

固体電解質 $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ 中での Li 拡散経路の第一原理計算による解析

First Principles Analysis of Li Diffusion in $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ Solid State Electrolytes

物材機構¹、学習院大理²

○池田稔¹、大野隆央¹、三石和貴¹、稲熊宜之²、舩山耕生²、森大輔²

NIMS¹, Gakushuin Univ.²

○Minoru Ikeda¹, Takahisa Ohno¹, Kazutaka Mitsuishi¹,

Yoshiyuki Inaguma², Koki Funayama², Daisuke Mori²

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

【始めに】全固体型の Li 二次電池の研究を進めており、第一原理計算によりその伝導経路などを Garnet 型、Perovskite 型について報告してきた。今回、NASICON 型の構造を有する $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ に着目した。LZPO は、低温相の α' phase と高温相の α phase の 2 種類の結晶構造が存在し[1]、300K で相転移する[2]。 α' phase は、三斜晶で $\bar{C}$ の対称性を有し、 α phase は菱面体晶であり、 $R\bar{3}c$ の対称性を有している。高温相の Li イオン伝導は低温に比べて高いことが報告されていたが、その伝導経路は明確ではなかった。そこで、高温相である α - $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ のイオン伝導経路とその活性化エネルギーについて、第一原理計算により詳細に解析したので報告する。

【計算方法】第一原理計算としては、PAW 法[3]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。活性化エネルギーの評価には、Nudged Elastic Band 法を用いた[4]。6 LZPO を含む、Hexagonal cell を用いた 108 原子を含む super cell で全ての計算を行った。Brillouin zone 積分は $2 \times 2 \times 1$ の 3K 点を用いている。カットオフエネルギーは 550eV である。

【結果と考察】 α - $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ の結晶構造を図 1 に示す。空間群は 167 番目であり、Li の配置は、36f、6b、18e と複数位置が可能である。図 2 には、初期配置として Li を 6b サイトにおいて、温度 1600K で 300ps 間の有限温度でのシミュレーションの軌跡を示す。Li は、18e サイトにはほとんど存在しないことが分かる。また、大半の時間は 6b サイトを中心とした 36f サイト位置の存在しており、36f サイト間をホッピングして伝導していることが分かる。36f サイト位置はこのユニット内には、6 か所存在しており、各サイト位置での Li イオンの個数の時間分布を調べると、0、1、2 となっており、36f サイトには最大 2 個の Li イオンしか存在出来ないことが判明した。図 3 は、一つの 36f サイトにある Li イオンが最近接の 36f サイトに移動して、一つのサイトはゼロで隣のサイトが 2 個の Li イオンが存在するときの障壁エネルギーを NEB 計算で見積もったものであり、その活性化エネルギーは 0.64 eV になる。また、 $\text{Li}_{\text{int.}}$ と V_{Li} の defect pair の生成エネルギーは、0.24 eV になる。

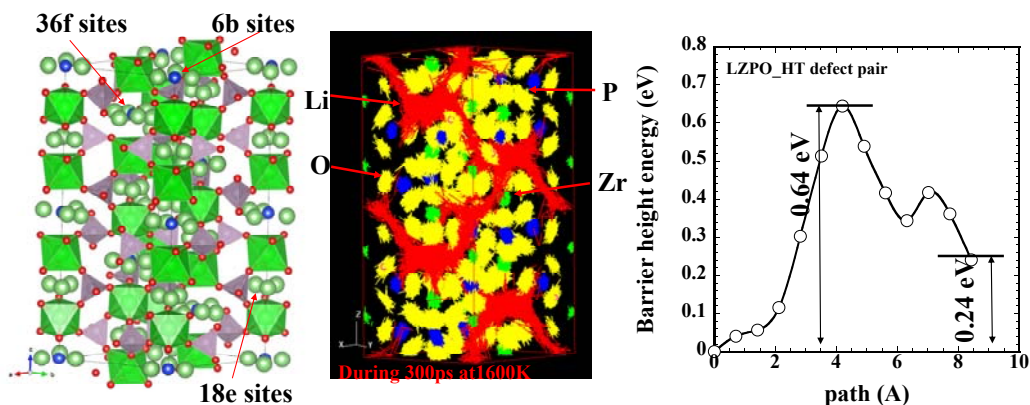


図 1 初期構造

図 2 1600K で 300ps 間の軌跡

図 3 NEB 計算結果

【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] M. Catti, et al., Solid State Ionics, **123**, 173(1999), **136-137**, 489(2000).

[2] 稲熊他、第42回固体イオニクス討論会、2A-11、名古屋 (2016)。

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

[4] G. Henkelman and H. Jonsson, J. Chem. Phys. 113, 9901(2000), 113, 9978(2000).