

LaOF におけるイオン伝導機構の第一原理計算

(東大院理¹, 東北大院理², KAST³) ○岡 真悠子¹, 神坂 英幸¹, 福村 知昭², 長谷川 哲也^{1,3}

DFT-based first-principles calculations about the ionic conducting mechanism of LaOF

(School of science, Univ. of Tokyo¹, School of science, Tohoku Univ.², KAST³)○Mayuko Oka¹, Hideyuki Kamisaka¹, Tomoteru Fukumura², Tetsuya Hasegawa^{1,3}

【序】 イオン伝導体はガスセンサーなど様々な工学的応用を持ち、近年では特に燃料電池や二次電池の電解質材料として活用されている。二次電池材料として代表的なイオン種には Li^+ が挙げられるが、新たな可能性として F 伝導体の応用も提唱されており^[1]、様々なイオン伝導体の開発が求められている。

$\text{LaO}_{1-x}\text{F}_{1+2x}$ ($x = 0-0.5$) は、組成比 x の増加に伴ってイオン伝導種が F から O^{2-} に変化する興味深い挙動を示す^{[2][3]}。また、 $x = 0.5$ の組成に類縁する希土類オキシフッ化物において、既存の酸素イオン伝導体に匹敵するイオン伝導性が報告されている^[4]。 $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_{1+2x}$ の構造は、螢石構造をもつ La のフレームと、F/O のアニオンオーダーで理解される。 $x = 0$ の場合には [1 1 1] 方向へのオーダーが起き菱面体晶を取り、 x が僅かに増えると [0 0 1] 方向へオーダーし正方晶となる^[2]。 $x = 0.5$ 付近では螢石構造が報告されており、F が全ての O を層間に押し出す構造が予想されている^[3]。しかし、こうしたアニオンオーダーとイオン伝導性の関係、またイオン伝導種のクロスオーバー現象が生じる機構は理解されていない。

本研究では、この現象について、まず $x = 0$ での状況を調べた。第一原理バンド計算により、LaOF 中の F および O^{2-} について、Frenkel 欠陥生成エネルギー評価、*ab initio* MD 計算による拡散経路の観察、NEB 法による拡散障壁の評価を行った。その結果、F Frenkel 対の生成が支配的であり、この Frenkel 対がイオン伝導性に寄与していることが明らかとなった。

【計算方法】 計算は VASP (Vienna *Ab initio* Simulation Package) を使い、汎関数には PBE 型 (Perdew–Burke–Ernzerhof) を使用した。対象とする Frenkel 欠陥は、Kröger-Vink 記法で $\text{F}_\text{F}^\times \rightarrow \text{V}_\text{F} + \text{F}_\text{i}$ 及び $\text{O}_\text{O}^\times \rightarrow \text{V}_\text{O} + \text{O}_\text{i}$ と表される。Frenkel 欠陥の生成エネルギーは、(1) 欠陥/層間イオンを個別の単位セルで扱う方法 および (2) 単位セルに一对の Frenkel 対を含める方法の二通りで求めた。

次に、1 組の Frenkel 対を導入した $2 \times 2 \times 2$ 倍セルに対して、*ab initio* MD 計算を行った。時間ステップは 2.0 fs、系の温度は温度を緩やかに上昇させた後、Nóse–Hoover 法に移った。F/O イオンの軌跡から平均二乗変位 (MSD) を算出し、イオン伝導

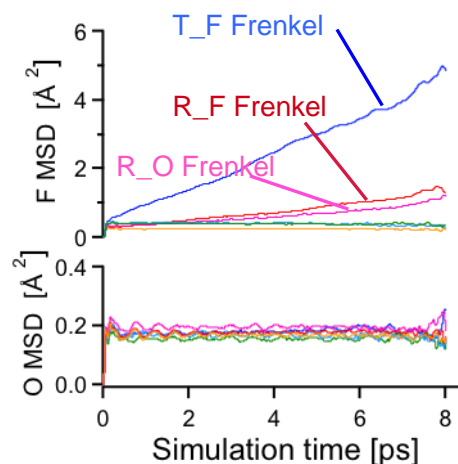


図 1. F/O Frenkel 対を入れた正方晶(T)及び菱面体晶(R)構造における F/O の MSD

度を比較した。MD 計算において観察された二種類のイオン伝導経路; (1) 層間イオンの interstitialcy 拡散 (=準格子間拡散 ; kick-out 機構) と (2) 欠損の拡散 のそれぞれについて、climbing image nudged elastic band (CI-NEB)法を用い、拡散障壁の評価を行った。

【結果と考察】Frenkel 対の生成エネルギーを比較した結果、F Frenkel 対は O Frenkel 対より 1.7 eV 以上安定であり、F Frenkel 対が支配的に生成することが分かった。図 1 に、F/O Frenkel 対を入れた正方晶及び菱面体晶構造における F/O の平均二乗変位を示す。正方晶構造に F Frenkel 対が導入された場合に、最も高いイオン伝導性が発現した(図 1 青線)。一方、O Frenkel 対の場合には、酸素イオンの拡散は観察されなかった。Frenkel 対を含まない構造は、いずれもイオン拡散を示さなかった(図 1 緑、黄色線)。Ab initio MD 計算の軌跡を観察したところ、正方晶中の F Frenkel 対では、層間イオンが F 層の F を追い出して拡散する機構が見られた (interstitialcy 機構、図 2 赤矢印)。同時に、F 欠損を介した拡散も観察された (図 2 黒矢印)。菱面体晶構造においては、F/O Frenkel 対のいずれについても、欠損を介した F イオン拡散のみが観察された。

CI-NEB 法による拡散障壁の評価を表 1 に示す。正方晶中の F Frenkel 対では、(1) 層間イオンの interstitialcy 拡散 (2) 欠損の拡散いずれについてもほぼ同じ拡散障壁を示した。

interstitialcy 機構の拡散障壁は、上記の場合のみ十分小さな値 (0.34 eV)となった。正方晶の O Frenkel 対においては、継続的な拡散は見られず、O Frenkel 対が消滅する遷移のみ観察された。菱面体晶構造における拡散障壁も、ab initio MD 計算での挙動と一致した。

以上の結果より、 $x=0$ で見られた F イオン伝導性は、正方晶及び菱面体晶構造における欠損を介した F イオン拡散及び正方晶における層間 F の interstitialcy 拡散に起因し、特に後者の寄与が大きいことが明らかになった。

【参考文献】 [1] M. Anji Reddy *et al.*, *J. Mater. Chem.* **21**, 17059 (2011). [2] K. T. Jacob *et al.*, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* **3**, 312 (2006). [3] M. Ando *et al.*, *Chem. Mater.* **16**, 4109 (2004). [4] M. Takashima *et al.*, *J. Alloys Compd.* **408**, 468 (2006).

【謝辞】本研究は、JST、CREST の支援を受けたものである。本研究の理論計算は、自然科学研究機構 計算科学研究センターの利用により行ったものである。

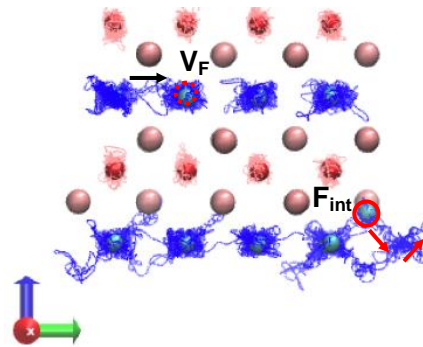


図 2. F Frenkel 対を入れた正方晶構造における ab initio MD 計算の軌跡 (F: 青線、O: 淡赤線)

	(1) int, F [eV]	(1) int, O [eV]	(2) def, F [eV]	(2) def, O [eV]
F (T)	0.34		0.30	1.20
O (T)	--	2.29	--	1.03
F (R)	1.24		0.29	1.39
O (R)	0.97		0.19	0.86

表 1. F/O Frenkel 対を入れた正方晶(T)及び菱面体晶(R)構造における拡散障壁; (1)層間イオンの interstitialcy 拡散 (2)欠損の拡散。Ab initio MD で見られた拡散機構を網掛部で示した。表中の--は、障壁が生じない(系の安定化が起きた)ことを示す。