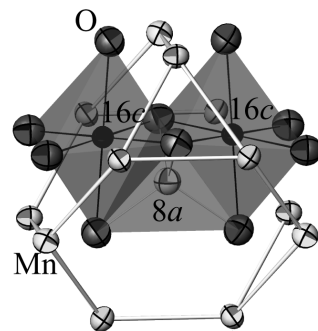


LiMn₂O₄ スピネル中における Li 拡散機構 分子動力学計算

(東工大総理工・名工大セ研*) 立石賢司・du Boulay Douglas*・石沢伸夫*
Li diffusion mechanism in LiMn₂O₄ spinel – Molecular dynamics calculation –
(Tokyo Institute of Technology, Nagoya Institute of Technology*)
Tateishi, Kenji; du Boulay, Douglas*; Ishizawa, Nobuo*

Li-Mnスピネルはリチウムイオン二次電池の正極材料としての利用が期待され盛んに研究されてきた。定比組成の LiMn₂O₄ には室温付近で構造相転移があり、高温相において Mn³⁺(*t*_{2g}³*e*_g¹)と Mn⁴⁺(*t*_{2g}³*e*_g⁰)は *Fd* $\bar{3}m$ 対称の 16*d* 席に同確率で無秩序に分布している。また LiMn₂O₄ 中ではスモールポーラロンのホッピング伝導が支配的で、Mn³⁺上の *e*_g 電子は熱活性過程で Mn 間を遷移する。我々は、このような Mn 原子価の時間変化と Li の移動は強く相関し、*e*_g 電子のホッピングが Li 拡散を助長することを報告してきた¹⁾。本研究では、分子動力学(MD)法をもちいて Li 拡散機構をより詳細に考察することを目的としている。MD 計算では、全体の電気的中性を保ったまま全 Mn 原子価が 100ps 以降 40ps 毎にランダムに変化するモデルを採用した。図は拡散路である 8*a*(Li)および 16*c*(空孔)席周りの Mn の分布を示している。8*a* 席には 3.42 の位置に 12 個の Mn が配位し、そのなかの 6 個は 16*c* 席から 2.91 に六員環状に配位している。Li-Mn 間にはクーロン斥力が働くため、16*c* 席は Mn の原子価変化により敏感であることが予測できる。実際、MD 計算中に 16*c* 八面体内に移動した Li について、そのジャンプ前後で 16*c* 席周りの Mn 原子価の統計をとってみると、それぞれ+3.5(3Mn³⁺+3Mn⁴⁺)および+3.3(4Mn³⁺+2Mn⁴⁺)であった。一方 8*a* 席周りの 12 個についての平均はほとんど変化せず共に +3.5(6Mn³⁺+6Mn⁴⁺)であった。つまり 16*c* 近接の 6 個の Mn への電子の移動と、Li の移動はカップリングしており、Li は 16*c* 席での Li-Mn クーロン斥力の低下によって拡散可能となると考えられた。



1) K. Tateishi, D. du Boulay, and N. Ishizawa,
Applied Physics Letters **84**[4] (2004) 529-531.

図 8*a*および16*c*席周りの Mn の分布