

# 富岳を活用した電極-電解液界面シミュレーション Electrode-Electrolyte Interface Simulation Using the Fugaku Supercomputer

櫻本 和弘<sup>\*1</sup> 白井 敬介<sup>\*2</sup>  
Kazuhiro Sakuramoto Keisuke Shirai

\*1 電池事業室技術部 \*2 革新材料開発部

**要旨** 電池性能や寿命に影響する電極-電解液界面では、電気二重層構造などの複雑な現象が発生するが、実験での直接観察や従来の計算手法による再現が困難である。そこで、界面構造を効率的かつ高精度に予測できる新たなシミュレーション技術を構築した。本稿では、この界面予測技術の概要とAl溶出現象への適用事例について紹介する。

キーワード：電池、電気二重層構造、界面シミュレーション、Al溶出、スーパーコンピュータ「富岳」

**Abstract** In lithium-ion batteries, the interface between the electrode and electrolyte greatly affects performance and lifetime. However, complex phenomena like electric double layers are difficult to observe directly and hard to reproduce with traditional simulation methods. To address this, we developed a new simulation technique that can efficiently and accurately predict interface structures. This paper presents an overview of the interface prediction technology and a case study on its application to the aluminum dissolution phenomenon.

Keywords: Battery, Electric Double Layer, Interface Simulation, Al Dissolution, the Fugaku Supercomputer

## 1 はじめに

電池事業室では、HEV (Hybrid Electric Vehicle) 向けにニッケル水素電池 (NiMH) の高出力化に取り組み、世界初 (当社調べ) の車載用バイポーラ型NiMHを開発した。この電池は2021年にトヨタ自動車 (株) の2代目アクアに搭載され (図1)、その後レクサスRXやクラウン、アルファードなど、搭載車種を拡大している。

現在はPHEV (Plug-in Hybrid Electric Vehicle) ・BEV (Battery Electric Vehicle) 向けに、LIB (Lithium-Ion Battery) の高性能・長寿命化を目指した開発も進めており、次世代車両への適用を視野に入れている。



図1 バイポーラ型NiMHと搭載車両  
Fig.1 The NiMH bipolar battery and its equipped vehicle

## 2 CAE (Computer Aided Engineering) を用いた電池開発の進め方

原子・分子の現象から、電池・電池パックの現象迄をシームレスに再現するため、異なるスケール間の現象を同時に解くマルチスケール解析、複数の現象を同時に解くマルチフィジックス解析を独自のプログラミングにより可能にした。また、ソフトとハードの専門知識を併せ持つことで、スーパーコンピュータ (京、富岳、SQUID) やワークステーション (WS) など、複数の計算資源を活用できる環境を構築し、解析ツールの特長に合わせた使い分けにより、計算効率を最大化した。これらにより、原理原則に基づいた設計を可能にし、革新的な電池開発を実現している。

今回は、LIBの原子・分子シミュレーションを中心とした電池材料開発について、詳細を述べる。

## 3 LIBの動作原理と界面の重要性

LIBの動作原理と界面での現象を図2に示す。LIBはリチウム (Li) イオンが塩と溶媒からなる電解液を介し、正極活物質とAl集電箔からなる正極電極と、負極活物質とCu集電箔からなる負極電極の間を移動する際の、Liイオンの化学状態の変化 ( $\text{Li} \rightarrow \text{Li}^+ + e^-$ ) で生じる電気化学エネルギーを利用する。LIBが動作するとき、電池内部では、負極活物質と電解液界面で、Liイオンの活物質への出入

りや電解液の分解反応が起こる。またAl集電箔と電解液界面では、集電箔Alの溶出が起こり、それぞれ電池の性能や寿命に大きな影響を及ぼす。そのため、この界面構造や反応メカニズムを理解し、制御することが、高性能かつ長寿命な電池開発において不可欠となっている。

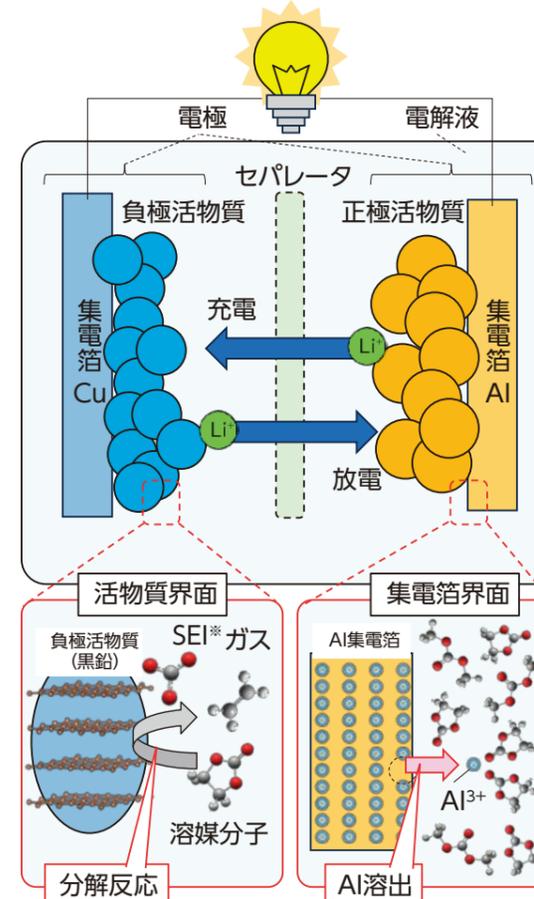


図2 LIBの動作原理と界面での現象<sup>[2]</sup>  
Fig.2 Operating principle and interfacial phenomena of LIB

電極と電解液界面の構造イメージを図3に示す。電極表面から数十nm程度離れた領域では、電解液は塩や溶媒の偏りがなく均一な構造をとるが、電極界面の近傍では、電極電位の影響を受けて、塩や溶媒が吸着・配向することで偏り (濃度ムラ) が生じる。この領域を電気二重層構造と呼ぶ。

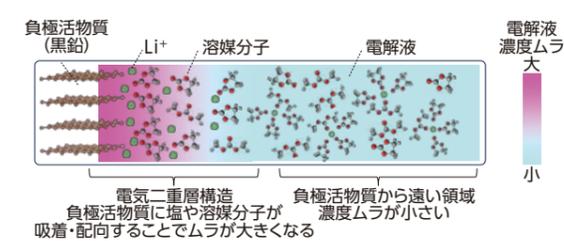


図3 電極-電解液界面の構造イメージ  
Fig.3 Structural image of the electrode-electrolyte interface

電解液に濃度ムラが生じると、溶媒の電子状態が変化し、電極と電解液間での電子授受のエネルギー障壁が増減するため、電気二重層構造は電解液の分解反応性に大きな影響を与える。そのため、負極活物質界面で起こる電解液の分解反応や、Al集電箔で起こるAl溶出現象を検討するには、電気二重層構造を考慮することが必須であるが、その影響を反映可能な界面シミュレーションは、一般的には普及しておらず、実際の電池開発において十分に活用されているとは言い難い。

また界面は、分析での直接的な測定が困難であるため、現状は間接的な測定情報の組合せなどで、その構造や現象のメカニズムを推定するしか手段がなく、対策指針を構築するために非常に時間を要する。

そこで電池事業室では、界面シミュレーションの技術構築に取り組んだ。

## 4 界面現象のシミュレーション技術の構築

### 1) 界面シミュレーションの難しさ

原子・分子の反応を予測する代表的な計算手法として、第一原理計算が使われる。第一原理計算はシュレディンガー方程式を解くことで、電子のエネルギーと力の釣り合いから、原子の挙動を予測する手法である。量子力学に基づき電子状態を解析することが可能であり、化学反応の理解に有効である (図4)。

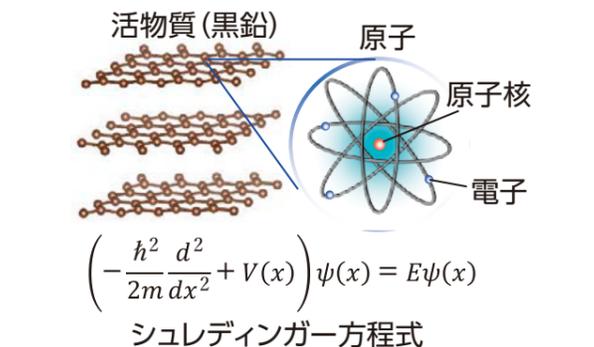


図4 第一原理計算のモデルと支配方程式  
Fig.4 Model and governing equations in first-principles calculations

一方で、シュレディンガー方程式の計算時間は、原子が持つ電子数の3乗に比例する。そのため、一般的なWSでは200原子程度が限界である。私たちはスーパーコンピュータ「富岳」の活用により、計算規模の拡張に取り組んできた。富岳は

15万ノードを超える超並列計算機で、数百並列以上のジョブを複数同時に計算可能である。しかし、一般的なソフトを利用するだけでは、並列数10~20程度で計算速度は頭打ちとなる。そこで富岳専用にチューニングした第一原理計算ソフトを活用し(図5)、数百ノードにおいても高い並列化効率を達成することで(並列化性能36%)、1500原子迄の計算を可能にしている。

しかし、検討中の界面シミュレーションでは、電気二重層構造を再現するために、4万原子以上の大規模モデルが必要となるため、計算時間的に現実的でない(図6)。

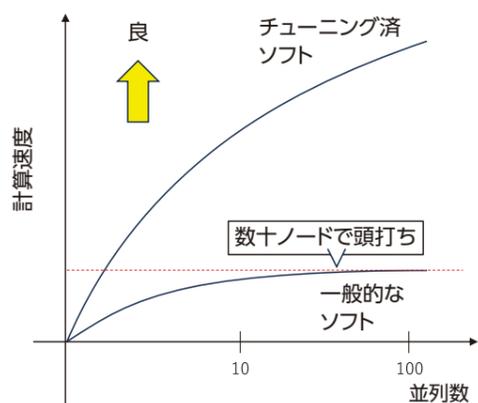


図5 並列数と計算速度の関係(イメージ)  
Fig.5 Relationship between number of processors and computational performance (conceptual diagram)

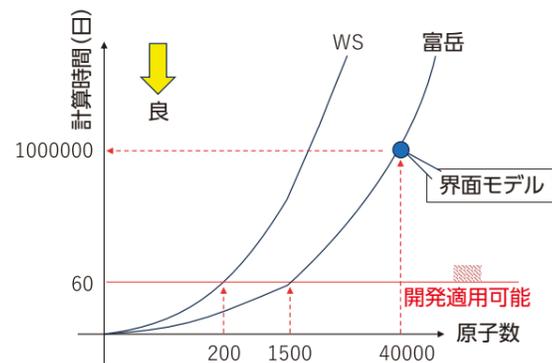


図6 原子数と計算時間の関係  
Fig.6 Relationship between number of atoms and computational time

## 2) 界面シミュレーションの技術構築

このような問題に対し、近年、電解液を連続体近似でモデル化することで(図7)、数百原子規模の計算で電気二重層構造を考慮可能な方法が提案された。この手法は、第一原理計算と統計熱力学に基づく溶媒モデルを連成させたESM-RISM<sup>[3][4]</sup>と呼

ばれ、原子・分子を個別に扱わず、原子間距離を変数とする二体相関関数で表現することで、自由度を削減し、計算負荷を低減できる。一方で、計算精度は連続体近似に用いるパラメータ(図8)に依存するが、パラメータの決め方は世の中でも確立されておらず、簡易的に、電解液単体の計算に特化した古典分子動力学計算のパラメータを流用するに留まっており、その計算精度の検証は十分でない。そのため、電池開発におけるESM-RISMの適用は進んでおらず、パラメータ決定の信頼性向上が課題である。

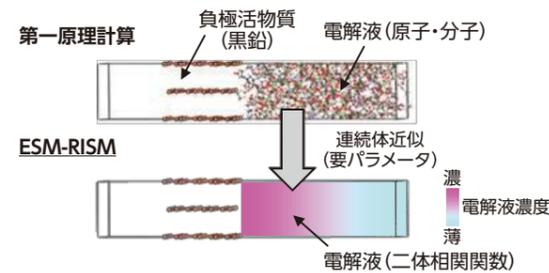


図7 電極-電解液界面の計算モデル  
Fig.7 Computational model of the electrode-electrolyte interface

$$U(r) = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$$

$$F = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{qq'}{r^2}$$

$\epsilon, \sigma$  : 材料特性を示すパラメータ  
 $r$  : 原子間距離  
 $q, q'$  : 電荷

図8 LJポテンシャルとクーロン相互作用の式  
Fig.8 Equations of the Lennard-Jones Potential and Coulomb Interaction

そこで私たちは、ESM-RISMの連続体近似に用いるパラメータの決め方を独自に構築した。

まずは、第一原理計算で得られた電解液単体の構造情報を再現するように連続体近似のパラメータを決める。これにより電極から離れた領域での計算精度を担保する。ここで第一原理計算するモデルは、電解液構造の均一性を利用して、数百原子程度の規模に抑えた。

次に、電極-電解液界面の計算を1500原子程度の小規模で実施し、得られた構造情報を再現するように連続体近似のパラメータを修正することで、界面での計算精度も担保する。しかし、1500原子程度の界面モデルでは、実際の活物質-電解液界面の一部の局所的な構造しか再現できないため、界面の範囲を変えて数十パターン実施する。一

般的なスーパーコンピュータでは、数十パターンの計算に2年以上要するが、富岳の複数計算の同時実行が可能な能力を活用することで、2か月に低減し、開発への適用を実現した。

## 3) 開発した計算手法の予測精度検証

開発した計算手法の予測精度を検証するため、充電時の電位変化に応じた、電極-電解液界面における電解液の構造変化を実測と比較した。

一般的に電解液の構造分析には、IRビームをサンプルに照射し、そのスペクトルを分析することで推定する。通常は電池を構成していない電解液単体の材料測定に限られ、また、平均構造情報しか得られない。

電極-電解液界面の状態を観察する際は、電池を構成したうえで、電極-電解液界面を局所的に観察する必要がある。そこで、電極裏面にプリズムを設置し、ビームの反射を利用することで、電極-電解液界面をリアルタイムに観察することを可能にした(図9)。

測定した電池の構成は、黒鉛活物質、LiPF<sub>6</sub>塩と溶媒A、Bからなる電解液で、電位を黒鉛の平衡電位である3.14Vから2.0V(電解液の分解反応が起きる前)まで下げたときの電解液の濃度変化を確認した。

実験結果を図10に示す。横軸は周波数で、縦軸はIRスペクトルのピーク強度である。ピーク位置が分子の種類、ピーク面積がその量(濃度)を表しており、界面近傍での塩や溶媒の濃度変化を確認できる。各溶媒のピークが現れる周波数は決まっているため、1700-1800cm<sup>-1</sup>にある2本のピークは、Li配位無しの溶媒BとLi配位有りの溶媒Bに、1850cm<sup>-1</sup>のピークは溶媒Aに帰属される。

電位を下げた際のピーク強度は、溶媒Aと溶媒B(Li配位無し)は増加し、溶媒B(Li配位有り)は減少していることから、充電することで、電極表面から溶媒Aと溶媒B(Li配位無し)の濃度は増加し、溶媒B(Li配位有り)の濃度は減少していることがわかる。

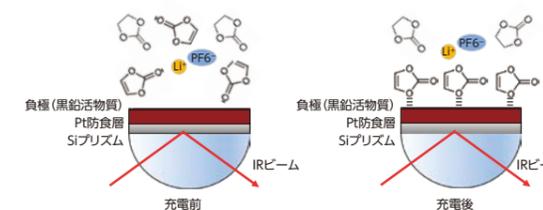


図9 実験装置イメージ  
Fig.9 Image of the experimental setup

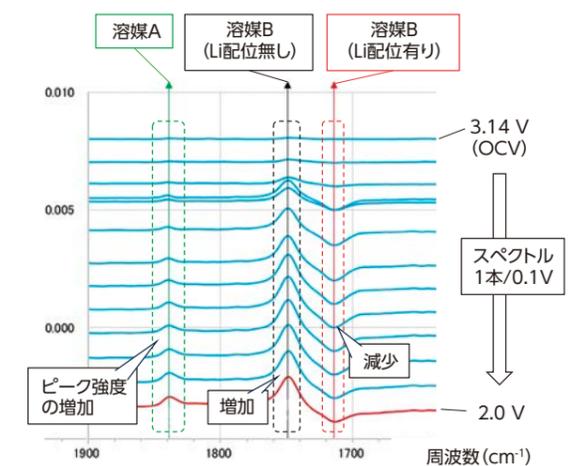


図10 実験結果  
Fig.10 Experimental results

次に同条件で電位を下げた際の、溶媒A、Bの濃度分布の計算結果を図11に示す。横軸は電極からの距離で、縦軸が各溶媒の量(濃度)を表す。

電位を下げた際の電極表面での濃度変化は、図11の(a)から、溶媒Aは増加しており、図11の(b)から、Li配位有りの溶媒Bは減少しており、Li配位無しの溶媒Bは増加していることがわかる。ここでLi配位の有無は、Li濃度分布を別途確認することから判断した。この結果は、実測結果と一致していることから、本手法で電気二重層構造の変化が予測可能であると判断した。

また開発した界面シミュレーションでは、実測では得られない、電極界面における分子位置の3次元情報や量の情報が定量的に得られることから、電極-電解液構造のさらなる現象理解が期待される。

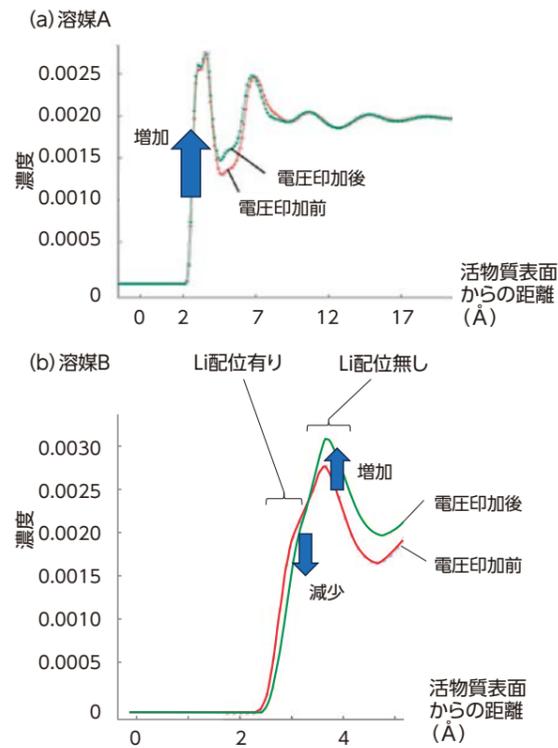


図11 計算結果  
Fig.11 Calculation results

## 5 構築した計算手法の活用例(Al溶出対策の検討)

正極のAl集電箔からのAl溶出は、LIBの安全性や寿命に大きくかわかる重要な課題である。電極と電解液の界面で起こる化学反応がAl溶出の引き金となるため、界面の設計や制御が非常に重要である。

シミュレーションがない場合の対策は、実験で試行錯誤するしかなく、膨大な時間がかかる。今回構築した界面シミュレーションを活用し、Al溶出電位を予測することで、効率的に溶出対策を進めた事例を紹介する。

電解液の塩濃度が1.4Mになるように2種類の塩A、Bの混合量を変えた際の、Al溶出電位を予測した事例を図12で示す。電池の出力特性の観点からは、塩Aの混合量が多い方が良いことがわかっている。計算結果から、塩Aの混合量を増加すると、溶出電位が下がり、Alが溶出しやすくなるため、出力特性とAl溶出特性は背反関係にあることが確認できる。

電池の上限動作電位を4.3Vと設定した場合、塩A、Bの混合比率は0.9:0.5Mが最適であることを示し、実験でも同条件において、Alが溶出しないことを確認した。

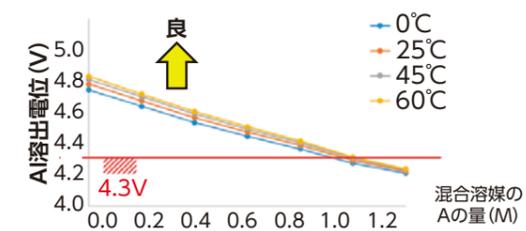


図12 混合塩比率を変えた際のAl溶出電位  
Fig.12 Al dissolution potential with varying mixed salt ratios

Al溶出時のAl集電箔-電解液界面の構造変化の一例を図13に示す。

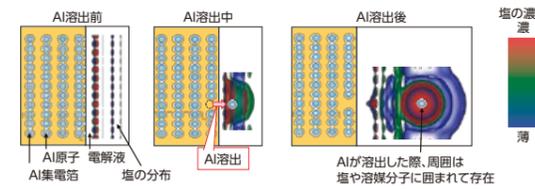


図13 Al集電箔-電解液界面構造の計算結果  
Fig.13 Computational results for the Al current collector-electrolyte interface

Alが溶出する前から、Al集電箔表面では、塩のアニオンの濃度が均一でなく、濃度ムラがあることを確認でき、電気二重層構造が形成されている。次にAlが電解液側に移動すると、その周囲を塩や溶媒が取り囲み、高濃度化する様子がわかる。取り囲まれた構造がエネルギー的に安定な程、Alは溶出しやすく、その溶出電位も低くなる。このように、シミュレーションでは、Al溶出中の周辺電解液の濃度変化を可視化することが可能である。界面シミュレーションで、電解液組成や塩濃度を水準振りすることで、どのような構造が不安定になるか、メカニズムを明らかにすることができ、原理原則に基づいたAl溶出対策に取り組むことで、開発期間を短縮することが可能になる。例えば前述の事例の場合、実験であれば1か月以上かかる検証を2、3日で対応可能になった。

## 6 まとめと今後の展望

富岳を活用し、連続体近似のパラメータの決め方を構築することで、ESM-RISMの電池開発への適用を可能にした。

本手法を用いて、電極-電解液界面での現象理解や効率的な対策検討を行うことで、高性能かつ長寿命な電池の開発期間短縮に貢献する。

## 謝辞

研究の一部は、スーパーコンピュータ「富岳」(※)の計算資源の提供を受け、実施した(課題番号: hp220059、hp230153、hp240168、hp250198) ※スーパーコンピュータ「富岳」はスーパーコンピュータ「京」の後継機として理化学研究所が設置し、2021年3月から共用を開始した計算機。2025年6月のGraph500ランキングで11期連続1位を獲得。また、TOP500では7位、HPCG(High Performance Conjugate Gradient)では2位、HPL-AI Mixed Precision(HPL-MxP、旧名HPL-AI)では6位を獲得するなど、世界トップレベルの性能を持つ。

## 参考文献

- [1]トヨタ自動車(株)ホームページ
- [2]K. Momma and F. Izumi, "Commission on Crystalogr", Comput., IUCr Newslett., 106 (2006)
- [3]M. Otani and O. Sugino, "First principles calculations of charged surfaces and interfaces: A plane wave nonrepeated slab approach", Phys. Rev. B 73, 115407 (2006)
- [4]S. Nishihara and M. Otani, "Hybrid solvation models for bulk, interface, and membrane: Reference interaction site methods coupled with density functional theory", Phys. Rev. B 96, 115429 (2017)

## 著者紹介



櫻本 和弘 白井 敬介

## 開発の経緯と開発者の思い

社是に「研究と創造に心を致し、常に時流に先んずべし」とあるように、私たちは2007年より電動化の流れを先取りすべく、原理原則に基づいた電池開発に取り組んできた。開発の過程では、課題に対し「なぜ・なぜ」を繰り返し、合成・分析などの専門メンバーと連携しながら、地道な技術検証を積み重ねてきた。とくに、電池性能や寿命に影響する電極-電解液界面では、電気二重層構造などの複雑な現象が発生し、実験や従来の計算手法では十分に理解することが難しかった。そこで諦めず、最先端のCAE技術を導入し、さらに発展させることで、原理原則に基づく電池開発を可能にしてきた。今後も、より多くのお客様の期待に応えるために、技術の深化と挑戦を続け、世界一の電池開発を目指して努力を重ねていく。