

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

プロジェクト責任者

今井 英人 株式会社日産アーク

著者

茂木 昌都^{*1}、久保瀬 啓^{*1}、溝口 照康^{*2}、今井 英人^{*1}

* 1 株式会社日産アーク

* 2 国立大学法人東京大学 生産技術研究所

利用施設：独立行政法人海洋研究開発機構 地球シミュレータ

利用期間：平成 24 年 11 月 2 日～平成 25 年 3 月 31 日

アブストラクト

Li₂次電池正極材の一種である固溶体系 Li₂MnO₃-LiMO₂ (M = Co および Ni など) の反応機構の解明に向けて、その母材である Li_{2-x}MnO₃ (x = 0.5 および 1.0) における Li、Mn、および O の挙動を、第一原理分子動力学計算を用いて解析した。結果、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様子が明らかになった。また Mn-O 八面体の変形が、Li 層および Mn-Li 層のうねりと連動して起こることで、結晶構造自体が変化する可能性を示した。さらに初期充電過程における Li 移動量とその異方性を検討した。

キーワード：第一原理計算、分子動力学計算、Li₂次電池、正極、拡散

1. 本プロジェクトの背景および目的

地球温暖化対策としての温室効果ガスの排出抑制、あるいは脱原子力発電依存などの観点から、環境負荷を低減する新しい技術の開発が強く要望されている。自動車産業においては、電気、ハイブリット、燃料電池といった CO₂ を全く排出しない若しくは、その排出量を著しく低減させる次世代自動車の開発が進められている。

電気自動車用の Li₂次電池の開発においては、電気自動車の航続距離を増加させるための電極活物質の高容量化ならびに高出力化、更に耐用年数の長期化が主たる研究開発テーマとなっている。これらの要望に応えるべく、LiMn₂O₄ (理論容量:148mAh/g)、LiMO₂ (M = Mn, Co, and/or Ni。理論容量:約 270mAh/g) といった遷移金属を含む正極材料が、高容量化を目指して順次開発されてきた。更なる高容量化可能な正極材料の候補として、化学量論的組成で Li 量がほぼ倍であるが故に高容量の Li₂MnO₃ (理論容量:459mAh/g) が注目された。しかしながら、Li₂MnO₃ は不可逆容量が大きいなど種々の難点を有していたため [1]、実用に向けての開発対象と必ずしも見なされていない。実用化に向けた開発は、Li₂MnO₃ に前述の LiMO₂ を固溶させた Li₂MnO₃-LiMO₂ を中心に行われている。この

ため、 $\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{-LiMO}_2$ が諸特性を維持できる機構を解明する上で、その母体である Li_2MnO_3 の Li の拡散メカニズムや、不可逆過程など劣化を生じさせるメカニズムを解明するのは極めて重要な課題となった [2]。これらメカニズムの解明に最先端高度分析である XAFS や NMR 測定、更にはその分析データに対する第一原理計算を用いた解析が Li_2MnO_3 に対して行われている [3, 4]。更に分子動力学法を用いた解析が近年行われるようになってきた [5]。しかしながら拡散や劣化など時間発展に結び付けた解析はほとんど行われていないのが現状である。そこで本プロジェクトでは、 Li_2MnO_3 の充放電途中状態である $\text{Li}_{2-x}\text{MnO}_3$ ($x=0.5, 1.0$) に対して第一原理分子動力学計算を適用し、Li の拡散や Mn および O の挙動、更に局所構造の時間的変化を検討した。

2. 計算方法

分子動力学計算の前段階計算として、第一原理計算 VASP を用いて構造最適化を行った [6]。汎関数は GGA、擬ポテンシャルは PBE を用いた。擬ポテンシャルの Core は、Li および O については 1s、Mn については 1s から 3p とした。逆格子空間における波動関数のカットオフエネルギーは 500eV とし、スピン分極を考慮して計算を行った。MD 計算は、1step 当たり 5 fs とし、変異を加速するため 3000K の条件で行った。使用した VASP のソースコードは VASP.5.2 で、ベクトル化率は 98%、並列化率は 97% であった。実際の計算は 4 ノードを用いて行った。

Li_2MnO_3 は単斜晶 C2/m 構造である。c 軸に沿って、Li のみからなる Li 層、O 原子層、Mn と Li で構成される Mn-Li 層、O 原子層が周期的に積み重なっている。 $\text{Li}_{1.5}\text{MnO}_3$ の Li 空孔は、Figure 1(a) に赤丸にて示すように、6 方向から Li に囲まれるように形成した。 $\text{Li}_{1.0}\text{MnO}_3$ の空孔形成は、Figure 1(a) および (b) の赤丸および青四角にて示すように、半分を Li 層から、残りの半分を Mn-Li 層から抽出して形成した。

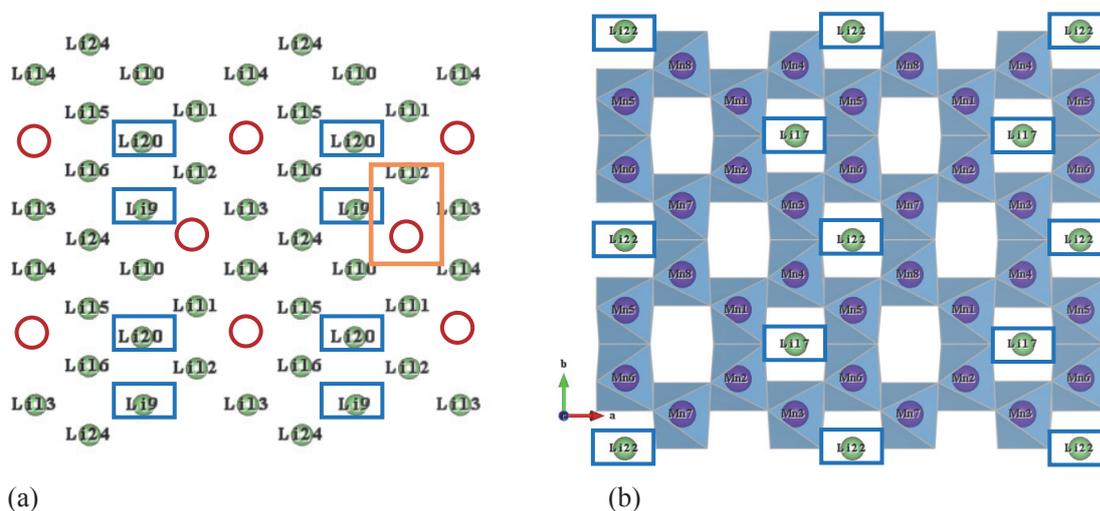


Figure 1. The view of ab plane, showing the configurations of Li vacancy. (a) Li layer. (b) Mn-Li Layer. Red open circle shows the Li vacancy at $\text{Li}_{1.5}\text{MnO}_3$. Blue open rectangle shows the extracted Li at forming $\text{Li}_{1.0}\text{MnO}_3$ model from $\text{Li}_{1.5}\text{MnO}_3$ model. Blue shading rectangle indicates the Mn-O octahedra.

3. 結果と議論

3.1 Liの挙動

$\text{Li}_{1.5}\text{MnO}_3$ におけるLi原子の移動の様子をFigure 2に示す。初期配置における各Li、およびMn原子の配色は、それぞれ、黄緑色、紫色である。O原子は八面体の頂点に存在するが、Li挙動を可視化する上で妨げとなるため、表示しないこととした。同様な理由で、時間経過に伴ってMn原子も変位しているが明示していない。移動して行くLiのみを肌色で示してある。黄緑色のLiがab面（図の長辺方向）に並んでいるのがLi層である。黄緑色のLiと共に、八面体の中心にあるMn（紫色）が並んで形成されている層がMn-Li層である。

Figure 2 (a)に示すように、当初Li層に配置されていたLiは、そのままLi層を移動するのではなく、Mn-Li層を介して、ab面内を移動した。また、Li層のLiは、Mn-Li層を介して、当初とは別のLi層に移動しながら、結晶内を移動する場合もあった (Figure 2(b))。本モデルでは、隣接原子および空孔の配置で区別すると、Li層に配置されたLiの種類は20となる。これら20種類のLiいずれもがMn-Li層を介して移動し、Li層を直進したものはなかった。

Mn-Li層に配置されたLiは、Mn-Li層を直進することではなくLi層に跳躍移動した後、ab面内をほぼ水平に移動した (Figure 2(c))。Mn-Li層のLiにおいても、Mn-Li層を適宜通過して、その上下にあるLi層に跳躍した後、ab面内を移動する場合があった (Figure 2(d))。Mn-Li層には4種類のLiが存在する。それらの移動法は、そのうち3/4がFigure 2(c)に示される様式、1/4がFigure 2(d)の様式であった。

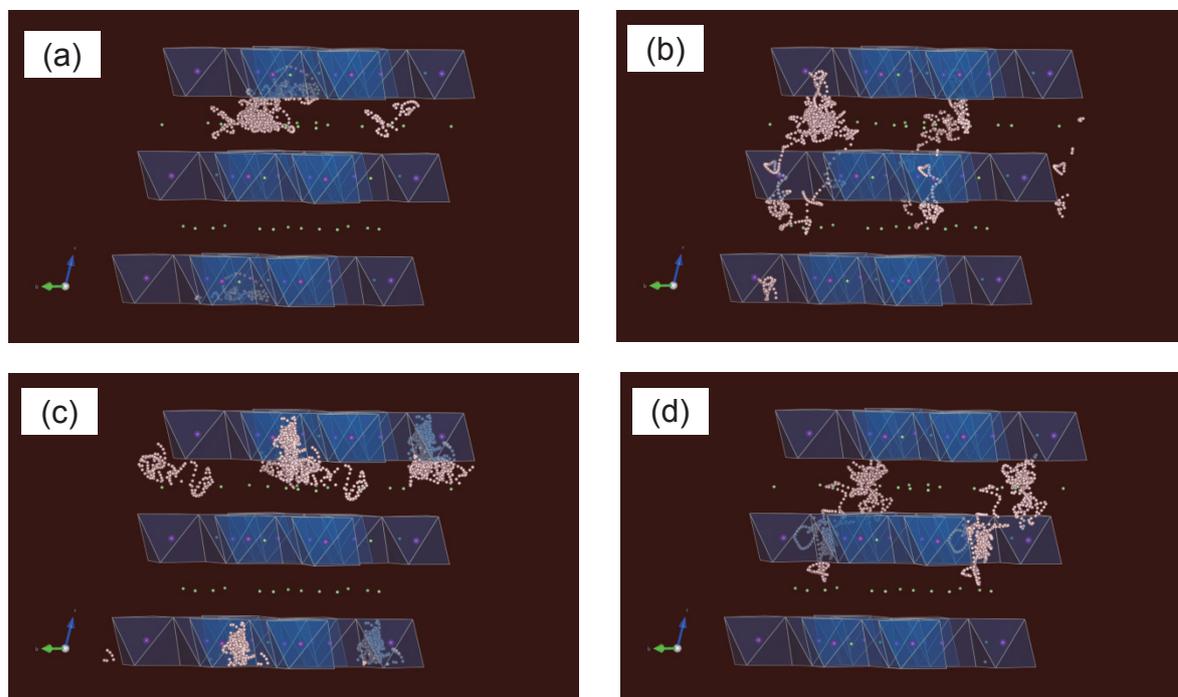


Figure 2. Consecutive motions of Li atoms in $\text{Li}_{1.5}\text{MnO}_3$. (a) A Li in Li layer moved to Mn-Li layer temporarily, and returned to the Li layer. (b) Another case of Li in Li layer. The Li moved to upper and lower Li layer through Mn-Li layer. (c) A Li in Mn-Li layer moved to Li layer temporarily. (d) Another case of Li in Mn-Li layer. The Li could move between upper and lower Li layer through Mn-Li layer.

3.2 Mnの挙動

Figure 3に $\text{Li}_{1.5}\text{MnO}_3$ における Mn 原子の移動の様子を示す。各原子の配色や表示法は Figure 2と同様である。移動する Mn を茶色で示した。Mn-Li 層の Mn の挙動は、そのサイト周囲に留まる (Figure 3(a))、Li 層に行って元のサイトに戻る (Figure 3(b))、Li 層に行ってそのまま Li 層内を移動する (Figure 3(c)) のいずれかであった。前 2 者の場合には Mn が移動せず、3 番目のケースのみ ab 面内を移動したことになる。Mn が Mn-Li 層のみを使って移動することは、 $\text{Li}_{1.5}\text{MnO}_3$ では起きていなかった。Mn-Li 層に留まった Mn の割合は 5/16 であった。Mn-Li 層の Mn が Li 層に一瞬跳躍して Mn-Li 層に戻った割合は 9/16 であった。Mn-Li 層の Mn が Li 層に跳躍して、そのまま移動した割合は 2/16 であった。

3.3 $\text{Li}_{1.5}\text{MnO}_3$ および $\text{Li}_{1.0}\text{MnO}_3$ 間における Li および Mn 挙動の比較

$\text{Li}_{1.0}\text{MnO}_3$ では 7/16 個の Mn が Li 層に行きたきりとなった。すなわち、 $\text{Li}_{1.5}\text{MnO}_3$ に比べて $\text{Li}_{1.0}\text{MnO}_3$ の Mn は 3.5 倍移動し易いことが示唆された。両者の差は Li 空孔数にある。Li 空孔が多いと移動経路が確保できるため、Mn が移動しやすくなると推定される。なお、Li 空孔が多いため、 $\text{Li}_{1.0}\text{MnO}_3$ では、Mn-Li 層の Li 空孔を利用して、Li 層を介せずに Mn-Li 層内を移動した Mn もあった (Figure 4)。

3.4 O の挙動

Li および Mn の配置の特徴は、Li 層および Li-Mn 層のいずれかの層中に存在することであった。O 原子は、その配置が Mn (若しくは Li) の周囲に 6 配位されて、Mn-O (Li-O) 八面体の頂点を形成する。各頂点の酸素原子の挙動を検討した。Figure 5に O 原子 (薄朱色) の挙動を示す。Figure 5(a)に示すように 6 個中

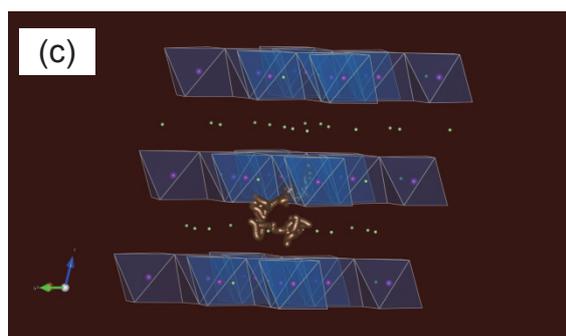
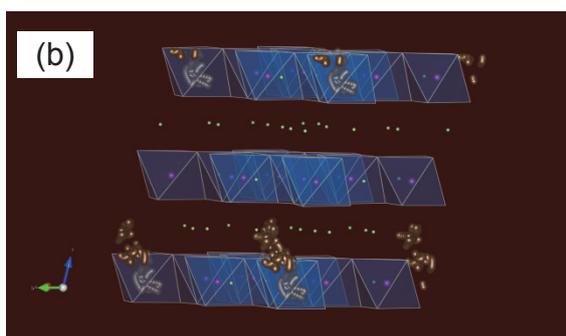
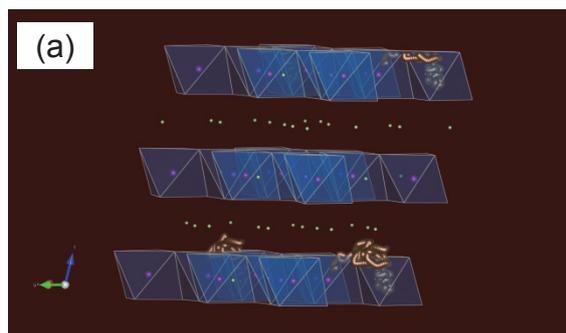


Figure 3. Consecutive motions of Mn atoms in $\text{Li}_{1.5}\text{MnO}_3$. (a) A Mn stayed in Mn-Li layer. (b) A Mn hopped to Li layer and returned to the Mn-Li layer. (c) A Mn hopped to Li layer and moved in the Li layer.

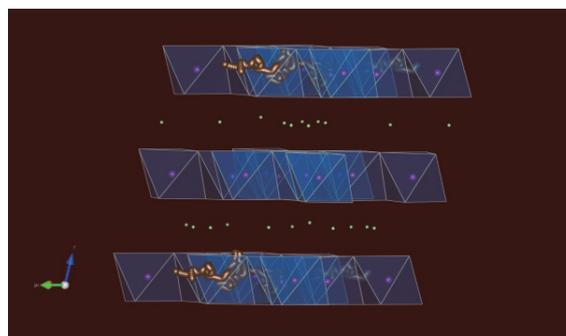


Figure 4. A Mn moved in the Mn-Li layer in $\text{Li}_{1.0}\text{MnO}_3$.

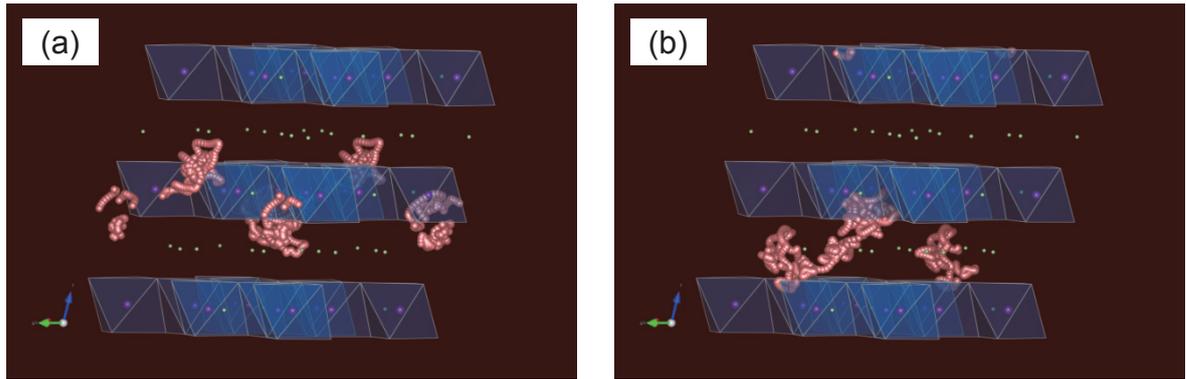


Figure 5. Consecutive motions of Oxygen atoms. (a) An Oxygen atom, which was located on the corner of octahedron at initial state, remained on each corner. (b) An Oxygen atom detached from the octahedron and moved in the Li layer.

5 個の O 原子が八面体の頂点に留まり、八面体から脱離した O 原子はわずか 1 例であった (Figure 5(b))。この離脱は、O 原子近傍に初期構造の段階で空孔が存在することによって生じたと推定される。

Figure 6 に O および Mn の挙動を示す。400 ステップまでは、O 原子は元々所属していた Mn-O 八面体の頂点の周囲を漂っていた (Figure 6(a))。ここで、その O 原子が属する Mn-O 八面体の隣接に位置する Mn-O 八面体の Mn に着目してみる。この Mn も 400 ステップまでは自身が属する Mn-O 八面体の Mn 中心近傍を浮遊していた。Mn および O 原子は、400 ステップ以降下方に移動した (Figure 6(b))。ステップが進行するに連れて、Mn-O 八面体の歪や各層の乱れが徐々に大きくなる。その結果、O が隣の Mn-O 八面体の Mn に偶然近づく確率が大きくなる。さらに、Mn-Li 層の空隙や、Mn-Li 層およびその下方に位置する Li 層の空孔という通り道が存在する。これらの要因が重なることにより、O と隣の Mn が下方の Li 層に向かって動き出す。陽イオンである Mn と負イオンである O が互いに引き合いながら移動していくと推定される。540 ステップになると、O は Mn に加え、陽イオンである Li にも囲まれる。このため、O と Mn とのクーロン力による結合が弱まるため、O は Mn から離脱して、両者は別々に Li 層を浮遊または移動すると推定される (Figure 6(c))。

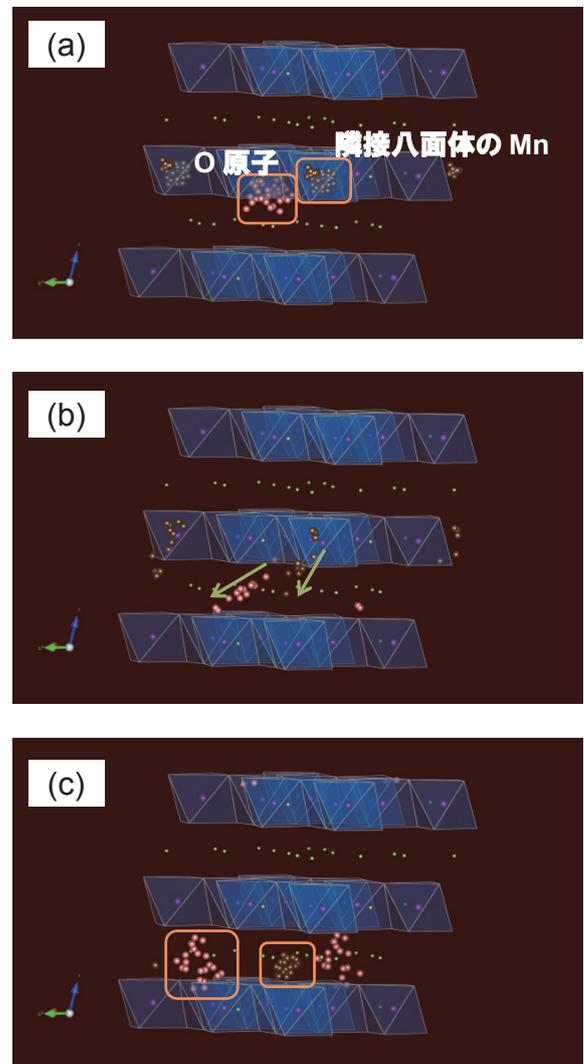


Figure 6. Consecutive motions of Mn and O. (a) steps from 1 to 400. (b) steps from 400 to 540. (c) steps from 540 to 760.

3.5 結晶構造および Mn-O 八面体の挙動

Figure 7 に各ステップにおける Li 層および Mn-Li 層、並びに Mn-O 八面体の挙動を示す。Figure 7(a) に示すように、初期状態では、静的な結晶構造は $C2/m$ であるため、Li 層および Mn-Li 層はいずれも ab 面方向に平らである。この場合には、Mn-O 八面体の菱面は ab 面と並行となる。振動が始まると、Figure 7(b) に示すように、各層がうねり始めると共に、Mn-O 八面体で回転軸方向に伸縮する兆候が現れていた。さらに 11 ステップ、31 ステップと時間が経過するに連れて、各層のうねりと Mn-O 八面体の変形が進行する (Figure 7(c) および 7(d))。ここで、各層の動きに着目してみる。Figure 7(c) に示すように、11 ステップでは図の中央に存在する Mn-Li 層が比較的うねりが少ないにも拘わらず、その下の層 (または上の層) のうねりは大きかった。一方 31 ステップでは、図の中央の Mn 層のうねりが大きく、その上下の Mn-Li 層のうねりは小さかった。すなわち、Mn-Li 層とその上下の Mn-Li 層とは呼応する形式で振動および変形を起こしている可能性が示された。

ステップが 51 とさらに進むと、Mn-O 八面体の変形が更に進行する。その結果、元々の Mn-O 八面体の O 原子よりも、Mn に近接した O 原子が出現する。この O と Mn とが結合を生じることにより、八面体ではなく O 原子が頂点に存在する四面体が形成され始める (Figure 7(e))。さらに 301 とステップが進行すると、Figure 7(f) に示すように、そのような四面体の数が増大する。

$Li_{1.5}MnO_3$ は当初 Mn-O 八面体のみで形成されているが、時間経過と共に、Mn-O 八面体と Mn-O 八面体と結びつけるような Mn-O 四面体が徐々に形成されて行く。このような Mn-O 四面体が形成されると、Mn-O 八面体は、自由に回転したり、または回転軸方向に伸縮するのが困難となる。このような八面体変形が凍結すると、Li の挙動は正常で無くなる可能性が高い。そこで、正常状態と推定される初期から 31 ステップまでの各原子、各層、および八面体の挙動を追跡した。

Figure 8 に示すように、図左上に位置した Li (後述する No.20 の Li) は、Mn-O 八面体が下方方向に傾くに連れて、引きずられるように、Mn-Li 層に移動した。さらに Mn-O 八面体が傾くに連れて、

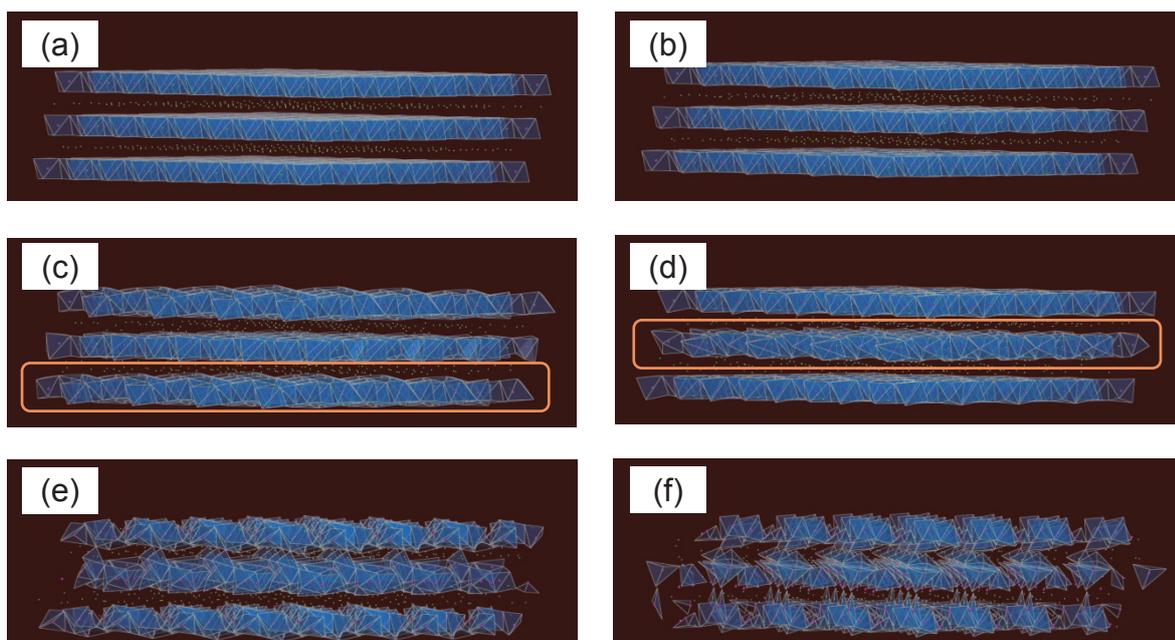


Figure 7. Motions of Mn-Li layers and Mn-O octahedra of (a) step 1, (b) step 2, (c) step 11, (d) step 31, (e) step 51, and (f) step 301.

当初のLi層よりも下に位置するLi層に移動した。そのMn-O八面体とLiとの近傍にはLi空孔が存在する。この空孔による電荷分布形成とMn-O八面体の傾斜が協働して、Liの層間移動を引き起こしていると考えることができる。以上のことから、Liの挙動は周囲の空孔やMn-O八面体との位置関係によりそれぞれ異なることが示唆されたため、次節でステップ31までの各Liの移動量を議論する。

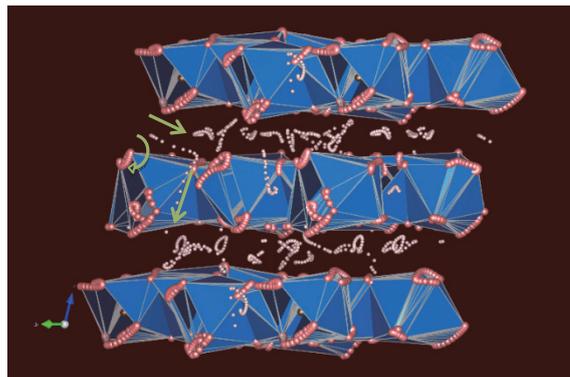


Figure 8. Motions of Li, O, and Mn until step31.

3.6 Liの移動量および拡散について

Figure 9に各Liの移動量を軸方向毎に示す。横軸は24種類のLiを示す。それらのうち、No.17、19、22、および23はMn-Li層に位置するLiである。移動量は部分座標で表してあり、a、b、およびc方向の値に、それぞれ、9.67、8.48、および9.78[Å]をかけると実際の移動量となる。Li₂MnO₃はC2/mで単斜晶系に属する。本第一原理分子動力学計算は単斜晶系の非直交座標をデカルト直交座標系に変換して行っている。従ってa方向はFigure 1の左→右方向で、b方向は、そのa方向に垂直な方向である。Li移動量の相違を判りやすくするために、その大きさが0.01未満のものはゼロと表記した。これらの値は各方向に対する自己拡散係数に相当するが、変位を加速して計算時間を抑制するために高温状態を仮定して得られた値であるので、その絶対値を議論することは行わないものとする。

Figure 1に示すように、仮にLi空孔が存在しないとすると、Li層のLiはLi層内にある6個のLiに囲まれる（上下層を考慮するとLiおよびMnで陽イオンは12配位である。）。a方向に関して、No.9、10、13、および14のLiの変位量が実質ゼロとなった。これらのLi周囲には6個のLiのうち、1個が欠落して、空孔が形成されている。この場合には、右横にはa方向に短く、b方向に長い長方形形状の空領域が形成される（Figure 1(a)。例えばNo.9 Liであれば、その右側の橙色長方形部）。このため、a方向にNo.9 Liは動きづらと考えられる。b方向については、No.17～24の8種類のLiの変位量が実質ゼロとなった。これらのLiのうち、Li層のLiはLiで、Mn-Li層のLiはMnで6方向全てが埋まっており、隣接空孔は存在しない。このため、Li移動は空孔ではなく、イオン間の空隙に頼ることになる。a方向には空隙が存在するが、b方向にはLiまたはMnが位置しているため、b方向の移動量が実質ゼロとなったと推定される。a方向は空孔の恩恵を受けられるため、Figure 9に示

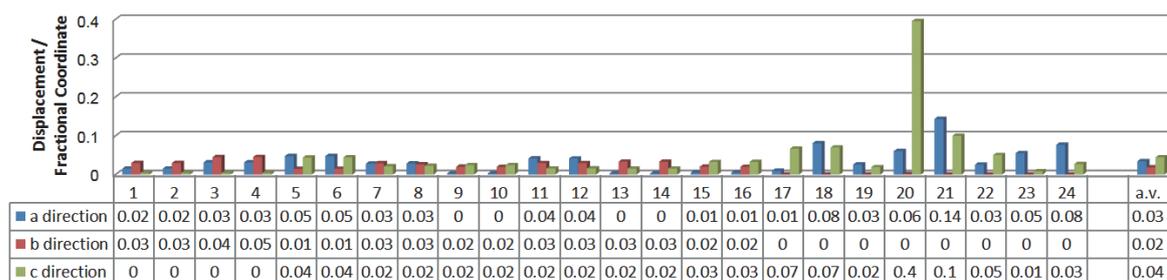


Figure 9. Displacement of each Li. The number of Li corresponds to that in Figure 1.

すように、その平均移動量は約 1.5 倍になっていると考えられる。

c 方向については、No.20 の移動量が最も多く (Figure 10(a))、次いで No.21 のものが大きくなった (Figure 10(b))。No.20 は、Mn-Li 層の空孔を利用して、別の Li 層に移動した。その後、Mn-Li 層を横切って元の Li 層に戻ったため、c 軸方向の移動量が大きくなった。No.21 は、上下に位置する Mn-Li 層間を跳躍しながら、Li 層を移動したため、c 方向に加えて、a 方向の移動量も大きくなった。

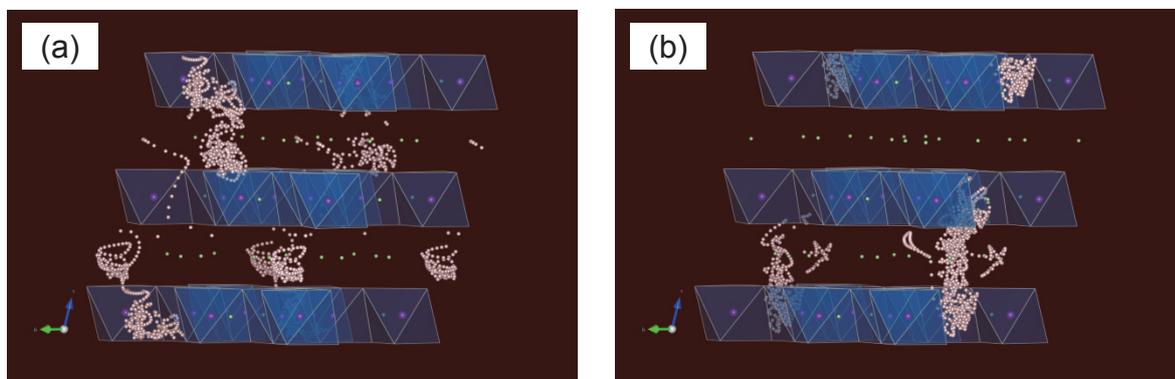


Figure 10. Displacement of Li for c direction. (a) Li 20 and (b) Li 21 of Figure 9.

4. まとめ

本第一原理分子動力学計算で、得られた知見を以下に記す。

- 1) Li 層および Mn-Li 層のいずれの Li であっても、一時的に元になっていた層を離脱して別層に移動することによって、結晶内を移動する機構が示唆された。
- 2) Mn-O 八面体が各層と協働して、Li を輸送する機構を再現した。

前記解析結果は、NMR スペクトルの第一原理計算解析から Li 層と Mn-Li 層間で Li の移動が起こっていること [3]、XANES スペクトルの第一原理計算の電子状態解析から Mn-O 八面体の対称性低下が示唆されていること [4] を裏付けるものである。ハイパフォーマンスコンピュータによる分子動力学計算結果を最先端の分析手法で得られた分析データと結び付けて解釈することより、結晶内における Li2 次電池の反応を解明できる可能性を示した。

謝 辞

VASP-MD の最適化にご尽力下さった独立行政法人海洋研究開発機構 岩沢 美佐子 様に深く感謝致します。

参考文献

- 1) A. D. Robertson, and P. G. Bruce, *Chem. Mater.*, **15**, 1984-1992(2003)
- 2) H. Imai, K. Kubobuchi, M. Mogi, M. Matsumoto, M. Nishijima, T. Yamamoto, T. Matsumoto, and Y. Nitta, “Combined in situ x-ray absorption spectroscopy and first-principle calculation studies on local structural and electronic structural alternations of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ ”. 222th Electrochemical Society Meeting, Honolulu, Hawaii October 7-12, 2012.
- 3) 久保 潤 啓、茂木 昌都、松本 匡史、今井 英人、電気化学会第 80 回要旨集、2A08、

24(2013)

- 4) 上口 憲陽、今井 英人、端 健二郎、大木 忍、真田、貴志、伊藤 淳史、渡邊 学、久保淵 啓、茂木 昌都、松本 匡史、近藤 由紀、千葉 啓貴、清水 禎、秦野 正治、松本 隆、電気化学会第 80 回要旨集、2A04、22(2013)
- 5) R. Xiao, H. Li, and L. Chen, *Chem. Mater.*, **24**, 4242-4251(2012)
- 6) G. Kresse and D. Joubert, *Phys. Rev. B* **59**, 1758 (1999).