2P12

分子動力学法による$Li_{1.33}Ti_{1.66}O_4$中のLiイオン挙動解析

○朝倉 勇貴[1]、澤口 直哉[2]、佐々木 眞[2]
[1]室工大院、[2]室工大

【目的】Li イオン 2 次電池は現在、小型電子機器のバッテリーとして多く使用されている。Li イオン 2 次電池の正極材料には主に$LiCoO_2$ が用いられている。しかし、Co には発がん性などの毒性があり、かつ高価である。そこで、当研究室では資源が豊富で Co より安価な Ti に着目し、Li-Ti 複酸化物の中から$Li_{1.33}Ti_{1.66}O_4$の作製と評価を行っている。この物質はLiイオンが四面体サイトと八面体サイトに存在しているが、これらの Li イオンがどのように充放電に関与しているかは不明である。充放電時の Li イオンの挙動を知ることは材料開発上重要だが、直接観察することは困難である。そこで本研究では分子動力学シミュレーションを用い、Li イオンの移動経路の解析を試みた。まず、$Li_{1.33}Ti_{1.66}O_4$のMDシミュレーションに必要なLi、Ti、Oのポテンシャルパラメータの検討を行い、その後、電場を印加したシミュレーションから Li イオンの挙動解析を行った。

【実験方法】$Li_{1.33}Ti_{1.66}O_4$のMD シミュレーションは計算プログラム MXDORTO[1)]で実行した。アンサンブルを *NPT*(圧力:0.1 MPa、温度:300 K)、刻み時間を 2 fs とし 3 次元周期境界条件を使用した。$Li_{1.33}Ti_{1.66}O_4$の計算には二体間ポテンシャル関数(1)式を用いた。

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

Ti、Ti-Oのパラメータは文献[2)]の値を用い、LiとOのパラメータ *a*、*b*、*c*は任意に変化させて$Li_{1.33}Ti_{1.66}O_4$のシミュレーションを行った。得られた格子定数および密度の値と実測値[3)]を比較しパラメータの妥当性を検討した。パラメータを決定後に 300 K で[100]、[110]、[111]に電場を印加したシミュレーションから Li イオンの拡散係数および移動経路の調査を行った。

【結果と考察】300 Kにおいて$Li_{1.33}Ti_{1.66}O_4$ の格子定数および密度の計算値と実測値[3)]の差が 1 % 以下となるパラメータセットを決定した。また電場を印加したシミュレーションでは拡散係数の値から[110]、[111]、[100]の順に Li イオンが移動しやすいと考えられる。また主に四面体サイトの Li イオンが移動し、八面体サイトの Li イオンは移動しにくいことがわかった。四面体サイトの Li イオンは直線的に電場の方向にある最近接の四面体サイトへ移動していた。本研究から$Li_{1.33}Ti_{1.66}O_4$は充放電時には、主に四面体サイトのLiイオンが移動していると考えられる。

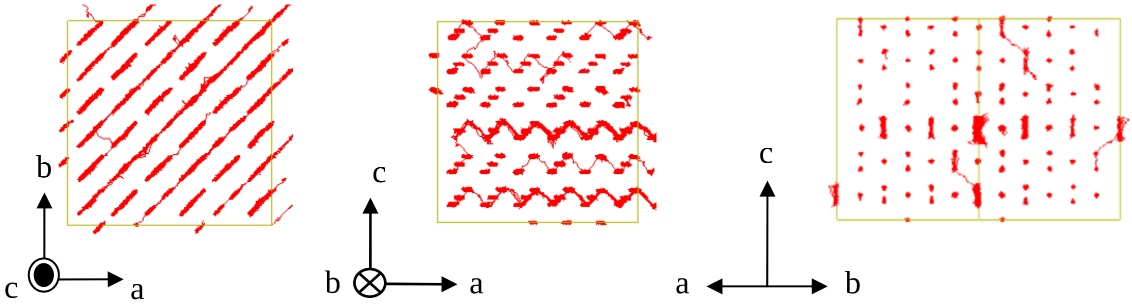

Fig. 1 Trajectory of lithium ion with electric field [110].

【参考文献】

1) K. Kawamura, MXDORTO, *Japan Chemistry Program Exchange*, #29.
2) D. W. Kim, N. Enomoto , Z. Nakagawa and K. Kawamura , *J. Am. Ceram. Soc.*, **79**, (1996), 1095-99.
3) M. Nakayama, Y. Ishida, H. Ikuta and M. Wakihara, *Solid State Ionics,* **117**, (1999), 265-271.