

複雑な固体材料界面の電子・イオン状態の高精度シミュレーション手法を開発

～全固体電池の電極—固体電解質へテロ固固界面の最適設計が加速～

配布日時：2019年11月21日午後2時

国立研究開発法人 物質・材料研究機構

概要

1. 物質・材料研究機構（NIMS）は、全固体電池¹⁾などの蓄電固体デバイス²⁾内に存在する異なる材料間のヘテロ固固界面³⁾の電子・イオン状態を高精度・高効率に解析可能な計算手法の開発に成功しました。これにより、例えば全固体電池のイオン伝導⁴⁾に関するボトルネックである電極—固体電解質ヘテロ固固界面のマイクロレベルでの制御指針の獲得が進み、蓄電固体デバイス開発の更なる加速が期待されます。
2. 蓄電デバイスとして現在幅広く利用されているリチウムイオン電池ですが、これを電気自動車や家庭向けの大型蓄電池として利用するためには有機電解液⁵⁾の発火や燃焼などの安全に関する技術課題の克服が必須条件となっています。その解決策として燃えない固体電解質⁶⁾を用いた全固体電池などの蓄電固体デバイスの開発が急速に進められています。しかしこのような固体デバイスには内部に多数の固固界面が存在し、その低いイオン伝導性や不安定性が要求性能達成のボトルネックとなっています。その改善指針を得るために、これらの固固界面をマイクロレベルで理解することが必要不可欠なのですが、現在の実験および計算技術をもってしてもデバイス動作条件での固固界面の電子・イオン状態を把握することは大変困難でした。
3. 本研究では、異なる材料間のヘテロ固固界面における原子・イオンの格子不整合⁷⁾、集団緩和⁸⁾、局所緩和に関するあらゆる最適化と、高効率構造予測計算手法 CALYPSO 法⁹⁾の界面構造探索への適用、電子状態を高精度に取り扱える密度汎関数理論(DFT)¹⁰⁾ 計算を全て組み合わせることで、ヘテロ固固界面の量子論・統計論¹¹⁾に基づく理解を可能にする高精度シミュレーション手法の開発に世界で初めて成功しました。さらに硫化物系全固体電池の酸化物正極—硫化物電解質界面に適用し、界面のイオン伝導抵抗¹²⁾のマイクロな起源としての、電解質界面の電子移動、Li イオンの動的な欠乏、界面電気化学反応らの関係について、実験結果を包括的に説明できる理論の実証に初めて成功しました。
4. 本研究成果は、全固体電池を含めたあらゆる固体デバイス内に含まれるヘテロ固固界面の量子論・統計論的解析に道を拓くものであり、今後「富岳」¹³⁾などのスーパーコンピュータの利用により様々な固固界面のマイクロな理解と制御指針の獲得が高効率で可能となり、固体デバイス開発を加速させることが期待されます。特に全固体電池界面の制御指針獲得および最適設計は、全固体電池の普及とそれによる ET 革命¹⁴⁾の実現に貢献すると考えられます。
5. 本研究は NIMS エネルギー・環境材料研究拠点の館山佳尚グループリーダー、JALEM Randy 主任研究員、情報統合型物質・材料研究拠点蓄電池材料グループの GAO Bo NIMS ポスドク研究員らにより行われました。また、科学技術振興機構 (JST)イノベーションハブ構築支援事業「情報統合型物質・材料開発イニシアティブ (M²D)」、JSPS 科研費・新学術領域研究「蓄電固体界面科学」計画研究 A03 (JP19H05815)、および文部科学省・ポスト「京」重点課題⑤の支援を受けて行われました。
6. 本研究成果はアメリカ化学会発行の材料化学誌「Chemistry of Materials」のオンライン速報版にて、2019年11月21日（米国東部時間）に公開されます。

研究の背景

蓄電デバイスとして、パソコンやスマートフォンなどに幅広く利用されているリチウムイオン電池ですが、エネルギー・環境問題の解決やスマート社会の構築・ET 革命に向けて電気自動車、蓄電システムなどへの応用を目指した大型化の研究開発が近年精力的に行われています。しかし、大型化には従来の民生用の小型のものより高エネルギー・高出力といった高性能化と発火・燃焼阻止や長寿命化といった高信頼化という相反する性質を両立しなければならず、様々な技術的課題が残っています。

近年、その解決策としてリチウムイオン電池に従来用いられていた燃えやすい有機電解液ではなく、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全固体電池（蓄電固体デバイス）の開発が精力的に進められ、すでに従来の有機電解液系に匹敵するイオン伝導性を持つ固体電解質も幾つか発見されてきました¹⁵⁾。しかし、この蓄電固体デバイス内の様々な界面～固体電解質内のホモ固固界面（粒界）や、異なる材料が接合するヘテロ固固界面～でのイオン伝導性や電気化学安定性の低下は実用化ないしは普及を妨げる大きな要因となっています。この問題に対し様々な研究が行われてきましたが、これまでの実験・計算技術ではヘテロ固固界面の電子・イオン状態を正確に把握することが難しく、経験に基づいた試行錯誤がいまだに主流となっていました。そこで、固体デバイス内のヘテロ固固界面における電子・イオン状態を高精度に理解できる実験技術または理論計算技術の開発が求められていました。

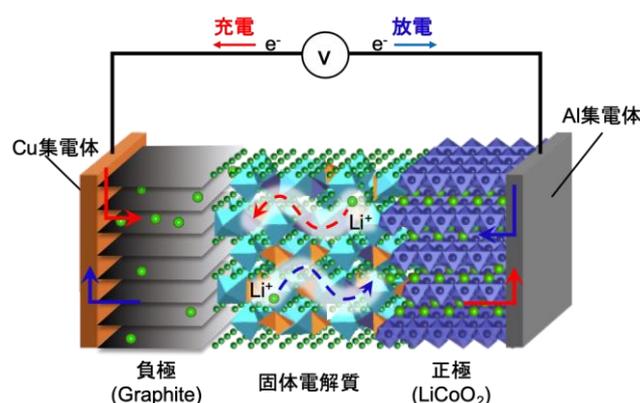


図1: リチウムイオン全固体電池の充電・放電の模式図。負極、固体電解質、正極から構成される。従来のリチウムイオン電池は固体電解質部分に有機溶媒の電解液が用いられ、発火・燃焼の主要因となっていた。全固体電池では燃えない固体電解質を用いることにより安全性の向上が図られる。しかし固体電解質内のホモ固固界面（粒界）および正極・負極と固体電解質とのヘテロ固固界面におけるイオン伝導性の低下などが全固体電池の要求性能達成の大きなボトルネックとなっている。

研究内容と成果

本研究では、全固体電池のみならず、一般の固体デバイス内に含まれる様々な種類の界面に適用可能な高精度・高効率計算手法の構築を目標に、最も複雑なヘテロ固固界面を対象とした界面の電子・イオンの平衡状態を高精度・高効率に計算する手法の開発を行いました。異なる材料間のヘテロ固固界面では、原子・イオンの格子不整合、集団緩和などの構造最適化と、ヘテロ固固界面近辺の乱れた局所的構造の最適化・平衡化の両者を行う必要があり、本研究では高効率構造予測計算手法として世界的に著名な CALYPSO 法のアルゴリズムをこの界面構造探索部分に適用しました。さらに電子状態を高精度に取り扱える密度汎関数理論(DFT)計算を組み合わせることで、ヘテロ固固界面構造の量子論・統計論に基づく理解を可能にする高精度シミュレーション手法の開発に世界で初めて成功しました。この“ヘテロ

固固界面 CALYPSO 法”は実現可能性の高い“ヘテロ固固界面”の電子・イオンレベルでの理解と“見える化”を加速させ、それによって界面制御指針の獲得がより効果的に行えるようになりました。

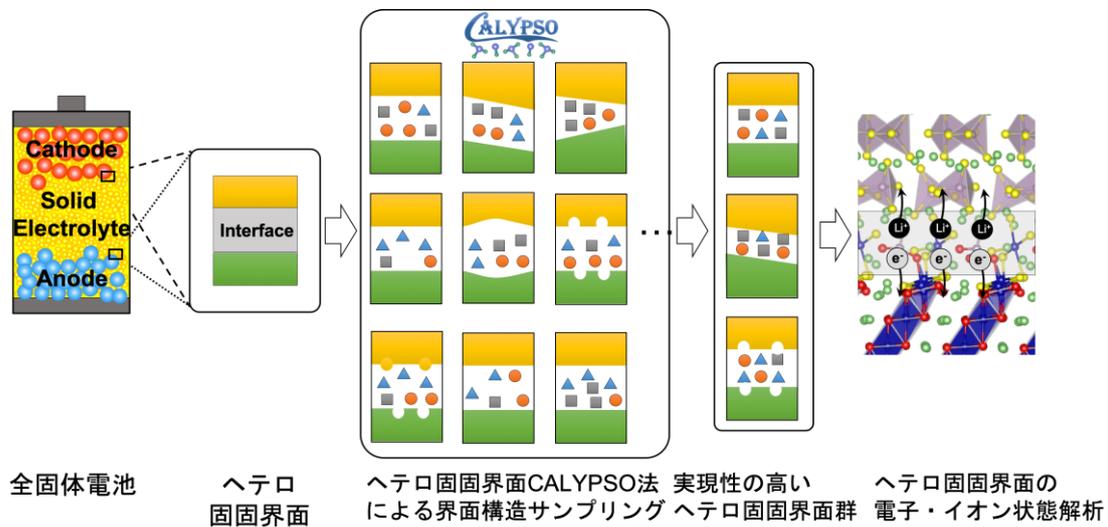


図2.“ヘテロ固固界面 CALYPSO 法”の計算の流れ。ターゲットとなるヘテロ固固界面（界面方位まで）を与えると、まず格子不整合を最適化した計算セルが決定される。次に界面領域と呼ばれる空間を2つの材料の間に作成し（黄色と緑色の間の領域）、そこに様々な原子を加えつつ（図中の丸、四角、三角）、ヘテロ固固界面の集団構造緩和、局所構造緩和を CALYPSO 法のアルゴリズムを用いて行う。それらの探索の中で全エネルギーの低い、実現性の高いヘテロ固固界面構造群を抽出し、それらの構造における電子・イオン状態の解析を行う。この新規計算手法はこれまで課題であった量子論・統計論に基づく界面解析を可能にする。

本研究ではこの“ヘテロ固固界面 CALYPSO 法”を代表的な硫化物系全固体電池の正極—固体電解質界面である LiCoO_2 正極— Li_3PS_4 固体電解質界面に適用し、界面構造サンプリングを行いました。その結果、界面を挟んで Co^{3+} イオンと P^{5+} イオンおよび O^{2-} イオンと S^{2-} イオンの交換（相互拡散）がエネルギー的に安定であることがわかりました。さらに PO_4^{3-} というユニットが PS_4^{3-} ユニットよりも安定であることも示されました。これらはこれまでの実験観測と一致しており、本計算手法の予言性の高さを保証するものです。さらにヘテロ固固界面付近の各 Li イオンサイトの Li の化学ポテンシャル、界面を横切る Li イオンのポテンシャルエネルギー面などを計算した結果、充電初期に界面付近の電解質から電子と Li イオンがまず移動することがわかりました。前者は固体電解質 Li_3PS_4 の酸化に相当し、後者は電解質界面に Li イオンの動的な欠乏層が形成されることを意味し、いずれも実験観測を説明するものとなっており Li イオン伝導の界面抵抗と強く相関していることが明らかになりました。本研究で得られた界面のミクロな描像は、酸化物電解質や界面イオン伝導の改善に有効とされる酸化物緩衝層の効果も説明可能なものであり、より一般的な理論を与えるものとなっています。このような知見は界面制御の指針獲得、最適設計を促進し、固体デバイスの実用化・高度化に貢献することが期待されます。

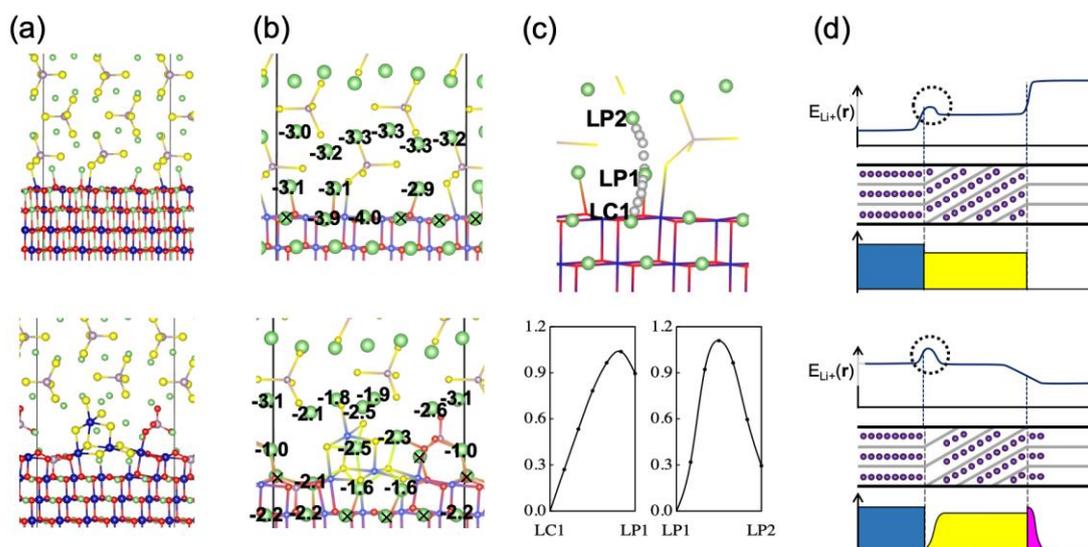


図3 (a) LiCoO₂正極-Li₃PS₄固体電解質界面の清浄界面条件(上)と相互拡散条件(下)の安定構造。(b) (a)に対する各LiイオンサイトのLi化学ポテンシャル。界面付近の電解質側でLi化学ポテンシャルが高い(充放電時に障壁の役割を果たす)サイトが存在する。(c) 界面付近のLiイオン伝導経路とそのエネルギー面(清浄界面条件)。(d) 本研究から導き出されるLiCoO₂正極-Li₃PS₄固体電解質界面における完全放電時(上)と充電初期(下)のLiイオンのポテンシャルエネルギー面 $E_{Li^+}(r)$ 。界面付近の電解質側でイオン伝導の障壁が存在することがわかる。

波及効果と今後の展開

本研究成果は、全固体電池をはじめとするあらゆる固体デバイス内に含まれる複雑なヘテロ固固界面の量子論・統計論的解析を可能にする一般的な理論計算手法であり、蓄電固体材料に限らず磁性材料、誘電材料、構造材料などを利用する固体デバイス研究に適用可能です。さらに「富岳」などのスーパーコンピュータ上での高並列計算実行により、様々な固固界面の統計論に基づくミクロな理解が迅速に達成され、界面の制御指針がより効率的に獲得可能になります。それにより、安全でかつ高性能な次世代全固体電池をはじめとする様々な次世代固体デバイスの開発を加速させることが期待されます。

備考

本研究は NIMS 情報統合型物質・材料研究拠点における科学技術振興機構 (JST) イノベーションハブ構築支援事業「情報統合型物質・材料開発イニシアティブ (MPI)」および JSPS 科研費・新学術領域研究「蓄電固体界面科学」の計画研究 A03「理論・計算・データ科学による蓄電固体界面イオンダイナミクスの機構解明」(JP19H05815)、文部科学省ポスト「京」重点課題⑤「エネルギーの高効率な創出、変換・貯蔵、利用の新規基盤技術の開発」の支援を受けて実施されました。また文部科学省・元素戦略プロジェクト研究拠点形成型「京都大学触媒・電池元素戦略研究拠点 (ESICB)」、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「全固体電池を実現する接合プロセス技術革新」から部分的支援を受けました。本研究のシミュレーションは物質・材料研究機構、九州大学情報基盤研究開発センター、北海道大学情報基盤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。また一部は、HPCI システム利用研究課題(課題番号:h p 1 9 0 1 2 6、研究代表者:館山佳尚 物質・材料研究機構)の成果によるものです。

掲載論文

題名 : Li^+ Transport Mechanism at Heterogeneous Cathode / Solid Electrolyte Interface in All-Solid-State Battery via First-Principles Structure Prediction Scheme

(新規第一原理構造予測手法による全固体電池内の酸化物正極と硫化物電解質のヘテロ固固界面の Li イオン輸送メカニズムの理論計算研究)

著者 : Bo Gao, Randy Jalem, Yanming Ma, Yoshitaka Tateyama*

雑誌 : Chemistry of Materials

DOI : <http://dx.doi.org/10.1021/acs.chemmater.9b02311>

用語解説

1) 全固体電池 (全固体リチウムイオン電池)

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材料を用いたもの。硫化物や酸化物の固体電解質が提案されている。

2) 蓄電固体デバイス

全固体電池やスーパーキャパシタなど固体材料で構成される蓄電機能を持つデバイス

3) ヘテロ固固界面

異なる (=ヘテロな) 固体材料が接合している界面

4) イオン伝導

二次電池では充放電時に正極と負極の間の電解液・電解質内をリチウムイオンが伝導する。この速度が充電速度や出力に関連する。

5) 有機溶媒の電解液 / 有機電解液

リチウムイオン電池では充放電時の反応性の観点から水を電解液として使えないため、有機溶媒に Li 塩を溶かした電解液が通常用いられる。しかし多くの電解液が可燃性である。

6) 固体電解質

全固体電池では不燃性の無機固体材料 (硫化物や酸化物など) が電解質として用いられる。

7) 格子不整合

異なる固体材料が接合する際、界面における両者の結晶格子サイズのずれ。不整合性が大きいと界面の構造緩和が大きくなる。

8) 集団緩和

固固界面を構成する 2 つの固体材料の相対的なシフトによる構造緩和。

9) CALYPSO 法

粒子群最適化 (Particles Swarm Optimization) アルゴリズムを用いた構造予測計算手法。中国・吉林大学 Yanming Ma 教授のグループで開発。

10) 密度汎関数理論 (Density Functional Theory: DFT)

固体材料内の電子・イオン状態に関する量子論に基づいた経験パラメータを利用しない高精度理論計算手法。第一原理計算とも呼ばれる。

11) 量子論・統計論

量子力学 (量子論) は電子状態を正確に記述するのに必要であり、統計力学 (統計論) はイオンの平衡状態・定常状態を記述するために必要である。本研究はその両理論を取り込むことで理論的精度や予言性を担保している。

12) 界面抵抗 / 界面のイオン伝導抵抗

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。

1 3) 富岳

「京」コンピュータの後継となる我が国最大のなるスーパーコンピュータ（予定）。神戸市の理化学研究所内に設置され、2020年度から部分運用が開始される。

1 4) ET(Energy & Environmental Technology)革命

2019年ノーベル化学賞を受賞された吉野彰先生が指摘された、蓄電池の革新によるエネルギー・環境技術の格段の進展とそれがもたらすであろう社会構造の変革を指す。

1 5) 新規固体電解質の発見

近年、東京工業大学菅野教授のグループが有機電解液に匹敵するイオン伝導度を持つ硫化物電解質を発見し、論文雑誌 Nature Materials 10, 682-686 (2011), Nature Energy 1, 16030 (2016)などに報告している。

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)

国立研究開発法人物質・材料研究機構 エネルギー・環境材料研究拠点

界面計算科学グループ 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 : 029-860-4981

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

URL: <https://www.nims.go.jp/group/nscs/>

(報道担当)

国立研究開発法人 物質・材料研究機構 経営企画部門 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

E-mail: pressrelease@ml.nims.go.jp