

第一原理計算による全固体電池電極・電解質界面の研究

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

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

○Yukihiro Okuno¹, Keitaro Sodeyama², Yoshitaka Tateyama², Jun Haruyama³

¹ *Fuji Film Corporation, Japan*

² *Natinal Institute for Material Science, Japan*

³ *National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), Japan*

【Abstract】 Development of high conductivity all solid-state lithium ion batteries (ASS-LIB) has proceeded rapidly in recent years. One of the major drawbacks for the use of ASS-LIB is their resistance at the solid electrolyte and electrode interface. Especially, the sulfide-electrolytes/oxide-electrode shows the large resistance and it hinders the fast charging/discharging[1-2]. The origin of the interface resistance is still under debate and it appears to be material dependent. For examples, ref[3] shows the negligible resistance at the $\text{LiCoO}_2/\text{Li}_3\text{PO}_{4-x}\text{N}_x$ interface. Here, in this study, we theoretically elucidated the characteristics of the sulfide (Li_3PS_4) and oxide (Li_3PO_4) electrolyte/electrode (LiCoO_2) interface structures via the calculations with density functional theory (DFT) framework. We estimated the Li vacancy formation energies at the interface and found there are no low vacancy formation energy sites for Li in oxide-electrolyte/electrode interface, while it presents at sulfide electrolyte/electrode 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。全固体電池中の固体電解質と正極材料の間の界面構造の性質は電池性能を決定する要因の一つであり、特に硫化物電解質と酸化物正極活物質極界面が直に接すると大きな抵抗相が界面に形成され、電池の出力低下等の問題を生じさせていることは良く知られている事実である[1-2]。ただ、一方で酸化物電解質 ($\text{Li}_3\text{PO}_{4-x}\text{N}_x$) と酸化物電極 (LiCoO_2)の間では抵抗相が形成されないという報告もあり[3]、界面抵抗相は界面を構成する材料に依存しているように見える。そこで、我々は第一原理計算を用いて、酸化物・硫化物電解質と正極活物質間の界面構造を詳細に調べ、また界面での Li 欠陥生成エネルギーを評価することで界面抵抗相の有無を考察し、酸化物、硫化物電解質の違いを考察することとした。

【方法】

正極活物質として、層状化合物である LiCoO_2 (LCO)を考える。また界面構造としてはこれまでは、(110)面で考えられることが多かったが[4-5]、本報告ではこの系で実際に表出しやすく Li 伝導が可能な(104)面を採用した。また硫化物電解質としては、 β

Li₃PS₄(LPS)で界面は(010)面、酸化物電解質は γ -Li₃PO₄ (LPO)とし、界面は(001)面とした。固・固界面の計算モデルは、LCoO (104) 面(504 原子)+LPO (010)界面 (384 原子)として界面接合構造違いで5構造、LCO/LPS 界面は LCO (104) 面(504 原子)+LPS (010)界面 (192 原子)として界面接合違いで8構造を考察し、統計をとった (Fig1)。計算ソフトに Quantum-Espresso を用いて平面波基底第一原理計算を行った。計算では周期境界条件を課したユニットセルを用い k 点は 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 1000 原子近い大規模計算となるため、スパコン「京」を利用した。

【結果・考察】

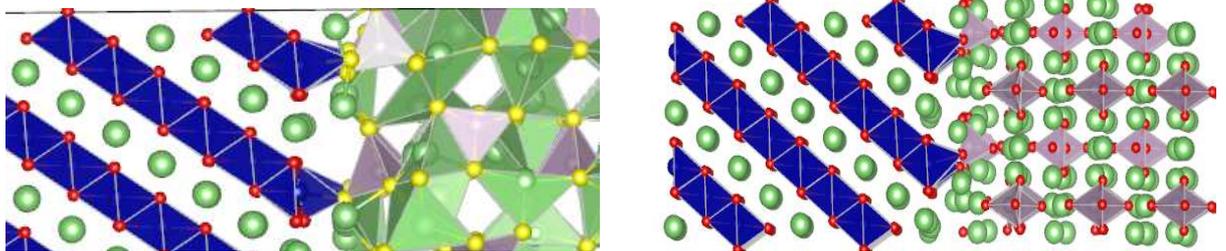


Fig1 : LCO(104) /LPS(010) (左)、LCO(104)/LPO(001)(右) 界面構造

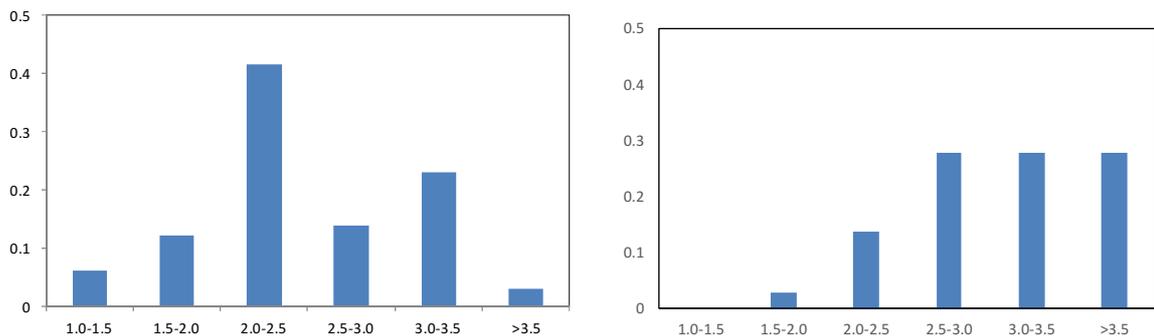


Fig2 : LCO(104) /LPS(010) (左)、LCO(104)/LPO(001)(右) 界面構造での Li 欠陥エネルギーのヒストグラム LCO/LPS では8構造で65欠陥サイトを、LCO/LPO では5構造で35欠陥サイトを計算

界面近傍のLiサイトでの欠陥生成エネルギーを評価したヒストグラムがFig2である。LPS電解質とLCO界面ではLPS側の界面近傍で約2.0~2.5eVと低いLi欠陥生成エネルギーをもつLiサイトが多数集中して存在した。また、LCO側界面近傍のLiサイトは約3.0-3.5eVの欠陥生成エネルギーとなった。一方で、酸化物界面では硫化物電解質で見られた低い欠陥生成エネルギーをもつLiサイトの出現が抑えられ、比較的LCO側から欠陥生成エネルギーの分布がフラットになり、LPO側界面近傍での欠陥生成エネルギーが2.5 - 3.0eVに集中した。これは、酸化物での界面抵抗の抑制が観測された実測[3]ともよく対応する結果となっている。

【参考文献】

- [1] N,Ohta,K.Takada, L.Zhang, R.Ma,M,Osada,T,Sasaki:Adv.Mater. 61 (2006) 2226-2229
- [2] K.Takada: Acta Matter. 61 (2013), 759-770
- [3]M.Haruta,S.Shiraki,T.Suzuki,A.Kumatani,T.Ohsawa,Y.Takagi,R.Shimizu,T.Hitosugi:Nano.lett.15(2015) 1498
- [4] J.Haruyama, K.Sodeyama, L.Han,K.Takada, Y. Tateyama: Chem.Mater. 26 (2014) 4248
- [5] K.Ito, T. Tamura, R.Kobayashi, S.Ogata: 第26回 日本MRS年次大会 E2-P8-021 (2015)