

令和 6 年 6 月 24 日現在

機関番号：82626  
研究種目：基盤研究(C)（一般）  
研究期間：2020～2023  
課題番号：20K05696  
研究課題名（和文）二次電池材料における局所構造と機械的性質の解明と設計指針の確立に向けた手法開発

研究課題名（英文）Elucidation of local structures and mechanical properties in secondary battery materials and development of methods to establish design guidelines

研究代表者  
田中 真悟（Tanaka, Shingo）  
国立研究開発法人産業技術総合研究所・エネルギー・環境領域・総括研究主幹

研究者番号：50357448  
交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,600,000円

研究成果の概要（和文）：Liイオン電池やNaイオン電池などの二次電池の材料に関して、計算科学を駆使して局所構造と機械的特性の研究を遂行した。具体的には、局所領域を判定するユニットの拡張について検討・改良を進め、負極材料であるチタン酸リチウムおよびナトリウム系に対して第一原理計算と局所エネルギー解析を実施した。イオン半径の大きなナトリウムにおいても大きな体積変化を伴わずに充放電可能となる要因として、酸素原子のフレキシビリティが大きな要因であることを解明することが出来た。LiおよびNaの自由度を考慮した大規模モデルに対して得られたデータを用いて、AIを用いた学習を実施し、最安定構造の探索するためのスキームを確立した。

研究成果の学術的意義や社会的意義  
原子・電子レベルでの局所的な構造と機械的性質は、二次電池電極材料の基本特性だけでなく、寿命（サイクル特性）・劣化要因の解明やその解決策を考える上で極めて重要である。将来的には現在主に用いられているリチウム、コバルト、ニッケルといった元素種は、資源制約・循環経済・経済安全保障の観点からその使用に制限がかかることが予想される。そういった環境の中で、省資源化・元素代替を進めるためにはより精緻な材料・システムのデザインが求められるため、新規の材料開発への指針提供を行うツールとしてますますニーズが高まっていくと考えている。

研究成果の概要（英文）：We have carried out research into the local structure and mechanical properties of materials for secondary batteries such as Li-ion batteries and Na-ion batteries, making full use of computational science. Specifically, we have examined and improved the expansion of units that determine local regions, and performed first-principles calculations and local energy analysis for the negative electrode materials lithium titanate and sodium titanate. We have clarified that the flexibility of oxygen atoms is a major factor in enabling charging and discharging without significant volume change, even in sodium, which has a large ionic radius. Using data obtained from large-scale models that consider the degrees of freedom of Li and Na, we have performed learning using AI and established a scheme for searching for the most stable structure.

研究分野：電池材料

キーワード：電池材料 構造解析 計算科学

## 1. 研究開始当初の背景

エネルギー・環境分野で用いられる各種材料・デバイスは、長期間にわたり様々な性能低下(劣化)を引き起こす要因に晒されながらも、当初の機能・特性を一定以上維持することが要求される。そのためには、予め設計された構造を許容範囲内の変化に留めて維持する事が重要かつ基本的に満たすべき点である。他方、安全上の理由や後処理(リサイクル)等により意図的に構造を破壊することが求められるケースもある。その場合、着目する材料・構造の機械的特性を正しくコントロールする事が必要となる。構造のスケールは様々であるが、とりわけミクロスケール(ナノ・原子レベル)における局所構造とそれが生み出すユニークな特性の活用については、マクロスケール(メートルレベル)に比べて直接的に試験・検査・分析する方法が限定的であることもありアプローチが難しい。しかしながら、二次電池電極材料での頻繁に起こるイオンの挿入・脱離による母材の構造安定性や複合材料におけるミクロな粒界・界面での添加元素の偏析効果など、その活用は既存材料の改良や新材料の設計にとって極めて重要である。

これらの課題に対して、適切な「診断」と有効な「処方箋」を提供できるような仕組みに対するニーズが高く、それが実現することにより必要となる資源・エネルギーの大幅な削減に寄与するだけでなく、長期間にわたって「安全」「安心」に利活用できる信頼性の高い材料・デバイスの開発へ道が拓くといえる。

研究代表者及び共同研究者らは、これまで金属材料の粒界・界面を中心に計算科学を基にしたミクロスケールでの局所的な原子・電子構造や機械的特性の解明に取り組んできた。第一原理計算手法を用いて、Fe、Al、Cuなどの金属のバルク・合金・粒界・界面と添加元素(Si・Mgや各種遷移金属元素など)が機械的特性に与える影響について調べた結果、マクロスケールにおける既知の知識・情報のみでは得ることができなかった特性を明らかにすることが出来た。また、研究担当者はLi、Naイオン電池の電極の局所構造と電子状態の相関についての研究も進めていた。特に、安全性が高く、出力特性や寿命特性に優れる酸化物負極材料であるチタン酸リチウム( $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ :LTO)バルク・表面・界面について、第一原理計算を主に用いて局所安定構造や電子状態を求め、電子顕微鏡観察・STM観察等との比較から局所化学結合状態を解明し、LTOとチタン酸ナトリウム系( $\text{Na}_3\text{LiTi}_5\text{O}_{12}$ :NTO)バルクの構造と電子状態の差異について議論してきた。

得られた知見は、広く一般的にエネルギー・環境分野での材料・デバイスに対して適用可能であるが、適用範囲を拡大する上では、問題点もある。研究代表者らの手法では、局所機械的特性を表す基本的な領域として原子ユニットを採用しており、金属系のように原子ユニットによる領域判定がシンプルに行える場合は問題にならないが、半導体系や酸化物系など共有結合性やイオン結合性が強い系では、領域判定がしばしば問題となる。

この問題に対しては、領域判定の方法について現行の原子ユニットに加えて、(近接原子)ペアユニットやクラスター・分子ユニットに拡張することで対処可能と考えられるため、それらを取り扱えるように解析プログラムの改良・開発を行うことがポイントとなる。具体的なイメージは、例えば共有結合性材料では結合ボンドを含むクラスタ・分子をユニットとして、イオン結合性材料では正負のイオンペアをユニットにした取り扱いを行う、という事である。

二次電池の電極を考える場合、充放電時の伝導イオンの挿入・脱離に伴う局所的な構造変化があり、対応する大量の構造モデルが必要となる。研究担当者らは、大量モデルを効率的に取り扱うプラットフォームを開発しているが、大量に得られるデータを効率的に分析することが肝要である。そのためには、AIを活用した機械学習等を用いて、局所安定構造や局所機械的特性の診断・予測に取り組む必要があると考えた。具体的には、電極活物質の各構造モデルの局所安定構造・機械的特性のデータを計算し、データをAIに学習させることで、特異な局所構造・機械的特性を有している領域等を診断する。既知データとの検証を経て学習が完了した後は、新たな添加元素の導入による特性向上の可能性等が予測可能と想定した。

研究代表者らは、金属系において粒界・界面や添加元素による欠陥など、格子の不整合や局所的な構造の乱れによる局所機械的特性への影響は小さくなく、既知の常識とは異なる特性を示すケースを発見しており、鉄鋼材料のような実材料においても多結晶粒子の微細化により、粒界の数量をコントロールしてミクロスケール特有の機能・特性を積極的に活用するようになりつつある。局所構造と機械的性質を「診断」して、有効な「処方箋」により機能向上や安定性向上にむけて適用していくことが期待される。

## 2. 研究の目的

第一原理計算手法を基にした局所エネルギー・応力解析によるミクロスケールでの局所機械的特性について、二次電池電極材料の充放電時のバルク・粒界・界面を具体例として研究をすすめる、その適用性を明らかにすると共に、その結果を深層学習等のAIを用いた分析により、汎用性・転移性の高いデータベースとして開発を行うことを目的とした。

### 3. 研究の方法

第一原理計算手法を基にした局所エネルギー・応力の取り扱い方の詳細については参考文献 [1]にあるが、基本的には、

- 1) 第一原理計算手法に基づき扱う系の全エネルギーとセル全体の応力を求める
  - 2) 1) を求める際に工夫してエネルギー密度と応力密度を別途求める
  - 3) エネルギー密度と応力密度をそれぞれ適当な領域内で積分することにより、局所エネルギーと局所応力を求める
- という手順になる。

周期的なセル構造を用いる第一原理計算手法(例えば、密度汎関数法に基づく平面波基底 PAW 法)を用いて繰り返し計算を行い、自己無撞着(セルフコンシステント)な解を得る。理想的には全エネルギーは扱う系で最安定な状態(基底状態)のエネルギーであり、原子に働く力とセル応力はゼロになる。電子密度をセル全体で積分すれば電子数(価電子数)に一致するのと同様に、適当なエネルギー密度や応力密度を定義することができれば、エネルギーや応力もそれぞれをセル全体で積分した値として得られる。しかしながら、電子密度は密度自身がユニークな物理量として取り扱えるのに対して、エネルギー・応力密度はユニークではない(運動エネルギー項と静電項に不定性が現れる)ため、適切な局所領域を設定し、領域内での積分値を局所エネルギー・応力として用いる処方を採用する。現状、表面スラブ(layer-by-layer)と原子毎(原子ユニット)で適切な局所領域を判定・設定することで対応している。

従って、適切な局所領域の設定が重要だが、前述の通り共有結合性やイオン結合性の強い系、両者が同時に出現する系では、判定が複雑になるため、根本的に解決する方法として、隣接原子のペアをユニットとする、クラスタ(複数の原子)をユニットに拡張することが考えられる。拡張ユニットを用いることで局所領域の設定の自由度が高くなり、複雑な結合状態を有する系にも適用可能となる。

### 4. 研究成果

#### (1) チタン酸リチウム(LTO)とチタン酸ナトリウム(NTO)の構造安定性と局所エネルギー [2]

$\text{Li}_3(\text{Li}, \text{Ti}_5)\text{O}_{12}$ (LTO) は、Li イオン電池用の安定かつ安全な負極材料であり、その Na 置換体  $\text{Na}_3(\text{Li}, \text{Ti}_5)\text{O}_{12}$ (NTO) は Na イオン電池の負極材料となる。LTO および NTO では、スピネルフレームワークの Ti サイト(16d サイト)の 1/6 が Li で置き換えられている(Li mixing)。密度汎関数理論(DFT)計算などで扱うためには、16d サイトにおける Li mixing の天文学的な組み合わせ数を考慮しつつ、バルク材料の特性を表すのに十分な大きさのモデル構造を構築する必要がある。これまでに検討されたモデルは、構造が事前に想定されたものであり、材料の安定性を決定する仕組みの解明には至っていない。研究担当者らは、コンピューター支援対称性解析と自動モデル構築システムを用いて、4108 通りの Li mixing の組み合わせから抽出された 2104 通りの LTO および NTO モデル構造の全エネルギーを統計的に解析し、局所エネルギー解析を用いて各構造の局所的な安定性を明らかにした。LTO および NTO の安定性は、16d サイト内の Li+ 間の見かけのクーロン反発によって説明できる。これは、Li-Li 間距離の逆数(S)の合計が、材料の安定性を予測する上で優れた記述子として機能することを意味する。 $\text{O}^{2-}$ アニオンがスピネル構造中の 32e サイトからの変位が、LTO と NTO を区別する重要因子であると考えられるが、S が一定の限度以下であれば、両者の電子構造は類似している。これらの結果は、スピネルフレームワークが構造的な多様性のある程度許容することを示唆しており、他のカチオンを混合してスピネル構造を構築し、資源制約・経済安全保障の観点から希少元素の Li を置き換える上では重要な役割を果たす。

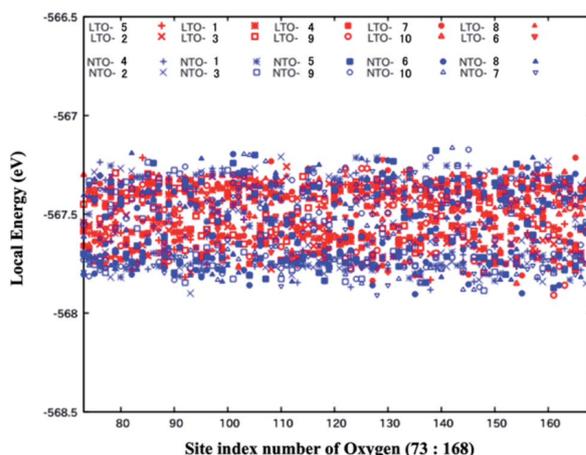


Fig. 1 LTO と NTO の最安定構造を含むエネルギー的に安定な 10 モデルに属する全酸素原子(イオン)の局所エネルギー。LTO と NTO を赤文字、青文字で示している。図中の LTO-1 と NTO-1 (LTO-10 と NTO-10) は、それぞれ最安定(10 番目)のモデルを示す。横軸は、LTO と NTO のスーパーセル中のサイト(168 サイト)中の酸素サイトに対するインデックス番号(73~168)を意味している。

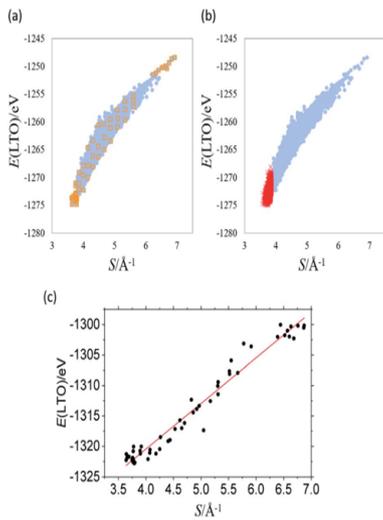


Fig.2 LTO の全エネルギー。横軸  $S$  は 16d サイト Li 間の距離の逆数 (a) 構造最適化前 8,444 モデル、(b) (a) に追加した 5,000 モデル (赤字)、(c) (a) 中にオレンジで示されている 58 モデルを最適化したもの

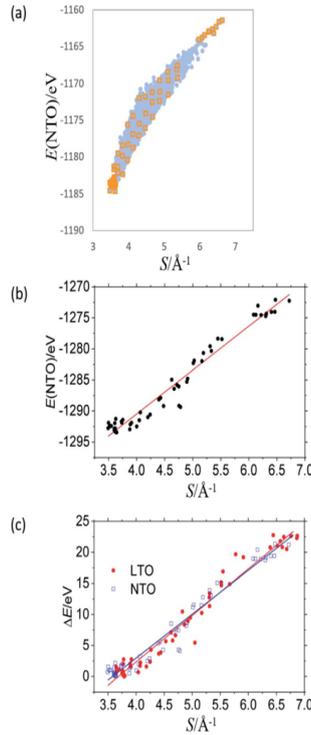


Fig.3 NTO の全エネルギー。(a) 構造最適化前 8,444 モデル、(b) (a) 中にオレンジで示されている 58 モデルを最適化したもの (c) LTO と NTO の 58 モデルに対する最安定構造での全エネルギーとの差 ( $\Delta E$ )

## (2) 計算科学と実験観察の直接比較 [3]

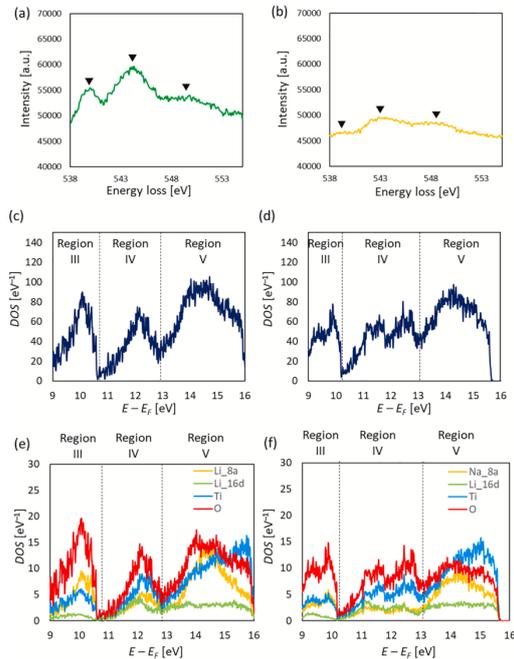


Fig.4 LTO および NTO の EELS ( $0-K$  端) および対応する DOS. (a) LTO の EELS スペクトル (b) NTO の EELS スペクトル (c) LTO の Total DOS (TDOS) (d) NTO の TDOS (e) LTO の各原子 (イオン) の局所 DOS (LDOS)、黄、緑、青、赤線が 8a ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ), 16d ( $\text{Ti}^{4+}$ ), 32e ( $\text{O}^{2-}$ ) サイトの LDOS の和、(f) NTO の LDOS

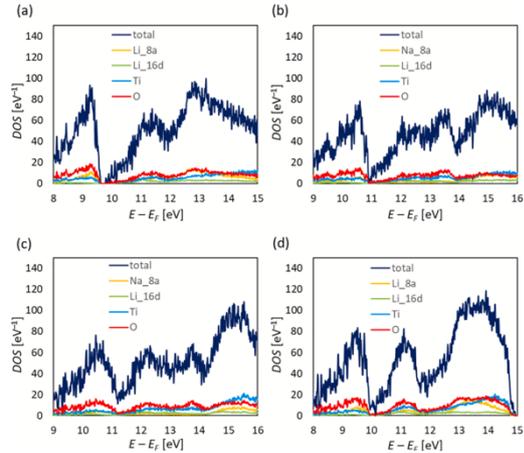


Fig.5 (a) LTO に NTO の最適値 (格子定数と原子位置) (b) NTO に LTO の最適値 (格子定数) (c) NTO に LTO の最適値 (格子定数と原子位置) (d) LTO に NTO の最適値 (格子定数) を用いたモデル

得られたスペクトルを、計算科学から見積もられるスペクトルと比較することで、LTO と NTO の違いについてアプローチを試みた。チタン酸塩の最高エネルギー領域の密度汎関数理論計算により、この違いは 32e サイトの  $\text{O}^{2-}$  の Rydberg 軌道と 8a サイトのアルカリ金属 ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ) の軌道重なりによって生じることが示される。8a サイトが Li で占有されている場合は相互作用が大きくなり、電子状態密度 (DOS) と EELS ピークは鋭くなるが、Na の場合相互作用は小さくなり、

(1) において LTO と NTO の構造や電子状態について比較・検討を行ってきた。その中で、両者とも Ti-O フレームワークによるスピネル構造を有しており、似た電子状態を持っていることを示してきた。両者の違いをより詳細に分析・解析するための手法としては、電子顕微鏡を用いた電子エネルギー損失分光 (Electron Energy-Loss Spectroscopy : EELS) を用いて局所化学結合状態に関する情報を得る方法がある。EELS で

DOS と EELS ピークがブロードになる。これらの結果は、8a サイトのカチオンが Ti-O フレームワークと相互作用した結果として、特性に影響を与える可能性があることを示唆している。

### (3) 置換元素の検討 [4]

スピネル型チタン酸塩は、Li<sup>+</sup>ドーパ量を調整することで超伝導特性を示すため、磁性材料や超伝導材料の研究が行われてきた経緯がある。しかし、その小さな空隙と Ti カチオンとの電荷価数補償の関係から、8a サイトを占有可能なカチオンは Li<sup>+</sup>単カチオンだけと考えられている。近年、8a サイトを Na<sup>+</sup>または Ag<sup>+</sup>で占有した新しいスピネル型チタン酸化物が発見されている。これらの新しい化合物の触媒および電池電極材料への応用が試みられているが、8a サイトカチオンが物理的特性に与える影響は明らかではない。Ti-O フレームワークに及ぼす影響を体系化するために、GGA、GGA+U、ハイブリッド DFT など様々な DFT 計算を行い、4 つのスピネル型チタン酸化物 (LTO、NTO、CTO (Cu<sup>+</sup>で占有)、ATO (Ag<sup>+</sup>で占有)) の電子構造と構造安定性を考察した。さらに、部分置換の影響を確認するために、LTO、NTO、CTO、ATO への Li<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、Cu<sup>+</sup>、Ag<sup>+</sup>ドーピングも調査した。スピネル型チタン酸塩の性能は、(1) O<sup>2-</sup>変位の大きさと (2) Ti-O フレームワークと 8a サイトカチオン間の相互作用の大きさとで分類可能である。カチオンを適切に選択することで、電池電極材料のみならず、触媒、光学材料、光触媒、および材料前駆体に应用可能である。

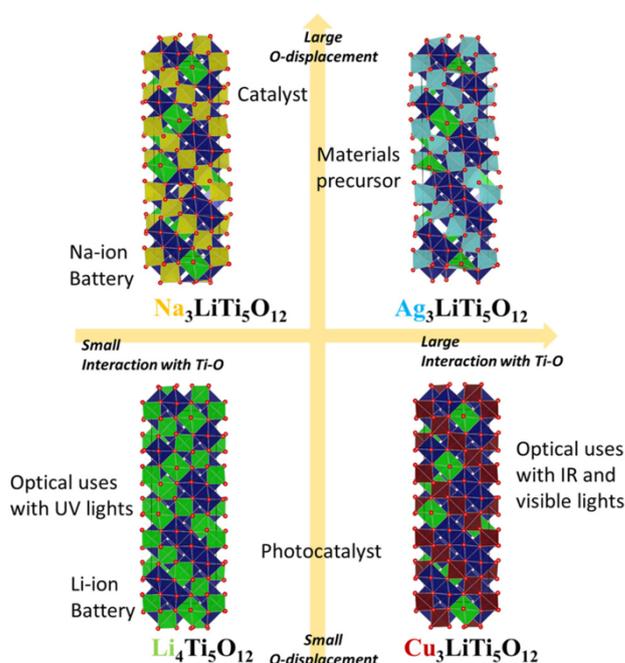


Fig. 6 スピネル型チタン酸塩の 8a サイトカチオンの違いによる特性の分類図。NTOは大きなO<sup>2-</sup>変位と小さなTi-O フレームワークとの相互作用 (左上)、LTOは両者とも小さい (左下)、ATOは両者とも大きく (右上)、CTOは小さなO<sup>2-</sup>変位と大きなTi-O フレームワークとの相互作用(右下)に分類される。その特性から、NTOは電池電極や触媒の材料、LTOは電池電極、光学材料 (UV 領域) や光触媒材料、ATOは材料前駆体、CTOは光学材料 (IR 領域) や光触媒材料として応用が期待される。

### (4) 二次電池電極材料における局所応力の検討 [5]

コンバージョン型正極材料であるフッ化鉄系に対して第一原理計算を実施し、様々な Li 組成と置換元素 (バナジウム) 組成における局所応力を見積もった。全体的な傾向として、局所領域の体積が小さくなるカチオンには局所的に強い引張応力が、アニオンには弱く広がった圧縮応力が働いており、カチオンである Li<sup>+</sup>が挿入されると、周辺の Fe<sup>3+</sup>の引張応力が補償されて相対的に弱まること、Fe<sup>3+</sup>への V<sup>3+</sup>置換によって、V が相対的に強い引張応力を担うことで周辺の Fe の引張応力がかなり弱まること等が分かった。この結果は、コンバージョン反応が発生する過程をよく表しており、適切な元素 (イオン) を置換添加することで、反応をスムーズに加速させることを示唆している。また、局所領域を原子ユニットからペアユニット等に変えることで、局所構造の変化に伴う影響の範囲 (補償範囲) が見積もることが可能である。

#### <引用文献>

- ① まとまったものとしては、M. Kohyama, S. Tanaka and Y. Shiihara, *Mater. Trans.* **62**, 1 (2021). 及び当論文中に掲載されている引用文献
- ② K. Tada, H. Ozaki, T. Kiyobayashi, M. Kitta and S. Tanaka, *RSC Adv.* **10**, 33509 (2021).
- ③ K. Tada, M. Kitta and S. Tanaka, *Comp. Mater. Sci.* **188**, 110240 (2021).
- ④ K. Tada, M. Kitta and S. Tanaka, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **24**, 28055 (2022).
- ⑤ 田中真悟、森正弘、多田幸平、日本物理学会第 78 回年次大会概要 (19aA102-4)。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 5件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Tada Kohei, Kitta Mitsunori, Tanaka Shingo	4. 巻 24
2. 論文標題 Properties of spinel-type Ti-Li-M composite oxides (M = Li, Na, Cu, and Ag) predicted by density functional theory	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Physical Chemistry Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 28055 ~ 28068
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D2CP03054C	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Kitta Mitsunori, Kojima Toshikatsu, Kataoka Riki, Tada Kohei	4. 巻 303
2. 論文標題 Synthesis of cubic silver titanium oxide with a spinel-based structure	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Solid State Chemistry	6. 最初と最後の頁 122514 ~ 122514
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jssc.2021.122514	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 田中 真悟	4. 巻 91
2. 論文標題 Liイオン電池の車載・定置利用への展開と評価技術の応用	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 応用物理	6. 最初と最後の頁 37 ~ 41
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.11470/oubutsu.91.1_37	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Tada Kohei, Ozaki Hiroyuki, Kiyobayashi Tetsu, Kitta Mitsunori, Tanaka Shingo	4. 巻 10
2. 論文標題 How does the Li-distribution in the 16d sites determine the stability of A <sub>3</sub> (Li,Ti <sub>5</sub> )O <sub>12</sub> (A = Li and Na)?	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 RSC Advances	6. 最初と最後の頁 33509 ~ 33516
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d0ra06125e	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Tada Kohei, Kitta Mitsunori, Tanaka Shingo	4. 巻 188
2. 論文標題 Difference in the electron energy loss spectra between the spinel-type Na <sub>3</sub> LiTi <sub>5</sub> O <sub>12</sub> and Li <sub>4</sub> Ti <sub>5</sub> O <sub>12</sub> clarified by density functional theory calculations	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Computational Materials Science	6. 最初と最後の頁 110240 ~ 110240
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.commatsci.2020.110240	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kohyama Masanori, Tanaka Shingo, Shiihara Yoshinori	4. 巻 62
2. 論文標題 Ab Initio Local-Energy and Local-Stress Calculations for Materials Science and Engineering	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 MATERIALS TRANSACTIONS	6. 最初と最後の頁 1 ~ 15
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2320/matertrans.MT-M2020291	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

[学会発表] 計3件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件)

1. 発表者名 田中真悟、森正弘、多田幸平
2. 発表標題 二次電池材料における局所構造と機械的性質の解明
3. 学会等名 日本物理学会第78回年次大会
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 田中真悟、森正弘、多田幸平
2. 発表標題 第一原理計算による革新電池フッ化鉄系正極材料の局所構造の欠陥効果
3. 学会等名 日本物理学会2021年秋季大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 多田 幸平、尾崎 弘幸、清林 哲、橘田 晃宜、田中 真悟
2. 発表標題 理論計算に基づくチタン酸スピネル骨格の安定性評価
3. 学会等名 第82回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	多田 幸平  (Tada Kohei)  (70805621)	国立研究開発法人産業技術総合研究所・エネルギー・環境領域・主任研究員    (82626)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------