

審査の結果の要旨

氏名 宮崎 かすみ

持続可能なエネルギー変換型社会の実現に向けて、リチウムイオン二次電池は、再生可能エネルギーの貯蔵システムを担う中核技術として期待されている。このような社会要請に対し、電池の安全性と性能の向上が急務であるが、その重要な鍵を握るのが電解液の劣化を抑制する不動態被膜 (Solid Electrolyte Interphase, SEI 膜) であり、良好な SEI 膜形成条件の解明と、それに基づく新規電解液の開発が強く求められている。

本論文は、「Microscopic understanding of electrochemical stability of lithium-ion battery electrolyte using molecular simulation(分子シミュレーションに基づくリチウムイオン二次電池電解液の電気化学的安定性の微視的解明)」と題し、電解液の電気化学的安定性を担う SEI 膜の形成機構を分子シミュレーションに基づく計算化学的手法により系統的に解析したもので、全 6 章から構成されている。

第 1 章においては、序論として本研究の背景について述べている。まず、リチウムイオン二次電池について概説した後に、電解液の電気化学的安定性に直結する SEI 膜の機能とその重要性について述べている。次に、SEI 膜形成に関する既往の研究動向についてまとめ、既存の計算化学的手法の利点と欠点をそれぞれ整理した上で、本研究で対象とする有機系電解液および水系電解液それぞれに対して、解析の目的と狙いを述べている。

第 2 章においては、分子シミュレーションの基礎となる代表的なエネルギー計算手法の概要について説明した後に、本解析で用いた Red Moon 法と第一原理分子動力学 (MD) 法の詳細について述べている。

第 3 章においては、互いに幾何異性体同士である *trans/cis*-ブチレンカーボネート (*t/c*-BC) を対象とし、グラファイト負極上における SEI 膜の構造の違いおよびその起源を、Red Moon 法により解析している。まず、*c*-BC 電解液では、環状カーボネート電解液中で生成される SEI 膜の主要成分である二量化生成物の生成量が減少することを明らかにしている。また、その起源が、*c*-BC の反応中間体への強い溶媒和とその遅い拡散に起因することを特定している。このことから、還元生成物の重合化や凝集を阻害しないように、還元生成物に対して弱く溶媒和する溶媒 (*t*-BC など) を用いることが、良好な SEI 膜形成条件の一つであることを指摘している。

第 4 章においては、安全化と低コスト化の観点から有望な水系電解液に注目し、電解質濃度を高濃度化して合成されたハイドレートメルト電解液の高い電気化学的安定性の起源を、第一原理 MD 法により解析している。その溶液構

造を調査した結果、ハイドレートメルト内の水分子は、単量体あるいはわずか数個(≤ 5)から成るクラスターとして存在することを明らかにしている。また、これらの水分子の電子構造の最低空軌道(LUMO)はアニオンに存在しており、アニオンの優先的な還元分解を誘発して安定なアニオン由来の SEI 膜の形成につながることを明らかにしている。このことから、ハイドレートメルトの高い電気化学的安定性は、その特有の水環境に特徴的な電子構造に起因することを指摘している。

第 5 章においては、元素戦略的観点から応用が期待される Na、あるいは K の水系電解液に着目し、Li、Na および K ハイドレートメルトの電気化学的安定性が $Li > Na > K$ の順に低下する起源を、第一原理 MD 法により解析している。それらの溶液構造および電子構造を比較した結果、アルカリカチオンのルイス酸性が低下 ($Li^+ > Na^+ > K^+$) すると、対アニオンの還元活性が低下すると共に、水分子がより凝集することを明らかにしている。要するに、カチオンのルイス酸性が低下するにつれて、アニオン由来の SEI 膜の形成が阻害され、電気化学的安定性が低下することを示している。このことから、Na や K ハイドレートメルト電解液の電気化学的安定性を向上させるためには、水を強く引き付ける添加剤 (Al^{3+} など) を少量添加するなどの方法を用いて、孤立水分子の割合を増加させる必要があることを指摘している。

最後に本論文の総括として、各章において達成した事項をまとめると共に、本論文の位置付け、現状の課題、そして、今後の展望を述べている。分子シミュレーションに基づく系統的な解析により、有機電解液および水系電解液それぞれに対して得られた数々の知見を俯瞰し、微視的な視点から良好な SEI 膜形成条件とそれに基づく材料選択指針を提示した上で、新規電解液材料の開発に向けた展望を述べている。

以上の成果は、実験による直接観測が困難な SEI 膜形成に対し、理論的解析を通じてその形成機構の本質的な因子を明らかにしたものである。更に、膨大な数の溶媒・イオンが協奏的に関与する溶液構造・電子構造・化学反応を取り扱うために本研究で開発された解析手法は、電池用電解液以外の様々な溶液系の理論研究へ広い波及効果がある。これらは基礎・応用の両面で重要な成果であり、計算化学、電気化学、化学システム工学の発展に寄与するところが大きい。

よって本論文は博士(工学)の学位請求論文として合格と認められる。