

「京」・「富岳」を用いた蓄電池内現象の見える化

館山 佳尚 Yoshitaka Tateyama

物質・材料研究機構 エネルギー・環境材料研究拠点



1. はじめに

蓄電池の大型化、安全性向上はカーボンニュートラルおよびSociety 5.0実現の中心課題といつて過言ではないだろう。その核心は安全で高性能な電解液・電解質の開発、および電極-電解質界面の制御と言える。しかし、二次電池内の電子・イオンの動きは複雑なため、実験的に全貌を明らかにすることはいまだに困難である。そこで、われわれはスパコン「京」「富岳」の高効率利用を念頭に、先進的計算手法開発とそれらを高精度第一原理計算と組み合わせることにより蓄電池内の微視的現象の理論的予言・提案に取り組んできた。その事例について紹介する。

2. 計算について

未知現象を取扱う場合、計算側にも相応の精度が求められる。われわれは実験家・産業界への予言性を担保すべく、計算コスト

は高いが精度も高い第一原理計算を基軸として採用している。さらに「京」「富岳」の多数ノード環境を有効利用するために、反応自由エネルギー計算(熱力学的積分法)の高次並列化を実装したstat-CPMDや、ヘテロな固固界面の構造を高効率(並列)サンプリング可能なヘテロ界面CALYPSO法などを開発した。これにより数千ノードを一度に用いた大規模第一原理計算ベースのハイスループットサンプリングが可能となり、材料探索や界面微視的過程の見える化が格段に進んだ。このように大型研究施設と先進計算が連携することで、世界初となるようなインパクトのある研究成果創出が可能となった。

3. 研究成果

われわれは「京」「富岳」を用いて、さまざまな理論的予言を行ってきた。

(1) 最近注目を集めている高濃度

電解液が持つ異常な電気化学安定性の起源について、第一原理MD計算から、 Li^+ 第一溶媒和圏に存在するアニオンが犠牲的に還元分解し、それが良好な被膜形成につながるという現在の標準的な考え方を、世界に先駆けて理論的に提起した。(JACS(2014), JPCC(2014)他)。

(2) 負極界面におけるSEI被膜形成機構、界面 Li^+ 移動についても、さまざまな新概念を提起している。例えば第一原理MDとBlue-moon ensemble法の組み合わせにより、EC溶媒電解液へのVC添加剤の効果として、 Li^+ に配位したECの還元分解生成物をVCが不動態化する過程があることを見いだした。またSEI被膜形成時には負極界面に分解生成物が単純に堆積するのではなく、少し沖合で凝集するNear-shore aggregationというメカニズムを実証した。さらに、FEC添加剤の

講演のポイント

- 先進的手法開発(熱力学的積分並列化、ヘテロ界面CALYPSO法)
- 高精度計算による蓄電池内現象の理論的予言

分解過程とSEI被膜内における Li_2F クラスター構造形成という概念を提起した。最近では、SEI被膜-黒鉛負極界面における Li^+ 移動挙動に関する世界初の第一原理計算自由エネルギー解析を実行した。これらの新規な概念は現代の電解液探索においても利用されている。(JACS(2013), JES(2015), PCCP(2016), PCCP(2020))

(3) 全固体電池実用化への重要課題の一つ、正極-硫化物固体電解質界面における界面抵抗や劣化傾向の増加に関して、充電時に固体電解質の酸化をもたらす界面の電子移動性が主要因であ

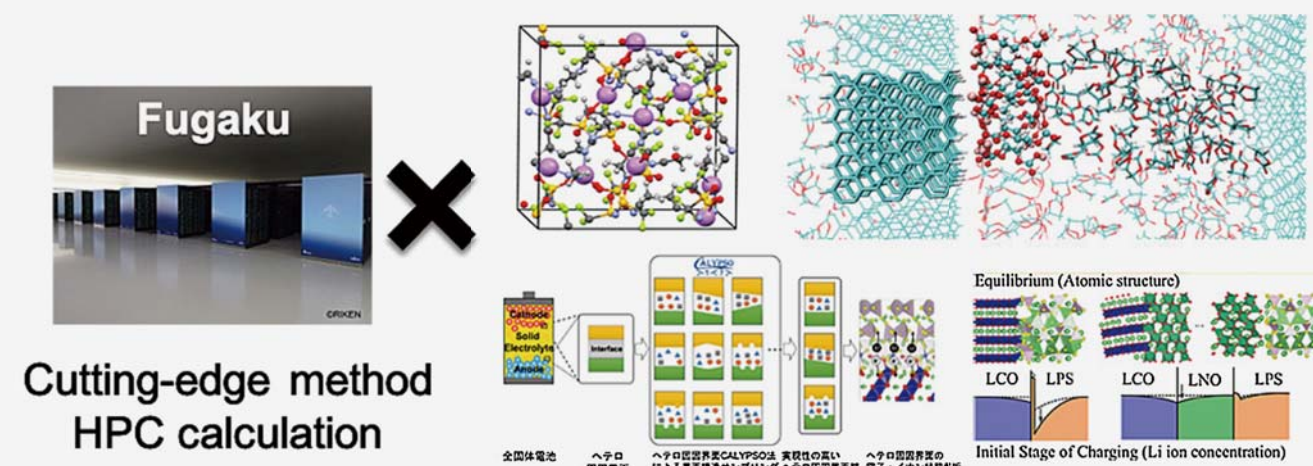
り、これが従来モデルの空間電荷層や反応層形成両者につながっていくことを理論的に示した。さらに抵抗上昇を抑制するコート層の主要な役割が界面電子移動の抑制であることも実証した。これらの問題では安定なヘテロ固固界面のサンプリングが必須であり、われわれが行ったヘテロ界面CALYPSO法開発とスパコンの高効率利用によって初めて高精度解析が可能となった。(CM(2014), ACS-AMI(2017), CM(2020), ACS-AMI(2021))

(4) われわれは「富岳」の多数ノード環境を利用した、機械学習ベー

スの固体電解質材料探索も行っている。すでに、逆ペロブスカイト構造固体電解質に対して安定性と高イオン伝導性を有する有力組成の提案を行い、それが実際に実験合成されるという事例が得られている。(CM(2021), CM(2021))

4. おわりに

このように「京」「富岳」の多ノード環境と高精度第一原理計算をベースとする先進的計算手法の組み合わせにより、次世代蓄電池開発に資する蓄電池内現象のさまざまな理論的予言が可能な時代に突入してきた。



連名者・連携機関

山田淳夫、山田裕貴／東京大学 奥野幸洋、後瀧敬介／富士フイルム 河村芳海、馬場健／トヨタ自動車 袖山慶太郎、JALEM Randy、JANG Seonghoon、BAO Bo／物質・材料研究機構、京都大学ESICB

参考文献

[1] 館山研究室研究成果 <https://www.nims.go.jp/group/cs/research/papers.html>

関連 WEB

館山研究室 <https://www.nims.go.jp/group/cs/>
富岳百景 <https://fugaku100kei.jp/mag/05/>