

戦略的国際共同研究プログラム(SICORP)

日本－中国共同研究

終了報告書 概要

1. 研究課題名：「金属複合ナノ材料の界面構造制御によるアルカリ金属イオン二次電池の負極材料の研究開発」
2. 研究期間：令和元年4月～令和4年3月
3. 主な参加研究者名：

日本側チーム

	氏名	役職	所属	研究分担
研究代表者	叶深	教授	東北大学大学院理学研究科化学専攻	研究総括・SFG結果解析
主たる共同研究者	森田明弘	教授	東北大学大学院理学研究科化学専攻	界面SFGスペクトルの理論的設計
研究参加者	井上賢一	助教	東北大学大学院理学研究科化学専攻	SFG等によるSEI膜計測評価
研究参加者	王琳	助教	東北大学大学院理学研究科化学専攻	SFGスペクトルの計算実施
研究参加者	葛愛民	助教	東北大学大学院理学研究科化学専攻	SFG等によるSEI膜計測評価
研究期間中の全参加研究者数			5名	

相手側チーム

	氏名	役職	所属	研究分担
研究代表者	王立民	教授	中国科学院長春応用化学研究所	研究総括・Sn/Sb材料合成と性能評価
主たる共同研究者	劉万強	教授	長春理工大学・材料科学と工程学院	Cu-Sn/Sb材料合成と性能評価
主たる共同研究者	常立民	教授	吉林師範大学・化学学院	電池実装と電気化学的評価
研究期間中の全参加研究者数			3名	

4. 国際共同研究の概要

本研究において、日本と中国の研究チームは表面化学・電気化学・計算化学・材料化学等の異分野共同研究を通じて、アルカリ金属イオン二次電池の負極材料の界面構造の学理構築と新規物質の開拓を研究目的とした。日本チーム（東北大学）はアルカリ金属イオン二次電池の負極材料の界面構造の評価を行い、電池作動に欠かせない固体電解質界面(SEI)膜の界面構造と形成機構の解明を通じて安定な SEI 膜の構築を目指し研究してきた。高感度な界面分光測定などにより SEI 膜の界面構造を評価し、電池の充放電に伴う膜の安定性に影響を及ぼす因子を調べ、膜の構造安定性の向上の可能性も検討した。また、電子状態理論と分子動力学シミュレーションを行い、界面分光測定結果を非経験的に解析し、電極溶液界面の構造情報を正確に引き出した。実験化学と理論化学の融合により、SEI 膜の形成機構や構造安定性について分子レベルでの解明を試みた。これらの情報を材料創製の現場（中国チーム・長春応用化学研究所）にフィードバックさせ、新規材料合成の方法改良に適用し、アルカリ金属イオン二次電池の新規負極材料のクーロン効率と容量減衰を改善し、材料の実用化を目指してきた。

5. 国際共同研究の成果

5-1 国際共同研究の学術成果および実施内容

本研究はアルカリ金属イオン二次電池の負極の表面に形成される SEI 膜の構造について和周波発生(SFG)分光法等により調べ、SEI 膜の界面構造やその安定性に影響する因子を分子レベルで解明することを目的とした。界面敏感な非線形振動分光法である SFG 分光法を、リチウムイオンおよびナトリウムイオン二次電池の充放電に伴い、グラフェンなど炭素ナノ材料の負極界面構造の観測に初めて成功した。雰囲気にある微量酸素の存在により SEI 膜の形成機構や構造・安定性に大きな影響を及ぼしたことを初めて明らかにした。また、SFG 分光の理論解析を二次電池の電極 - 電解質界面系に応用するように実装を拡張し、分子動力学シミュレーションの計算スキームを固液界面に適用し、実験で観測された結果を定量的に説明することができた。これらの情報を共同研究の中国側にフィードバックし、材料創製の方法設計と改良に適用し、新規負極材料の開発に貢献した。

5-2 国際共同研究による相乗効果

本研究で日本側と中国側の研究拠点の各々の強みを生かし、共同研究による相乗効果は大きいと考えていた。しかしながら、未曾有の新型コロナウイルスの感染拡大により、予定されていた対面研究打合わせ、実験試料の提供や人的交流等が物理的に実現できなく、当初期待していた国際共同研究の相乗り効果は達成されなかった。困難な状況下で、オンライン会議などの新しい交流手法を活用し、できるだけ相手の専門的な助言とコメントを聞き、実験における問題点を何回も克服したことも事実である。さらに、国内の二グループ（叶，森田）の共同研究が新型コロナウイルスの感染拡大に影響を受けず、国内の共同研究が強力に継続され、実験と理論の両面により電極溶液界面の構造解析に大きく貢献できた。

5-3 国際共同研究成果の波及効果と今後の展望

本研究はアルカリ金属イオン二次電池の機能性発現に極めて重要である SEI 膜の界面構造やその安定性に影響する因子を調べてきた。界面敏感な非線形振動分光法である SFG 分光法を、充放電に伴うグラフェンなどの炭素ナノ材料の負極の界面構造の観測について世界で初めて成功した。特に雰囲気にある微量の酸素の存在により、形成された SEI 膜の組成、構造および安定性に大きく影響を与えたことを見出した。このような現象は、 Li^+ と Na^+ 二次電池の負極にも観測され、近く発表の見通しである。これから反応機構の解明は勿論のこと、応用面への波及効果も期待できるものと考えている。

Strategic International Collaborative Research Program (SICORP)
Japan – China Joint Research Program
Executive Summary of Final Report

1. Project title : 「Development of Anode Materials of Alkali Ion Battery by Structure Control on the Interface of the Metal -Composite Nanomaterials」
2. Research period : April 2019 ~ March 2022
3. Main participants :

Japan-side

	Name	Title	Affiliation	Role in the research project
PI	YE Shen	Professor	Department of Chemistry, Tohoku University	Project Manage and SFG Spectral Analysis
Co-PI	MORITA Akihiro	Professor	Department of Chemistry, Tohoku University	Theoretical Analysis of Interfacial SFG Spectra
Collaborator	INOUE Kenichi	Assistant Professor	Department of Chemistry, Tohoku University	SEI characterization by SFG and other methods
Collaborator	WANG Lin	Assistant Professor	Department of Chemistry, Tohoku University	Theoretical Analysis of Interfacial SFG Spectra
Collaborator	GE Aimin	Assistant Professor	Department of Chemistry, Tohoku University	SEI characterization by SFG and other methods
Total number of participants throughout the research period:				5

Partner-side

	Name	Title	Affiliation	Role in the research project
PI	WANG Limin	Professor	Changchun Institute of Applied Chemistry	Project Manage and New Materials Synthesis
Co-PI	LIU Wanqiang	Professor	School of Materials Science and Engineering,	New Materials Synthesis and

			Changchun University of Science and Technology	Evaluations
Co-PI	CHANG Liming	Professor	School of Chemistry, Jilin Normal University	Battery Assembly and Evaluations
Total number of participants throughout the research period:				3

4. Summary of the international joint research

In this study, research teams in Japan and China aimed to establish the experimental and theoretical fundamentals of the interface structure of the anode material of alkali metal ion secondary batteries and to develop new materials through joint research in different fields such as surface chemistry, electrochemistry, computational chemistry, and material chemistry. To construct a solid electrolyte interface (SEI) film on the anode electrode surface, which is indispensable for the battery operation, the Japanese team (Tohoku University) aimed to elucidate its interfacial structure and formation mechanism. By using highly surface-sensitive interfacial spectroscopic measurement, we evaluated the interfacial structure of the SEI film and the factors that affect the film stability during battery charging and discharging to improve its structural stability. In addition, we performed electronic state theory and molecular dynamics simulation, analyzed the interface spectroscopic measurement results non-empirically, and accurately extracted the structural information of the interface of the electrode solution. By fusing experimental chemistry and theoretical chemistry, we attempted to elucidate the formation mechanism and structural stability of SEI films at the molecular level. This information is fed back to the material creation team (Changchun Institute of Applied Chemistry) and applied to improve the method of new material synthesis to improve the Coulomb efficiency and capacity attenuation of the new anode material of alkali metal ion secondary batteries.

5. Outcomes of the international joint research

5-1 Scientific outputs and implemented activities of the joint research

In this study, the Japanese team (Tohoku University) aimed to elucidate the interfacial structure and stability of the SEI film formed on the surface of the anode electrode of the alkali metal ion secondary battery. For the first time, we observed the interface structure of the anode electrode of carbon nanomaterials such as graphene with the charging and discharging of lithium-ion and sodium-ion secondary batteries by interface-sensitive nonlinear vibrational technique sum-frequency generation (SFG) spectroscopy. It was clarified that the presence of trace oxygen in the atmosphere greatly affected the formation mechanism, structure, and stability of the SEI film for the first time. In addition, the implementation was expanded to apply the theoretical analysis of SFG spectroscopy to the electrode-electrolyte interface system of secondary batteries.

The molecular dynamics simulation calculation scheme was used for the solid-liquid interface, and the results observed in the experiment were quantified. This information was fed back to the Chinese side of the joint research, applied to the design and improvement of the material creation method, and contributed to developing new anode materials.

5-2 Synergistic effects of the joint research

In this research, we considered that the synergistic effect of the joint research was significant by combining the research strengths of the Japanese and Chinese teams. However, due to the unprecedented spread of COVID-19, the planned face-to-face research meetings, provision of experimental samples, exchanges of research students, etc., could not be physically realized, and the synergistic effect of international joint research expected was not fully achieved. Under the difficult situations, we used new information exchange methods such as online meetings, exchanged research information, and overcame several serious problems during the study. Furthermore, the collaboration research of two groups in Japan (Ye and Morita) kept working well during the project.

5-3 Scientific, industrial or societal impacts/effects of the outputs

In this study, we have investigated the interfacial structure of the SEI film, which is extremely important for the functional expression of alkali metal ion secondary batteries, and the factors that affect its stability. For the first time, we observed the interface structure of the anode electrode of carbon nanomaterials such as graphene during charge and discharge by interface-sensitive nonlinear vibration spectroscopy SFG spectroscopy. In particular, it was found that a small amount of oxygen in the atmosphere greatly affected the composition, structure, and stability of the formed SEI film. The phenomenon was observed on the anode electrode surfaces of both Li-ion and Na-ion secondary batteries and has not yet been found in the literature. We hope this finding will be helpful in the SEI formation of the commercial alkali ion secondary batteries in industries.

国際共同研究における主要な研究成果リスト

1. 論文発表等

*原著論文 (相手側研究チームとの共著論文) 発表件数: 計 0 件

・査読有り: 発表件数: 計 0 件

該当なし

・査読無し: 発表件数: 計 0 件

該当なし

*原著論文 (相手側研究チームを含まない日本側研究チームの論文): 発表件数: 計 29 件

・査読有り: 発表件数: 計 29 件

1. Why the Photochemical Reaction of Phenol Becomes Ultrafast at the Air-Water Interface: the Effect of Surface Hydration, Tatsuya Ishiyama, Tahei Tahara, and Akihiro Morita, *J. Am. Chem. Soc.*, 144(14), 6321-6325 (2022). (see cover art of Issue 14). DOI: 10.1021/jacs.1c13336
2. Correction to 'Dispersion of Complex Refractive Indices for Intense Vibrational Bands. I Quantitative Spectra', Ryo Murata, Ken-Ichi Inoue, Lin Wang, Shen Ye, and Akihiro Morita, *J. Phys. Chem. B*, 126(10), 2142 (2022). DOI: 10.1093/pcp/pcac018
3. Correction to 'Dispersion of Complex Refractive Indices for Intense Vibrational Bands. II Implication to Sum Frequency Generation Spectroscopy', Lin Wang, Ryo Murata, Ken-Ichi Inoue, Shen Ye, and Akihiro Morita, *J. Phys. Chem. B*, 126(10), 2143 (2022). DOI: 10.1021/acs.jpcc.2c01314
4. Unraveling the Unstable Nature of Tetraglyme-Based Electrolytes toward Superoxide and the Inhibitory Effect of Lithium Ions by Using In Situ Vibrational Spectroscopies, Aimin Ge, Ryuuta Nagai, Chengyang Xu, Koki Kannari, Baoxu Peng, Ken-ichi Inoue, Akihiro Morita, Shen Ye, *J. Phys. Chem. C*, 126(6), 2980-2989 (2021). DOI: 10.1021/acs.jpcc.1c10753
5. Exploration of Gas-Liquid Interfaces for Liquid Water and Methanol Using Extreme Ultraviolet Laser Photoemission Spectroscopy, Yoichi Yamamoto, Tatsuya Ishiyama, Akihiro Morita, and Toshinori Suzuki, *J. Phys. Chem. B*, 125(37), 10514-10526.
6. Dispersion of Complex Refractive Indices for Intense Vibrational Bands. II. Implication to Sum Frequency Generation Spectroscopy, Lin Wang, Ryo Murata, Ken-ichi Inoue, Shen Ye, and Akihiro Morita, *J. Phys. Chem. B*, 125(34), 9804-9810 (2021). DOI: 10.1021/acs.jpcc.1c06190
7. Dispersion of Complex Refractive Indices for Intense Vibrational Bands. I. Quantitative Spectra, Ryo Murata, Ken-ichi Inoue, Lin Wang, Shen Ye, and Akihiro Morita, *J. Phys. Chem. B*, 125(34), 9794-9803 (2021). DOI: 10.1021/acs.jpcc.1c06189
8. Effect of head group on low-level ozone oxidation of unsaturated phospholipids on the water surface, Ken-ichi Inoue, Kana Fujimoto, Chunji Takada, Aimin Ge, Shen Ye, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 94(2), 486-489 (2021). DOI: 10.1246/bcsj.20200250

9. Reply to 'Comment on "'Bi-layering at ionic liquid surfaces: a sum-frequency generation vibrational spectroscopy and molecular dynamics simulation-based study', by M. Deutsch, O. M. Magnussen, J. Haddad, D. Pontoni, B. M. Murphy and B. M. Ocko, Takashi Iwahashi, Tatsuya Ishiyama, Yasunari Sakai, Akihiro Morita, Doseok Kim, and Yukio Ouchi, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 23(8), 5028-5030 (2021). DOI: 10.1063/5.0026341
10. Probing the electrode–solution interfaces in rechargeable batteries by sum-frequency generation spectroscopy, Aimin Ge, Ken-ichi Inoue, Shen Ye, J. Chem. Phys., 153(17), 170902-16pages (2020). DOI: 10.1063/5.0026283
11. Development of Quadrupole Susceptibility Automatic Calculator in Sum Frequency Generation Spectroscopy and Application to Methyl C-H Vibrations, Wataru Mori, Lin Wang, Yamato Sato, Akihiro Morita, *J. Chem. Phys.*, 153, 174705 (14 pages) (2020). DOI: 10.1063/5.0026341
12. Comment on 'Toward Unraveling the Puzzle of Sum Frequency Generation Spectra at Interface of Aqueous Methanol Solution: Effects of Concentration-Dependent Hyperpolarizability', Tatsuya Ishiyama, Shinya Takagi, Tomonori Hirano, Lin Wang, Akihiro Morita, *J. Phys. Chem. C*, 124(45), 25160-25162 (2020). DOI: 10.1021/acs.jpcc.0c06234
13. Quadrupole Contribution of C=O Vibrational Band in Sum Frequency Generation Spectra of Organic Carbonates, Lin Wang, Wataru Mori, Akihiro Morita, Masato Kondoh, Masanari Okuno, and Taka-aki Ishibashi, *J. Phys. Chem. Lett.*, 11(20), 8527-8531 (2020). DOI: 10.1021/acs.jpcclett.0c02453
14. Structural Design of Oxygen Reduction Redox Mediators (ORRMs) Based on Anthraquinone (AQ) for the Li–O₂ Battery, Xiang-Bin Han, Shen Ye, *ACS Catalysis*, 10(17), 9790-9803 (2020). DOI: 10.1021/acscatal.0c01469
15. Role of Oxygen in Surface Structures of the Solid-Electrolyte Interphase Investigated by Sum Frequency Generation Vibrational Spectroscopy, Aimin Ge, Da Zhou, Ken-ichi Inoue, Yanxia Chen, Shen Ye, *J. Phys. Chem. C*, 124(32), 17538-17547 (2020). DOI:
16. In Situ Spectroscopic Investigations of Electrochemical Oxygen Reduction and Evolution Reactions in the Cyclic Carbonate Electrolyte Solutions, Qiling Peng, Yu Qiao, Koki Kannari, Aimin Ge, Ken-ichi Inoue, and Shen Ye, *J. Phys. Chem. C*, 124(29), 15781-15792 (2020). DOI: 10.1021/acs.jpcc.0c03929
17. In Situ Monitoring of the Unsaturated Phospholipid Monolayer Oxidation in the Ambient Air by HD-SFG Spectroscopy, Ken-ichi Inoue, Chunji Takada, Lin Wang, Akihiro Morita, and Shen Ye, *J. Phys. Chem. B*, 124(25), 5246-5250 (2020). DOI: 10.1021/acs.jpcc.0c03408
18. Bi-layering at Ionic Liquid Surfaces: A Sum-Frequency Generation Vibrational Spectroscopy- and Molecular Dynamics Simulation-based Study, Takashi Iwahashi, Tatsuya Ishiyama, Yasunari Sakai, Akihiro Morita, Doseok Kim, and Yukio Ouchi, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 22(22), 12565-12576 (2020). DOI: 10.1039/D0CP01219J
19. Refractive Index of Nanoconfined Water Reveals Its Anomalous Physical Properties, Thu Hac Huong Le, Akihiro Morita, and Takuo Tanaka, *Nanoscale Horiz.*, 5(6), 1016-1024 (2020). DOI: 10.1039/D0NH00180E
20. Electron Transfer Mechanism at Oil/Water Interface Revealed by Multidimensional Free Energy Calculations, Tomonori Hirano and Akihiro

- Morita, *J. Phys. Chem. B*, 124(18), 3811-3827 (2020). DOI: 10.1021/acs.jpccb.0c01467
21. Large-Scale Parallel Implementation of HF-Exchange Energy on the Real-Space Grids Using 3D-Parallel FFT, Hideaki Takahashi, Shun Sakuraba, and Akihiro Morita, *J. Chem. Inf. Model.*, 60(3), 1376-1389 (2020). DOI: 10.1021/acs.jcim.9b01063
 22. Revealing Transient Shuttling Mechanism of Catalytic Ion Transport through Liquid-Liquid Interface, Ai Koizumi, Hirofumi Tahara, Tomonori Hirano, and Akihiro Morita, *J. Phys. Chem. Lett.*, 11(4), 1584-1588 (2020). DOI: 10.1021/acs.jpcllett.9b03742
 23. Effect of sulfate adlayer on formic acid oxidation on Pd (111) electrode, Jing Lei, Zhen Wei, Mian-le Xu, Jie Wei, Yan-xi Chen, and Shen Ye, *Chin. J. Chem. Phys.*, 32(6), 649-656 (2019). DOI: 10.1063/1674-0068/cjcp1904079
 24. Nonlinear Spectroscopy and Interfacial Structure and Dynamics, Alexander Benderskii and Akihiro Morita, *J. Chem. Phys.*, 151, 150401 (2019). DOI: 10.1063/1.5129103
 25. Nuclear Quantum Effect on the $\chi(2)$ Band Shape of Vibrational Sum Frequency Generation Spectra of Normal and Deuterated Water Surfaces, Tatsuya Ishiyama and Akihiro Morita, *J. Phys. Chem. Lett.*, 10, 5070-5075 (2019). DOI: 10.1021/acs.jpcllett.9b02069
 26. Role of the Photosystem II as an Environment on the Oxidation Free Energy of the Mn Cluster from S1 to S2, Hideaki Takahashi, Daiki Suzuoka, Shun Sakuraba, Akihiro Morita, *J. Phys. Chem. B*, 123(33), 7081-7091 (2019). DOI: 10.1021/acs.jpccb.9b03831
 27. In Situ Surface-enhanced Raman Spectroscopy (SERS) in Li-O₂ Battery Research, Xiang-Bin Han, Koki Kannari and Shen Ye, *Curr. Opin. Elec.*, 17(), 174-183 (2019). DOI: 10.1016/j.coelec.2019.07.004
 28. Effect of Frequency-Dependent Fresnel Factor on the Vibrational Sum Frequency Generation Spectra for Liquid/Solid Interfaces, Lin Wang, Satoshi Nihonyanagi, Ken-ichi Inoue, Kei Nishikawa, Akihiro Morita, Shen Ye, and Tahei Tahara, *J. Phys. Chem. C*, 123(25), 15665-15673 (2019). DOI: 10.1021/acs.jpcc.9b04043
 29. Reaction mechanisms of the oxygen reduction and evolution reactions in aprotic solvents for Li-O₂ batteries, Can Liu, Kazuki Sato, Xiang-Bin Han, and Shen Ye, *Curr. Opin. Elec.*, 14, 151-156 (2019). DOI: 10.1016/j.coelec.2019.02.003

・ 査読無し：発表件数：計 0 件
該当なし

* その他の著作物（相手側研究チームとの共著総説、書籍など）：発表件数：
計 0 件
該当なし

* その他の著作物（相手側研究チームを含まない日本側研究チームの総説、書籍など）：発表件数：計 1 件

1. Recent Progress in Simulating Microscopic Ion Transport Mechanisms at Liquid-Liquid Interfaces, Akihiro Morita, Ai Koizumi, Tomonori Hirano, J. Chem. Phys. (Perspective), 154, 080901 (2021). DOI: 10.1063/5.0039172

2. 学会発表

- * 口頭発表 (相手側研究チームとの連名発表)
発表件数 : 計 0 件 (うち招待講演 : 0 件)
- * 口頭発表 (相手側研究チームを含まない日本側研究チームの発表)
発表件数 : 計 51 件 (うち招待講演 : 33 件)
- * ポスター発表 (相手側研究チームとの連名発表)
発表件数 : 計 0 件
- * ポスター発表 (相手側研究チームを含まない日本側研究チームの発表)
発表件数 : 計 30 件

3. 主催したワークショップ・セミナー・シンポジウム等の開催

該当なし

4. 研究交流の実績 (主要な実績)

【合同ミーティング】

- ・ 2019 年 4 月 23 日~26 日, 共同研究の開始に合わせ, 中国長春応用化学研究所の王立民教授一行 3 名, 東北大学理学研究科化学専攻を訪問し, 学術講演会と研究室訪問, 研究打合わせを行った。
- ・ 2019 年 9 月 28 日から 10 月 1 日, 日本側の森田教授, 叶教授, 井上助教, 王助教一行四名, 長春応用化学研究所と吉林師範大学等を訪問し, 学術講演会と研究室訪問し, 詳細な研究打合わせを行った。次期交流計画も相談し, 信頼関係と相互交流を深め, 本格的に共同研究を開始した。
- ・ 2020 年に入ると, コロナウィルスの感染拡大で両国の直接交流が実施しにくくなり, チームメンバーを交えてオンラインミーティングを約月 1 回開催した。

【学生・研究者の派遣、受入】

- ・ 2021 年 1 月 25 日~2021 年 7 月 24 日 : 中国から学生 1 名が, 6 ヶ月間東北大学理学研究科化学専攻に研究生として留学し, 最先端の界面計測とオンライン質量分析技術を学んで, 主にナトリウムイオンの二次電池の負極電極表面における SEI 膜構造評価と生成機構の研究を行った。

5. 特許出願

研究期間累積出願件数 : 0 件

6. 受賞・新聞報道等

1. 第13回(2020年度)分子科学会奨励賞、井上賢一、2020年9月17日
2. 表面・界面分光鏡2020 ポスター賞、藤本佳奈、2020年12月6日
3. 72nd Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry 学生ポスター賞、神成幸輝、2021年9月3日

7. その他

該当なし