

第一原理計算による 5V 級リチウムイオン正極 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 界面での電解液分子分解過程の解析

○ 奥野 幸洋¹、後瀉 敬介¹

¹富士フイルム株式会社 解析技術センター

yukihiro.okuno@fujifilm.com

[序]

リチウムイオン電池(LIB)は正極活物質として遷移金属を含む酸化物が利用されており、負極活物質との組み合わせによって高い電位での電池操作を可能にしている。一方でこの高電位は、正極界面近傍においても有機電解液の化学反応を伴わせ、出力、耐性、安全性の低下をもたらす。電解液分解過程の微視的な機構は電池動作中の詳細な界面観測が難しいため、良くは理解されていない。理論計算はそのような観測が難しい系に対する知見を得るために有効である。実際、先行研究([1],[2])では、典型的な有機電解液分子であるエチレンカーボネート (EC) の正極界面での分解過程を理論計算で取り扱っているが、例えば正極反応由来とされている CO_2 ガス等の発生[3]などは説明しきれてはいない。そこで、我々は次期 5V 級リチウムイオン電池正極材料として着目されている $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ を正極界面とし、EC 分子の界面吸着構造と化学反応過程を詳細に理論計算によって解析することとした。

[計算方法]

計算ソフトに PWSCF を用いた平面波基底第一原理計算を行った。計算は、周期境界条件を課したユニットセルを用い、k 点は Γ 点のみとする。界面構造として、スピネル構造で Ni/Mn の規則配列をもつ $\text{P4}_3\text{32}$ の [001] 界面を、表面原子を再構成させて分極構造をなくしたスラブモデルを、Li の充填率の変化を含めて $\text{Li}_{16}\text{Ni}_8\text{Mn}_{24}\text{O}_{64}$, $\text{Li}_{10}\text{Ni}_8\text{Mn}_{24}\text{O}_{64}$, $\text{Ni}_8\text{Mn}_{24}\text{O}_{64}$ として採用した。Ni, Mn の d 軌道に +U 補正した GGA(PBE)+U を汎関数として用い、波動関数の平面波エネルギーカットオフは 40Ry に設定した。内殻電子の取り扱いはウルトラソフト疑似ポテンシャルを利用した。また、電解液の化学反応過程は Nugged Elastic Band (NEB) 法[4]を利用し、反応物と生成物のエネルギー障壁まで求めた。

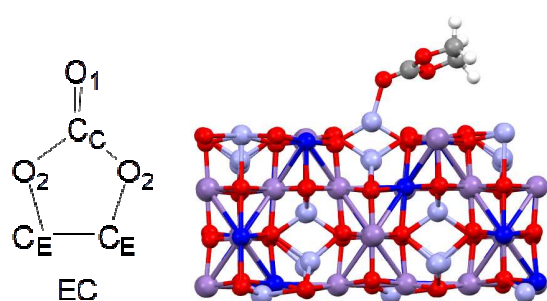


図 1 EC 分子と $\text{Li}_{16}\text{Ni}_8\text{Mn}_{24}\text{O}_{64}$ [001] 界面への EC 吸着(Li-O₁ 吸着)

表 1 $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ への EC 分子吸着構造毎の吸着エネルギー(eV 正值が吸着安定)

	Li-O ₁	Li-O ₂	Mn-O ₁	Ni-O ₁
$\text{Li}_{16}\text{Ni}_8\text{Mn}_{24}\text{O}_{64}$,	0.63	0.36	0.39	0.37
$\text{Li}_{10}\text{Ni}_8\text{Mn}_{24}\text{O}_{64}$	0.60	0.40	0.36	0.37
$\text{Ni}_8\text{Mn}_{24}\text{O}_{64}$	--	--	0.54	0.52

[結果と考察]

最初に、正極活物質電解液界面上([100]面)で反応前 EC 1 分子の界面吸着構造を比較した。表面層に Li が存在する場合、EC 分子はカルボニル基酸素 O_1 (図 1) で吸着する場合が最もエネルギー的に安定であったが、他の表面遷移金属- O_1 、表面 Li- O_2 分子吸着等の構造と比べてその差は約 0.3eV 程度であったため、実際の電解液中では、必ずしも Li- O_1 の一つの吸着構造だけが支配的になることはないと考えられる。(表 1) また、完全に Li がなくなった満充電状態では、Mn- O_1 (EC 分子)吸着がより安定であり、これは、Li 脱離に伴って活物質中の Mn が酸化されることで、Mn がより正に帯電したためと考えられる。

次に、EC 分子の正極界面上での化学反応を、表面酸素による EC 分子メチレン基水素、カルボニル炭素への求核攻撃を想定し、NEB 法によって化学反応過程を解析した。(図 2)

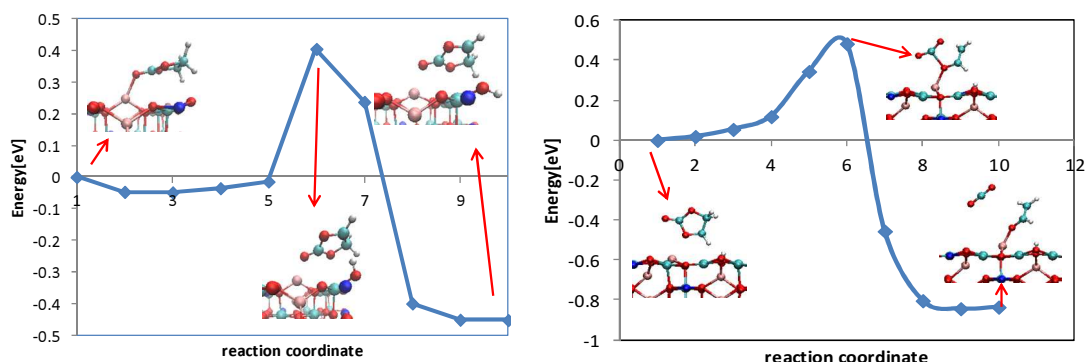


図 2 EC 分子から 2 配位酸素へのプロトン移動反応 (左)、プロトン移動後の EC 分子からの CO_2 ガス発生を伴う分解過程

正極界面で、特に Li 脱離に伴い形成される隣接原子が 2 個しかない 2 配位表面酸素の活性が強く、この表面 2 配位酸素によるカルボニル炭素攻撃による EC 開環分解、EC 分子からの表面酸素へのプロトン移動等の化学反応(図 2 右)は、共に約 0.5eV の比較的大きな反応エネルギーをもつ発熱反応となった。3 配位表面酸素では、特にプロトン移動反応が発熱反応にはならなかった。また EC 分子の吸着構造に依存するが、プロトン移動した後の EC 分子が、 CO_2 ガスの発生を伴ってさらに分解する過程を見出すことができた。(図 2 右) この反応は約 0.8eV の反応エネルギーを伴う発熱反応あり、実測されている正極で発生する CO_2 ガスの原因になると考えられる。

本講演では、さらに第一原理分子動力学計算によって、多数電解質が界面に存在する場合の界面への分子吸着構造等も議論する。

本報告は京コンピュータ、産業利用課題(hp150090)を利用して得られたものであることを付記します。

[引用文献]

- [1] K.Leung J.Phys.Chem.C: 116 9852-9861 (2016)
- [2] N.Kumar, K.Leug, and D.J.Siegel J.Electrochem.Soc:161 E3059-E3065 (2014)
- [3] B.Michalak, et al. Anal.Chemi.: 88 2877-2883 (2016)
- [4] G.Henkelman and H.Jonsson, J.Chem.Phys.: 113, 9978, (2000)