エネルギーには良い相関があることが知られている^{1,2}。しかしながら、広汎な溶媒に対する溶媒和エネルギーの系統的な調査は報告されていない。また、最近では LIB の代替として Na イオン二次電池や Mg イオン二次電池も注目されており、Na イオンや Mg イオンに関する考察も必要である。

本研究では、DFT 計算を用いて Li, Na, Mg の各イオンの 27 種類の有機溶媒に対する溶媒和エネルギーを算出し、エネルギー分割法によって解析した。また、溶媒の主基・双極子モーメント・静電ポテンシャル(ESP)・化学的硬度に対する依存性を検討し、静電ポテンシャル及び化学的硬度が溶媒和エネルギーと良い相関を示すことを見出した。

【計算方法】溶媒として、環状 carbonate 5 種、直鎖 carbonate 2 種、環状 ether 3 種、sulfolane 誘導体 2 種、直鎖 nitrile 5 種、amide 4 種、直鎖 nitro 2 種と、 γ -valero lactone (GVL)、ethylene sulfite (ES)、DMSO、trimethyl phosphate (TMP)の合計 27 種を検討した。キャリアイオンとして、Li⁺, Na⁺, Mg²⁺を検討し、合計 81 種類の溶媒和構造を B3LYP/cc-pVDZ レベルで最適化した。溶媒和エネルギーは、次式に従って定義した。

$$\Delta E = E[\text{Li}^+] + E[\text{solvent}] - E[\text{complex}] \quad (1)$$

$E[\text{Li}^+]$, $E[\text{solvent}]$, $E[\text{complex}]$ はそれぞれ、孤立した Li イオン及び溶媒と、溶媒和構造における零点補正されたエネルギーである。ここで、電子エネルギーは B3LYP/aug-cc-pVTZ レベルで計算した。

また、溶媒-イオンの相互作用エネルギーを局所分子軌道エネルギー分割(LMO-EDA)法³を用いて解析した。溶媒和構造において、金属カチオンと溶媒分子をそれぞれモノマーと定義し、モノマー間相互作用エネルギーを次式のように、静電相互作用、交換、反発、分極、分散の寄与に分割した。

$$E_{\text{int.}} = E_{\text{ES}} + E_{\text{X}} + E_{\text{rep.}} + E_{\text{pol.}} + E_{\text{disp.}} \quad (2)$$

ESP は、各溶媒分子について電子密度が $0.04 \leq \rho \leq 0.05$ であるような点において、最も卑な値を採用した。化学的硬度は次式に従って、各溶媒の中性での安定構造に対して算出した。ここで、中性での電子数を N とした。

$$\eta = (E(N+1) + E(N-1) - 2E(N)) / 2 \quad (3)$$

【結果と考察】図1にPC分子の(a)等電子密度($\rho = 0.05$)面上のESPと、(b) Li との溶媒和構造を示す。ESPが最も卑なカルボニル基の酸素原子でLiと結合することがわかった。同様の結果は、他の全ての溶媒・イオンの組み合わせについて得られた。

図2にLiイオンにおける活性化エネルギーの実験値^{1,2}と本検討で算出した溶媒和エネルギーの計算値を示す。絶対値は大きく異なるが、傾きが1.15、決定係数が0.97と非常に良い相関が得られた。

図3にLiイオンの溶媒和エネルギーに対するNaイオン及びMgイオンの溶媒和エネルギーの相関を示す。Liイオン(破線)と比較して、Naイオンではルイス酸性が弱いために、溶媒和エネルギーは40–70 kJ/mol小さい。一方で、Mgイオンではジカチオンに起因して340–560 kJ/mol大きい。また、Mgイオンでは決定係数がNaの0.96に対し0.83に低下した。これは一部の溶媒で構造ゆがみを伴う2配位構造をとったためである。

図4にLMO-EDAによるLiイオンの溶媒和構造における相互作用エネルギーの分割結果を示す。横軸は溶媒和エネルギーである。交換相互作用と反発項は和をとり、交換反発項として示す。静電相互作用と分極相互作用が溶媒和エネルギーと線形の相関を示した。さらに、溶媒和エネルギーの大小は、溶媒の主基によって概ね理解できることがわかった。平均値では nitro < ether < ES < nitrile < 直鎖 carbonate < 環状 carbonate < GVL < sulfolane < amide < DMSO < TMP < di-nitrile の順となった。個々の溶媒では順序の入れ替わりも見られた。

さらに、環状 carbonate 5種について、化学的指標に基づく詳細な検討を行った。表1に、これらの分子の溶媒和エネルギーと、ESP及び化学的硬度、双極子モーメントとの相関を示す。vinylene carbonate (VC)で分子内の二重結合による化学的硬度の過大評価が見られたが、いずれも良い相関を示した。本知見は、溶媒の物性のみから溶媒和エネルギーを予測できることを示唆している。当日は他の溶媒種の詳細な解析についても報告する。

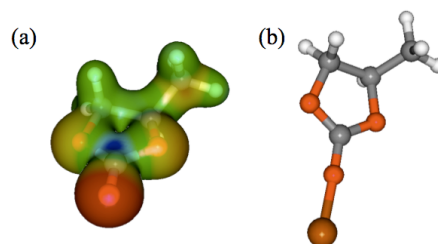


Fig. 1 (a) ESP and (b) solvating structure of PC.

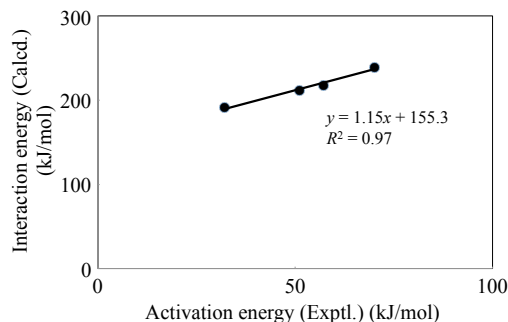


Fig. 2 Correlation between activation energy and solvation energy.

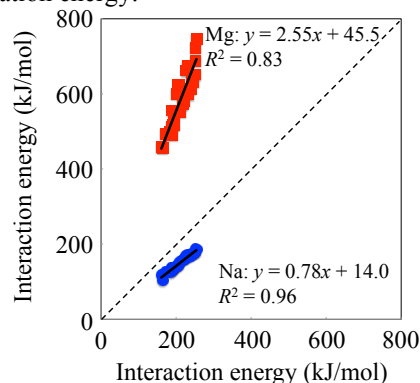


Fig. 3 Correlation between interaction energies of Li, Na, and Mg ions.

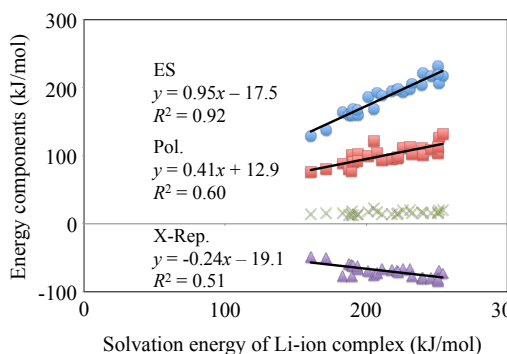


Fig. 4 Correlation between solvation energy and energy components.

Table 1. Correlation between properties of solvents and solvation energies.

		Li	Na	Mg
ESP (kJ/mol)	Gradient	0.68	0.55	0.93
	Intercept	145.85	98.47	418.54
	R^2	0.96	0.96	0.93
Chemical hardness w/o VC (eV)	Gradient	-67.68	-55.02	-141.64
	Intercept	591.18	460.70	1352.20
	R^2	0.99	0.99	1.00
Dipole moment (Debye)	Gradient	28.75	23.49	61.84
	Intercept	57.33	26.06	225.45
	R^2	0.91	0.91	0.92

[1] T. Abe, F. Sagane, M. Ohtsuka, Y. Iriyama, and Z. Ogumi, *J. Electrochem. Soc.* **152**, A2151 (2005).

[2] Y. Yamada, F. Sagane, Y. Iriyama, T. Abe, and Z. Ogumi, *J. Phys. Chem. C* **113**, 14528 (2009).

[3] P. Su and H. Li, *J. Chem. Phys.* **131**, 014102 (2009).