

発表題目	電池材料におけるイオン拡散の解明を目的とした新規プログラムの開発	
発表者 (所属)	鄭昌鎬・森戸英明・小林泰則・鈴木研・高見誠一・久保百司・宮本明(東北大院工)	
連絡先	〒980 - 8579 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉 07 東北大学大学院工学研究科材料化学専攻宮本研究室 TEL 022-217-7238 FAX 022-217-7235 e-mail j_c_h@aki.che.tohoku.ac.jp	
キーワード	non-equilibrium molecular dynamics, solid state ionics, LiCoO ₂ , ion concentration gradient	
開発意図 適用分野 期待効果 特徴 など	固体イオニクス中の濃度勾配をシミュレーションする	
環境	適応機種	Fortran 7 7 搭載機種
	OS 名	任意
	ソース言語	Fortran 7 7
	周辺機器	
流通形態 (右のいずれかにをつけてください)	<ul style="list-style-type: none"> ・化学ソフトウェア学会の無償利用ソフトとする ・独自に頒布する ・ソフトハウス、出版社から市販 ・ソフトの頒布行わない ・その他 	具体的方法
		宮本明宛にコンタクトしてください。 (E-mail: miyamoto@aki.che.tohoku.ac.jp)

1. 緒言

近年、分子動力学法が固体イオニクス材料の研究に対して用いられてきている。しかしながら、従来の分子動力学法には粒子数一定という制約があり、現実の系に存在する定常的なイオン濃度勾配を考慮したシミュレーションを行うことは非常に困難であった。その理由として、固体は気体に対して非常に密度が高く、粒子の挿入の試行がほとんど拒否されるため計算が非効率的になる、気体は電気的に中性であるがイオンは電荷を持っているため、挿入と削除の操作により系の総電荷が増減してしまう、などがあげられる。

そこで本研究では、固体イオニクス材料においても定常的なイオンの濃度勾配を考慮したシミュレーション手法を開発し、リチウム二次電池の正極材として使われているコバルト酸リチウムに対して適用してその有効性を検証した。

2. 手法

NPT アンサンブルの分子動力学のセル内に局所的にイオン挿入・削除の操作を行う領域を設けて、

イオン濃度勾配を作り出した。また、従来の分子動力学ではイオンの電荷は固定されており、粒子数が増減すると電荷の総量も増減し、電気的中性を維持する事ができない。そこで、本プログラムではイオン挿入・削除と同時に電荷の再分配を行い、電気的中性を保つ工夫をした。また、二次電池の充電のようなシミュレーションも行えるように、原子に働く力を求める式に外部電場の項も加えた。ポテンシャル関数はイオン性を含む部分イオン性2体ポテンシャル関数を用いた。

3. 結果と考察

本プログラムの有効性を確認するため、固体イオニクス材料として実用化されている LiCoO_2 中のイオン拡散シミュレーションを行った。図1に示すように LiCoO_2 は Li,Co,O による層状岩塩構造を有する。よって、今回のシミュレーションでは各層の面と平行な方向にシミュレーションセルのx軸をとり、イオン濃度勾配を作成した。

図2にx軸方向のLi濃度分布を示す。高イオン濃度領域と低イオンの中間領域である領域3に滑らかなイオン濃度勾配が形成されているのがこの図から確認できる。このようなイオン濃度勾配下でのイオンの拡散挙動をイオン濃度勾配がない場合との間で比較した。図3は濃度勾配がない場合のイオン拡散挙動で、図4は濃度勾配がある場合のイオン拡散挙動である。イオン濃度勾配がない場合にはイオンの拡散には方向性が見られないが、イオンの濃度勾配がある場合には高イオン濃度領域から低イオン領域への方向性を伴ったイオン拡散が確認できる。これらの結果から、本プログラムがイオン濃度勾配を伴った系のイオン拡散シミュレーションを的確に行えることが示された。

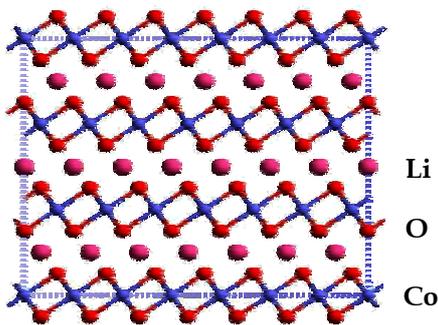


図1 LiCoO_2 の構造

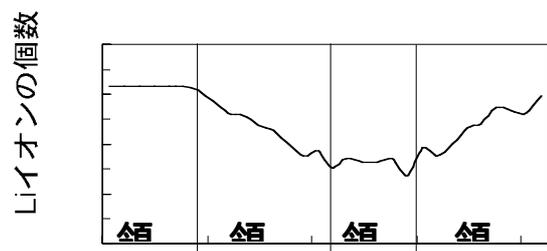


図2 x軸方面のLiイオン濃度分布

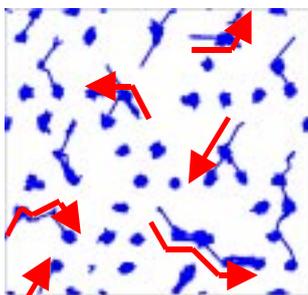


図3 濃度勾配がない場合のLiイオンイオンの軌跡（方向性なし）

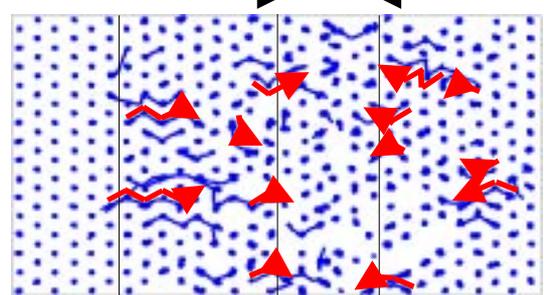


図4 濃度勾配がある場合のLiイオン拡散の軌跡（方向性あり）