

## 固体電解質 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 及び $\text{Li}_3\text{PO}_4$ 中での Li 拡散の 第一原理計算による解析

### First Principles Analysis of Li Diffusion in $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ and $\text{Li}_3\text{PO}_4$ Solid State Electrolytes

物材機構 CMSU<sup>1</sup>, GREEN<sup>2</sup> ○池田 稔<sup>1</sup>, 田中 喜典<sup>2</sup>, 隅田 真人<sup>1</sup>, 大野 隆央<sup>1,2</sup>  
NIMS CMSU<sup>1</sup>, GREEN<sup>2</sup>, Minoru Ikeda<sup>1</sup>, Yoshinori Tanaka<sup>2</sup>, Masato Sumita<sup>1</sup>, Takahisa Ohno<sup>1,2</sup>  
E-mail: IKEDA.Minoru@nims.go.jp

【始めに】全固体型の Li 二次電池は次世代型 Li 二次電池として研究が進められており、 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ (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界質を探索することが重要な課題となっている。そのため、固体電界質の候補材料の選択の指針を与えることが、第一原理計算に求められている。本報告では、 $\Gamma$ 点のフォノン・ソフトモードに着目し、ソフトモードの有無と Li の移動特性との相関関係を調べたので報告する。ここでは、固体電解質として既知の  $\text{Li}_3\text{PS}_4$ (LPS)、LGPS、 $\text{Li}_3\text{PO}_4$ (LPO)、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO)を対象とした。

【計算方法】第一原理計算としては、PAW 法[2]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。Phonon の計算は、 $\Gamma$ 点のソフトモードの有無を変位法により、各結晶構造の primitive unit cell に対して解析した。また、Li 拡散を調べる目的で、各固体電解質について有限温度での第一原理分子動力学計算を行い、Li 拡散の移動度を調べた。時間間隔は、1fs であり、270ps から 700ps にかけて実行した。温度は、400K~1400K の範囲内で、Li の拡散を調べた。

【結果と考察】 $\Gamma$ 点での phonon の計算の結果を表 1 に示す。ユニット内での電荷状態は、電荷中性と +1 価の場合を考察した。実験的に、移動度の高い固体電解質はいずれの場合も、phonon の soft mode が存在していることが分かる。LPS の場合は、低温相の  $\gamma$  相には、soft mode が存在しないが、より高温での安定相の  $\beta$  相[3]には存在する。また、+1 価の場合については、温度を変化させて、シミュレーションの時間内で動き出すかを調べた。Soft-mode がない  $\gamma$ -、 $\beta$ -LPO と  $\gamma$ -LPS 結晶の場合には、

固体電解質	$\gamma$ -LPO 相	$\beta$ -LPO 相	$\gamma$ -LPS 相	$\beta$ -LPS 相	LGPS	LLZO
soft-mode 中性	無し	無し	無し	有り	有り	有り
soft-mode +1	無し	無し	無し	有り	—	有り

表 1 各結晶の phonon soft-mode の有無

1000K 以上の高温にしないと Li の拡散は生じないが、soft-mode を有している  $\beta$ -LPS、LGPS、LLZO では 400K 程度の低い温度でも熱揺らぎにより、Li 原子の拡散が生じている。図 1 に横軸に時間を縦軸に平均移動距離の 2 乗を示す。計算機シミュレーションからも、LGPS 固体電解質結晶の Li 伝導度は、 $\beta$ -LPS よりも高いことが見て取れる。また、近年注目を浴びている LLZO 結晶は酸化物系として、Thio 系の代表的な結晶である  $\beta$ -LPS と 400K では同程度以上の移動度があることが分かる。実際、LLZO の移動度を上げるための方策が第一原理分子動力学法により検討されている[4,5]。

表 1 と図 1 から、明らかに  $\Gamma$ 点での soft-mode の有無と伝導性の高さには相関関係が存在する。

無数に存在する酸化物系 Li 固体電解質から、Li 伝導特性の高い結晶を選択する際に、第一原理分子動力学計算より、少ない計算ですむ phonon 計算は一つの基準を与えられらる。

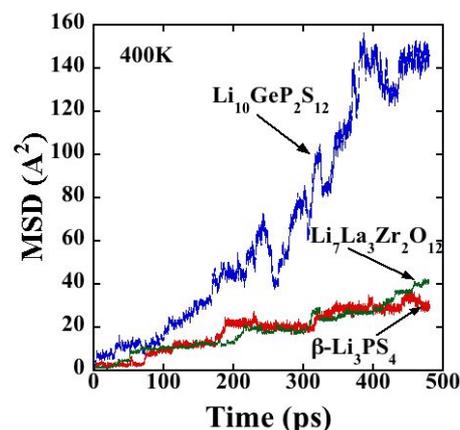


図 1 平均移動距離の 2 乗

【謝辞】本研究は、JST 戦略的創造研究推進事業 ALCA と GREEN の一環として行われました。

【参考文献】 [1] N. Kamaya, et.al, Nature Materials 10, 682 (2011).

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

[3] M. Ikeda, et.al, ECS 222, Prime 2012, Honolulu (2012).

[4] N. Bernstein, et.al, Phys. Rev. Lett. 109, 205702 (2012).

[5] M. Nakayama, et.al, ECS 224, San Francisco, (2013).