

固体電解質 $A_3LiTa_5ZrSi_4O_{26}$ ($A=Sr, Ba$) 中での Li 拡散経路の 第一原理計算による解析

First Principles Analysis of Li Diffusion Path in $A_3LiTa_5ZrSi_4O_{26}$ ($A= Sr, Ba$)

Solid State Electrolytes

物材機構 CMSU¹、学習院大理²

○池田 稔¹、大野 隆央¹、相見 晃久²、稲熊 宜之²、森 大輔²

NIMS CMSU¹, Gakushuin Univ.²

○Minoru Ikeda¹, Takahisa Ohno¹, Akihisa Aimi², Yoshiyuki Inaguma², Daisuke Mori²

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

【始めに】全固体型の Li 二次電池の研究が進められており、 $Li_{10}GeP_2S_{12}$ (LGPS)固体電解質[1]は液体型と同程度の性能を有することが報告されている。現在、LGPS と同等性能を有する酸化物系の固体電解質を探索することが重要な課題となっている。最近我々のグループでは、 $A_3Li_xTa_{6-x}Zr_xSi_4O_{26}$ ($A= Sr, Ba$)を見出し、これまでにない骨格構造をもつリチウム伝導体であることを明らかにした[2]。その空間群は六方晶 $P-62m(189)$ であり、またイオン伝導の活性化エネルギーは 0.8eV 程度であった。しかしその伝導機構については明らかになっていない。今回、これらの固体電解質中での Li の拡散経路について、第一原理計算により詳細に解析したので報告する。

【計算方法】第一原理計算としては、PAW 法[3]を採用し、交換相関エネルギー項には GGA(PBE 型)の補正を考慮している。活性化エネルギーの評価には、Nudged Elastic Band 法を用いた[4]。最初に、対称性から Li の安定・準安定格子位置を 5 か所求めた。次に、これらの、安定・準安定点を結んだすべての経路について、網羅的に NEB 法を適用して活性化エネルギーを求めた。40 原子の primitive unit cell で全ての計算を行った。Brillouin zone 積分は $4 \times 4 \times 4$ の 36K 点を用いている。

【結果と考察】 $Sr_3LiTa_5ZrSi_4O_{26}$ の結晶構造を図 1 に示す。空間群は $P-62m$ と決まっているので、Li の格子位置は 1a、1b、3g のいずれかになる。Li の 1a、1b、3g 位置を同時に示した。計算により、1a と 3g 格子位置がエネルギー的には安定になる。これらの格子位置間での移動に伴う拡散障壁エネルギーを見積もった。NEB 法を用いて網羅的に計算を遂行した結果、図 1 に赤の矢印で示した経路で Li が拡散するのがエネルギー的に一番低いことが判明した。図 2 に、このときの経路に沿っての拡散障壁エネルギーを示す。0.69eV 程度であることが分かる。同様に、 $Ba_3LiTa_5ZrSi_4O_{26}$ に対して行くと 0.8eV になる。但し、拡散経路は Sr 系の経路とほぼ直交した方向となり、少し異なる。いずれの場合も、c 軸方向への拡散は生じず、1b、3g 格子位置を含む面内での拡散になることが判明した。結晶中の格子間の空間内を Li は拡散する。

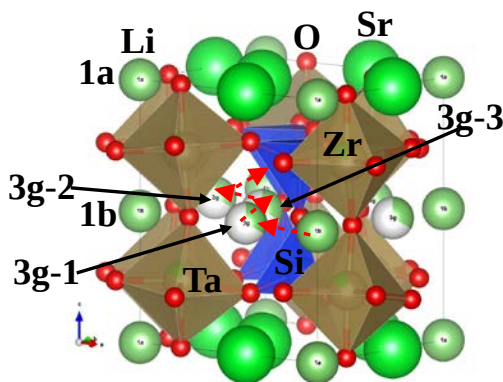


図 1 $Sr_3LiTa_5ZrSi_4O_{26}$ の結晶構造

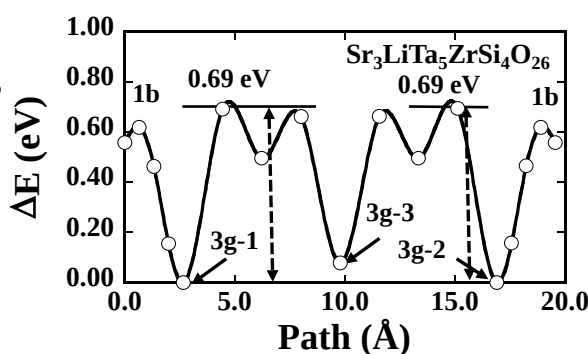


図 2 Li の拡散障壁エネルギー

【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] N. Kamaya, et al., Nature Materials 10, 682 (2011).

[2] 相見晃久他、第40回固体イオニクス討論会、1C-05、東工大 (2014)。

[3] G. Kresse and J. Hafner, Phys. Rev. B47, 558(1993).

[4] G. Henkelman and H. Jonsson, J. Chem. Phys. 113, 9901(2000), 113, 9978(2000).