

第一原理計算で見た ガーネット型固体電 解質の粒界イオン伝 導とドーパント効果

Grain Boundary Ion Transport and the Dopant Effects in Garnet-type Solid Electrolyte – First-principles Calculation Study

Key-words : First-principles molecular dynamics, Grain boundary, Dopant, Self-diffusivity, Site occupation

館山 佳尚・JALEM Randy・
高 博

Yoshitaka TATEYAMA^{*1,*2}, Randy JALEM^{*2} and Bo GAO^{*2,*3}
(*¹Tokyo Institute of Technology, *²National Institute for Materials Science, *³Jilin University)

1. はじめに

全固体電池用の固体電解質としては、硫化物、酸化物、ハロゲン化物などが代表的である。そのうち硫化物はイオン伝導度も高く、また比較的柔らかいため粒界や界面割れの問題が少ないことから有望視されているが、化学的・電気化学的安定性に難を抱える。ハロゲン化物は化学的・電気化学的安定性を改善し、比較的高いイオン伝導度の物質が最近見つかっているが、硫化物を凌駕するまでには至っていない。一方、酸化物は実用化において重要度の高い化学的・電気化学的安定性に関して大きな利点を有するが、焼結による合成が必要であり粒界の存在は避け難く、また界面割れのリスクも高いという課題を抱えている。

我々はこの酸化物固体電解質の課題である粒界に着目し、(1)まず粒界近傍のイオン伝導機構はどうなっているか、(2)次に粒界近傍における欠陥物性の変化、(3)そして通常行われる価数の異なるイオンのドーピングによってこれらの機構・物性がどのように変わるかを理論シミュレーションにより明らかにすることを試みた^{1),2)}。題材としては酸化物固体電解質で最も有望視されているガーネット型 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZ) を採用した。

一般的な粒界の原子スケール計算には膨大な原子数を含むスーパーセルが必要になり、古典力場を用いても大変困難である。しかし、古典力場はさまざまな欠陥構造・ドーパント効果を公平に評価できるかという

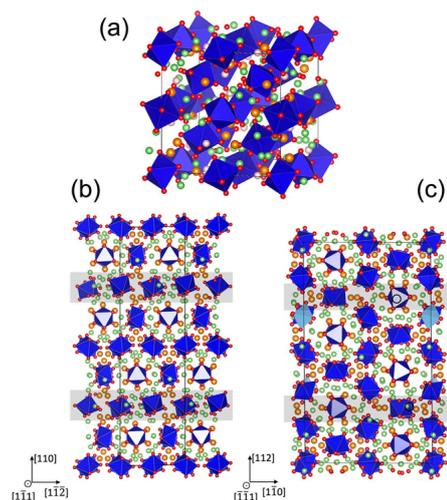


図1 (a) $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZ) バルク構造 (Zr 八面体を青で示す), (b) $\Sigma 1(110)$ スーパーセル, (c) $\Sigma 3(112)$ スーパーセル

点で常に疑問が残る。そこで我々は密度汎関数理論 (DFT) による電子状態計算に基づいた構造最適化や分子動力学 (MD) 計算を用いることで、スーパーセルサイズに制限はかかるものの、一般的な物理・化学理論を抽出することに取り組んだ。それらについて紹介する^{1),2)}。

2. 粒界モデル

まず LLZ の構造についてはイオン伝導度の高い立方晶構造を予め仮定した。実際の粒界はかなり複雑で直接モデリングすることは困難であるが、粒界の特徴を抽出するという目的で我々は何とか DFT-MD 計算が可能な対称粒界 $\Sigma 1(110)$ および $\Sigma 3(112)$ を計算対象として選択した。DFT 計算では通常周期境界条件を用いることから、スーパーセル内には二つの対となる粒界を入れる必要がある。一方 Σ が決まれば必然的に界面構造は決まる。最終的に $\Sigma 1$, $\Sigma 3$ のスーパーセルには 384 原子および 576 原子が含まれることとなった。これらのスーパーセルをバルク構造と共に図 1 に表す。

これらのモデルの妥当性を見積もるために粒界形成エネルギーを DFT 計算した。これはバルクに比べた粒界の不安定さを示す指標で、 $\Sigma 1$, $\Sigma 3$ 各々 0.628, 0.596 J/m^2 という値が得られた、 $\Sigma 3$ については既報³⁾の 0.54 と矛盾ない値を得たことから、本計算の精度は十分あるとみなすことができる。 $\Sigma 3$ の方が $\Sigma 1$ よりエネルギー的に安定でより出現しやすいといえる。

3. 自己拡散係数と粒界イオン拡散機構

さて第一の目的である粒界イオン拡散機構を明らか

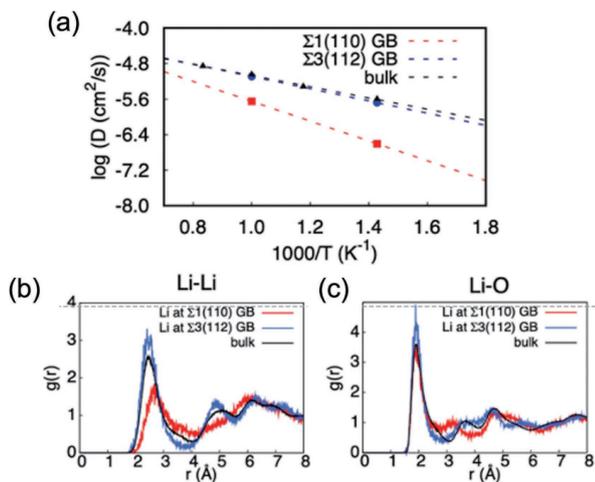


図2 (a)LLZバルクおよび $\Sigma 1$, $\Sigma 3$ 粒界モデルにおける自己拡散係数のDFT-MD計算値。DFT-MDによる(b) Li-Li, (c) Li-Oの対相関関数。

にするため、我々はバルクおよび $\Sigma 1$, $\Sigma 3$ 粒界モデルに対してDFT-MDサンプリングを実行し、平均二乗変位から自己拡散係数を求めた。スーパーセルが小さい、サンプリングが短い、高温条件のMD計算からの外挿などさまざまなエラー要素はあるものの、実験と矛盾しないオーダーの自己拡散係数 D^* と活性化障壁 E_a を得た(図2(a))⁴⁾。この中で興味深いのは、 $\Sigma 3$ 粒界がバルクとほぼ同等の D^* と E_a を示したという点である。一方、 $\Sigma 1$ 粒界については予想通り、バルクより低い D^* 、高い E_a が得られた。

この差異がどこから来るのか、なぜ $\Sigma 3$ 粒界がバルクと同等のイオン伝導を示したのかを明らかにするため、我々は各イオンの対相関関数を評価した(図2(b), (c))。その結果、Li-O相関はどのモデルもほぼ同じなのに対し、Li-Li相関において $\Sigma 1$ 粒界は若干距離が離れていることがわかった。これらの結果から、 Li^+ 拡散においてはバルク・粒界問わず Li-Li の距離が重要であり、それが離れると(すなわち Li^+ が空乏化すると)、イオン伝導が遅くなることが示された。これは全固体電池でよく議論される空間電荷層理論をサポートするものとなっている。今回 $\Sigma 1$, $\Sigma 3$ 粒界のみを調べたが得られた知見は一般粒界にも通用するものとなっている。

4. LLZ 粒界の欠陥物性と Dendrite 形成機構

一般にLLZは剛性があり、Li金属の平衡電位でも還元されにくいという特徴を持つことからLi金属負極に対してDendriteが形成されにくいと推定されるのだが、実際には還元され、Dendrite形成も起こることから、その形成機構について諸説議論されている

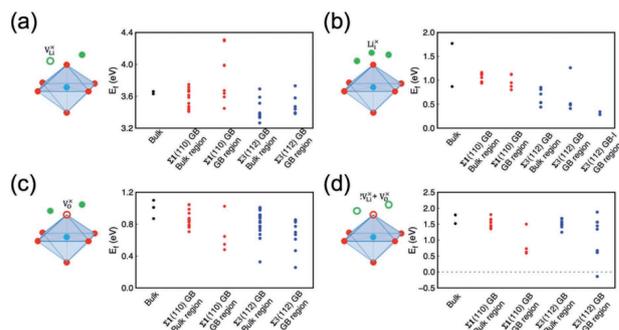


図3 欠陥形成エネルギー：(a) Li 空孔, (b) 格子間 Li, (c) O 空孔, (d) ショットキー欠陥 (2Li 空孔 + 10 O 空孔)。

のが現状である。そこで、我々もさまざまな欠陥系、またバルク・粒界の比較を通して、Dendrite形成機構について検討した。

まずバルク、 $\Sigma 1$ ・ $\Sigma 3$ 粒界各々のモデルに対して、さまざまなサイトに対するLi空孔、格子間Li、O空孔、2Li空孔+O空孔ショットキー欠陥の形成エネルギーをDFT計算により求めた(図3)。まずバルクで比較するとLi空孔が3.6 eV、格子間Liが約0.8 eV、O空孔が0.8 eV以上、ショットキー欠陥が1.5 eVの値を示し、共に還元に直結する格子間LiとO空孔が生成されやすいことがわかった。これは熱力学的には還元が強いとされるLLZがこれらの欠陥を通じて還元されうることの傍証となっている。

余談ではあるが、LLZのLi空孔形成エネルギーから求められるLi基準のLi化学ポテンシャルは-3.6 eVとなっている。この値は通常-4~-5 eVを示す酸化物に対してはるかに浅く、典型的な硫化物電解質の値に近い。このLLZ内でのLi不安定化がイオン拡散性の高さにつながっていると解釈することができる。Liの不安定化の活用はハイエントロピー材料においても議論されており、やはり今回のモデル計算から一般的な知見が得られているということができただろう。

さて、バルクと粒界の比較はどうだろうか？ 前述の格子間Li、O空孔の形成エネルギーは $\Sigma 1$ から $\Sigma 3$ 粒界へと進むにつれてさらに低下するという結果が得られた(図3(b), (c))。すなわち、これらの欠陥は粒界に偏析しやすい、或いは粒界でより生成されやすいことが示された。さらに格子間Liについて電子状態(Projected状態密度: PDOS)を計算したところ(図4)、LLZのバルクの伝導帯(電子非占有状態)の直下にドナーレベルが生じることが示された。我々は別の計算でLi金属負極のフェルミエネルギーが伝導帯下端近辺にあることを確認しており⁵⁾、これらを総合すると粒界に偏析した格子間Liは粒界に電子伝導性を付与することを示している。

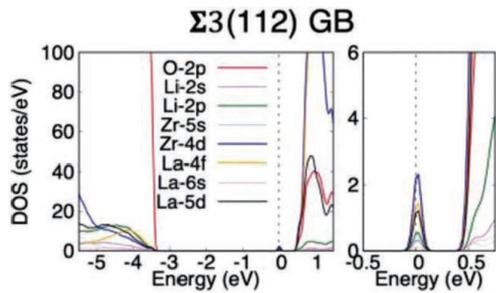


図4 $\Sigma 3$ 粒界モデルに格子間 Li を導入した際の Projected 状態密度 (PDOS)。

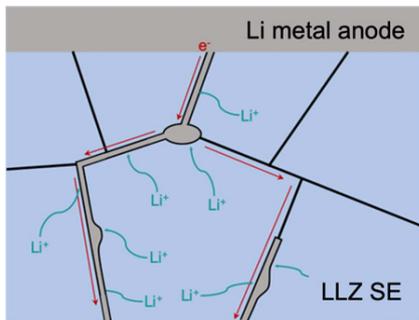


図5 本研究から示唆される、粒界に格子間 Li が偏析されやすく、粒界の電子伝導性が向上し、Dendrite 形成につながるというモデル。

これらの結果は、充電時に Li^+ が正極から負極に移動する際に粒界にトラップされやすくまたそれが粒界の電子伝導性を促し、最終的に負極にたどり着く前に粒界に Li 原子が集積するという描像が与えられる。これはまさしく Dendrite 形成機構に相当する (図5)。我々の DFT 計算から得られたこの描像は、高精度実験からも提起されており⁶⁾、Dendrite 形成の主要メカニズムの一つと考えて良いだろう。なお、この結果は電子状態を同時に扱える DFT 計算ならではのことができる。古典力場や機械学習ポテンシャルが発展してもなお、DFT 計算を用いる利点は大きい。

5. LLZ 粒界へのドーパント効果

これまでは理想的な組成の LLZ ($\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$) について調べてきた。しかし、現実にはより高いイオン伝導度を得るためにドーピングが行われている。我々はドーパントとして3価イオンを取る Al, Ga および5価イオンを取る Nb, Ta を選択し、各々 Li サイト, Zr サイトに置換されると仮定して LLZ バルクおよび $\Sigma 1$, $\Sigma 3$ 粒界に対する DFT 計算解析を行い、ドーパントの粒界偏析性および Li^+ 拡散への影響を調べた。但し、予め立方晶 LLZ を想定しドーパントの立方晶化効果は検討対象外となっている。またドーピング量

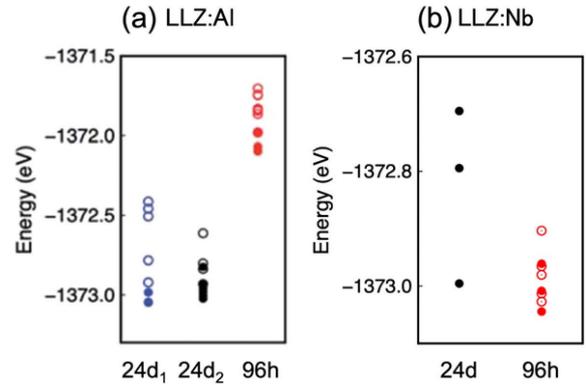


図6 (a) LLZ バルクに対する Al-Li 置換エネルギー (電荷中性を考慮して追加で 2Li 抜けると想定)。 (b) Nb-Zr 置換における Li 空孔生成のエネルギー指標。

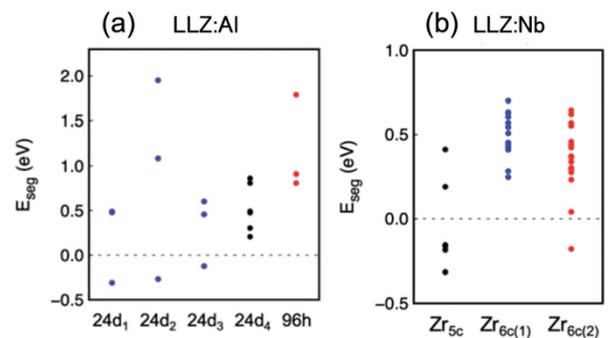


図7 (a) LLZ $\Sigma 3$ 粒界への Al 偏析エネルギーのサイト依存性。 (b) Nb 偏析エネルギーのサイト依存性。後者の方が数多く負となっており、Nb の偏析性が示唆される。

の依存性もスーパーセルサイズの制限から行っていない。

まず LLZ バルクにおける Li 占有について、既報を参考に 24 d (4 配位) サイトが 56%, 96 h (6 配位) サイトが 44% という制限で安定な Li 占有配置を CALYPSO 法により求めた。この参照バルク系に対し、Al が Li サイトに置換されるとしてどのサイトに置換されやすいか (置換エネルギーが低い) を調べた結果、24d サイトに置換され周辺の Li が 2 つ抜ける構造が安定であるという結果が得られた (図6(a))。これは既報の結果と一致する⁷⁾。Nb については Zr サイトに置換された際に電荷中性を満たすためにどの Li が抜けるかを調べた結果 96 h サイトから抜けることが示唆された (図6(b))。

さて、次にドーパントがバルクにいる場合と粒界にいる場合のエネルギー差 (偏析エネルギー) を比較することで粒界偏析を調べた (図7)。ここでは $\Sigma 3$ 粒界に絞って示す。Al ドーパント系では、粒界近傍のある 24 d サイトについては偏析した方が安定であるという結果を得た。しかし粒界近傍のほとんどのサイト

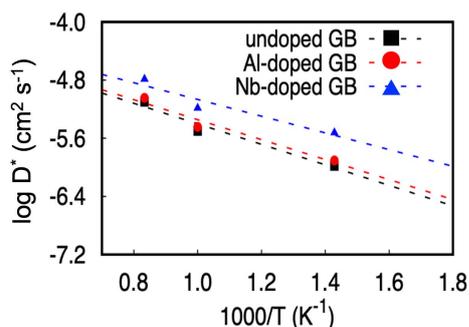


図8 Σ3粒界の非ドーブ、AlドーブおよびNbドーブ系に対してDFT-MDサンプリングから得られた自己拡散係数 D^* 。

への偏析エネルギーが正だった。これはΣ1粒界ではさらに顕著に現れる。続いてNbドーパントについて検討する。Σ3粒界において複数のZrサイトの占有がエネルギー的に得であるという結果が得られた。すなわち、粒界偏析が熱力学的に十分起こりうることを示された。このAl、Nbドーパントで得られた傾向はGa、Taにおいても同様に見られた。

引き続きΣ3粒界に着目し、粒界偏析しているAlドーブ系、Nbドーブ系についてDFT-MDサンプリングを行い自己拡散係数 D^* を求めた(図8)。その結果、各温度においてAlドーブ系は非ドーブ系とほぼ同じ D^* を持つのに対し、Nbドーブ系ではそれを上回る D^* が得られた。この結果からまずLiサイトを占有しLiのパーコレーションネットワークを切るAlドーブよりも、Zrサイトを占有するNbドーブ系の方が D^* が高くなるといったことは指摘できる。しかし、上記の計算においてLi空孔数~Li密度~が異なるため、単純な比較はできない。非ドーブ系とAlドーブ系が同等ということの説明もつかない状況である。さらに実験の傾向としてはAlドーブ系と類似したGaドーブ系が高いイオン伝導度を示している点も本計算結果では説明できない。このような状況ではあるが、ドーパントがイオン拡散を増長するという一般的な傾向は本計算によって示されたと言って良いだろう。

6. まとめ

本解説では、我々が最近取り組んだガーネット型 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZ) の粒界近傍のイオン拡散に対する世界初のDFT-MDサンプリング解析について説明した。まずわかったことは粒界が微視的構造次第で必

ずしもイオン拡散を阻害するわけではないということである。またLi-Li相関がここでも重要となることが示された。さらにDFTによる電子状態解析も行うことで、粒界近傍に格子間Liが偏析しそれが電子伝導を与えることで、最終的に粒界がDendrite形成の種となりうることを示された。最後にAl、Ga、Nb、Taドーパントの粒界偏析およびLi自己拡散係数への影響について調べた。ドーパント系の粒界イオン拡散に対する影響については、まだ十分な精度が得られているとは言えないが、イオン拡散を増長させる効果があることは示された。

本研究で得られた知見は、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZ) 固体電解質のみならず、さまざまな酸化物系固体電解質に展開可能なものと考えられ、今後設計指針になりうると期待できる。

謝辞 本研究を進めるにあたりお世話になった方々に深く感謝致します。また文部科学省「富岳」成果創出加速プログラム(JPMXP1020230325)、科研費新学術領域「蓄電固体界面科学」(JP19H05815)の研究支援に感謝します。

文献

- 1) B. Gao, H.-K. Tian, R. Jalem and Y. Tateyama, *Adv. Energy Mater.*, **12**, 2102151 (2022).
- 2) B. Gao, R. Jalem and Y. Tateyama, *J. Mater. Chem. A*, **10**, 10083 (2022).
- 3) S. Yu and D. J. Siegel, *Chem. Mater.*, **29**, 9639 (2017).
- 4) A. J. Samson, V. Thangadurai et al., *Energy Environ. Sci.*, **12**, 2957 (2019).
- 5) B. Gao, R. Jalem and Y. Tateyama, *ACS. Appl. Mater. Interfaces*, **12**, 16350 (2020).
- 6) X. Liu, C. Ma, J. Sakamoto, M. Chi et al., *Nat. Mater.*, **20**, 1485 (2021).
- 7) B. Karasulu, C. P. Grey, A. J. Morris et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **142**, 3132 (2020).

筆者紹介



館山 佳尚 (たてやま よしたか)

1998年3月東京大学大学院理学系研究科物理学専攻博士課程修了、博士(理学)。2001年より物質・材料研究機構研究員、独立研究者、グループリーダー等を経て、2023年4月にエネルギー・環境材料研究センター長、2023年10月より東京工業大学科学技術創成研究院化学生命科学研究所教授、で現在に至る。2020年から文部科学省「富岳」成果創出加速プログラムの物質・材料系課題の責任者を務める。

[連絡先] 〒226-8501 神奈川県横浜市緑区長津田町4259 東京工業大学 R1-25
E-mail: tateyama.y.aa@m.titech.ac.jp