

DV-X α 法によるリチウムイオン伝導体の電子状態の解明と新規材料の探索

教科・領域教育学専攻
自然系コース(理科)
M07201B
西谷 渉

1. はじめに

近年、我々の身の回りにはノートパソコン、携帯電話など多くのポータブル電気機器が普及している。こういった機器には充放電が可能なLiイオン2次電池が利用されている。このLiイオン2次電池は同じエネルギー量で比較すると他の電池よりも小型軽量であり、メモリー効果がなく、また広い温度域で使用が可能であるという特徴があるが、有機溶媒系電解質を用いているため、毒性、安定性、液漏れの可能性や引火性、重量、形状が限定されるなどの様々な問題点がある。

そこで次世代の電解質として、伝導イオンが固体中を移動する固体電解質の応用が検討されている。2次電池の電解質を液体から固体に変えることで、同体積において電池の容量が大きくなり小型化や高容量化が期待できる。このような固体電解質では、結晶の中をイオンが移動するので、特別な経路をイオンが移動するが、実験ではイオン伝導を調べ、定量的に比較することは難しく、イオン伝導経路を解明することは今後新規材料を探索する上で非常に重要である。そこで、本研究では、新規に発見された新規固体電解質Li₇P₃S₁₁の電子状態を計算し、イオン伝導経路を解明することを目的とした。さらにその構造を用いて結晶の一部を他の原子に置換した際のイオン伝導性に与える影響について検討し、新規固体電解質の探索を行った。

2. 研究方法

初めにLiについての電子状態を計算する条件を検討するため、種々のLi塩についてウェルポテンシャルのパラメータを変えて、K-edge x線吸収スペクトルの算出し、実測値との比較を行った。またLiイオン伝導に重要な影響を与えると考えられる周辺のアニオンの電子状態を検討するため、Li₂S・SiS₂系ガラスについて、S2p XPSスペクト

ルの算出を行った。XPS計算では、S2pのスペクトルに見られるスピン軌道相互作用を計算に取り入れるために相対論DV-X α を用いて計算した。次に固体電解質の電子状態の特徴を調べるためにLi₃Nの電子状態を算出し、イオン伝導とBOP(有効共有結合電荷 Bond Overlap Population)およびクラスターの持つ全エネルギー(Total Cluster Energy)の関係について検討した。最後に新規固体電解質であるLi₇P₃S₁₁の電子状態を求め、Liイオンの結合状態をBOPによって評価し、安定サイトにあるLiイオンを隣接するサイトへ動かすことによりイオン伝導性の予想を行った。また結晶中のP原子を14、15族原子で置換し、そのときの移動Liの電子状態の変化を検討し、新規材料の探索を行った。

3. 結果および考察

(1)種々のLi塩のx線吸収スペクトルの算出

Liを中心としたクラスターにおいて、Liの遷移状態を計算することによって、Li₂S, Li₂O, Li₂CO₃, Li₂PC, Li₃NのXANESを算出した。その結果得られたスペクトルは実測値とよく対応することがわかった。ここではノーマルの計算よりもウェルポテンシャルを改良したモデルの方がより実測値に近い結果が得られた。

(2) Li₆Si₂O_xS_yの理論XPSスペクトルの算出

Li₆Si₂O_xS_y(x+y=7)をモデルクラスターとして用いて、LiS・SiS₂・Li₄SiO₄系ガラスのS2pの状態密度を算出し、S2p XPSと比較を行った。S2p XPSではスピン軌道相互作用によってS2pによるピークが2p_{1/2}, 2p_{3/2}が分かれるが、相対論DV-X α 法を用いると、実測スペクトルを再現できることがわかった。また実測スペクトルのみからでは困難なスペクトルに見られるピークの帰属を行うことができた。

(3) Li₃Nのトータルクラスターエネルギーの算出

これまで Li_3N については BOP を基にイオン移動が検討されている。本研究ではさらに Li イオンの移動によるエネルギー変化を議論するため、Total Cluster Energy を算出した。まず Li_3N についていくつかのモデルクラスターを構築し、Li イオンについて位置を変え、それぞれの位置での BOP 値を求めた。 Li_3N の伝導パスでは BOP の変化量が 0.11 程度であったが、同じクラスターについてエネルギー計算を行うと、変化量は 66eV となった。非伝導パスでは、BOP 変化および TCE の変化は 0.18, 100eV であったことから、TEC は Li イオンのイオン伝導性議論を行うために有効であること、またこれまでの BOP によるイオン伝導性の検討が妥当であったことが確認できた。またクラスターのサイズ検討したところクラスターサイズが大きいほど Li の移動にともなうエネルギー差が非常に小さくなることがわかった。

(4) $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ の Li イオンの電子状態の解明

$\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 結晶は高いイオン伝導性を示すと考えられているが、Li イオンの伝導パスもついてはほとんどわかっていない。そこで $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ の結晶の中において、b 軸方向と a,c 軸方向に分けて、 Li_3N と同様に Li イオンの伝導を変えた計算を行い、イオン伝導経路を BOP によって検討した。b 軸方向への移動については結晶の主な構造単位である PS_4 と P_2S_7 の間にあるサイトのみでイオン伝導の可能性があることがわかった。次に a,c 軸について、他のサイト間への移動を検討した。結晶構造内で近い Li サイト間において、BOP の変化量を求めると 0.1 程度となり、イオン伝導の可能性があることがわかった。以上の結果をまとめると $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 結晶は軸の方向に関係なくイオン伝導を示すことができた。

(5) $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ を用いた新規材料の探索

b 軸方向で移動の可能性が高いと考えられる Li イオン移動経路を用いて、P 原子を他の原子に置換し Li イオンの移動にともなう BOP の変化を算出することにより、新規材料の探索を行った。まず $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 結晶に第 3 成分として 14, 15 族原子を添加した仮想的な結晶を考え、 PS_4 の P 原子をすべて置換し、その影響を検討した。その結果 P 原

子を N, C, As, Si 原子に置換したときに BOP の変化が小さくなり、Sb, Ge 原子に置換した場合でも比較的小さな変化となった。このことから第 3 成分としてこれらの原子を置換するとイオン伝導性の向上する可能性があると思われる。次に少量の添加に対応するモデルとして PS_4 のうちの 1 つのユニットにある P 原子のみを 14 族、15 族原子に置換して検討を行った。その結果 N, As, Sb, C, Si, Ge と多くの元素で高い伝導性を保つ可能性が高いことがわかった。また同様に $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 系ガラス中 P_2S_7 について、移動 Li に近い P 原子を 14 族、15 族で置換したクラスターについても検討を行ったところ、Sb の場合においてのみイオン伝導性が高くなる可能性があることがわかった。これらの結果よりガラスに第 3 成分を添加することで、高いイオン伝導性を向上させることのできる可能性があることがわかった。

4. 結論

- (1) 各種の Li 結晶について Li K-edge x 線吸収スペクトル、また $\text{LiS}\cdot\text{SiS}_2$ 系ガラスの $\text{S}2p$ XPS スペクトルを DV-X α 法により算出した。得られたスペクトルは実測値と対応し、特に XPS のピークの帰属は実験だけでは困難であり、理論計算の必要性が示された
- (2) Li_3N においてエネルギー計算と BOP を用いて解析を行った結果、TCE と BOP に関係性があることがわかった。
- (3) 新規固体電解質 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ の結晶について、電子状態の解析を行い、イオン伝導パスを検討した。この結晶では \angle BOP が小さい経路が a, b, c 軸いずれの方向にも存在することがわかった。
- (4) $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 系のガラスにおいて、原子の置換を行うことによって第 3 成分の添加の影響を検討した。第 3 成分として、Si, As, Ge, Sb を添加した時、イオン伝導度が向上する、あるいは高いイオン伝導性が保持できる可能性があることがわかった。添加することでガラスの安定性や融点などの性質が変わるため、新たな固体電解質の合成が可能になるものと期待できる

主任指導教員 尾関 徹
指導教員 小和田 善之