

# 第一原理計算および分子動力学を用いた 自動車用次世代電池の反応解析

## 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<sup>\*1</sup>、久保瀬 啓<sup>\*1</sup>、荒尾 正純<sup>\*1</sup>、浅田 敏広<sup>\*1</sup>、溝口 照康<sup>\*2</sup>、今井 英人<sup>\*1</sup>

\* 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 25 年 4 月 1 日～平成 26 年 3 月 31 日

## アブストラクト

固溶体系 Li<sub>2</sub> 次電池正極 (Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>-LiMO<sub>2</sub>; 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<sub>2-x</sub>MnO<sub>3</sub> (x = 0.0, 0.5 および 1.0) における Mn の挙動を、第一原理計算および第一原理分子動力学計算を用いて解析した。XANES スペクトルを第一原理計算でシミュレートした結果、Mn-Li 層の Mn が Li 層に移動すると局所的にスピネル構造が形成されるため、放電時に Mn K-edge が高エネルギー側にシフトすることが確認された。第一原理分子動力学計算により、Li<sub>2-x</sub>MnO<sub>3</sub> (x = 0.0) では、Li 層に移動する Mn は実質ゼロであり、x が 0.5、1.0 と Li 欠損が増加するに連れて、Li 層に Mn が移動し、そのまま Li に留まる確率が高くなった。即ち、Li 欠損が増加すると、局所スピネル化が進行する可能性が示唆された。

キーワード：第一原理計算、第一原理分子動力学、Li 2 次電池、正極、Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>

## 1. 本プロジェクトの背景および目的

環境負荷を低減する新しい技術の開発が、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、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 CO<sub>2</sub> 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。電気およびハイブリット自動車は既に実用化されて、ニッケル水素やリチウム 2 次電池が用いられている。

電気自動車用のリチウム 2 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、LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (理論容量：148mAh/g)、LiMO<sub>2</sub> (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 Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> (理論容量：459mAh/g) が注目された。Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> の実質的な充電容量は 370 ~ 380 mAh/

gである一方で、放電容量は250～260 mAh/gと不可逆容量が大きく、実用に耐える耐久性を持ち合わせていないという難点を抱えている [1]。高容量化に向けた開発は、 $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ に前述の $\text{LiMO}_2$ を固溶させた $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ - $\text{LiMO}_2$ を中心に行われている。 $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ - $\text{LiMO}_2$ 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 $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ の劣化を生じさせるメカニズムを解明することは重要な課題となった [2]。Mn-Li層からのMnイオンの離脱と、その離脱したMnイオンによる局所スピネル構造の形成が $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ の劣化の要因として有力視されている。本プロジェクトでは、まず、Mn K-edge XANES スペクトルを、第一原理計算を用いて解析した [3, 4]。その結果、放電時にMn K-edgeが高エネルギー側にシフトするのは、MnイオンがLi層に移動して局所的にスピネル構造を形成したとすることで説明可能であることが判明した。

$\text{Li}_{2-x}\text{MnO}_3$ でMnが局所スピネルサイトに移る割合を、第一原理分子動力学計算を用いて、 $x = 0.0, 0.5$ および1.0について、それぞれ見積もった。 $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ のMnは移動せず、そのままMn-Li層に留まった。Li欠損状態である $\text{Li}_{1.5}\text{MnO}_3$ および $\text{Li}_{1.0}\text{MnO}_3$ のMnは、Li層に移動して、局所スピネル構造を形成した。その割合は、 $\text{Li}_{1.5}\text{MnO}_3$ に比べて $\text{Li}_{1.0}\text{MnO}_3$ の方が大きかった。

## 2. 計算方法

### 2.1 第一原理計算によるXANESスペクトルシミュレーション

第一原理計算法の一つである擬ポテンシャル法 (VASP) を用いて構造最適化計算を行った [5]。擬ポテンシャルにPBE-GGAを用いた。Li、Mn、およびOのCoreは、それぞれ、1s、1s～3p、O 1sとした。MnのポテンシャルUは4.0とした。k-point数は $7 \times 4 \times 7$ とした。

XANESスペクトルシミュレーションは、WIEN2kを用いて行った [6]。Supercellは $2 \times 1 \times 2$ とした。擬ポテンシャルにPBE-GGAを用いた。RMTKmaxを6.0とした。MnのポテンシャルUは4.0とした。k-point数は $4 \times 4 \times 4$ とした。

### 2.2 第一原理分子動力学計算

第一原理分子動力学計算はVASP-MDを用いて行った。カノニカルアンサンブルはNoseアルゴリズムに沿ってStep毎に決められた。1ステップを5フェムト秒とし、500ステップ計算を行った。

## 3. 結果と議論

### 3.1 XANESスペクトルシミュレーション

XANESスペクトルシミュレーションを行う前に、VASPを用いて構造最適化計算を行った。得られた結果を表1に示す。VASPで得られた構造最適化計算が妥当かどうかを検証するために、 $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ に対してXRDパターンを採った。測定はSPring-8 BL19B2で行った。表1に示すように構造最適化で得られた格子定数の値は2%内でRietveld解析の結果と一致した。すなわち、構造最適

Table 1. Lattice Constants obtained from Rietveld analysis and VASP geometry optimization.

	Rietveld / Å	VASP / Å	Difference / %
a / Å	4.943	4.895	0.99
b / Å	8.549	8.462	1.03
c / Å	5.029	4.943	1.75
$\beta$ / deg	109.3	109.6	-0.26

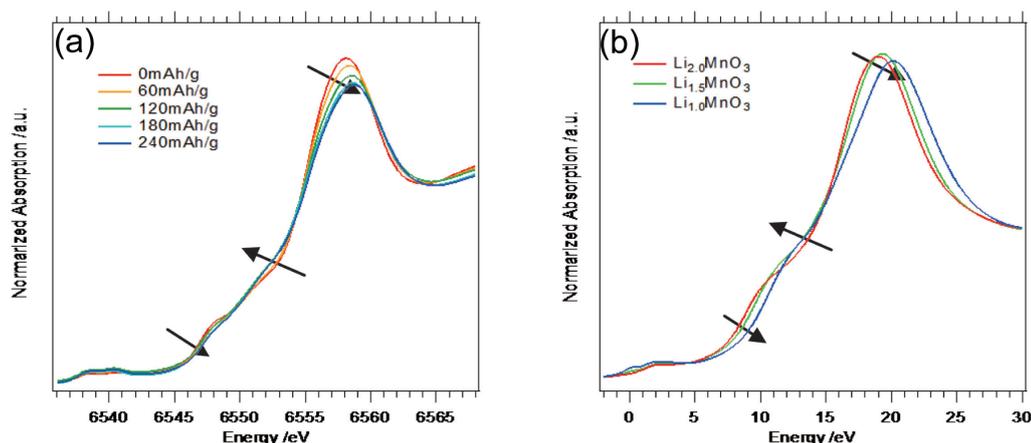


Figure 1. Mn K-edge Spectra. (a) Experimental results for charging process. (b) Simulated spectra.

化計算が必要な精度を有していると思わせる。VASPで得られた構造データを元にWIEN2kを用いて、Mn K-edge スペクトルをシミュレーションした。

図1に充電時のMn K-edge XANES測定スペクトルおよび、そのシミュレーションスペクトルを示す。測定はSPring-8 BL19B2で行った。Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>、PVdF、およびABを混練し、Al箔に塗布したものを正極に用いた。負極にLi金属箔を用いた。充放電レートは0.05Cとした。

図1(a)に示すように、実験スペクトルでは、ピークトップと端部が高エネルギー側にシフトする一方で、中腹部は低エネルギー側にシフトしていた。図1(b)に示すように、シミュレーションで得られたスペクトルは、このシフトを再現した。各部位のシフトを再現できたことにより、本シミュレーションがLi<sub>2-x</sub>MnO<sub>3</sub> (x = 0.0, 0.5 および 1.0) の電子状態を記述できていると判断した。すなわち、本シミュレーションは価数変化を議論できる精度を有していると考えられる。そこで、計算結果からMn価数を見積もったところ、Li<sub>2-x</sub>MnO<sub>3</sub> (x = 0.0, 0.5 および 1.0) の有効価数 (Mn および O 中間領域に存在する電子を除いた価数) は、それぞれ、+1.91、+1.93、+1.95 とほぼ一定であった。すなわち、Mn価数は変化するの否か従来から議論されて来たが、本計算で、Mn価数はほとんど変化しないことが示された。

MnのXANESスペクトル形成に主として貢献している軌道成分は、4p空軌道である。スペクトル形状を変化させた要因を検討するために、Li<sub>2-x</sub>MnO<sub>3</sub> (x = 0.0, 0.5 および 1.0) に対して、Mn pDOSを計算した。SCF計算は、XANESスペクトル発生時の電子状態を反映させるために、1s軌道に空孔を形成した状態で行った。図2に得られたpDOSを示す。エネルギー(X軸)の原点は、吸収端をゼロとした。p<sub>x</sub>成分に注目してみると、そのピークトップは、Li量が2.0、1.5、1.0と減少するに連れて、19eV、13eV、20eVと変化した。一方、p<sub>y</sub>成分のピークトップは、Li量に係らず、ほぼ20eVと一定であった。すなわち、Liが抜けるとp軌道の電子状態は変化し、その変化の仕方は方向毎に異なっていた。電子状態が異方的に変化することが、複雑なスペクトル形状変化を引き起こしたと考えられる。

図3に放電時のMn K-edge XANES測定スペクトル、および局所スピネル構造とした場合のシミュレーションスペクトルを示す。図3(a)に示すように、充電時の場合とは異なり、ピークトップ、中腹部、および端部のいずれもが低エネルギー側にシフトしていた。このシフトが、従来から論点となっているスピネル構造によるものか確認するために、仮想構造モデルを構築してシミュレーションを行うことにした。

実サンプルの作製が困難な材料のスペクトルを予想することで、実験のみでは解明できない反応機構を解析するのは、計算科学の重要な役割である。計算に用いたモデルの局所構造を図4に示す。Mn-Li層に当初存在したMn(図4(a))が移動して、 $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ のLi層のLiと置き換わったとする(図4(b))。この場合に、図4(c)に示すように、局所構造がスピネル構造と類似した構造となる。この局所構造であれば、図3(a)に示したスペクトルを再現できるか、局所スピネル構造におけるXANESスペ

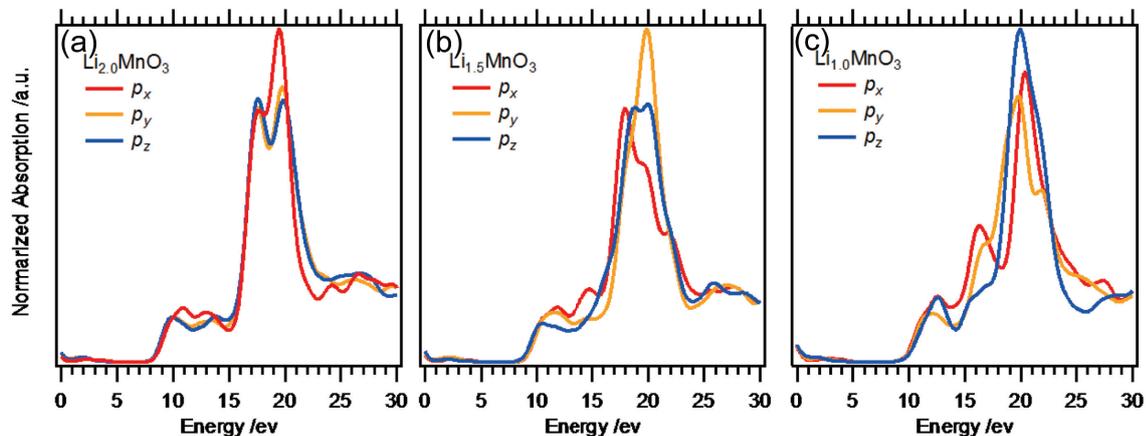


Figure 2. Mn pDOS. (a)  $\text{Li}_{2.0}\text{MnO}_3$ . (b)  $\text{Li}_{1.5}\text{MnO}_3$ . (c)  $\text{Li}_{1.0}\text{MnO}_3$ .

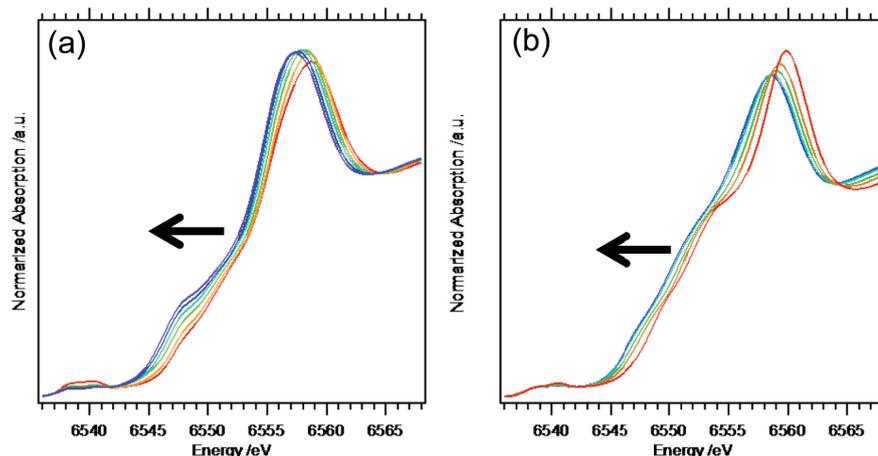


Figure 3. Mn K-edge spectra. (a) Experimental results for discharging process. (b) Simulated spectra originated from consecutive Mn moving to a local spinel site.

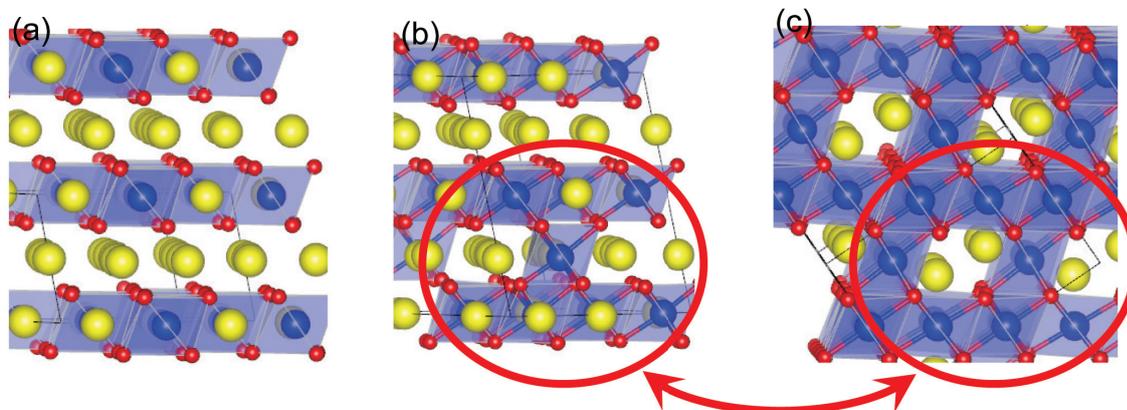


Figure 4. Structure of  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ . (a) Ordinary Structure ( $C2/m$ ). (b) Local spinel structure obtained by substituted Mn from Mn-Li layer, (c) Spinel Structure ( $Fd-3m$ ). Each image drawn using VESTA[7].

クトルをシミュレートした。図 3(b) に示すように、ピークトップ、中腹部、および端部のいずれの部位も低角側にシフトした。すなわち、局所スピネル構造が形成されていると、計算から推定することができた。

### 3.2 第一原理分子動力学計算

図 5 に一例として、 $\text{Li}_{1.5}\text{MnO}_3$  における第一原理分子動力学計算結果を示す。図 5 に示すように、Mn-Li 層の Mn は、約 300 ステップで Li 層に移り、約 500 ステップで局所スピネルサイト付近に辿りついて、その周囲を浮遊するようになった。

そこで、図 6 に示すように、“(a) Mn が Mn - Li 層に留まる”、“(b) Mn は一旦 Li 層に行きそうになるものの、結局 Mn 層に留まる”、“(c) Mn は Li 層に移動して、局所スピネル構造の形成を引き起こす”の 3 パターンに分けて Mn の挙動を整理した。

図 7 に Mn の挙動を Li 欠損状態ごとに示す。図 7(a) に示すように、 $\text{Li}_{2.0}\text{MnO}_3$  では、Mn は移動せず、Mn-Li 層に留まった。図 7(b) に示すように、 $\text{Li}_{1.5}\text{MnO}_3$  となると、Li 欠損の影響で、Mn-Li 層の Mn が離脱する。Mn-Li 層の Mn のうち、その 13% が、Li 層の局所スピネルサイトに留まることになる。更に、 $\text{Li}_{1.0}\text{MnO}_3$  となると、局所スピネルサイトに留まる Mn の割合は 44% と増加した。

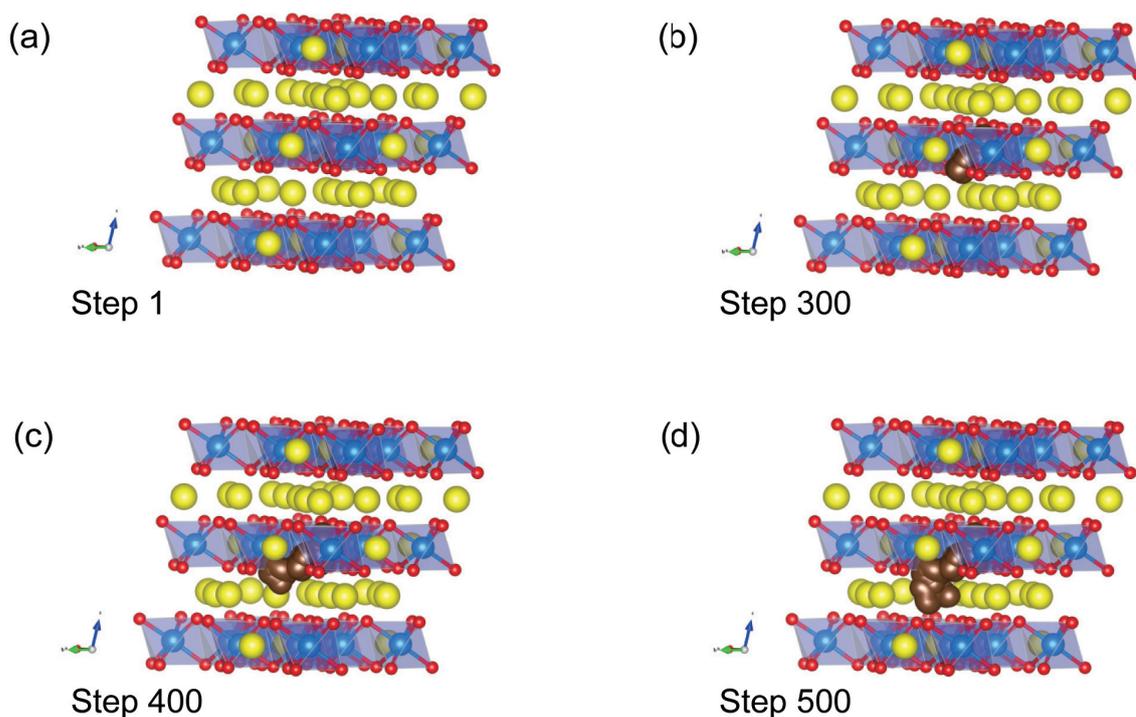


Figure 5. An example of Mn diffusion to Li layer ( $\text{Li}_{1.5}\text{MnO}_3$ ). (a) Step 1. (b) Step 300. (c) Step 400. (d) 500. Each image drawn using VESTA[7].

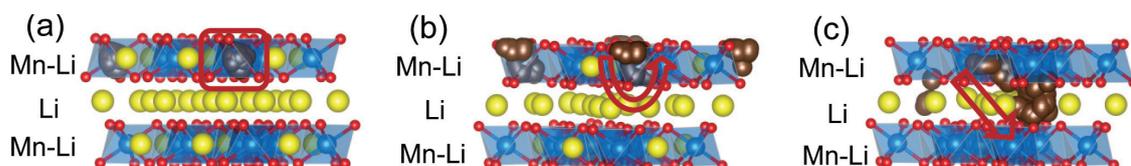


Figure 6. Illustrations of Mn ion movement. (a) Mn stays in Mn - Li layer. (b) Move to Li layer, but move back again Li-Mn layer. (c) Moved to Li layer. Each image drawn using VESTA[7].

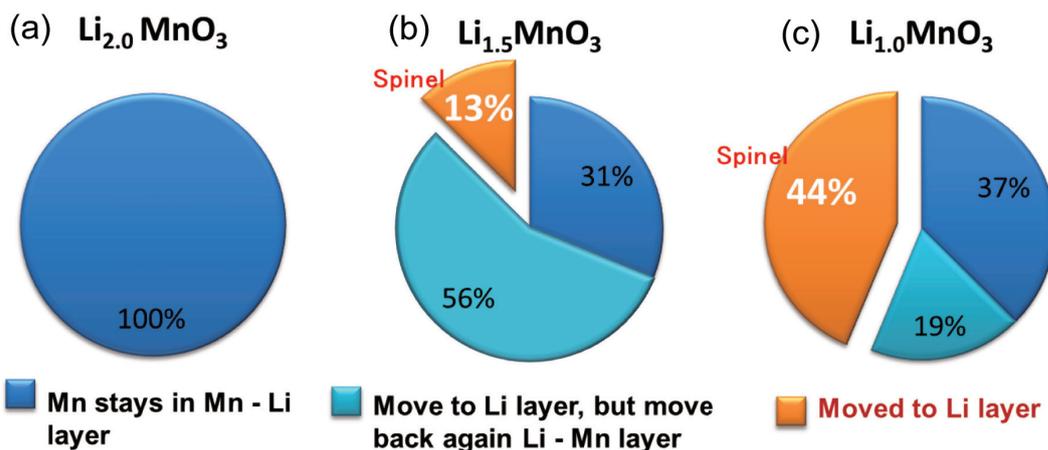


Figure 7. Relationship between Li deficiency and local spinel structure. (a)  $\text{Li}_{2.0}\text{MnO}_3$ . (b)  $\text{Li}_{1.5}\text{MnO}_3$ . (c)  $\text{Li}_{1.0}\text{MnO}_3$ .

Mn 移動形態をさらに 5 種類 (a : Mn-Li 層の Mn が当初のサイトにそのまま留まる。b : Mn-Li 層の Mn は、層内を移動するものの、層内に留まる。c : Mn-Li 層の Mn は、一旦 Li 層に移動するが、結局、Mn-Li 層の元のサイトに戻る。d : Mn-Li 層の Mn は、一旦 Li 層に移動した後、元のサイトとは異なる Mn-Li 層の空隙に入る。e : Mn-Li 層の Mn は、Li 層に移動して、そのまま Li 層に留まる。) に分類して、検討した。 $\text{Li}_{2.0}\text{MnO}_3$  の Mn は移動することは無く、当初のサイトに留まり続けた。Mn は実質的にサイトを中心に振動しただけで、Mn の平均移動距離は  $0.55 \text{ \AA}$  であった。

図 8 に示すように、Li 欠損状態である  $\text{Li}_{1.5}\text{MnO}_3$  と  $\text{Li}_{1.0}\text{MnO}_3$  における Mn-Li 層の Mn は、Li 無欠損である  $\text{Li}_{2.0}\text{MnO}_3$  の Mn とは異なる挙動を示した。 $\text{Li}_{1.5}\text{MnO}_3$  の Mn-Li 層の Mn のうち、当初のサイトにそのまま留まった Mn は 31% であった。Mn-Li 層を移動した Mn は無かった。当初サイトに留まっ

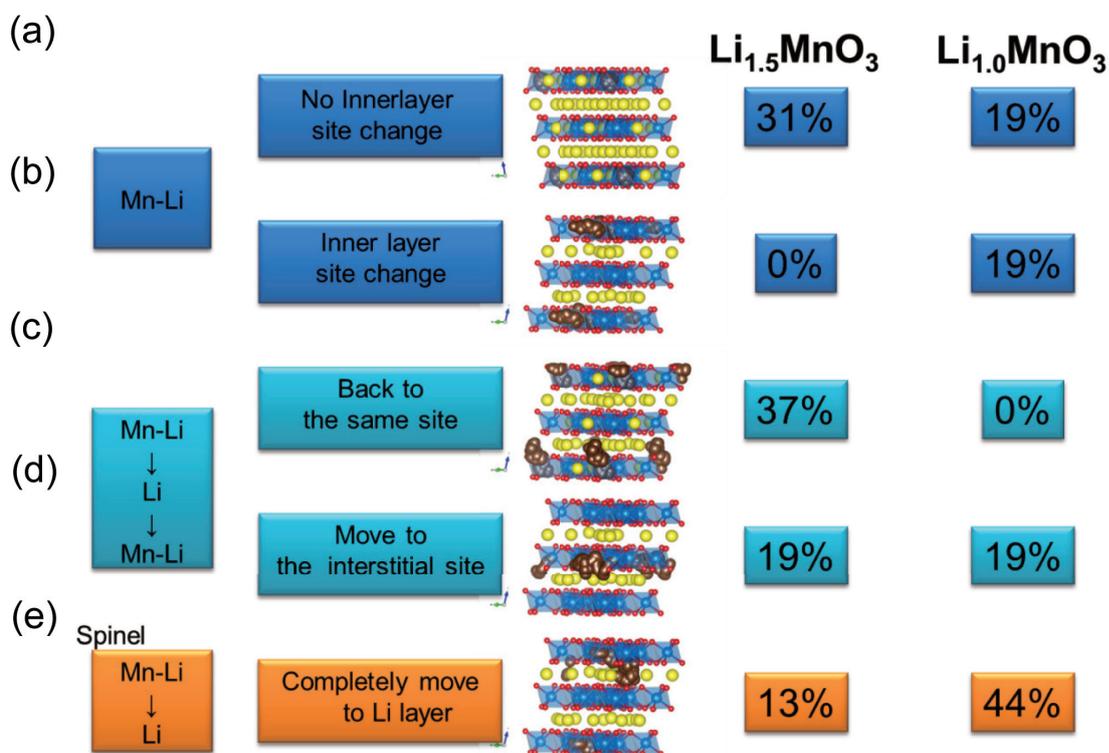


Figure 8. State of Mn for  $\text{Li}_{1.5}\text{MnO}_3$  and  $\text{Li}_{1.0}\text{MnO}_3$ . Each image drawn using VESTA[7].

た Mn の平均移動距離は 1.7 Å であり、 $\text{Li}_{2.0}\text{MnO}_3$  の Mn の 0.55 Å に比べて、数倍大きかった。即ち、Mn はサイトを離脱することは無かったにせよ、不安定になっていると推定された。

一旦 Li 層に移動して当初存在していた Mn サイトに戻った Mn は 37% であった。また、一旦 Li 層に移動した後、元のサイトとは異なる Mn-Li 層の空隙に入った Mn は 19% であった。当初のサイトには戻らず、Mn-Li 層の他の空隙に移動したため、平均移動距離は 6.0 Å と、Mn-Li 層に留まった場合に比べて数倍大きくなった。 $\text{Li}_{1.5}\text{MnO}_3$  では Li 層に移動して、そのまま Li 層に留まってしまう Mn が現れた。その平均移動距離は 2.7 Å であった。これらの Mn は局所スピネル化構造の形成に寄与すると推定される。

$\text{Li}_{1.0}\text{MnO}_3$  になると、Mn の移動は更に活発となった。 $\text{Li}_{2.0}\text{MnO}_3$  および  $\text{Li}_{1.5}\text{MnO}_3$  とは異なり、Mn-Li 層を移動する Mn が現れた。その比率は 19% であった。一旦 Li 層に移動してしまった Mn は、Mn-Li に戻るにしても、もはや当初のサイトに戻ることはなく、別の空隙に入ってしまった。その比率は 19% であった。すなわち Li が多数欠損しているため、Mn は Li 層内を容易に移動可能となった。

Li 層に移動して、そのまま Li 層に留まった Mn は、 $\text{Li}_{1.5}\text{MnO}_3$  に比べて 3.5 倍となった。即ち、局所スピネル構造が、 $\text{Li}_{1.5}\text{MnO}_3$  から  $\text{Li}_{1.0}\text{MnO}_3$  と Li 量が 0.5 減少すると、局所スピネル化が起きる確率は 3.5 倍大きくなったことになる。 $\text{Li}_{1.0}\text{MnO}_3$  における平均移動距離は 3.4 Å と、 $\text{Li}_{1.5}\text{MnO}_3$  の場合に比べて、僅かであるが大きくなった。即ち、 $\text{Li}_{1.0}\text{MnO}_3$  となると Mn-Li 層を離脱した Mn は更に Li 層を移動し易くなる。そのため、Mn-Li 層に戻る Mn の割合は減少する。移動している最中に局所スピネルサイトに到達してしまった Mn は、そのまま、そのサイトに留まる確率が高いと推定される。

3.1 節で記述したように、電子状態の異方的変化が、Mn K-edge スペクトル形状変化を引き起こしていると推定された。図 5 に示したように、Mn-Li 層の一部の Mn は、Li 層に移動して局所スピネル化を促進する。Mn の周囲には酸素原子が 6 配位されている。Mn は単独ではなく、この Mn-O 八面体として、Mn-Li 層から Li 層に移動して行くと考えられる。移動の際に Mn-O 八面体から O が離脱する可能性があるか検討した。局所スピネルサイトに入った Mn のうち、あるものは約 200 ステップで 1 個目、約 500 ステップで 2 個目の酸素が離脱した。このような酸素の離脱が Mn への電荷補償に関与し、Mn の価数維持に寄与していると推定された。

#### 4. まとめ

以下、第一原理分子動力学計算で得られた知見を記す。

- 1) 第一原理計算を用いた Mn K-edge スペクトルシミュレーションに拠り、Mn-Li 層の Mn が Li 層に移動して局所スピネル構造が形成されることが示唆された。第一原理分子動力学計算からも、Mn が局所スピネルサイトに移動することが確認された。
- 2) Li が欠損していない  $\text{Li}_{2.0}\text{MnO}_3$  では、Mn-Li 層の Mn の局所スピネルサイトへの移動は生じなかった。 $\text{Li}_{1.5}\text{MnO}_3$  では、Mn-Li 層の一部の Mn が局所スピネルサイトへ移動した。Li 欠損量が更に多い  $\text{Li}_{1.0}\text{MnO}_3$  では、局所スピネルサイトに移動する Mn 数が増加した。
- 3) スペクトルの形状変化は電子状態の 3 次元的变化の結果と推定された。局所スピネル化構造が形成される過程で、Mn-O 八面体からの酸素原子の離脱が Mn の価数安定化に影響している可能性が示された。

実際に産業利用される Li2 次電池は、高容量であることに加えて、長期期間の使用に耐えられることを要請されている。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は、Mn 溶出機構の解明と、元素置換による Mn 溶出抑制効果の予測に有効であり、高耐久の Li2 次電池の開発・改良に貢献すると期待される。

## 謝 辞

XANES 測定は SPring-8 BL16B2 (課題番号: 2012B5392)、XRD 測定は SPring-8 BL19B2 (課題番号: 2012B1946) で行った。関係各位に深く感謝致します。

VASP-MD の最適化および動作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) 久保 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 (2013)
- 3) Kei Kubobuchi, Masato Mogi, Masashi Matsumoto, Hideto Imai, and Takashi Matsumoto. 224th Electrochemical Society Meeting, San Francisco October 27-November 1, 2013.
- 4) 茂木 昌都、久保 啓、松本 匡史、今井 英人、松本隆、第 54 回電池討論会、2A25 (2013)
- 5) G. Kresse and D. Joubert, *Phys. Rev. B* **59**, 1758 (1999).
- 6) P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, WIEN2k, An Augmented Plane Wave+Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Karlheinz Schwarz, Techn. Universitat Wien, Austria (2001).
- 7) K. Momma and F. Izumi, VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data, *J. Appl. Crystallogr.*, **44**, 1272 (2011).