



LiMn₂O₄スピネルにおける
Li拡散機構
—分子動力学計算—

立石賢司、du Boulay Douglas*、石沢伸夫*

(東工大総理工、名工大セ研*)

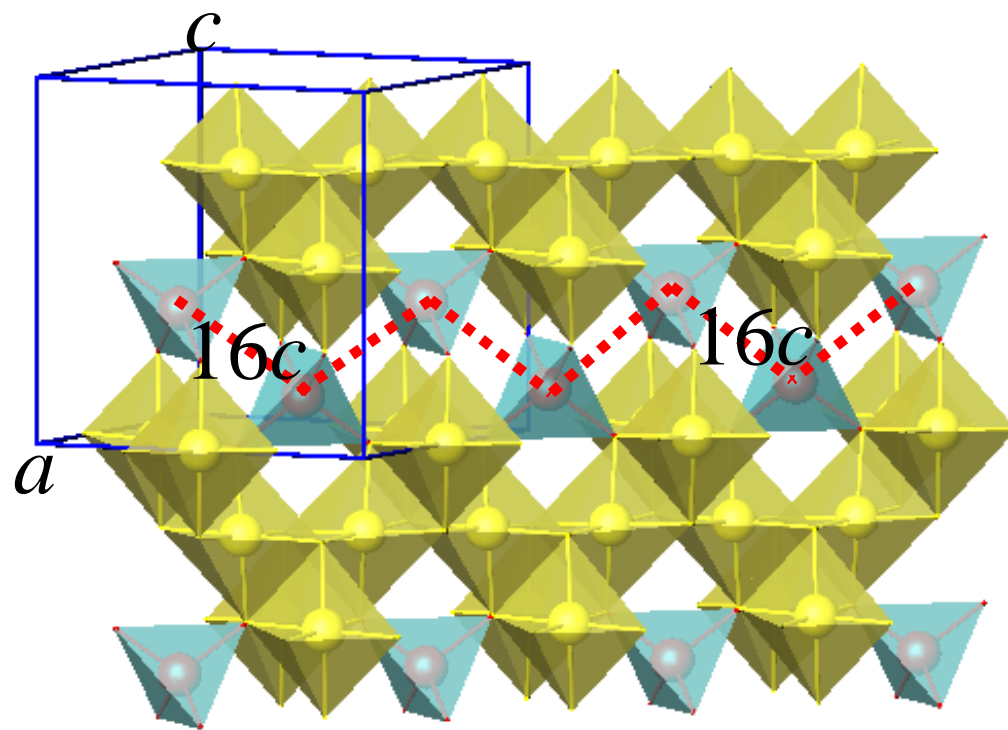
背景および目的

背景

LiMn₂O₄は1983年にM.M.ThackerayらによってLiイオン二次電池としての利用が指摘

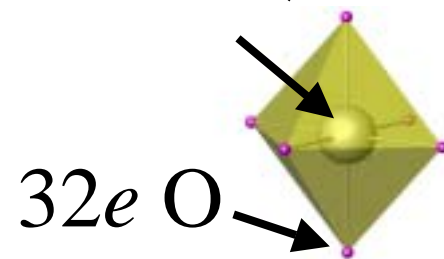
目的

結晶内でのLiの自己拡散についてその拡散機構を分子動力学法を用いて明らかにする



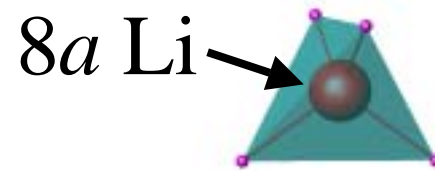
LiMn_2O_4 の構造 ($Fd\bar{3}m$) と Li 拡散路

$16d$ Mn (Mn^{3+} or Mn^{4+})

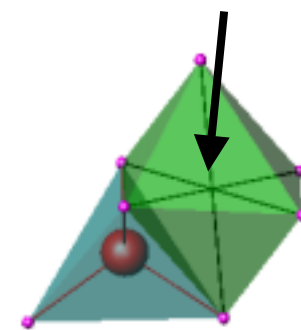


MnO_6 八面体

$16c$ (空孔)



LiO_4 四面体



既往の報告

1. $\text{Mn}^{3+}(t_{2g}^3e_g^1)$, $\text{Mn}^{4+}(t_{2g}^3e_g^0)$ が別々にdisorderして存在
2. Mn^{3+} 上の e_g 電子は熱活性過程でMn間を遷移
3. 相転移温度以下では Mn^{3+} , Mn^{4+} は電荷整列

MD計算で用いたmodel

1. model 1: Mn^{3+} , Mn^{4+} を16d席にランダムに配置
2. model 2: Mn^{3+} , Mn^{4+} の分布が時間変化
3. model 3: Mn^{3+} , Mn^{4+} を秩序的に配列

分子動力学計算

ポテンシャル関数

$$U(r_{ij}) = Z_i Z_j e^2 / r_{ij} + f_0 (b_i + b_j) \times \exp[(a_i + a_j - r_{ij}) / (b_i + b_j)]$$

格子定数と原子座標

	Lattice parameters /Å	
	MD	Expt. ¹⁾
	8.250(1)	8.2468(2)
Atoms	x=y=z (MD)	x=y=z(Expt.)
Li	0.1249	0.125
Mn ³⁺	0.5006	0.5
Mn ⁴⁺	0.4995	0.5
O	0.2630	0.2625(1)

1) C. Fong *et al*, *Zeitschrift für Kristallographie*, **209** (1994) 941

既往の報告との一致点

構造

- 構造の乱れ

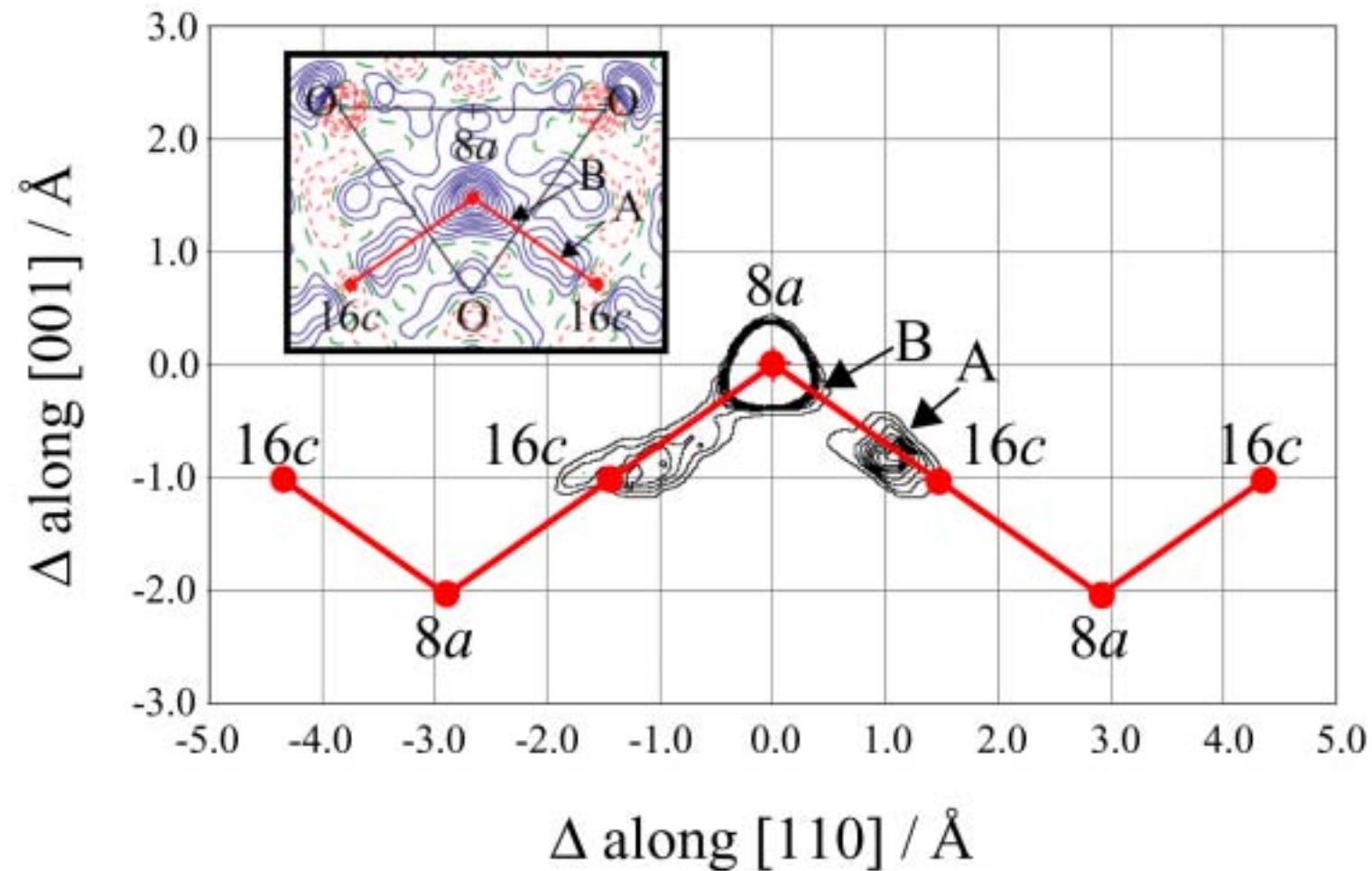
一部のLiが四面体から飛び出し、空孔八面体内に分布

Liのダイナミクス

- Mnの電荷整列とLiの自己拡散は相関

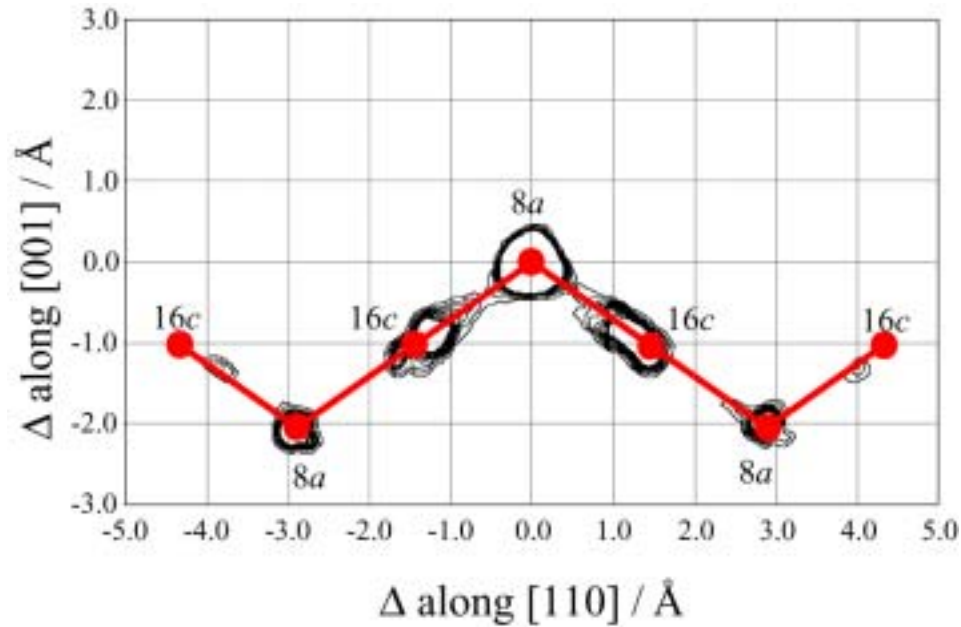
電荷整列するとLiの拡散は起こらない

MD計算結果



拡散路に沿ったLiの分布 (MD計算model 1, X線回折実験)

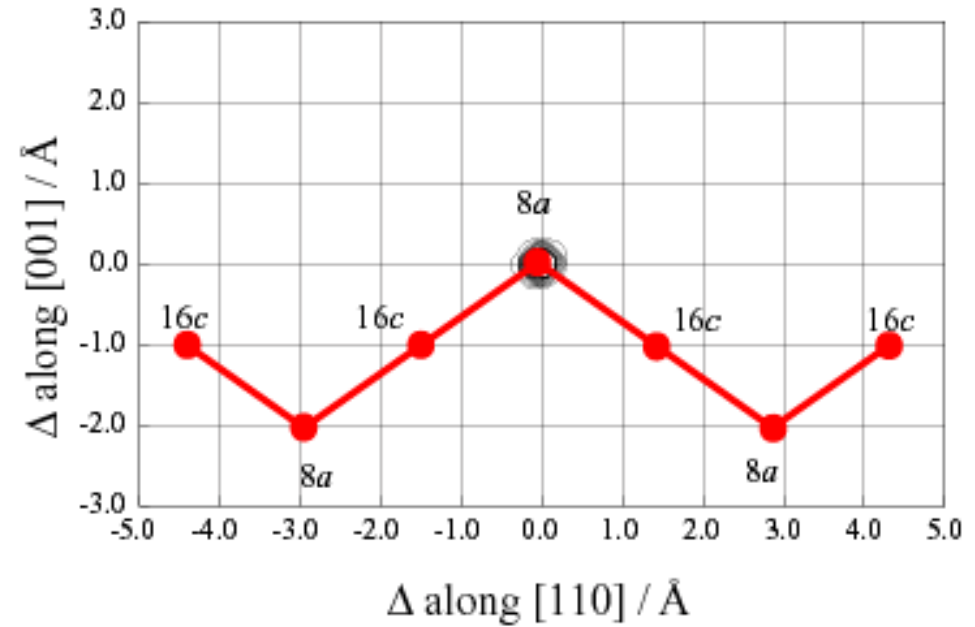
MD計算結果



Model 2 (Mn原子価が時間変化)



Liは自己拡散する



Model 3 (電荷整列モデル)

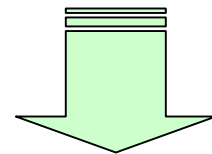


Liは自己拡散しない

Li拡散機構は？

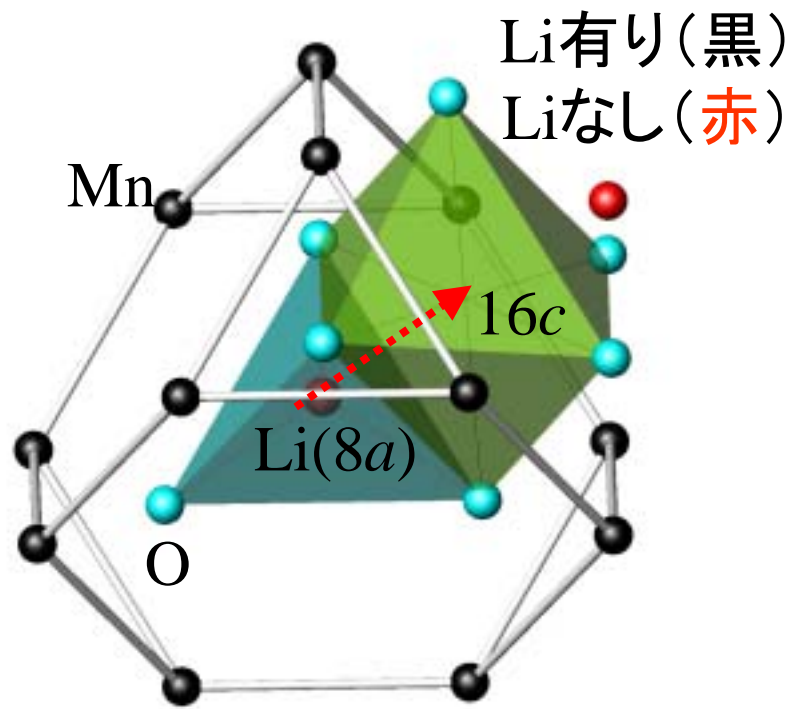
Liの自己拡散 ← 影響

Mn^{3+} , Mn^{4+} の分布、その時間変化

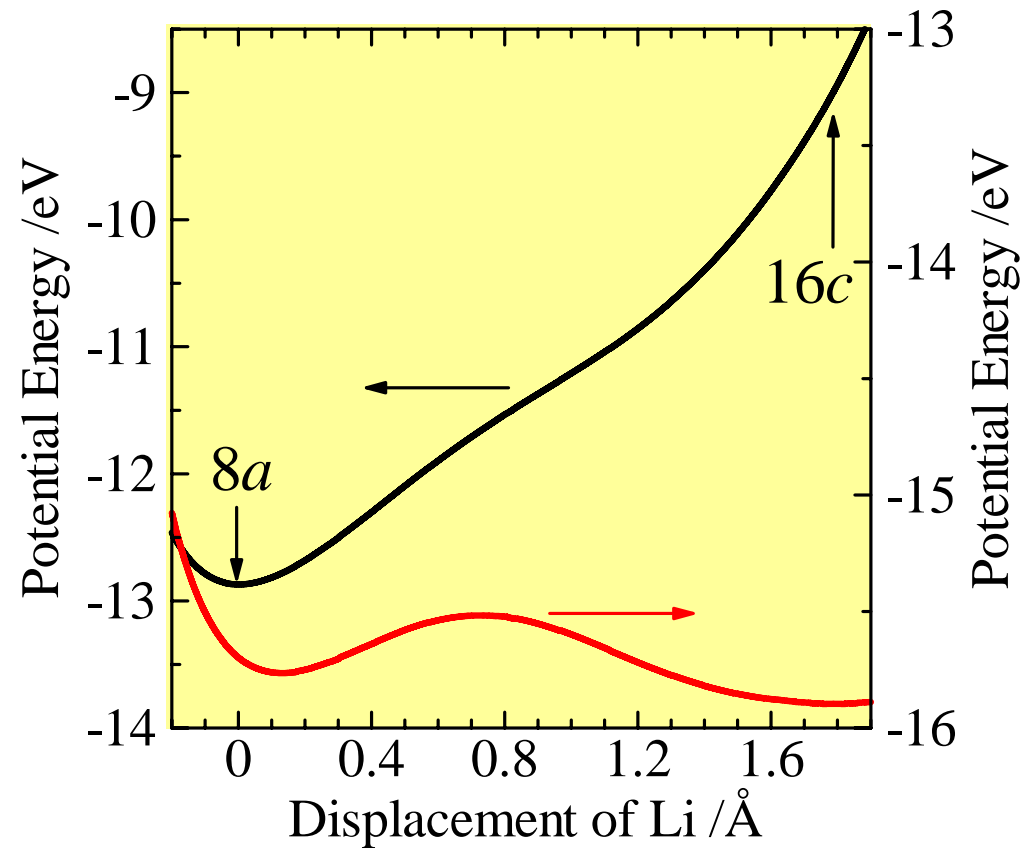


Liのポテンシャル曲線から考察

平均場を仮定したポテンシャル曲線



Li周りのMn、Oの分布

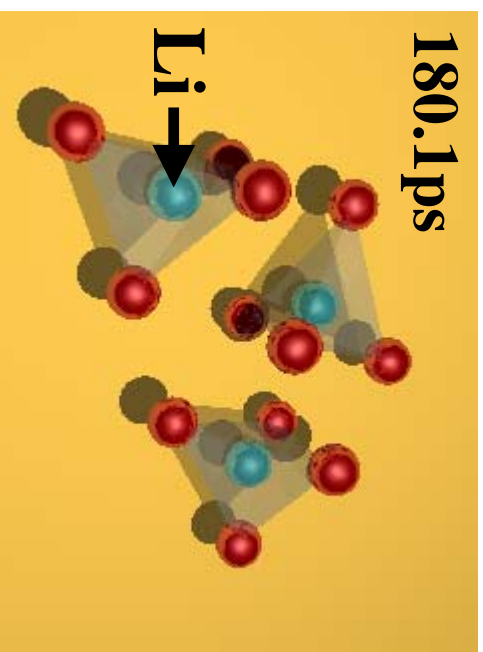
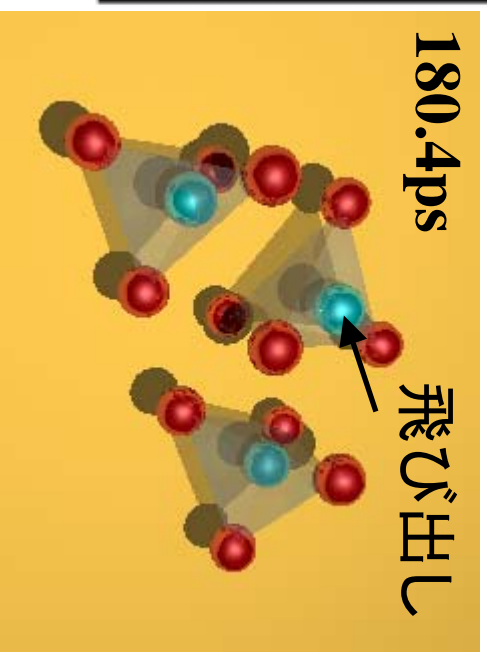
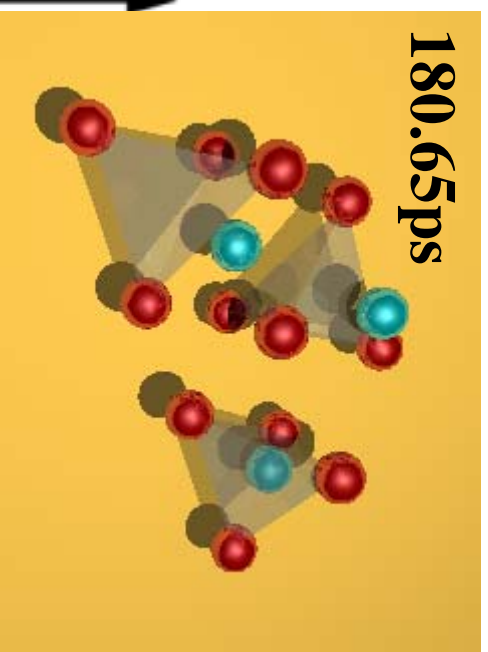
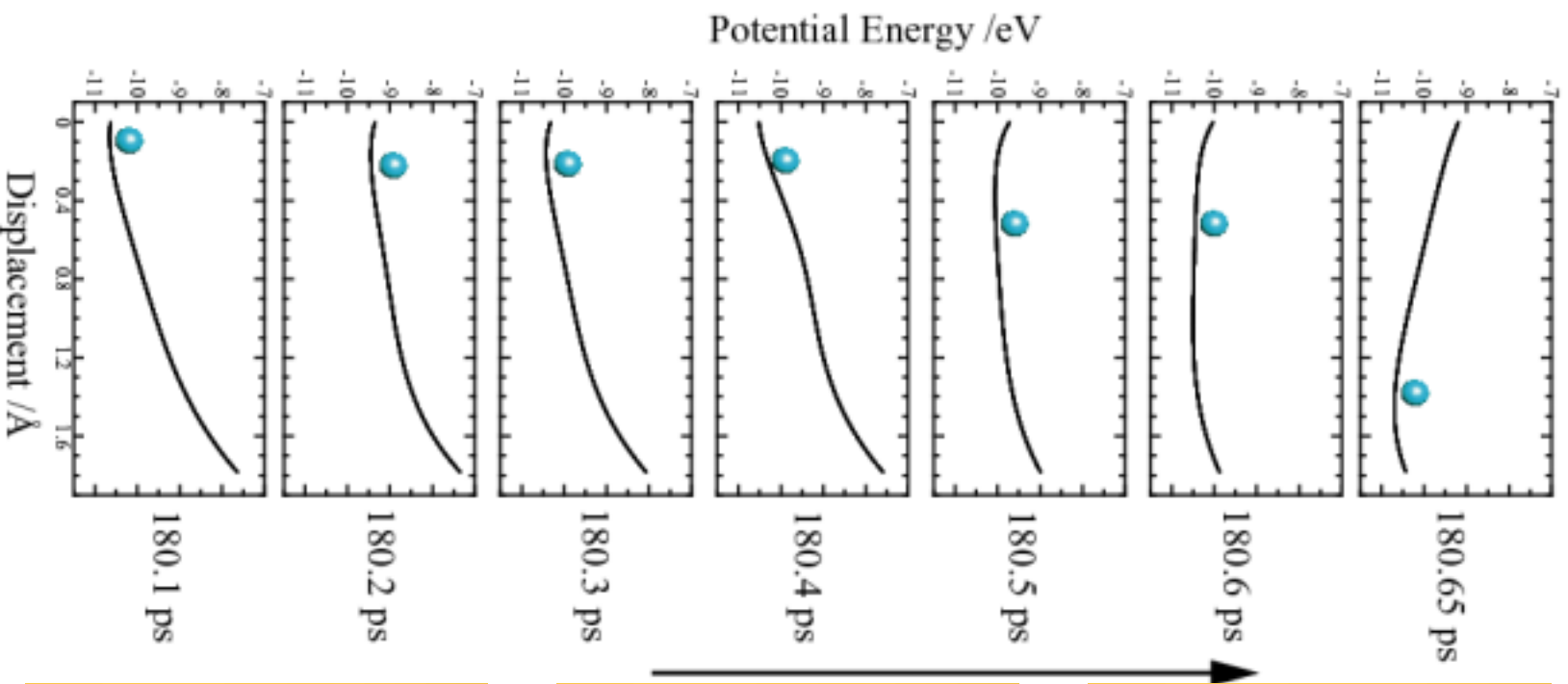


Liのポテンシャル曲線；

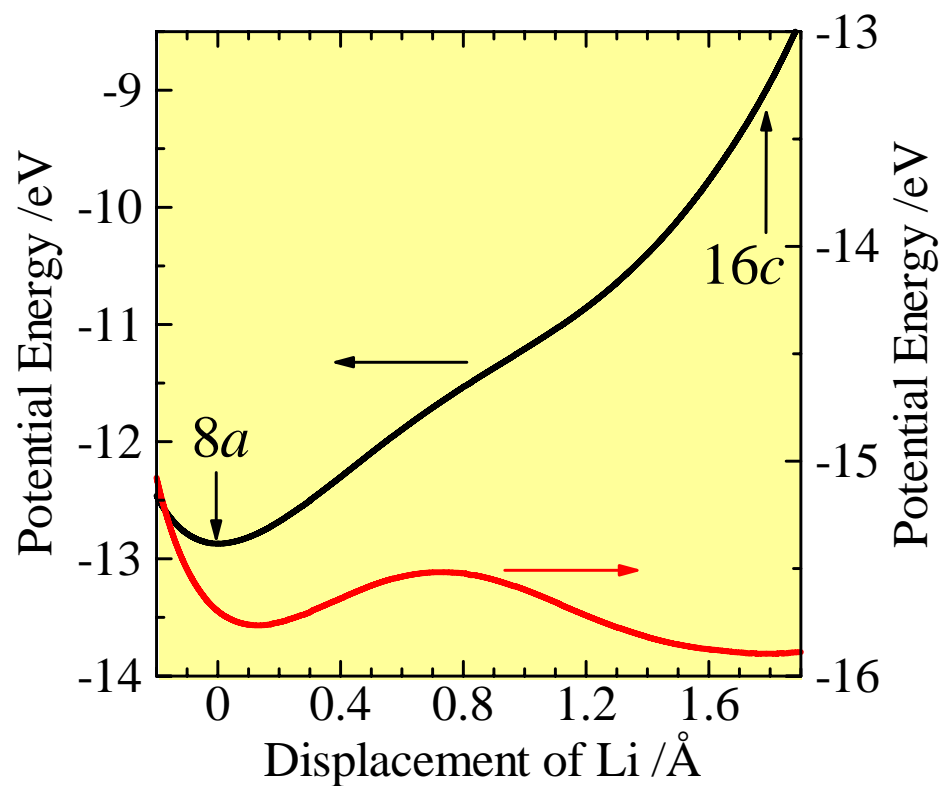
隣接8a席にLiがある場合(黒線)

隣接8a席にLiがない場合(赤線)

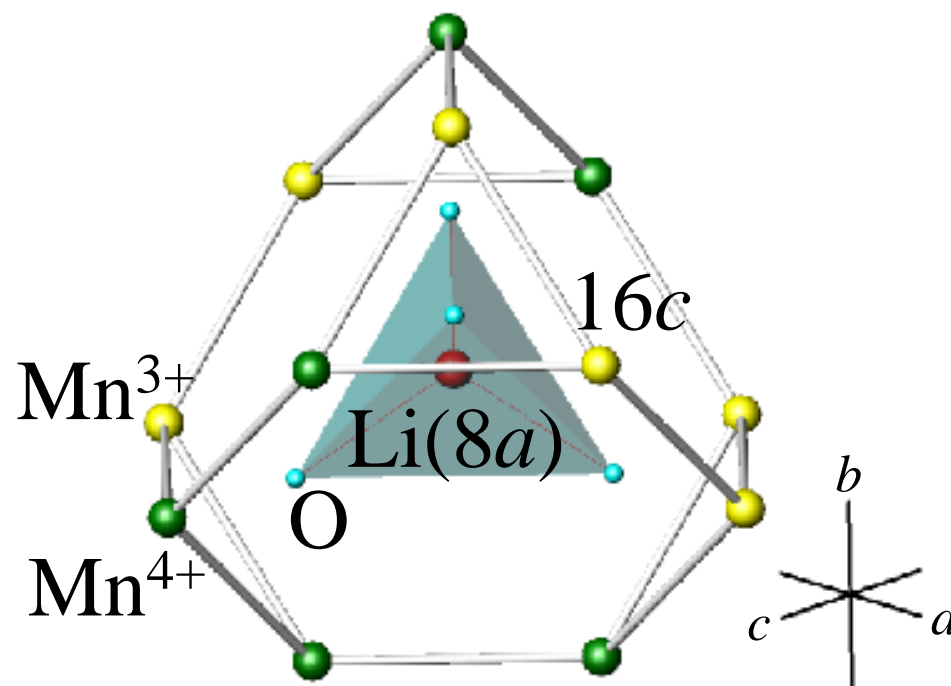
ポテンシャル曲線の 時間変化



Mnの分布とポテンシャル曲線

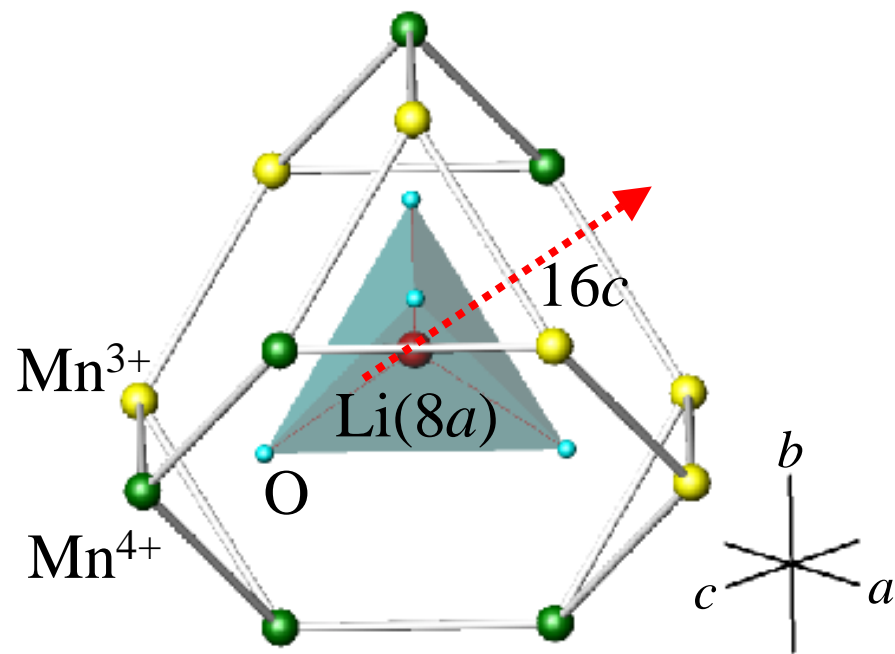


平均場を仮定した場合の
ポテンシャル曲線

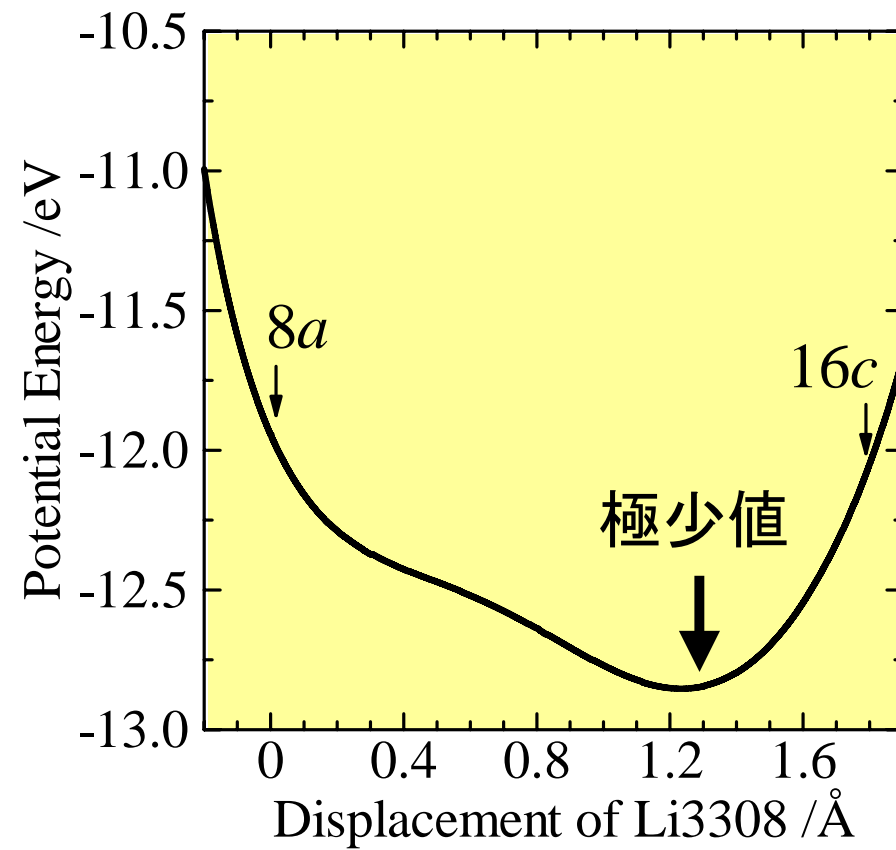


実際のMnの分布

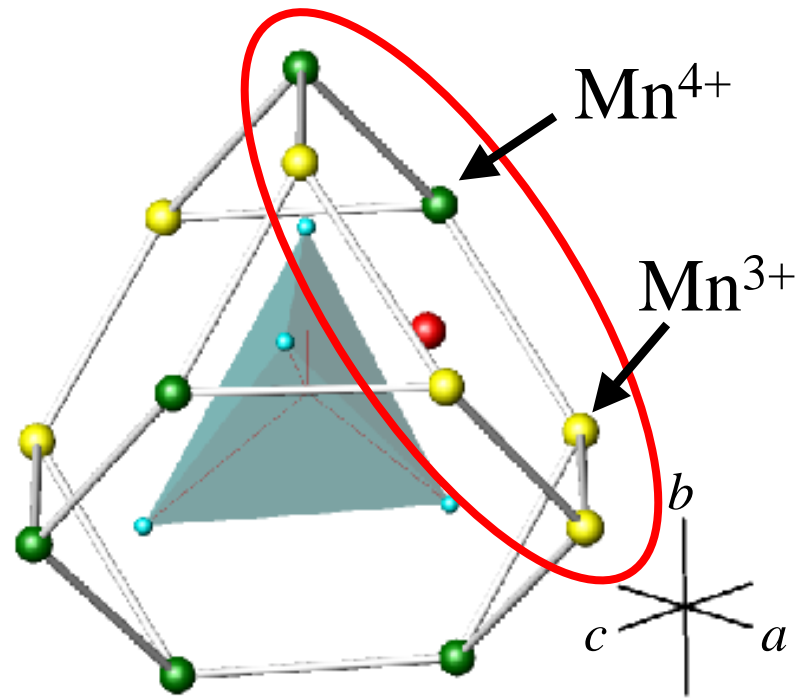
Mnの分布とポテンシャル曲線



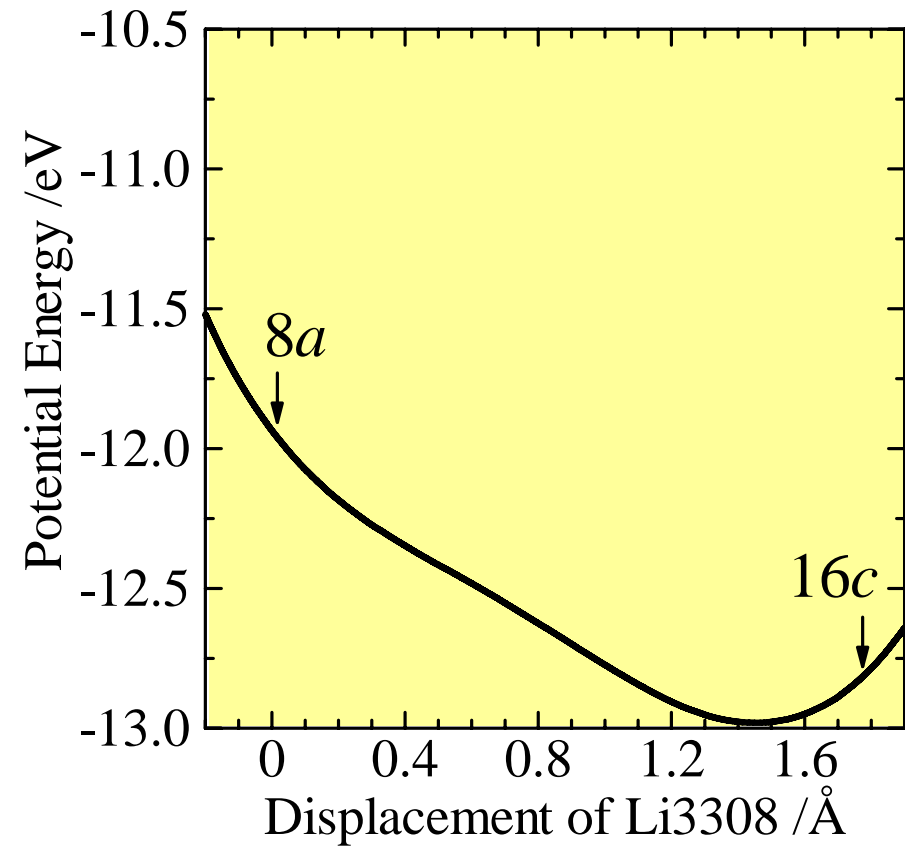
0psでのMn原子価分布(Li3308)



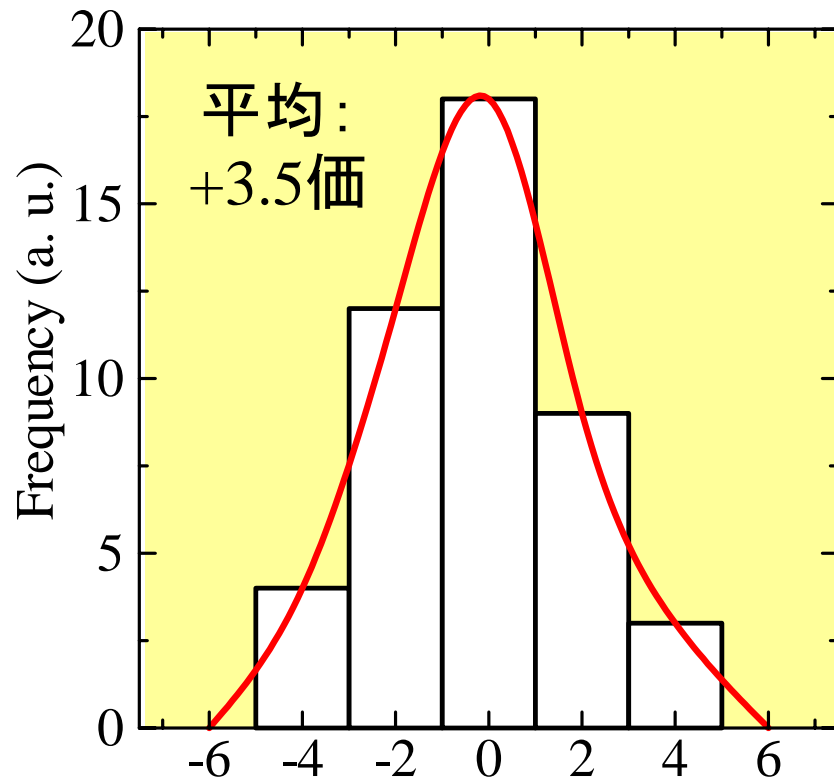
100ps後の構造とポテンシャル曲線



100psでの平均座標(Li3308)

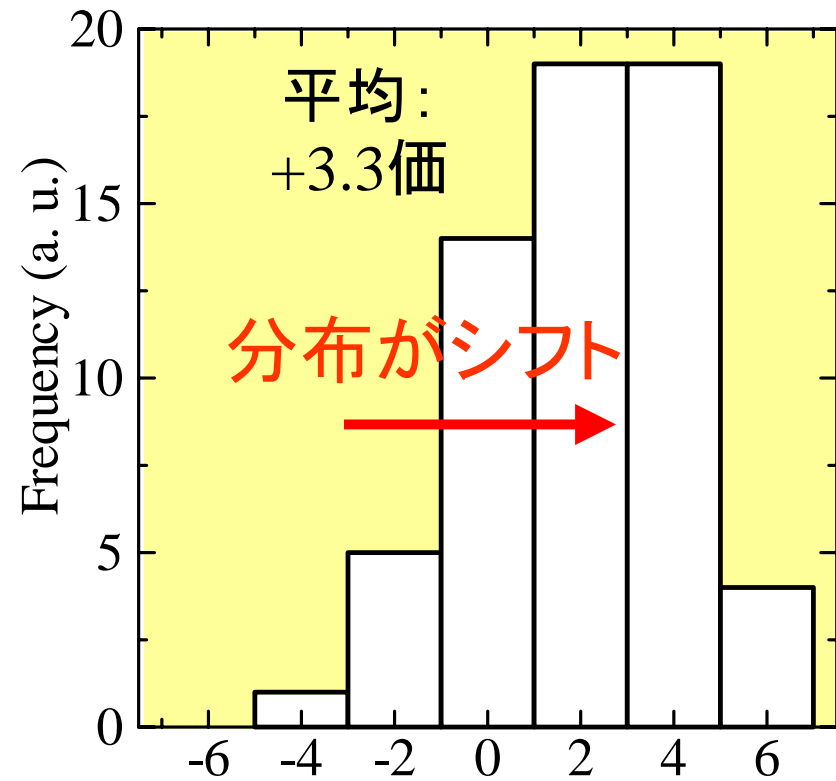


16c席近接のMnの原子価分布



Difference between the number of Mn(III) and Mn(IV)

ジャンプ前

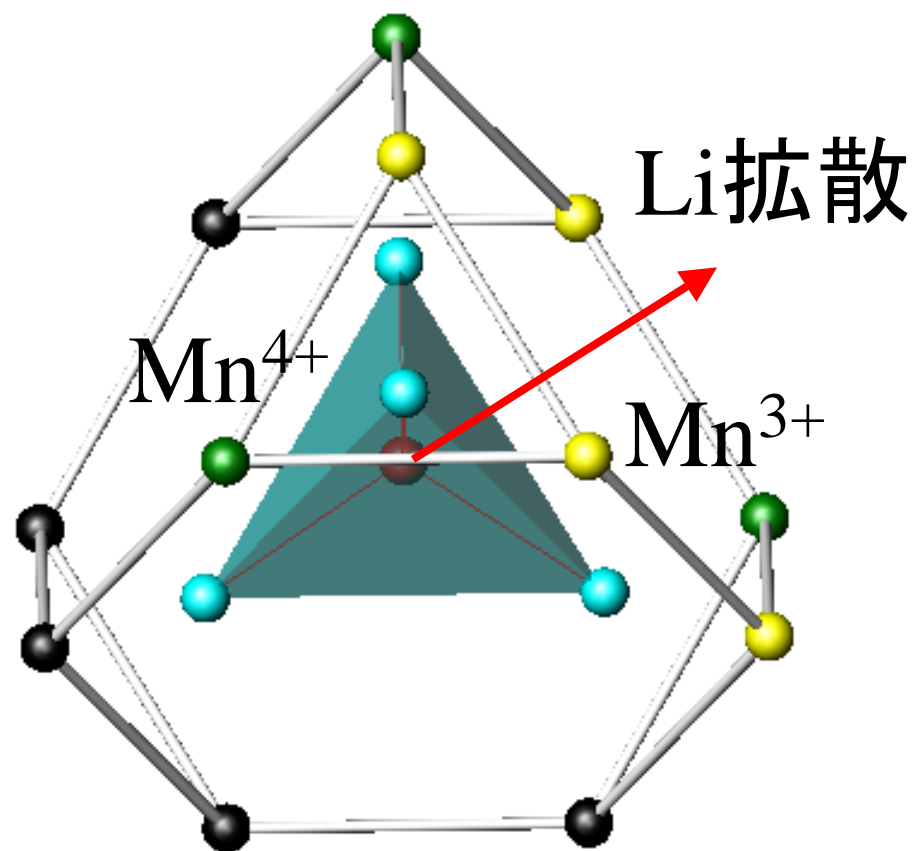
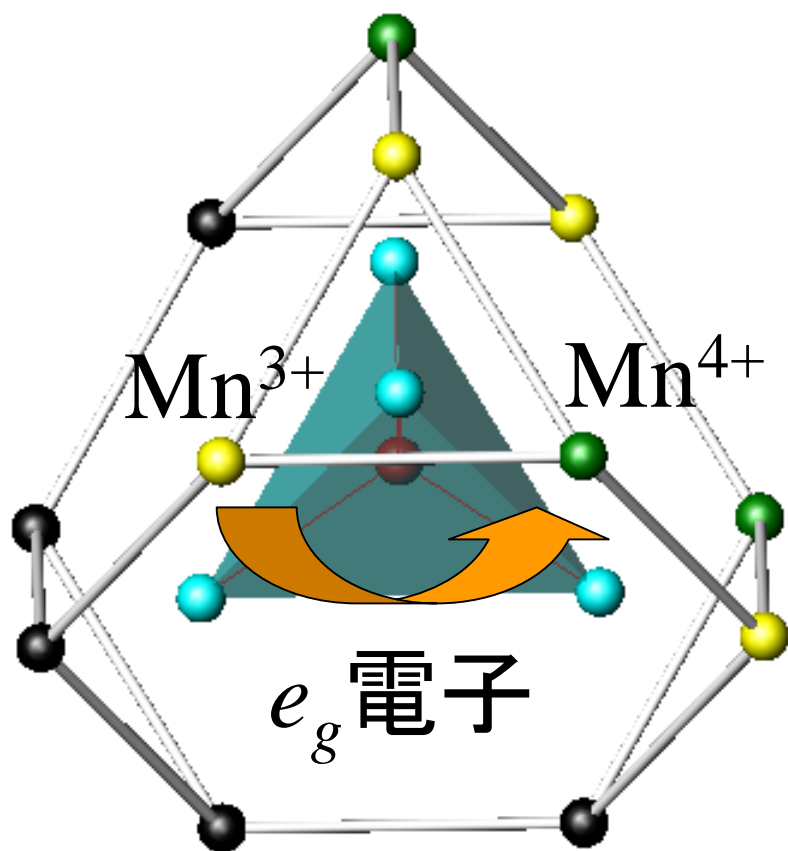


Difference between the number of Mn(III) and Mn(IV)

ジャンプ後

Li-Mnの静電反発力の低下

Li拡散機構の模式図



結果

LiMn₂O₄中でのLiの拡散

1. 隣接Liの影響
2. 16c席に近接するMnの平均電荷の低下



拡散先のポテンシャルエネルギーの低下

Mn³⁺の e_g 電子のホッピングとLiの拡散は
カップリングしている

