

平成 26 年度 TSUBAME 産業利用トライアルユース 成果報告書

利用課題名 リチウムイオン二次電池正極材料の第一原理計算
 英文: An ab initio study of Li-ion battery cathode material

風間 吉則、谷村 雄大、幡谷 耕二
 Yoshinori Kazama, Yudai Tanimura, Koji Hataya

古河電気工業株式会社 横浜研究所 次世代電池研究開発センター
 Battery Materials R&D Center, Yokohama R&D Laboratories, FURUKAWA ELECTRIC CO., LTD.
<http://www.furukawa.co.jp/>

リチウムイオン二次電池用の正極活物質としてケイ酸塩系正極活物質 Li_2MSiO_4 (M : 遷移金属) が注目を集めている。 Li_2MSiO_4 は組成式内に Li を 2 つ含んでおり、2 電子反応を起こす高容量材料として期待されている。理論容量は 330 mAh/g であるが、 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ は 1 電子反応までしか起こらず、 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ はサイクル特性に課題があることが知られている。更なる特性向上を目指し、 M や Si に代わる置換元素を選定するため、TSUBAME を用いた大規模計算の有用性を検討することを目的とした。本報告では Li_xMSiO_4 ($M = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) について格子定数の構造緩和と平均電位計算を行ったことについて報告する。

Silicate-based active materials Li_2MSiO_4 (M : transition metal) attracts attention as cathode active materials for the lithium ion battery. Li_2MSiO_4 includes two Li per formula unit and is expected as high capacity materials causing 2 electron reactions. The theoretical capacity is 330 mAh/g, however, $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ exhibits only 1 electron reaction, and $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ has inferior cycling performance. Aiming at further characteristic improvement, we examined the usefulness of the large-scale calculation using TSUBAME to choose a substituted element for M and Si. In this report, we performed the structure optimization of the lattice constant and average electric potential calculation about Li_xMSiO_4 ($M = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$).

Keywords: 第一原理計算、リチウムイオン二次電池、正極材料、 Li_2MSiO_4 、結晶構造

背景と目的

低炭素社会の実現に向け、電気自動車や電力貯蔵用途への大容量リチウムイオン電池への要求が高まっている。より一層の性能向上のため、正極、負極、電解質など、リチウムイオン電池の様々な部材の研究開発が進められている。

次世代電池研究開発センターでは、正極活物質材料の研究開発を進めており、特に近年注目を集めている、ポリアニオン系の Li_2MSiO_4 (M : 遷移金属) の可能性を検討した。 Li_2MSiO_4 は組成式内に Li を 2 つ含んでおり、2 電子反応を起こす高容量材料として期待されている。理論容量は 330 mAh/g を持ち、低コストかつ熱安定性に優れ、多くの大学や企業が研究開発を行っている。

正極活物質 Li_2MSiO_4 において、 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ は 1 電子反応までしか起こらず[1]、 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ はサイクル特性に課題があることが知られている[2]。これらの課題を解決するにあたり、 M や Si に代わる置換元素を選定

し、活物質として最適な組成や結晶構造を、実験的に見出だしていくのは非常に時間を要する。そこで、計算科学的手法を用い、容量特性やサイクル特性に優れた材料設計を行い、実験にフィードバックしていく。多数の元素種と原子数の取り扱いを検討するため、通常の PC だけでは計算資源に限界がある。そこで TSUBAME を使用することで、大規模な計算を短期間で行い、実験では検討しきれない部分や、実験では知り得ない特性などを分析し、開発を促進することが目的である。材料開発の発展のために、大規模計算および高速計算による設計の精密化は不可欠であり、実験的には観測することができない情報を計算により得ることで、他の材料への更なる開発を促進するとともに、高性能・高効率な二次電池を実現していく。

概要

リチウムイオン二次電池用の正極活物質 Li_2MSiO_4 (M : 遷移金属) の第一原理計算を行う。図 1 に示す空

間群 $Pmn2_1$ の結晶構造を用い、正極材料 Li_2MSiO_4 の安定結晶構造と電子状態、および凝集エネルギーをシミュレーションにより検討した。また、リチウムイオン脱挿入による充放電での結晶構造の変化と安定状態を計算し、系の持つ平均電位計算を行った。本報告で構築した計算手法などを用いて、将来的には大規模な系の取り扱いを行うことにより、より実際の系に近い計算を行い、実験値との比較を行うことは長期的な目標である。

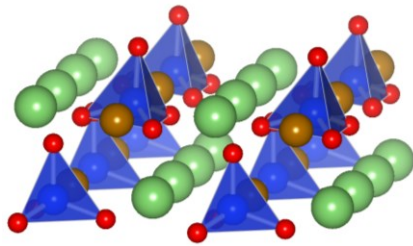


図 1. Li_2FeSiO_4 の結晶構造. (空間群: $Pmn2_1$)

結果および考察

第一原理計算ソフトは Quantum Espresso を用い、500 eV のカットオフエネルギーを有する平面波基底関数を用い、k 点サンプリング数は構造最適化においては $2 \times 2 \times 2$ を、エネルギー算出時には $4 \times 4 \times 4$ を使用した。交換相関ポテンシャル GGA+U では $U = 5$ eV を使用し、電子スピンを考慮した。シミュレーションの初期構造には空間群 $Pmn2_1$ を持つ結晶構造を用い、格子定数の初期値は文献値[3](計算値)を使用した。空間群 $Pmn2_1$ の単位格子内には Li が 4 個、遷移金属及び Si が 2 個、O が 8 個含まれており、全部で最大 16 個の原子を取り扱い、計算を行った。

上記計算を行うに当たり、本利用課題で使用できる計算資源(TSUBAME ポイント)を有効に利用しつつ、計算時間をなるべく短くするため、一度の計算で利用する node 数と npool 数の最適化を行った。使用した 1 node に対しては 8 core を基本として検討を行った。計算対象には、 Li_2FeSiO_4 のエネルギー計算を採用した。図 2 に標準 node 数および標準 npool 数を用いたときの計算時間と消費した TSUBAME ポイントを示した。

ここで Quantum Espresso で設定できるオプションの一つ「npool」について説明する。各 k 点に対して、core を分割して割り当てた並列計算を行うことで、計算

効率を向上させることができ、npool はその core の分割数を表す。npool の最適値は k 点数や core 数に依存するので、系を変えるたびに最適化が必要である。

図 2 に示すように、標準 node 数および標準 npool 数の使用に対して、node 数を増やすことで計算時間を大幅に短縮することができたが、一方で TSUBAME ポイントは若干多く必要となった。npool 数を改善することで計算時間は更に短縮され、かつ使用した TSUBAME ポイントも標準条件よりは少なく抑えることができた。従って本利用課題においては、この計算条件を基本として検討を進めた。

表 1 および表 2 に、 Li_xFeSiO_4 および Li_xMnSiO_4 の構造緩和計算結果による格子定数の値を示している。構造緩和計算の結果、文献値とほぼ同等の値を得るこ

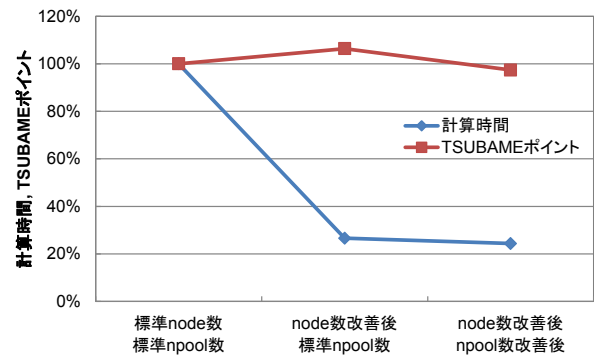


図 2. Li_2FeSiO_4 のエネルギー計算における node 数と npool 数の関係と計算時間と TSUBAME ポイント。

表 1. Li_xFeSiO_4 の格子定数の文献値[3]と計算値[Å].

	Li_2FeSiO_4		$LiFeSiO_4$		$FeSiO_4$	
	文献	計算	文献	計算	文献	計算
a	6.32	6.27	6.08	6.05	6.07	6.05
b	5.38	5.35	5.63	5.63	5.61	5.73
c	5.00	4.99	5.04	4.98	5.30	5.49

表 2. Li_xMnSiO_4 の格子定数の文献値[3]と計算値[Å].

	Li_2MnSiO_4		$LiMnSiO_4$		$MnSiO_4$	
	文献	計算	文献	計算	文献	計算
a	6.37	6.31	6.26	6.21	6.17	6.12
b	5.43	5.41	5.42	5.40	5.70	5.72
c	5.04	5.02	5.15	5.18	4.85	4.96

とができ、上記計算条件で第一原理計算による物性予測に十分な値を得られることが分かった。

図 3 には、第一原理計算により平均電位を求める方法の概念図を示している。第一原理計算により、組成式内の Li が 2 個、1 個、0 個のときの、系の構造最適化と凝集エネルギーを求め、更に Li 単体での構造最適化と凝集エネルギーを求める。それらの値を図 3 に示す Nernst の式に当てはめ平均電位を算出する。

表 3 には、 $\text{Li}_x\text{FeSiO}_4$ および $\text{Li}_x\text{MnSiO}_4$ の平均電位の計算結果を示している。文献値(計算値)と比較すると、0.1~0.2 V 程度の差異はあるものの、概ね文献値と同様の値を得ることができ、上記計算条件にて平均電位の見積もりが可能であることが分かった。

図 4 には、上記と同様の方法で $\text{Li}_x\text{CoSiO}_4$ および $\text{Li}_x\text{NiSiO}_4$ についても平均電位計算を行った結果を、 $\text{Li}_x\text{FeSiO}_4$ および $\text{Li}_x\text{MnSiO}_4$ の結果とともに示している。 $\text{Li}_x\text{CoSiO}_4$ は V_1 および V_2 のどちらも文献値の値から約 0.3 V 低い値となった。文献[4]によっては 0.1V 程度の差しかないものもあるが、 $\text{Li}_x\text{CoSiO}_4$ については良好な実験結果が存在しないため、この計算結果が妥当な結果であったか判断は難しい。 $\text{Li}_x\text{NiSiO}_4$ については文献値とほぼ同等の値を得ることができ、本報告の方法で系の予測を行えることが分かった。

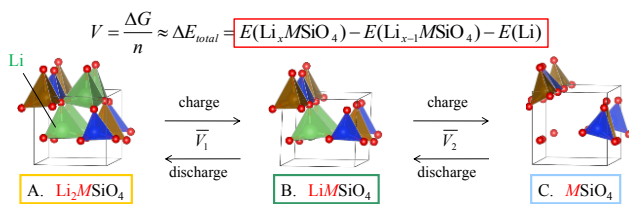


図 3. 平均電位計算の概念図.

表 3. Li_xMSiO_4 の平均電位 [V]. 文献値は[3]の値.

	Fe		Mn	
	文献	計算	文献	計算
V_1	3.2	3.42	4.1	4.18
V_2	4.8	4.70	4.5	4.38

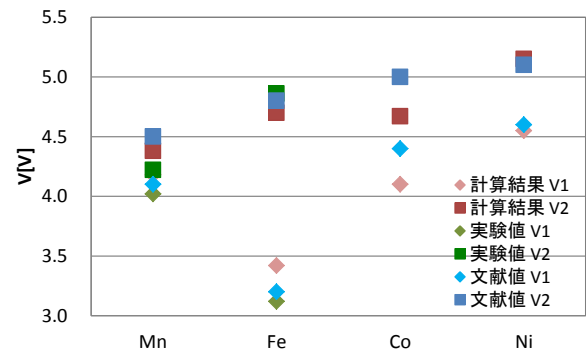


図 4. 平均電位計算の結果と文献値[3]との比較.

まとめ、今後の課題

リチウムイオン二次電池用の正極活物質 Li_2MSiO_4 について、第一原理計算を用いた結晶構造の構造最適化と、凝集エネルギーの計算による平均電位の算出を行った。文献値を初期値として、それらの値と比較を行ったところ、文献値とほぼ同等の平均電位を得ることができ、TSUBAME を用いて行った本報告における計算手法で活物質の物性予測が行えることが分かった。

今後はこれらの計算手法を用い、更に他の M や Si に置換する元素を検討し、活物質の材料開発にフィードバックしたい。更に、単位格子を複数個用意した超格子の結晶構造を用い、大きなセルを用いたシミュレーションを行うことで、実際の系に近い状況を作り、電子状態の細かい変化などを追えるようにしたい。その中で、充放電に伴う Li 拡散の様子や、Li 脱挿入に伴って起こる結晶構造の変化などの観察、更には Li の拡散に伴う活性化障壁の計算や、Li の移動パスの予測など、実験的には観測が難しい部分のメカニズム解明に適用していく。

これら超格子の計算や、Li の拡散パス・挙動に関する計算については、大規模な計算を行う必要があり、かつ企業の研究開発においては特にその迅速性が求められる。これらを満足するために TSUBAME のようなスーパーコンピュータを使用することは非常に有効であり、今回の検討により、その有用性を確認することができた。今後、上記のような更なる課題の検討を進め、電池材料のみならず、これらの計算ノウハウを他の材料へも展開していきたい。

参考文献

- [1] A. Kojima, T. Kojima, T. Sakai, J. Electrochem. Soc. 2012, 159 (5): A525-A531.
- [2] T. Muraliganth, K. R. Stroukoff, A. Manthiram, Chem. Mater., 2010, 22 (20), 5754–5761.
- [3] M. E. Arroyo-de Dompable, M. Armand, J.M. Tarascon, U. Amador, Electrochem. Comm. No.8, 2006, 1292-1298.
- [4] G. Zhong, Y. Li, P. Yan, Z. Liu, M. Xie, H. Lin, J. Phys. Chem. C 2010, 114, 3693-3700.