

2025 年 6 月 30 日

東京科学大学

早稲田大学

山形大学

科学技術振興機構 (JST)

多孔性結晶中の Na イオンの高速拡散機構を新たに提唱

— 次世代ナトリウムイオン電池の新規正極の開発を加速 —

【ポイント】

- Na イオン電池の有望な電極材料である多孔性結晶プルシアンブルー (PB) 中の Li^+ ・ Na^+ ・ K^+ の拡散機構を、スーパーコンピュータを利用した高精度計算により解明。
- Na^+ が室温以下で十分高速に拡散すること、PB 結晶の動的な歪みの小ささがその拡散機構に寄与することを示唆。
- Na イオン電池の開発や、室温以下で安定動作する電池の設計指針構築に貢献。

【概要】

東京科学大学 (Science Tokyo) 総合研究院 化学生命科学研究所の館山佳尚教授、早稲田大学 先進理工学研究科の伊藤暖大学院生 (博士後期課程 3 年) らは、スーパーコンピュータ「富岳」(用語 1) を用いた高精度計算により、**Na イオン (Na^+) 電池** (用語 2) の有望な電極材料である**プルシアンブルー (PB、用語 3)** 結晶における Na^+ の拡散機構と PB 結晶の動的な無歪み性が室温以下の高速拡散に重要であることを提唱しました。これは「大きい孔が拡散に有利」という典型的な考え方を書き換え、また開発競争が加速する Na イオン電池の**正極材料** (用語 4) 設計指針を飛躍的に前進させる成果です。

近年、**資源制約フリー** (用語 5) な Na イオン電池の研究が著しく加速しており、電池性能を決定づける正極材料の性能向上は重要な課題となっています。その解決法の一つとして PB 正極の利用が注目を集めていますが、PB 正極の充放電速度向上の鍵となる Na^+ 拡散の観測・制御は難しく、PB 正極の材料設計の課題となっていました。

本研究では、スーパーコンピュータ「富岳」等を利活用することで、温度効果も含めた高精度な原子レベルの計算、**第一原理分子動力学計算 (FPMD、用語 6)** を世界に先駆けて実行しました。その結果、 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ の拡散特性の比較を通して、 Na^+ が室温以下でも高い拡散係数を維持すること、その要因として PB 結晶の動的な無ひずみ性が重要であることを示しました。得られた知見は、一般の多孔性結晶内のイオン拡散の基礎学理に新たな視点を与えるものであると同時に、室温以下で優位に駆動する Na イオン電池の材料開発にも大きく貢献するものと言えます。

本研究の成果は、米国化学会が出版する学術雑誌「*Journal of the American Chemical Society*」のオンライン版に6月30日付（米国東部時間）で掲載されました。

●背景

持続可能な社会の実現に向けて、再充電可能な電池は極めて重要な役割を果たしています。リチウム (Li) イオン電池はその中心的な技術として発展してきたものの、地球上の Li 資源分布の偏りが課題とされています。一方、資源が均等に分布しているナトリウム (Na) は Li と化学的性質が似ているため、近年では、Li の代替金属として Na を用いた Na イオン (Na^+) 電池の開発競争が激化しています。特に、Na イオン電池の性能を左右する正極 (図 1a) の候補材料の決定が主な競争課題であり、層状酸化物を用いた研究が主流となっています。一方、層状酸化物タイプの材料は界面の劣化・酸素発生等による電池性能の著しい低下を引き起こす課題があります。それを回避する解決法の一つとして、プルシアンブルー (PB) 正極の利用が注目を集めています。

立方体構造を有する**金属有機構造体 (MOF、用語 7)** の一種である PB (図 1b) は良好な正極性能 (高速充放電特性、長寿命) を示すとともに、製造・材料コストが低いことがとりわけ魅力となっています。一方、PB 電極性能の向上に向けて世界中で研究開発が進められているものの、明確な材料設計指針は確立されていません。これは、実験研究の詳細な合成・観測条件によって、正極性能の評価にばらつきがあり、直接比較を困難にさせているためです。故に、正極性能評価の汎用的な指針となる、欠陥や不純物のない理想的な結晶中の Na^+ 拡散機構は未解明な点が多いのが現状です。

本研究では、PB 結晶中の Na^+ 拡散機構を解明するべく、スーパーコンピュータ「富岳」等を用い、原子レベルの第一原理分子動力学計算 (FPMD) を実施することで、 Na^+ 拡散メカニズムの全貌を明らかにしました。さらに、 Na^+ と化学的性質が似ておりイオンサイズが異なる Li^+ 、カリウムイオン (K^+) (図 1c) を用いた計算も実施することで、PB 結晶中の Na^+ 拡散機構の比較検討を行いました。本研究では、立方体構造が 3 方向に二つずつ並ぶ結晶構造 (合計八つのケージ) を想定し (図 1b)、その内部で各イオン ($A^+ = \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+$) が四つ含まれる場合の A^+ 拡散機構を解明しました。室温以上 (高温から室温) と低温極限 (絶対零度) における拡散機構の解明には、それぞれ FPMD 計算と**第一原理遷移状態計算** (用語 8) を用いました。二つの手法を駆使し、広い温度範囲 (高温から低温極限) で、 A^+ イオンサイズの違いに着目した Na^+ 拡散機構の比較検討を行いました。

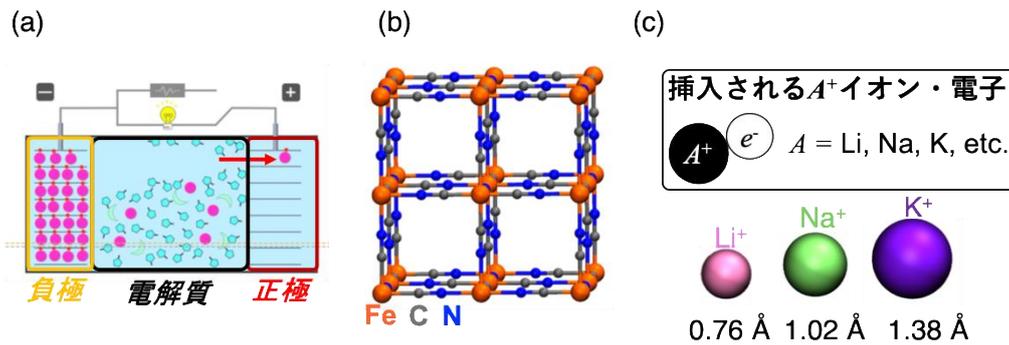


図1. (a) イオン二次電池の模式図。負極から正極へと、リチウムイオンなどのプラスの電荷を帯びたイオン（濃いピンク色の丸）が移動することで、電流が流れる。

(b) 正極材料の一種であるプルシアンブルー（PB）結晶。(c) PB 結晶の孔の中で拡散する A^+ ($= \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+$) イオンとそのサイズの比。

●研究成果

高精度 FPMD 計算を行い、 Na^+ は室温付近でも高い自己拡散係数（用語 9）を維持し、拡散に必要な活性化障壁（用語 10）も低いことが分かりました（図 2a）。一方、 Li^+ は高温でよく拡散するものの、高い活性化障壁を乗り越える必要があります（図 2a）、 K^+ は高温と室温においても拡散しませんでした。この結果は、室温付近において PB 正極が優れた Na^+ 伝導体であることを示しています。

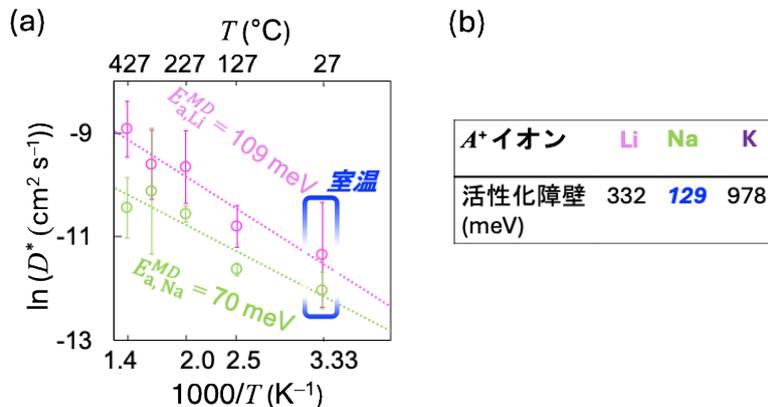


図2. (a) 第一原理分子動力学計算を用いて算出した Li^+ 、 Na^+ の 27~427°Cの温度範囲における自己拡散係数 (D^*) とアレニウス式（用語 11）に基づくプロットから得られた活性化障壁 (E_a^{MD})。 (b) 第一原理遷移状態計算を用いて算出した低温極限（絶対零度）における A^+ イオン (Li^+ 、 Na^+ 、 K^+) の活性化障壁の表。

PB 結晶の低温領域における優れた Na^+ 拡散機構を解明すべく、第一原理遷移状態計算を行いました。結果、PB 結晶中で Na^+ は面心からずれた偏位面心（off-FC）位置を

最安定位置にとり (図 3a)、この間の活性化障壁は低い (129 meV、図 2b) ため、容易に Na^+ が拡散することが示されました。さらに、 Na^+ が拡散する際、結晶構造が動的にひずまずに保たれることが、低い活性化障壁と室温以下でも高い自己拡散係数を実現する鍵であることが明らかになりました。

Li^+ と K^+ は、低温極限 (絶対零度) でも、 Na^+ より高い活性化障壁を有することが分かりました。イオンサイズが小さい Li^+ は面心位置 (図 3b) を最安定位置としており、この位置の間の活性化障壁は比較的高い値を示しています (332 meV (図 2b))。これは、大きな PB 結晶のケージの面が Li^+ 側に引き寄せられるように大きくひずむ (図 3d) ことで、高い活性化障壁と室温以下の低い自己拡散係数を実現することを示しています。一方、イオンサイズが大きい K^+ (図 1 c) は、非常に大きな活性化障壁 (978 meV (図 2b)) を必要とすることが分かりました。なお、欠陥を有する PB 結晶では、高温でのみ K^+ が有限の自己拡散係数を示すことが分かり、 K^+ は欠陥を含む PB 結晶中でのみ拡散することを示しています。

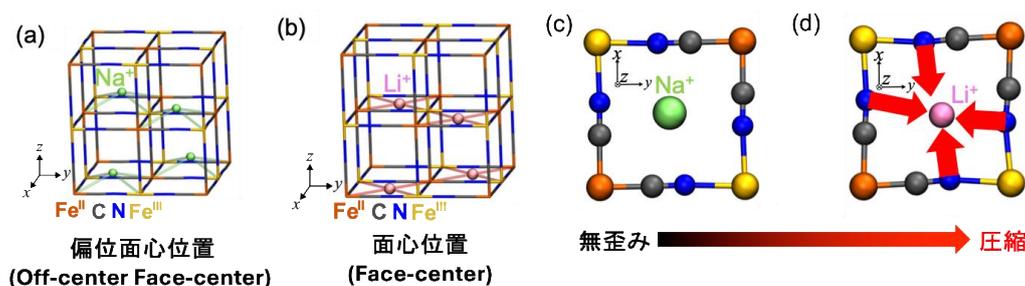


図 3. $2 \times 2 \times 2$ の PB ケージ構造において、(a) 四つの Na^+ イオンが偏位面心位置と (b) 四つの Li^+ イオンが面心位置のみを占有する場合の安定配置。(c-d) Na^+ 、 Li^+ の拡散に伴う動的な PB 結晶のひずみ。 Na^+ 、 Li^+ が面心位置にいる際の結晶構造ひずみ (矢印はひずみ方向) を示している。

Li^+ 、 K^+ と比較することで、PB 結晶は室温以下でより高速充電が可能な Na イオン電池の正極材料であることが示唆されました。この優位性の要因として、結晶構造が動的にひずまずに保たれることが高 Na^+ 拡散機構の実現において重要であることが考えられます。一般的に、電池の劣化は正極材料のひずみや膨張によって引き起こされます。したがって、本研究結果は、Na イオン電池の正極材料として、PB 結晶が低温～室温で高速充電が可能であるだけでなく、長寿命化が期待できることを示唆していると言えるでしょう。

●社会的インパクト

中国の電気自動車用電池メーカーなどが 2025 年 4 月、低温（約 -40°C ）で高速充電可能な Na イオン電池 “Naxtra” を発表し、Na イオン電池の実用化に向けた世界的な動きが加速しています。正極材料としての PB は、長寿命・高エネルギー密度かつ低コスト化を実現しており、欧米のスタートアップ企業を中心に研究開発競争が激化しています。一方、合成条件や組成の違いにより、PB の正極材料としての機能にはばらつきがあり、その材料開発指針は未だ確立していません。

本研究では、原子レベルの計算で最も高精度な手法である FPMD 計算を採用し、 A^+ 拡散機構について系統的な理論化学研究を世界で初めて行いました。 Li^+ 、 K^+ との比較を通じて、PB が室温以下で駆動する Na イオン電池正極材料として有望であることを明らかにしました。本成果は Na イオン電池開発に対して大きく貢献すると同時に、PB と類似した多孔性を持つ MOF 材料の A^+ 拡散機構に関する基礎化学を大きく前進させ、電池や触媒をはじめ孔内のイオン伝導を活用した、放射性イオン吸着剤や化学センサー等への材料開発への波及効果も期待されます。

●今後の展開

本研究により、欠陥や不純物のない理想的な PB 結晶構造が Na イオン電池の正極材料として高い可能性を持つことを理論的に示しました。しかし現実には、欠陥のない PB 正極の合成は難しく、実用材料では意図していない結晶構造の欠陥や水和水（結晶内に含まれる金属イオンと相互作用している水分子）などの不純物が電池性能を抑制する要因となっています。また、PB 結晶は高温で有毒ガスを発生する可能性があるため、これらの抑制するための仕組みを、材料科学の観点から取り組むことが重要です。今後は、欠陥や水和水も含んだ実際の材料条件に近づけた研究に展開することで、蓄電技術の実用研究との接続を図ります。

●付記

本研究は、科学技術振興機構（JST）GteX（革新的 GX 技術創出事業）「資源制約フリーなナトリウムイオン電池の開発」(JPMJGX23S4)、先端国際共同研究推進事業 (ASPIRE) 「分散型国際ネットワークが実現する基盤蓄電技術革新とネットゼロ社会」(JPMJAP2313)、および戦略的創造研究推進事業 CREST「分子結晶全固体電池の創製」(JPMJCR2204)、日本学術振興会 科学研究費助成事業 (JP24KJ2098、JP24H02203)、文部科学省 スーパーコンピュータ「富岳」成果創出加速プログラム「物理-化学連携による持続的成長に向けた高機能・長寿命材料の探索・制御」(JPMXP1020230325) の支援を受けて行われました。本研究のシミュレーションは、東京工業大学（現 東京科学大学）のスーパーコンピュータ Tsubame 4.0、物質・材料研究機構の材料数値シミュレータ、および理研のスーパーコンピュータ「富岳」を用いて実行しました。また文部科

学省 HPCI プログラム利用課題（課題番号：hp230153、hp230205、hp240224）の協力を受けてきました。

【用語説明】

- (1) **スーパーコンピュータ「富岳」**：理化学研究所と富士通が共同開発した日本のスーパーコンピュータで、世界トップレベルの計算性能を誇る。材料開発や創薬、気候予測など、幅広い先端研究に活用されている。
- (2) **Na イオン (Na⁺) 電池**：リチウムの代わりにナトリウムイオンを使う電池で、リチウムよりも資源が豊富で安価なため、次世代の蓄電技術として期待されている。
- (3) **プルシアンブルー (PB)**：200 年以上前から顔料などに使用されている鉄を含む青色の錯体化合物で、安価かつ合成が容易であり、近年は Na イオン電池の正極材料などの新たな用途が注目されている。高いエネルギー密度と優れた安定性を併せ持つことが特徴。
- (4) **正極材料**：電池の放電・充電時にイオンの出入りが起こる「正極側」の主要な構成物質であり、電池の性能（エネルギー密度、寿命、安全性など）を大きく左右する中核材料。
- (5) **資源制約フリー**：限られた希少資源に依存せず、地球上に広く存在する元素を活用することで、持続可能性と安定供給を実現するという考え方。
- (6) **第一原理分子動力学計算 (FPMD)**：経験パラメータを利用しない量子力学方程式に基づいて計算された力を用いて原子の時間発展を追跡する動力学シミュレーションで温度や動的挙動を考慮できる。実験に依らない高精度計算手法として近年広く利用されている。
- (7) **金属有機構造体 (MOF)**：金属イオンと有機配位子が結合して形成される多孔性材料。高い表面積と構造多様性を持ち、ガス吸着や触媒などに応用される。
- (8) **第一原理遷移状態計算**：経験パラメータを利用しない量子力学方程式に基づいて計算された力で、始状態と終状態の間で最もエネルギーを使わずに変化できる構造変化（反応経路）を求める計算手法。
- (9) **自己拡散係数**：粒子が外部の力を受けずに自身の熱運動によって移動する速さを示す係数。分子動力学計算などで評価され、リチウムイオン伝導性などの指標になる。
- (10) **活性化障壁**：化学反応や物質中のイオン移動が起こるために必要な最小限のエネルギー。値が低いほど反応や拡散が起こりやすく、電池性能にも大きく影響する。
- (11) **アレニウス式**：拡散係数 (D) の温度依存性 (T) を表す近似式 ($D=D_0\exp(-E_a/RT)$)。 E_a は活性化障壁、 R は気体定数。

【論文情報】

掲載誌： *Journal of the American Chemical Society*

論文タイトル： Dissimilar Diffusion Mechanisms of Li⁺, Na⁺, and K⁺ Ions in Anhydrous Fe-Based Prussian Blue Cathode

著者： Dan Ito, Seong-Hoon Jang, Hideo Ando, Toshiyuki Momma, Yoshitaka Tateyama

DOI： 10.1021/jacs.5c05274

【研究者プロフィール】

館山 佳尚（タテヤマ ヨシタカ） Yoshitaka TATEYAMA

東京科学大学 総合研究院 化学生命科学研究所 教授

研究分野： 計算材料科学、物性理論、電気化学

伊藤 暖（イトウ ダン） Dan ITO

早稲田大学 先進理工学研究科 ナノ理工学専攻 博士後期課程3年

東京科学大学 物質理工学院 応用化学コース 特別研究学生

研究分野： 計算材料科学、理論化学、固体イオニクス

【お問い合わせ先】

（研究に関すること）

館山 佳尚（タテヤマ ヨシタカ）

東京科学大学 総合研究院 化学生命科学研究所 教授

Email: tateyama[at]cls.iir.isct.ac.jp

TEL: 045-924-5277

（報道取材申し込み先）

東京科学大学 総務企画部 広報課

申し込みフォーム: <https://forms.office.com/r/F3shqsN7zY>

Email: media[at]adm.isct.ac.jp

TEL: 03-5734-2975 FAX: 03-5734-3661



早稲田大学 広報室

Email: koho[at]list.waseda.jp

TEL: 03-3202-5454

山形大学 総務部 総務課 秘書広報室
Email: [yu-koho\[at\]jm.kj.yamagata-u.ac.jp](mailto:yu-koho[at]jm.kj.yamagata-u.ac.jp)
TEL: 023-628-4008

科学技術振興機構 広報課
Email: [jstkoho\[at\]jst.go.jp](mailto:jstkoho[at]jst.go.jp)
TEL: 03-5214-8404 FAX: 03-5214-8432

(JST 事業に関すること)

科学技術振興機構 未来創造研究開発推進部 GteX 推進グループ
波羅 仁 (ハラ マサシ)
Email: [gtex\[at\]jst.go.jp](mailto:gtex[at]jst.go.jp)
TEL: 03-3512-3543 FAX: 03-3512-3533