

リチウムイオン電池の量子材料設計

小山 幸典¹⁾ 田中 功²⁾*,**,***

1. はじめに

リチウムイオン電池はモバイル機器の電源として開発されたが、実用二次電池の中でエネルギー密度が最も大きいことから、電気自動車などの輸送機器や電力系統安定化のエネルギー源として期待されており、精力的な研究開発が進められている。電池材料を効率的に開発するためには材料の性質をより深く理解することが重要であり、理論からのアプローチのひとつとして、第一原理計算を用いた研究が1990年代の中頃から行なわれている⁽¹⁾⁻⁽⁴⁾。第一原理計算とは「最も基本となる原理に基づく計算手法」を意味しており、物質・材料研究においては量子力学に基づく電子状態計算を指す。また、単に電子状態を求めるだけでなく、得られた結果に統計力学や固体物理学などの知識を統合することで、物質の様々な性質の理解や予測が行なわれている。

本稿では、リチウムイオン電池の電極活物質の格子欠陥に関する第一原理計算を用いた研究⁽⁵⁾⁻⁽⁷⁾を紹介する。現実の材料には格子欠陥が必ず存在しており、電極活物質においても例外ではない。例えば、正極活物質に用いられているリチウム遷移金属酸化物では、カチオン/酸素組成比やリチウム/遷移金属組成比が量論比からずれることがあり、このような組成のずれは必ず格子欠陥を生じる。また、リチウムと遷移金属のミキシング(アンチサイト欠陥)も存在しており、これらの格子欠陥が電池特性に大きな影響を及ぼしていることはよく知られている。活物質にどのような格子欠陥が存在するかは、酸化(あるいは還元)されやすい、リチウムとミキシングしやすい、というような、活物質や遷移金属の「特徴」として捉えられてきた。活物質の材料設計においては、このような「特徴」を定性的に理解するだけでなく、定量的に把握することが重要である。本稿では、リチウムイオン電池の代表的な正極活物質であるLiCoO₂とLiNiO₂を取り上げる。格子欠陥の形成エネルギーと平衡濃度を評価し、格子欠陥の観点から最適な合成条件について考察する。

また、リチウム遷移金属酸化物をそのまま活物質として用いることは希であり、電気的性質や寿命特性を改善するために異種元素を添加することがしばしば行なわれている。添加元素の効果は実験的に検討されているが、そもそも添加元素がどれくらい、どのサイトに固溶するのかがあまり分かっていない。添加された異種元素は外因性の格子欠陥と見なすことができ、格子欠陥の観点から異種元素添加を評価することが可能である。本稿では、LiCoO₂における異種元素の固溶について考察する。

2. 計算方法

サイトAにある電荷qの格子欠陥X_A^qの形成エネルギーは以下の式で与えられる。

$$\Delta_f E(X_A^q) = E_{\text{DFT}}(X_A^q) - E_{\text{DFT}}(\text{bulk}) - \sum_i \Delta n_i \mu_i + q \epsilon_F$$

ここで、E_{DFT}(X_A^q)、および、E_{DFT}(bulk)は第一原理計算で求めた格子欠陥を含むスーパーセル、および、含まないスーパーセルのエネルギーである。Δn_iとμ_iはスーパーセルに加えられた(Δn_i>0)、あるいは、取り除かれた(Δn_i<0)元素iの原子数とその化学ポテンシャル、ε_Fはフェルミエネルギーである。この格子欠陥の平衡濃度は以下の式で求められる。

$$C(X_A^q) = C(A_A) \exp(-\Delta_f E(X_A^q)/k_B T)$$

ここで、C(A_A)はサイトAのうち、格子欠陥でないサイトの濃度、k_Bはボルツマン定数、Tは温度である。本稿では、格子欠陥濃度は1化学式あたりの数として評価している。

このように、格子欠陥の形成エネルギーは化学ポテンシャルに依存する。このことは、酸化物では低酸素分圧下(μ_Oが小さい)において酸素空孔(Δn_O=−1)が生じやすい(Δ_fE(V_O)が小さくなる)、という例で理解できるであろう。この化学ポテンシャルを通して、興味のある環境を設定することができる。また、電荷を持つ格子欠陥の形成エネルギーはフ

* 物質・材料研究機構；1)主幹研究員 2)招聘研究員(〒305-0047 つくば市千現 1-2-1)

** 京都大学大学院工学研究科；教授

*** ファインセラミックスセンター；客員主管研究員

Materials Design Using First-Principles Calculations for Lithium-Ion Batteries; Yukinori Koyama* and Isao Tanaka*,**,* (National Institute for Materials Science, Tsukuba. **Kyoto University, Kyoto. ***Japan Fine Ceramics Center, Nagoya)

Keywords: lithium-ion battery, first-principles calculation, active material, lithium transition-metal oxide, defect chemistry, doping

2017年2月20日受理[doi:10.2320/materia.56.430]

フェルミエネルギーにも依存する。本稿では、格子欠陥全体が電気的中性を満たすようにフェルミエネルギーを決定した。

なお、各元素の化学ポテンシャルは完全に独立ではない。活物質 LiMO_2 ($M = \text{Co}, \text{Ni}$) が安定相として存在することから、

$$\mu_{\text{Li}} + \mu_{\text{M}} + 2\mu_{\text{O}} = E_{\text{DFT}}(\text{LiMO}_2)$$

が成り立つ。ここで、 $E_{\text{DFT}}(\text{LiMO}_2)$ は第一原理計算で求めた LiMO_2 のエネルギーである。また、他の任意の化合物に対して、化学ポテンシャルの和はその化合物のエネルギー以下である必要がある。気相では自由エネルギーに対する温度と圧力の影響が重要であることから、温度 T 、分圧 P の酸素の化学ポテンシャルは以下の式で与えた。

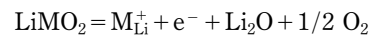
$$\mu_{\text{O}} = \frac{1}{2}(E_{\text{DFT}}(\text{O}_2) + \Delta G^0(\text{O}_2; T) + k_{\text{B}}T \ln(P/P^0))$$

$E_{\text{DFT}}(\text{O}_2)$ は第一原理計算で求めた O_2 分子のエネルギー、 $\Delta G^0(\text{O}_2; T)$ は標準状態圧力 (P^0) におけるギブス自由エネルギーの温度 T と 0 K との差⁽⁸⁾である。

第一原理計算は、平面波基底 PAW 法により、VASP コードを用いて実施した。紙面の都合上、計算方法の詳細は割愛するが、詳しくは文献⁽⁵⁾⁻⁽⁷⁾を参照されたい。なお、本稿で用いた手法は希薄極限における近似であり、格子欠陥同士の直接的な相互作用を考慮していない。高濃度の格子欠陥をより定量的に議論するためには、格子欠陥同士の相互作用をあらわに考慮する必要があり、クラスター展開法などが用いられている⁽⁴⁾⁽⁹⁾。

3. 格子欠陥濃度

LiCoO_2 、および、 LiNiO_2 における格子欠陥平衡濃度の、温度依存性(酸素分圧 0.2 atm) と、酸素分圧依存性 (LiCoO_2 は 1100 K 、 LiNiO_2 は 700 K) を図 1 に示す。両活物質とも、この条件における最も主要な格子欠陥は M_{Li} であったが、その平衡濃度には大きな違いが見られた。 LiCoO_2 では 1200 K において M_{Li} が 1% 以上となるが、 LiNiO_2 では 700 K で 1% 以上となり、 LiNiO_2 は Li 欠損・ Ni 過剰になりやすいことが示唆された。また、 M_{Li} の平衡濃度の酸素分圧依存性を見ると、 LiCoO_2 では酸素分圧の $-1/4$ 乗に比例するが、 LiNiO_2 では $-1/2$ 乗に比例する。 LiMO_2 における格子欠陥の平衡は、



と表される。ここで、 e^- は $+2$ 価の Co 、あるいは、 Ni イオンである。したがって、 M_{Li}^+ と e^- の平衡濃度の積は

$$[\text{M}_{\text{Li}}^+] \times [e^-] \propto P^{-1/2}$$

と酸素分圧の $-1/2$ 乗に比例する。 LiCoO_2 の電子 (e^- ; Co^{2+})・正孔 (h^+ ; Co^{4+}) 対の形成エネルギーは 1.36 eV と比較的大きく、 e^- は Co_{Li} に伴って生じる。したがって、 $[\text{Co}_{\text{Li}}^+] \sim [e^-]$ であり、 $[\text{Co}_{\text{Li}}^+]$ は酸素分圧の $-1/4$ 乗に比例する。一方、 LiNiO_2 の電子・正孔対形成エネルギーは 0.38 eV と小さく、 e^- と h^+ が多数生成している。これは、 Ni^{3+} から Ni^{2+} と Ni^{4+} への不均化反応が生じているとも言える。このため、 $[e^-]$ は酸素分圧に対してほぼ一定であり、

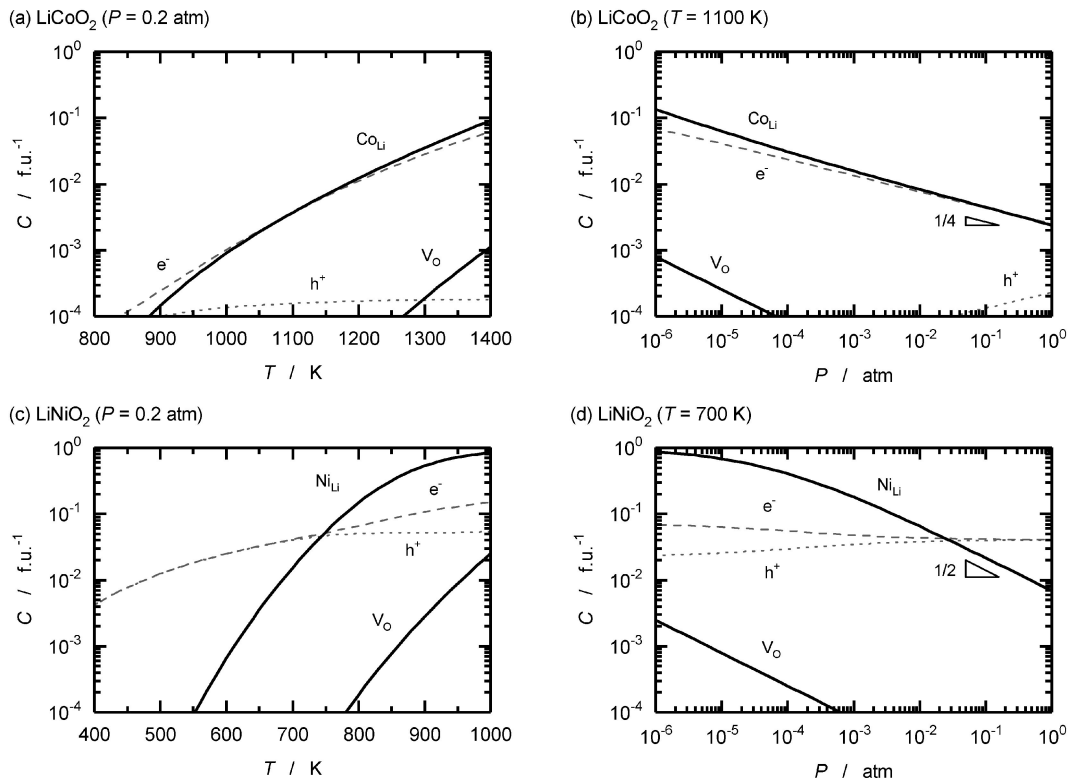


図 1 LiCoO_2 、および、 LiNiO_2 における格子欠陥平衡濃度の温度依存性、酸素分圧依存性。

$[Ni_{Li}]$ は酸素分圧の $-1/2$ 乗に比例する。

このように、 $LiCoO_2$ と $LiNiO_2$ では、電子状態の違いに由来して格子欠陥の平衡に差違が見られ、 $LiNiO_2$ は温度や酸素分圧の影響を強く受ける。したがって、格子欠陥の少ない $LiCoO_2$ 試料の合成は比較的容易であるが、 $LiNiO_2$ では Ni_{Li} を抑制することは難しく、そのためには、低温・高酸素分圧下において合成すべきであると示唆される。実際、 $LiCoO_2$ は800から900°Cの大気中で合成されるが、 $LiNiO_2$ は600から750°Cの酸素ガス中で合成されており⁽¹⁰⁾、第一原理計算から示唆される合成条件と一致している。

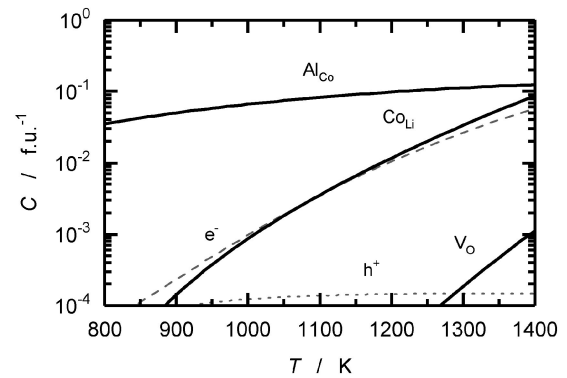
4. 異種元素添加

$LiCoO_2$ への異種元素の添加を考える場合、添加元素の化学ポテンシャルを規定する必要があるが、カチオンの化学ポテンシャルを分圧で規定することは現実的でない。本稿では、添加元素の固溶限を評価することとし、3相が共存するような条件を検討する。以下、酸素分圧は0.2気圧とする。

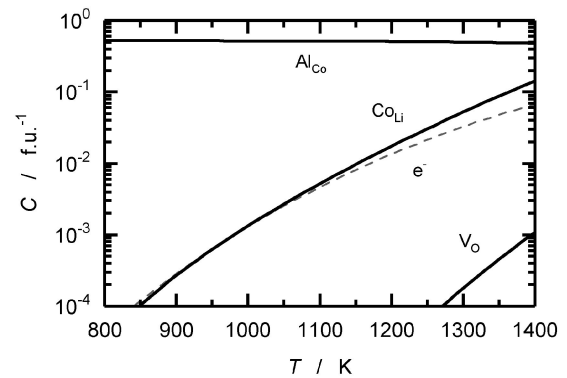
Al添加の場合、(a) $LiCoO_2$, Li_2O , Li_5AlO_4 共存(Li 過剰極限)、(b) $LiCoO_2$, Li_5AlO_4 , $LiAlO_2$ 共存、(c) $LiCoO_2$, $LiAlO_2$, $CoAl_2O_4$ 共存(Al 過剰極限)、の3つの条件が考えられる。図2にこれらの3相共存条件における格子欠陥平衡濃度の温度依存性を示す。いずれの条件においても、主要な格子欠陥として Al_{Co} が生じる。すなわち、AlはCoを置換固溶する。Li 過剰極限(a)においては、 Al_{Co} の平衡濃度は1100 Kで8%であり、内因性の格子欠陥の平衡濃度はAlを添加していない場合とほぼ同一であった。一方、Al 過剰極限(c)においては、 Al_{Co} の平衡濃度は1100 Kで50%と大きいが、 Co_{Li} の平衡濃度が6%に増加した。これらの中間的な条件である(b)においては、 Al_{Co} の平衡濃度は1100 Kで52%と大きく、 Co_{Li} の平衡濃度も1%に抑制された。このように、環境(化学ポテンシャル)によって格子欠陥の平衡は大きな影響を受ける。実験的には、 $LiCoO_2$ - $LiAlO_2$ 固溶体でAlが約60%までCoを置換固溶することが報告されており⁽¹¹⁾、第一原理計算の結果はこれと一致する。

同様の方法で評価した、温度1100 Kにおける種々の添加元素の固溶限を図3に示す。Alの例で示したように、添加元素の固溶限は化学ポテンシャルの影響を強く受ける。したがって、3相共存条件の中から、内因性の格子欠陥が1%以下で添加元素の固溶量が最大となる条件を採用した。添加元素の固溶量は、そのイオン半径や価数と関連付けられることがあるが、定量的な関係はほとんど分かっていない。そこで、添加元素を価数の順に並べると(a)、1価および2価の元素はLiサイトを好み、3価以上の元素はCoサイトを好むことが分かる。一方、イオン半径の順に並べると(b)、イオン半径が大きな元素はLiサイトを好む傾向に見えるが、Liとイオン半径が近いSc, In, ZrなどはCoサイトの固溶限の方が大きく、矛盾が多い。今回検討した添加元素の範囲では、イオン半径よりも価数の方が置換サイトの支配因子であった。同一価数の元素の中での比較では、サイトとのイオン

(a) $LiCoO_2 + Li_2O + Li_5AlO_4$ ($P = 0.2$ atm)



(b) $LiCoO_2 + Li_5AlO_4 + LiAlO_2$ ($P = 0.2$ atm)



(c) $LiCoO_2 + LiAlO_2 + CoAl_2O_4$ ($P = 0.2$ atm)

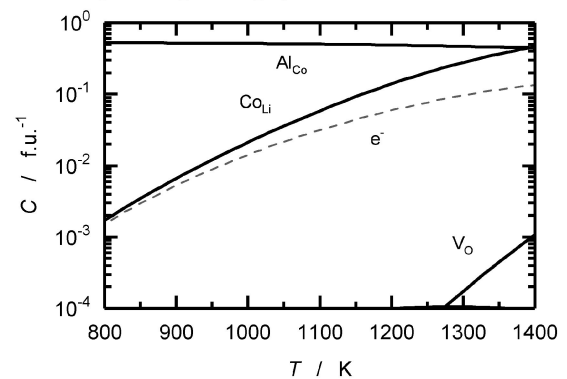


図2 Al添加 $LiCoO_2$ における格子欠陥平衡濃度。

半径差が大きくなるほど固溶限が小さくなる傾向にあった。

5. まとめ

本稿では、リチウムイオン電池の代表的な正極活物質である $LiCoO_2$ 、および、 $LiNiO_2$ における格子欠陥と異種元素添加に関する第一原理計算を用いた研究を紹介した。実験で格子欠陥濃度を精確に測定することは難しく、従来は定性的な理解にとどまっていたが、第一原理計算を用いることにより定量的な議論が可能となった。

近年は計算機の性能向上を活用したハイスループット計算によるスクリーニングが注目されているが、一方で、複雑な問題に対する網羅的な第一原理計算は現実的ではない。最近

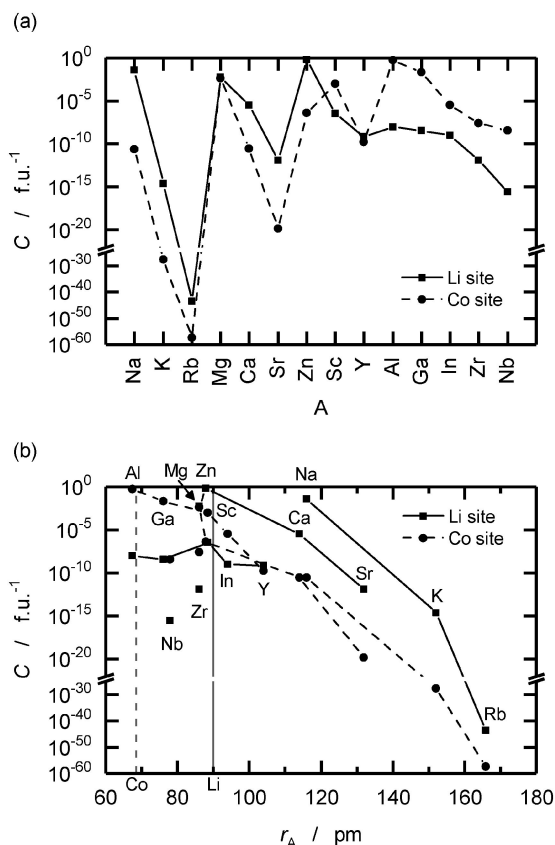


図3 LiCoO₂における異種元素(A)の固溶限.

ではデータ科学の技術の取り込みも盛んに研究されており、その一例を紹介したい。プロトン伝導体 BaZrO₃ におけるプロトンの拡散経路・障壁を評価するためには、プロトンのポテンシャルエネルギーの分布を網羅的に求める必要がある。豊浦らは、機械学習を用いたエネルギー分布の予測を取り入れることにより、網羅的に計算する場合の数分の1の計算量で、低エネルギー領域を網羅することに成功している⁽¹²⁾。今後は、このように計算量を合理的に削減する試みも、第一原理計算を用いた研究において重要な技術になると考えている。

本稿で紹介した研究の一部は、科学技術振興機構(JST)のイノベーションハブ構築支援事業の「情報統合型物質・材料開発イニシアティブ(MI²I)」ならびに、新エネルギー・産

業技術総合開発機構(NEDO)の「革新型蓄電池先端科学基礎研究事業(RISING)」から支援を受けた。

文 献

- (1) A. Yamada, K. Miura, K. Hinokuma and M. Tanaka: J. Electrochem. Soc., **142**(1995), 2149–2156.
- (2) G. Ceder, M. K. Aydinol and A. F. Kohan: Comp. Mater. Sci., **8**(1997), 161–169.
- (3) E. Deiss, A. Wokaun, J. L. Barras, C. Daul and P. Dufek: J. Electrochem. Soc., **144**(1997), 3877–3881.
- (4) C. Wolverton and A. Zunger: Phys. Rev. B, **57**(1998), 2242–2252.
- (5) Y. Koyama, H. Arai, I. Tanaka, Y. Uchimoto and Z. Ogumi: Chem. Mater., **24**(2012), 3886–3894.
- (6) Y. Koyama, H. Arai, I. Tanaka, Y. Uchimoto and Z. Ogumi: J. Power Sources, **244**(2013), 592–596.
- (7) Y. Koyama, H. Arai, I. Tanaka, Y. Uchimoto and Z. Ogumi: J. Mater. Chem. A, **2**(2014), 11235–11245.
- (8) M. W. J. Chase: NIST-JANAF Thermochemical Tables, 4th ed.; Journal of Physical and Chemical Reference Data Monographs, Amer. Inst. of Physics, (1998).
- (9) S. Buta, D. Morgan, A. Van der Ven, M. K. Aydinol and G. Ceder: J. Electrochem. Soc., **146**(1999), 4335–4338.
- (10) R. Koksang, J. Barker, H. Shi and M. Y. Saidi: Solid State Ionics, **84**(1996), 1–21.
- (11) L. Dahéron, R. Dedryvère, H. Martinez, D. Flahaut, M. Ménétrier, C. Delmas and D. Gonbeau: Chem. Mater., **21**(2009), 5607–5616.
- (12) K. Toyoura, D. Hirano, A. Seko, M. Shiga, A. Kuwabara, M. Karasuyama, K. Shitara and I. Takeuchi: Phys. Rev. B, **93**(2016), 054112.

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★

小山幸典

2002年 京都大学大学院工学研究科博士後期課程修了
2002年4月～2005年1月 名古屋大学大学院工学研究科 日本文学振興会 PD

2009年8月～2015年6月 京都大学国産官学連携本部 特定准教授(産官学連携)

2015年7月～現職

専門分野: 計算材料科学

©第一原理計算を用いた電池材料の解析に従事. 現職ではマテリアルズ・インフォマティクスを中心に活動.

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★



小山幸典



田中 功