



# 蓄電池開発を加速する 電極反応シミュレーション —高度解析・シミュレーション融合技術の開発—

研究・開発機関 : 株式会社日産アーク  
 利用施設 : スペクトル計算: 自社設備、  
 MD 計算: スーパーコンピュータ「京」、FOCUSスパコン  
 計算規模 : 数~600並列  
 利用ソフトウェア: スペクトル計算: WIEN2k、MD計算: OpenMX

## Before

●蓄電池の高性能化のためには、電極材料の電気化学反応を直接捉えて、現象を理解することが大切です。特に正極材料に含まれる構成元素の役割や、電極界面に形成される被膜の性質は電池の容量、寿命に影響を与えます。しかしこれまでの実験技術では、原子レベルの反応解析や定量的な解析に限界がありました。

## After

○放射光を活用した高度な実験解析とシミュレーションの融合技術を開発し、正極材料に含まれる遷移金属原子や酸素原子周辺の電子の動き、構造変化を可視化し、電気化学反応を元素識別し定量的に解明することに成功しました。定量的な反応解析が可能になったことで、電池・電極材料の設計に大きく役立っています。

## 背景と目的

電気自動車に搭載されるリチウムイオン二次電池の開発には、電極材料や電解液、その界面における電子移動や化学反応の詳細を定量的に明らかにする必要があります。

例えば、蓄電池の容量を決める電極材料では、充放電に伴って出入りするリチウムイオンの電荷を補償するために材料中で電子移動が起こります。この電子移動が正極材料中のどの元素で起こっているのかを知ることで、高容量かつ高耐久正極材料を設計する指針を得ることができます。

現在、正極材料の開発は、図1に示されるLi過剰系正極材料 $\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{-LiMeO}_2$  (Me:遷移金属元素) といったより複雑な構造をもつ材料へと進んでおり、より高度な解析技術が必要となっています。

これに対応するため、SPring-8の高輝度放射光を活用したX線吸収分光法と、第一原理計算によるスペクトルシミュレーションを融合し、正極材料の構成元素を識別しながら、定量的に電荷移動量を評価することで、電池反応を解析する手法を開発しました。

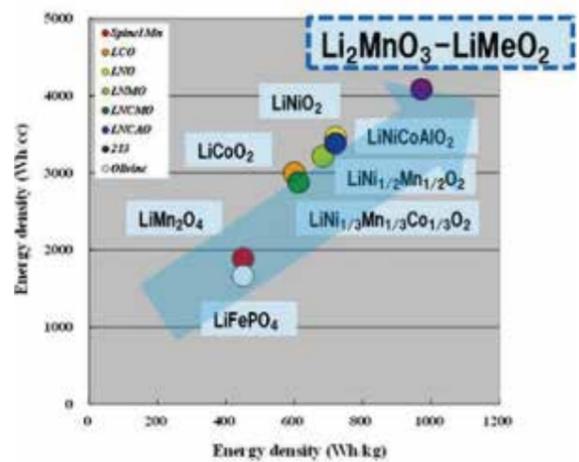


図1. 代表的なリチウムイオン二次電池の正極材料

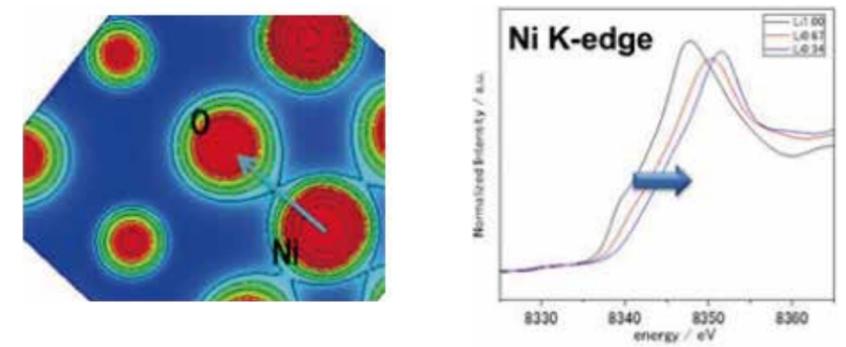


図2. 放射光 X 線吸収分光法と第一原理計算による 3 元系正極材料  $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})_2$  の解析例。電子周辺の電荷分布変化 (左)、SPring-8 で観測されたニッケル原子の XANES スペクトル

また、放射光計測と第一原理シミュレーションを組み合わせる手法は、界面に形成される複雑な被膜の解析にも有効です。電解液の一部や添加剤の一部が還元分解して形成される被膜 (Solid electrolyte interphase) は、連続的な電解液の分解を抑制する電池安定動作に必須の被膜ですが、過度に成長すると抵抗増加による劣化原因となるため、その安定な制御が必要とされています。

SPring-8 の高輝度放射光を活用した硬 X 線光電子分光法を用いることでこれまで見ることができなかった被膜構成成分を定量的に計測することが可能になりました。さらに、被膜形成に関わる電極—電解液の界面で起こる電気化学反応を、「京」上で、電位制御可能な第一原理分子動力学計算でシミュレートし、その反応機構を解明しました。

図3は、その一例で、電極表面の形状と溶媒分子の配向により、異なる生成物が形成される過程を示しています。

放射光等の高度先端解析技術と計算科学の融合は、これまでの解析のレベルを一段上げ、蓄電池の開発、設計に必要な定量性のある現象解析を可能にしてくれます。

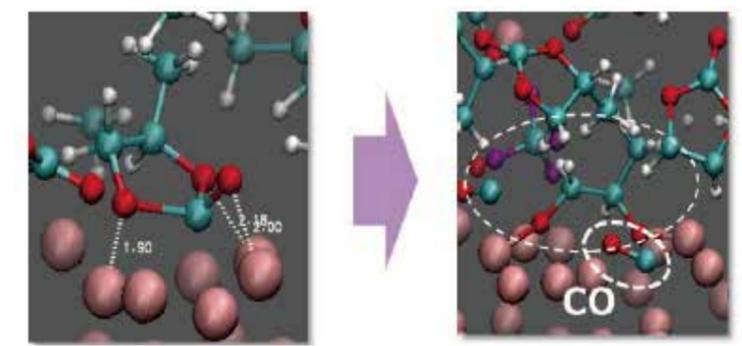


図3. シミュレートされた溶媒分子 (プロピレンカーボネート) のリチウム金属表面における還元分解反応。