課題IDhp120191 Liイオン二次電池正極材における Liイオンの活性化エネルギー評価

(株)コベルコ科研 〇世木 隆、山上 達也



資源利用状況		発表番号	A-17				
課題番号: hp120191 課題名: Liイオン二次電池正極材におけるLiイオンの活性化エネ							
資源名	通期配分資源量 (H24.10-H26.3)	今期配分資源量 (H25.4-9)	今期資源 消費率*				
理研 AICS「京」	114 万/-ド時間	101 万八前時間	34.6%				

オリビンリン酸鉄を題材とし、結晶学的変化(劣化)に伴うLiイオン伝導性の変化について着目した。 加速・成果創出枠採択(+100万ノード時間積)にあたり、更に三元系正極材の劣化について調 査した。



2013年9月専有制度活用 2304ノード1週間利用(38.7万ノード時間積)

2013年9月末 74%消費





(株)コベルコ科研は総合試験会社であり、特にリチウムイオン二次電池では安全性試験、試作、 分析評価、そしてシミュレーションを軸とした解析ビジネスを行っている。 新しい材料が提案されている現在、電池がどのように劣化するのか理解しておく必要がある。



実験的知見三元系正極材の内部抵抗分離解析による知見

正極: LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂ 負極: グラファイト セパレータ: ポリプロピレン製樹脂フィルム 電解液: 1M LiPF₆ / EC:DEC=1:1 vol.

内部抵抗要因 NMCを用いたLiBの場合、負極よりも正極側の内部抵抗要 因が大きい。この問題を結晶構造の変化によるイオン輸送特 性の悪化と関連付けて調査を行っている。

充放電サイクルに伴い、低周波数域の 反応抵抗が顕著に増大

正極ーLiのセルにて、低周波数域の抵抗変化 → 正極活物質の反応抵抗増大を示唆





実験的知見 NMC正極材のNiとカチオンミキシング

NMCにおいてHAX-PESで示したようにNiは充放 電に伴う電荷補償を担い、そしてカチオンミキシング に関与する重要な元素とされる。



Binding energy (eV)

BL46XU@SPring-8におけるNMC HAX-PES測定結果 世木ら、"劣化解析と物理解析"、第53回電池討論会、2012年、福岡より抜粋



品のHAADF-STEM像

Table Summary of $LiCo_{1/3}Ni_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ Refinement (Neutron Data) Space group R-3m, a=0.2860nm, c=1.4227nm

name	Х	У	Z	fract	site
Li	0.00000	0.00000	0.00000	0.975(1)	3a
Со	0.00000	0.00000	0.50000	0.33330	3b
Ni	0.00000	0.00000	0.50000	0.309(1)	3b
Mn	0.00000	0.00000	0.50000	0.33300	3b
0	0.00000	0.00000	0.2411(1)	1.00000	6c
Li-d	0.00000	0.00000	0.50000	0.025(1)	3b
Ni-d	0.00000	0.00000	0.00000	0.025(1)	3a

X-ray/Neutron Diffraction and Electrochemical studies of Lithium De/Re-Intercalation in Li_{1-x}Co_{1/3}Ni_{1/3}Mn_{1/3}O₂ (x = $0 \rightarrow 1$)

S. -C Yin et al., Chem. Mater., 18, 1901(2006).



実験的知見 NMC正極材表層のCubic相





実験的知見 NMC正極材表層のCubic相とTEM-EELS

50nm

40nm

30nm

24nm

18nm

14nm

10nm

8nm

6nm

4nm

2nm

50nm

40nm

30nm

24nm

18nm

14nm

10nm

8nm

6nm

4nm

2nm



活物質表面から内部にかけての50nmの範囲 でEELSライン分析を実施した。 Mn L₃ edgeの場合、18nmを境に原子価が 変化したことが判る。 Mn⁴⁺はNMC相に対応するが最表面ではMn²⁺ に近く、Cubic NaCl型構造が推定される。 その中間において混合原子価状態が示唆され、 Spinel構造を含む可能性が示唆された。 Coでも同様の変化が考えられる。Niの場合は2 価に近い状態を維持した。



NMCの内部抵抗要因は様々考えられるが、以下のような事柄が考えられる。 A.最表面Cubic (NaCl)相におけるLiイオンの活性化エネルギー変化 B.カチオンミキシングとNiの関係 C.カチオンミキシングのLiイオンの拡散係数に対する影響 D.スピネル相の影響

ここでは内部抵抗要因は、結晶学的変化と活性化エネルギーの関係として帰着で きるとし、密度汎関数理論とNudged Elastic Band法から調査した。

NMCの構造は遷移金属元素が空間群R-3mの3bサイトをランダムに占有する複雑な構造であり、大規模DFT計算をスーパーコンピュータ京を用いて計算した。

利用したプログラムは物質材料研究機構 大野教授らにより開発されたPHASE Ver.11である。 ここでは、上記B.とC.の項目について調査した結果をまとめた。



Density Functional Theory (DFT) Ex term; Generalized Gradient Approximation Spin polarized calculations * anti-ferromagnetic Mn and Ni for High Spin, Co for Low Spin Energy cut-off / Plane wave 16 Ryd., Charge density 144 Ryd. SCF criteria 1E-6 Hartree for energy Max force 1.0E-3 Hartree / Bohr (Optimization)

Nudged Elastic Band NEB convergence threshold 1.0E-3 Hartree/Bohr Program code Phase Ver.11

K computer 64 node (Structure Optimization) 384 node (NEB)



目的1 内部エネルギー量の変化

Li(Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3})O₂モデル 144分子を含むスーパーセルを構築 3bサイトを占める遷移金属元素(Ni、Co、Mn)をLi(3aサイト)と交換し内部 エネルギーがどの程度変化するか調べた。 交換した数は1個(TM/3a = 0.7 %)と4個(TM/3a = 2.8 %)である。



目的2 拡散障壁の確認

次に3bサイトの遷移金属元素が3aサイトへ遷移する時の活性化エネルギーを Nudged Elastic Band法から求めた。

*こ*こでLi(Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3})O₂モデル 36分子含むスーパーセルを構築、*3a*サ イトを占めるLiイオン1個を空孔へ置換し、最近接近傍のNi、Mn、Coを移動 させた。



計算結果 カチオンミキシングとNiの関係



TM原子(Ni, Mn, Co)

内部エネルギー変化を見積もった。

3aサイトと3bサイトの原子1つを交換し内部エネルギーの変化量を求めた。 Niの場合変化量が最も小さく、R-3m格子の3aサイトを占有しやすい事が示された。ついで、Co, Mnの順となった。

ТМ/За	0.7%	2.8%
Ni	+0.38kJ/mol	+3.81kJ/mol
Mn	+1.01kJ/mol	+7.36kJ/mol
Со	+0.76kJ/mol	+5.21kJ/mol



計算結果 カチオンミキシングのLiイオンの拡散係数に対する影響

カチオンミキシングが与える拡散係数への影響を調べる為に、NEBを用いて活性化エネルギーの高さを調べた。始状態と終状態のLiイオンはそれ ぞれ黄色、黒色球でしめした。灰色球は遷移状態に対応する。



類コベルコ科研



まとめと今後の予定

○カチオンミキシングとNiの関係

第一原理計算の結果からMnおよびCoよりもNiが最も空間群R-3mの3aサイトを占有しやすい事が示された。

○カチオンミキシングのLiイオンの拡散係数に対する影響

カチオンミキシングによる影響は限定的と示唆されるが、一方で3bサイトを占有したLiは充放電に関与しに くくなる事が示された。

今後はCubic相、スピネル構造による影響を調査したい。

NMCの構造は複雑であり計算量は大きいがスーパーコンピュータ京の活用はこの様な複雑な正極材料の 計算に最適である。また、SPring-8における放射光実験、原子配列を直接観察できる球面収差補正付 きTEMの活用は劣化機構解明に大きく寄与すると考えている。

成果の公開

本課題の成果は2013年10月に公開致しました。 "放射光メスバウアー測定を用いた劣化解析への取り組み" 世木ら、第54回電池討論会、2013年、大阪

謝辞

本課題を推進するにあたり、物質材料研究機構 大野 隆央先生をはじめ、 理化学研究所 計算科学研究機構 黒田 明義様、 株式会社アスムス 甲賀 淳一郎様のご指導、ご協力を賜りました。御礼申し上げます。

