

先端研究施設共用促進事業『みんなのスパコン』TSUBAME によるペタスケールへの飛翔
産業利用トライアルユース 成果報告書 平成21年度 戦略分野利用推進課題

リチウムイオン二次電池正極の材料設計

First-principle simulation of cathode materials for rechargeable Li batteries

宇佐見 護 長谷川 浩司
Mamoru Usami Kouji Hasegawa

アドバンスソフト株式会社第一事業部技術第2部
2nd Technical Division, AdvanceSoft Corporation
<http://www.advancesoft.jp/>

第一原理バンド計算によるリチウムイオン二次電池正極材料の解析について紹介する。現在、正極材料としては単結晶だけではなく、単結晶の一部の原子のみを異なる元素に置換した構造が検討されている。そのような構造は、置換する原子位置、元素の種類やその割合によって無数の組み合わせが存在し、実験でしらみつぶしに調べるのは効率的ではない。そこでシミュレーションを利用した材料探索により、開発指針を得ることが期待されている。正極材料だけを取り上げても、その性能を表わす指標は多岐にわたるが、本課題では、市販されている第一原理バンド計算ソフトウェアの基本機能だけを用いて解析できる指標として、電極電位に注目した。

We present analysis of cathode materials for rechargeable Li batteries by first-principles band structure calculations. In recent years, not only single crystals but also crystals with substitutions are investigated as candidate for cathode materials. Since such structures can exist in infinite form depending on the element to be substituted, the ratio of substitution and atomic position, it is inefficient to perform a thorough investigation by experiments without any guidelines. It is expected that, by means of simulations, this guideline for material development can be obtained. There are numerous factors which affect the performance of cathode materials. In the present theme, we focus on the electrode potential of the cathode material, which is a property that can be evaluated from fundamental features of commercially available first-principles band structure calculation software alone.

Keywords: 第一原理バンド計算、リチウムイオン二次電池、正極材料、電極電位

背景と目的

近年の環境問題に対する意識の高まりの中、二次電池の性能向上が求められている。例えばハイブリッド自動車は、今では一般的なものになっているが、さらに身近なものにするには、二次電池の高性能化(低価格化も含む)が重要であろう。また、二酸化炭素排出量削減だけでなく、原子力発電への依存度を下げることが視野に入れて、自然エネルギーをより一層活用することが期待されている。その実現に向けた課題の一つとして、電気エネルギーの蓄積が難しいことが挙げられる。ここでも安価で大容量の二次電池が望まれている。それに応えるように各研究機関では二次電池に関する研究が活発に行われているのであるが、その中で、もっとシミュレーションを活用していただけないかと感じたことが、本課題実施の発端である。

弊社では第一原理バンド計算ソフトウェア Advance/PHASE を販売している。このソフトウェアを用いると材料の性質を高精度に予測することが可能であるが、パソコン程度の計算機では非常に小さな対象しか取り扱うことができない。研究で積極的に活用するためには PC クラスタ以上の(高価な)計算機が事実上必須である。そこで、従量課金で利用できるハードウェア TSUBAME と、弊社のソフトウェアを組み合わせ、初期費用を抑えて第一原理計算を試していただくことを提案している。その実証例題として、本プロジェクトでは、リチウムイオン二次電池正極材料の電極電位の解析を行った。

概要

正極材料の最も基本的な性能指標の一つが電極電

位である。これは、リチウムイオン一つが負極から正極に移動する際に、取り出すことができるエネルギー(の最大値)を表す。第一原理計算では、リチウムイオンが抜ける前後の原子配置でエネルギーを計算し、それらの差から算出する。本課題では、二種類の材料を計算対象とした。一つ目は、オリビン型正極材料 LiCoPO_4 であり、もうひとつは、層状化合物 $\text{LiMn}_x\text{Co}_y\text{Ni}_z\text{O}_2$ ($x+y+z=1$) である。これらの原子配置を図 1 に示す。充放電の過程で、正極のリチウムイオン含有量が変化すると体積変化を引き起こす。 LiCoPO_4 に対する解析では、この効果を取り入れた。また、 $\text{LiMn}_x\text{Co}_y\text{Ni}_z\text{O}_2$ については、その原子配置が一意に定まらない。遷移金属の位置には、いずれかの元素が不規則に配置されるのが望ましい。しかしながら、第一原理バンド計算は三次元の周期境界条件下での計算を基本としているため、不規則な配置は取り扱うことができない。そこで大きな格子を考え、その内部での原子配置を不規則にし、かつ、そのような格子を複数用意することにより、不規則な原子配置を近似的に取り扱う。計算結果は、各原子配置の計算結果の平均値とする。

なお、遷移金属の 3d 軌道は局在性が強く、これを正しく取り扱うために、DFT+U 法を使って計算した。^[1]

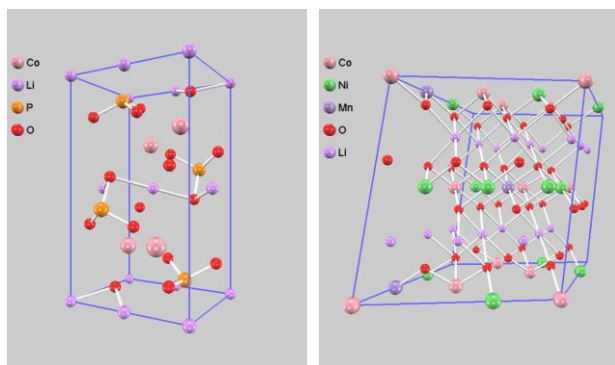


図 1 正極材料の原子配置。左がオリビン型 LiCoPO_4 、右が層状化合物 $\text{LiMn}_x\text{Co}_y\text{Ni}_z\text{O}_2$

結果および考察

まず、 LiCoPO_4 の格子定数の最適化を行った。計算結果を実験結果^[2]と併せて表 1 に示す。計算結果は全て実験結果よりもわずかに長いけれども、良く一致している。さらに、 LiCoPO_4 と CoPO_4 の格子定数計算結果を比較して、a, b 軸については LiCoPO_4 の方が長い

けれども、c 軸は CoPO_4 の方が長いという点についても、実験と一致する結果が得られた。なお、体積変化の考慮に際して、本計算実施時には格子定数を変化させた複数の計算を行い、そのときのエネルギー変化から安定な格子定数を求めた。当時のバージョンでは+U とストレス計算機能を同時に利用することができなかったため、このような煩雑な手順で最適化を行ったが、最新バージョンでは両機能を同時に利用できるように改良されている。この改良された機能を利用すれば、はるかに簡単に格子定数の最適化、ひいては体積変化を考慮できるようになっている。

表 1 安定な格子定数(単位: Å)

	LiCoPO_4		CoPO_4	
	計算	実験	計算	実験
a	10.49	10.20	10.16	10.09
b	6.05	5.92	5.88	5.85
c	4.82	4.70	4.84	4.72

次に LiCoPO_4 の電極電位を求めた。正極の電極電位を表わす際には、負極として金属リチウムを用いることが慣例になっている。すなわち、電極電位 V は次式で表わされる。

$$e \cdot V = \Delta E =$$

$$E(\text{Li}_x\text{CoPO}_4) - \delta E(\text{Li}) - E(\text{Li}_{x-\delta}\text{CoPO}_4)$$

ここで、 $E(\text{Li}_x\text{CoPO}_4)$ は Li_xCoPO_4 のエネルギー、 $E(\text{Li})$ は金属リチウムのリチウム一原子当たりのエネルギー、 e は素電荷である。第一原理計算では取り扱う原子数が有限であるため、 x や δ は離散的な値になる。例えば、図 1 に示した LiCoPO_4 の格子に含まれる Li は 4 個であり x の取り得る値は、0.0, 0.25, 0.5, 0.75, 1.0 のみである。 x と δ をともに 1.0 とした場合の電極電位、すなわち完全にリチウムが抜けた CoPO_4 から LiCoPO_4 までの放電の過程での平均電位は 5.0V であった。ここで用いたエネルギーは構造最適化(格子内の原子配置の最適化)はもちろんのこと、上記の格子定数最適化済みの格子を用いて計算しているため、体積変化を考慮していることに相当する。実験結果は 4.8V であり^[2]、計算結果はこれを良く再現している。

同様に、 $\text{LiMn}_x\text{Co}_y\text{Ni}_z\text{O}_2$ の電極電位を計算した。正極材料としては、オリビン型が本命であると考えられて

いた時期もあったが、最近になって再び層状化合物が注目を集めているようである。この物質は、それ自身が正極に用いられる層状化合物 LiCoO_2 と LiNiO_2 が混ざったものであり、さらに Mn を添加している。ランダムな原子配置を再現するためにはできるだけ大きな格子を採用することが望ましいが、ここでは原子を 72 個含む格子を用いた。その中には遷移金属が 18 個含まれており、Co を 8 個、Ni を 8 個、Mn を 2 個として計算した ($x=1/9, y=z=4/9$)。 LiCoO_2 と LiNiO_2 の格子定数をそれぞれ計算し、その平均の格子でスーパーセルを構築し $\text{LiMn}_x\text{Co}_y\text{Ni}_z\text{O}_2$ とした。これだけでは原子配置は一意に定まらないが、なるべくランダムになるように原子を配置した。複数の遷移金属元素の配置について考えることが望ましいが、一通りのみの検討になっている。リチウム含有率は 18, 17, 10, 9 個(それぞれリチウム含有率 100%, 94%, 56%, 50%) の場合を考え、各リチウム含有率に対して、リチウムの抜き方が異なる複数の原子配置(最大で 18 通り)のエネルギーを構造最適化まで含めて計算した。リチウムの抜き方の違いによるエネルギーのばらつきは小さく、その標準偏差は 0.1eV 程度であった。以下ではエネルギーのばらつきは十分に小さいとして無視している。電極電位は、リチウム含有率が 18 と 17, 10 と 9, 18 と 9 の組み合わせに対して求めた。それぞれ、完全に放電する直前、満充電状態、満充電から完全の放電する過程での平均、の電極電位に相当すると解釈できる。結果を図 2 に示す。

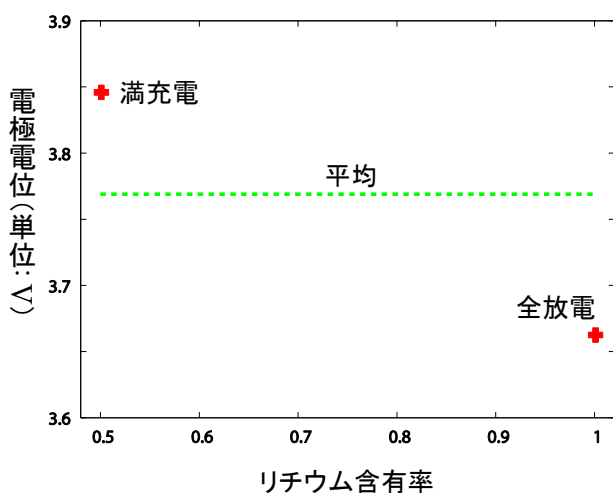


図 2 $\text{LiMn}_x\text{Co}_y\text{Ni}_z\text{O}_2$ の電極電位(リチウム含有率依存性)

直接比較可能な実験値はないが、 LiCoO_2 や LiNiO_2 に対する電極電位の実験結果と比較して、もっともらしい値になっている。また、放電にともなって電極電位が低下する様子が再現できている。

まとめ、今後の課題

リチウムイオン二次電池正極材料の電極電位について、体積変化や元素置換効果を考慮した解析を行った。材料探索、中でも元素置換の影響を調べる際には、基本的な結晶の構造は同じであるが、そこを占めている元素が異なる原子配置の計算を多数実行する必要がある。それらを順次実行すれば長い時間を要し、並行して実行するためには、それだけの計算機資源が必要になる。大規模な計算機を保有するのはコストが嵩むので、必要な時だけ外部の計算機を利用できることは有用である。

第一原理バンド計算で求めることができる物理量は、ここで示した電極電位だけではない。状態密度は基本的な物理量として求めることができ、さらに、遷移状態探索機能を利用すれば正極内部でのリチウムイオン移動障壁も求めることができる。機会があれば、それらの計算についても紹介したい。

また、弊社ではリチウム二次電池の動作特性解析用ソフトウェアとして、Advance/BatteryDesignSystem (ABaS)を開発・販売している。同ソフトウェアは、ここで示したような第一原理計算から求めた材料物性を、データベースとして備えていることが特徴である。そのため実験結果が得られていない、新規材料の取り扱いも可能である。今後も引き続き、同データベースの拡充に努めていく。

我々は TSUBAME を科学技術計算向けの PaaS (Platform as a Service)として捉えている。その上で動作するアプリケーションをご提供することにより、本テーマに限らず、皆様の解析のお役にたつことができれば非常にうれしく思う。

Advance/PHASE は、文部科学省次世代 IT 基盤構築のための研究プロジェクト「戦略的基盤ソフトウェアの開発」「革新的シミュレーションソフトウェアの研究開発」「イノベーション基盤シミュレーションソフトウェアの研究

(様式第 20) 成果報告書

開発」において開発された PHASE を改良したものである。PHASE 開発の関係各位に深謝する。

参考文献

- 【1】F. Zhou, M. Cococcioni, C. A. Marianetti, D. Morgan, and G. Ceder: “First-principles prediction of redox potentials in transition-metal compounds with LDA+ U ”, *Phys. Rev. B* **70**, 235121 (2004).
- 【2】K. Amine, H. Yasuda, and M. Yamachi: “Olivine LiCoPO₄ as 4.8 V Electrode Material for Lithium Batteries”, *Electrochem. Solid-State Lett.* **3**, 178 (2000).