

京都大学	博士（工学）	氏名	前嶋 宏行
論文題目	Theoretical Study of Electrochemical Stability and Ionic Conductivity of Organic Liquid Electrolytes (有機電解液の電気化学安定性とイオン伝導に関する理論的研究)		
(論文内容の要旨)			
<p>本論文は、エネルギー蓄積デバイスの基幹材料である有機電解液の、電気化学安定性とイオン伝導を、理論計算に基づいて定量的に評価することを目的として、第一原理計算と古典分子動力学計算を用いて検討したものであり、第1部（第1章、第2章）と第2部（第3章、第4章）から構成されている。</p> <p>第1部（第1章、第2章）では、電気二重層キャパシタ（EDCL）等に用いられる有機電解液の、電気化学安定性の指標である電位窓を、第一原理計算を用いて高精度に予測する方法が示されている。</p> <p>第1章では、溶液中の分子間相互作用（カチオン-アニオン、イオン-溶媒間の相互作用）の影響を考慮した、第一原理計算と連続体溶媒近似を組み合わせた電位窓の計算方法を提案している。この方法は、まず、カチオンとアニオンの会合体（イオンペア）、及びその1電子還元体と1電子酸化体の、真空中における最安定構造を決定する。次に、この最安定構造を用いた <i>isodensity polarizable continuum model</i> による計算により、溶媒中の各状態のエネルギーを評価し、酸化還元エネルギーを求め、電位窓を算出する。四級アンモニウム塩、イミダゾリウム塩、及びその他の塩を含んだ、計7種類の炭酸プロピレン（PC）溶媒電解液の電位窓の計算結果は、測定結果を従来にない高精度（平均誤差 0.26 V）で再現されている。</p> <p>第2章では、γブチラクトン（GBL）電解液、ジメチルスルホキシド（DMSO）電解液、その他のPC電解液など、第1章の方法では誤差が大きくなる例が見つかったため、これらを含む、より広範な電解液に適用できるように改善を施した計算方法を示している。この方法は、溶液中に存在する化学種（単独イオン、イオンペア、溶媒分子）の酸化還元エネルギーを、第1章の方法によって計算し、最も反応性の高い化学種を電極反応電位の支配因子として選択することにより、電位窓を決定するものである。この計算方法により、電位窓の測定値をよく再現することが示されている。</p> <p>第2部（第3章、第4章）では、有機電解液のイオン伝導を、非分極モデル、及び分極モデルに基づいた古典分子動力学（MD）計算を用いて評価、検討した結果が示されている。</p> <p>第3章では、まず、3種類の、リチウム（Li⁺）、及び1-エチル-3-メチルイミダゾリウム（EMI⁺）の四フッ化ホウ素（BF₄⁻）塩の高濃度溶液（Li⁺BF₄⁻/PC(1 M), EMI⁺BF₄⁻/PC(1.2 M), EMI⁺BF₄⁻/GBL(1.2 M)）と、これらの希薄溶液（0.05 M）の、計6種類の電解液について、非分極モデルによるMD計算を行っている。そして、これら電解液の動的、構造的特性を、イオン及び溶媒の平均二乗変位、van Hove 自己相関関数、重心動径分布関数、イオンクラスサイズ分布、自己拡散係数とイオン伝導度、及びイオン解離度、の各観点から解析している。次に、上記3種類の高濃度電解液に加えて、4種類の電解液のイオン伝導度を計算し、全部で7種類の電解液の伝導度を測定結果と比較している。自己相関関数と、線形応答理論に基づいて計算したイオン伝導</p>			

京都大学	博士 (工 学)	氏名	前嶋 宏行
<p>度は、測定結果を一桁程度過小評価するものの、両者には良い相関があることが示されている。</p> <p>第 4 章では、イオン伝導に対する分子分極の効果を確かめるために、分極モデルに基づいた MD 計算を行っている。分子分極は、原子上に励起される電気双極子で表現した。原子分極率は等方的であるとし、溶媒 (PC, GBL, エチレンカーボネート, ジメルカーボネート, ジメトキシエタン), 及び熔融塩 ($\text{EMI}^+\text{BF}_4^-$) を対象として、第一原理計算で求めた分子分極率を再現するように決定している。また、レナードジョーンズポテンシャルのパラメータは、溶液密度を再現するように調整している。構築した分極モデルによる MD 計算により、溶媒とイオンの自己拡散係数の計算精度が、大幅に改善することが示されている。また、同じパラメータを用いて計算した、溶媒系電解液, $\text{EMI}^+\text{BF}_4^-/\text{PC}(1.2\text{ M})$, 及び $\text{EMI}^+\text{BF}_4^-/\text{GBL}(1.2\text{ M})$, の拡散係数が改善することも示されている。これらの結果より、電解液中のイオンや溶媒の拡散には、分子分極が重要な役割を果たすものと結論している。</p>			