

リチウムイオンを添加した柔粘性イオン結晶の内部構造動力学

¹上智大院理工, ²日本ケミコン(株)○石原剛輝¹, 石本修一², 久保田智志², 藤田正博¹, 南部伸孝¹

Molecular dynamics for inner structure of lithium ion doped plastic crystal

○Koki Ishihara¹, Syuichi Ishimoto², Satoshi Kubota², Masahiro Fujita¹, Shinkoh Nanbu¹¹ Graduate School of Science and Engineering, Sophia University, Japan² Nippon Chemi-Con Corporation, Japan

【Abstract】

Organic ion plastic crystal is expected to be applied as the solid-state electrolyte for electrochemical devices. In this study, a purpose is to elucidate the inner structure of lithium ion doped plastic crystal $[C_2DABCO][NTf_2]$ (Fig.1) by using molecular dynamics (MD) simulation, which is known having plastic crystal phase in previous work. Then, we have found the coordination between the lithium ion and the oxygen of anion $[NTf_2]^-$ in the trajectories. Additionally, we evaluated the rotational motion that is unique for plastic crystal by the rotational auto correlation function. For cation $[C_2DABCO]^+$, there are the whole rotation but, for anion $[NTf_2]^-$ only the inner rotation of CF_3 . This rotation is considered to be relate to the diffusion of ion in plastic crystal.

【序】

柔粘性イオン結晶は液体と固体の両方の特徴を持っていることが知られている。また、この柔粘性イオンに Li 塩を少量添加することで、高いイオン電導度を示すことが知られているため^[1], Li^+ 二次電池の固体電解質としての応用が期待されている。だが、新しい固体電解質の設計にあたり、その内部構造の知見は少数である。本研究では柔粘性結晶相を持つ、 $[C_2DABCO][NTf_2]$ (Fig.1)^[2]に Li^+ を添加させた結晶構造を、分子動力学(MD)シミュレーションを用いて検討した。

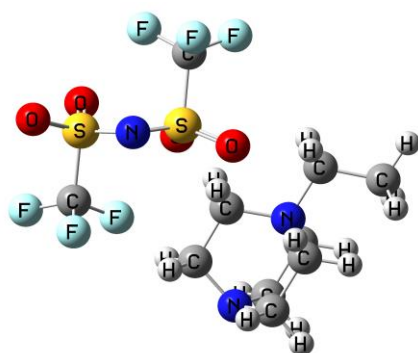


Fig.1. Ion pair in plastic crystal

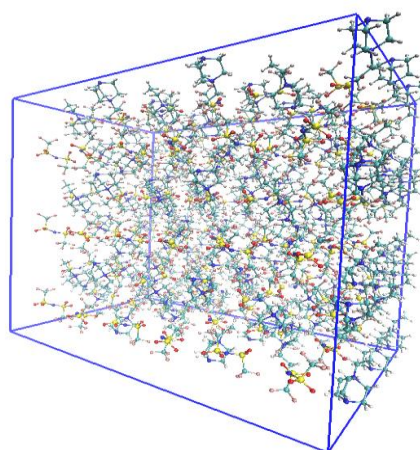
(R) $[C_2DABCO]^+$ (L) $[NTf_2]^-$ 

Fig.2. Plastic crystal super cell

【計算方法】

実験にて報告されたユニットセル情報からスーパーセル(108 イオン対)を作成した。このセル中に、 Li^+ 濃度 1.9 mol%となるよう Li^+ を添加させ、さらに格子欠陥を再現した後、MDシミュレーションを行った。MDシミュレーションではNVTアンサンブル1ナノ秒(ns), NPTアンサンブル1 nsの平衡化後、NPTアンサンブルで8 nsのProduction

MDを行った。イオン電導度は、NVE アンサンブルで 10ns の MD を行った結果から、各イオンに対する拡散係数を算出し、ネルンスト-アインシュタインの式を用いて算出した。温度範囲は実験で報告されている単純結晶相、準安定相、柔粘性結晶相を対象とした。利用した分子動力学プログラムは AMBER16^[3]プログラムパッケージ、力場は Li⁺に ff99SB、結晶分子に General Amber Force Field (GAFF) を適用した。

【結果・考察】

Li⁺に[NTf₂]⁻の O 原子が二座配位されたものと、単座配位されたものが確認された。また、二座配位した[NTf₂]⁻ではシス型配置をとっていた。この O 原子の配位は動径分布関数から全ての温度で確認され、安定していると考えられる。一方で、Li⁺と[NTf₂]⁻の N 原子間の動径分布関数は温度ごとに特有であった。次に、柔粘性結晶の特徴である分子の回転運動を、任意のベクトルに対する回転自己相関関数を用いて評価した。その結果、[C₂DABCO]⁺では等方的な回転運動が見られたが、[NTf₂]⁻では等方的な回転運動は見られず、トリフルオロメチル基の内部回転のみであった。電解質として重要なイオン輸送には柔粘性結晶中分子の等方的回転運動が重要なため、この[NTf₂]⁻の運動がイオン輸送に影響を及ぼすと考えられる。

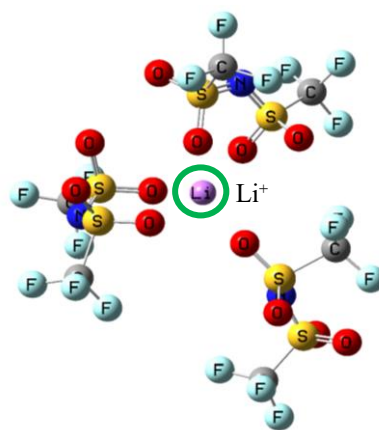
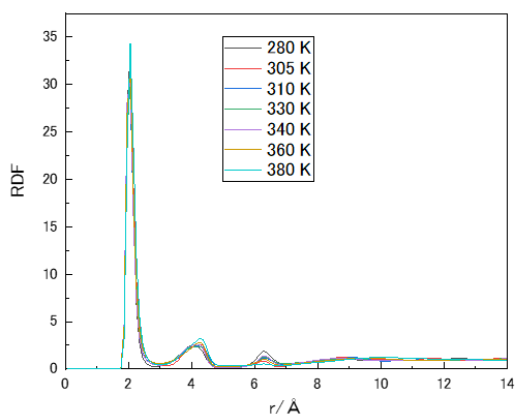


Fig.3. Radial distribute function between Li⁺ and O atoms for anion

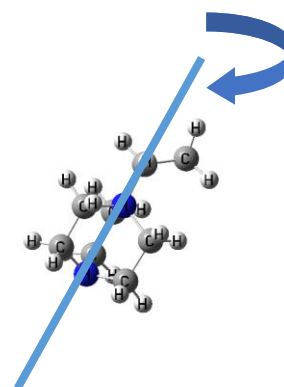
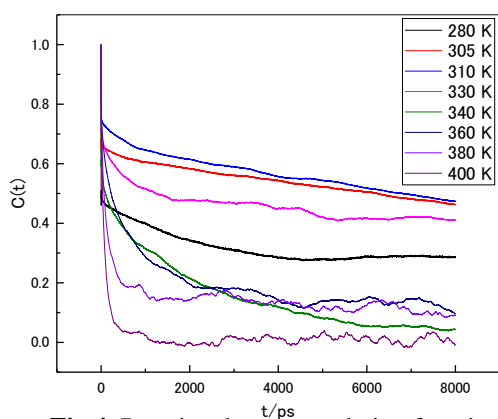


Fig.4. Rotational auto correlation function

【参考文献】

- [1] D.R. MacFarlane, J. Huang, M. Forsyth, *Nature*. **402**, 792 (1999).
- [2] Y. Lauw, T. R  ther, I.C. Madsen and T. Rodopoulos, *et al. Cryst. Growth Des.* **12**, 2803–2813 (2012).
- [3] R.M. Wolf, X. Wu, L. Xiao, D.M. York and P.A. Kollman, *et al. AMBER 2017*, University of California, San Francisco.