

## 革新的材料設計手法により超長寿命 2 次電池開発に成功

### —多数の高精度計算データを活用して材料開発を大幅に加速—

#### ポイント

- ✓ 多数の高精度計算データを活用して材料のハイスループット・スクリーニングに成功
- ✓ 計算による的確な物質設計に基づき、新合成手法でリチウム 2 次電池正極材料の精密な合成に成功
- ✓ 電池特性実験の結果、超長寿命を実証。予測される電池寿命は、従来品の約 6 倍となる 25000 サイクルであり、これは毎日 1 回の充放電で 70 年に相当
- ✓ 計算と実験を組み合わせた革新的手法は、効率的な材料探索に極めて有用と強い期待

#### 概要

京都大学大学院工学研究科の田中功教授、田中勝久教授、藤田晃司准教授らのグループは、(株)シャープ研究開発本部の西島主明主任研究者らのグループとの産学共同研究により、新規の材料設計手法により従来のリチウムイオン電池の寿命を 6 倍以上に達成できる材料開発に成功しました。この成果は蓄電池の寿命を大幅に延長することに成功したことにとどまらず、多数の高精度な計算データを活用した革新的な材料設計手法により、実際の材料開発が大幅に加速できることを実証したものです。

従来型の材料開発では、研究者の勘と経験に基づき試行錯誤的に多くの合成と評価の実験を繰り返して行なわざるを得なかったため、最適な化学組成の探索がボトルネックとなっていました。今回の研究では、量子力学の原理のみに基づいて原子構造や特性を予測することが可能な「第一原理計算」を数千種類という多数かつ高精度に実施し、そのデータを活用してハイスループット・スクリーニングすることで、最適な化学組成を効率的に見つけ出す手法が開発されました。その結果、材料開発の効率が大幅に向上できました。

この物質設計結果を実証するために、合成実験が行われました。設計された組成は 6 種の元素から構成される複雑なもので、通常的手法では合成が困難であることがわかりました。そこで、本研究では環状エーテルを使ったゾルーゲル法という新合成手法を駆使し、ターゲットとなる電池正極材料の合成に成功しました。合成された物質の構造は、計算で予測した結果と良い一致を示しました。

この材料を正極材料として用い電池特性を評価した結果、従来の材料に比べて 6 倍以上となるサイクル寿命を示しました。予測される電池寿命は 25000 サイクルであり、これは毎日 1 回の充放電で 70 年の寿命に相当します。これらの成果は、計算と実験を組み合わせた革新的手法が、効率的な材料探索に極めて有用であることを実証したもので、今後の展開が大きく期待されるものです。

本研究成果は 2014/8/XX 付で英国科学誌 Nature communications にオンライン掲載される予定です。

#### 1. 背景

オバマ大統領が 2011 年 6 月に打ち出した材料ゲノム・イニシアチブ(MGI)は、アメリカの製造業の衰退を食い止め、逆に大きく発展させようという意気盛んなものです。材料開発にあたって、データ科学を活用することで、材料の発見から製品化までのスピードを従来比 2 倍にするという目標のもと、およ

そ 100 億円の予算をつぎ込んだプロジェクトが 2012 年から始まっています。その中で注目されている技術のひとつが、高精度な量子力学計算であり、膨大な計算結果として得られたデータを活用したハイスループット・スクリーニングによって、的確に物質設計を行うというものです。これにより従来からの試行錯誤的な材料探索のプロセスを大幅に短縮することが可能になると期待されています。わが国は、材料立国を標榜し、材料研究で世界のトップランナーを自負しています。このデータ活用型の材料開発の新しい流れに対しても、スパコン「京」を中核とした産官学での研究者グループや、元素戦略などの国家プロジェクトにおいて対応し、実験と計算を包括したマテリアルズ・インフォマティクスという分野が勃興しつつあります。本研究の成果は、その分野の先駆けとなる成果と位置付けることができます。

本研究の対象は、リチウムイオン二次電池の正極材料です。リチウムイオン二次電池は、携帯電話をはじめとするポータブル機器の電源として広く利用されており、電気自動車や再生可能エネルギーの蓄電など大型機器への応用研究も精力的に進められています。携帯電話の電池が数年程度のサイクル寿命で設計されているのに対し、大型機器では、毎日の充放電で少なくとも数十年というサイクル寿命が求められます。この要求に応えるためには新しい技術要素の開拓が必要であり、各国で研究開発にしのぎが削られています。本研究の成果は、この観点から画期的なものとなりました。

物質設計結果を実証するためには、合成や評価の実験を並行して行うことが不可欠です。とくに従来報告のない新物質、新組成の合成のためには、様々な物質に汎用的に応用できる手法が重要となります。リチウムイオン電池の正極材料のような無機物質では、原料粉末を混合して合成する固相法が主流ですが、汎用性の観点からは、気相法や液相法を利用することが有効です。本研究で用いた方法は、環状エーテルを使ったゾルーゲル法であり、金属塩化物のようなありふれた塩を溶解した水溶液に環状エーテルを添加することにより、溶液の pH をゆっくりと上昇させて、金属塩の反応を制御することが可能となります。溶液の pH が増加すると多くの金属塩は水酸化物を形成しますが、反応速度は金属塩の種類に応じて大きく異なります。本手法は pH を徐々に上昇させることにより多種類の金属塩の反応速度を制御して、原子レベルで元素を均一に混合できるという特長があります。今後、様々な系での物質設計結果の実証に応用できると期待されます。

## 2. 研究手法・成果

### (1) 第一原理計算

「第一原理計算」とは、実験によってあらかじめ得られた構造などの知見に頼ることなく、量子力学の原理のみに基づいて原子構造や特性を予測することが可能な手法です。計算コストが高いため 10 年ほど前までは材料探索への利用は限定的でしたが、近年の計算機の進歩により、多数の計算を身近な計算機で実施することが可能になりました。米国の MGI でも中核となる技術となっています。本研究では、リチウムイオン電池の正極材料として広く用いられているリチウム鉄リン酸塩 ( $\text{LiFePO}_4$ ) のサイクル寿命特性を改善する目的で、この物質に固溶させる元素を、数千種類という多数の組み合わせを考えて網羅的に高精度の第一原理計算を実施しました。(結果の一部を図 1 に示します。)

このデータを活用し、充放電による結晶の体積変化がサイクル寿命の決定因子になるというアイデアに基づいてハイスループット・スクリーニングすることで、最適な化学組成を効率的に探索しました。

### (2) 試料合成

上記の理論予測の結果を実証するために、合成実験を行いました。X 線回折測定の結果 (図 2)、不純

物のない材料が、設計どおりの構造で得られることを確認しました。また充放電による結晶の体積変化率を測定した結果（図3）、理論計算と実験とが良い一致を示すことも確認されました。

これまでに実験報告のない新物質、新組成の合成のためには、様々な物質に汎用的に応用できる手法を使うことが重要となります。リチウムイオン電池の正極材料のような無機物質では、原料粉末を混合して合成する固相法が主流ですが、汎用性の観点からは、気相法や液相法を利用することが有効です。本研究で利用したのは、環状エーテルを使ったゾルーゲル法です。環状エーテルの一種であるプロピレンオキシドを用い、ゾル（溶液）のpHを調整してゲル化（固体化）することで、各元素が原子レベルで均一に分散された状態の前駆体を得て、それを熱処理するだけで所望の材料を合成することに成功しました。この手法は汎用性が高く、今後、様々な系での物質合成に応用できると期待されます。

### 3) 電池のサイクル特性

このようにして得られた新材料を正極とし、負極と電解質は通常材料を用い、アルミ・ラミネート中に封入することでリチウムイオン電池を作成し、電池のサイクル特性を評価しました。比較のために、固溶元素を無添加のリチウム鉄リン酸塩を正極とした電池も作成し、同じ条件にて充放電サイクル特性を評価しました。（図4）

今回開発した新材料を正極として使用した電池(Cell A)は、無添加正極の電池(Cell B)に比べ、サイクル寿命が約6倍になることがわかりました。容量が70%に減少する充放電サイクル回数は約25000回と予測できます。これは、毎日1回の充放電で、約70年間繰り返し使用できることに相当します。

### 3. 波及効果

- 多数の高精度計算データを活用した材料探索手法は、様々な材料開発に汎用性があり、従来からの試行錯誤的な材料探索のプロセスを大幅に短縮すると期待されます。
- 電気自動車や再生可能エネルギーの蓄電など、リチウムイオン電池の大型機器への応用を加速することが期待されます。

### 4. 今後の予定

- 新開発した計算と実験を組み合わせた革新的材料設計手法を、データ科学、情報科学における最先端の成果を吸収することでさらに磨き上げるとともに、長寿命2次電池開発以外の材料系に適用することで、材料開発研究を加速する実証例を積み上げます。
- 本研究で発見された超長寿命リチウムイオン電池を大型蓄電池に応用するための要素技術開発を進めます。

### 5. 発表雑誌

書誌情報：英国 科学誌 *Nature Communications* ページ未定

タイトル： Accelerated discovery of cathode materials with prolonged cycle life for lithium-ion battery

（和訳 長寿命リチウムイオン電池正極材料の加速された発見）

著者 Motoaki Nishijima, Takuya Ootani, Yuichi Kamimura, Toshitsugu Sueki, Shogo Esaki, Shunsuke Murai, Koji Fujita, Katsuhisa Tanaka, Koji Ohira, Yukinori Koyama & Isao Tanaka

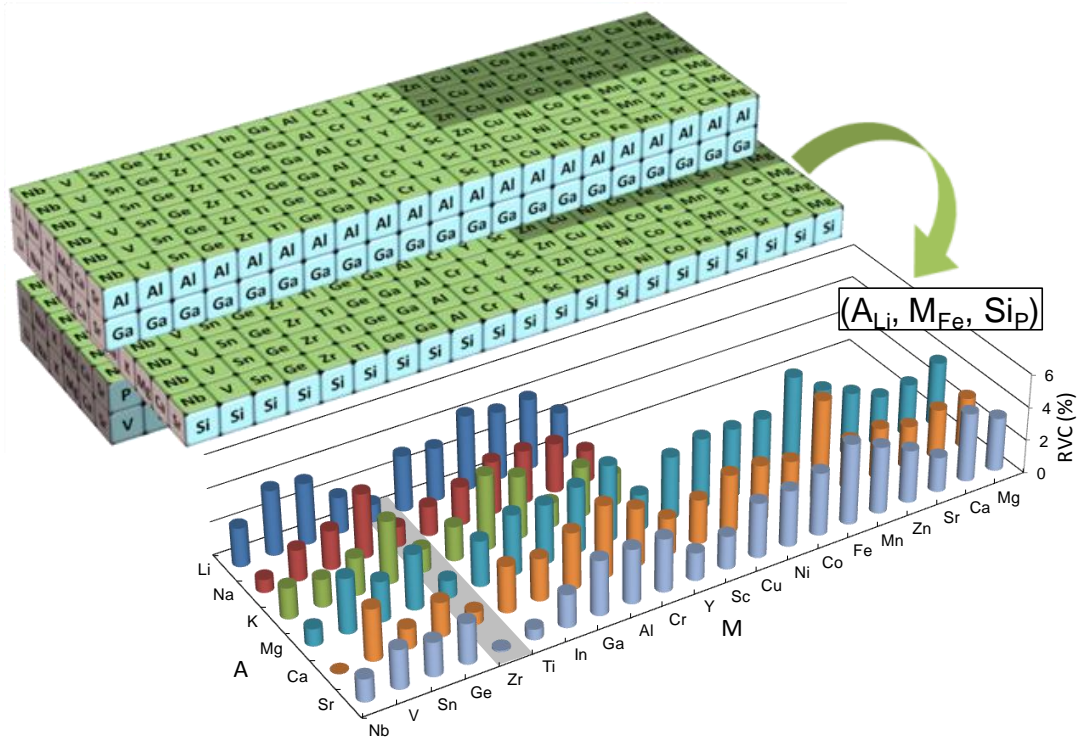


図 1.  $\text{LiFePO}_4$  の原子の一部を他の元素で置換した場合の体積変化の計算結果の一例。  
 上部の長方体の各面に記載されている原子は、Li の置換元素（赤）、Fe の置換元素（緑）、  
 P の置換元素（水色）を示しています。

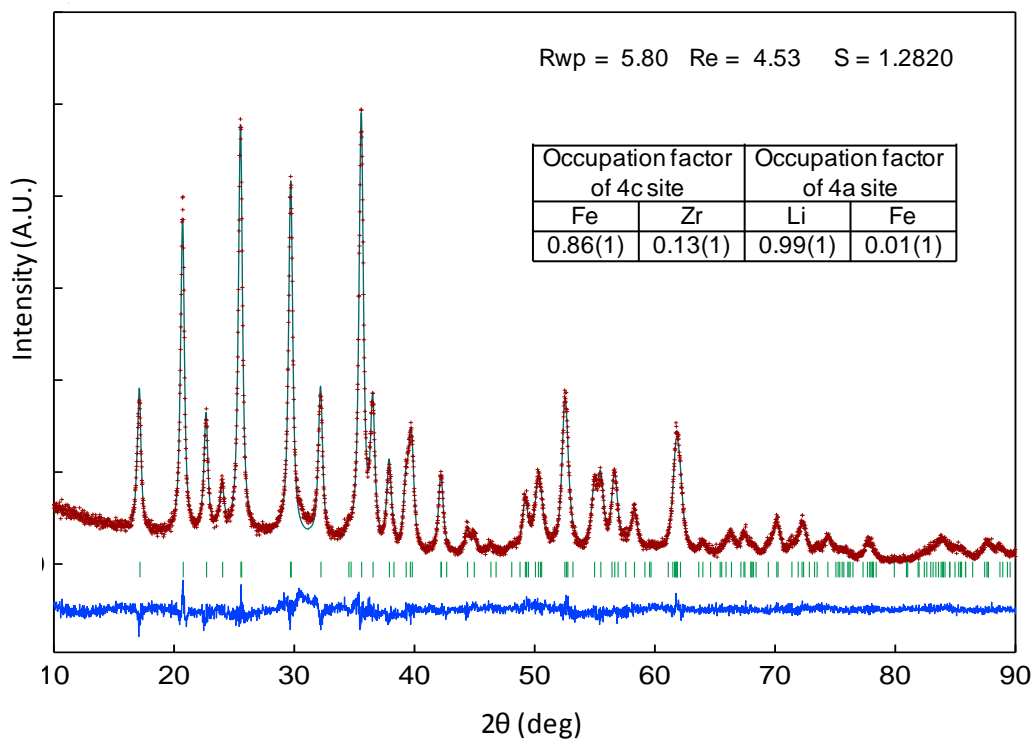


図2. 計算結果に基づき、環状エーテルを使ったゾルーゲル法により合成された正極材料のX線回折パターン。不純物がなく単一相から構成されていることがわかります。

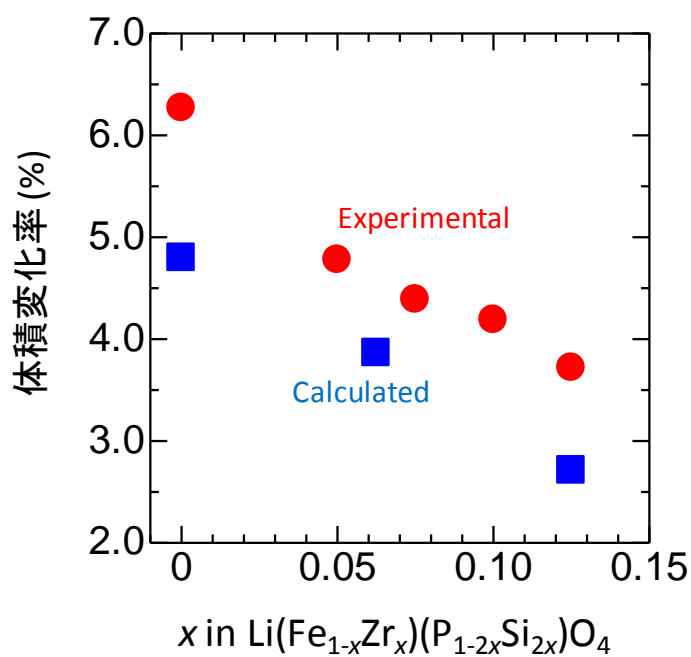


図3. 置換に伴う充放電に伴う体積変化率の変化。赤が実験値で青が計算値。計算値と実験値の傾向は良い一致を示しています。

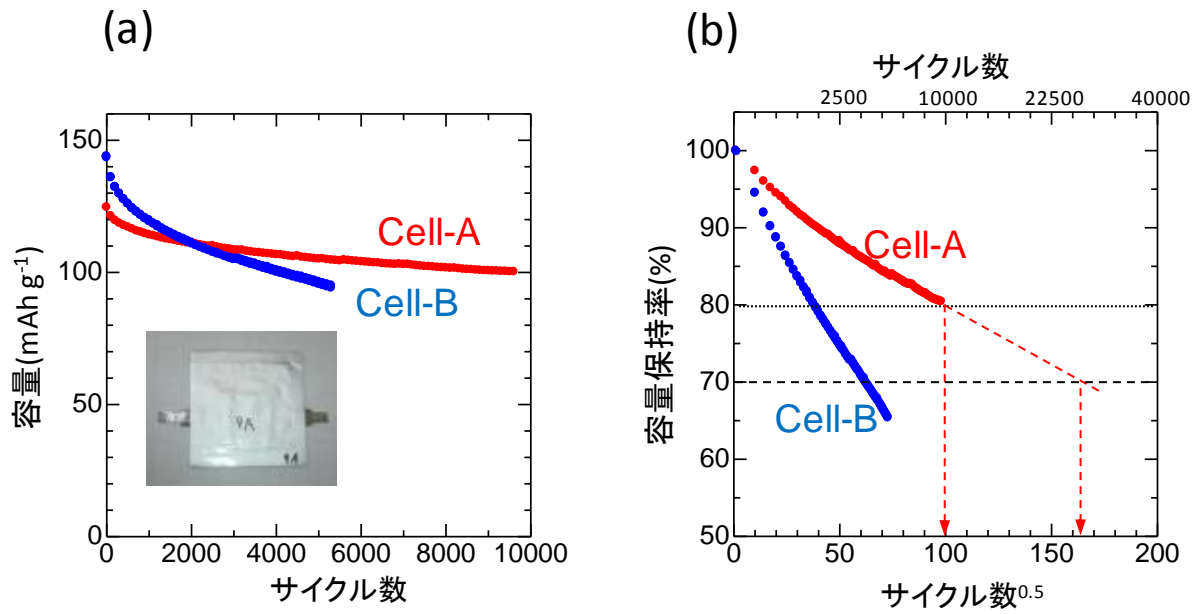


図4. 本研究にて作成された材料を使用した電池のサイクル特性(赤:Cell-A)と従来の材料(青:Cell-B)との比較. (a)本研究にて開発された材料は、初期容量は小さいもののサイクルの繰り返しによる劣化が少ない. (b)横軸をサイクル数の平方根でプロットした容量低下の予測図. Cell-Aは70%に容量が低下するサイクル数は約25000サイクルと見積もることができます.