

全固体電池材料の界面特性： 計算科学からの探索

Computational Investigation of Interface Properties of Solid-State Li-Ion Battery Materials

物材機構 大野隆央

NIMS T. Ohno

E-mail: OHNO.Takahisa@nims.go.jp

全固体電池の実用化における大きな課題は、高イオン伝導性固体電解質の開発と電池材料間の界面抵抗の低減である。本講演では電池材料間の界面特性に関する計算科学からのアプローチを紹介する。全固体電池の電解質としては硫化物系と酸化物系がある。硫化物電解質は高イオン伝導性であり活物質との良好な接合が得られる等の利点があるが、正極材料との界面を形成すると高い界面イオン抵抗を示すようになる。この界面抵抗は界面に数 nm 程度の薄い酸化物層を導入することにより大幅に低減することが知られている[1]。このことから界面抵抗は界面近傍の数 nm 領域で起こる現象と考えられ、第一原理分子動力学 (FP-MD) 解析はこのような界面数 nm 領域でのイオン伝導や界面反応を解析する重要な手法となる。硫化物及び酸化物電解質に対する正極/電解質界面の FP-MD 解析[2]から、硫化物界面では充電時に Li が電解質側から正極側に移動し界面付近に Li 空乏領域が形成されることが示され(図 1)、高抵抗化の要因と考えられる。一方、酸化物界面では Li 空乏領域は形成されず安定であり、正極/硫化物電解質界面に酸化物層を挿入することにより Li 空乏領域の形成が抑制され低抵抗化すると考えられる。このように酸化物電解質は硫化物電解質に比べ安定性に優れるが、硬く電解質との良好な接合を得るため高温での焼結が必要となり、界面抵抗の原因となる界面反応を誘起する。FP-MD 解析では Li イオン以外の骨格原子の拡散は遅く界面反応を追うには長時間解析が必要である。一方、活物質/電解質界面で起こり得る界面反応は第一原理エネルギー解析の database から評価できるが[3]、界面反応が現実的に起こるには電子や原子の移動が必要であり運動学的な障壁がある。界面反応の理解には FP-MD 解析、熱力学的反応解析、低エネルギー界面構造探索などの計算科学手法と実験との連携が重要である。活物質中の界面 (図 2) や電解質中の界面も含めて界面特性の解析を紹介したい。

本研究は JST 戦略的創造研究推進事業「先端的低炭素化技術開発次世代蓄電池プロジェクト (ALCA- SPRING)」および文部科学省「材料の社会実装に向けたプロセスサイエンス構築事業 (Materealize)」(課題番号 JPMXP0219207397) の支援を受けたものである。

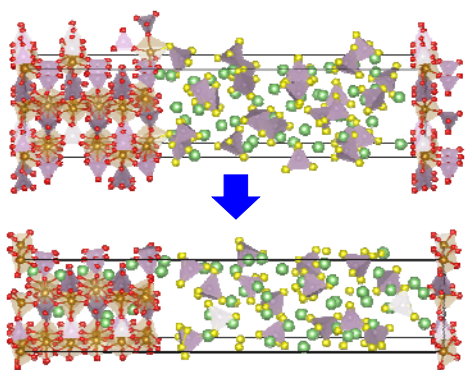


Fig.1: Interface structure between FePO_4 and Li_3PS_4 : (upper) before and (lower) after the FP-MD simulations. FePO_4 is a delithiated form of LiFePO_4 cathode material.

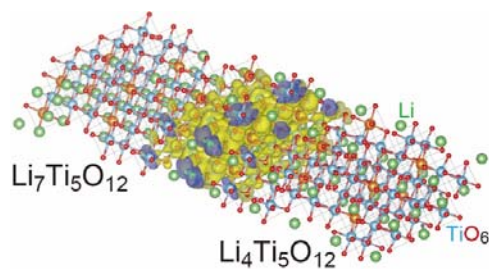


Fig.2: Charge density of conduction electrons around a $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ interface, which represents a two-phase boundary of $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anode material.

[1] K. Takada, et al., Solid State Ionics 179, 1333 (2008).

[2] M. Sumita, et al., J. Phys. Chem. C 120, 13332(2016); Solid State Ionics 285, 59 (2016).

[3] A. Jain, et al., APL Mater. 1, 011002 (2013).