

Li イオン電池用二相共存負極材料 $\text{Li}_x\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の電子構造に対する 第一原理計算による解析

First Principles Analysis of Two Phase Coexistence in $\text{Li}_x\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Solid State Electrolytes

物材機構 CMSU¹, GREEN² °田中 喜典¹, 池田 稔², 大野 隆央^{1,2}
NIMS GREEN¹, CMSU² °Y. Tanaka¹, M. Ikeda², Takahisa Ohno^{1,2}

E-mail: Tanaka.Yoshinori@nims.go.jp

【始めに】全固体 Li イオン電池は既存の Li イオン電池が抱える二つの問題点 (安全性・耐久性) を解消する次世代電池である。全固体電池は固体/固体界面を内包し、イオン・電子の伝導特性に影響を与える。一方で界面構造は複雑で不明な点が多く、実験と相補的な第一原理計算の解析による期待が高まっている。そこで第一原理計算を用い、電子構造が界面物理特性に与える影響を評価した。今回注目する界面は負極材料 $\text{Li}_x\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO) の電極内二相共存の相界面である。この系では $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ と $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の二相が共存し、特徴ある平坦な充放電曲線が見られる。Li の濃度変化に対し体積変化なく、導電助剤無しに良好なサイクル特性を示し[1]全固体電池負極の候補物質である。構造は $Fd\bar{3}m$ の対称性をもつスピネル構造を基本としており、 $\langle 110 \rangle$ 方向に貫かれた空隙の三次元ネットワークが存在し、Li イオンはこのネットワークを伝導する。二つの $\langle 110 \rangle$ 軸は $\{111\}$ 面を定義し、この面は相界面の一つとして観察されている[2,3]。本報告ではスピネルの (111) 面を相界面とする $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 界面構造モデル(図 1)により、LTO の電池特性について考察する。

【計算方法】第一原理計算は PAW 法[4]を採用し、交換相関エネルギーに GGA(PBE)、強相関電子 Ti の d 電子に +U の補正項を適用した。 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ と $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の構造モデルは Li イオンの伝導方向スピネルの $\langle 110 \rangle$ を格子ベクトルとする primitive cell を基本に作成した。二つの相の Li の組成の違いは占有サイト $8a(\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12})$ と $16c(\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12})$ の違いのみに起因するが、この系の Li は $8a$, $16c$ を占有する以外に Ti サイト($16d$)を 3 フォーマルユニット(f.u.)当たり 1 原子 Li が置換する構造となっている。この置換サイトの配置について $3 \times 1 \times 1$ プリミティブセルにおけるすべてのユニークな組み合わせを網羅し、最安定な構造を採用し基本ユニットとし、界面構造モデルでは原子の過不足ない接合を実現するモデルとした。

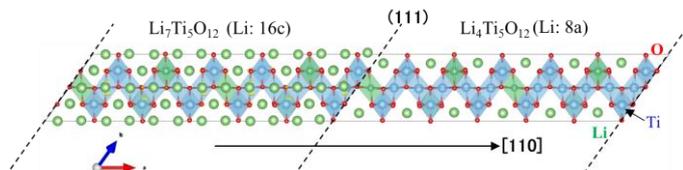


図 1 : $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 界面モデル概略図

【結果と考察】

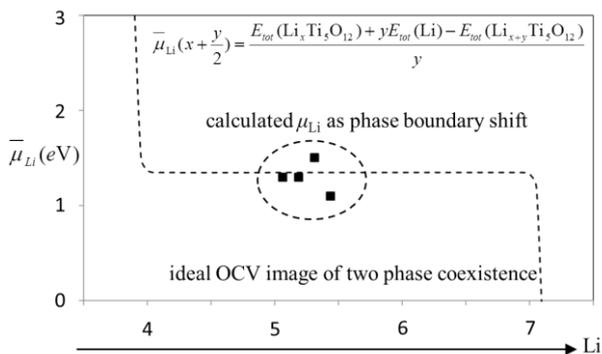


図 2: 二相共存の Li のケミカルポテンシャル(OCV)

LTO が $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ と $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の二相共存として存在するための条件を形成エネルギーという形で GGA, GGA+U それぞれの方法で確認した結果、GGA+U の場合にのみ二相共存を支持する結果が得られた。また Li の脱・挿入は内部からより界面付近からの場合に 0.5eV 程度エネルギーに利得があり、Li の脱挿入が界面で起きることが予測された。尚、界面の $16c$ サイト Li 欠損は同じ (111) 界面上の $16c$ サイト占有 Li の $8a$ サイトへの移動を誘発することが構造最適化過程において確認された。その結果、相境界は $[110]$ 方向に平行に移動し、相分離が保たれる。この時の Li1

原子当たりの脱挿入に伴う全エネルギーを OCV として見積もると図 2 に示すように約 1.3eV 程度となった。詳細については当日発表する。

【謝辞】本研究は文部科学省の委託事業「ナノテクノロジーを活用した環境技術開発プログラム」及び JST 戦略的創造研究推進事業 ALCA の一環として行われました。

【参考文献】 [1]: K.M.Colbow, J.R.Eahn, R.R.Haering, *J.Power Sources* **26**, 397(1989)

[2] Xia Lu et.al, *Adv. Mater.* **24**, 3223(2012).

[3] Mitunori Kitta et.al, *J. Power Sources*, **257**, 120(2014).

[4] G. Kresse and J. Hafner, *Phys. Rev. B* **47**, 558(1993).