

## 第一原理計算による全固体電池電極・電解質界面の研究

<sup>1</sup>富士フイルム株式会社, <sup>2</sup>物質材料研究機構, <sup>3</sup>産業総合研究所  
○奥野幸洋<sup>1</sup>, 袖山慶太郎<sup>2</sup>, 館山佳尚<sup>2</sup>, 春山潤<sup>3</sup>

### First-Principles calculation study of electrolyte/electrode interface in all-solid lithium ion battery

○Yukihiro Okuno<sup>1</sup>, Keisuke Ushirogata<sup>1</sup>, Keitaro Sodeyama<sup>2</sup>, Yoshitaka Tateyama<sup>2</sup>, Jun Haruyama<sup>3</sup>

<sup>1</sup> *Department of Mechanical Engineering, The University of Tokyo, Japan*

<sup>2</sup> *Department of Chemistry, Kyoto University, Japan*

<sup>3</sup> *Department of Chemistry, Nagoya University, Japan*

**【Abstract】**All-solid state Li-ion batteries (ASS-LIBs) are expected to be the next generation battery, however, their large interfacial resistance hinders their widespread application. In order to elucidate the mechanism of high resistance at the interface, in ASS-LIBs, we assume the possible origins of resistance is the formation of a Li ion space-charge layer (SCL) at the interface. We used first-principles calculation method and analyzed the atomic structure and Li-vacancy formation energies between cathode (LiNiO<sub>2</sub>) and solid electrolyte (L<sub>3</sub>PS<sub>4</sub>) interface and found the characteristic feature of electrode/electrolyte interface.

#### 【序】

電解液をイオン伝導性固体に置き換えた全固体電池が、充放電の安定性や長寿命性を革新的に向上させる次世代電池として精力的に研究開発が行われている。一方で全固体電池中の固体電解質と正極材料の間に形成される「界面相」に起因する Li イオンの大きな伝導抵抗が電池の出力低下等の問題を生じさせている。この界面相における抵抗増加の発生メカニズムは動作中の電池内部の状態が複雑であり、直接観測が難しいため種々の仮説が提案されてはいるが、未だに共通の理解が得られていない状況である。そこで、第一原理計算を用いることで固体電解質/活物質の界面構造を詳細に調べ、現在界面抵抗層の起源と考えられている、界面相に出来る Li の存在密度の変化による「空間電荷相」の形成を調べることにした。また、活物質に酸化物をコートすると界面抵抗の低下に有効であるが事が知られている。そこで、酸化物コート層の効果に関し、コート層/電解質界面構造の計算を行い、電解質/活物質・電解質/コート酸化膜の特徴的な固・固界面構造を調べることにした。

#### 【方法】

正極活物質として、層状化合物 LiNiO<sub>2</sub> (LNiO)、固体電解質としては  $\beta$  Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub>(LPS)、さらに活物質のコート層として Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (LTO)を考えた。固・固界面 LiNiO/LPS は、LNiO (110) 面(96 原子)+LPS (010)界面 (96 原子) とし、界面接合構造違いで 8 構造、LTO/LPS 界面は LTO (111) 面(672 原子)+LPS (010)界面 (384 原子) として、

界面4構造モデリングし、統計をとった。計算ソフトにPWSCFを用いた平面波基底第一原理計算を行った。計算は、周期境界条件を課したユニットセルを用い、k点はLNiO/LPS界面では2x2x1, LTO/LPS界面ではΓ点のみとした。波動関数の平面波エネルギーカットオフは40Ryに設定し、内殻電子の取り扱いはウルトラソフト疑似ポテンシャルを利用した。また大規模計算となるため、スパコン「京」を利用した。

### 【結果・考察】

LNiO/LPS界面では、LPS中のLiがLNiO中のO原子と結合を作るようにLNiO(110)側に引き寄せられ、界面LPS側にLiの特徴的な疎密構造(Fig2)が生じた。この構造は計算したすべての構造(8case)で見ることができ、同様の構造はLiCO<sub>2</sub>(110)/LPS[1]、Li<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>/LPS[2]でも見られ、界面に出来るLiの疎密構造は電極種によらない一般的な構造と考えることが出来る。一方で、酸化膜コート層として利用されるLi<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>(LTO)とLPSの間にはそのような疎密構造は発生しなかった。(Fig1)

評価した電解質/電極界面近傍のLi欠陥生成エネルギーは電解質側のLi疎密構造のLi量が疎な領域において、低い欠陥生成エネルギーも持つサイトが生じていた(表1 LPS②、③の領域)。この領域ではLiが高いエネルギーをもつため欠陥が生じやすく、Liが通りにくい抵抗相を形成しているものと考えられ界面抵抗相となる領域が形成されていることを示している。

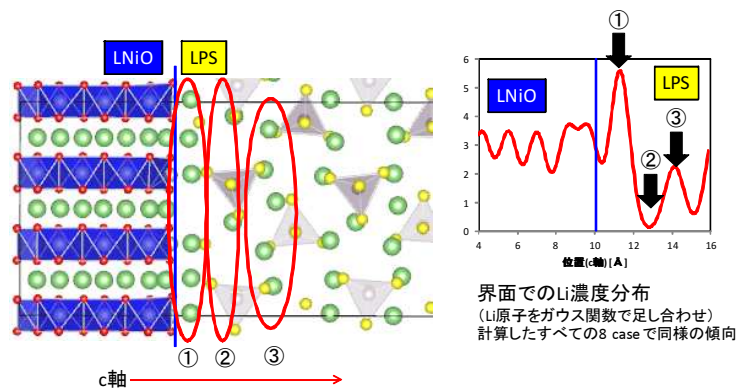


表1:Li欠陥生成エネルギー(eV)

(LNiO界面側、LPS①、②、③の領域(Fig1参照))

Li(LNiO)	3.60
Li(LNiO)	2.80
Li(LNiO)	3.03
Li(①)	2.97
Li(②)	1.68
Li(②)	1.59
Li(③)	1.72

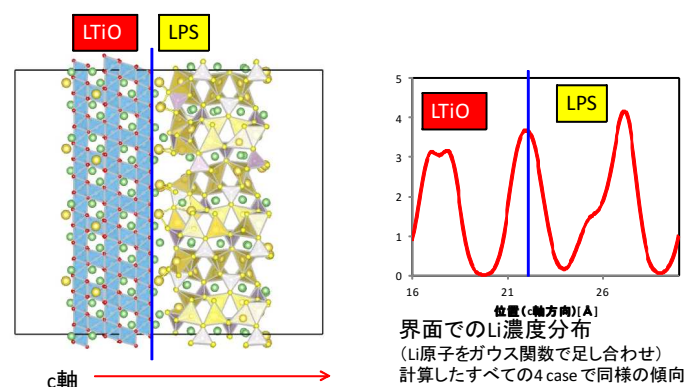


Fig1: LNiO/LPS(上)、LTiO/LPS(下) 界面構造

一方で、酸化膜コート層LTiO/LPS層ではこのような低いLi欠陥エネルギーサイトは生じず、抵抗相の形成は確認できなかった。これはLTO酸化膜コートが抵抗低減に有効であることを示唆する結果である。

### 【参考文献】

- [1] J.Haruyama, K.Sodeyama, L.Han,K.Takada, Y. Tateyama: Chem.Mater. 26 (2014) 4248  
 [2] K.Ito, T. Tamura, R.Kobayashi, S.Ogata: 第26回 日本MRS年次大会 E2-P8-021 (2015)