

計算科学技術支援による蓄電池機構解明と材料設計

Computer-aided mechanism elucidation and material design for next-generation batteries

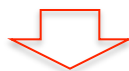
館山佳尚	エネルギー・環境材料研究拠点	界面計算科学グループ	グループリーダー
袖山慶太郎	情報統合型物質・材料研究拠点	モデリンググループ	主任研究員



スーパーコンピュータ「京」 + 材料インフォマティクス



蓄電池内の電子・原子・分子挙動の「見える化」



新機構の解明・発見

電気自動車



日産 LEAF(1G)

日産自動車提供

エネルギー:24,000Wh
総電圧:360V
走行距離:228km

充電時間:AC200V 8h
急速充電有

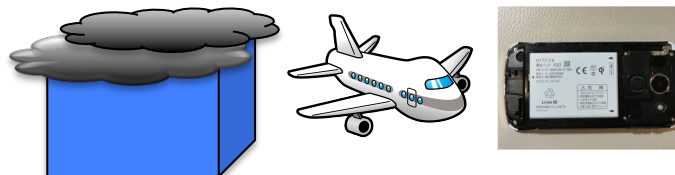


バッテリーセル バッテリーパック
ラミネート構造セル (モジュール48個)

- スマホは 3.7V, 6.7Wh
- プリウスHVは500km

スマホの数千倍の
エネルギー必要
充電速度も重要問題
安全性はさらに重要

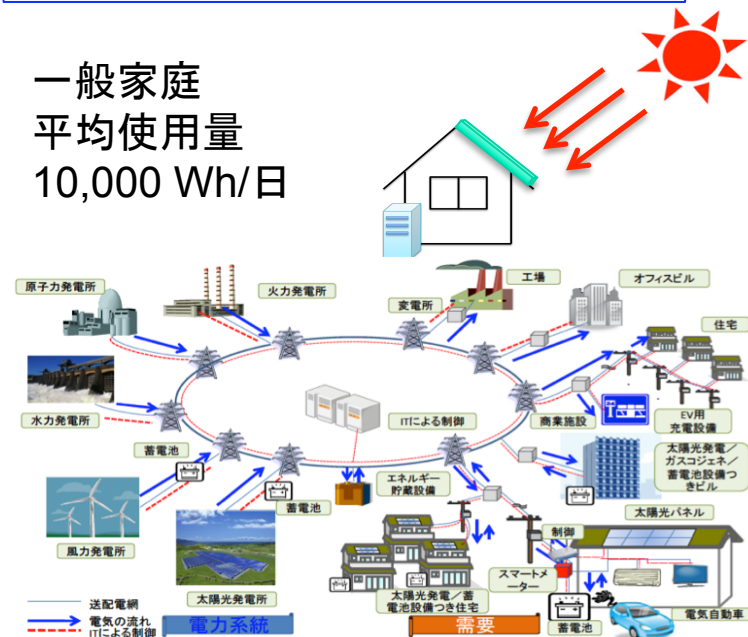
重要課題:
電解液分解→発熱→熱暴走・発火
燃えカス



電解液・界面被膜が課題

家庭内蓄電・スマートグリッド

一般家庭
平均使用量
10,000 Wh/日



2013年経済産業省資料から

安全性や長寿命化
低コスト

蓄電池材料のブレークスルー

のために基礎的な“理論計算科学者”が貢献できること。

- ・電子・原子スケールの描像を詳しく見せること。

酸化還元・電子移動・イオン移動。

- ・複雑な構造・反応を解きほぐすこと。適切なモデル化。

界面被膜(SEI膜など)、脱溶媒和、イオン拡散機構。

- ・高精度であること・定量性をもつこと。

予言性。実験データの少ない問題への挑戦。

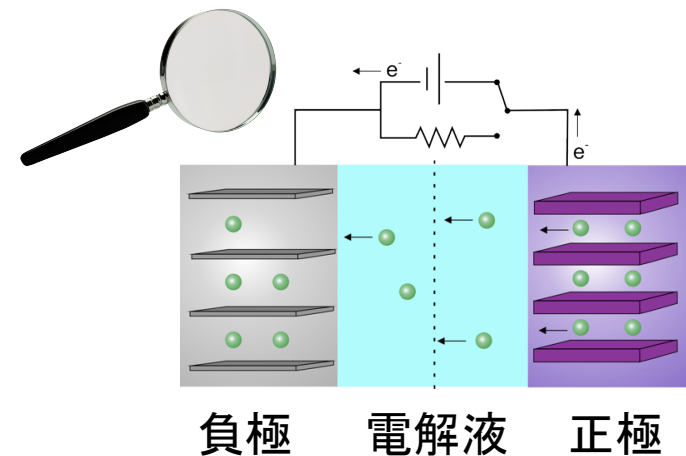
- ・指導原理・基礎学理をつくること。

単なる“計算屋”とは違うので。

- ・世界で一番最初を目指すこと。

革新をもたらすには“一番”が必要。特許・論文的にも。

- ・あわよくば新材料を発見すること。



+NIMS館山チームの先進的計算技術
(界面計算科学G+蓄電池材料G)
・「京」コンピュータと機械学習

+蓄電池界面に関する微視的機構解明
・SEI膜、 Li^+ 空乏層

+濃厚電解液の微視的機構解明と材料開発貢献
・酸化還元耐性、 Li^+ 伝導度
・水系濃厚電解液

GL

副GL

GREEN
界面計算
科学G



cMI²
蓄電池
材料G



名工大
中山先生

界面計算科学G & 蓄電池材料G NIMS組

検索

NIMS プレスリリース 館山

→日本語解説文

検索

NIMS 館山

→館山チームの研究活動・内容



DFT(第一原理)計算技術・「京」コンピュータ

汎用第一原理計算プログラムでは扱いにくい問題への挑戦
そのための計算手法・プログラム開発

#従来型DFT計算(主に静的)

#DFT-MD(第一原理分子動力学) サンプリング → 統計力学

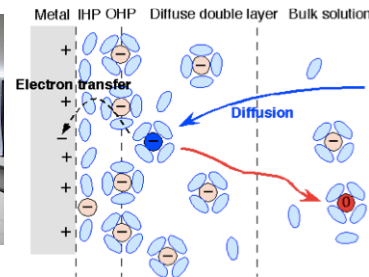
#DFT 酸化還元 電位計算手法開発 (DFT x Marcus理論)

#DFT 化学反応自由エネルギー 計算 (Blue-Moon法)

#DFT 固液界面 反応サンプリング



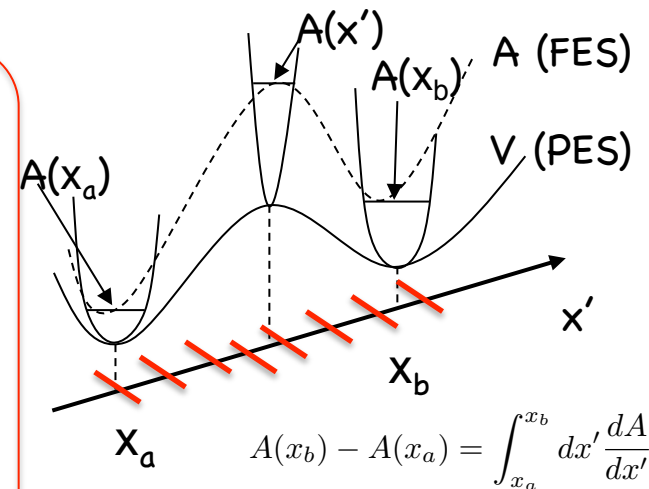
R. A. Marcus教授
ノーベル化学賞



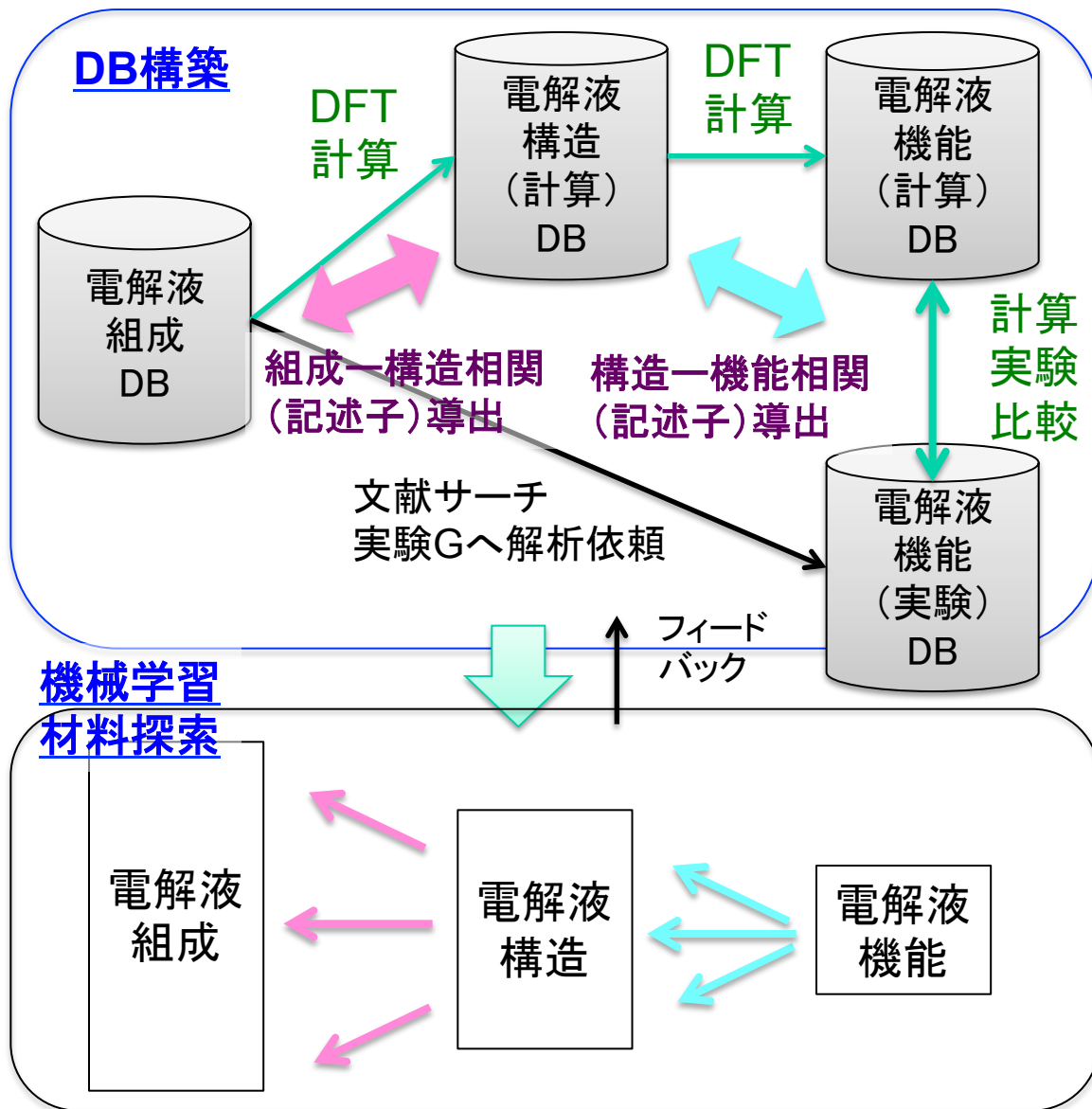
電池・触媒
理論研究に必須

#熱力学積分一般に対する
DFTサンプリング・自由エネルギー計算プログラムを開発
→ stat-CPMD → 「京」コンピュータの高効率利用

プログラム	浮動小数点演算効率 MFLOPS/PEAK(%)	MIPS/ PEAK(%)	SIMD化 率 (%)
statCPMD (NIMS)	28.2 (1536 nodes)	27	73
合格ライン	20%	20%	60%

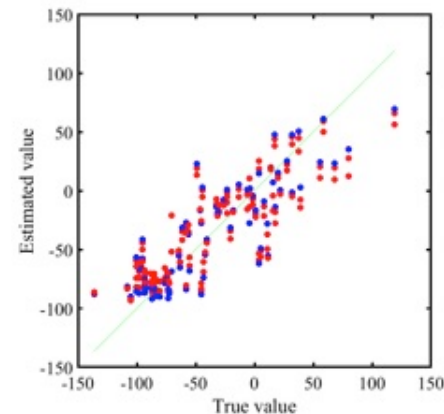


電解液系(無秩序系・不均一系)の機械学習探索



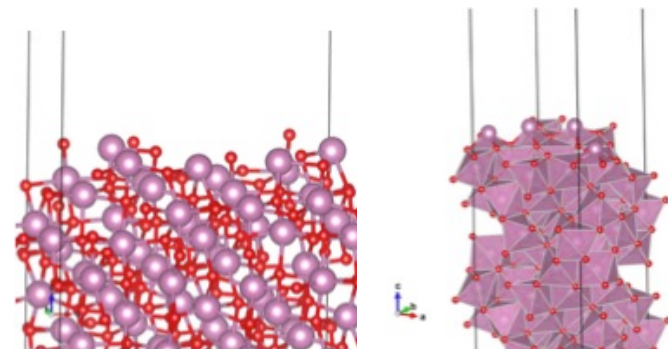
先端的機械学習法による 電解液機能予測

(東大・岡田研とのコラボ)



先端的表面・界面DB構築 → 記述子導出

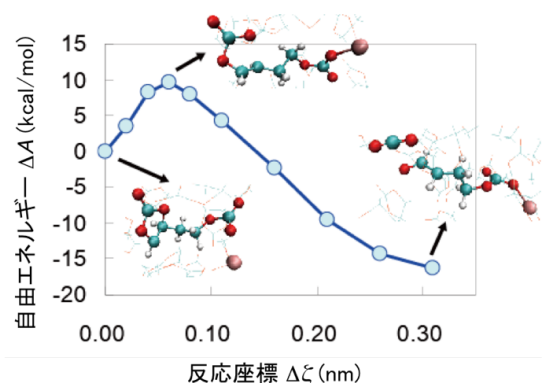
(フリッツ・ハーバー研とのコラボ)



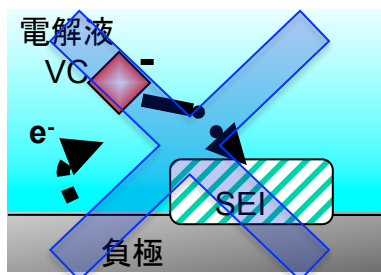
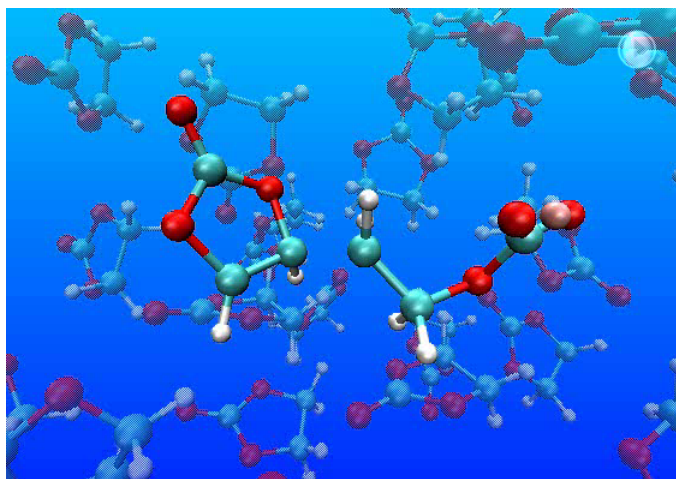
SEI膜：電解液還元分解における添加剤効果の“新機構”

7

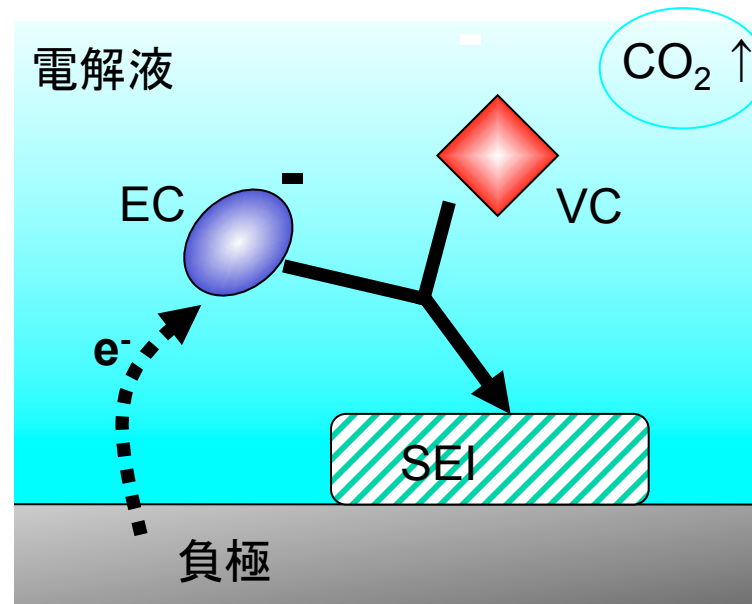
化学反応自由エネルギー計算
@「京」コンピュータ



ECアニオンラジカル + VC $\rightarrow$ CO₂ + 重合体



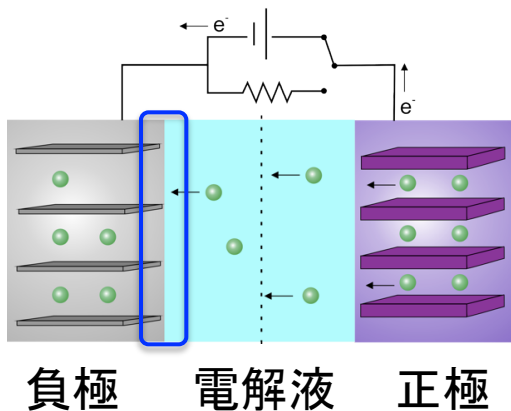
EC溶媒にVC添加剤を加えた時の従来型機構
(犠牲的還元)



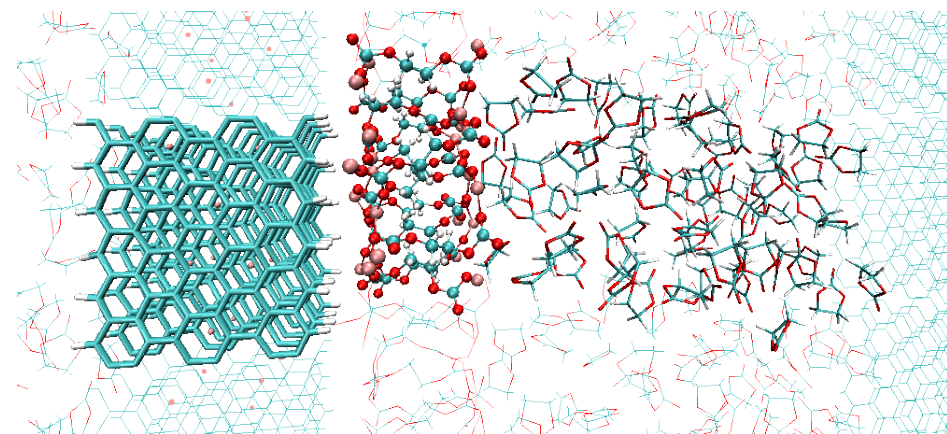
VCの役割はECアニオンラジカルを
不活性化することでCO₂を発生
 $\rightarrow$ VC添加剤に関する新機構提案

K. Ushirogata, K. Sodeyama, Y. Okuno, *YT, J. Am. Chem. Soc. **135**, 11967-11974 (2013).

SEI膜: SEI膜形成に関する“新機構”



DFT-MD@
「京」コンピュータ

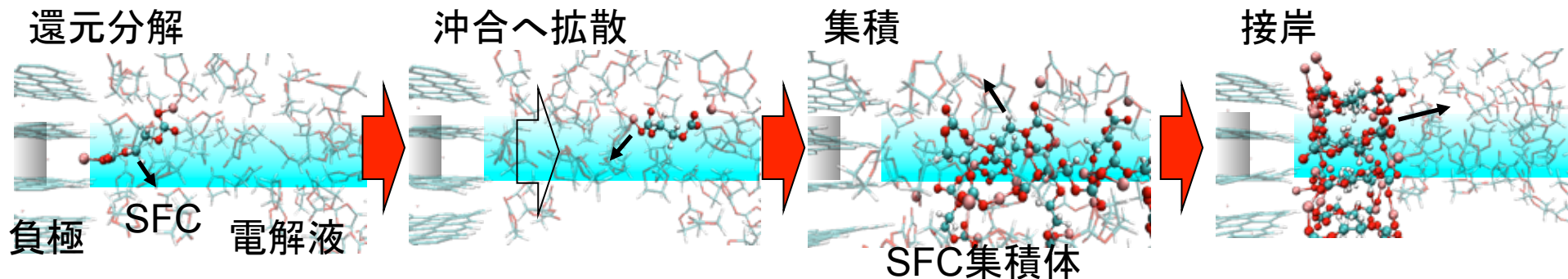


グラファイト負極・SEI膜モデル・電解液(エチレンカーボネート溶媒)界面のDFT-MDサンプリング。

初期充電時SEI膜形成→安全性と性能を左右。
従来は表面堆積機構がよく想定されていた。

(SFC=SEI Film Component)

Near-shore aggregation(沖合集積)機構 = 新機構



K. Ushirogata, K. Sodeyama, Z. Futera, *YT, Y. Okuno, J. Electrochem. Soc. **162**, A2670-2678 (2015).

Y. Okuno, K. Ushirogata, K. Sodeyama, *YT, Phys. Chem. Chem. Phys. **18**, 8643-8653 (2016).

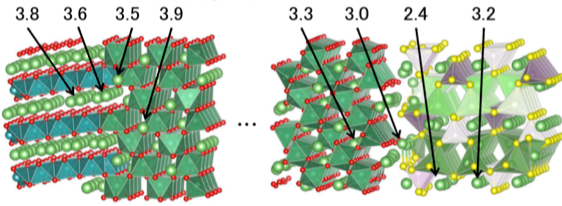
酸化物正極—硫化物電解質の界面抵抗起源の謎

界面の各サイトにおけるLi電位

LiCoO₂正極—
Li₃PS₄固体電解質

4.0 2.9 1.4 3.0

LiCoO₂正極—
LiNbO₃緩衝層—
Li₃PS₄固体電解質

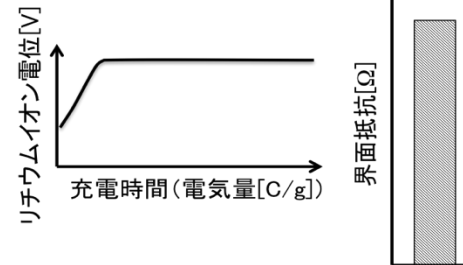
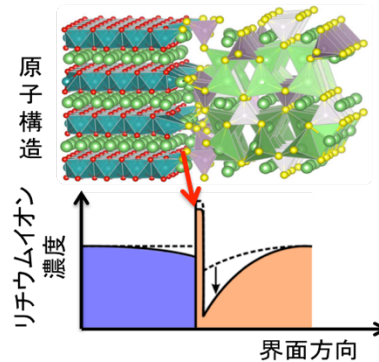


第一原理

固固界面サンプリング手法

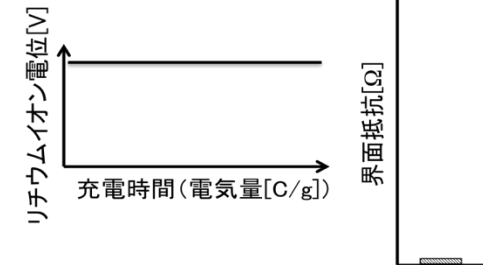
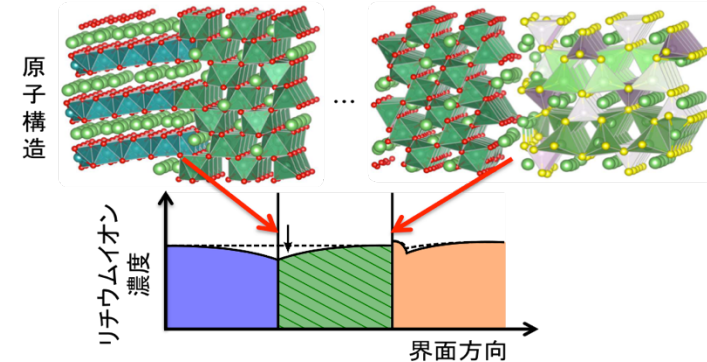
計算

(1) LiCoO₂正極—Li₃PS₄固体電解質界面



実験

(2) LiCoO₂正極—LiNbO₃緩衝層—Li₃PS₄固体電解質界面



酸化物正極—硫化物電解質の界面抵抗起源=充電時のLi⁺イオンの”空乏層”成長
緩衝層の役割=Li⁺空乏層の成長抑制

→ 欠乏層(空間電荷層をより正確に記述)機構の可能性の世界初の理論的実証

蓄電池の重要課題：

電解液が燃える。電解液構成がこの25年ほぼ変わってない。

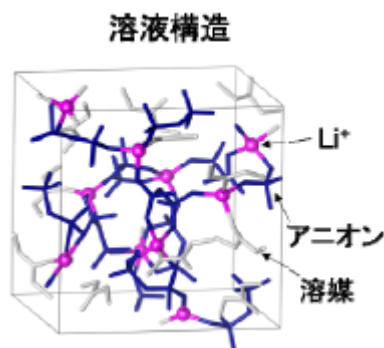
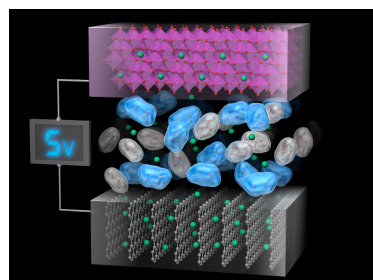
→ 高性能、高安全性、長寿命、低コストな蓄電池実現のための新規電解液の開発が必要不可欠！

©NTSB



4.6V級LIB用電解液の開発

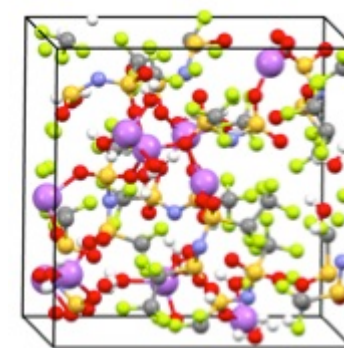
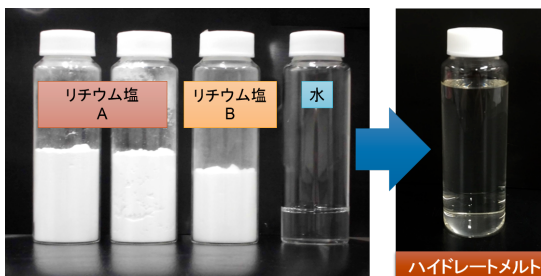
- ・超濃厚電解液が特殊な酸化還元耐性を持つことを確認。
 - ・「京」シミュレーション： Li^+ 周辺の特殊な溶媒和構造と溶媒状態が関与。
- 高電圧に耐えられる電解液。蓄電池のエネルギー密度の増加。



J. Wang, Y. Yamada, K. Sodeyama, YT, A. Yamada *et al.* **Nat. Commun.** 7, 12032 (2016)

水を用いた新規電解液の開発

- ・水を含んだ「ハイドレートメルト」と呼ばれるカテゴリーの電解液が有望であることを実証。
 - ・「京」シミュレーション：微視的溶媒和構造解明。
- 大気下の低コスト環境で製造可能
- 電位窓と溶媒和構造の関連性の理解進展



Y. Yamada, K. Sodeyama, YT, A. Yamada *et al.* **Nat. Energy** 1, 16129 (2016).

研究評価

「京」プロモーションビデオ採用
物質・エネルギー分野では唯一



「京」コンピュータの
産業基礎分野の
最初の主要成果

(館山・袖山監修、NHK-EP作成)

検索 理研 youtube リチウム

「京」を知る集いで一般向け講演
物質・エネルギー分野で初



検索 ポスト京 重点課題5

ポスト「京」プロジェクト重点課題⑤(2015-)
運営委員・産業連携WG責任者

ドイツ・イノベーション・アワード(2015)
応用研究の賞:理論計算分野で初



ドイツ・BASF本社
にて講演(2016)

主要国際会議での招待講演

IMLB2016 蓄電池 (理論からは3人のみ)
CPMD2016 理論計算科学
ISE2015 電気化学
ACS2014夏 化学



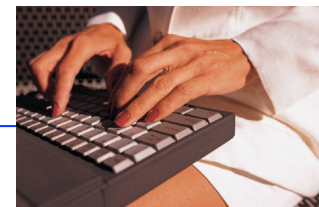
国内主要企業との共同研究

「京」成果について自民党本部での説明
物質・エネルギー分野で初

汎用の第一原理計算プログラムを使った大量の分子・固体計算による材料探索
→ 当グループのターゲット“外”。

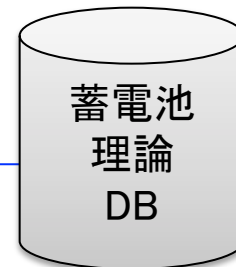
当グループは、
当グループが独自に持つ特殊な第一原理計算手法・技術をもって初めてわかるような、
基礎的にも応用的にも重要で、かつ解決が困難な研究テーマでの共同研究をターゲット。

DFT-MDサンプリング、酸化還元反応、電気化学反応、固液界面反応、
「京」コンピュータ高効率利用、不均一系のインフォマティクス



すでに複数の大学、大手企業との共同研究実施。

- ・出口に近い重要基礎テーマをターゲット→成果は大きなインパクト
- ・共同研究先の若手研究者への技術移転(皆、「京」コンピュータのメインユーザーに。)
- ・機構解明は順調に進み、特許出願につながった例も。
- ・蓄電池(と触媒)に関する「知」の集積



今後も「応用基礎研究」に関する共同研究を進めていきたい。

+NIMS館山チームの特徴的な計算技術 「京」コンピュータの高効率利用・新しい機械学習法

+ 電解液還元分解における添加剤効果の新機構
(2013 NIMSプレスリリース/JACS)

+ SEI膜形成の新機構”near-shore aggregation”
(2015 JES)

+ 全固体電池正極－電解質界面抵抗: Li^+ 欠乏層効果
(2014 NIMSプレスリリース/Chem. Mater.)

+ 濃厚電解液の還元耐性起源とイオン輸送機構
(2014 NIMSプレスリリース/JACS, JPCC)

+ 高電圧電池向け超濃厚電解液開発への貢献
(2016 NIMSプレスリリース/Nature Commun.)

+ 水を利用した濃厚電解液開発への貢献
(2016 NIMSプレスリリース/Nature Energy)

検索

NIMS プレスリリース 館山

→日本語解説文

検索

NIMS 館山

→館山チームの研究活動・内容

蓄電池反応機構・材料の
ブレークスルーの実現を目指し、
今後も出口を見据えた応用基礎・
理論計算研究に邁進します。

詳細はポスター53(&54)へ



謝辞:

東大・山田教授、山田助教
富士フイルム・奥野主任研究員、後瀉研究員
NIMS・高田副拠点長、春山ポスドク研究員
理研AICS・「京」コンピュータ
ポスト京・重点課題⑤