

分子動力学法による $\text{Li}_2\text{O}-\text{BO}_{1.5}-\text{SiO}_2$ 系ガラス中の Li イオン挙動解析○大川 裕也¹、澤口 直哉¹、河内 邦夫¹、佐々木 眞¹、河村 雄行²¹室蘭工業大学大学院 工学研究科(〒050-8585 室蘭市水元町 27 番 1 号)²岡山大学大学院 環境学研究科(〒700-8530 岡山市北区津島中 3-1-1)

【目的】 Li イオン伝導性を有するガラスは、全固体型 Li イオン 2 次電池用のセパレータ材料として期待されている¹⁾。ガラスの Li イオン伝導性の向上を図るには、ガラスの分子構造の解析及び Li イオンの拡散挙動を知ることが有益である。本研究では分子動力学(Molecular Dynamics, MD)法を用い $\text{Li}_2\text{O}-\text{BO}_{1.5}-\text{SiO}_2$ 系ガラスの解析を行った。

【実験方法】 計算対象とした組成は $x \text{Li}_2\text{O}-(1-x)[y \text{BO}_{1.5}-(1-y)\text{SiO}_2]$ ($x = 0.4, 0 \leq y \leq 1$) である。計算ソフトウェアは MXDORTO²⁾ を使用した。計算は粒子数 (N) 約 5000、圧力 (P) 0.1 MPa の NPT アンサンブルを用いた。温度 (T) は 2000 K から 300 K まで段階的に冷却し、ガラス構造を得た。MD 計算に用いた原子間相互作用関数を (1)、(2) 式に示す。

$$U_{ij}(r_{ij}) = \frac{z_i z_j e^2}{r_{ij}} + f_0(b_i + b_j) \exp\left(\frac{a_i + a_j - r_{ij}}{b_i + b_j}\right) - \frac{c_i c_j}{r_{ij}^6} + [D_{1ij} \exp(-\beta_{1ij} r_{ij}) - D_{2ij} \exp(-\beta_{2ij} r_{ij})] \quad (1)$$

$$U_{jij}(\theta_{jij}) = -f_k \left\{ \frac{1}{\exp[d(\theta_{jij} - \theta_0)] + 1} \right\} \times \sqrt{k_1 \cdot k_2}, \quad k_{1,2} = \frac{1}{\exp[g_r(r_{ij(1,2)} - r_m)] + 1} \quad (2)$$

(1) 式は二体間相互作用関数、(2) 式は三体間相互作用関数である。MD 計算の結果より 300 K におけるガラスの密度、ガラス構造中の 4 配位ホウ素 (B^{IV}) の割合と非架橋酸素 (NBO) の割合を導出した。また、電場 (E.F.: $5.0 \times 10^8 \text{ V/m}$) を印加した計算を行い、500 K における Li イオンの拡散挙動の調査、ならびに 300 K におけるガラス構造中の Li イオン自己拡散係数の組成変化を導出した。

【結果・考察】 ガラスの密度は y の増加に伴い減少した。ガラス構造のスナップショットからネットワークを形成する結合が減少している様子が確認できた。 B^{IV} の割合は y の増加に伴い 28 % から徐々に 20 % まで減少した。これは既報³⁾の傾向と一致するが、値は半分以下であった。NBO の割合は y の増加に伴い増加した。これは、ガラス構造中の B が 4 配位から 3 配位に変化するのと同時に、B-O 結合が切断されるためだと考えられる。500 K のガラスに電場を印加して Li イオンの軌跡を調べると、Li イオンは NBO に囲まれたサイトにトラップされる様子が観察された。

MD 計算により算出した Li イオンの自己拡散係数 D を

Fig. 1 に示す。 D の値は電場を印加すると電場のない場合より大きくなった。しかし、 D の組成変化に顕著な特徴は見られなかった。

【参考文献】

- 1) M. Tatsumisago, *et al.*, *New glass*, **24** (2009) 35-40.
- 2) K. Kawamura, MXDORTO, *Japan Chemistry program Exchange*, #29 (1996).
- 3) J. Zhong, *et al.*, *J. Non-Cryst. Solids*, **107** (1988) 81-87.

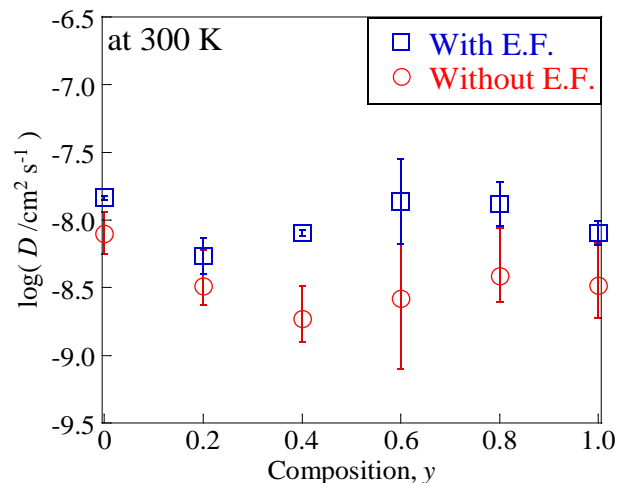


Fig. 1. Self diffusion coefficient of Li ions.