

# 固体電解質 $\text{Li}_7\text{TaO}_6$ 中の Li 拡散の第一原理計算による解析

## First Principles Analysis of Li diffusion in $\text{Li}_7\text{TaO}_6$ Solid State Electrolytes

物材機構<sup>1</sup>、学習院大理<sup>2</sup>

○池田稔<sup>1</sup>、大野隆央<sup>1</sup>、三石和貴<sup>1</sup>、濱寄 容丞<sup>2</sup>、植田 紘一郎<sup>2</sup>、稲熊宜之<sup>2</sup>

NIMS<sup>1</sup>, Gakushuin Univ.<sup>2</sup>

○Minoru Ikeda<sup>1</sup>, Takahisa Ohno<sup>1</sup>, Kazutaka Mitsuishi<sup>1</sup>,

Yosuke Hamasaki<sup>2</sup>, Koichiro Ueda<sup>2</sup>, Yoshiyuki Inaguma<sup>2</sup>

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

【はじめに】hexaoxometalates  $\text{Li}_7\text{MO}_6$  (M=Nb, Ta, Sb, Bi)系固体電解質は、低温相(LT)と高温相(HT)で伝導特性が異なることが報告されている[1]。この系は、金属原子を内包する Octahedron を Li 原子が囲む形の結晶構造を有し、Li の含有量が多いので Li 固体電解質として魅力的な材料である。実験的には、高温相では、Rhombohedral で  $R\bar{3}2$ 、低温では Triclinic で  $P\bar{1}$  の対称性を有す[1]。今回、 $\text{Li}_7\text{TaO}_6$  に着目して、高温相と低温相での活性化エネルギーと熱力学的な性質について第一原理計算を用いて解析したので報告する。

【計算方法】第一原理計算として PAW 法[3]を採用。交換相関エネルギー項には GGA(PBE 型)の補正を考慮した。Phonon は調和近似に基づき[4]、その力場定数は、バンド計算の DFPT 法を用いて 2 階微分から求めた。Phonon 計算のスーパーセルは、HT、LT ともに primitive cell の  $2 \times 2 \times 2$  倍の 112 原子数のスーパーセルを用いている。原子間力が  $1 \times 10^{-5}$  になるまで緩和させ、平衡位置とした。Brillouin zone 積分は  $\Gamma$  点のみを用い、カットオフエネルギーは 550eV である。また、活性化エネルギーを見積もるために、第一原理分子動力学計算を遂行した。温度は、600K~1600K の範囲で、1.5n 秒まで行った。時間間隔は、1f 秒であり、カットオフエネルギーは 400eV であり、 $\Gamma$  点のみでの計算を遂行した。

【結果と考察】LT と HT の  $\text{Li}_7\text{TaO}_6$  の結晶構造を図 1 に示す。 $\text{Li}_7\text{TaO}_6$  の構成単位でのエネルギーの比較を行うと、 $E_{\text{HT}} - E_{\text{LT}} = 0.31 \text{ eV}$  であり、LT の構造の方がより安定である。両方の構造について quasi-harmonic 近似に基づいて Gibbs の自由エネルギーを見積もった。0K から 1000K の間では、常に LT 相が安定であり、構造相転移の説明はこの近似の範囲内ではできなかった。図 2 に、800K での原子の拡散の軌跡を示す。図 1 に示した矢印の方向が、Li 原子の主な拡散経路であることが分かる。図 3 に、各構造の拡散係数を温度の関数として表示した。LT 相の活性化エネルギーは、 $E_a = 0.44 \text{ eV}$  (実験値 0.68 eV)、HT 相は、 $E_a = 0.34 \text{ eV}$  (実験値 0.29 eV) となっている。

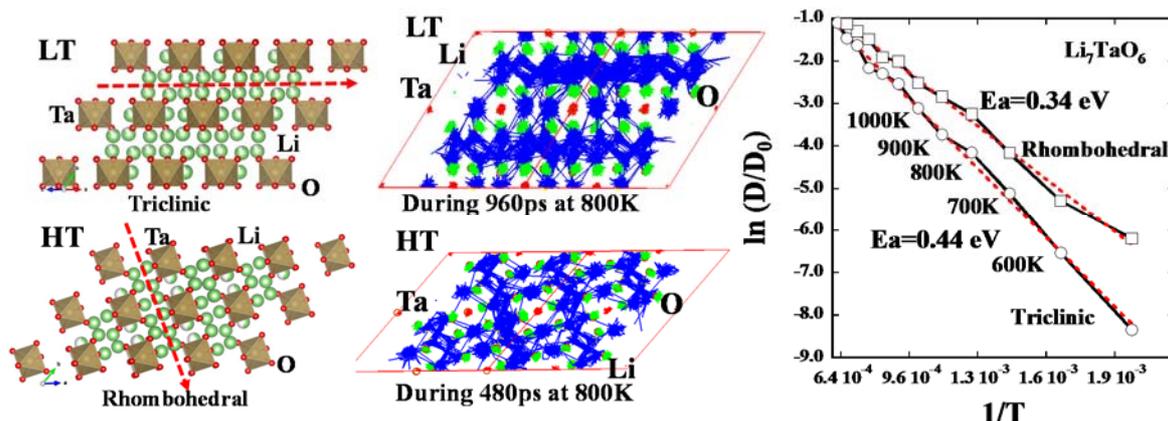


図 1  $\text{Li}_7\text{TaO}_6$  の結晶構造

図 2 温度 800K での軌跡

図 3 LT 相、HT 相の活性化エネルギー

【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] C. Muhle, et al., Inorg. Chem. **43**, 874-881(2004).

[2] G. Wehrun, et al., Z. anorg. Allg. Chem, **620**, 659-664 (1994).

[3] G. Kresse and J. Hafner, Phys. Rev. B **47**, 558(1993).

[4] A. Togo and I. Tanaka, Scr. Mater., **108**, 1-5 (2015).