



## リチウムイオン二次電池の劣化 — 原子レベルでの変化 —

研究・開発機関 : (株)コベルコ科研  
 利用施設 : スーパーコンピュータ「京」、FOCUSスパコン  
 計算規模 : 110万ノード時間積  
 利用ソフトウェア : PHASE Ver.11

### Before

- リチウムイオン二次電池を長期間使うと、原子レベルの再配列が生じ、不具合が発生します。
- 原子の再配列が二次電池に与える影響はシミュレーションで定量化する事ができますが、電池の材料が複雑な場合は通常の計算機では取り扱う事が困難でした。

### After

- スーパーコンピュータを用い原子の運動を正確に計算できる第一原理計算をリチウムイオン二次電池の挙動解析に適用しました。
- 電池の劣化による原子の再配列はリチウムイオン二次電池の容量低下と関係する事がわかりました。
- 研究開発期間の短縮化に貢献できます。

### 背景と目的

リチウムイオン二次電池は、ノートパソコンから電気自動車まで広い範囲で使用されており、用途に合わせて多彩な材料が使用されています。しかしながら長期間の使用による副生成物の生成等の理由により、放電容量の減少などその性能は徐々に劣化する課題があります。

今回、正極材料であるニッケルマンガンコバルト酸化物の原子配列を透過型電子顕微鏡を用いて観察しました。劣化前(図1左)は、リチウムと金属イオンが交互に規則的に配列していますが、劣化後(図1右)は、本来リチウムが並んでいる部分にも金属イオンが占有しています。

これは、充放電によりリチウムイオンが金属原子と入れ替わったことを示唆するものです。この変化が電池性能へ与える影響の程度は、原子や電子の性質の予測技術である第一原理計算から推定可能ですが、極めて複雑な計算が必要となります。更に、この材料は、ニッケル、マンガンとコバルトがランダムに配列する複雑な構造を持っており、通常の計算機では取り扱う事が困難でした。

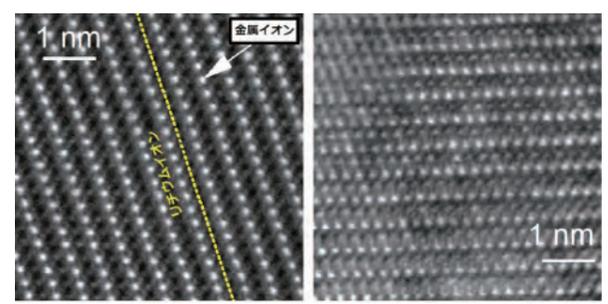


図1. 透過型電子顕微鏡による原子配列  
 白色点は金属原子(ニッケル、マンガン、コバルト)である。左側は劣化前であり、右側は劣化した後である。

### 利用成果

透過型電子顕微鏡の観察結果に基づいて、劣化前および劣化後の2種類の計算モデルを作成しました。図2で、緑色と赤色球はリチウムと酸素に対応し、灰色、紫色、そして青色の菱面体は、ニッケル、マンガン、コバルトを示します。図2左は劣化前であり、リチウムイオンは隣接サイトを移動することにより充放電します。(その軌跡は黒色と灰色の球で示す)。

一方で、図2右は劣化後であり、図1右で示したように金属元素と入れ替わったリチウムイオンが再び劣化前の位置へ戻って充放電を行うことを想定しています。

それぞれの場合におけるリチウムイオンの移動に必要なエネルギーは密度汎関数理論とNudged Elastic Band法により見積もりました。

図3は計算結果のひとつであるポテンシャルエネルギー曲面を示しています。これを調べると、リチウムイオンが移動する時に必要なエネルギーの大きさが理解できます。

縦軸の1eV(電子ボルト)は原子や電子等の領域で用いられるエネルギーの単位であり、1eVは約 $1.6 \times 10^{-19}$ ジュールという非常に小さな値です。横軸は遷移過程に相当し、1と8は始状態と終状態に対応します。

図3(赤色)は劣化前の状態であり、充放電するためにLiイオンが隣接サイトへ移動する場合を計算しました。この時、1eV程度のエネルギー障壁を乗り越える必要があることがわかります。一方、図3(青色)は劣化後の計算結果です。金属位置に入り込んだリチウムイオンが充放電する為に劣化前の位置へ戻る時、劣化前の2~3倍のエネルギー障壁を乗り越える必要があります。

この障壁の高さは室温程度で乗り越えることが難しいため、このように考察すると、金属位置を占有したリチウムイオンは、正極の容量低下の一因に繋がることが考えられます。

図2で示したようなモデル計算は大変複雑なため、従来の計算機では扱いにくいものでした。FOCUSスパコンを利用することによりこれらの計算は可能となり、特にスーパーコンピュータ京を使用する事により数日程度で計算する事が出来ました。

このように実験データと組み合わせて、シミュレーションを行うと、原子の変化とリチウムイオン電池の性能の関係を短期間で把握出来る様になります。

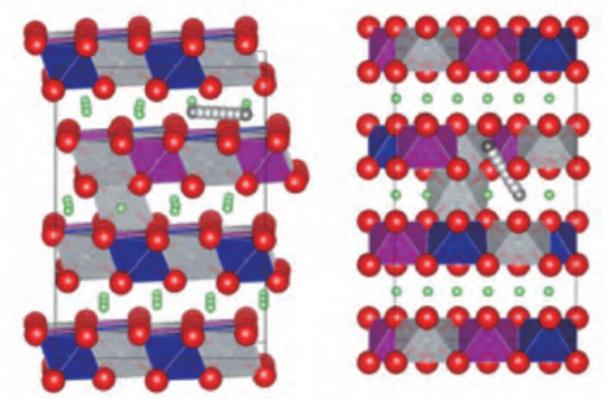


図2. 正極材料の原子構造とリチウムイオンの軌跡

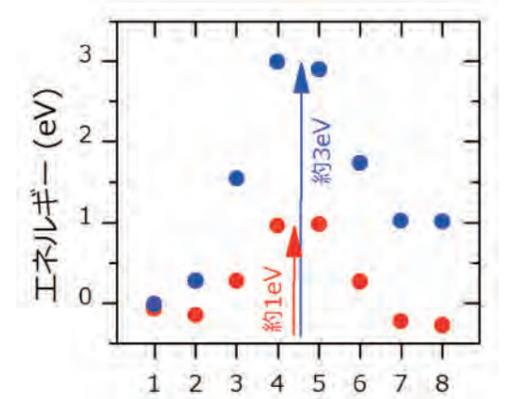


図3. ポテンシャルエネルギー曲面

■出典: Takashi Segi, Rinum Shu, Takayuki Tsubota and Tatsuya Yamaue, "Evaluation of the transport properties of a degenerated  $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$  positive electrode using density functional theory.", JPS Conf. Proc. 5, 011014(2015).