

小口多美夫^{1,2}、靱田浩義^{1,2}、山下智樹²

¹大阪大学産業科学研究所、²京都大学触媒・電池元素戦略ユニット

二次電池正極材料の理論的研究

①正極材料の物質探索：第一原理計算手法の精度検証

既に第一原理計算手法が適用されている比較的簡単な結晶構造を有するLi酸化物系を取り上げ、構造の安定性や起電力の計算を行いその精度を確認する。計算手法としては精度の高いフルポテンシャル線形化補強平面波 (FLAPW) 法を用い、計算コードとしては本研究室でオリジナルに開発したHiLAPWを使用する。

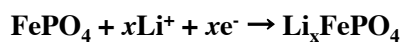
②X線吸収スペクトル計算による局所構造解析：XASスペクトル計算手法の開発と精度検証

Liイオン電池の正極材料に関連する典型的な物質系に対してXASスペクトル計算を試み、実験との比較を行うとともに局所構造と電子状態との関わりについて調べる。

① 二次電池正極材料の物質探索

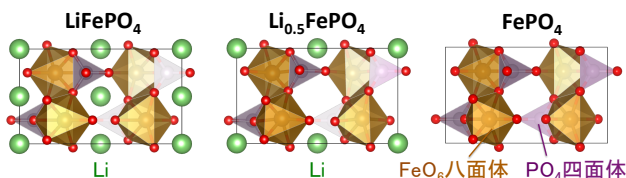
■ 起電力の計算方法と精度検証：LiFePO₄

- 正極放電反応と全エネルギー(E)による起電力評価式



$$V \approx \frac{E(\text{FePO}_4) + xE(\text{Li}) - E(\text{Li}_x\text{FePO}_4)}{x}$$

- 構造モデル：x=1とx=0.5に対して起電力を評価



- 構造の安定性評価

$$\Delta E_x = E(\text{Li}_x\text{FePO}_4) - [xE(\text{LiFePO}_4) + (1-x)E(\text{FePO}_4)]$$

Nonstoichiometric form Two-phase form

■ LiFePO₄の起電力：計算値と実験値の比較

	V (x=0.5) [V]	V (x=1) [V]	ΔE _{0.5} (eV/f.u.)
計算値 (LDA)	3.54 (3.71 ^{a)})	3.07 (3.20 ^{a)})	-0.23
計算値 (GGA)*	3.12	2.81	-0.15
実験値	3.5 ^{b)}		

a) P. Tang and N. A. W. Holzwarth, Phys. Rev. B 68, 165107 (2003).

b) A. K. Padhi et al., J. Electrochem. Soc. 144, 1188 (1997).

* ただし、結晶構造はLDAでの最適化構造を用いている。

- ❖ 実測値のオーダーは再現するが、0.1Vオーダーの議論には起電力評価式や汎関数型に注意する必要がある
[V(x=1)のGGA計算値は実験値を約0.7V過小評価]
- ❖ LDA+U又はGGA+U法を用いた精度検証を進める

② X線吸収スペクトル計算による局所構造解析

■ X線吸収スペクトル(XAS)の計算方法

- フェルミの黄金則による遷移確率

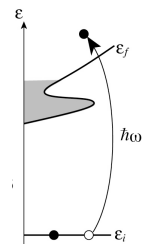
$$W(\omega) = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_f |\langle f | \hat{F} | i \rangle|^2 \delta(\epsilon_f - \epsilon_i - \hbar\omega)$$

一電子近似によるアプローチ

ϵ_i ϵ_f Orbital energies of initial and final states

$|i\rangle$ $|f\rangle$ One-electron initial and final states

$\hat{F}$ Perturbation by photon in one-electron hamiltonian

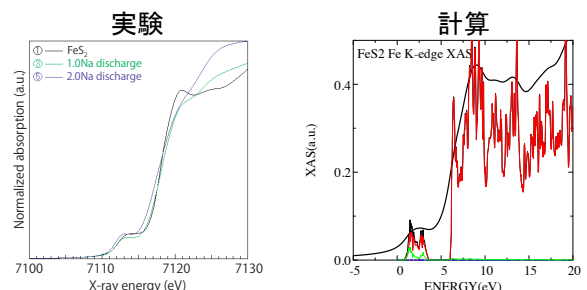


- XAS行列要素

$$\begin{aligned} \langle f | \hat{F} | i \rangle &= \langle f | e(1 + i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} + \dots) \mathbf{E} \cdot \mathbf{r} | i \rangle \\ &= \langle f | \hat{F}_{E1} + \hat{F}_{E2} + \dots | i \rangle \end{aligned}$$

電気双極子(E1) 電気四極子(E2)

■ FeS₂のFe-K端XASスペクトル



A. Kitajo, J. Yamaguchi, S. Hara, S. Okada (九大先導研)の文献から引用

— Total (1eV Lorentz broadening)
— E1 transition (1s → 4p)
— E2 transition (1s → 3d)

- ❖ 電気双極子(E1)遷移が支配的だが、プリエッジ領域では電気四極子(E2)遷移も寄与している