

高イオン伝導性を示すイオン性融体の拡散挙動の考察

石井 良樹

兵庫県立大学 大学院シミュレーション学研究科

1. はじめに

ケイ酸を主成分とする酸化ガラスは、高温でも強い共有結合を示すことから、強化ガラスや耐熱ガラス、放射性廃棄物の固化剤などに利用されている。このようなガラスの形成メカニズムを明らかにし、イオンの輸送性能を制御する観点から、我々はこれまで第一原理計算を基にした分極イオンモデルの構築を進めてきた。この分子動力学(MD)計算では、ケイ酸塩ガラスおよびアルミノケイ酸塩ガラスの構造を NMR レベルで再現でき、その架橋酸素のうち、Al-O-Al の結合角は広く分布すること、またその角度分布は修飾子のイオン種やその配位数に依存することを明らかにした[1]。また、大気圧下で平衡化させたアルミノケイ酸塩のイオン伝導率は実験に基づく推算値とよく一致する。そこで本研究では、これまで開発を進めてきた単純熔融塩、すなわち、ハロゲン化物熔融体と酸化ガラスの分極イオンモデルによる MD 計算を用いて、熔融塩における電気伝導、すなわちイオン伝導率の分子論について考察した。

2. モデル開発に用いる第一原理計算の取扱い

2.1 高温イオン性熔融体のモデリング

本研究で取り扱うケイ酸塩およびアルミノケイ酸塩系の組成は、イオン伝導率の実験値が報告されている MSiO_3 ($M=\text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}$) または MAISiO_4 ($M=\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+$), MAISiO_4 ($M=\text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}$) とし、イオン間の相互作用エネルギーは AIM の関数モデル[1,2]

$$\begin{aligned} \phi(r_{ij}) = & \frac{q_i q_j}{r_{ij}} + \frac{q_i \mathbf{r}_{ij} \cdot \boldsymbol{\mu}_j}{r_{ij}^3} f_4^{ij} - \frac{\boldsymbol{\mu}_i \cdot \mathbf{r}_{ij} q_j}{r_{ij}^3} f_4^{ij} \\ & + \frac{\boldsymbol{\mu}_i \cdot \boldsymbol{\mu}_j}{r_{ij}^3} - \frac{3(\mathbf{r}_{ij} \cdot \boldsymbol{\mu}_i)(\mathbf{r}_{ij} \cdot \boldsymbol{\mu}_j)}{r_{ij}^5} \\ & + \phi^{\text{rep.}}(r_{ij}) + \phi^{\text{disp.}}(r_{ij}) \end{aligned} \quad (1)$$

を用いて評価した。ここで r_{ij} は粒子 i, j 間の距離を、 $q_i, \boldsymbol{\mu}_i$ は粒子 i の電荷と双極子モーメントを、第 6 項

は異方的な斥力関数をそれぞれ表す。各イオンの双極子モーメントと第 6 項に含まれる斥力変数は、自己無撞着条件を満たすように共役勾配法を用いて毎ステップ決定した。また第 1 項から第 6 項までのクーロン項と斥力項の相互作用パラメータは、第一原理計算から得られる各イオンの双極子モーメントと力を再現するように決定した。第 7 項の分散力項に関しては、熔融状態における密度の実験値が報告されていないため、ガラス状態の密度を再現するように決定した。また本研究では、高温熔融体の電気伝導率の挙動をより詳しく考察するため、単純なアルカリハロゲン化物 MX ($M=\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+$; $X=\text{F}^-, \text{Cl}^-$) に焦点を当て、その混合塩のイオン伝導率を解析した。

2.2 輸送係数の解析と理論

本研究ではそれらのモデルを用いて MD 計算から、イオン伝導率と粘性率[3]

$$\sigma = \frac{e^2}{k_B V T} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6t} \left\langle \left| \sum_{\text{species}} \sum_i q_i \{ \mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0) \} \right|^2 \right\rangle \quad (2)$$

$$\eta = \frac{V}{k_B T} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{2t} \left\langle \left| \int_0^t P_{\alpha\beta}(t') dt' \right|^2 \right\rangle \quad (3)$$

をそれぞれ解析した。ここで $\mathbf{r}_i(t)$ は時刻 t におけるイオン i の座標を表し、 q_i はイオン i の電荷を表す。 k_B と e はボルツマン定数と電気素量をそれぞれ表し、 T は絶対温度を表す。 $P_{\alpha\beta}$ は $\alpha\beta$ 方向に対する応力テンソルを示す。このうちイオン伝導率は、核イオンの拡散係数 D_i を用いて、

$$\begin{aligned} \sigma = & \frac{e^2}{k_B T V} \left[\sum_i q_i D_i \right. \\ & \left. + \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6t} \sum_i \sum_j q_i q_j \langle \{ \delta \mathbf{r}_i(t) \cdot \mathbf{r}_i(0) \} \rangle \right] \end{aligned} \quad (4)$$

と分割できる。ここで括弧内の第一項は、イオンの自己拡散に由来する自己相関項であり、第二項は異

なるイオン i, j 間の拡散に伴う相関効果を反映した相互相関項である。このうち自己相関項のみを反映した伝導率は Nernst-Einstein のイオン伝導率 σ_{NE} を表す。この相互相関項を反映した物理量として、電気伝導率をイオン種ごとに分割したイオンの輸率と、相対的な拡散性によって分割した内部移動度の尺度があり、それぞれ相補的な関係性にある[4]。

3. 最適化した分子力場とその輸送係数解析

本稿では紙面の都合から、シリケート系およびアルミノシリケート系高温溶融塩のイオン伝導率の結果について詳述する。

まず AIM を用いて得られたシリケート溶融体およびアルミノシリケート溶融体のイオン伝導率を図 1 に示す。実験値との対応を調べる観点から、シリケート溶融体は高压をかけた時の物性値の挙動を観測し、またアルミノシリケートは温度が変化したときの挙動を観測した。本研究で得られたイオン伝導率は、比較しうる実験値と良い対応が確認できた。

シリケート溶融体のイオン伝導率は 8 GPa あたりで屈曲しており、これは密度の圧力応答が変化したことに起因する。8 GPa より高压では、圧力応答が小さく、実験値に近いイオン伝導率を示していることから、実在系をよく再現していることがわかる。また図 2 のように、アルミノシリケート溶融体のイオン伝導率の圧力依存性を同様に調べたところ、アルミノシリケート溶融体はシリケート系よりも大きいイオン伝導率を示し、圧力依存性は正となることが分かった。このアルミノケイ酸塩の密度は圧力の増加によって増加しており、これはイオン伝導率における密度の寄与が二つの組成で逆転することを示唆している。

そこでシリケート溶融体とアルミノシリケート溶融体のイオン伝導率における、自己相関項と相互相関項の考察を展開する。図 3 は、シリケート溶融体とアルミノシリケート溶融体の MD 計算から得られたイオン伝導率と Nernst-Einstein の伝導率の値を示す。そのプロットからわかるように、Ca 系の溶融体のイオン伝導率は、Al イオンの存在に限らず、常に

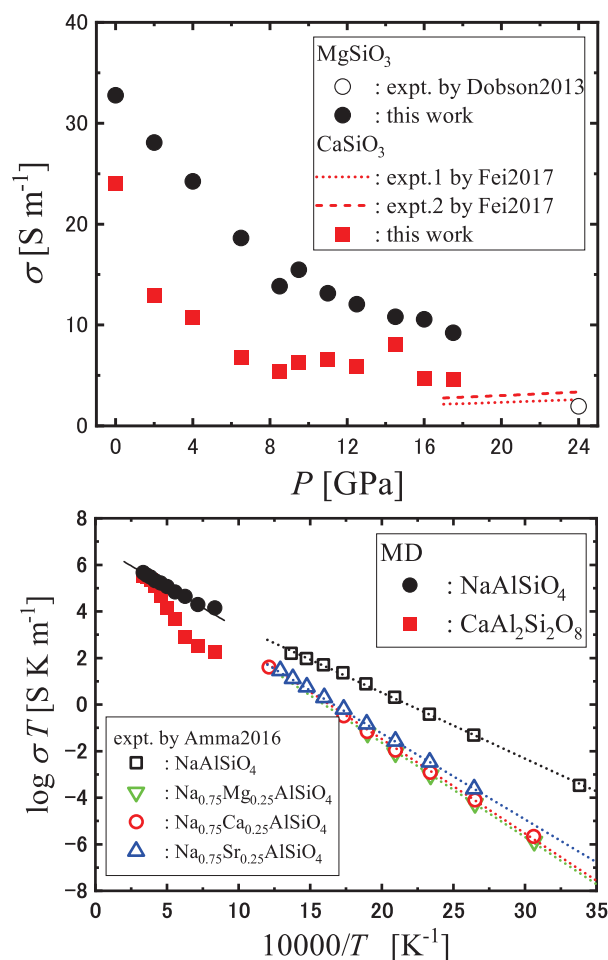


図 1: シリケート溶融体 (上図) とアルミノシリケート溶融体 (下図) で得られたイオン伝導率の実験値との比較。シリケート溶融体は 2000 K の温度下で高压を付加したときのイオン伝導性を、アルミノシリケート溶融体は大気圧条件下で温度を変えたときのイオン伝導率を解析した。

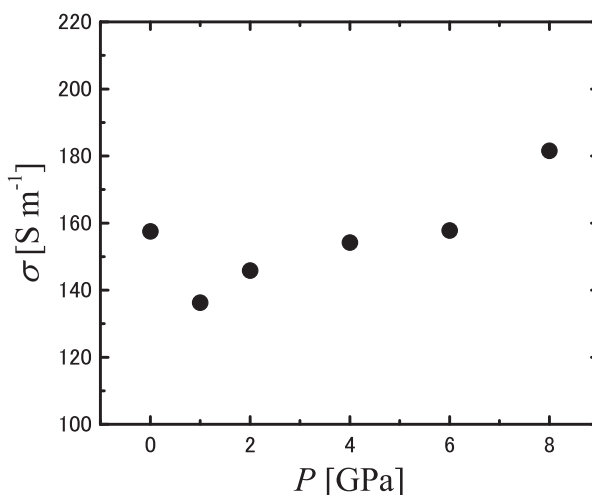


図 2: アルミノシリケート溶融体で得られたイオン伝導率の圧力依存性。温度は 2000 K。

Nernst-Einstein の伝導率よりも小さい結果になっていることが分かる。したがって Ca 系の熔融体では、イオンの相互拡散はイオン伝導率を下げるように働き、イオン伝導機構を阻害していることが分かった。その一方で Na 系熔融体のイオン伝導率は Nernst-Einstein の伝導率よりも大きい値を示したことから、イオンの拡散における相互相関は、イオン伝導率を向上させるように機能することが分かった。ここでアルミノシリケート熔融体の各イオンの拡散性を、Arrhenius プロットを用いた活性化エネルギーとして算出したところ、Ca は架橋構造形成イオンと同程度の活性化エネルギーを示したが、Na は他のイオンに比べて 1/3 の活性化エネルギーを示した。これは Na の拡散性が温度環境による変化が緩慢であることを示しており、確かに図 3 から 3000 K では相互相関が負に働くが、温度が下がるとその符号が逆転する傾向であることが分かる。したがって、Na 系熔融体のイオン伝導率は、低温でも Na 同士がイオン性熔融体の中で積極的に拡散するため、相互相関の負の傾向を発現することが分かった。さらに、その運動もクーロン反発によって強調されると考えられ、その効果が図 2 に示す正の密度依存性の起源となりうるということが分かった。

ここで熔融塩系および単純液体系で得られた輸送係数の熱力学因子依存性の解析をフィードバックし、イオン伝導率の密度依存性について考察する。高温イオン性熔融体では、自己拡散係数は数密度の -1/3 乗と充填率の -1 乗に依存する。その一方でイオン伝導率については、数密度の 2/3 乗と充填率の -1/2 乗に依存する。この傾向が変化するのは、相互相関項の寄与だけでなく、式(2)の V の除算に起因する。ここでイオン伝導率の体積依存性として考察すると、数密度依存性と充填率依存性がイオン伝導率に対してそれぞれ逆の寄与を示すことが分かる。これはイオン性熔融体の電荷密度の増加はイオン伝導率を増加させるが、その増加に伴う拡散性の低下がイオン伝導率を減少させることをそれぞれ表す。したがって、図 2 のように圧力および密度増加に伴うアルミノシリケート熔融体のイオン伝導率の増加は、イ

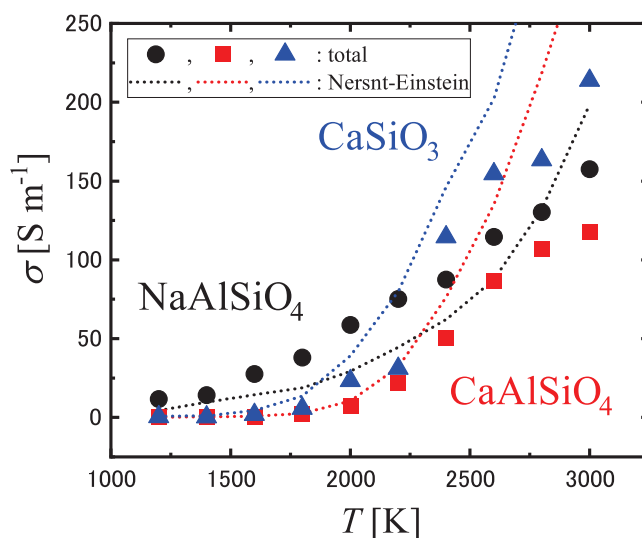


図 3: シリケート熔融体とアルミノシリケート熔融体で得られたイオン伝導率と Nernst-Einstein の伝導率の温度依存性。

オン電荷密度の上昇が、イオンの拡散性の低下を超えて寄与した結果であると予想されることが期待され、相互相関の寄与との関連付けについては、今後の課題である。

2019 年度 OCTOPUS 公募利用では、これらの高温系から室温のイオン液体までを対象としたイオン性熔融体の分子モデリングを展開し、その DFT 計算から MD 計算、輸送係数の解析までの全てのプロセスを実行した。本研究は以下に示す 11 件の学会にて発表し、4 報の学術論文を発表した。

学会発表

- 1) ○石井良樹, 松林伸幸, 第一原理 DFT 計算を用いたイオン液体の非分極力場の開発力場の開発 (口頭), 第 22 回理論化学討論会, 北海道, 2019 年 5 月 27-29 日.
- 2) ○石井良樹, 高イオン伝導性を示すイオン性熔融体の材料探索と物性予測 (ポスター), JHPCN 第 11 回シンポジウム, 東京, 2019 年 7 月 11-12 日.
- 3) ○Yoshiki Ishii, Nobuyuki Matubayasi, "Transport Property Analysis of Ionic Liquids and their Mixtures by Using MD Simulation with Advanced Non-Polarizable Force Field" (Poster), APPChE2019, Sapporo, 2019/9/23-27.

- 4) ○ Yoshiki Ishii, Nobuyuki Matubayasi, "Advanced Molecular Force Fields of Ionic Liquids for Transport Property Analysis: Development on the Basis of First-Principles DFT Calculation" (Oral), APPChE2019, Sapporo, 2019/9/23-27.
- 5) ○ 石井良樹, 笠井智, 喜古佐太郎, Mathieu Salanne, 大鳥範和, 松林伸幸, 溶融ハロゲン化物と溶融酸化物のイオン伝導率における密度効果の起源 (口頭), 第 51 回溶融塩化学討論会, 北海道, 2019 年 10 月 24-25 日.
- 6) ○ 石井良樹, Lukman HAKIM, 松林伸幸, 第一原理 DFT 計算を用いたイオン液体の非分極分子力場の開発 (口頭), 第 42 回溶液化学シンポジウム, 宮城, 2019 年 10 月 30 日-11 月 1 日.
- 7) ○ Yoshiki Ishii, Nobuyuki Matubayasi, Kenji Shinozaki, Philip Salmon, Anita Zeidler, Mathieu Salanne, Norikazu Ohtori, "Modelling of Oxide Glasses Based on First-Principles Calculation: Predicting Structural and Transport Properties of Silicates, Aluminosilicates, and Borates" (Poster), PACRIM13, Naha, 2019/10/27-11/1.
- 8) ○ Yoshiki Ishii, Nobuyuki Matubayasi, "Force-Fitted Potential of Ionic Liquids Determined by Self-Consistent Scheme Combining MD and DFT methods" (Poster), ICMS2019, Jeju, 2019/11/3-6.
- 9) ○ 石井良樹, 松林伸幸, 第一原理計算と Force-Fitting 法を用いたイオン液体の非分極力場の開発 (口頭), 第 10 回イオン液体討論会, 大阪, 2019 年 11 月 21-22 日.
- 10) ○ 石井良樹, Lukman HAKIM, 松林伸幸, Force-Fitting 法で構築したイオン液体の非分極力場とその輸送物性 (ポスター), 第 33 回分子シミュレーション討論会, 愛知, 2019 年 12 月 9-11 日.
- 11) ○ Yoshiki Ishii, Nobuyuki Matubayasi, "Predicting Transport Properties of Ionic Liquids

by Using Molecular Dynamics Simulation with DFT-based Force Field" (Poster), MRM2019, Yokohama, 2019/12/11-14..

発表論文

- 1) Y. Ishii, N. Yamamoto, N. Matubayasi, B. W. Zhang, D. Cui, R. Levy, "Spatially-Decomposed Free Energy of Solvation Based on the Endpoint Density-Functional Method", *J. Chem. Theory Comput.* 15, 2896-2912 (2019).
- 2) P. S. Salmon, G. S. Moody, Y. Ishii, K. J. Pizzey, A. Polidori, M. Salanne, A. Zeidler, M. Buscemi, H. E. Fischer, C. L. Bull, S. Klotz, R. Weber, C. J. Benmore, S. G. MacLeod, "Pressure induced structural transformations in amorphous MgSiO₃ and CaSiO₃", *J. Non-Cryst. Solids X* 3, 100024 (2019).
- 3) F. Wu, S. Roy, A. S. Ivanov, S. K. Gill, M. Topsakal, E. Dooryhee, M. Abeykoon, G. Kwon, L. C. Gallington, P. Halstenberg, B. Layne, Y. Ishii, S. M. Mahurin, S. Dai, V. S. Bryantsev, C. J. Margulis, "Elucidating Ionic Correlations Beyond Simple Charge Alternation in Molten MgCl₂-KCl Mixtures", *J. Phys. Chem. Lett.* 10, 7603 (2019).
- 4) Y. Ishii, N. Matubayasi, "Self-Consistent Scheme Combining MD and Order-N DFT Methods: An Improved Set of Nonpolarizable Force Fields for Ionic Liquids", *J. Chem. Theory Comput.* 16, 651-665 (2020).

参考文献

- [1] Y. Ishii, M. Salanne, T. Charpentier, K. Shiraki, K. Kasahara, N. Ohtori, *J. Phys. Chem. C* **120**, 24370 (2016).
- [2] P. S. Salmon, G. S. Moody, Y. Ishii, K. J. Pizzey, A. Polidori, M. Salanne, A. Zeidler, M. Buscemi, H. E. Fischer, C. L. Bull, S. Klotz, R. Weber, C. J. Benmore, S. G. MacLeod, *J. Non-Cryst. Solids X* **3**, 100024 (2019).
- [3] J.-P. Hansen, I. R. McDonald, "Theory of Simple Liquids", 3rd Ed., Academic Press.
- [4] F. Lantelme, H. Groult, "Molten Salts Chemistry: From Lab to Applications", 1st Ed., Elsevier.