

平成22年 5月13日現在

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2008～2009

課題番号：20760452

研究課題名（和文） BC系新規リチウムインサージョン材料の物性評価

研究課題名（英文） Properties of novel lithium insertion borocarbides

研究代表者

小山 幸典 (KOYAMA YUKINORI)

京都大学・産官学連携センター・特定准教授

研究者番号：20437247

研究成果の概要（和文）：

Zintl 相の一つであるリチウム・マグネシウム硼炭化物 (Li,Mg)BC の物性を、第一原理計算を用いて定量的に予測し、リチウムイオン電池負極活物質としての可能性を評価した。系統的な第一原理計算とそれに基づくクラスター展開法、統計力学モンテカルロシミュレーションを実施した結果、 MgB_2C_2 - LiMgB_3C_3 では 0.79 V、 LiMgB_3C_3 - LiBC では 0.74 V のリチウム挿入電位が予測され、リチウムイオン電池負極材料として望ましい電位を持つことが示唆された。また、速度論的な観点から評価するために、原子ジャンプのポテンシャル障壁を NEB 法により評価したところ、(Li,Mg)BC では Li および Mg の両元素の相互拡散が必要であり、これが速度論的に短所であることが明らかとなった。

研究成果の概要（英文）：

A Zintl phase of lithium magnesium borocarbide, (Li,Mg)BC, was characterized for anode active materials of lithium-ion batteries by first-principles calculations. Systematic first-principles calculations in combination with the cluster expansion technique and Monte Carlo statistical thermodynamics simulations predicted redox potential for lithium insertion of 0.79 V between MgB_2C_2 and LiMgB_3C_3 , and of 0.74 V between LiMgB_3C_3 and LiBC. The redox potential is preferable to the anode active materials of the lithium-ion batteries. Potential barriers of atomic jumps were estimated by the NEB method for the discussion from the kinetic point of view. It was found that mutual diffusion of Li and Mg atoms are necessary in (Li,Mg)BC and the mutual diffusion is a disadvantage of (Li,Mg)BC in kinetics.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
平成20年度	2,800,000	840,000	3,640,000
平成21年度	600,000	180,000	780,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：無機材料・物性

キーワード：リチウム電池、計算材料学、硼化物、炭化物

1. 研究開始当初の背景

今日、リチウムイオン電池は携帯型電子機器の電源として必要不可欠な存在となっているが、その負極活物質にはグラファイトが広く利用されてきた。そして、その優れた性能から、電力系統や電気自動車の蓄電デバイスとしての応用が期待されている。しかし、負極活物質においてグラファイトの理論値にほぼ匹敵する電気容量を既に利用しており、今後、電気容量を大幅に増加させることは不可能であり、新規な負極活物質が求められている。そこで本研究では、新規負極活物質の候補として Zintl 相と呼ばれる化合物群に属する MgB_2C_2 に注目した。 MgB_2C_2 は硼素と炭素が、グラファイトと同じ二次元のネットワーク構造を構成し、この層間にマグネシウムイオンが挿入された構造をとる。Zintl 相はこのような共有結合性のフレームワーク中に金属イオンが挿入された構造を持つ化合物の総称であり、既存のリチウムイオン電池の電極活物質であるグラファイトや LiCoO_2 を始めとする正極活物質の構造と通じるものがある。しかし、 MgB_2C_2 に限らず、Zintl 相化合物をリチウムイオン電池の電極活物質として評価した研究報告はなく、その可能性は全く未知である。一方、電極活物質の性能を評価するためには、その物質を単に合成すればよいというものではなく、実験研究のみでは迅速な材料探索は困難である。そこで本研究で提案する材料探索のアプローチは、量子力学の基本原則にのみ基づいて非経験的に解く手法である第一原理計算を用いて材料の特性を評価し、試行錯誤に値する物質を選別する、という方針である。

2. 研究の目的

本研究では、 MgB_2C_2 の物性を、第一原理計算を用いて定量的に予測し、リチウムイオン電池負極活物質としての可能性を評価することを目指す。具体的には、 MgB_2C_2 にリチウムが挿入された、かつ、または、マグネシウムを置換した $(\text{Li}_x\text{Mg}_y)\text{BC}$ の自由エネルギーと拡散係数を第一原理計算により求める。自由エネルギーが得られれば、可逆電位（準静的過程における充放電曲線）を求めたり、充放電に伴う相変態挙動を評価したりすることが可能である。一方、拡散係数は物質の動的な物性値であり、電池の出力特性に大

きな影響を及ぼす。電極活物質中の拡散は一般にかなり遅いことから、統計力学に基づく評価をおこなう。

3. 研究の方法

(1) MgB_2C_2 にリチウムが挿入置換された $(\text{Li}_x\text{Mg}_y)\text{BC}$ の自由エネルギーを考える場合、リチウムとマグネシウムの原子配置とその配置のエントロピーが重要である。しかし、その配置の場合の数は膨大であり、第一原理計算で全ての原子配置を評価することは現実的な時間では不可能である。そのため本研究では、第一原理計算で得られたエネルギーにクラスター展開法を適用する。クラスター展開法とは、任意の原子配置をもつ結晶を原子対、3 体相互作用、4 体相互作用といったクラスターの集合として表現し、その原子配置のエネルギーを各クラスターの寄与の和として表現する手法である。系統的な第一原理計算の結果を適切に統計処理することにより、クラスター展開法により、第一原理計算の精度を損なうことなく、任意の原子配置のエネルギーを簡便に評価することができるようになる。さらに、このクラスター展開法を統計力学のモンテカルロシミュレーションと組み合わせることにより、自由エネルギーを評価する。

(2) 拡散係数を第一原理計算に基づいて統計力学的に算出するために、結晶中における原子のジャンプ頻度を第一原理計算に基づいて評価する。まず、第一原理計算を用いてジャンプ経路を探索し、ポテンシャル障壁を求める。ジャンプ経路の探索手法として NEB 法を用いる。NEB 法では、ジャンプ前の状態とジャンプ後の状態の間のスナップショットに相当する状態を複数用意し、それらのスナップショットがジャンプ経路として適切な状態を表すように相互作用を導入する。そして、これらのスナップショットを同時並行的に計算することにより、適切なジャンプ経路を探索することができる。適切なジャンプ経路が求まり、経路上でエネルギーが最大となる鞍点を見つけた後は、初期安定状態（始状態）と鞍点（遷移状態）において第一原理格子動力学計算を行い、格子振動の自由エネルギー変化を求める。この 2 つの値

が得られれば、遷移状態理論に基づいて原子ジャンプの頻度を求めることができる。

4. 研究成果

(1) リチウム・マグネシウム硼炭化物 (Li,Mg)BC の可逆電位や安定構造を求めるために、系統的な第一原理計算と、その結果に基づく統計力学モンテカルロシミュレーションを実施した。第一原理計算と統計熱力学シミュレーションをつなぐ手段として、クラスター展開法を採用した。本系では、B と C 原子が作るフレームワーク中において、Li イオン、Mg イオン、および、Li と Mg のいずれも占有しない非占有位置を考慮する必要がある。したがって、本研究では、3 種類の「元素」の配置を考慮するために、多数の配置に対する第一原理計算が必要であった。後述する統計力学シミュレーションを見据えた十分な計算精度を得るために、本研究では 500 種類と非常に多数の構造モデルに対する系統的な第一原理計算を実施した。これらの第一原理計算で得られたエネルギーに対してクラスター展開法を適用したところ、第一原理計算で求めたエネルギーを平均で 5 meV 以下の誤差で再現することに成功した。温度をエネルギーに換算すると、室温は 26 meV に相当する。本研究で得られたクラスター展開法の誤差は温度の効果に比べて十分小さく、したがって、室温付近における (Li,Mg)BC のエネルギーの議論において、本研究のクラスター展開法の結果は第一原理計算の精度をほとんど損なっていないと言える。

続いて、このクラスター展開法の結果を用いてメトロポリスモンテカルロ法による統計力学シミュレーションを実施した。(Li,Mg)BC 系においてこれまで存在が知られている化合物は、B と C が作るフレームワーク中のサイトを全て Li イオンが占有する LiBC と、フレームワーク中のサイトの半分を Mg イオンが占有する MgB₂C₂ の 2 種類のみであった。しかし、本研究の統計力学シミュレーションにより様々な組成と様々なイオン配置のエネルギーを網羅的に探索した結果、MgB₂C₂ と LiBC の中間組成をもつ LiMgB₃C₃ という相が、安定な中間相として存在することが示された。また、第一原理計算によりこの LiMgB₃C₃ のエネルギーを再検討したところ、やはり安定相であることが確認できた。この LiMgB₃C₃ という相は実験においても未だ報告されていない新規な結晶相である。これらの 3 つの安定相はひとつの MgB₂C₂-LiBC 擬 2 元系として考えることができる。すなわち、MgB₂C₂ を基本に、Mg 1 原子を Li 1 原子で置換し、同時に、Li をさらに 1 原子挿入する（あるいは逆に LiBC を

基本に、Li 2 原子を Mg 1 原子で置換する）という関係で表すことができる。この、MgB₂C₂-LiBC 擬 2 元系におけるリチウム挿入置換の電位を上記の自由エネルギーから評価したところ、MgB₂C₂-LiMgB₃C₃ の組成間では 0.79 V、LiMgB₃C₃-LiBC の組成間では 0.74 V と予測された。予測された電位はリチウムイオン電池の負極活物質として望ましい電位であり、電位の観点からは MgB₂C₂ は有望な負極活物質であることがわかった。

(2) リチウム・マグネシウム硼炭化物 (Li,Mg)BC、特に MgB₂C₂-LiBC 擬 2 元系におけるリチウムイオン電池負極材料としての可能性を、速度論的な観点から評価するために、(Li,Mg)BC 中のイオンのジャンプのポテンシャル障壁を NEB 法により評価した。その結果、(Li,Mg)BC 中のイオンのジャンプは、グラファイト中の Li イオンのジャンプと同様のジャンプ経路をとることが明らかとなった。これは、B と C 原子から作るフレームワークがグラファイトと類似の結晶構造、および、電子構造をとるため、そのイオンのジャンプも類似の特性を示したものと考えられる。

続いて、伝導特性をより定量的に議論するために、(Li,Mg)BC 中のイオンのジャンプ頻度の定量評価をおこなった。イオンのジャンプ頻度は、ジャンプの試行頻度とその成功率の積で表される。そして、ジャンプ試行頻度は、NEB 法を用いてジャンプ経路上でエネルギーが最大となる鞍点（遷移状態）を探索し、ジャンプ始状態および遷移状態における第一原理格子動力学計算の結果より、遷移状態理論に基づいて評価した。また、ジャンプの成功率はポテンシャル障壁の高さより評価した。そして、これら 2 つの値を組み合わせることにより、イオンジャンプの頻度を第一原理から評価した。様々なイオンジャンプの頻度を評価したところ、(Li,Mg)BC では Li イオンの挿入に加え、Li イオンが Mg イオンを置換するときには Li および Mg の両元素の相互拡散が必要であることがわかった。そして、この Li および Mg の相互拡散が、電極活物質として考えた場合に、速度論的に短所であることが明らかとなった。ただし、伝導特性に課題がある化合物であっても、粒径を小さくして拡散長を短くするなど合成上の工夫で実用的な性能を得ることもできている。したがって、MgB₂C₂ も、粒径制御などの工夫により、リチウムイオン電池の負極活物質として十分に魅力的な物質であることがわかった。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計0件)

〔学会発表〕(計0件)

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

○出願状況(計0件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

出願年月日:

国内外の別:

○取得状況(計0件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

取得年月日:

国内外の別:

〔その他〕

特になし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小山 幸典 (KOYAMA YUKINORI)

京都大学・産官学連携センター・特定准教授

研究者番号: 20437247

(2) 研究分担者

()

研究者番号:

(3) 連携研究者

()

研究者番号: