

計算化学による有機電解液の特性予測

(太陽誘電株式会社,¹ 早大先進理工,² 早大理工研,³ 京大 ESICB,⁴ JST-CREST⁵)○渥美照夫,¹ 續木武男,¹ 岩崎誉志紀,¹ 石田克英,¹ 大越昌樹,² 海寶丈彰,² 中井浩巳^{2,3,4,5}

Predictions of the properties of organic electrolytes solution using computational chemistry
(TAIYO YUDEN CO., LTD.,¹ Advanced Science and Engineering, Waseda Univ.,² RISE, Waseda Univ.,³ ESICB,
Kyoto Univ.,⁴ CREST, JST Agency⁵)

○Teruo Atsumi,¹ Takeo Tsuzuki,¹ Yoshiki Iwazaki,¹ Katsuei Ishida,¹ Masaki Okoshi,² Takeaki Kaiho,² Hiromi Nakai^{2,3,4,5}

【緒言】

リチウムイオン電池や電気二重層キャパシタといった電子デバイスに用いられる有機電解液には、高い機能性と安定性を併せ持つことが求められる。具体的には、電子デバイスの低抵抗化のために低粘度であり、高容量化のために高誘電率で溶質を溶かしやすく、さらに水や電気に対して安定、すなわち加水分解、電気分解しにくいという特性が必要となる。こういった条件を満たす有機分子を計算化学により予測し、合成・実験前に候補スクリーニングが出来れば、大幅に開発効率を向上することが可能になる。

本研究は、古典分子動力学シミュレーション(古典 MD)および量子化学計算により、有機溶媒の密度・粘度・誘電率・耐加水分解性・耐電気分解性を予測することを目的とした。

【計算結果】

電子デバイスでよく用いられている図 1 に示す有機分子を計算対象とし、各物性値を求めた。

1. 密度・粘度

古典 MD により密度 ρ および粘度 $[\eta]$ を求めた。プログラムは Gromacs 4.5.5 を、ポテンシャルは GAFF[2]を用い、NPT アンサンブル($T=300\text{K}$)の条件でシミュレーションを実行した。得られた計算結果と実験値を表 1 に示す。

これから実験値に対して密度、粘度が、それぞれ 1.5~6%, 1~12%の誤差で求められることが分かった。

2. 誘電率

次に、溶媒の比誘電率 ϵ を、Onsagar の式(1)により求めることを試みた。

$$\frac{(\epsilon - n^2)(2\epsilon + n^2)M}{\epsilon(n^2 + 2)^2 \rho} = \frac{N_A \mu^2}{9\epsilon_0 k_B T} \quad (1)$$

[μ : 双極子モーメント, n : 屈折率, M : 分子量]

ρ は古典 MD の結果(表 1)を用い、 T は 300K とした。 μ は、真空中の 1 分子の量子化学計算

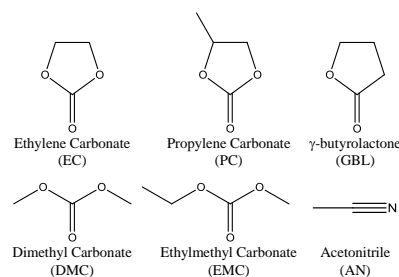


Figure 1. Structures of organic solution.

Table 1. Density ρ (g/L) and viscosity (cP).

	Density		Viscosity	
	calc.	expl.	calc.	expl.
EC	1301	1320	2.09	1.9
PC	1180	1200	2.69	2.5
GBL	1063	1129	1.37	1.5
DMC	1042	1070	0.61	0.6
EMC	980	1010	0.72	0.7
AN	742	786	0.39	0.35

(Gaussian 09, B3LYP/aug-cc-pVTZ)より求めた。 n は、同様の量子化学計算で求めた分極率 α を Lorentz-Lorenz の式(2)に代入し決定した。

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{\rho} = \frac{N_A \alpha}{3\epsilon_0} \quad (2)$$

表 2 に ϵ の計算結果と実験値を示す。EC は計算により過小に見積もられているが、これは分子配向による影響を取り込めていないためだと思われる。EC 以外の溶媒については、実験値を概ね再現することができた。

Table 2. Dielectric constant ϵ .

	calc.	expl.
EC	73.0	90
PC	60.9	65
GBL	45.9	42
DMC	2.1	2.8
EMC	2.3	2.9
AN	43.2	37.5

3. 耐加水分解性・耐電気分解性

分解性を予測するために、電気分解、加水分解の反応経路を構築し、そのエネルギーを量子化学計算(Gaussian 09, B3LYP/aug-cc-pVTZ, 溶媒効果は Polarizable Continuum Model 法により考慮)により求めた。例として、PC の電気分解と加水分解のエネルギーダイアグラムをそれぞれ図 2, 3 に示す。

電気分解は、PC が炭素電極から電子を受け取る過程を初期反応とし、炭素電極の化学ポテンシャルを 115.3kcal/mol(=5eV)、電極への印加電圧を 0, -1.5, -3V とした。いずれの電圧条件でも、初期の電子授受が障壁となり、その後は CO₂ 発生まで分解が進行する。また、印加電圧が低いほど障壁の高さも低くなり、分解は促進される。

加水分解は、水の電離で生じる H⁺, OH⁻との反応で進行し CO₂ が発生する経路を構築した。また、水の初期状態を H₂O, H₂O+H⁺, H₂O+OH⁻の 3 種類とし、それぞれ、中性条件(N), 酸性条件(A), 塩基性条件(B)に対応するとした。反応経路は、中性条件と酸性条件は同じだが、塩基性条件では別の経路が有利と見積もられた。また、中性条件、酸性条件、塩基性条件の順に、経路のエネルギーが安定化しており、PC の加水分解は、酸・塩基共に促進するが、その効果は塩基の方が強いと予想された。

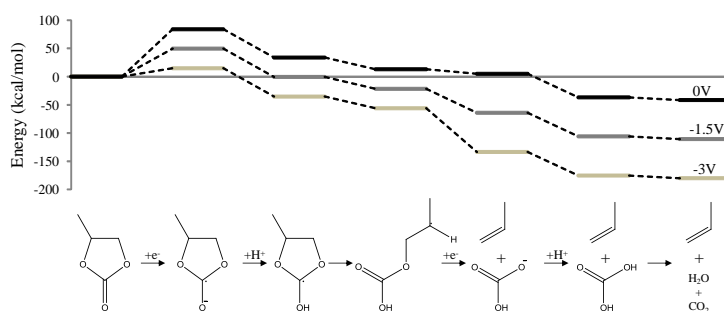


Figure 2. Energy diagrams of electrolysis reaction of PC with applied voltage of 0, -1.5, and -3V.

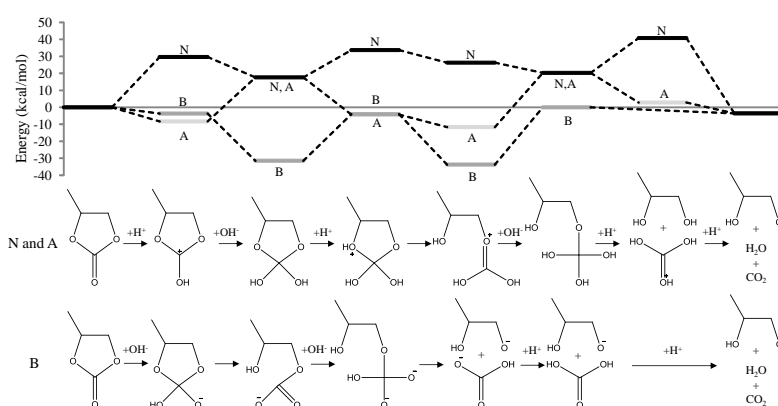


Figure 3. Energy diagrams of hydrolysis reaction of PC in neutral (N), acid (A), and basic (B) condition.

発表当日は、他溶媒について分解性の検討を行い比較した結果を示す。

[1] Palmer, Phys. Rev. E 49 (1994) pp 359-366. [2] Wang, J., Wolf, R. M., Caldwell, J. W., Kollman, P. A. and Case, D. A., J. Comput. Chem., Vol. 25, 1157 (2004).