

(104)LiCoO₂ 正極/Li₃BO₃ アモルファス電解質の 正極/電解質界面構造の第一原理計算による理論解析

Theoretical study on the (104) LiCoO₂/amorphous Li₃BO₃ electrode/electrolyte interface structures using the first-principles molecular dynamics simulations

物材機構 MANA¹、GREEN²

○池田稔¹、田中喜典²、大野隆央^{1,2}

NIMS MANA¹、GREEN²

○Minoru Ikeda¹, Yoshinori Tanaka², Takahisa Ohno^{1,2}

E-mail: IKEDA.Minoru@nims.go.jp

【始めに】全固体 Li 二次電池用の固体/アモルファス複合電解質(Li₇La₃Zr₂O₁₂/Li₃BO₃)界面での Li 伝導機構についての理論計算結果を報告した[1]。アモルファス Li₃BO₃ は可塑性があり、正極との整合性も良いことが期待される。今回、(104)面の LiCoO₂ 正極とアモルファス Li₃BO₃ との界面構造を第一原理分子動力学計算により原子レベルでの界面構造を解析したので報告する。

【計算方法】第一原理計算法として PAW 法[2]を用い、GGA(PBE 型)の補正を考慮。また、LiCoO₂ 中の Co の 3d 電子の電子相関を表現するため LDA+U 法[3]を採用し、U_{eff}(Co)=5eV を用いた。LiCoO₂/Li₃BO₃ 界面での構造を調べるために、(104)面の LiCoO₂ 層を 4 層用意。この上に、melt and quench 法で作成したアモルファス Li₃BO₃ 層を載せて、repeated-slab 構造を作成した。上下で 2 種類の界面が存在している。図 1 に初期配置構造を示す。1500K で、600ps 間アニーリングを行い、10ps 毎に quench して 60 種類の界面構造を求めて解析した。温度 1500K でのシミュレーション中は、スピンのエネルギー差は無視できるのでスピン分極は考慮していない。16LiCoO₂ 分子と 48Li₃BO₃ 分子の計 176 原子系での super cell 計算を行った。Brillouin zone 積分は Γ 点のみを用い、カットオフエネルギーは 400eV である。

【結果と考察】図 2 に、温度 1500K で 600ps 間アニーリングしたときの軌跡を示す。LiCoO₂ の正極層は安定に存在していることが分かる。Li₃BO₃ 層中の Li は、内部で拡散を行っている。界面においては、Li の相互拡散が表面層において発生していることが軌跡からわかる。図 3 に、界面においての、Co と BO₃ との結合の種類を示す。60 種類の界面構造うちで、アニーリングの初期に得られた構造では、図 2 の(a)と(b)の種類が多く存在している。やがて、(c)の型の、BO₃ 分子が表面の Co の 2 原子を Bridge(Clipping)した配置が多くなる。60 種類の界面構造の中で一番エネルギーの低い状態は、510ps 後に得られた構造であり、(c)と(d)が半分ずつ存在している。BO₃ が(c)ないし(d)の形で Co と結合している場合には、Co のスピンの分極は発生せず、安定な界面構造となっている。

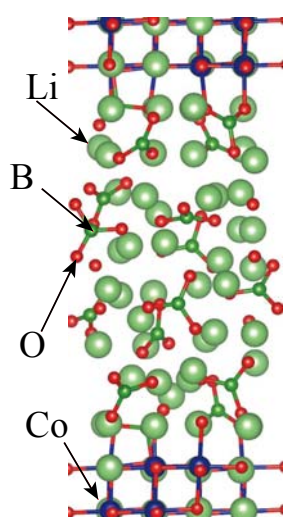


図 1 初期構造

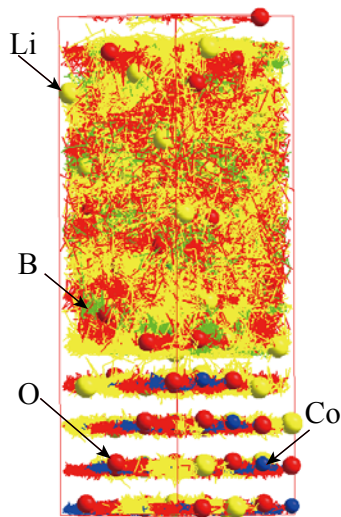


図 2 1500K で 600ps 間の軌跡

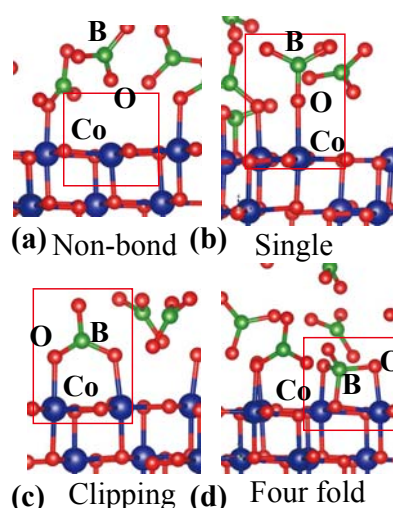


図 3 界面での結合の種類

【謝辞】本研究は、JST 戦略的創造研究推進事業 ALCA の支援のもとに行われました。

【参考文献】[1] 池田、大野、第 42 回固体イオン学討論会、1 C-09、名古屋(2016)。

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

[3] S. L. Dudarev, et al., Phys. Rev. B **57**, 1505 (1998).