

令和 2 年 6 月 1 日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2019

課題番号：16K17969

研究課題名(和文) 第一原理計算による全固体リチウムイオン電池の正極/電解質界面の研究

研究課題名(英文) First-Principles Study of Cathode/Electrolyte Interfaces for All-Solid-State Li-Ion Battery

研究代表者

春山 潤 (Haruyama, Jun)

東京大学・物性研究所・助教

研究者番号：80772003

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では第一原理計算を用いて全固体型LIBの正極/電解質界面の微視的情報から抵抗の発生機構の解明を目的とした。正極/電解質界面における交換欠陥の形成エネルギーから発生頻度の高い構造を調べ、LiCoO<sub>2</sub>/Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub>界面のCo原子はP siteを經由して拡散できることを示した。また液体型LIBのグラファイト電極/電解液界面における電荷移動反応の密度汎関数理論+溶液理論計算を行い、その活性化エネルギーを電気化学インピーダンス測定により得られた値と比較し良く一致することを示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

全固体型LIBの問題点は正極/電解質界面のLiイオン伝導に大きな抵抗が発生することである。界面抵抗の起源はまだ判明しておらず、その原因を考察することは発生機構の解明に重要である。本研究では抵抗要因と考えられる正極/硫化物電解質の遷移金属元素の拡散の解析を行い、交換欠陥を抑制する物質探索を将来的に可能にする結果を得た。次に電解液を用いる液体型LIBは電荷移動抵抗が全抵抗の主な割合を占めるため、電荷移動抵抗を低減することは充電時間の高速化などに重要となる。この結果、様々な電極/電解液界面における電荷移動反応のシミュレーションが可能になり、反応機構の理解を深めることが期待される。

研究成果の概要(英文)：Large interfacial resistance in solid-state Li-ion battery is demanding for its practical application. We examined mutual diffusion properties of the cation elements at LiCoO<sub>2</sub> electrode/Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub> solid electrolyte interface by first-principles calculations. Evaluating formation energies of exchanging ions, we found that the mixing of Co and P is energetically preferable. These atomistic understandings can be meaningful for the development with smaller interfacial resistance. Next, charge transfer reaction (CTR) at the electrode/solution interface is a major component that limits the current densities of LIBs. We applied density functional theory calculations with implicit solvation theory for CTR at an interface of graphite electrode/electrolyte solution. We obtained the activation energy of 0.6 eV, which is consistent with the electrochemical impedance spectroscopy measurements. This study paves the way for the quantitative analysis of the CTRs in electrochemical devices.

研究分野：計算科学

キーワード：電極/電解質界面 第一原理計算 Liイオン電池 全固体電池

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

(1) リチウムイオン二次電池(LIB)はその高出力、高エネルギー密度・長サイクル寿命などの理由から種々の携帯機器に利用されている。しかし LIB は充放電時の安全性に大きな問題を抱えており、その原因は電解質に可燃・揮発性の液系有機物を使用するためである。電解質を従来の液体から固体に変えた全固体型 LIB は高い安全性を持つため近年研究開発が活発である。固体電解質の低いイオン伝導度は全固体型 LIB の大きな欠点であったが、硫化物系電解質の物質開発が進められイオン伝導度は液系と同程度となった。しかし、硫化物電解質と酸化物正極との接合界面には速やかな充放電過程を妨げる界面抵抗が発生し、実用化への問題となっている。

(2) 電解液を用いる液体型 LIB の基本的な仕組みは正極から負極に Li イオンが移動することによって充電が行われる。正極と負極は典型的には Li コバルト酸化物とグラファイトからなり、電極は電解液で分離される。以上の構成要素から成る LIB を電気化学インピーダンス法を用いてセルの抵抗成分を分離すると、高周波領域から電解液成分、負極界面の不動態皮膜、電荷移動抵抗に起因する3成分が観測され、セル全体としては電荷移動抵抗が主な割合を占める。温度依存性から電荷移動反応の活性化エネルギーは 0.5-0.6 eV 程度と求められており、この値は電極内の Li イオン拡散(0.3 eV 程度)と比べ大きなものである。以上の結果から、液体型 LIB の電極/電解液界面の電荷移動抵抗を低減することは充電時間の高速化などに重要となる。

### 2. 研究の目的

(1) 全固体型 LIB の問題点は正極/電解質固固界面の Li イオン伝導に大きな抵抗が発生することである。実験のインピーダンス測定からこの界面抵抗が全固体電池の充放電性能を悪化させることがわかっている。界面抵抗の原因としてイオン電荷層の形成、正極物質の拡散による反応層の形成、格子不整合のメカニズムなどが提案されている。本研究では第一原理計算を用いて正極/電解質界面の欠陥形成、拡散、格子の不整合などを求め、実験では観測できない界面の微視的情報から抵抗の発生機構の解明を目的とする。

(2) 液体型 LIB またはよりエネルギー密度の高い革新型蓄電池を電気自動車に利用する際に、電荷移動反応のメカニズムを明らかにし、その活性化障壁を低くすることが急速な充放電を実現するために必要である。本研究では電荷移動抵抗を低減するための基礎的な取り組みとして、グラファイト電極/電解液界面における Li 挿入・脱離の微視的シミュレーションを行い、活性化障壁と反応の遷移状態などを解析する。

### 3. 研究の方法

(1) 全固体型 LIB について、第一原理計算で扱う対象として正極、硫化物電解質にそれぞれコバルト酸リチウム(LCO)、チオリン酸リチウム(LPS)を選択した。LCO、LPS は全固体型 LIB の正極、電解質として典型的な性質をそれぞれ有するため、LCO/LPS 界面は抵抗を発現させる性質を含んでいると考えられる。また計算する物質の重ね合わせ方として、表面エネルギーが小さくかつ Li イオン伝導経路に垂直方向な LCO(110)、LPS(010)面を扱った。界面の終端構造として第一原理計算から求めた熱力学的に安定だと考えられる構造(化学量論比組成を保持したスラブ)を使用した。LCO(110)/LPS(010)の界面構造は 736 原子を含む計算セルで図 1 a のように表され、平面波基底の第一原理計算パッケージである Quantum Espresso を用いて DFT+U 計算を実行した。

(2) 液体型 LIB について、密度汎関数理論+溶液理論計算の枠組みを用いてグラファイト電極/電解液界面の電荷移動反応を記述した。計算セルの左側の領域に電極グラファイト(LiC<sub>12</sub>)と反応種イオン Li<sup>+</sup> を配置し右側には電解液(1 M LiPF<sub>6</sub> EC)領域が設けられ、溶液理論の一つである Reference Interaction Site Model (RISM) に従って古典粒子系の分布関数方程式を自己無撞着に解いた(図 2 a)。この LiC<sub>12</sub> | 1 M LiPF<sub>6</sub> EC 界面において Li の反応座標を図に表すような直線経路で仮定した。この経路では反応の始状態・終状態において Li はグラファイト内部の安定サイト・溶液のバルク領域に位置し、単純な挿入・脱離反応の計算モデルとなっている。

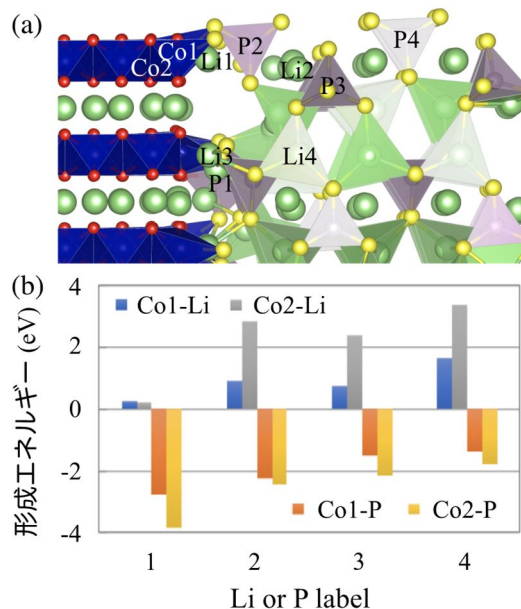


図 1. (a) LCO/LPS 界面の計算モデル  
(b) 交換欠陥の形成エネルギー

#### 4. 研究成果

(1) 図 1 b に LCO/LPS 界面の Co-Li または Co-P 交換欠陥の形成エネルギーを示した. まず最表面の Co1 と Li の交換に関して, LCO 表面の Co の top site に吸着した Li (Li1) は 0.24 eV という小さな形成エネルギーを示したが, LPS 内部の Li (Li2, Li4) になると形成エネルギーは 1eV 程度まで大きくなった. この結果は硫化物電解質内部の Li site に Co は入り込み難いことを示している. また最表面から一層内部の Co (Co2) と Li の交換欠陥は Li1 以外 2eV 以上という大きな形成エネルギーを持つ. この結果から正極内部の Co site に Li は入り込み難いと考えられる. 一方で Co-P 交換欠陥の形成エネルギーを見ると, 界面近傍の全ての P site で交換形成エネルギーが負の値 (-1eV 以下) を示した. 即ち LCO/LPS 界面は Co-P 交換後の構造は交換前の pristine な構造よりも安定であることがわかった. この傾向は Co site から 1nm 程離れた P4 site においても成り立っており, 数 nm から数十 nm まで Co 原子は P site を経由して拡散できると考えられる. LCO/硫化物電解質界面を観測した実験では 50nm 程度まで Co の拡散が確認されており, Co-P 交換欠陥の形成エネルギーの傾向は実験の観測結果とよく一致している.

本研究では全固体型 LIB 中の正極/硫化物電解質の遷移金属元素の拡散に着目し, 界面付近の Co 元素の拡散の解析を行った. Co の拡散として Co と他の正イオンが置き換わっていく機構を仮定し, Co と他の正イオンの交換欠陥の形成エネルギーで Co の拡散しやすさを見積もった. 結果, LCO/LPS 界面では Co と P の交換がエネルギー的に安定であり, 実験で観測された Co の拡散は Co と P の混ざり合いによって起きていると推測された. 今後は Co-P の交換欠陥が抑制でき, かつ Li イオンの伝導度も高い緩衝層の探索を行い, 界面抵抗をできる限り小さくできる正極/電解質界面の設計原理を得ることが課題である.

(2) グラファイト電極/電解液界面の Li 挿入・脱離の反応経路に沿って電子の化学ポテンシャル  $\mu_e$  を一定に保つ密度汎関数理論 + 溶液理論計算を行った. 図 2 b はグラウンドポテンシャル  $\Omega$  と電子数変化  $-\Delta N_e$  を反応座標  $r$  の関数としてプロットしたものである. まず電荷中性点 ( $\mu_{PZC}$ ) の結果を見てみると,  $\Omega$  はグラファイト中の Li 位置 ( $r = 0$ ) から山を登り  $\text{Li}^+$  として溶媒和された安定点 ( $r = 11 \text{ \AA}$ ) に到る. 系の電子数に着目すると, 反応の始状態と終状態でその差は 1 となり, 計算モデルとして仮定した反応経路が電荷移動過程に対応することが示された. 次に平衡電位 ( $\mu_{eq}$ :  $\Delta\Omega = 0$  に対応する) における活性化エネルギーが 0.59 eV と得られた. この値は電気化学インピーダンスにより得られた値とよく一致している. さらに電解液の電荷分布から遷移状態においては Li がグラファイト内部から抜け出したところで半球のような溶媒和構造をとる (図 2 c). これは脱溶媒和過程が LIB の電荷移動反応の律速であることと対応する. このように密度汎関数理論 + 溶液理論計算は電極電位の概念を計算に導入することができ, 今回の研究の大きな成果として平衡電位における活性化エネルギーが実験値を良く再現した. 今後は様々な電極/電解液界面において解析を行い, 電荷移動反応の理解を深めることが期待される.

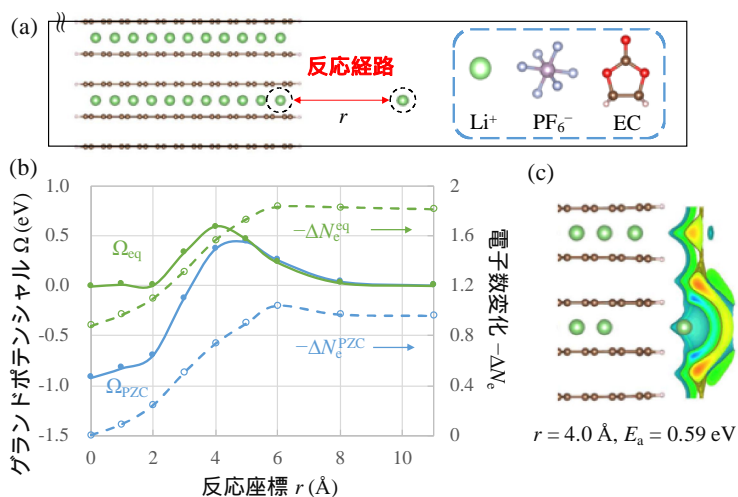


図 2. (a) グラファイト/電解液界面モデル (b) 反応経路に沿った  $\Omega$  と電子数変化 ( $\mu_e$  は青:PZC, 緑:平衡電位に対応) (c) 遷移状態における電解液の電荷分布

#### 引用文献

- [1] J. Haruyama, K. Sodeyama, K. Takada, and Y. Tateyama, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9**, 286–292 (2017).
- [2] J. Haruyama, T. Ikeshoji, and M. Otani, *J. Phys. Chem. C* **122**, 9804–9810 (2018).

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 春山潤、大谷実	4. 巻 54
2. 論文標題 Liイオン電池電極界面の電荷移動過程の計算	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 セラミックス	6. 最初と最後の頁 464 ~ 468
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Haruyama Jun, Ikeshoji Tamio, Otani Minoru	4. 巻 2
2. 論文標題 Electrode potential from density functional theory calculations combined with implicit solvation theory	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Physical Review Materials	6. 最初と最後の頁 95801
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevMaterials.2.095801	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Haruyama Jun, Ikeshoji Tamio, Otani Minoru	4. 巻 122
2. 論文標題 Analysis of Lithium Insertion/Desorption Reaction at Interfaces between Graphite Electrodes and Electrolyte Solution Using Density Functional + Implicit Solvation Theory	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 9804 ~ 9810
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.8b01979	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Haruyama Jun, Sodeyama Keitaro, Tateyama Yoshitaka	4. 巻 9
2. 論文標題 Cation Mixing Properties toward Co Diffusion at the LiCoO <sub>2</sub> Cathode/Sulfide Electrolyte Interface in a Solid-State Battery	5. 発行年 2016年
3. 雑誌名 ACS Applied Materials & Interfaces	6. 最初と最後の頁 286 ~ 292
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsami.6b08435	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

[学会発表] 計21件(うち招待講演 2件/うち国際学会 12件)

1. 発表者名 Jun Haruyama
2. 発表標題 Electrode potential and charge transfer reaction using density functional theory combined with implicit solvation model
3. 学会等名 The 81st Okazaki Conference (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Jun Haruyama, Osamu Sugino
2. 発表標題 Classical Density Functional Theory Calculations of Distribution Function of Ne Liquid
3. 学会等名 The 22nd Asian Workshop on First-Principles Electronic Structure Calculations (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 春山潤, 池庄司民夫, 大谷実
2. 発表標題 密度汎関数理論と溶液理論を用いたグラファイト/溶液界面におけるLi挿入・脱離のシミュレーション
3. 学会等名 2018年電気化学秋季大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Jun Haruyama, Tamio Ikeshoji, and Minoru Otani
2. 発表標題 Theoretical Analysis of Li Insertion/Desorption Reaction at $\text{Li}_x\text{C}_6/1\text{ M LiPF}_6\text{ EC}$ Solution Interface Using Density Functional + Implicit Solvation Model
3. 学会等名 AiMES2018 ECS and SMEQ Joint International Meeting (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 春山潤, 館山佳尚, 木野日織
2. 発表標題 第一原理計算による全固体電池正極/電解質界面の 界面抵抗に関する研究 (hp170169)
3. 学会等名 第5回HPCI成果報告会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 春山潤, 池庄司民夫, 大谷実
2. 発表標題 グラファイト/溶液界面におけるLi挿入・脱離反応の密度汎関数+溶液理論を用いた解析
3. 学会等名 第59回電池討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 春山潤, 池庄司民夫, 大谷実
2. 発表標題 密度汎関数法と溶液理論を用いた電荷移動反応の解析
3. 学会等名 物性研究所スパコン共同利用・CCMS合同研究会「計算物質科学の新展開」(招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Jun Haruyama, Tamio Ikeshoji, Minoru Otani
2. 発表標題 Li Insertion/Desorption Simulations at $\text{Li}_x\text{C}_6/\text{EC}$ ( $\text{LiPF}_6$ 1M) Interfaces Using Density Functional + Implicit Solvation Theory
3. 学会等名 22nd Topical Meeting of the International Society of Electrochemistry (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 春山潤、袖山慶太郎、館山佳尚
2. 発表標題 第一原理計算による全固体Liイオン電池のLiCoO <sub>2</sub> 正極/硫化物電解質界面のCo拡散の研究
3. 学会等名 日本物理学会2016年秋季大会
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 Jun Haruyama, Keitaro Sodeyama, Kazunori Takada, Yoshitaka Tateyama
2. 発表標題 First-Principles Study on LiCoO <sub>2</sub> /Sulfide Interfaces in All-Solid-State Li-Ion Battery: Space-Charge Layer and Interfacial Co Mixing
3. 学会等名 PRiME 2016/230th ECS Meeting (国際学会)
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 春山潤、館山佳尚、木野日織
2. 発表標題 第一原理計算を用いたリチウムイオン全固体電池正極/電解質界面の研究 (hp150055)
3. 学会等名 第3回HPCI成果報告会
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 春山潤、袖山慶太郎、館山佳尚
2. 発表標題 第一原理計算を用いた LiCoO <sub>2</sub> 正極/Li <sub>3</sub> PS <sub>4</sub> 電解質界面の Co拡散機構の研究
3. 学会等名 第57回電池討論会
4. 発表年 2016年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----