

# 研究報告書

## 「(研究課題名)」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成24年9月～平成28年3月

研究者: 中山 将伸

### 1. 研究のねらい

電気自動車の画期的性能向上と普及は、化石エネルギー使用量の抜本的低減の観点で長年待ち望まれてきた。またそれを実現する上で、エネルギー密度と充電・出力特性において、大型リチウムイオン電池が原理的に最有力とみなされている。このような自動車用途の電池では、従前のモバイル機器用途に比べて格段の高出力特性が求められている。電池の出力を決定する要因は、電極セラミックス材料のリチウムイオン吸蔵放出速度であり、界面を介したイオン輸送を最適化する材料設計が必要である。そこで本研究では、高速なリチウムイオン吸蔵放出反応で注目される「二相共存系」のリチウムイオン電池電極反応に着目し、第一原理計算と電気化学測定を基軸に界面反応機構を解明する。具体的には、(1)粒子レベル(マイクロメートル)で観測される現象と、(2)格子スケール(ナノメートル)の界面化学ポテンシャル変化というスケールギャップを結び付けなければならない。本研究では、量子力学に基づく第一原理計算をマルチスケール化する計算的手法を基軸に「ナノ界面相」の界面化学ポテンシャル変化を明らかにし、更に電気化学測定(実験的手法)からマルチスケール計算で得られた知見の検証と、二相共存反応のカギとなる「ナノ界面相」の移動エネルギーを定量化することで、反応動力学解明へと結び付けることを目指した。これにより、基礎的な観点ではセラミックスとセラミックスで構成される相界面におけるイオン・電子の物質移動現象について体系的な反応動力学確立に結びつくと考えられる。応用的な観点では高出力型の蓄電池材料設計やソリッドステート・イオニクス素子設計に結び付くと考えられる。

### 2. 研究成果

#### (1)概要

「エネルギー高効率利用」のために、固体内イオン拡散を極限まで高める構造制御が求められている。本研究の成果により、従来の均一反応(固溶体反応)を利用した酸化物材料系においては、リチウムイオンの移動エネルギーが  $0.25\sim 0.30\text{eV}$  が下限であると考えられているが、不均一反応によって生成する二相共存界面を利用すれば、移動エネルギーが  $0.15\text{eV}$  まで低下させることが可能であり、従来の最高値に対して 50～100 倍近い極めて高い固体内リチウムイオン拡散を実現することが計算結果からも確認された。

「本さがけ研究」では、このような界面イオン移動機構を原子・格子スケールからマクロス

ケールまで網羅的に理解することで、人為的界面制御に基づく新たな高速充放電可能な材料デザインに繋げることを目指した。そこで、マルチスケール計算に基づき二相共存界面における静的なリチウム空孔分布と、その動的な移動機構の可視化・定量化を、第一原理計算、メトロポリス・モンテカルロ法、キネティック・モンテカルロ法の融合的シミュレーターを開発することによって実施した。あわせて、主に過渡過程解析に基づく新たな電気化学計測法を適用することで、実験的評価によってシミュレーターの結果との対応関係を確認した。

以上のようにして開発したシミュレーターにより、二相共存界面でのイオン拡散能評価が可能となり、優れたイオン拡散能を実現する新たな材料の予測設計が可能であると考えた。しかし、作成したシミュレーターでは第一原理計算によるデータサンプリングに多大な時間を要するため、大量の候補材料の中から材料を抽出するような用途には適さないという課題が残った。そこで、追加課題として逆問題を解決する遺伝的アルゴリズムのような方法論をシミュレーターに組み合わせ、イオン拡散能を最適化する構造パラメーターの抽出などの方法論を検討した。その結果、現状では多くの制限があるものの、対象とする結晶構造が潜在的に持ちうる最大拡散能の評価と組成選択の指針を抽出することが可能であることを示すことができた。このような方法論により、従来は解析目的が主であった計算材料設計から材料探索型の計算に結びつける展望を得るに至った。

## (2) 詳細

本研究では相界面を積極的に固体内に構成することで、従来の均一な体積空間におけるイオン拡散とは大きく異なる高いイオン拡散能を実現することが可能であることを示した。従来酸化物材料におけるリチウムイオンの体積拡散能については、5000件程度の結晶構造データベースに対して網羅的シミュレーションと実測値を比較することから、リチウムイオンの移動エネ

ルギーが 0.25eV が下限となることが経験的に示唆された。そのような高い体積拡散を実現する酸化物を対象に、相境界におけるイオン拡散能を高精度第一原理計算により検証したところ、更に 50~100 倍程度高いイオン拡散能が実現することを明らかにした。(図1)

このような現象に対して、界面におけるイオン拡散能の向上を第一原理計算と実験的には電気化学計測を組み合わせ検証した。この結

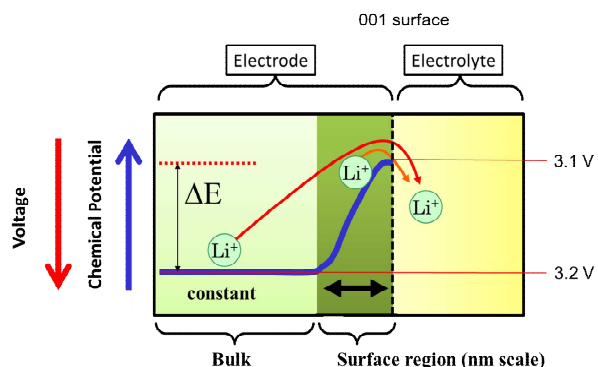


図1 本研究で明らかにした電極粒子界面におけるリチウムイオンの表面化学ポテンシャル勾配の様子

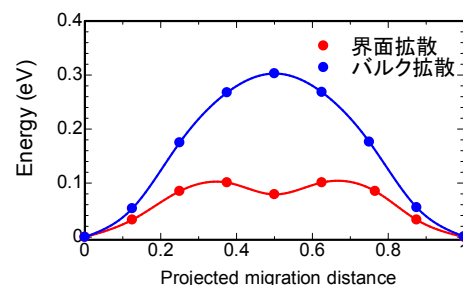


図2 第一原理計算による界面とバルクにおけるリチウムイオン移動エネルギーの比較

果、蓄電池材料系においては界面等で発生する歪みの影響は大きくなく、界面近傍でのリチウムイオンの局所的な化学ポテンシャルの勾配に依存していることが示唆された。特に二相共存界面ではクーロン相互作用のような長距離力が界面でのリチウムイオンの局所的な化学ポテンシャルの勾配に影響していることが示唆された。(図2)

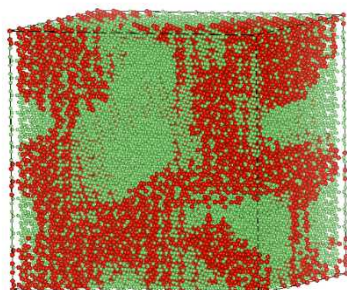


図3 モンテカルロ法で明らかにしたリチウム（赤）空孔（緑）の相分離

二相共存界面は従来の二次元的イメージではなく、ナノメートルスケールの厚みを持った界面相が存在すると仮定して、その静的構造を計算と実験により検証した。図3に示すものは第一原理計算とメトロポリス・モンテカルロ法を組み合わせたマルチスケール計算により二相共存界面を可視化したものである。図よりリチウムと空孔の濃度分布による相分離界面近傍には、リチウムと空孔が混在するナノメートル厚みを持った空間が存在することが確認された。更に、電気化学的に計測した反応エントロピーとマルチスケール計算によって求められたエントロピーは定

量的に一致したことから、界面近傍で発生したリチウムと空孔の混在している領域の寄与が、マクロな熱力学では予想し得ない反応エントロピーの変動に結びつくものと帰結された。

さらにマルチスケール計算を発展させ、第一原理計算とキネティック・モンテカルロ法を組みあわせることで、動的な相面の様子を可視化することを試みた。系の組成によっては、時間とともに相界面が崩壊することで二相共存状態から固溶相に移行し、再び相界面を形成するようなスピノーダル現象のようなイオンの移動現象を確認した。このような系では、高速な相界面の移動が可能になると考えられ、これまで明瞭ではなかった界面反応モデルの新たな知見を得ることができた。しかしながら、界面における動的挙動は組成・結晶構造等で複雑に変化するため、逐一シミュレーションが必要という課題が残った。また、実験的にも過渡過程解析に基づく電気化学計測法を適用し、計算結果との整合性を検証することを目指した。ラプラス変換により得られたインピーダンススペクトルを図4に示す。一般的には観測されない二相共存反応による核生成インダクティブ・ループがスペクトル上で明瞭に観測された。このスペクトルに対して等価回路モデルを作成し、抵抗分離を行ったところ、核生成・成長に由来する抵抗が、充電・放電で非対称であると同時に、非オーム則に従う変化を示すことを確認した。これにより二相共存界面の生成のエネルギー障壁を確認し、通常の電荷移動過程による抵抗よりも十分小さくなることを確認した。この結果は、相界面の発生が反応速度論上大きな障害にならないことを示唆している。しかしながら現状では、実験データ量の蓄積が不十分であることから半定量的な評価しか行えないが、今後データを蓄積していくことで現象論的アプローチによる反応解析が可能になると考えている。

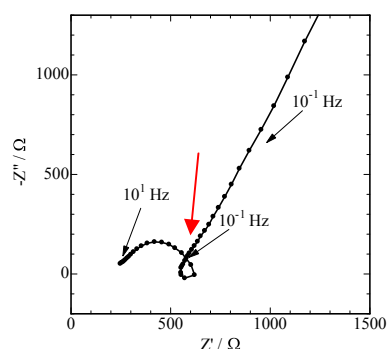


図4 過渡過程解析の結果をインピーダンススペクトルとして表示。矢印はインダクティブ・ループ

ンが必要という課題が残った。また、実験的にも過渡過程解析に基づく電気化学計測法を適用し、計算結果との整合性を検証することを目指した。ラプラス変換により得られたインピーダンススペクトルを図4に示す。一般的には観測されない二相共存反応による核生成インダクティブ・ループがスペクトル上で明瞭に観測された。このスペクトルに対して等価回路モデルを作成し、抵抗分離を行ったところ、核生成・成長に由来する抵抗が、充電・放電で非対称であると同時に、非オーム則に従う変化を示すことを確認した。これにより二相共存界面の生成のエネルギー障壁を確認し、通常の電荷移動過程による抵抗よりも十分小さくなることを確認した。この結果は、相界面の発生が反応速度論上大きな障害にならないことを示唆している。しかしながら現状では、実験データ量の蓄積が不十分であることから半定量的な評価しか行えないが、今後データを蓄積していくことで現象論的アプローチによる反応解析が可能になると考えている。

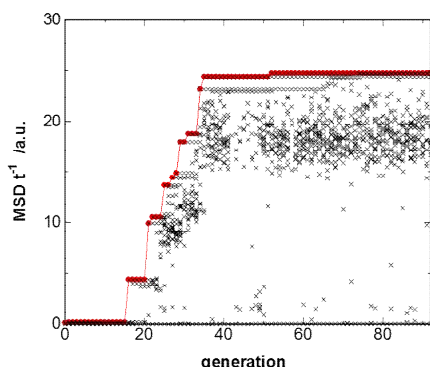


図5 遺伝的アルゴリズムにより最大イオン輸送能を示す材料を探索する様子。

前述に述べたように、本研究ではシミュレーターの開発によって界面でのイオン拡散現象を可視化・定量化することが可能になったが、その知見から普遍的に成立するような一般的なモデルを考えることは困難であり、シミュレーターを用いて個別の組成・結晶構造・環境(温度など)に対して評価しなければならない。しかしながら、シミュレーターによる個別の評価には、特に第一原理計算による粒

子間相互作用パラメーターの決定に多大な時間を要することから網羅的に材料を探索することは非現実的である。そこで追加課題として、最適化

問題で広範に用いられている遺伝的アルゴリズムにより最適パラメーターの決定を行った。図5は最適化の過程を示しているものであるが、乱数ベースの決定法に比べてきわめて高速にパラメーター設定が可能になることが分かった。このことは、適切な時間内にシミュレーションが先行して最も高い性能を実現する材料を発見するプロセスを部分的に確立したことになり、今後の蓄電池材料探索におおきな役割を果たすことが期待できる結果といえる。しかしながら、熱力学的安定性との同時評価が難しいことや、得られた力場パラメーターを更に元素情報まで変換する方法論を構築する方法論までは確立しておらず今後の課題である。

### 3. 今後の展開

本手法で示した過渡過程解析に基づく電気化学測定は、現在広範に用いられている AC インピーダンス法の弱点である、充電・放電時の抵抗区別やインピーダンスの電流密度依存性の測定が可能である。自動車車載用電池で想定される高出力充放電下における抵抗の直接測定が可能になることから、今後の波及効果も期待される。一層のデータ蓄積に加えて、産業界でも簡単に使えるように一般的な等価回路モデルの設定などについても検討したい。

### 4. 評価

#### (1) 自己評価

(研究者)

- 本さがけ研究を総括すると、当初の研究課題として設定した二相共存界面反応でのイオン輸送メカニズム解明については、過渡過程解析におけるデータ蓄積量の課題を除いて一部前倒ししながら効率的に実行できた。得られた結果からは、組成・結晶構造・環境において複雑に変化する界面現象を計算機上で可視化することが出た。更に追加課題により、従来解析に用いられてきた計算機シミュレーションを実験に先行させてベスト材料を予測するツールとして利用する道筋を示すことができた。研究は従来設備を有効活用しながら、低予算で実行できたと考えている。特に購入した計算機については、最適化アルゴリズム検証のため、ス



パソコン利用等では困難な長時間連続運転と階層的なジョブの自動コントロールが可能となり仮説検証に役立てることができた。

今後の社会への波及効果として界面でのイオン輸送現象を扱うシミュレーターを構築できたことから、既存材料の改良のヒントとなる情報を提供することができると考えられる。また、これまで二相共存反応の速度論を評価することができる一般的な電気化学計測法が存在しなかったが、過渡過程解析の手法が有用であることを示すことができた。更には、将来的な自動車電源の評価に欠かせない高出力動作下での蓄電池内部抵抗分離を直接的に可能にする技術としても注目できると評価される。

(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

(研究総括)

本さがけ研究は、計算科学の手法で、リチウムイオン電池の新しい電極材料(セラミックス)の提案、実現を目指す挑戦的な課題です。当初は計算手法の開発に注力されましたが、イオン輸送を含むマルチスケールシミュレーション技法を確立し、計算結果が蓄積されるとともに、イオン拡散の可視化など多くの成果が得られました。「二相共存系」から現実の材料系を実現し、特性を検証することで、エネルギー高効率利用に資するという当領域目標につながることを期待します。さらに、新しい計算手法の探索のため、「逆問題」の確立という新たな課題へ挑戦する姿勢も非常に高く評価します。

本手法に対しては産業界からの期待も高く、遺伝的アルゴリズムやビックデータを用いた物質設計や性能予測への展開が期待されます。持ち味を生かし、方向性をしっかりと持って引き続き研究に邁進されることを期待します。

## 5. 主な研究成果リスト

### (1) 論文(原著論文)発表

1. N. Yabuuchi, M. Takeuchi, M. Nakayama, H. Shiiba, M. Ogawa, K. Nakayama, T. Ohta, D. Endo, T. Ozaki, T. Inamasu, K. Sato, S. Komaba, *Proc. Nat. Acad. Sci.*, 2015, 112, 7650-7655.
2. M. Nakayama, M. Kimura, R. Jalem, T. Kasuga, "Efficient automatic screening for Li ion conductive inorganic oxides with bond valence pathway models and percolation algorithm", *Jpn. J. Appl. Phys.* 2015, in press.
3. M. Nakayama, H. Taki, T. Nakamura, S. Tokuda, R. Jalem, T. Kasuga, "Combined Computational and Experimental Study of Li Exchange Reaction at the Surface of Spinel LiMn2O4 as a Rechargeable Li-ion Battery Cathode", *J. Phys. Chem. C*, 2014, 118, 27245-27251
4. R. Jalem, M. Nakayama, T. Kasuga, "An Efficient Rule-Based Screening Approach for Discovering Fast Lithium Ion Conductors Using Density Functional Theory and Artificial Neural Networks", *J. Mater. Chem. A*, 2014, 2, 720-734

5. M. Nakayama, R. Jalem, T. Kasuga, "Electronic Structure of Spinel-type  $\text{LiNi}_{1/2}\text{Ge}_{3/2}\text{O}_4$  and  $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}\text{O}_4$  as Positive Electrodes for Rechargeable Li Ion Batteries Studied by First-Principles Density Functional Theory", *Solid State Ionics*. 2013, 262, 74-76

(2)特許出願

研究期間累積件数:0件

(3)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

■ 基調・招待講演(国際学会:代理発表も含む)

1. "An Efficient DFT-Based Material Screening Method Assisted by Multivariate Modeling Techniques"  
Randy Jalem, Masanobu NAKAYAMA  
International Conference on Microelectronics and Plasma Technology 2014, Gunsan Saemangeum Convention Center (GSCO), Gunsan, Republic of Korea (基調)
2. "Efficient Computational Exploration of Li Ion Conductors with Informatics "  
Masanobu NAKAYAMA, Randy Jalem  
The Eighth International Conference on the Science and Technology for Advanced Ceramics (STAC8), June. 2014, 横浜 (招待)
3. "Efficient Search of Fast Lithium Ionic Conductors Through Ab Initio-based Computational Methods and Material Informatics"  
Masanobu NAKAYAMA, Randy Jalem  
13th International Ceramics Congress, CIMTEC 2014 - 13th International Conference on Modern Materials and Technologies, Montecatini Terme, Tuscany, Italy, June 2014 (招待)
4. "Efficient exploration of Li ion conductors by ab initio density functional theory with informatics"  
Masanobu NAKAYAMA, Randy Jalem  
The 10th Japan-France Joint Seminar on Battery, 箱根, Sept. 2014 (招待)
5. "Efficient Exploration of Fast Li Ion Conductors by using DFT with Informatics"  
Masanobu NAKAYAMA, Randy Jalem  
the International Conference on Electronic Materials and Nanotechnology for Green Environment 2014 (ENGE), Jeju, South-Korea, 2014 (招待)

■ 基調・招待講演(国内学会)

1. “電気化学測定と第一原理計算によるリチウムイオン電池正極材料表面での電荷移動反応解析”  
中山将伸、中村友昭  
表面技術協会関東支部第84回講演会、芝浦工業大学、東京(2012)(招待)
2. “第一原理計算と電気化学測定によるLiイオン電池電極表面の素過程解析”  
中山将伸  
第23回格子欠陥フォーラム「電池材料中の格子欠陥」、2013年9月、淡路島(招待)
3. “第一原理計算と電気化学測定によるリチウムイオン電池正極材料の充放電反応解析”  
中山将伸  
第23回日本MRS年次大会, 2013年12月, 横浜(招待)
4. “第一原理計算と回帰分析によるリチウムイオン導電性酸化物材料の探索”  
中山将伸、ランディ・ハレム  
日本金属学会秋期講演大会, 2014年9月, 名古屋(基調)
5. “材料シミュレーションによる蓄電池の機能解析と材料探索”  
中山将伸  
光機能材料研究会 第55回講演会 2015年8月28日、東京大学(招待)

■ 受賞

- |      |                        |
|------|------------------------|
| 2013 | 永井科学技術財団学術賞            |
| 2014 | 科学技術分野の文部科学大臣表彰 若手科学者賞 |
| 2014 | 名古屋工業大学 特別褒章           |

■ 著作物

- 1) 中山将伸、Randy Jalem、木村真夕実、春日敏弘、“材料シミュレーションによる蓄電池材料の探索”, 表面科学, 2015年 in press
- 2) 中山将伸、信原邦啓、ランディ ハレム、春日敏弘、“リチウムイオン電池セラミックス材料のマテリアルズ・インフォマティクス”, セラミックス, 2015, 50, 546-551
- 3) 中山将伸、Randy Jalem、春日敏宏、“計算科学からみたナトリウムイオン電池”, 電気化学, 83, 176-181 (2015)
- 4) 中山将伸、春日敏宏、“リチウムイオン電池材料オリビン型リン酸塩化合物  $\text{LiMPO}_4$  の第一原理計算による特性評価”(Materials Properties on Olivine-type  $\text{LiMPO}_4$  as Li Ion Battery Using First-principles Density Functional Theory)、Phosphorus Letter, 81, (2014)
- 5) 春日敏宏、前田浩孝、中山将伸、“リン酸塩を利用したプロトン伝導性材料”、Phosphorus Letter, 77, 6 (2013)

## 6.. その他関連の情報

(1)新たに構築した研究ネットワーク:相手先名称、概要が非公開の場合には「非公開」と記載

相手先分類	相手先名称	形態	概要
CREST(相界面)	高柳 邦夫先生	情報交換	LiMn2O4 電極における界面反応に関する情報交換
さががけ(相界面)	松井 雅樹先生	情報交換	第一原理計算法に関する情報交換
大学研究者	藪内 直明先生	共同研究	開発した第一原理計算法を用いて先端電池の共同研究を行った。
民間企業	化学メーカー	技術提供	詳細非公開(電気化学測定手法の技術提供)
民間企業	化学メーカー	技術提供	非公開(計算手法の技術提供)
民間企業	機械メーカー	技術適用	非公開(計算による材料研究)

(2)研究会・領域会議での助言・指導による研究課題の進め方、方向修正等について(公開)

アドバイザーの先生方からは研究初期の段階で出口を見据えるための基礎研究の推進という強い方向付けを頂くことができた。最初の2年間はアイデアを形にするのに苦しんだが、3年半の間、状況に伴って先を見通すために知恵を振り絞る環境を作っていただいたことに感謝しています。

(3)さががけ期間を通じて研究手法、実用化への考え方、取組み方で学んだこと(公開)

研究の進展に伴い変化する状況で、必ずしも計画にこだわらない出口への見通し戦略を考える貴重な経験を頂いた。また、分野融合的なメンバーが集まるなか、短い時間で効率的に研究内容を伝える機会も頂いた。