

# MERIT インターンシップ（国内） 報告書

工学系研究科化学システム工学専攻

MERIT8 期生

土本晃久

## 1. 実施期間

2021 年 11 月 1 日 ~ 2021 年 11 月 30 日

## 2. 受け入れ先

株式会社村田製作所 みなとみらいイノベーションセンター  
技術・事業開発本部 デバイスセンター バッテリー開発部 2 課

## 3. テーマ

「正極活物質材料(LCO)への異種元素添加による効果検討」

## 4. 研究内容

### 背景

リチウムイオン電池の正極(コバルト酸リチウム)電位の使用域は、30年間で4.2 Vから4.45 Vまで増加し、エネルギー密度の向上に寄与してきた。更なる高電圧化が望まれるが、4.5 V以上では急激な劣化が起こることが知られており、バルク内部での相転移が主な原因と考えられている。コバルト酸リチウムはリチウム層とコバルト層が交互に積層した構造を持ち、リチウム濃度が減少した際、コバルト層同士がずれることで相転移が発生する。

本インターンシップでは、添加元素による相転移の抑制効果について、計算を用いた検討を行った。

### 方法

構造の安定化とエネルギーの第一原理計算には、PBE-D3汎関数を用いた。対象構造数の多いリチウム脱離時の構造のエネルギー計算や、数百~数千原子を含む大きな超格子でのエネルギー計算には、第一原理計算サンプリングデータに基づいたクラスター展開法を用いた。最安定な原子配置の探索には、モンテカルロシミュレーションを用いた。

## 結果

相転移の起こりやすさについて、コバルト酸リチウム(LiCoO<sub>2</sub>、LCO)と、ある遷移金属 $M$ を添加したコバルト酸リチウム( $M$ -doped LCO)を計算で比較した。過去の文献からは、 $M$ -doped LCOでは相転移が抑制されることが示唆されていた一方で、50原子程度の小規模格子を用いた熱力学的安定性の評価では、予想に反して、 $M$ -doped LCOでは相転移後の構造がより安定となった。そこで、小規模格子では表現できない要因である、添加原子やリチウム原子の局所的な配置の偏りが相転移を抑制するモデルを提案した。モンテカルロシミュレーションとクラスター展開法を用いることで、2000原子程度を含む大規模格子での計算を低計算コストで実施し、提案モデルを検証した。

## 5. 謝辞

本インターンシップを受け入れて下さった、村田製作所の皆様に感謝申し上げます。特に、実施内容について直接ご指導頂き、貴重なお時間を割いて下さった、守澤和彦様、中本光則様、田中雅洋様、竹本整司様に、深く御礼申し上げます。上記の他にも、研究内容のご紹介や、研究結果の議論ではバッテリー開発部の多くの方にご協力いただきました。感謝申し上げます。

また、本インターンシップを実施するにあたり、参加をご快諾下さった指導教員の山田淳夫教授、MERIT副指導教員の廣井善二教授に御礼申し上げます。事務手続きをご担当頂きました、物性研CCMS事務局の有馬和美様に感謝申し上げます。

最後に、このような素晴らしい機会をご提供下さった、計算物質科学高度人材育成・産学マッチングプログラム(MP-CoMS)と参加企業の皆様、MERITプログラムに感謝申し上げます。