

## スパコンがもたらす蓄電池現象の新たな理解

物質・材料研究機構<sup>1</sup>、早稲田大学<sup>2</sup>、東京工業大学<sup>3</sup>  
館山 佳尚<sup>1,2,3</sup>

蓄電池デバイスは、電子・ホールとイオンの両者が可動で、かつそれらが頻繁に電極界面を横切り、さらにその動きが外部電気化学ポテンシャル変化(外部バイアス)でコントロールされるという点で、他の電子デバイス・エネルギーデバイスと比較して遥かに複雑で、かつ面白い系であると言えるだろう。この蓄電池デバイスの開発において蓄電池内部で起こっているミクロな現象の理解は必要不可欠である。実験サイドでは SPring-8 や J-PARC における空間・時間に関して高分解能なオペランド計測が、理論サイドでは「富岳」を用いた高精度な大規模第一原理計算・分子動力学(MD)計算が囑望されている。このような状況下で、我々が理論サイドから取り組んできた蓄電池内ミクロ現象研究について紹介する。

我々は実験に先んじて理論的に提案をすることを目標に、精度を十分担保しかつ複雑な構造をできるだけそのままモデル化した大規模第一原理計算を行う技術を蓄積してきた。その中で、スーパーコンピュータ「京」「富岳」の高効率利用に向けたコード開発・チューニングも進めてきた。それにより蓄電池内ミクロ現象の最難関ともいえる電極-電解質界面における電子・イオン移動のメカニズム解析を大きく進めることができた<sup>1</sup>。特に構造サンプリングが(固液界面に比べても)より困難な固固界面に対して、AI 手法の1つである粒子群最適化(PSO)を組み合わせた「ヘテロ界面 CALYPSO 法」を開発した。これにより出現確率の高い固固界面を効率的に得ることが可能になり、よりリアリスティックな電極-電解質界面現象を記述できるようになった。これと第一原理計算を組み合わせることで、界面におけるイオン移動や電子状態変化(バンドオフセット)の見える化に成功した。これらを SPring-8 等の実験と比較することで、「蓄電固体の界面科学」の理解が大きく進むことが期待できる。

我々はまた硫化物・酸化物・有機系固体電解質におけるイオン伝導に関する MD 計算研究も積極的に進めている<sup>2</sup>。特に最近は酸化物固体電解質の「粒界」に関する第一原理 MD に挑戦し、新たな理論的知見を獲得した。ただし、これらの知見は今後 X 線・中性子利用の実験と連携しながらより refine していく必要があると考えている。

最後に、これらの国際的競争力のある計算技術は、一方で企業等へ技術移転することにより我が国の産業競争力強化につなげることもまた重要である。我々は諸先生方とともに文部科学省「富岳」成果創出加速プログラム採択の「富岳」電池課題を推進している<sup>3</sup>。このシンポジウムを通して、多くの蓄電池研究者・開発者との交流・連携が深まることを期待したい。

[1] Chem. Mater. **32**, 85 (2020). ACS Appl. Mater. Interfaces **12**, 16350 (2020). ACS Appl. Mater. Interfaces, **12**, 54752 (2020). ACS Appl. Mater. Interfaces **13**, 11765 (2021).

[2] Chem. Mater. **32**, 8373 (2020). J. Mater. Chem. A **9**, 14897 (2021). Adv. Energy Mater. **12**, 2102151 (2022). J. Mater. Chem. A, **10**, 10083 (2022).

[3] <https://www.nims.go.jp/fugaku-denchi/>

## 固体内酸素レドックス反応を利用したリチウムイオン電池と第一原理計算

名古屋工業大学

中山 将伸

Li イオン電池は電気自動車車載用バッテリーとして利用されるようになってきているが、航続距離の向上のため更なる高エネルギー密度をもつ正極材料が求められている。そこで、従来材料とは異なり、遷移金属イオンだけでなく酸化物イオン  $O^{2-}$  も酸化還元に寄与する高エネルギー密度正極材料が注目されている。本来、酸化物イオンはオクテット則を満たす安定な電子構造をとるため、このようなイオン種を酸化させることは難しいと考えられてきたが、遷移金属のレドックスだけでは説明できない可逆容量が実験的に観測されている。このような現象について、酸素二量体の形成や Li-O-Li 結合形成などの説明がなされてきた。

また、横浜国立大学の藪内教授のグループでは、実用的な酸化物イオンの固体内レドックス材料を開発するために、4 元系の無秩序岩塩型構造に注目し、これまでに多くの研究成果を輩出してきた。筆者らは藪内教授と共同し、このような酸化物イオンによるレドックス反応を電子論的に理解するため第一原理計算を行ってきた。本講演では、第一原理計算の結果得られた構成元素、結晶構造、電子構造の役割について、Li-Ti-Mn-O 系材料[1]を題材に詳述する。

また、最近、第一原理計算などで得られた知見に基づいて、安定した固体内酸素レドックス反応を実現する新しい無秩序岩塩型構造 Li-Ni-Nb-O 系材料を見出した[2]。以上の結果を解説し、材料開発における第一原理計算の役割を論じる予定である。

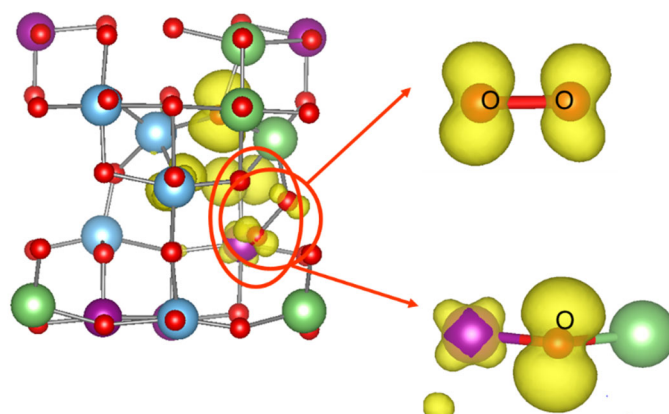


Fig. 第一原理計算により可視化した、蓄電池材料の充電反応(酸化反応)で発生したホールの様子。酸素周辺での酸化が第一原理計算から明らかとなった。

[1] Y. Kobayashi, M. Nakayama, N. Yabuuchi *et al.*, *Materials Today*. **37**, 43-55 (2020).

[2] R. Fukuma, M. Harada, M. Nakayama, N. Yabuuchi *et al.*, *ACS Central. Sci.*, in press (2022).

## 酸化物電極の触媒活性の計算予測

東京大学物性研究所

杉野 修

燃料電池は化学結合エネルギーを起電力に直接変換する典型的な電気化学系である。水素燃料電池における反応式は  $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$  (アノード反応)、 $1/2 \text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$  (カソード反応) と書けるが、その詳細に関しては理解されているとは言い難い状況であり、科学的難題として残っている。そのことが理想的な燃料電池の実現の困難さの一因になっている。さて単結晶白金電極は、その高い活性と制御可能性ゆえにベンチマーク系として多くの科学的研究の対象となってきた。最近では、密度汎関数理論に基づくシミュレーションによって反応中間体の吸着の強さや反応経路に関する知見が得られ、実験データと組み合わせながら反応機構の絞り込みが行われている。さらに、電極・水溶液界面の誘電遮蔽や電解質イオンの役割などに関する 100 年以上前からの疑問の解明に向けて研究が急速に進展している。

一方、実用上は高活性、高耐久性を持つ安価な材料による電極触媒の設計が重要な課題となる。理想電極を探り当てるための重要な指針として、universal scaling の概念がよく利用される。これは、O, OH, OOH 等の反応中間体の吸着エネルギー間には線形の相関があることによるものであり、この線型性が一般的に成り立つことにより、吸着エネルギーを特定の値(理想活性点)にするための物質開発は非常に困難となる。しかし、もし例外的な状況を表面に作る事ができれば理想活性点に近づき得る。そのような例外的状況がどのようなものなのかをデータ科学的に探る研究が行われている[1]。

欠陥を有する酸化物電極(特に  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ) は白金を代替する可能性がある材料として期待されている。この系は単結晶系とは大きく異なり、表面に現れる様々な結合構造や不純物の一部が高活性を示すと考えられている。不均一性が本質的に重要であるため、単結晶に対して行われるような単純なデータサイエンスの方法が使えない。むしろ構造等を網羅的に探索したうえで活性を議論する必要がある。我々はそのような研究を可能にするために第一原理モンテカルロ計算[2,3]を用い、統計平均量に基づいた物質探索を行っている[4]。本講演ではその現状を報告し、今後の実験との連携について議論したい。

[1] 例えば Y. Yamamoto, S. Kasamatsu, O. Sugino, J. Phys. Chem. C 2019, 123, 32, 19486–19492.

[2] S. Kasamatsu and O. Sugino, J. Phys.: Condens. Matter 31, 085901.

[3] S. Kasamatsu, <https://github.com/issp-center-dev/abICS>.

[4] M. Shibghatullah, J. Haruyama, S. Kasamatsu, OS (submitted)

## 放射光 X 線と中性子線を用いた燃料電池の階層的構造・機能解析

山梨大学クリーンエネルギー研究センター<sup>1</sup>、燃料電池ナノ材料研究センター<sup>2</sup>  
 犬飼 潤治

燃料電池は、水素と空気を導入することにより電気を生成し水を排出する、クリーンなエネルギー源である。燃焼を伴わず、電気化学的に電気を得ることができるため、高効率である。燃料電池の中でも、近年、固体高分子形燃料電池(PEFC)が最も利用されている。2009年に定置型での一般利用が開始されたエネファームでは、コジェネレーションシステムとして発電時に発生する熱を温水供給などに効率的に用いることで、エネルギー効率は 80%にも達する。2014年にトヨタ自動車から、2016年には本田技研工業から固体高分子形燃料電池を用いた燃料電池車が発売された。

図1に固体高分子形燃料電池の基本構造と水素極および空気極における反応を示す。電解質であるイオン伝導性の高分子膜(約 20 μm)を両側から2枚の触媒層(水素極と空気極: 約 5 μm)および2枚のガス拡散層(約 100 μm)で挟み込んで一体化した「膜電極接合体」を、反応ガスを供給する溝(幅及び深さ 1 mm 以下)を持つセパレータでさらに挟み込んだ構造から成り、この構造を1つの基本単位として単セルと呼ぶ。所定の出力を得るためには、単セルを数十～数百枚直列に接続した積層体(スタック)として用いる。触媒層において、水素極で生成した水素イオンが移動するイオンチャンネルは高分子電解質によって、電子チャンネルは炭素微粉末によって、ガスチャンネルは炭素微粉末間の空隙によって形成されている。水素極からの水素イオンが空気極において酸素と反応し、外部回路を通過して電流が流れる。

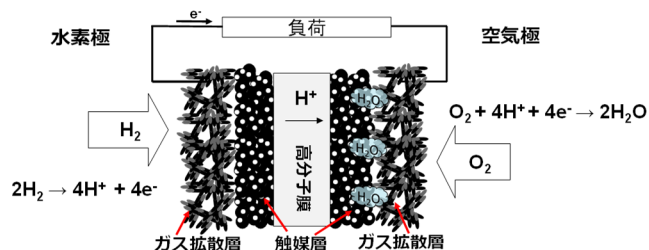


図 1 固体高分子形燃料電池の模式図。

原子レベルでの触媒原子配列、ナノレベルでのイオノマーの構造や触媒ナノ粒子・担体相互作用、マイクロメートルレベルでの触媒層構造・ガス拡散構造、ミリ・センチメートルレベルでのセル構造といった階層的な構造がPEFCの特徴であり、階層構造が協奏して機能を発現する。現在では、PEFCの階層的構造・機能の解析には、放射光 X 線と中性子線の利用が必須となっている。材料、部材の解析はもとより、協奏的機能発現を理解するためには、発電中のオペランド解析が必要であり、量子ビームの利用はこれも可能とする。

本発表においては、燃料電池の機能獲得のために必要な情報、それぞれの情報獲得のための測定装置と、新規装置により得られたデータの解説を行う。最後に、今後の燃料電池に必要な構造・機能と、必要とされる測定についての私見を述べる。

[1] 折茂慎一・犬飼潤治編著、「水素機能材料の解析」、共立出版(2017年)。

## 燃料電池のモデリングに役立つマルチスケール構造解析

株式会社 豊田中央研究所  
原田 雅史

カーボンニュートラル実現のため、水素をエネルギー源とする固体高分子形燃料電池(以下、燃料電池)が注目されている。さらなる高性能化と低コスト化が課題で、材料と工程の革新が望まれる一方、研究開発効率の向上が求められている。例えば高分子電解質膜の性能にブレークスルーがあったとき、その他すべての要素を最適化するため試行錯誤することになるが、性能を予測するモデルを使って各種パラメータの影響をシミュレーションすることによって、試作にかかる費用を削減できると考えられる。実際、エンジンの開発ではモデルベースデザインが成果をあげているので、燃料電池においても同様の設計技術が期待されている。

燃料電池の発電性能は、水素と酸素の物質移動・電極反応モデルに基づいて理論的に予測できる。ただし、燃料電池の中では、生成水が温度・湿度に応じて様々な相として移動し、その存在形態と分布の仕方が性能に影響を及ぼしている。水が適度に排出され、水素・酸素が速やかに供給されるほど発電性能は向上するが、これらの物質移動には燃料電池を構成する材料の物性と構造が影響を与えている。よって、得られる材料の物性に応じて最適な構造を設計するためには、燃料電池の構造と水の分布の関係を定量的に評価する技術が不可欠である。

本講演では、燃料電池の水に着目し、プロトンに対する感度が高い中性子を利用して構造解析した結果を紹介する。大型実験施設(J-PARC)にて、燃料電池触媒層に存在するアイオノマ(高分子電解質)とカーボンの界面における水の nm スケールでの偏析を中性子反射率で解析した[1]。また、触媒層中のカーボン粒子多孔体におけるアイオノマの nm スケールでの構造について小角中性子散乱法で定量化した[2]。そして、パルス中性子イメージングにより、燃料電池の金属製流路の中の水と氷を cm スケールで非破壊識別した[3]。対象とした界面・多孔体・流路は燃料電池において nm の分子スケールから cm の機械スケールで存在し、互いに連携して機能発現している。マルチスケールで様々な種類の測定が可能な中性子を用いることにより、一気通貫で解析できた。

中性子反射率法や小角中性子散乱法で得られた構造は、分子動力学などによる計算で検証できるが、十分なサイズの計算には多大なコストがかかる。また、水の流れは格子ボルツマン法などによる流体力学の計算で表現されるが、パルス中性子イメージングで識別した水と氷のように相変化を伴う場合は計算が難しい。基礎物理の分野では当たり前となっている実験と計算の連携に対し、対象の性能向上が目標となる産業応用では、実用材料を試作評価する人材との連携が求められる。

[1] K. Ito, *et al.*, *Langmuir* **36**, 12830 (2020).

[2] M. Harada, *et al.*, *ACS Omega* **6**, 15257 (2021).

[3] Y. Higuchi, *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **23**, 1062 (2021).

## レアメタルフリー高性能二次電池の開発

東京理科大学

多々良 涼一, 駒場 慎一

リチウムイオン電池は現用二次電池の中で最高のエネルギー密度を有するため我々の身の回りの様々なデバイスに使用されているが、リチウムやコバルト、銅などのレアメタルや高価な金属が必要である。レアメタルや毒性元素を必要としない次世代電池として、リチウムを同族元素で置き換えたナトリウムイオン電池、カリウムイオン電池の研究が 2010 年代から活発化している(図 1) [1]-[9]。本講演ではナトリウムイオン電池・カリウムイオン電池のメリット・デメリットと最近の研究開発事例について紹介する。本講演で紹介する電極材料の機能発現メカニズムの解明には、放射光、中性子、ミュオン実験等を行える施設や大型計算機の利用が求められ[10]-[17]、今後これらの更なる連携利用が期待される。

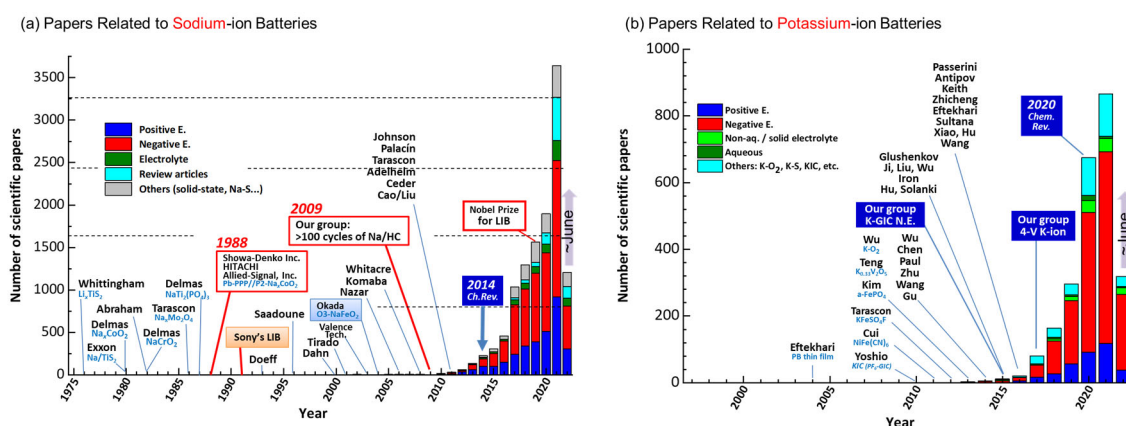


図 1 (a)ナトリウムイオン電池および(b)カリウムイオン電池の発表論文数の推移

### References

- [1] N. Yabuuchi, S. Komaba et al., *Chem. Rev.*, **114**, 11636 (2014).
- [2] K. Kubota, S. Komaba et al, *MRS Bull.*, **39**, 416 (2014).
- [3] K. Kubota, S. Komaba et al, *Chem. Rec.*, **18**, 459 (2018).
- [4] K. Kubota, S. Komaba et al, *Adv. Energy Mater.*, **8**, 1703415 (2018).
- [5] T. Hosaka, S. Komaba et al., *Chem. Rec.*, **19**, 735 (2019).
- [6] S. Komaba, *Electrochemistry*, **87**, 312 (2019).
- [7] T. Hosaka, S. Komaba et al., *Chem. Rev.*, **120**, 6358 (2020).
- [8] S. Komaba, *Chem. Lett.*, **49**, 1507 (2020).
- [9] E. J. Kim, S. Komaba et al., *Chemical Science*, **13**, 6121 (2022).
- [10] N. Yabuuchi, S. Komaba et al., *Nature Mater.*, **11**, 512 (2012).
- [11] K. Kubota, M. Nakayama, S. Komaba et al., *J. Phys. Chem. C*, **119**, 166 (2015).
- [12] H. Onuma, S. Komaba et al., *ACS Energy Lett.*, **5**, 2849 (2020).
- [13] A. Kamiyama, S. Komaba et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **60**, 5114 (2021).
- [14] Y. Youn, S. Komaba, Y. Tateyama et al., *Npj Comput. Mater.*, **7**, 48 (2021).
- [15] R. Tatara, S. Komaba et al., *ChemElectroChem*, **8**, 4345 (2021).
- [16] M. Hamada, S. Komaba et al., *ACS Energy Lett.*, **7**, 2244 (2022).
- [17] K. Ohishi, S. Komaba, J. Sugiyama et al., *ACS Phys. Chem. Au*, **2**, 98 (2022).

## 放射光を用いた二次電池内部におけるイオン分布現象の可視化

立命館大学生命科学部  
折笠 有基

二次電池においてはイオンを正極-負極間で行き来させる反応を如何に速く、数多く進行させるかが実用性能上のキーポイントである。実用的な二次電池の性能に深い因果関係を有するのが電極内で発生する反応分布であり、原理的には電極厚み方向での活物質の反応不均一と電解液の濃度分布が発生すると考えられる。電気化学測定によって得られる電位と電流の情報は電極全体の情報を反映しているものであり、場所ごとの反応がどのようになっているかの情報は与えない。反応分布が発生した場合は、特定部位の優先的な反応により、電極利用率や安全性の低下が懸念される。反応分布の発生状況を把握し、この結果を二次電池の設計へ反映させることは、実用上重要である[1]。

本講演では、放射光 X 線を用いた二次電池内部の可視化技術について紹介する。二次電池の充放電反応中では、電極の酸化還元反応が非平衡状態で進行するために、性能に関連するパラメータを合わせて理解する必要がある。サイズが大きい X 線と、二次元の位置分解能を有する検出器を用いることで、電極の厚み方向にて場所ごとの X 線吸収スペクトルを解析することができる[2]。合剤電極断面方向の反応分布は電極空孔率が低下するにつれ、顕著に発生しており、セパレータに近い領域が優先的に反応することが示された。空孔率によって合剤電極内のイオン伝導度と電子伝導度のバランスが大きく変化し、リチウムイオンと電子のポテンシャル差が、電極深さ方向で大きく変化したため、合剤電極内で反応分布が形成し、結果として、放電容量の空孔依存性に寄与していると見なせる。

全固体二次電池に用いられる固体電解質では輸率がほぼ 1 であるため、原理的に塩濃度分布は発生しない。しかしながら、全固体二次電池動作中における、イオン動的挙動の観察例は、ほとんど報告されていない。これは一般的なキャリアーイオンであるリチウムイオンが軽元素であり、直接的な観測が難しいことに起因している。そこで、モデルケースとして、銀イオン伝導体を利用した全固体二次電池モデルセルを作製し、高い透過率、空間分解能、時間分解能を有するシンクロトロン X 線による X 線透過イメージング法を用いることで、全固体二次電池充放電中の固体電解質および電極中の銀イオン濃度の動的分布を観察した[3]。全固体電池では、電解質中の濃度変化が発生しない利点がある一方で、電極中の反応分布は高エネルギー密度の電極実用化へ向けた課題となることが示唆された。

二次電池の反応機構は複雑であり、マルチスケールな反応の結果として、実用的な充放電反応が実現する。性能向上には、放射光 X 線をベースとした実験的な解析に加えて、得られた構造情報を用いたシミュレーションとの連携が今後の展開として期待される。

[1] Y. Orikasa *et al.*, Chem. Phys. Rev. **3**, 011305 (2022).

[2] Y. Orikasa *et al.*, Sci. Rep. **6**, 26382 (2016).

[3] K. Kandori *et al.*, Electrochemistry **87**, 182 (2019).