

第一原理計算および動力学を用いた自動車用電池の反応解析

株式会社日産アーク 茂木昌都、久保潤啓、松本匡史、今井英人

1. 緒言

Li 過剰固溶体正極材料の充放電メカニズム、劣化機構、およびサイクル耐性向上要因の解明を解明する上で、ベース材料である Li_2MnO_3 系正極材料の充放電機構の理解は役立つと考えられる。X線吸収分光法(X-ray absorption spectroscopy: XAS)は、遷移金属の価数および局所構造の評価に有効であることからLiイオン電池正極の充放電挙動の解析に利用されている¹⁾。吸収端エネルギーのシフトより価数、動径分布関数より結合距離・配位数などの局所構造を決定することができるが、価数および局所構造が同時に変化する場合も多く、スペクトルの解釈が簡単ではないことも多い。また、*in situ* 測定に一般的に用いられる遷移金属のK吸収端XASは、充放電に直接関連する3d電子の状態ではなく、空軌道である4p軌道を反映している。空軌道を測定するのは困難なため、計算による解釈が有効である。本研究では、 Li_2MnO_3 のMn-K吸収端XASを、第一原理計算によるXANESスペクトルのK端シミュレーションおよび4pPDOSを用いて解析することにより、充放電時の電子状態および反応機構を解析した。また、第一原理分子動力学計算を用いて、各原子の時間経過に依存した挙動とマクロな構造変化の関係についても考察を行った。

2. 実験および計算方法

Mn K端における*in situ* XAFSの測定は Li_2MnO_3 を正極、Li金属を負極とするラミネートセルを作製し、SPRING-8 BL16B2において透過法で測定した(2012A5392, 2012B5392)。 Li_xMnO_3 ($x = 2.0, 1.5, 1.0$)の電子状態計算およびK吸収端XANESのシミュレーションは、VASP²⁾およびWIEN2k³⁾を用いて行った。第一原理分子動力学計算は、VASP-MD²⁾を用いて、JAMSTEC ES2にて行った。

3. 結果と考察

Fig. 1にMn-K端の*in-situ* XANESおよびシミュレーションスペクトルを示す。ピークトップは徐々にシフトするが、立ち上がり位置はシフトしないなど複雑な挙動が見られた。シミュレーションの結果は実験結果の特徴を再現した。この状態における電子状態をみると、ほとんどMnの価数は変化していないことが判明した。 Li_xMnO_3 の x が異なると、PDOS形状が異なる上に、一例としてFig. 2に示すように、 $\text{Li}_{1.5}\text{MnO}_3$ のMn 4p PDOSの形状は方向毎に異なっており、Mnまわりの局所的な電荷分布に変化が起こっていることを示唆している。

Fig. 3に、初期状態として $\text{Li}_{1.5}\text{MnO}_3$ を仮定し、Li層に存在したLiの挙動をVASP-MDでシミュレートした結果を示す。Li層のLiおよびMn-Li層のLiいずれもが、空孔を介して、一時的に自身が存在する層を離脱して他の層に移動することにより、結晶格子内をab面方向に移動して行くことと推定された。劣化機構を検討する上で重要なMnの挙動など、詳細は当日発表する。

参考文献

- 1) Denis Y. W. Yu, J. Electrochemical Society, **156**(6) A417-A424 (2009)
- 2) G. Kresse and J. Furthmüller, Phys. Rev. B, **54**, 11169 (1996)
- 3) P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz: WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbital Program for Calculating Crystal Properties (Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria, 2001, ISBN 3-9501031-1-2).
- 4) Ikeno, H.; de Groot, F. M. F.; Stavitski, E.; Tanaka, I. J. Phys.:Condens. Matter, **21**, 104208 (2009)
- 5) K. Momma and F. Izumi, "VESTA 3" J. Appl. Crystallogr., **44**, 1272 (2011)

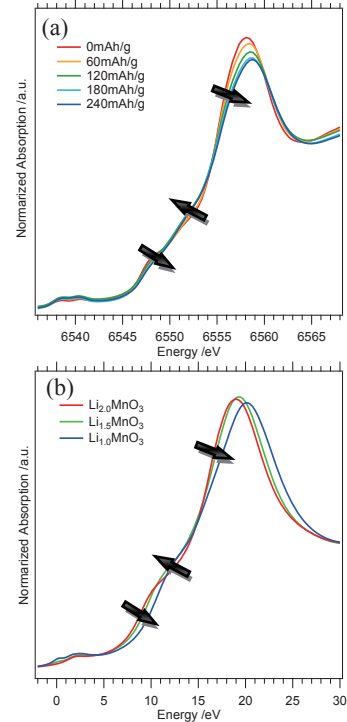


Fig. 1: (a) *In-situ* XANES and (b) Simulated spectra of Mn K-edge.

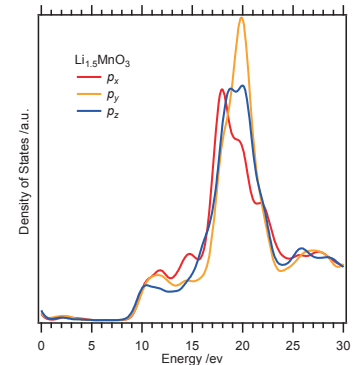


Fig. 2: Simulated 4p PDOS of Mn for $\text{Li}_{1.5}\text{MnO}_3$

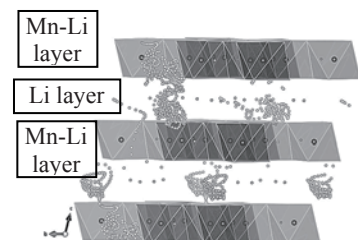


Fig. 3: Motions of Li atoms which existed in Li layer at first.