

## Advance/PHASE によるリチウムイオン二次電池正極材料の解析

宇佐見 譲\*

## First-principles Analysis of Cathode Materials for Lithium Ion Battery

Mamoru Usami\*

### Abstract

第一原理バンド計算ソフトウェア Advance/PHASE の材料設計への適用例として、リチウムイオン二次電池正極材料の解析を紹介する。市販ソフトウェアの標準機能だけを用いて、どのような解析が可能であるのかを、計算過程を交えながら説明する。

Keywords: First-principles Calculation, Rechargeable Li-ion Battery, Olivine-type  $\text{LiCoPO}_4$

### 1. はじめに

第一原理シミュレーションによる材料設計の実用化が始まっている。一昔前までは、第一原理シミュレーションを利用していたのは、それを専門とする研究者だけであったと言っても過言ではない。ところが近年、使いやすいパッケージソフトウェアの普及とともに、実験を専門とする研究者や、製品開発に携わる技術者たちにも、第一原理シミュレーションが利用されるようになっている。一方で、第一原理シミュレーションに興味はあるけれども、今のところ利用していない人たちも大勢いると思われる。利用に踏み切れない理由として、それを使えば「何ができるのか」が明確でないことや、結果を得るまでに「どの程度の労力が必要なのか」見当がつかないことが挙げられるではないだろうか。

アドバンスソフト株式会社では、第一原理バンド計算ソフトウェア Advance/PHASE を開発・販売している。この製品では、シミュレーションを専門としない方々にも利用していただけるように、GUI を完備し、また、質問などに対するユーザー

サポートを充実させている。本稿では、Advance/PHASE で「何ができるのか」に興味をもつ読者を想定し、リチウムイオン二次電池正極材料の計算事例を紹介する。解析にはソフトウェアの標準機能のみを用い、計算結果だけではなく、その過程も提示することを心がけた。

### 2. オリビン型リチウムイオン電池正極材料

地球規模の問題として、環境・エネルギー問題がクローズアップされており、その解決に向けた技術開発が求められている。その中で、リチウムイオン二次電池は重要な要素技術と位置付けられている。

身近な例では、ハイブリッド自動車 (Hybrid Vehicle; HV) の普及が挙げられる。良く知られているように、HV では、減速時に機械エネルギーを電気エネルギーに変換して二次電池に蓄え、加速時にそれを利用ことにより、化石燃料 (ガソリン) 消費量を低減している。さらに進んで、プラグインハイブリッド車 (Plug-in Hybrid Vehicle; PHV) が実用化されつつあり、電池自動車 (Battery Electric Vehicle; BEV もしくは、フル EV などと呼ばれる) の公道実証実験が行われ、量産がアナウンスされている。これらの自動車では電気エネ

\*アドバンスソフト株式会社 技術第2部

2<sup>nd</sup> Technical Division in AdvanceSoft Corporation

ルギーが主な動力源となるため、HV よりも多くの電気エネルギーを蓄積しなければならず、そのために、高性能な二次電池が求められている。現在 HV 用としては、ニッケル水素二次電池が主流となっているが、PHV やフル EV では、容量増に対応するために、リチウムイオン二次電池を採用することが望ましい。一方、省エネルギーを達成するための社会インフラとして、その実現が期待されているスマートグリッドにおいても、電気エネルギーの蓄積は重要な要素技術である。

ここで、リチウムイオン二次電池の動作原理を図 1 に示す[1]。電極は正負ともに層状物質で構成されており、それらの層間にリチウムイオンを蓄えることができる。現在、実用化されているリチウムイオン二次電池では、正極に  $\text{LiCoO}_2$ 、負極にグラファイトなどのカーボン系材料を用いることが主流となっている。充電の際には、電極間の電解質を通して正極のリチウムイオンが負極へ移動することによりエネルギーを蓄え、放電の際にはその逆の動作をする。このように、電解質中のイオン濃度が変化しない二次電池は「ロッキングチャエア型」と呼ばれている。

二次電池の性能を大幅に向上させるための重要な要素の 1 つが、電極材料の改良である。実際に、より高性能な材料の実用化を目指して、多くの企業が技術開発で競い合っている。例えば、リチウムイオン 1 つが、負極から正極に移動する際に得られるエネルギーから電池の起電力が決まり、充放電にかかるリチウムイオンの数から、電気容量が決まる。これらはいずれも電極材料によって（その上限が）決定される。また、電極内部でリチウムイオンが移動しやすいことも、電極材料に求められる性質である。以上の性質はいずれも第一原理計算で評価可能であり、元素置換効果を調べる場合などに活用されている。

ところで、すでに述べたように、現在主流になっている正極材料はコバルトを含んでいる。コバルトはレアメタルと呼ばれる元素のひとつであり、

大容量のリチウムイオン電池を安価に作成するためには、その利用を避けるべきである。そのためにも、新たな電極材料の開発が活発に進められている。

本稿では、リチウムイオン電池正極材料の例として  $\text{LiCoPO}_4$  を取り上げる。その結晶構造を、全てのリチウムイオンが離脱した構造 ( $\text{CoPO}_4$ ) とともに図 2 に示す。この構造はオリビン型と呼ばれ、熱安定性に優れていることが特徴である。ところで、この材料はコバルトを含んでいるため、価格の点で次世代正極材料として望ましいものではない。しかしながら、コバルトを異なる遷移金属（マンガン、鉄、ニッケル）に置換した同一構造の結晶は、コバルトフリーなリチウムイオン二次電池正極材料として注目されている。遷移金属種に関係なく、いずれの元素であっても解析の手順は同じであるので、ここでは  $\text{LiCoPO}_4$  を対象として解説する。

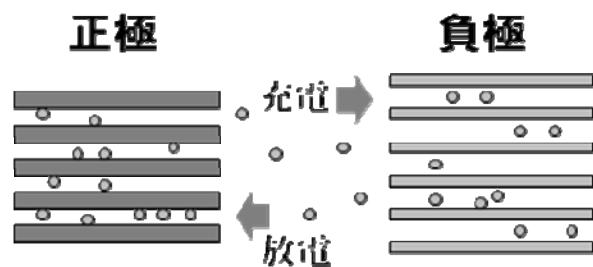


図 1 リチウムイオン二次電池動作の模式図。  
丸はリチウムイオンを表わす。

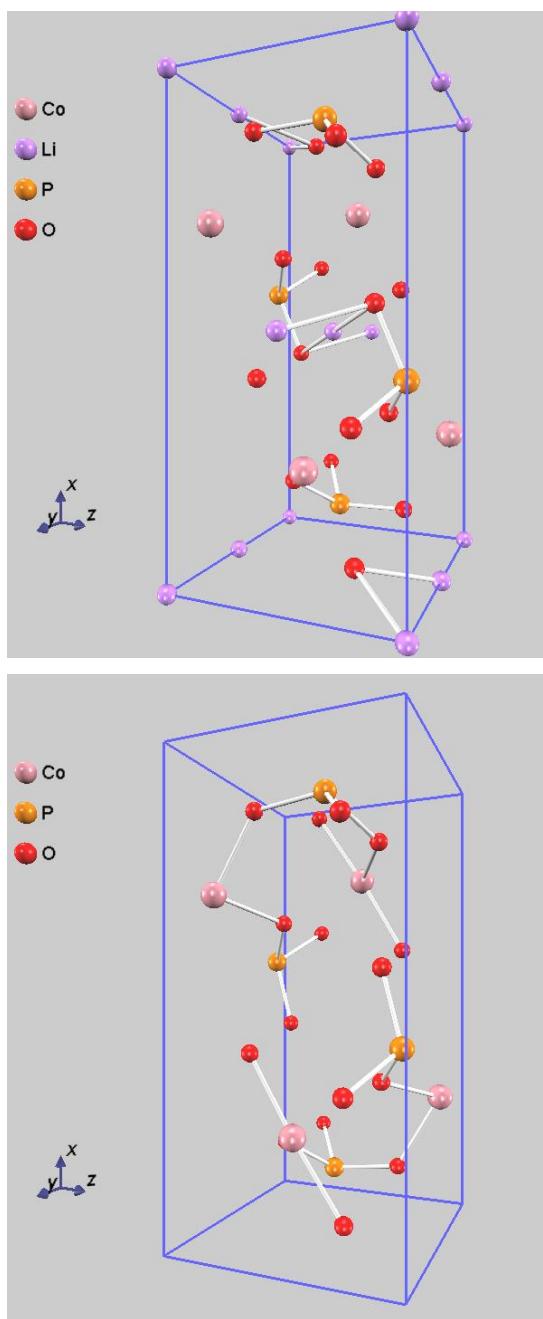


図 2 LiCoPO<sub>4</sub> (上) と CoPO<sub>4</sub> (下) の結晶構造。格子境界面上の原子を重複して表示している。

### 3. 計算手法

密度汎関数法に基づいた第一原理計算は、数多くの物質の性質を解明することに成功しており、その例は別記事（宇田、大庭）でも数多く紹介されている。そこでは電子相関の取り扱いに GGA と呼ばれる近似を採用しているが、この近似では電子状態を正しく記述することができない物質が存

在することも事実である。その代表例が遷移金属酸化物である。本稿で取り扱う LiCoPO<sub>4</sub> は、まさに遷移金属酸化物であり、GGA では定量的に正しい取り扱いができないとされている[2]。

その原因是、コバルトの 3d 軌道は局在性が強く、GGA ではこれらの電子間のクーロン相互作用を正しく記述することができないからである。そこでこの問題を克服するために、クーロン相互作用の取り扱いを補正するのが DFT+U 法である。その詳細は別記事（田上）を参照していただきたい。現在、リチウムイオン二次電池正極材料の解析では、DFT+U 法を採用することが一般的であり、本解析でもそれに従った。計算に際して、パラメータ U を与える必要があるが、その大きさは、文献[3]で提案されている値を採用した。その値を表 1 に示す。

また、遷移状態探索には Nudged Elastic Band (NEB) 法を用いた。同法については、別記事（甲賀）で詳しく紹介されている。

ここで、主な計算条件を表 2 に示す。

表 1 パラメータ U の値 (単位 : eV)

	LiCoPO <sub>4</sub>	CoPO <sub>4</sub>
U	5.05	6.34

表 2 主な計算条件

汎関数	GGA(PBE)+U	
カットオフ	波動関数	25.0 Rydberg
エネルギー	電荷密度	230.0 Rydberg
k点分割数	単位格子	$1 \times 2 \times 2$
	スーパーセル	$1 \times 2 \times 1$
電子状態(エネルギー)		$10^{-8}$ Hartree/Atom
収束条件		

### 4. 計算結果

#### 4.1. 安定な格子定数

すでに述べたように、リチウムイオン電池正極では、充放電にともなってリチウムイオンの離脱・挿入が起こり、その際には体積変化が生じる。大きな体積変化は、二次電池の充放電サイクルに

おける電池の形状変化につながるため好ましくない。実用化されているリチウムイオン二次電池では、体積変化の少ない材料が選ばれており、オリビン型の材料でも大きな変化はない。しかしながら精密な解析のためには、この体積変化によるエネルギー変化をも考慮する必要があると考え、本解析でもその影響を取り入れた。

Advance/PHASE は、ストレス計算機能を有しており、格子に作用するストレスを計算することができる。通常は、ストレスがゼロになる格子定数を探すことにより、安定な格子定数を求めている。しかしながら Advance/PHASE のストレス計算機能は、DFT+U 法と組み合わせて利用することができないという制限があり、本解析では利用できない。そのため、全エネルギーの格子定数依存性から、エネルギーが最低になる格子定数を探すことにした。ストレス計算機能が利用できる場合と比較して計算量が多くなってしまうものの、安定な格子定数求めることができる。

具体的な手順は以下の通りである。

- ① 格子定数の実験値を採用し、全エネルギーを計算する。格子内部での原子配置の最適化を同時に行う。
- ② ある軸（例えば a 軸）の格子定数のみをわずかに（1%程度）増加および減少させて、全エネルギーを計算する。
- ③ 以上の計算で、ある軸の格子定数について三点のエネルギーが求まる。これら格子定数と全エネルギーの関係が二次関数で記述できるとしてフィッティングを行い、最もエネルギーが低くなるであろう格子定数を求める（図 3）。
- ④ その格子定数で全エネルギーを計算する。今までに得られているエネルギーよりも低い値が得られた場合にはその格子定数を採用する。そうでなければ、すでに得られている最低エネルギーの格子定数を採用する。
- ⑤ ②に戻り、次の軸（例えば b 軸）に対して同

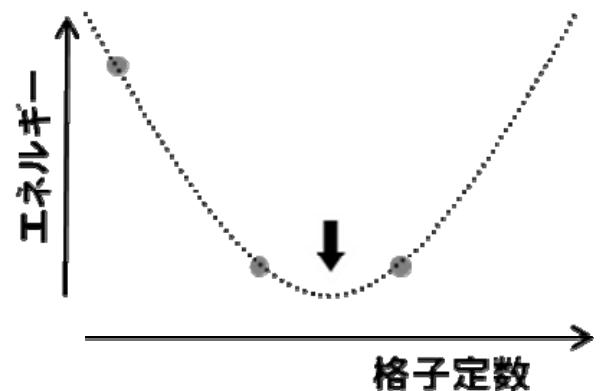


図 3 安定な格子定数の求め方。灰色丸が離散的な格子定数でのエネルギー計算結果（等間隔に 3 点）、点線は二次関数によるフィッティング。安定な格子定数（候補）を下向き矢印で示す。

表 3 安定な格子定数（単位：Å）

	LiCoPO <sub>4</sub>		CoPO <sub>4</sub>	
	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

様の計算を、エネルギーの低下量が十分に小さくなるまで繰り返す。

このようにして求めた安定な格子定数を表 3 に示す。確認のために、安定な格子定数近傍での、エネルギーの格子定数依存性を調べた。結果を図 4 および図 5 に示す。いずれの場合も下に凸なグラフが得られており、安定な格子定数が求まっていることが分かる。

ここで計算精度について補足する。図 4 および図 5 に示した範囲内では、エネルギーの変化量は高々 20 meV 程度である。残念ながら、現在の計算条件では、この程度のエネルギーの大小関係を議論するのに十分な計算精度を有していない。例えば、カットオフエネルギーの大きさや、k 点分割数を変更した場合には、この程度のエネルギー変化が生じる可能性がある。ところで、ここで検討しているのは、格子定数のみを変更したもの同士のエネルギーの比較であり、その他の計算条件は

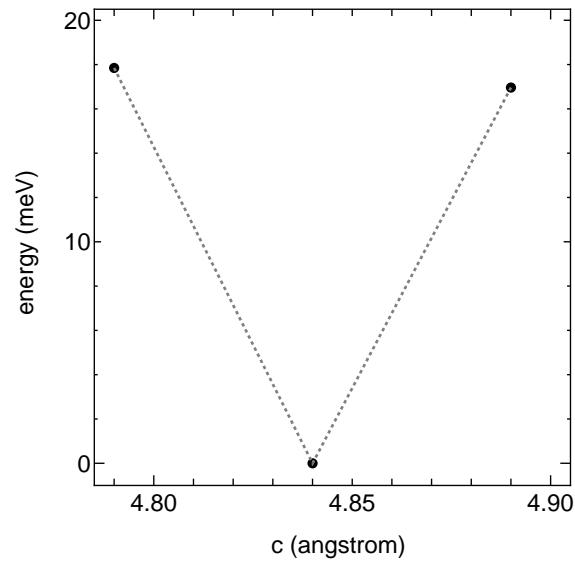
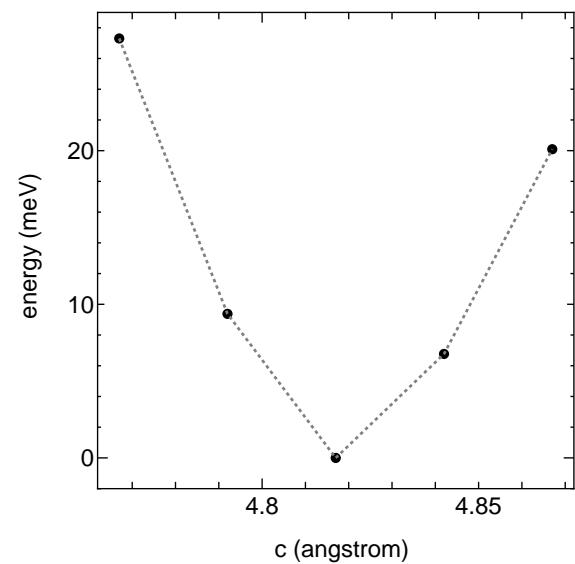
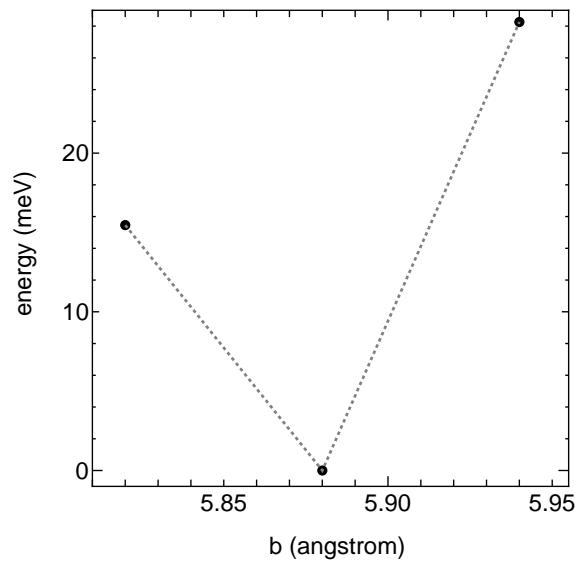
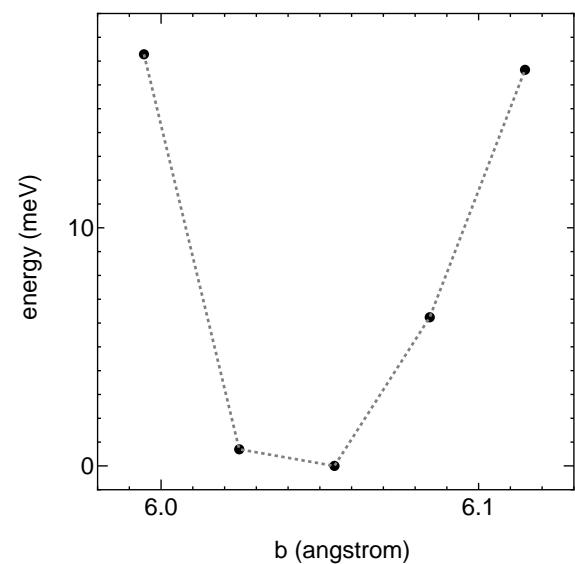
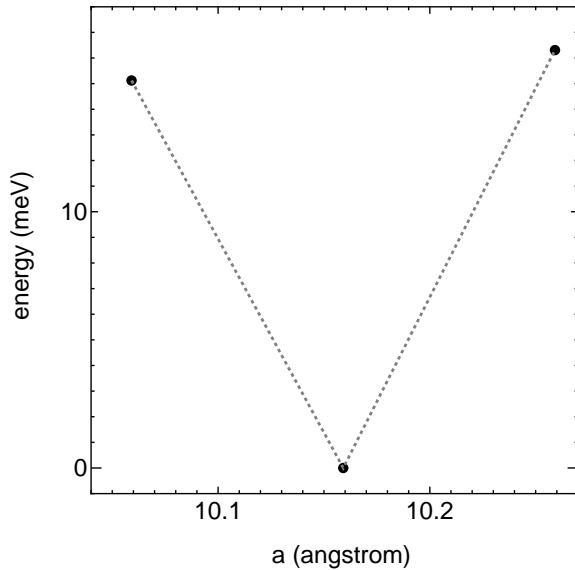
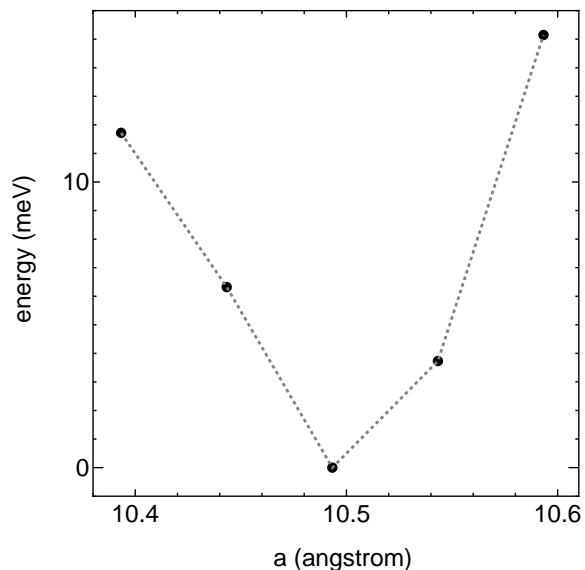


図 4 エネルギーの格子定数依存性 ( $\text{LiCoPO}_4$ )

図 5 エネルギーの格子定数依存性 ( $\text{CoPO}_4$ )

同一である。このようなエネルギーの「差」は、比較的精度良く求まることが多く、今回も下に凸な曲線が描かれているので、格子定数を求めるという目的に対しては、意味がある計算精度が得られていると考えている。

また、表3には実験値[4]も併記した。計算結果は、実験値を良く再現している。一般に、密度汎関数法(GGA)の計算では、格子定数は実験値と比較してわずかに大きくなることが知られており、ここでもその傾向がみられる。また、LiCoPO<sub>4</sub>とCoPO<sub>4</sub>の格子定数計算結果を比較すると、a, b軸についてはLiCoPO<sub>4</sub>の方が長いが、c軸はCoPO<sub>4</sub>の方が長いという点についても、実験結果を再現している。

## 4.2. 起電力

起電力は、負極から正極へ移動するリチウムイオン1つあたり、どれだけのエネルギーを取り出すことができるかを表す。正極に固有の物理量ではなく、負極との組み合わせで決定されるが、正極材料を検討する際には、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。

$$e \cdot V = \Delta E = E(Li_x CoPO_4) - \delta E(Li) - E(Li_{x-\delta} CoPO_4) \quad (1)$$

ここで、 $E(Li_x CoPO_4)$ はLi<sub>x</sub>CoPO<sub>4</sub>のエネルギー、 $E(Li)$ 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 $\delta$ は離散的な値になる。例えば、図2に示したLiCoPO<sub>4</sub>の単位格子には4個のリチウムイオンが含まれているので、 $x$ の取り得る値は、0.0, 0.25, 0.5, 0.75, 1.0のみである。刻み幅を細かくするためには、単位格子を複数並べた大きな格子(スーパーセルと呼ぶ)を取り扱う。例えば、4個の単位格子から構成されるスーパーセル(b, c軸をそれぞれ二倍に拡げたもの)を用いた場合には、 $x$ の刻み幅を1/4にできる。ここではスーパーセルを

用いた計算例として、格子のc軸方向のみを2倍にして起電力を求めた。

ここで、格子の大きさが異なる計算結果を比較する際の注意点を述べる。Advance/PHASEは周期境界条件の下で計算を行う。すなわち、単位格子を用いた計算も、単位格子を2つ並べたスーパーセルの計算も、周期境界条件の下では全く同じ原子配置である。ただし、エネルギーを比較するためには、計算条件にも気を配らなければならない。特に重要なのが「k点分割数」である。これは波数空間においてブリルアンゾーンをどのように分割するかを指定する。一般的には、格子が大きくなると、ブリルアンゾーンが小さくなるので、分割数は小さくて良い。スーパーセルの計算では、ある方向に単位格子が2倍にすると、それに対応する方向のブリルアンゾーンの大きさは半分になる。すなわち、k点分割数を単位格子の計算時の半分にすると、スーパーセル使用時にも全く等価なk点をサンプリングしていることになり、原子配置だけでなく、計算として等価なもの(例えば2倍にしたスーパーセルのエネルギーは、数値誤差の範囲内で単位格子のエネルギーの2倍)となる。そこで表2に示したように、c軸方向を2倍にしたスーパーセルの計算では、k点分割数を半分にしている。

リチウムイオン数を変えてエネルギーを計算した結果を表4に示す。ただし、リチウム数が偶数の場合には、スーパーセルを用いずに、単位格子の計算のみを行った。また、リチウム数が3と5の場合については、計算を省略した。単位格子の計算ではCoPO<sub>4</sub>にリチウムを1つ挿入すると $x=0.25$ が、LiCoPO<sub>4</sub>からリチウムを1つ取り除くことにより $x=0.75$ が実現できる。スーパーセルの計算では、同様にLiCoPO<sub>4</sub>, CoPO<sub>4</sub>二格子分を基準にすると $x=0.125$ および $0.875$ となる。いずれの場合もどのリチウムイオンを挿入／削除しても、エネルギーは同じになる。一方、 $x=0.5$ の場合は、LiCoPO<sub>4</sub>単位格子からリチウムを2つ取り

表 4  $\text{Li}_x\text{CoPO}_4$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) のエネルギー (単位: Hartree) と起電力 (単位: V)

$x$	1.0 $\text{LiCoPO}_4$	0.875 2LiCoPO <sub>4</sub> -Li	0.75 LiCoPO <sub>4</sub> -Li	0.5 CoPO <sub>4</sub> +2Li	0.25 CoPO <sub>4</sub> +Li	0.125 2CoPO <sub>4</sub> +Li	0.0 CoPO <sub>4</sub>
スーパーセルのエネルギー(2格子分)	-807.94257	-807.51928	-807.10790	-806.15066	-805.18843	-804.78028	-804.36538
単位格子のエネルギー	-403.97129		-403.55395	-403.07533	-402.59422		-402.18269
リチウム数(2格子分)	8	7	6	4	2	1	0
起電力( $\delta=0.125$ )	4.36	4.04	5.87	5.93	3.95	4.13	
起電力( $\delta=x$ )	5.01	5.10	5.28	4.99	4.04	4.13	
格子定数	LiCoPO <sub>4</sub> の格子定数を使用		最適化※		CoPO <sub>4</sub> の格子定数を使用		

除く（もしくは CoPO<sub>4</sub>にリチウムを 2 つ挿入する）ことになり、その原子配置は一意には定まらない。本解析では、図 2（上）において、原点（格子の角）と体心位置（格子の中心）の 2 つのリチウムを取り除いた。また、 $0 \leq x < 0.5$  および  $0.5 < x \leq 1$  の場合は格子定数の最適化は行わず、前者は CoPO<sub>4</sub> の格子定数、後者は LiCoPO<sub>4</sub> の格子定数を採用した。 $x = 0.5$  の場合のみ、4.1 の手法にしたがい、格子定数の最適化を行った（格子ベクトル間の角度は 90 度に固定）。U の大きさは、 $0 \leq x < 0.5$  と  $0.5 < x \leq 1$  それぞれについて、CoPO<sub>4</sub>、LiCoPO<sub>4</sub> に用いたものと同じ値、 $x = 0.5$  の場合のみ両者の平均値を用いた。

起電力の評価方法として、 $\delta = x$  とする方法と、 $\delta$  を最小の刻み幅 ( $x = 4,6$  の場合は 0.25、それ以外は 0.125) とする方法がある。 $\delta = x$  とした場合は CoPO<sub>4</sub> を基準にして起電力を求めていることに相当し、フル充電 ( $x = 0$ ) から  $x$  まで放電させた際の平均の起電力を意味する。一方、 $\delta$  を最小の刻み幅とした場合には、 $x$  近傍での起電力という意味になる。両方法で算出した起電力を表 4 に示す。実験値[4]は 4.8 V であり、計算結果はこれを良く再現している[3]。

ここでは、各  $x$  に対して、リチウムの原子配置を一通りのみ検討した。より現実に近いシミュレーションとしては、さまざまなりチウムの原子配

置を試みたうえで、最も起こりやすいであろう原子配置を採用することが必要である。大きなスーパーセルを用いると、ある  $x$  について、可能な原子配置数が増え、より一層現実的なものとなる。さらに、格子定数の最適化を行い、コバルト周辺におけるリチウムの原子配置の違いに起因する電子状態変化を U の値に反映することができれば理想的である。しかしながら、そこまで考えると計算規模が膨大になってしまうので、どの効果が本質的に重要であるか、どのような項目を計算するのかは、人間が見極める必要がある。そのようにして、取り扱い可能な計算規模に抑えることが、第一原理シミュレーションを行う際には非常に重要なである。

### 4.3. 遷移状態探索

すでに述べたように、二次電池の性能には、正極材料内部でのリチウムイオンの移動しやすさにも関係する。そこで、この「移動しやすさ」を評価することを目的として、リチウムイオンが移動する際の活性化エネルギーを求めた。第一原理計算で活性化エネルギーを求める場合には、NEB 法が標準的に用いられる。

NEB 法による計算に先だって、始状態と終状態を求める必要がある。計算対象は CoPO<sub>4</sub> にリチウムイオンが 1 つだけ挿入された系とし、構造最適

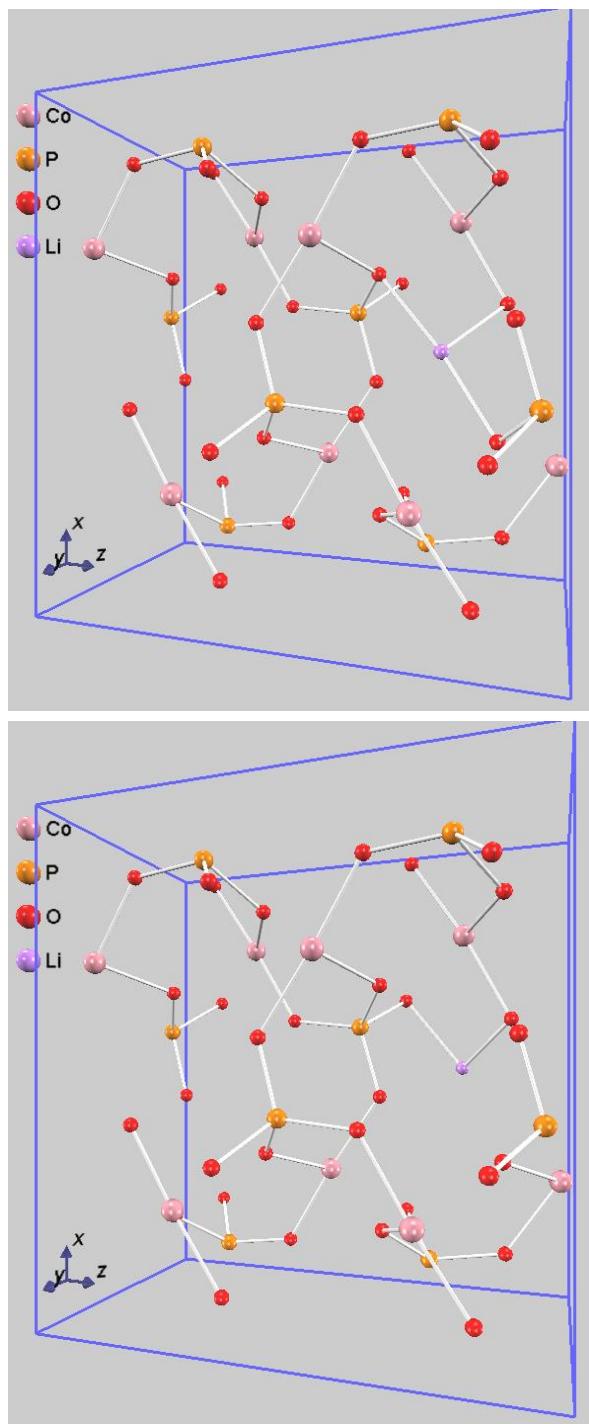


図 6 リチウムイオン伝導の始状態（上）と終状態（下）

化計算を行った。始状態と終状態の違いは挿入したリチウムイオンが存在する位置である。本解析では  $b$  軸方向へのリチウムイオン伝導を考えた [5]。始状態と終状態を図 6 に示す。

次に NEB 法により求めた反応経路に沿ったエネルギー変化を図 7 に示す。活性化エネルギーは

0.21 eV であった。この値はすでに報告されている計算結果と良く一致している [6]。また、伝導過程での原子配置を図 8 に示す。リチウムイオンは、始状態と終状態の間を直線的に移動するのではなく、進行方向に向かって右下方向にずれた経路を通っている。この様子は、アニメーションとして Web [7] で公開する予定である。

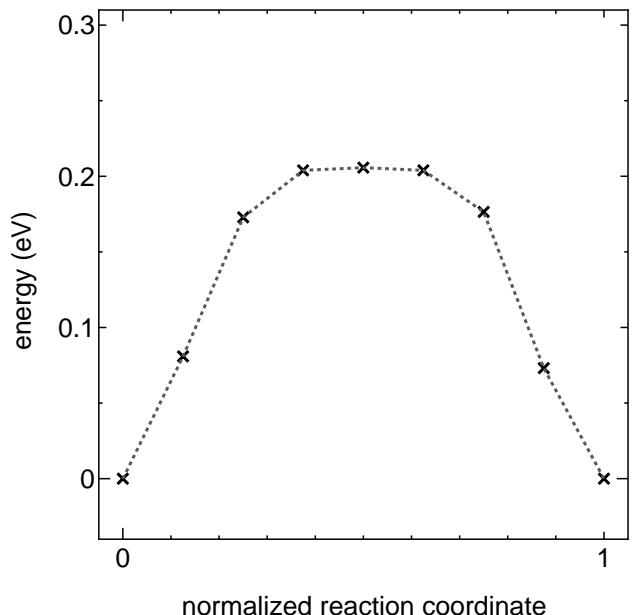


図 7  $\text{CoPO}_4$  におけるリチウムイオンの移動に伴うエネルギー変化

## 5. まとめ

リチウムイオン二次電池正極材料として  $\text{LiCoPO}_4$  の性質を調べた。安定な格子定数、起電力、リチウムイオン伝導障壁を求め、実験結果や既存の計算結果と良く一致する結果が得られた。本解析は、アドバンスソフト株式会社で販売している第一原理バンド計算ソフトウェア Advance/PHASE の標準機能のみを用いて実施した。また、計算結果を羅列するのではなく、解析過程が理解できる様な記述を試みた。

リチウムイオン二次電池に求められる特性は他にも数多くあり、例えば安全性が挙げられる。今年（2010 年）に入ってからも、リチウムイオン二次電池の不具合が原因とみられる携帯音楽プレー

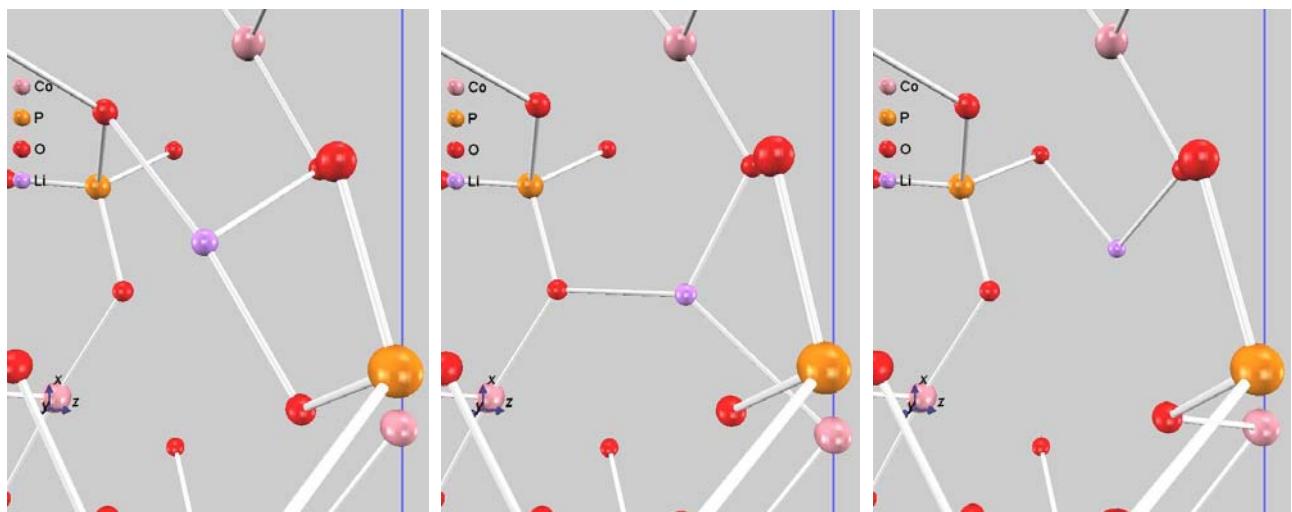


図 8 リチウムイオン伝導過程：始状態（左）、遷移状態（中）終状態（右）

ヤーの異常発熱問題が報道されている。自動車向けやスマートグリッドで利用する二次電池となると、蓄積するエネルギー量が桁違いに大きくなるため、万が一にも事故が発生すると、その被害が甚大になる恐れがある。今まで以上の安全に対する配慮が求められている。

第一原理シミュレーションによって、あらゆる課題が解決できるわけではない。上記の安全性の問題にはさまざまな要素が絡み合うため、第一原理計算による解析は困難である。その一方で、本解析のように、原子レベルで精密に物事を解析するタイプの課題にとっては、第一原理シミュレーションが非常に強力なツールになり得る。どのような解析が可能であるのか周知するために、さらなる情報提供に努めていきたい。

本稿により、新規ユーザーが Advance/PHASE を利用し始める際の心理的障壁を少しでも下げることができれば幸いである。

## 6. 謝辞

Advance/PHASE は、文部科学省次世代 IT 基盤構築のための研究開発プログラム「戦略的基盤ソフトウェア開発」、「革新的シミュレーションソフトウェアの研究開発」および「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開発」にお

いて開発されたソフトウェア PHASE を改良したものです。また、計算の一部は、東京工業大学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の飛翔」において実行したものです。関係各位に感謝いたします。

## 参考文献

- [1] 一般的な解説書として例えば、芳尾真幸／小沢昭弥（編）：“リチウムイオン二次電池第二版 材料と応用”，日刊工業新聞社（2000）。
- [2] O. Le Bacq, A. Pasturel, and O. Bégonne: “Impact on electronic correlations on the structural stability, magnetism, and voltage of  $\text{LiCoPO}_4$  battery”, Phys. Rev. B **69**, 245107 (2004).
- [3] 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).
- [4] K. Amine, H. Yasuda, and M. Yamachi: “Olivine  $\text{LiCoPO}_4$  as 4.8 V Electrode Material for Lithium Batteries”, Electrochim. Solid-State Lett. **3**, 178

(2000).

[5] D. Morgan, A. Van der Ven, and G. Ceder:

“Li Conductivity in  $\text{Li}_x\text{MPO}_4$  ( $\text{M} = \text{Mn, Fe, Co, Ni}$ ) Olivine Materials”, *Electrochem. Solid-State Lett.* **7**, A30 (2004).

[6] 中山将伸、脇原將孝：“第一原理バンド計算によるリチウムイオン電池正極材料  $\text{LiMPO}_4$  ( $\text{M} = \text{Mn, Fe, Co, Ni}$ ) のバルク特性の研究”, *Electrochemistry* **76**, 752 (2008).

[7] アドバンスソフト株式会社ホームページ

<http://www.advancesoft.jp/>