

同時発表：  
筑波研究学園都市記者会（資料配布）  
文部科学記者会（資料配布）  
科学記者会（資料配布）



## 次世代蓄電池の正極-固体電解質界面のリチウムイオン状態シミュレーションに成功

～全固体リチウム二次電池の高性能化に向けた界面抵抗制御への貢献に期待～

平成26年7月3日

独立行政法人 物質・材料研究機構

独立行政法人 科学技術振興機構

### 概要

1. 独立行政法人物質・材料研究機構（理事長：潮田 資勝、以下NIMS）国際ナノアーキテクトニクス研究拠点（拠点長：青野 正和）の館山佳尚グループリーダーの研究グループは、NIMSナノ材料科学環境拠点（拠点長：魚崎 浩平）の高田和典チームリーダーの研究チームと共同で、次世代蓄電池の一つである全固体リチウム二次電池<sup>1)</sup>の正極-固体電解質界面<sup>2)</sup>の高精度電子・原子シミュレーション<sup>3)</sup>に世界で初めて成功し、正極界面における界面抵抗<sup>4)</sup>の起源を理論的に実証しました。
2. スマートフォンから飛行機まで幅広く利用されているリチウムイオン電池<sup>5)</sup>ですが、電解液の発火など安全上の問題が現在も残っています。原因は燃えやすい有機溶媒<sup>6)</sup>を電解液の主成分として使わざるを得ないことにあり、近年その解決策の一つとして燃えない固体電解質<sup>7)</sup>を用いた次世代蓄電池の開発が注目を集めています。しかし一般に固体電解質はリチウムイオンの伝導特性が有機溶媒系ほど良くないために充放電速度が遅いといった問題があり、実用化に向けてリチウムイオンの輸送抵抗の低減が急務となっています。特に電極-電解質界面の抵抗の改善は重要な課題で、これまでに緩衝層<sup>8)</sup>の導入による抵抗減少などが提案されていますが、充放電時の界面の電子・原子の動きを実験的に観察することは難しく、界面抵抗の起源の解明とその制御法の確立は全固体電池開発の技術的課題として残っていました。
3. 本研究では、シミュレーションにより世界で初めて全固体リチウム二次電池の酸化物正極-硫磺電解質界面における界面原子構造やリチウムイオンの挙動を理論的に明らかにしました。電子・原子の動きを高精度で取り扱える密度汎関数理論(DFT)<sup>3)</sup>をベースにした計算手法と固体-固体界面の安定構造探索に向けた計算技術の融合により、このような解析が可能になりました。さらに正極界面抵抗の起源として硫化物側の空間電荷層<sup>9)</sup>の成長が主要な役割を果たすことを示し、緩衝層の導入がこの空間電荷層効果を緩和することを電子・原子スケールで理論的に実証しました。
4. 本研究成果は、最近議論されていた全固体リチウム二次電池の正極-固体電解質界面の界面抵抗の起源を明らかにするとともに、緩衝層導入による界面抵抗の低減機構を原子スケールから与えるものとなっており、今後の全固体電池の高性能化に向けた界面設計に貢献すると考えられます。また本研究は取り扱いの難しかった固体-固体界面の整合に関する系統的な計算解析手法を提案しており、今後シミュレーションとの融合による全固体電池材料の探索研究がさらに盛んになり、安全でかつ高性能な次世代蓄電池の開発を促進することが期待されます。
5. 本研究は独立行政法人科学技術振興機構 戦略的創造研究推進事業・個人型研究（さきがけ）：「エネルギー高効率利用と相界面」研究領域（研究総括：笠木伸英）の研究課題「第一原理統計力学による太陽電池・光触媒界面の動作環境下電荷移動・励起過程の解明」（研究者：館山 佳尚）および文部科学省委託事業「ナノテクノロジーを活用した環境技術開発プログラム」の一環として行われました。本研究成果は平成26年7月3日に米国化学会発行の材料化学誌「Chemistry of Materials」のオンライン速報版で公開されます。

## 研究の背景

リチウムイオン電池は小型のものがすでにパソコン・スマートフォン・カメラなどに広く利用されている一方で、エネルギー問題などの観点からハイブリッドおよび電気自動車、飛行機、蓄電システムといった大型のリチウムイオン電池の開発も近年精力的に行われています。大型用途には、従来の小型二次電池よりも高エネルギー・高出力といった高性能化と熱暴走阻止や長寿命化といった高信頼性の両立に関連して幾つもの技術的課題が残っています。特に、たびたびニュースでも取り上げられる電解液の発火などの安全性の問題はリチウムイオン電池開発の最重要課題といえます。

この発火や熱暴走の問題は、リチウムイオン電池の高エネルギー化のために、燃えやすい有機溶媒を電解液の主成分として使わざるを得ないところに根本的な問題がありました。近年、その解決策として燃えない固体硫化物や固体酸化物を電解質として用いた次世代蓄電池の開発が注目を集めています。しかし固体電解質はリチウムイオンの伝導特性が有機溶媒系ほど良くないために充電速度が遅いといった問題を抱えており、実用化に向けてリチウムイオンの輸送抵抗の低減が重要な課題となっていました。ここ数年、新しい硫化物電解質などの固体電解質材料の提案により電解質内部の輸送抵抗は大きく改善しましたが、電極と電解質の界面における抵抗についてはまだ解決していない状況です。一つの方法として界面へ緩衝層を導入することで抵抗を減少させる方法などが提案されていますが、充放電時の界面の電子・原子の動きを実験的に観察することは難しいため、緩衝層導入による界面抵抗の変化に関する微視的な機構はいまだに謎のままです。このような状況のため、界面抵抗の制御法についてもまだ確立しておらず、全固体電池の実用化に対する大きな障壁となっています。

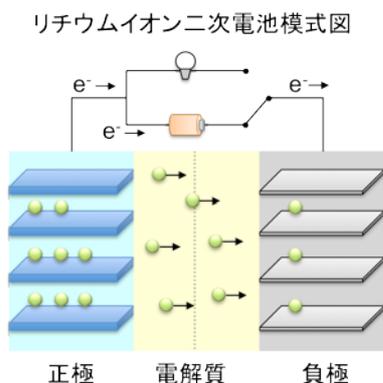
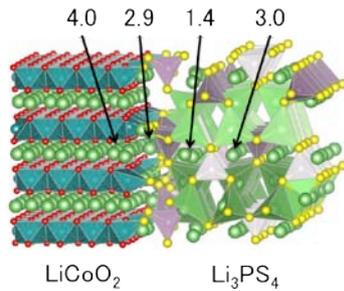


図 1. リチウムイオン二次電池の模式図。正極、電解質、負極から構成される。従来は有機溶媒の電解質溶液を用いることが多いが、全固体電池では固体電解質を用いる。図は充電時を表し、リチウムイオンが正極から電解質を通して負極に移動する。

## 研究成果の内容

本研究では、電子・原子の動きを高精度で取り扱える密度汎関数理論(DFT)をベースにした第一原理計算手法<sup>3)</sup>と、複雑な固体-固体界面の安定構造の包括的な探索を可能にする計算技術を融合することにより、全固体リチウム二次電池の酸化物正極-硫化物電解質界面における界面原子構造やリチウムイオンの挙動を世界で初めて理論的に明らかにしました。酸化物正極、硫化物電解質、緩衝層としてはそれぞれ代表的なコバルト酸リチウム( $\text{LiCoO}_2$ )、リチウム硫化物( $\text{Li}_3\text{PS}_4$ )、ニオブ酸リチウム( $\text{LiNbO}_3$ )を選択し、各物質の組み合わせに対してあらゆる格子整合を考慮して最も安定な界面構造を第一原理計算により求めました。 $\text{LiCoO}_2$ に対してはコバルト(Co)原子内の特殊な電子相互作用を考慮して、電子相関項<sup>10)</sup>を取り込んだ計算を実行しました。

(1)  $\text{LiCoO}_2$ 正極- $\text{Li}_3\text{PS}_4$ 固体電解質界面



(2)  $\text{LiCoO}_2$ 正極- $\text{LiNbO}_3$ 緩衝層- $\text{Li}_3\text{PS}_4$ 固体電解質界面

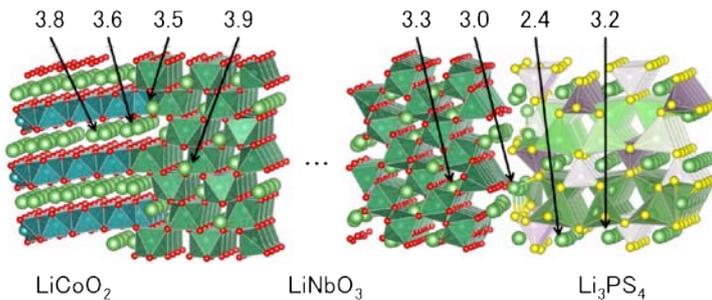


図 2. (1)  $\text{LiCoO}_2$ 正極- $\text{Li}_3\text{PS}_4$ 固体電解質および(2)  $\text{LiCoO}_2$ 正極- $\text{LiNbO}_3$ 緩衝層- $\text{Li}_3\text{PS}_4$ 固体電解質界面の原子構造と界面における各サイトのリチウムイオン電位 (単位はV、リチウム電極基準)。緑、赤、黄球がそれぞれリチウム、酸素、硫黄原子を表す。また青八面体、緑八面体、紫四面体の中心にコバルト、ニオブ、リン原子が入っている。(1)の $\text{LiCoO}_2$ 正極- $\text{Li}_3\text{PS}_4$ 固体電解質にはリチウムイオン電位の著しく低いサイトが電解質側に存在。これが充電時のリチウムイオン欠乏層 (空間電荷層) の成長を引き起こす。一方、(2)の緩衝層が存在する場合はそれが緩和される。

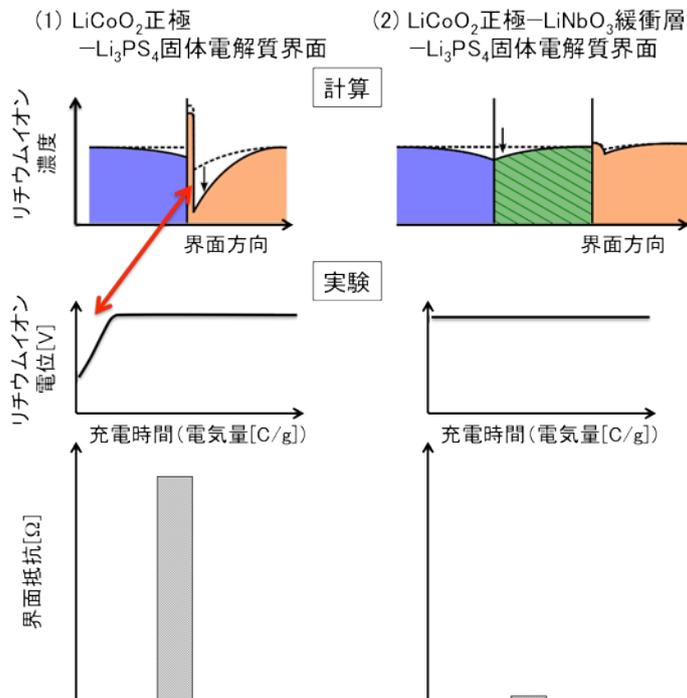


図 3. (1)  $\text{LiCoO}_2$ 正極- $\text{Li}_3\text{PS}_4$ 固体電解質および(2)  $\text{LiCoO}_2$ 正極- $\text{LiNbO}_3$ 緩衝層- $\text{Li}_3\text{PS}_4$ 固体電解質界面に対して計算から示唆されるリチウムイオン濃度分布と充電時の変化 (黒矢

印)。(1)では充電時に正極からリチウムイオンが抜ける前に電解質界面からリチウムイオンが抜けリチウムイオン欠乏層(空間電荷層)を成長させる。これが実験で観測されている低電位領域での充電容量(中段:充電曲線)や界面抵抗の増大(下段:界面抵抗の棒グラフ)をもたらす。(2)では緩衝層導入により空間電荷層の成長が緩和され界面抵抗が低減される。

緩衝層のない $\text{LiCoO}_2/\text{Li}_3\text{PS}_4$ 界面では界面の反応性により界面構造が崩れてリチウムイオン分布にムラ、つまり一種の空間電荷層ができ、さらにリチウムイオン電位を計算したところ電解質側に電位の著しく低いサイトが存在することが分かりました(図2(1))。従って、充電時に低電位においてこれらのサイトからリチウムイオンが抜けることによりリチウム空乏層(空間電荷層)が成長し、それが界面抵抗を増大させていることが示されました(図3(1))。この界面に緩衝層 $\text{LiNbO}_3$ を挿入すると $\text{LiCoO}_2$ 側、 $\text{Li}_3\text{PS}_4$ 側とも界面がほぼ平坦になり分布ムラが軽減され、また界面付近のリチウムイオン電位の減少も抑制されることを確認しました(図2(2))。これにより緩衝層を含む界面ではほぼ理論的な電圧から充電されることが示唆されます(図3(2))。このように空間電荷層の描像は実験の充電曲線をうまく説明する微視的機構となっており、反応層機構<sup>1)</sup>など正極-固体電解質界面の抵抗原因として提案されている様々な機構の中で、空間電荷層成長機構が主要な要因であること、そしてそれを低減する緩衝層の役割を世界で初めて電子・原子スケールで理論的に実証しました。

## 波及効果と今後の展開

本研究成果は、長年議論されていた全固体リチウム二次電池の正極-固体電解質界面の界面抵抗の起源を明らかにするとともに、緩衝層導入による界面抵抗の低減機構を原子スケールから与えるものとなっており、今後の全固体電池の高性能化に向けた緩衝層の材料選択、界面設計に対して貢献すると考えられます。また本研究は取り扱いの難しかった固体-固体界面の整合に関する系統的な計算解析手法を提案しており、今後シミュレーションとの融合による全固体電池材料の探索が益々盛んになり、安全でかつ高性能な次世代蓄電池の開発がさらに促進することが期待されます。

## 備考

本研究は独立行政法人科学技術振興機構戦略的創造研究推進事業・個人型研究(さきがけ):「エネルギー高効率利用と相界面」領域(研究総括:笠木 伸英 東京大学名誉教授)の研究課題「第一原理統計力学による太陽電池・光触媒界面の動作環境下電荷移動・励起過程の解明」(研究者:館山 佳尚)の一環で行われました。本研究のシミュレーションは九州大学情報基盤研究開発センターのスーパーコンピュータを用いて実行しました。また文部科学省HPC I 戦略プログラム利用課題(課題番号:h p 1 3 0 0 2 1)(研究代表者:杉野 修 東京大学准教授)および計算物質科学イニシアティブ(統括責任者:常行 真司 東京大学教授)の協力を受けました。

## 掲載論文

題名: Space-Charge Layer Effect at Interface between Oxide Cathode and Sulfide Electrolyte in All Solid-State Lithium-Ion Battery

(全固体型リチウムイオン電池の酸化物正極と硫化物電解質の間の界面における空間電荷層効果)

著者: Jun Haruyama, Keitaro Sodeyama, Liyuan Han, Kazunori Takada, Yoshitaka Tateyama

雑誌: Chemistry of Materials, 2014 (巻・号・ページは現時点では未定)

DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/cm5016959>

## 参考文献

'LiNbO<sub>3</sub>-coated LiCoO<sub>2</sub> as cathode material for all solid-state lithium secondary batteries', N. Ohta, K. Takada\*, I. Sakaguchi, L. Zhang, R. Ma, K. Fukuda, M. Osada, T. Sasaki, *Electrochem. Commun.* **2007**, *9*, 1486-1490.

## 用語解説

### 1) 全固体リチウム二次電池

リチウムイオンを用いた二次電池の一種で、正極と負極の間の電解質として燃えない無機固体物質を用いたもの。硫化物や酸化物の固体電解質が提案されている。

### 2) 正極-固体電解質界面

全固体電池の正極と固体電解質の界面。充電時には電子が正極側に流れると同時にリチウムイオンが電解質方向に輸送される。

### 3) 高精度電子・原子シミュレーション

物質内部の多数の電子・原子の状態を量子力学的方程式に基づいて取り扱う理論である密度汎関数理論をベースにした経験パラメータを利用しない高精度な計算シミュレーション。第一原理計算とも呼ばれる。

### 4) 界面抵抗

電解質と電極（正極または負極）の間の界面をリチウムイオンが行き来する際の通りにくさ。

### 5) リチウムイオン電池

リチウムイオンを用いた二次電池。リチウム酸化物の正極、炭素系物質の負極の間にリチウム塩を溶かした有機溶媒系の電解液を満たしたものが代表的な構成。

### 6) 有機溶媒

有機分子からなる液体。水に比べて高電圧まで分解耐久性があることから、高電圧が特徴のリチウムイオン電池に多用される。一方、燃えやすいという欠点も持つ。エチレンカーボネートなどが代表的。

### 7) 固体電解質

硫化物電解質と酸化物電解質が提案されている。前者としてはLi<sub>3</sub>PS<sub>4</sub>, Li<sub>7</sub>P<sub>3</sub>S<sub>11</sub>, Li<sub>10</sub>GeP<sub>2</sub>S<sub>12</sub>など、後者についてはLa<sub>0.51</sub>Li<sub>0.34</sub>TiO<sub>2.94</sub>などが代表的。

### 8) 緩衝層

全固体電池の酸化物正極と固体電解質の間に挿入することによって界面抵抗を低減させる層。主に数ナノメートル（10億分の1メートル）の酸化物が用いられる。

### 9) 空間電荷層

二つの物質が接触する界面に生じる電荷が集積したり欠乏したりする領域。通常は電子について使われるが、本研究の場合はリチウムイオンについても空間電荷層が存在することを示した。

1 0) 電子相関項

電子間の相互作用の一種。電子同士が近づいた時に生じる反発エネルギー。

1 1) 反応層機構

全固体電池の正極-固体電解質界面の抵抗原因として提案されている微視的機構の一つ。正極の遷移金属原子が固体電解質側に拡散することを起源とする。

**本件に関するお問い合わせ先**

**(研究内容に関すること)**

館山 佳尚 (タテヤマ ヨシタカ)

独立行政法人物質・材料研究機構 国際ナノアーキテクトニクス研究拠点

ナノ界面ユニット ナノシステム計算科学グループ グループリーダー

〒305-0044 茨城県つくば市並木1 -1

Tel : 029-859-2626 Fax : 029-860-4706

E-mail : TATEYAMA.Yoshitaka@nims.go.jp

**(科学技術振興機構の事業に関すること)**

古川 雅士 (フルカワマサシ)

独立行政法人科学技術振興機構 戦略研究推進部 グリーンイノベーショングループ

〒102-0076 東京都千代田区五番町7 K's 五番町

Tel : 03-3512-3525 Fax : 03-3222-2066

E-mail : presto@jst.go.jp

**(報道担当)**

独立行政法人物質・材料研究機構 企画部門 広報室

〒305-0047 茨城県つくば市千現1-2-1

TEL: 029-859-2026

FAX: 029-859-2017

独立行政法人科学技術振興機構 広報課

〒102-8666 東京都千代田区四番町5番地3

TEL: 03-5214-8404

FAX: 03-5214-8432