

2P106

リチウムイオン電池正極材料 Li_2MSiO_4

($\text{M}=\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$)に関する理論的研究

(東大院工) 椿山健太, 工藤友佑, 山下晃一

Ab initio study on Li_2MSiO_4 ($\text{M}=\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) as cathode materials of the Lithium ion battery

(Univ. of Tokyo) Kenta Tsubakiyama, Yusuke Kudo, Koichi Yamashita

【研究背景】

Li_2MSiO_4 はリチウムイオン電池における正極材料として、ポリアニオン構造に起因する安定性に加え、既存の材料を超える高いエネルギー密度を発揮する可能性があると考えられ大きな注目を集めている。既存の材料以上の性能を発揮するには組成式当たり1つ以上のリチウムが反応に関与する必要があり(2電子反応)、遷移金属 M を変え様々な研究が成されているが、結晶構造の乱れやこの2電子反応が困難という報告[1][2]があり未だ実用化には至らない。そこで本研究では第一原理計算によるアプローチから、充放電過程においてリチウムが脱離・挿入する際の結晶構造の変化と安定性、発揮する電気的特性についての予測を立て、またこれらの性能と結晶中の電子状態を関連付けて説明し、新たな材料設計の指針を与えることを目標とした。

【モデルと計算手法】

空間群 $Pmn2_1$ 型を有する Li_2MSiO_4 を計算の対象とする。結晶中では M , Si を中心に酸素が4配位した四面体構造が頂点共有によって平面的に広がって層を成し、 Li は同様に層間に存在する酸素4つの形成する四面体の中心サイトを占めている。

計算に用いたモデルは単位格子中に組成式の二倍量の原子を含み、結晶中に4つの Li サイトが存在する(図1)。はじめに、先行研究から求められている格子定数を初期値として $\text{Li}_x\text{MSiO}_4(x=0, 0.5, 1, 1.5, 2)$ の構造最適化を行い(最適構造の調査)、次にここで得られた各最適構造の全電子エネルギーを用いて、結晶の相分離傾向の予測と起電力の計算を行った(充放電特性の予測)。最後にここまでの計算によって得られている物性と、結晶中の電子状態の関連付けを試みた(電子状態の解析)。以上の内容を、 $\text{M}=\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ 及びこれらのうち2種の金属が固溶した系の、計10種の系において検証した。密度汎関数法(DFT)に基づき、計算パッケージ VASP.5.2.8 を用いて計算を行った。PAW法を用い、交換相関汎関数の近似にはGGA-PBE法を採用して遷移金属にはUパラメータを設定し補正を施した。

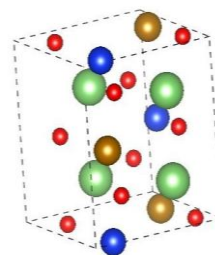


図1 単位格子

【結果と考察】

【最適構造の調査】 単位格子中の Li 数が 4,3,2,1,0 の場合それぞれについて周期境界条件の下で構造最適化計算を行い、実験データが存在する物質に関しては格子定数の一致を確認した。また、Li 数が少ない場合、結晶には 2 種類の安定構造が存在することが確認され、一方は層状構造を保っているが、もう一方は MO_4 の四面体が MO_5 へ転移し結晶構造の乱れを生んでいることが分かった。遷移金属種 M によって、安定構造が異なることも確認した。

【充放電特性の予測】 構造最適化計算から得られた全電子エネルギーを用いて、Li が結晶から脱離・挿入する際の充放電特性の予測を行った。

図 2 に示すように、 $\text{Li}_x\text{MnSiO}_4$ は $x=2$ から $x=0$ まで一段階的に反応が進行するのに対し、 $\text{Li}_x\text{FeSiO}_4$ は $x=1$ において電圧が大きく変化する二段階的な反応を起こすことが示唆され、その起電力の値も含めて実験から得られている知見との一致を確認した。また、他の遷移金属種に対しても同様の計算を行い、充放電特性の予測を行った。なお、起電力の計算には以下の(1)式を用いた。

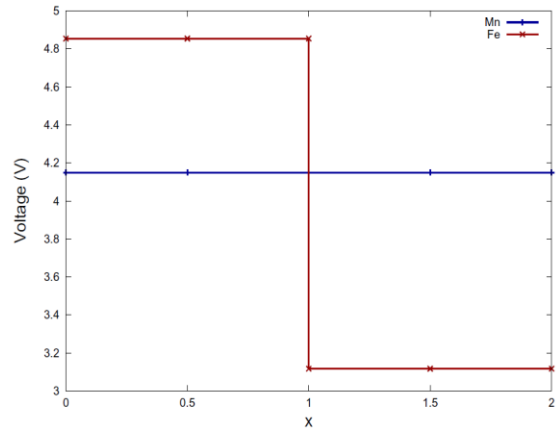


図 2 $\text{Li}_x\text{MnSiO}_4$, $\text{Li}_x\text{FeSiO}_4$ の充放電特性

$$V = \frac{E(n) + \Delta n E_{\text{Li}} - E(n + \Delta n)}{\Delta n} \quad n: \text{単位格子中の Li 数} \quad \Delta n: n \text{ の変化量} \quad (1)$$

$E(n)$: 単位格子中の Li が n 個時のエネルギー

【電子状態の解析】 遷移金属種による物性の違いは電子状態、中でも遷移金属種の 3d 電子の状態の違いに起因することが考えられる。 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ の Li 脱離に伴う DOS の変化から、はじめは Li の脱離に伴って Fe の 3d 軌道の電子が奪われるのに対し、後半の Li の脱離の際には O の 2p 軌道から電子が奪われていることが示唆された (図 3)。また、安定構造の違いと電子状態の相関についても議論を行う予定である。

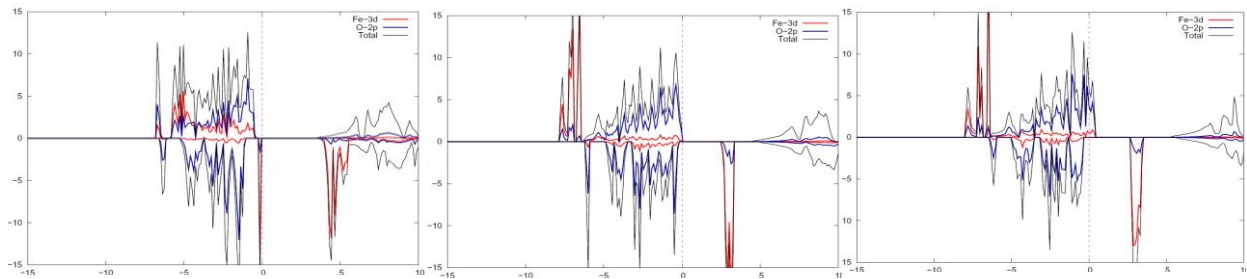


図 3 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$, LiFeSiO_4 , FeSiO_4 の DOS

【参考文献】

- [1] A. Nyten, A. Abouimrane, M. Armand, T. Gustafsson, and J. O. Thomas *Electrochem. Commun.* **7** (2005) 156–160
- [2] R. Dominko, M. Bele, M. Gaberscek, A. Meden, M. Remskar, J. Jamnik *Electrochem. Commun.* **8** (2006) 217–222