

## 研究課題名 リチウム電池電極反応における合金負極材料の電子構造解析

研究代表者名  
名古屋工業大学・物質工学専攻・中山 将伸

研究分担者名  
東北大学・金属材料研究所・木口 賢紀

### 1. はじめに

リチウムイオン電池の負極材料として、現行のカーボン材料よりも容量が2倍以上大きい合金系負極が注目されている。これらの材料は、充電放電反応に伴って不可逆反応がみられるが、これはリチウム合金化反応の低い速度論特性に由来すると現象論的に理解されている。[1,2]

最近、我々はリチウムの挿入脱離反応における速度論効果に、表面化学ポテンシャル異常（空間電荷層）の影響があることを論じた。[2,3] このような表面化学ポテンシャル異常はバルク体とは全く異なる固体表面の電子構造に由来すると考えられる。そこで本研究では、リチウム電池反応過程における金属粒子の表面電子構造を EELS および第一原理計算によって考察するとともに、充放電中の電気化学特性と比較し電気化学特性との相関を明らかにする。

[1] Construction of the Ternary Phase Diagram in Li-Cu-Sb System as Anode Material for Lithium Ion Battery, S. Matsuno, M. Noji, T. Kashiwagi, M. Nakayama, M. Wakihara, J. Phys. Chem. C, 111, 7548-7553, 2007

[2] Dynamics of Phase Transition in Li-Cu-Sb Anode Material for Rechargeable Lithium Ion Battery, S. Matsuno, M. Noji, M. Nakayama, M. Wakihara, Y. Kobayashi, H. Miyashiro, J. Electrochem. Soc. 155, A151, 2008

[3] Electrochemistry of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  nanoparticles made by flame spray pyrolysis, T.J. Patey, R. Buchel, M. Nakayama, P. Novak, Phys. Chem. Chem. Phys., 11, 3756-3761, 2009

### 2. 研究経過

密度汎関数理論(DFT)と多重散乱理論(MST)を用いた第一原理計算により、Al 金属のバルクおよび表面の電子構造・結晶構造の EELS スペクトルの理論計算を実施した。ソフトウェアには、VASPおよびFEFFを用いた。

### 3. 研究成果

図1は直径約1.2nmのAl金属クラスターについてDFT計算により最適化した構造を示す。また図2は対応する電子密度である。やや分かりにくいのが、表面のAlはバルクに比べて外に向かって緩和していることが分かった。次に、図2よりAlクラスター内部（バルク）ではAl-Al間の価電子密度が大きくなっており、逆に表面では電子が欠乏する傾向がみられた。このことより、クラスター内部で電気陰性度が高く、外部では陽性であるような電子構造の差異が確認された。今後、電子ポテンシャルの位置依存性を計算する予定である。

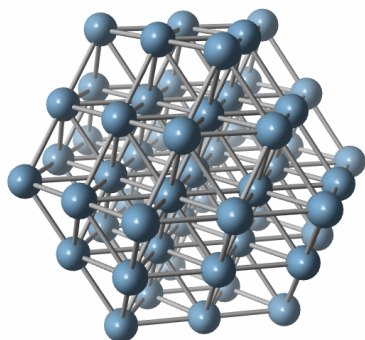


図1 計算に用いたAlクラスターモデル

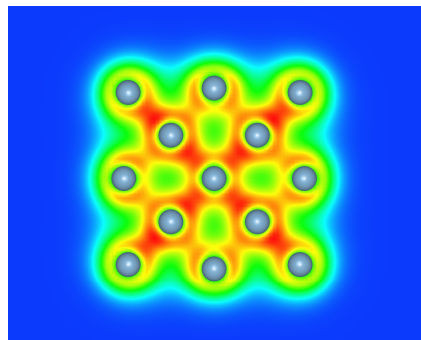


図2 DFT計算によるAlクラスターの電子密度図

図3は、それぞれの構造モデルに対する MST 計算によって得られた EELS スペクトルである。Al バルク体のスペクトルは、過去に報告のあった XAFS スペクトル(L. A. Bugaev *et al.* J. Phys.: Condens. Matter **10** (1998) 5463–5473)とよい一致を示した。具体的には、計算値、実験値ともに、図3(a)に示したピーク A, B, C を再現している。このことから、MST 計算によってスペクトルの再現が可能であることを明らかにした。更に、表面における EELS スペクトルの計算を行った。(b), (c) のスペクトルは、それぞれ表面構造緩和(結晶構造の表面近傍における変化)を(b)考慮しない、(c) 考慮する場合をそれぞれ示している。表面構造緩和を考慮しない場合ではバルク体に比べてスペクトルの特徴は変化しないが、表面構造緩和を考慮するとピーク A, B における形状が複雑化し、ピーク C は高エネルギー側にシフトした。このことから、表面における僅かな構造緩和が電子構造に大きな影響を及ぼしていることを計算から明らかにすることができた。

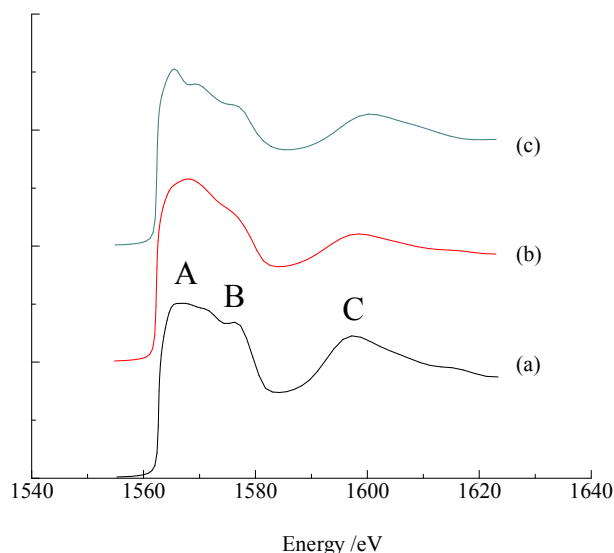


図3 MST 計算により図2に示した Al クラスタから導出した EELS スペクトルの計算値。(a)バルクのスペクトル、(b) 表面構造緩和を施さない場合の EELS スペクトル、(c) 表面構造緩和を考慮した場合の EELS スペクトル。

#### 4. まとめ

今回、DFT および MST 計算を用いることによって、EELS スペクトルの計算法による再現が可能であることを明らかにすることができた。特に、表面の電子構造およびスペクトルを精度良く計算するためには、表面構造緩和の影響を精度よく算出しなければならないことを明らかにした。

今後は、リチウムイオン挿入反応の影響を明らかにするため、Li 合金のスペクトル計算を実施し、更に EELS スペクトルを測定して検証を実施する予定である。また、表面とバルクにおける電子構造の差異を明らかにするために電子ポテンシャルなどの導出や、より巨大なクラスターを用いた計算を実施する予定である。