

共同利用(産業利用トライアルユース: 先端研究基盤共用・プラットフォーム形成事業
『みんなのスパコン』TSUBAME による日本再生)
成果報告書 平成 25 年度 課題種別 シミュレーションによるナノ材料・加工・デバイス開発

企業の材料開発における計算化学の活用促進
Promotion of computational chemistry for materials development within an enterprise

撰 幹士、藤 敬司
Kanji Erami, Keiji Toh

株式会社豊田自動織機
TOYOTA INDUSTRIES CORPORATION
<http://www.toyota-shokki.co.jp/>

企業の研究開発における原子・分子シミュレーションとスパコンの活用をリチウムイオン二次電池を題材に検討した。正極材料 LiCoO_2 の電位などと、EC などの電解液の還元性について解析を行った。どちらの系でも、実験結果との良い対応が得られた。正極 LiCoO_2 の計算では実際の材料開発を想定し、原子数と利用コア数と計算時間の関係を調べた。また、計算の担当者以外も原子・分子シミュレーションを行いやすい社内環境整備について検討した。

The purpose of this study is Promotion of atomic and molecular simulation and use of supercomputer for materials development within an enterprise. We examine calculation of LiCoO_2 cathode and electrolyte of lithium-ion secondary battery. The calculation of those materials is in good agreement with experimental results. In the simulation of LiCoO_2 , we also examine the relationship with number of atoms and calculation time. Moreover we consider the improvement of computational environment in the office.

Keywords: 材料開発、第一原理計算、リチウムイオン二次電池、 LiCoO_2 、電解液

背景と目的

当社の主な事業内容は繊維機械、自動車、産業車両等の製造・販売および物流事業等である。近年の電子化・電動化の進展により、これらの製品の研究開発においては、強度や弾性率といった機械的特性だけでなく、電気・化学的特性を考慮した材料開発が求められている。また、このような材料の開発においては、希土類元素いわゆるレアアースの使用量低減が、コスト・調達リスクの観点から大きな課題となっている。これらの課題を解決するためには、実験によるマクロな挙動や分析で得られる原子・分子の中間情報だけでなく、原子・分子の挙動そのものを知ることが重要である。原子・分子の挙動を知るためには、量子力学に基づく第一原理計算が有用である。しかし、一般的に第一原理計算に必要な計算資源は膨大であり、この計算資源確保のために一企業がスパコンのような大型計算機を導入することは、費用および運用体制の面で現実的ではない。そのため、TSUBAME のような社外の大規模計算機の活用が課題となる。また、当社には機械や電気系

の技術者が多く、第一原理計算やスパコンを扱える技術者が少ないため、それらの人材育成やノウハウの蓄積、環境構築なども課題となる。

そこで、本トライアルユースにおいては、リチウムイオン二次電池の正極及び電解液を題材にして、スパコン TSUBAME を利用して第一原理計算を実施することにより、TSUBAME 及び第一原理計算の有用性の検討と、技術者の育成を行った。また、分析担当者を本トライアルユースのメンバーに加え、計算担当者以外にもこれらの技術が利用しやすい社内環境について検討と整備を行った。

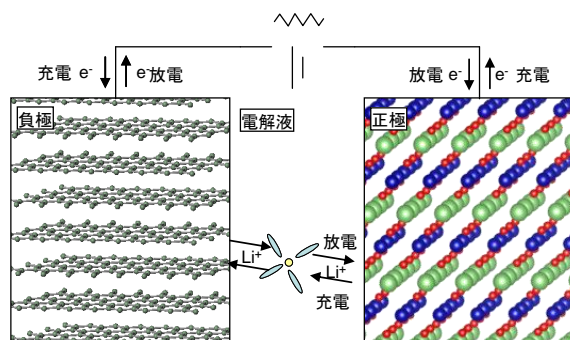


図1 リチウムイオン二次電池原理

概要

図1に示す原理であるリチウムイオン二次電池の正極及び電解液について第一原理計算を実施した。正極では一般的な材料である LiCoO_2 を計算対象とし、電位及び格子定数を解析した。ソフトウェアは擬ポテンシャルと平面波基底を用いる第一原理計算ソフトウェア Quantum Espresso を TSUBAME 上にインストールし利用した。また、原子数を変えて TSUBAME 上で利用ノード数と計算時間の検討を行った。電解液では EC、DMC、EMC、DEC、FEC、VC の標準電極電位を解析し、EC は還元による分解についても解析した。計算には量子化学計算において広く使われ、TSUBAME 上で標準で利用できる量子化学計算ソフトウェア Gaussian09 を用いた。さらに、材料分析担当のメンバーも TSUBAME を用いた第一原理計算の一連の作業を行い、計算担当者以外もこれらの計算を活用するための課題と対策を検討した。

結果および考察

1. 正極 LiCoO_2

LiCoO_2 について正極材料の主な特性である格子定数と平均電位を第一原理計算により求めた。格子定数は構造最適化機能を用いて、平均電位は Li が充電により脱離する前後の構造のエネルギーを比較することで求めた。ソフトウェアは Quantum Espresso を用いた。交換相関関数には GGA を用い、擬ポテンシャル法として PAW を用いた。空間群は $R\bar{3}m$ 、波動関数のカットオフは 600eV、k 点は $6 \times 6 \times 1$ とした。格子定数は表 1 のように求められ、一般的な c 軸の実験結果 14.04 程度とよく一致する。また、Li 脱離前後のエネルギー比較で得られる平均電位は 3.32V(vs Li/Li^+) で、一般的な実験値である約 3.8V と良く対応する。

実際の材料開発においては、様々な割合での原子の置換やドーピングの検討、欠陥や不純物の考慮などが必要である。これらの構造を第一原理計算で検討する場合、構造の最小周期単位は大きくなりがちであり、計算時間が問題となる。そこで、 LiCoO_2 のユニットセルサイズを変えて原子数と TSUBAME の利用ノード数と計算時間の関係を図 2、3 のように調べた。この結果、100 原子程度の計算でも現実的に行うことができることが分かった。実際の計算を想定し k 点の数を変えている

表1 LiCoO_2 の構造最適化による格子定数計算結果

構造	格子定数(Å)		
	a	b	c
LiCoO_2	2.85	2.85	13.96

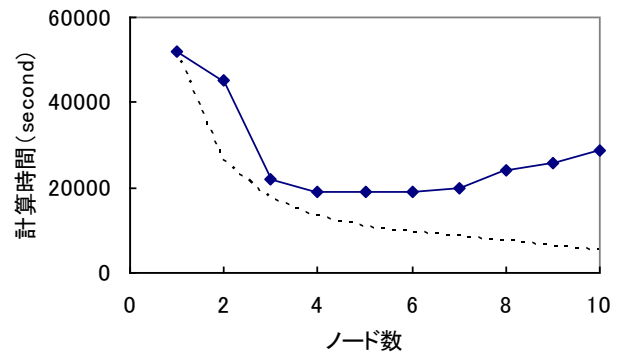


図2 利用ノード数と計算時間(108原子)

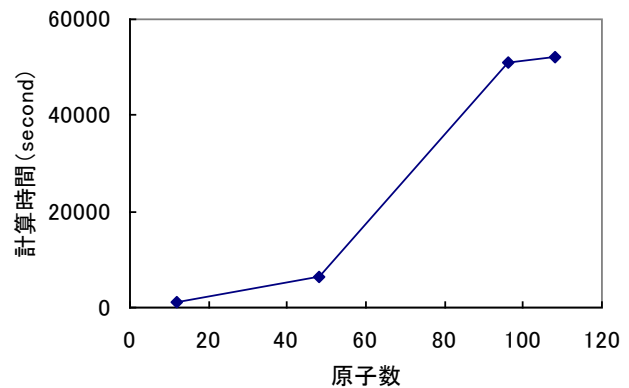


図3 利用ノード数と計算時間(1ノード)

ため、綺麗な傾向にはなっていない。また、今回の計算環境及び対象では 4 ノード程度で計算速度が伸びなくなることが分かった。

2. 電解液

リチウムイオン二次電池の負極は炭素が用いられることが多い。炭素負極に Li が挿入される電位は対極 Li/Li^+ で 0V 付近であり、負極周辺は強い還元雰囲気にある。このため、電解液の還元特性は重要である。そこで、図 4 に示すように主な溶媒の標準電極電位を、電子授受前後の最適化した構造の自由エネルギーを比較することで求めた。ソフトウェアは Gaussian09 を使い、密度汎関数法 B3LYP/6-311++G(d,p)により計算した。溶媒効果はPCMモデルにより考慮した。どの溶媒の標準電極電位も負極に Li が挿入される電位より高いか同等であり、通常では電解液は還元されることが分かる。しかし現実とはそうではなく、一部の電解液が分解し負極に SEI と呼ばれる保護膜を形成することで、電解

液と負極が直接に電子をやり取りしなくなり、電解液の連続的な還元反応が進行し続けることを防いでいるといわれている。このため、電解液の還元後の分解挙動は重要である。そこで、EC の還元後の分解について図 5 に示すように計算した。EC は還元後、 C_2H_4 と CO_3 に分離し得ることが分かった。このような分解による SEI 形成はガス発生などの原因になるため、好ましくなく、EC より先に分解し SEI を形成する添加剤などが重要であることが確認できる。

3. スパコンの活用

第一原理計算を社内で広く活用するためには、計算の担当者以外にも利用を拡大することが重要である。そこで、分析担当者を本トライアルユースのメンバーに加え、一連の操作をしてもらうことで、計算担当者以外がスパコンを使って第一原理計算を行う上での課題を洗い出した。その結果、分子構造の作成や計算条件設定だけでなく、ファイル転送やジョブ投入のため複数のソフトウェアの操作が必要であり、その操作にコマンドベースの作業が含まれることが課題に挙げられた。そこで、外部計算機へのジョブ投入機能を持ち TSUBAME での実績がある X-ability 社の Winmostar を選定し社内を導入した。計算条件や接続の標準設定と操作のマニュアルを作ることで、計算の担当者以外からも業務に実際に使うことが出来るとの評価を得ることができた。

まとめ、今後の課題

リチウムイオン二次電池を題材に、企業における第一原理計算とスパコンの活用を検討した。LiCoO₂ および電解液の第一原理計算結果は実験結果と良い対応が得られ、材料開発に有用であることが確認できた。また、100 原子規模の計算も現実的に可能であり、基本的な構造だけでなく、ある程度の原子の置換やドープ、欠陥などの検討も行えることが分かった。また、社内でこれらの計算を広く活用するためには、マニュアルと使いやすいソフトウェアの準備が必要であることが分かった。

今後は実際の材料開発での活用を進めていく。また、今回は静的な系の計算のみの検討であったが、動的な系の計算の活用も検討をしたい。動的な系の計算にはより多くの計算資源が必要であるため、当社にて効率的な計算手法やモデルを調査・検討するのは当然であるが、今後のソフトウェアの進化や TSUBAME のバ

ージョンアップにも期待したい。

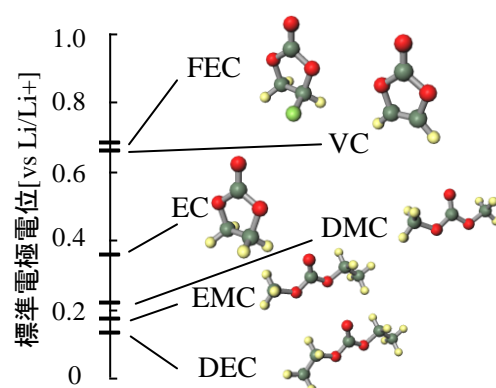


図4 溶媒の還元反応に関する標準電極電位

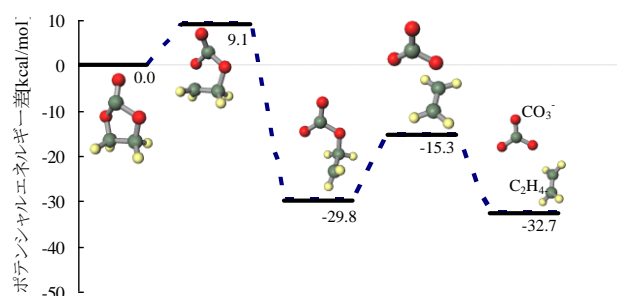


図5 ECの還元体の分解反応