

リチウムイオン電池正極材料としての Li_xFePO_4 の構造及び

電子状態の理論的研究

(東大院工) ○工藤友佑, 山下晃一

【序】リチウムイオン電池は現在、エネルギー密度が高く、メモリー効果が小さいなどの特徴から小型バッテリーとして広く用いられているが、電気自動車などの大型バッテリーへの応用に向けての開発も進められている。特に正極材料の開発が進められており、その中でも安価で資源の豊富な鉄を用いた LiFePO_4 が注目されている。この物質は Li の挿入・脱離に対して構造変化が小さく安定であり、安全性が高いことが特徴であるが、 Li の拡散速度に対して、電気伝導度が $10^{-10} \sim 10^{-5} [\text{S/cm}]$ と低く¹⁾、電気伝導度の向上が課題とされている。

中間組成 $\text{Li}_x\text{FePO}_4 (0 < x < 1)$ の固体は、室温程度では通常 2 つの端組成 FePO_4 と LiFePO_4 の組成に近い二つの固相 $\text{Li}_\alpha\text{FePO}_4$ と $\text{Li}_{1-\beta}\text{FePO}_4$ に分かれるが、 α 、 β の値は粒径、温度によって変わり²⁾、約 $500 [\text{K}]$ 以上の温度においては固溶体となる。また、粒径を $40 [\text{nm}]$ 程度に制御し、中間の値である $x \approx 0.6$ の組成において急冷すると相分離せずに固溶相となり、かつ緑色を発現することが実験から明らかになっている。

本研究は、電気伝導率の変化や緑色発現の主要因を探り、電気伝導率を向上するために制御する必要のあるファクターを見つけるために、固溶相における安定構造を第一原理計算によって探索し、電子状態の解析を行い、また、 Li の一次元拡散とポーラロン伝導を仮定して、電気伝導機構の解明を行う。

【方法】図 1 に示す 12 formula units を含む超格子セル (ユニットセルの 3 倍の大きさ) を用いて GGA+U 計算 ($U=4.3 [\text{eV}]$) を行い、 $x \approx 0.6$ の構造の Li 占有サイトの変化に対する安定性と、 FeO_6 八面体の膨張・収縮や Li サイトの移動、過剰電子の局在を利用して、ポーラロン伝導を仮定した電子・ Li^+ イオンの拡散についてエネルギーおよび電子状態の計算を行った。電子・ Li^+ イオンの拡散については、線形補間によって求めた構造を用いた計算と、NEB (Nudged Elastic Band) 法を用いた計算を行った。また、 $x \approx 0.6$ の安定構造について光学応答計算を行った。

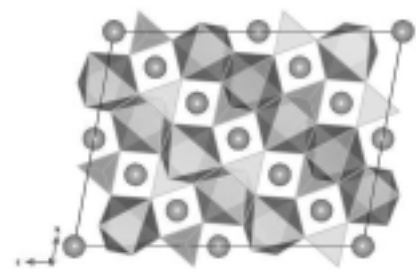


図 1 計算に用いた超格子セル

計算パッケージには VASP4.6 を用いて、汎関数は GGA(PW91)、カットオフエネルギーは $500 [\text{eV}]$ として、Monk-horst Pack で $2 \times 4 \times 2$ の \mathbf{k} 点を取り、PAW 法で計算を行った。

【結果・考察】

(1) $\text{Li}_x\text{FePO}_4(x\approx 0.6)$ の構造探索

超格子セルから5つのLiを抜き、 $x\approx 0.6$ で空孔の隣り合わせの無い構造について、空孔の間隔を変えてもエネルギーの差異は小さい結果を得た。また、隣り合う空孔の個数を変えながら(なし、2個、3個、5個)エネルギーを計算し比較したところ、図2のように隣り合わせが2つのときエネルギーが最低となった。これらの計算において比較的エネルギーが安定に得られた構造では電子が局在化し、Feの価数が2価と3価に分かれた。

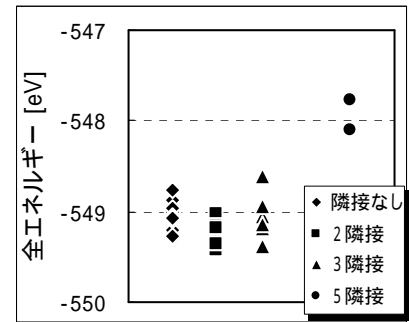


図2 空孔の隣接数とエネルギーの関係

(2) ポーラロン伝導計算

構造中の電子やLi+イオンの移動の過程とエネルギー変化をみるため、超格子セル中のLiの数や電子数を変化させて、構造中の電子やLiの移動過程についてそれぞれポーラロン伝導を仮定し、全エネルギーを計算してその変化を追うことで、電子やLi+イオンの移動の活性化エネルギーと電子状態の変化を得た。 $x=0$ に電子を加えたものと $x=1$ から電子をひとつ除いたものについては、移動過程の構造を線形補間によって作り、Li+イオンの拡散経路を計算するものについてはNEB法によって中間の構造およびそのエネルギーを求めた。 $x=0$ に電子をひとつ加えたものに関しては、図3・図4に示すように、鉄サイトの価数の交換に際して、活性化エネルギーが151[meV]となることが示された。その他の詳細な結果については当日発表する。

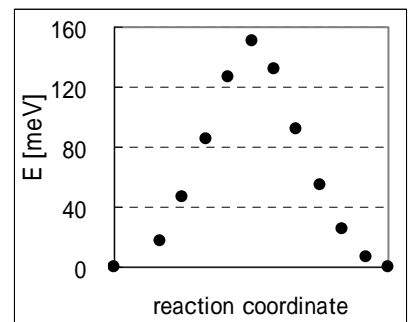


図3 移動過程のエネルギー変化

(3) 光学応答計算

$x\approx 0.6$ の組成で急冷することで得られる固溶相が緑色を発現するという事実を踏まえて、緑色発現に対するバルクの構造の影響を、光学応答の観点から検討した。詳細は当日発表する。

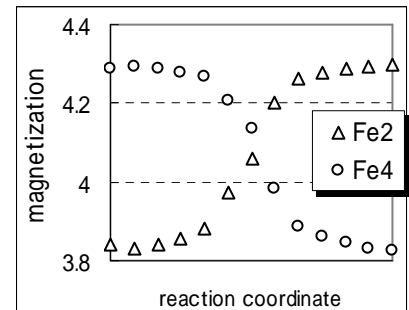


図4 移動過程の magnetization の変化

【参考文献】

- [1] S. Y. Chung, J. T. Bloking, Y.-M. Chiang, *Nature Material*, 2002,1,123
- [2] G. Kobayashi, S. Nishimura, M.-S. Park, R. Kanno, M. Yashima, T. Ida, A. Yamada, *Adv. Func. Mater.* 2009, 19, 395
- [3] S. Nishimura, G. Kobayashi, K. Ohoyama, R. Kanno, M. Yashima, A. Yamada, *Nature Material*, 2008,7,707