

3P087

グラフェン表面とエチレンカーボネートの相互作用と拡散挙動

(北海道大院・歯¹, 北海道大院・総合化²) 阿部 薫明¹, 亘理 文夫¹, 田地川浩人²

Interaction and diffusion behaviors of Ethylenecarbonate on Graphene Surface

(Hokkaido Univ.) Shigeaki Abe, Fumio Watari and Hiroto Tachikawa

■ 諸言 ■

カーボン材料、リチウム（原子およびイオン）および溶媒分子の相互作用は、リチウム2次電池、燃料電池、およびイオンセンサー工学など様々な分野で重要な役割を演じる。特に、機能的カーボンナノチューブと溶媒分子との相互作用は、ナノスケールのバイオセンサーとして、今後の発展が見込まれる重要な相互作用であり、いくつかの研究が行われている。また、カーボン負極材料とリチウムおよびエチレンカーボネート (EC) との3元系の相互作用 (図1参照) の解明は、高性能のリチウム2次電池の開発において、避けては通れない課題である。しかしながら、これらの相互作用についての情報は、系が複雑である故、現在のところほとんどない。本研究では、密度汎関数法およびアブイニシオMD (AIMD) 法を用いて、グラフェン、溶媒分子、およびリチウムイオン（原子）との相互作用を理論的に研究した[1, 2]。特に本講演では、溶媒和されたリチウムイオンの電子授受に伴う、溶媒和構造および電子状態の変化を AIMD 法で追尾した結果について報告する。

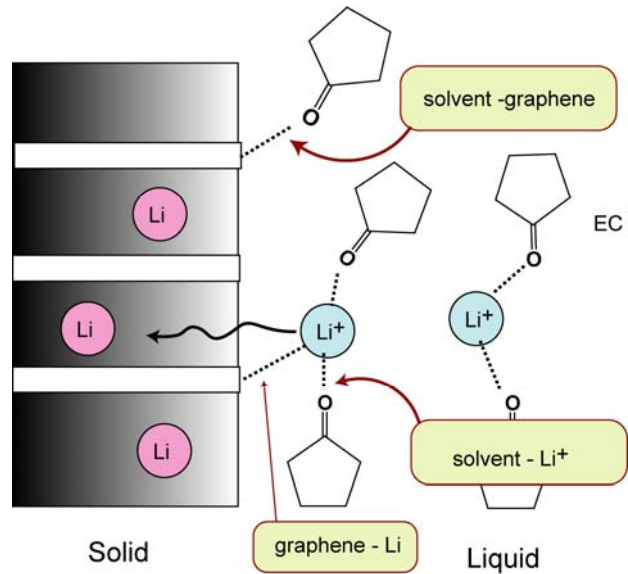


図1 カーボン負極材料とリチウムおよびエチレンカーボネート(EC)との3元系の相互作用

■ 計算方法 ■

リチウムイオンの溶媒和構造 $\text{Li}^+(\text{EC})_n$ ($n=0-6$) を、B3LYP/6-311++G (d, p) 法で最適化し、結合エネルギーを計算した。この計算により、リチウムイオンへの EC 分子の配位数を決定した。次に、 $\text{Li}^+(\text{EC})_n$ ($n=1-4$) の電子捕捉化ダイナミクスを、direct AIMD 分子動力学計算により行った[3-5]。

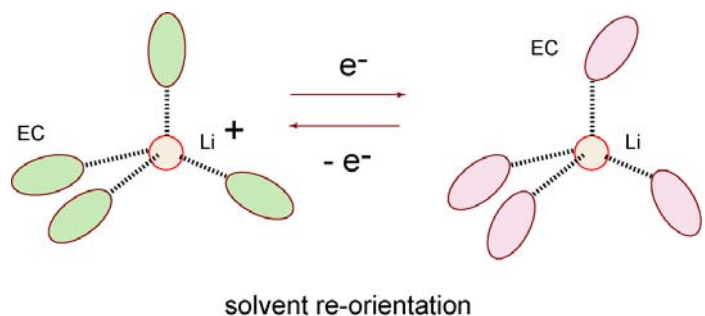


図2. 溶媒和されたリチウムイオンの電子授受に伴う溶媒和構造変化(模式図)

まず、リチウムイオンの溶媒和状態を 10K の温度で 3 ps 熱浴状態とし、構造および初期運動量ベクトルを発生させた。この計算は、B3LYP/6-31G(d) レベルで行った。これらの構造（核座標）および運動量ベクトルを各原子の初期条件とし、垂直電子付加した中性ポテンシャル面上でのトラジェクトリー計算を行った。

■結果と考察■

リチウムイオン-EC 4 配位錯体の電子捕捉後のポテンシャルエネルギーおよび分子間距離の時間発展を図 3 に示す。ポテンシャルエネルギーは、電子捕捉後に急激に低下する。これは、リチウムイオンから原子へと変化した ($\text{Li}^+ \rightarrow \text{Li}$) ことにより、溶媒和構造が、急激に変化したためである。分子間距離の経時変化より、一つの EC 分子がリチウムの接近する (R_1 の低下) のに対して、3つの EC 分子は、急激に遠ざかる (R_2, R_3 , および R_4 の変化)。最終的には、リチウム原子は 1つの EC 分子と強く結合し、イオン対を形成する (図 4)。これらの計算結果に基づき、反応のモデルを構築した。

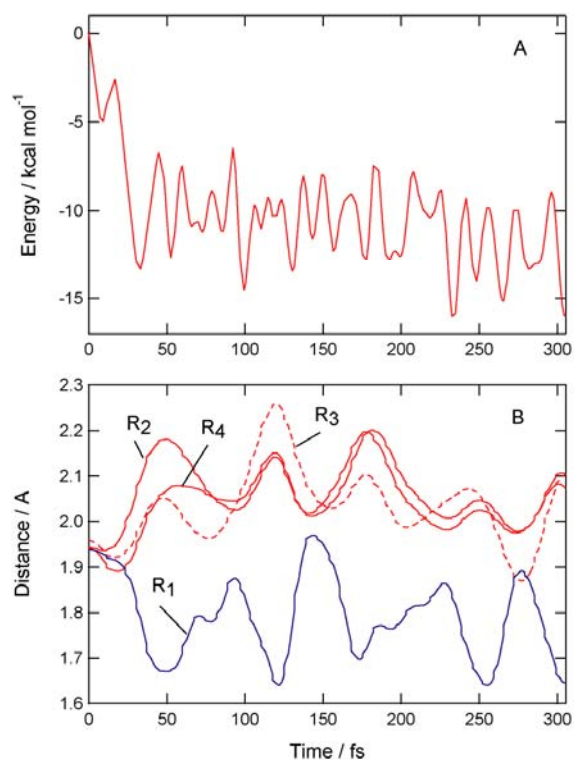
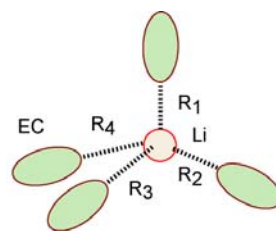


図 3. 溶媒和されたリチウムイオンの電子捕捉後の経時変化: (A) ポテンシャルエネルギー、(B) 結合距離

[1] Abe, S.; Watari, F.; Tachikawa, H., *Jpn. J. Appl. Phys.* **2012**, 51, 01AH07.

[2] Abe, S.; Nagoya, Y.; Watari, F.; Tachikawa, H., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **2010**, 49, 06GJ131.

[3] Tachikawa, H., *J. Phys. Chem. C*, **2011**, 115, 20406.

[4] Tachikawa, H., *Chem. Phys. Lett.*, **2011**, 513, 94.

[5] Tachikawa, H. ; Fukuzumi, T., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2011**, 13, 5881.

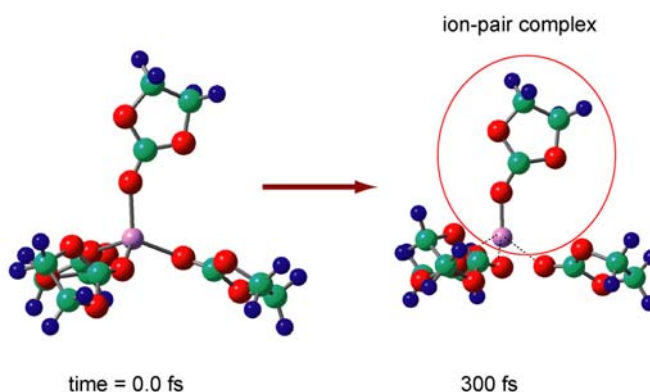


図 4. 溶媒和されたリチウムイオンの電子捕捉前後の構造変化