

## O307

## 実験融合マルチスケール計算化学による Li イオン電池理論設計

(東北大工)○(正) 高羽 洋充\*・三浦 隆治 (東北大未来セ)鈴木 愛・(東北大工)(正) 坪井 秀行・(正) 畠山 望・(正)遠藤 明・(正)久保 百司・(東北大未来セ・東北大工)(正)宮本 明

## 1. 緒言

リチウムイオン電池の性能を向上させるためには、材料の電子原子レベルでの最適化と、システム全体での最適化が必要とされる。計算化学は材料の電子原子レベルでの理論設計を可能とする有用な手法であり、さらにマクロな解析手法と連携をとることで、電池システム全体の理論設計も可能となる。しかしながら、従来のリチウムイオン電池に関する計算化学の検討は、個々の材料の特性解析を目的としたものが主であり、電池システム全体を俯瞰的に設計できるものではなかった。そこで我々は、電子構造を解析する量子計算、メソスケール構造体のモデリング、などの各スケールレベルでの解析手法を開発し、それらを連結させるマルチスケール (マルチレベル) 計算化学手法の開発を進めている(図 1)。

本発表では、これらシミュレーション手法の概要を述べるとともに、具体的な応用例の一例として、多価イオンのドーピングによる正極材料  $\text{LiFePO}_4$  の伝導性に関する検討結果を報告する。

## 2. 計算方法とモデル

複数のシミュレーション手法を統合的に利用した。電子構造と分子動力学の解析については、独自の Tight-binding 理論に基づく超高速化量子分子動力学法と密度汎関数法を用いた。量子計算で得られた電子密度分布に基づき、当研究室で開発したプログラム Colors-Cond により、電気伝導度を算出した。

## 3. 結果と考察

Ti のドーピング位置については、Fe サイトと Li サイトの二通りがあると考えられる。密度汎関数法を用いて安定構造を検討したところ、Li サイトに挿入した場合には構造的な歪みが小さいことがわかった。以下では、Li サイトに挿入し電荷補償のために隣接 Li 2 原子を削除したモデルについての検討結果について説明する。

図 2 には、 $\text{LiFePO}_4$  完全結晶および Ti ドーピングモデルの構造緩和後の部分状態密度を示した。禁制帯中にドーパント由来の軌道が現れ、それより高エネルギー側にドーパント周りの O 由来の軌道が出現した。これは Ti と近接 O が反結合性相互作用して O の p 軌道が不安定になったことに起因する。次に、このような軌道が電気伝導性に与える影響を定量評価した。表 1

に電気伝導度推定プログラムにより算出した電気伝導度を示す。これより、完全結晶では非常に低かった電気伝導度が Ti のドーピングにより大幅に向上したことがわかる。以上より、適切なドーピングによって  $\text{LiFePO}_4$  の電気伝導性が向上されることが示唆された。

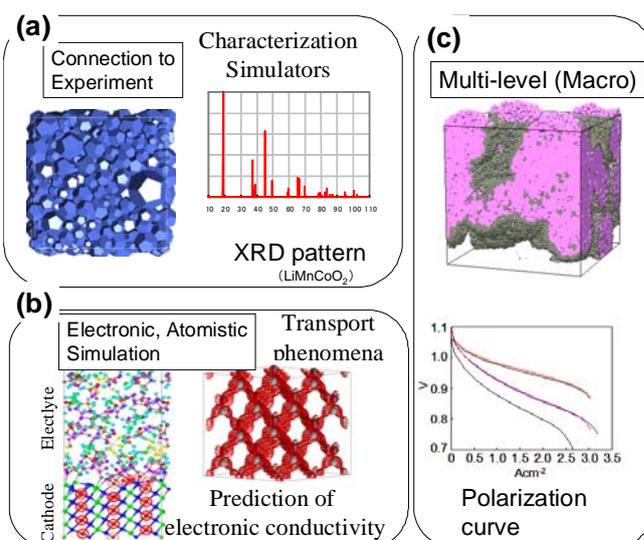


図 1 リチウムイオン電池の計算化学的設計の概念図

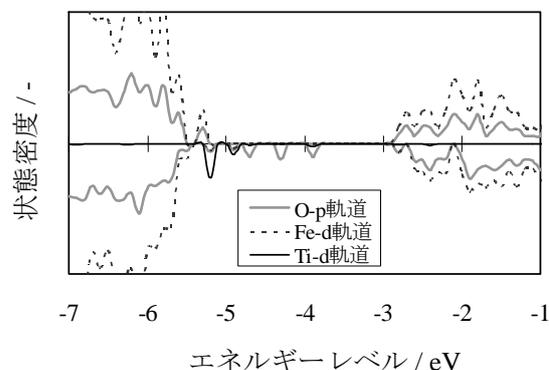


図 2 構造緩和後の (a) 完全結晶モデル、および (b) Ti ドーピングモデルの電子構造

表 1 電気伝導度の算出値 (S/cm)

	計算値	実験値 <sup>1)</sup>
完全結晶	$5.32 \times 10^{-14}$	$10^{-10} \sim 10^{-9}$
Ti ドーピング	$5.95 \times 10^{-1}$	$10^{-2} \sim 10^{-1}$

1) e.g. C. Ouyang et al., Phys. Rev. B, 69, 104303 (2004).

\*Tel 022-795-7236, Fax 022-795-7235

E-mail : takaba@aki.che.tohoku.ac.jp