

DFFとSciMAPSによる二次電池用電解質の検討

有機電解質を利用したリチウムイオン二次電池は携帯電話、パソコンから電気自動車までさまざまな用途で実用化されています。電池を構成する有機液体電解質については、様々な化合物を組み合わせることで、軽量化、高安全性、高耐久性などを実現する電解質材料の開発が重要となっています。本稿では、電解質によく利用される有機低分子とLiTFSAの塩からなる系を構築し、密度、拡散定数を予測し、実験値と比較しました。また、動径分布関数より配位分布関数を求め配位状態の比較を行いました。

■ SciMAPSによる物性推算

SciMAPSで計算できる分子動力学計算から推算できるリチウムイオン二次電池の研究にかかわると考えられる物性としては密度、拡散定数、動径分布関数などがあげられます。

・密度

実験と同様な化合物の配合からなる系をモデルとして構築しNPT(定温定圧)・MD計算で緩和して系がどのような密度になるか推算することができます。また、系の温度による密度の変化を調べることで、膨張率やそれぞれの化学種の挙動を見積もることで、膨張による液漏れの可能性など安全性にかかわる事象を検討することが可能です。

・拡散定数

分子動力学計算によるシミュレーションでは、それぞれの化学種に対する拡散定数が求められるため、パルス磁場勾配法による拡散定数の実験値との比較が可能です。これにより、リチウムイオン二次電池の開発で重視されるリチウムイオン輸率やイオン伝導度に関連する拡散定数を求めることが可能です。

・動径分布関数

動径分布関数は指定した原子または分子に対する分布の偏りを調べることができます。得られたグラフと数密度から配位分布関数や配位数も計算できるため、平均的な配位数を調べることができます。Liイオン-溶媒、Liイオン-アニオンの動径分布を詳細に調べることで得られる知見により、溶媒、アニオンの最適化の指針を得ることが期待されます。

■ DFFの力場

溶媒分子は電荷的に中性であるため、一般の力場でも対応できることが多いですが、LiTFSA塩についてはLi⁺とTFSA⁻のそれぞれのイオンに対するパラメータを用意する必要があります。SciMAPS上のSciPCFF、PCFF、DREIDING力場ではこれらのパラメータが無く対応できないため、Direct Force Field(以下DFF)の力場データベース中にあるイオン用力場(Ionic_Lic)を利用しました。開発者らによる検証から、拡散などのMD計算ではアサインされる部分電荷を0.8倍することが望ましいとされており¹⁾、イオンに用いる電荷はDFFの標準でアサインされる値の0.8倍としました。一般的な有機化合物については有機化合物向け力場(Team_General)を用い、電荷はスケーリングせずに利用しました。

■ 計算対象

早川らは、純溶媒に対して溶媒の拡散定数、LiTFSA(Lithium Bis(trifluoromethanesulfonyl)imide)を含む系に対してLi⁺、TFSA⁻、溶媒の拡散定数を調べています²⁾。リチウムイオン二次電池の有機液体電解質で良く利用されるカーボネート系、DMC(dimethyl carbonate)、PC(propylene carbonate)、GBL(γ -butyrolactone)とGlyme系2つDME(dimethoxyethane)、DG(diglyme)の溶媒を対象としました。

■ 計算手順

1.初期構造構築

溶媒分子のみの系については、実験値の密度になるようSciMAPSのAmorphous Builderで分子数を指定し、系を構築しました。LiTFSAを含む系については、密度の実験値がないため、溶媒分子のみ密度をそのまま利用しました。実験結果との比較を考え、パルス磁場勾配法によるデータがある、溶媒分子とLiTFSAのモル比が20:1を構築しました。溶媒分子800個、それぞれのイオンを40個とした系を作成しました。いずれの系も一辺が50~60 Å程度の立方体となりました。

2.サンプリング構造の作成

1.により得られた初期構造はLAMMPSによるエネルギー極小化計算後、NVTアンサンブルの分子動力学(MD)計算で1ns緩和、さらにNPTアンサンブルで1ns緩和させることで指定した温度・圧力下での平衡状態を求めました。計算条件は以下の通りです。

1)エネルギー計算の設定

①非結合相互作用

VDW相互作用:Cut off法(カットオフ距離は12 Å)

クーロン相互作用:PPPM法

2)MD計算設定

①1ステップ1fs

②温度制御法:Nose-Hoover法

温度(密度):298.15K

温度(拡散定数):303.15K

③圧力制御法:Nose-Hoover法 圧力:101.325 kPa

■ 計算結果

初期構造依存性も考えられるため、アモルファス構造については異なる乱数を用いて3つの初期構造構築を作成し、それぞれの構造について密度、拡散定数の計算を行いました。

た。得られた3つの結果の平均を計算結果として実験値²⁾と比較しました。

1. 溶媒分子のみの系

図1に溶媒分子のみの系の結果を示しました。密度、については過小評価する傾向にありますが、誤差は2~7%程度と小さく定量的に予測できているといえます。拡散定数については過大評価する傾向にありますが、一般的に桁数が合えばよいという拡散係数推算から考えると鑑みるに良い一致が得られていると考えられ、溶媒分子の挙動を正しく評価しているといえます。

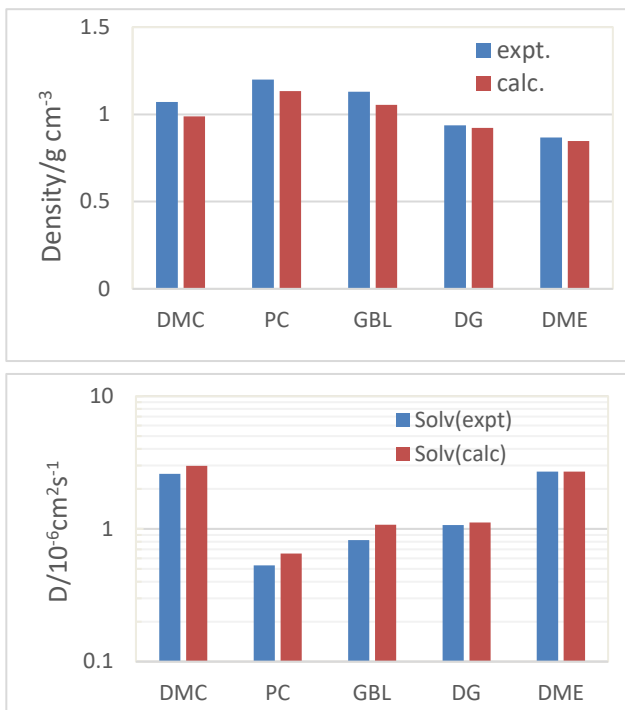


図 1. 純溶媒の密度(上)と拡散定数(下)

2. LiTFSA塩を含む系

Li⁺, TFSAn⁻, 溶媒分子の各拡散定数について調べました。図2に溶媒別の拡散定数を示しました。溶媒がDG以外の溶媒中でのLi⁺, TFSAn⁻, 溶媒分子のそれぞれの拡散定数は概ね傾向を表しています。DGについては、Li⁺, TFSAn⁻については約1.5倍、溶媒分子については約2.2倍と過大評価していることがわかります。DGについては溶媒分子であるDGがLi⁺に配位しているといわれていますが、その配位結合の強さが過小評価されていることで個々のDG分子が独立に運動することができ、純溶媒の場合に近い値をとることが原因と考えられます。

3. 配位の状態について

動径分布関数に数密度を掛けることで配位数の分布を比較することが可能です。図3に配位数分布と配位数を示しました。グラフは第一溶媒和圏までを示しています。配位数分布を積分すると配位数を求めることができます。カルボニル酸素を持つDMC、PC、GBLはLi⁺に約5個の酸素が配位しているのに対し、Glyme系のDGで4、DMEは3程度と配位数が少なく、相互作用が弱いことがわかります。

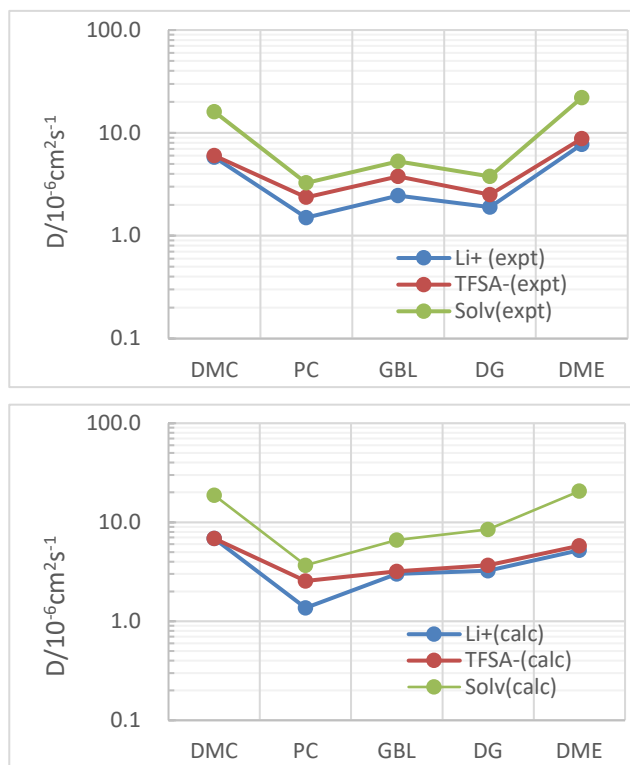


図 2. 化学種の拡散定数の実験値(上)、計算値(下)

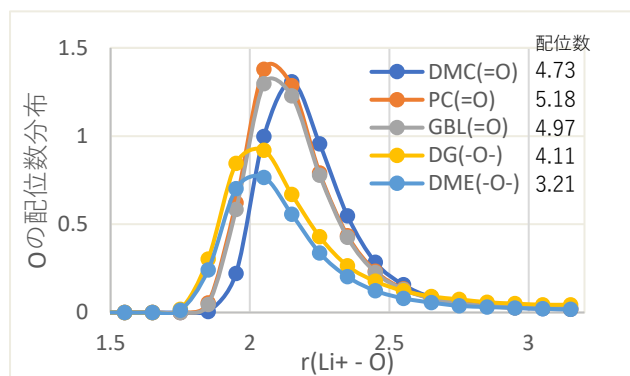


図 3. Li⁺-O 間の配位分布関数

■ まとめ

計算で得られた拡散定数は、LiTFSAn存在下でのDGなど一部実験値と異なる部分がありますが、概ね傾向を再現しました。また、配位分布関数や配位数のように分子の配向状態をはじめバルク状態の構造を詳細に調べることができました。このような手法を活用することで、さまざまな分子やその混合系に対して物性計算を行い、分子の違いによる挙動変化を調べることで、リチウムイオン二次電池に最適な電解質の材料開発の知見として役立てることが可能です。

参考文献

- 1) *J. Chem. Eng. Data* 2019, 64, 9, 3718-3730
- 2) <http://diffusion-nmr.jp/wordpress/wp-content/uploads/2015/02/aa00144413006f659a1e4dadd7868206.pdf>