第一原理計算により求めた定圧化での ｱﾓﾙﾌｧｽ Li_3BO_3 電解質の構造と Li 拡散の理論解析

First Principles Determination of amorphous Li_3BO_3 Electrolyte using NPT ensemble and the Analysis of Li Diffusion in this theoretical model

物材機構 CMSU[1], GREEN[2]
○池田　稔 [1]，大野　隆央 [1,2]
National Institute for Materials Science CMSU [1], GREEN[2]
°Minoru Ikeda[1] and Takahisa Ohno[1,2]
E-mail: IKEDA.Minoru@nims.go.jp

【始めに】近年、$Li_7La_3Zr_2O_{12}$(LLZO)とｱﾓﾙﾌｧｽ構造の Li_3BO_3 の複合固体電界質[1]が注目されている。前回、LLZO 中でのｱﾓﾙﾌｧｽ構造 Li_3BO_3 を、LLZO 骨格中に入り込んでいることから、体積一定(NVT)の第一原理分子動力学法用いて求め、その Li 伝導の活性化ｴﾈﾙｷﾞｰが、LLZO を同程度かそれ以上であることを報告した[2]。今回、複合構造ではない、単体のｱﾓﾙﾌｧｽ Li_3BO_3 の構造を第一原理分子動力学計算により求めて、その Li の拡散について解析したので報告する。

【計算方法】第一原理分子動力学法計算を行い、液体状態から急冷してｱﾓﾙﾌｧｽ構造を作成した(melt and quench method)。α-Li_3BO_3 構造を 2x1x1 倍した 56 原子のｽｰﾊﾟｰｾﾙ構造を初期構造に採用し Brillouin zone 積分はΓ点のみを用いた。第一原理計算としては、PAW 法[3]を採用し、交換相関ｴﾈﾙｷﾞｰ項には GGA(PBE 型)の補正を考慮し。圧力一定(NPT)でのｼﾐｭﾚｰｼｮﾝを、Parrinello-Rahman(PR)法を用いて行った。時間間隔は 1fs。2000K で 90ps 間液体状態にし、1500K まで下げ 50ps ｱﾆｰﾘﾝｸﾞを行ったのち、quench した。ｸｰﾘﾝｸﾞﾚｰﾄは、10K/1ps である。900K から 500K まで、100K ごとに、各温度で 600ps 間、PR 法でｱﾆｰﾘﾝｸﾞを行ったのち、NVT 法に変えてｼﾐｭﾚｰｼｮﾝを遂行した。平均移動距離の二乗は、この NVT ｱﾝｻﾝﾌﾞﾙから、各温度での拡散係数を求め、ｱﾚﾆｳｽ･ﾌﾟﾛｯﾄから活性化ｴﾈﾙｷﾞｰの評価を行った。各温度での NVT ｼﾐｭﾚｰｼｮﾝ時間は 600ps である。

【結果と考察】初期構造に結晶 Li_3BO_3 構造をとり、温度 2000K で 90ps 間溶解させた。図 1 に液体状態の原子の軌跡を示す。この時の時間平均体積(V_{av})はα構造結晶の体積の 1.19 倍になっている。体積は温度が下がるに連れて単調的に減少していく。図 2 に、温度 500K における NVT 法で 600ps 間ｱﾆｰﾙしたときの軌跡を示す。ｱﾓﾙﾌｧｽ構造で Li が拡散していることが見て取れる。ｱﾓﾙﾌｧｽ構造の体積を V とすると（結晶の構造体積を V_0）V/V_0=1.11 となる。図 3 に、圧力を一定にして作成したｱﾓﾙﾌｧｽ構造のｱﾚﾆｳｽ･ﾌﾟﾛｯﾄを示す。温度 900K から 500K 活まで、100K 毎に NVT 法を用いてｱﾆｰﾘﾝｸﾞを行い、平均移動距離の 2 乗ﾌﾟﾛｯﾄと Einstein の関係式から拡散係数を見積もった。活性ｴﾈﾙｷﾞｰは、高温側(700K~900K) Ea=0.63eV、低温側では Ea=0.21eV となる。ｱﾓﾙﾌｧｽ Li_3BO_3 構造は、温度の変化により内部構造が変化し、活性化ｴﾈﾙｷﾞｰが大きく変化することが判明した。

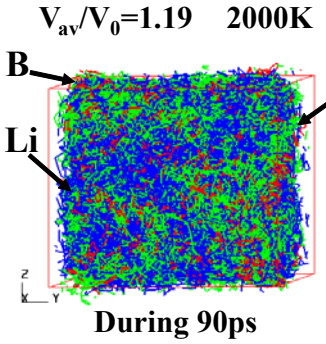

図 1 液体状態での軌跡

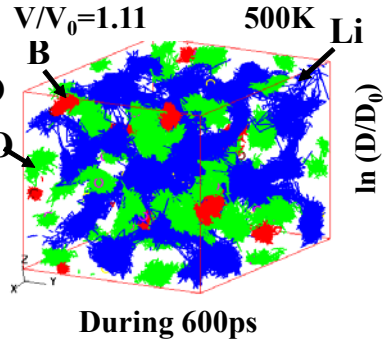

図 2 ｱﾓﾙﾌｧｽ構造での軌跡

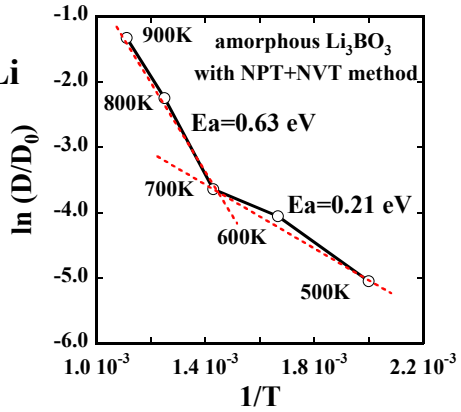

図 3 ｱﾓﾙﾌｧｽ構造のｱﾚﾆｳｽ･ﾌﾟﾛｯﾄ

【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] K.Tadanaga, et al., Electrochemistry Communications, 33, 51-54 (2013).
[2] 池田他、応用物理学会秋、13a-2R-9 名古屋(2015)、第 41 回固体ｲｵﾆｸｽ討論会、2A06 札幌(2015).
[3] G. Kresse and J. Hafner, Phys. Rev. B47, 558(1993)

© 2016年 応用物理学会