

第一原理分子動力学シミュレーションによる 窒化リチウムの超イオン伝導機構の解明

First-Principles Molecular Dynamics Study of Superionic Conduction Mechanism in Solid Lithium Nitride

青 木 優

Abstract

The first-principles molecular dynamics simulations were carried out to investigate the superionic conduction mechanism of solid lithium nitride. As a result, we found the two facts. At first the lithium ion vacancy in the Li_2N layer is located in the center of mass of three nitrogen atoms, and five lithium atoms around each nitrogen atom are located in the regular pentagon. Hence when we perform molecular dynamics simulation about diffusion of the lithium ions in solid lithium nitride, 2×2 supercell is insufficient, and $3\times 3\times 2$ larger supercell is necessary. Secondly the lithium ion vacancy in the Li_2N layer contributes to high mobility of the lithium ions, and the lithium ions locating in a regular pentagon move by the ring-like caterpillar diffusion.

Keywords: superionic conductor, lithium nitride, first-principles molecular dynamics

- I. はじめに
- II. シミュレーション方法
- III. 結果と考察
- IV. まとめ

I. はじめに

近年の電気自動車、ロボット、ドローン、モバイル端末等の普及に伴い、リチウムイオン電池の充電時間、小型化、耐久性や安全性が大きな問題となっている。このような問題を解決可能な電池が全固体電池である。¹⁾

既存のリチウムイオン電池は、正極と負極の間が電解液で満たされており、充電時には充電用電源による電流の流れに伴って電解液中をリチウムイオンが負極側に移動することにより電極間に電位差が生じる。また放電時には、電解液中をリチウムイオンが逆に正極側に移動することにより、外部の回路に電流が流れて負荷に仕事をさせることができる。

リチウムイオン電池は他の電池に比べてエネルギー密度が高いため、小型でも大きな出力が可能であり、短時間で充電ができて、長寿命で動作温度範囲が広く、自己放電率が低い等の様々な利点がある。しかしその一方で、電解液の液漏れや凍結、異常発熱などの問題がある。また電気自動車用のリチウムイオン電池は、ガソリンを補給する時間に比べて充電に時間が掛かるなどの課題がある。

全固体電池は、電解質として従来の液体の代わりに固体を用いる。全固体電池の長所は、従来のリチウムイオン電池と比較して、電解液の漏れがないこと、小型化が可能なこと、充電時間が更に短いことなどが挙げられる。

¹⁾ 辰巳砂昌弘, 林晃敏, 「全固体電池の最前線—いま世界でどこまで進展しているか?」, 『化学』, Vol.67, No.7, 2012年, pp.19 ~ 23.

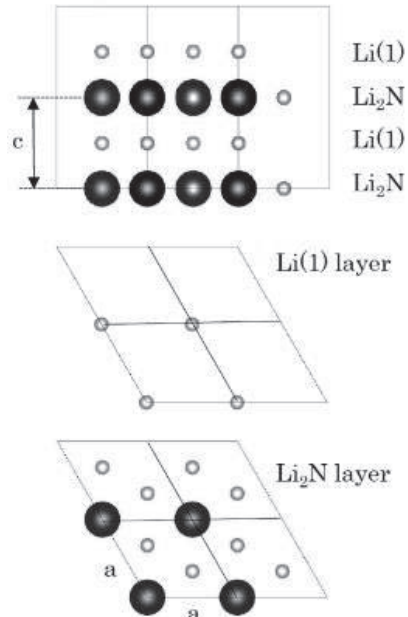
現在、実験的に開発されている全固体電池では、リチウムイオン電池で80%の充電に30分を要していたところが、わずか数分で充電可能である。この全固体電池が実用化されれば、電気自動車の普及が急に加速することが予測される。

リチウムイオン電池の世界市場は、2017年に約2.5兆円であるのに対して、2021年には約4兆円まで成長すると予測されている。²⁾これは、電気自動車による需要が伸びると予測されている為である。また全固体型リチウム電池の市場規模は、電気自動車向け電池に注目すると、2035年に約2.8兆円と予測されている。このように、全固体型リチウム電池に対する市場の期待感は非常に高まっている。

全固体電池の固体電解質には超イオン伝導体（高イオン導電体、固体イオニクス）が用いられる。超イオン伝導体とは、固体であるにも関わらず、物質中をイオンが液体のように高速で移動して電解液と同様のイオン伝導度を持つ物質である。超イオン伝導体の研究は古く、その始まりは100年程前に遡ることができるが、その物質が今や社会や経済の発展を支える最先端の物質となっている。本研究の対象である窒化リチウム (Li_3N) も超イオン伝導体結晶であり、数十年前から様々な研究が行なわれており、⁴⁾これ以外にも β アルミナやヨウ化銀 (AgI) などの超イオン伝導体結晶、 $\text{AgI-Ag}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$ 系ガラスなどの超イオン伝導ガラス、ポリエーテルなどの高分子固体電解質など様々な物質が発見されている。⁵⁾

超イオン伝導体の特徴の一つとしては、イオンが動きやすい特殊な構造を持つことが挙げられる。窒化リチウムは、図1に示すよう

図1 窒化リチウムの結晶構造^{*} 黒丸 (●) は窒素原子、白丸 (○) はリチウム原子を表す。また「Li(1)」は Li_1 層内のリチウム原子を表し、「Li(2)」は Li_2 層内のリチウム原子を表す。



^{*} 「VESTA」³⁾を用いて作図した。

な Li_2N 層と $\text{Li}(1)$ 層が交互に積層する六方晶系層状構造を持ち、⁶⁾2種類のリチウム原子が存在する。一つ目は $\text{Li}(1)$ 層にあり、上下の Li_2N 層の2つの窒素原子と結合し、窒素原子同士の橋渡しの役割を果たすリチウム原子 $\text{Li}(1)$ 、二つ目は Li_2N 層にあり、3つの窒素原子と結合するリチウム原子 $\text{Li}(2)$ である。そして、この2種類のリチウム原子の内、 c 軸に垂直な Li_2N 層内のリチウムイオン $\text{Li}^+(2)$ が Li_2N 層内を

2) 富士経済、「種別市場、制御部品、ポストリチウムイオン二次電池などリチウムイオン二次電池関連世界市場を調査」, <https://www.fuji-keizai.co.jp/market/17089.html> (accessed Sept. 1, 2018).

3) K. Momma and F. Izumi, “VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data”, *J. Appl. Crystallogr.*, Vol.44, 2011, pp.1272 ~ 1276.

4) 齋藤安俊, 丸山俊夫 編訳, 『固体の高イオン伝導』, 内田老鶴圃, 1983年.

5) 安仁屋勝, 「超イオン導電体: 物質科学の交差点」, 『日本物理学会誌』, Vol.66, No.6, 2011年, pp.414 ~ 422; 星埜禎男 著, 大槻 義彦 編集, 「超イオン導電体」, 『物理学最前線28』, 1991年, pp.83 ~ 138.

6) F. W. Poulsen, N. H. Andersen, B. Kindl and J. Schoonman, “Properties of LiI-Alumina composite electrolytes”, *Solid State Ionics*, Vol.9-10, 1983, pp.119 ~ 122.

高速拡散することが実験的にわかっている。⁷⁾ 同様に、 β アルミナも2次元伝導物質であるが、一般的に超イオン伝導体の結晶構造は殆どが立方晶のfcc構造またはbcc構造であり、窒化リチウムのような2次元伝導物質は少ない。⁸⁾

コンピュータによる物質科学の研究は、理論、計算手法、そして計算機の進歩⁹⁾と共に目覚しく発展しており、その研究対象は、従来の物性物理学の分野に留まらず創薬や生命科学など、コンピュータの発展と共に益々広がってきている。また最近では、「ケモインフォマティクス」と呼ばれる化学や物質科学の分野に情報科学の技術を活用する学問分野が広がりを見せている。物質に関する情報は、その構造や物性、反応など膨大であり、そこにデータベースや人工知能などの情報科学の技術を活用することにより、必要な物質を低予算で素早く発見することが可能となる。

第一原理計算法は、今や物質科学の研究手法として一般的となっている。第一原理計算法とは、実験等から得られた経験的なパラメータを用いることなく、原子番号と原子の位置だけをインプットすることによって、その物質の性質を物理学の第一原理から求める手法である。この手法の利点は、実験をおこなうことなく、低予算、短時間、高精度で物性研究をおこなう事が可能なことである。その第一原理計算法の中でも最も成功した理論は密度汎関数理論である。昔から多電子系の問題を高精度で解くことは物理学の

重要な課題の一つであるが、この問題を解く為に、HohenbergとKohn、¹⁰⁾及びKohnとSham¹¹⁾によって密度汎関数理論が考案された。この理論では、多電子系のSchrödinger方程式をKohn-Sham (KS) 方程式と呼ばれる1粒子Schrödinger方程式に置き換えて、有効ポテンシャルと電子密度がセルフ・コンシステントになるように非線形最適化問題を解く。KS方程式を解くには、様々な基底関数の選択が可能であるが、固有値問題として解く為、行列の対角化が必要となる。計算機で行列の対角化を行なうには、基底関数の数の3乗に比例する演算回数が必要なので、大きな系を扱うには更に新しい計算手法の開発が必要となる。

そこで考案されたのが、Car-Parrinello (CP) 法¹²⁾である。同法では、まず電子の質量は原子核の質量に比べて著しく軽いのでBorn-Oppenheimer (BO) 近似を用いて電子系と原子核系を分離する。電子系に対してはKS方程式を適用して系の全エネルギー(断熱ポテンシャル)を求める。原子核系に対してはニュートン方程式を適用し、全エネルギーから原子間力を求めて分子動力学シミュレーションを行なう。KS方程式は擬ポテンシャル法で解くが、行列の対角化を行わず、電子の質量を仮想的に大きく設定することによって原子核と電子系の運動方程式を同じ時間スケールで解き、全エネルギーを最小化するように、電子系の固有値と固有ベクトルを求める。これにより比較的大きな系に対しても第一原理分子動力学シミュレーションが可能となった。

7) E. B. Bechtold-Schweickert, M. Mali, J. Roos, and D. Brinkmann, "Li diffusion constant in the superionic conductor Li₃N measured by NMR", *Physical Review B*, Vol.30, 1984, pp. 2891 ~ 2893.

8) H. Okazaki, "Structure and Heat Capacity of Superionic Conductors", *Netsu Sokutei*, Vol.21, No.4, 1994, pp.162-170.

9) 青木優, 「高性能コンピュータ技術の発展と今後の動向」, 静岡産業大学論集『環境と経営』, 第20巻第2号, 2014年, pp.15-39.; 青木優, 「GPGPUによる第一原理計算の高速化」, 静岡産業大学論集『環境と経営』, 第21巻第2号, 2015年, pp.41-59.

10) P. Hohenberg and W. Kohn, "Inhomogeneous Electron Gas", *Physical Review*, Vol.136, 1964, pp.864 ~ 871.

11) W. Kohn and L. J. Sham, "Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects", *Physical Review A*, Vol.140, 1965, pp.1133 ~ 1138.

12) R. Car and M. Parrinello, "Unified approach for molecular dynamics and density-functional theory", *Physical Review Letters*, Vol.55, 1985, pp.2471 ~ 2474.

13) J. Sarnthein, K. Schwarz and P. E. Blöchl, "Ab initio molecular-dynamics study of diffusion and defects in solid Li₃N" *Physical Review B*, Vol.53, No.14, 1996, pp.9084 ~ 9091.

Sarnthein等¹³⁾は、窒化リチウムの超イオン伝導機構をマイクロレベルから解明する為、第一原理分子動力学法の一つであるProjector Augmented Wave(PAW)法¹⁴⁾を用いてシミュレーション研究を行った。その結果、Li₂N層内に於けるリチウムイオン空孔(「V(2)」と表す)が、Li₂N層内のリチウムイオンLi⁺(2)の高移動度に大きく寄与していることを示した。彼等がシミュレーションで扱ったシステムは、図1をスーパーセルとするリチウム原子24個と窒素原子8個から成るスーパーセルからリチウムイオンLi⁺(2)を1つ取り除いたシステムである。しかし、このシステムサイズが十分であるかどうかは議論の余地がある。そのサイズが不十分であれば、そこから得られる結果の信頼性は損なわれる可能性がある。また彼らは、温度を800Kに設定してシミュレーションをおこなっているが、室温の300Kと比較して非常に高い温度である。ちなみに、窒化リチウムの融点1086 Kである。

そこで本研究では、CP法による第一原理分子動力学シミュレーションによって、Sarnthein等の研究よりも更にシステムサイズを大きくし、また、より室温に近い温度400Kで窒化リチウムの静的特性及び動的特性を調べ、Li₂N層内のリチウムイオンLi⁺(2)の高速拡散機構の原因について考察する。

II. シミュレーション方法

本研究では、密度汎関数法に基づく第一原理分子動力学法としてCP法を用いている。密度汎関数理論において、系の全エネルギー E_{tot} は、位置ベクトル $\{\vec{R}_i; i=1, \dots, N^{ion}\}$ にあるイオンを外場とした場合の電子密度 $\rho(\vec{r})$ で表すことができるので、 $E_{tot}[\rho(\vec{r}), \{\vec{R}_i\}]$ と表現できる。この時、同エネルギーはBO近似を用いた場合の断熱ポテンシャルである。正確なBO面 $E_{tot}^{BO}[\{\vec{R}_i\}]$ は、 $E_{tot}[\rho(\vec{r}), \{\vec{R}_i\}]$ を $\rho(\vec{r})$ に関して汎関数微分して得られる。

$$E_{tot}^{BO}[\{\vec{R}_i\}] = \min_{\rho} E_{tot}[\rho(r), \{\vec{R}_i\}] \quad (1)$$

しかし、正確なBO面からのずれが原子の運動エネルギーと比較して無視できる程度であれば、適当な $E_{tot}[\rho(\vec{r}), \{\vec{R}_i\}]$ 上でのダイナミクスは良い近似である。

CP法に於いては、イオンに関し、ポテンシャル面 $E_{tot}[\rho(\vec{r}), \{\vec{R}_i\}]$ 上の古典的運動を考える。その際のラグランジアン L は、次のように表される。

$$L = \sum_i \mu \langle \dot{\Psi}_i(r) | \Psi_i(r) \rangle + \sum_i \frac{1}{2} M_i |\dot{\vec{R}}_i|^2 - E_{tot}[\rho(r), \{\vec{R}_i\}] + \sum_i \sum_j A_{i,j} [\langle \Psi_i(r) | \Psi_j(r) \rangle - \delta_{ij}] \quad (2)$$

ここで、 μ は電子の仮想質量、 $\Psi_i(\vec{r})$ は電子の波動関数、 M_i はイオンの質量、ドットは時間に関する微分を表す。ラグランジュ未定乗数 $A_{i,j}$ は、 $i=j$ の時は波動関数の規格化を保証し、 $i \neq j$ の時は波動関数の直交化を保証している。

電子に関する運動方程式は、ラグランジュ方程式から次のように求められる。

$$\mu \Psi_i(\vec{r}) = -H \Psi_i(\vec{r}) + \sum_j A_{i,j} \Psi_j(\vec{r}) \quad (3)$$

ここで、 H はKSハミルトニアンである。 $-H \Psi_i(\vec{r})$ は、 $E_{tot}[\rho(\vec{r}), \{\vec{R}_i\}]$ を電子の波動関数に関して微分して得られる力であり、 $\sum_j A_{i,j} \Psi_j(\vec{r})$ は規格直行化を保証する為に働く力である。

原子の運動方程式は、ラグランジュ方程式から次のように求められる。

$$M_i \ddot{\vec{R}}_i = -\partial E_{tot} / \partial \vec{R}_i - \partial E_{II} / \partial \vec{R}_i \quad (4)$$

ここで、 E_{II} はイオン間の静電エネルギーである。

そして、式(3)と式(4)を正確なBO面を這うように解く。この方法は行列の対角化を必要としない為、大きな系を扱うことが可能であるが、さらに計算時間を短縮する為、VanderbiltやTroullier, Martins等によって、価電子の状態を求める際の内殻電子の影響を正

¹⁴⁾ P. E. Blöchl, "Projector augmented-wave method". *Physical Review B*, Vol.50, No.24, 1994, pp.17953 ~ 17978.

確に取り入れないノルム保存型擬ポテンシャルの改良がおこなわれ、¹⁵⁾ また電子系の状態を求める為の固有値問題の計算量を原子数 N の3乗のオーダーから原子数 N のオーダーに減らすオーダー N 法¹⁶⁾などの方法が開発された。

本研究では、CP法の計算コードとしてIBMチューリッヒ研究所のHutter等によって開発されたオープンソースのCPMDコード¹⁷⁾を用いる。擬ポテンシャルはTroullier-Martinsノルム保存型擬ポテンシャル¹⁸⁾、交換相関エネルギーはBLYP (Becke-Lee-Yang-Parr)¹⁹⁾を用いている。また、SCF(Self Consistent Field)計算ではDIIS(Direct Inversion in the Iterative Subspace)法²⁰⁾を用いる。ブリュアンゾーン内の積分は、静的性質を求める際にはMonkhorst-Pack法²¹⁾による8点 ($2 \times 2 \times 2$) の特殊点を、また動的性質を求める際には Γ 点のみを用いる。

最後に、分子動力学シミュレーションの温度制御にはNosé-Hooverの熱浴²²⁾を用いる。

III. 結果と考察

本研究では、窒化リチウムの静的性質と動的性質について第一原理分子動力学シミュレーション研究をおこなう。最初に静的性質に於いては、ユニットセルに対して格子定数、

凝集エネルギーなどの簡単に得られる物理量を求めて実験値と比較すると共に、価電子密度分布を求めて原子間の結合状態についても考察する。そして、スーパーセルの大きさを変えて、本研究に必要なスーパーセルのサイズを検討する。

次に動的性質に於いては、静的性質の研究で求められたスーパーセルのサイズで、第一原理分子動力学シミュレーションをおこない、2体分布関数、平均二乗変位、拡散係数などの物理量や分子動力学シミュレーションのスナップショットなどを基に、リチウムイオンの移動度の高さの原因について考察する。

1. 静的性質

窒化リチウムの静的性質を調べる為、次の5つのシステムについてCP法を用いた第一原理計算をおこない、その結果を解析した。

- ・システム1 ($[\text{Li}_3\text{N}]$) : 窒化リチウム完全結晶であり、ユニットセル内にリチウム原子3個、窒素原子1個を含む。
- ・システム2 ($[\text{Li}_{24}\text{N}_8]$) : 窒化リチウム完全結晶であり、 $2 \times 2 \times 2$ のスーパーセル内にリチウム原子24個、窒素原子8個を含む。
- ・システム3 ($[\text{Li}_{23}\text{N}_8]^-$) : リチウムイオン空

¹⁵⁾ D. Vanderbilt, "Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism", *Physical Review B* Vol.41, 1990, pp.7892 ~ 7895; N. Troullier and J. L. Martins, "Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations", *Physical Review B* Vol.43, 1991, pp.1993 ~ 2006.

¹⁶⁾ G. Galli and M. Parrinello, "Large scale electronic structure calculations", *Physical Review Letters*, Vol.69, 1992, pp.3547 ~ 3550; S. Baroni and P. Giannozzi, "Towards very large scale electronic structure calculations", *Europhys. Lett.*, Vol.17, 1992, pp.547 ~ 552; X. P. Li, W. Nunes, and D. Vanderbilt, "Density-matrix electronic-structure method with linear system-size scaling", *Physical Review B*, Vol.47, 1993, pp.10891 ~ 10894.

¹⁷⁾ CPMD.org, <http://www.cpm.org/> (accessed Sept. 1, 2018).

¹⁸⁾ N. Troullier and J. L. Martins, "Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations", *Physical Review B*, Vol.43, 1991, pp.1993 ~ 2006.

¹⁹⁾ A. D. Becke "Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior"

Physical Review A, Vol.38, No.6, 1988, pp.3098 ~ 3100; C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, "Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density" *Physical Review B*, Vol.37, No.2, 1988, pp.785 ~ 789.

²⁰⁾ P. Pulay, "Convergence acceleration of iterative sequences. the case of SCF iteration". *Chemical Physics Letters*, Vol.73, No.2, 1980, pp.393 ~ 398; P. Pulay, "Improved SCF Convergence Acceleration". *Journal of Computational Chemistry* Vol.3, No.4, 1982, pp.556 ~ 560.

²¹⁾ H. J. Monkhorst and J. D. Pack, "Special points for Brillouin-zone integrations", *Physical Review B* Vol.13, 1976, pp.5188 ~ 5192.

²²⁾ S. Nosé, "A unified formulation of the constant temperature molecular-dynamics methods", *Journal of Chemical Physics*, Vol.81, No.1, 1984, pp.511 ~ 519; W. G. Hoover, "Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions", *Physical Review A*, Vol.31, No.3, 1985, pp.1695 ~ 1697.

孔1個を含む窒化リチウム結晶であり、 $2 \times 2 \times 2$ のスーパーセル内にリチウム原子23個、リチウムイオン空孔V(2)を1個、窒素原子8個を含む。

- ・システム4 ($[\text{Li}_{54}\text{N}_{18}]$) : 窒化リチウム完全結晶であり、 $3 \times 3 \times 2$ のスーパーセル内にリチウム原子54個、窒素原子18個を含む。
- ・システム5 ($[\text{Li}_{53}\text{N}_{18}]^-$) : リチウムイオン空孔1個を含む窒化リチウム結晶であり、 $3 \times 3 \times 2$ のスーパーセル内にリチウム原子53個、リチウムイオン空孔V(2)を1個、窒素原子18個を含む。

最初に、システム1について格子定数 a を変えてシステムの凝集エネルギーを求めた。ただし、各軸の格子定数は、 a 軸の長さを基準に $(a, b, c) = (a, a, 1.062a)$ である。エネルギーカットオフは200 Ry、ブリュアンゾーン内の積分にはMonkhorst-Pack法による8点 ($2 \times 2 \times 2$) の特殊点を用いた。その結果、凝集エネルギーは-0.48Hartreeであり、実験値の-0.42 Hartreeと比較して、-14.6%の誤差であった。また、格子定数 a の計算結果は6.98a.u.であり、実験値の6.88a.u.と比較して、+1.45%の誤差であった。

図2にシステム1 ($[\text{Li}_3\text{N}]$) 内のイオン配置と価電子密度分布を示す。図2(a)の Li_2N 層内ではリチウムの価電子の殆どは窒素に奪われていることがわかる。因みに、Bader解析²³⁾によるリチウムのイオン化は+1.000であり、窒素のイオン化は-3.000である。また、図2(b)のLi(1)層内では価電子密度が非常に低いことがわかる。最後に図2(c)の $(10\bar{1}0)$ 面上では、図2(a)同様、リチウムの価電子の殆どは窒素側に奪われていることがわかる。

窒化リチウムのイオン結合性と共有結合性を電気陰性度から求めると、リチウムの電気陰性度は1.0、窒素の電気陰性度は3.0であるので、この差2.0からイオン結合性63%、共有結合性37%であり、窒化リチウムはイオン結

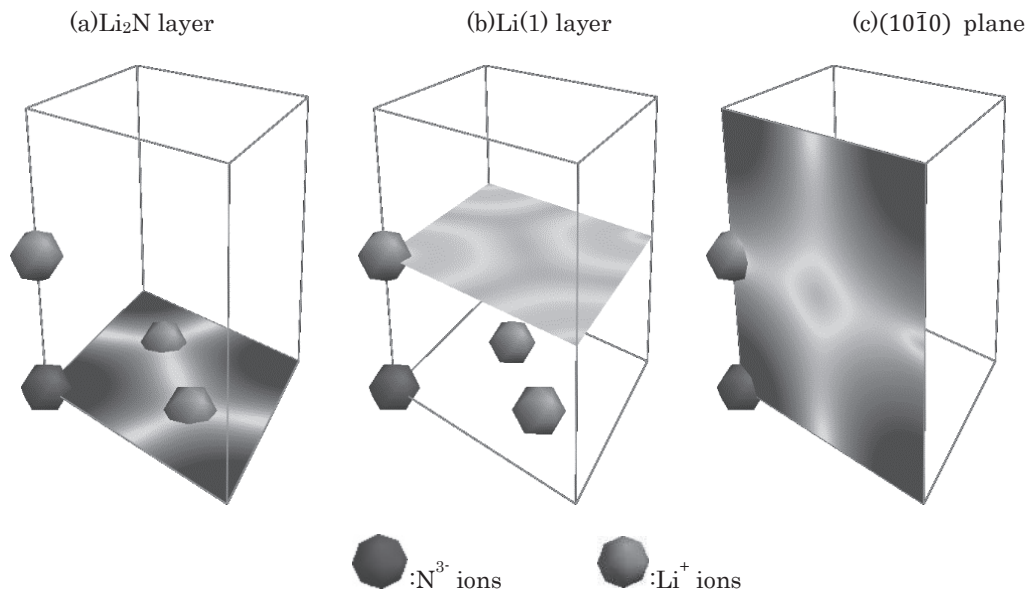
合が主であることがわかる。しかし、共有結合性も超イオン伝導に重要な役割を果たす。 Li_2N 層内の原子の結合状態を調べる為に、図3に、KS方程式のSCF計算によって得られた価電子密度分布、及びその分布から各々の孤立原子の価電子密度の重ね合わせを差し引いた差電子密度を求めた。図3(a)の Li_2N 層内の2次元差電子密度分布を見ると、Li-N間に於いて sp^3 混成軌道による共有結合が確認できる。この結果は、電気陰性度から求められたイオン結合性63%、共有結合性37%を定性的に裏付けるものである。

また、図3(b)の Li_2N 層に於けるN-Li-Li-N線上の差電子密度分布を見ると、Li-N間では電子が窒素原子側からリチウム原子側に移動し、結合ができています。この結合は、先程も述べた通り、Li-N間の sp^3 混成軌道による共有結合であると考えられる。またLi-Li間の電子密度については、わずかに差電子密度が増加しているが、Li-N間の結合が支配的であり、Li-Li間の結合は殆ど無視できると考えられる。したがって、リチウムイオン同士の結合は無視できるほどであり、リチウムイオンの移動にはLi-N間の結合が大きく寄与していると考えられる。

次にシステム2 ($[\text{Li}_{24}\text{N}_8]$) とシステム3 ($[\text{Li}_{23}\text{N}_8]^-$) の Li_2N 層の原子配置と価電子密度分布を図4に示す。図4(a)のシステム2 ($[\text{Li}_{24}\text{N}_8]$) の原子配置を見ると、各窒素原子の周りに6個のリチウム原子が正六角形状に配置していることがわかる。図4(b)にはリチウムイオン空孔V(2)を一つ含むシステム3 ($[\text{Li}_{23}\text{N}_8]^-$) の Li_2N 層の原子配置と価電子密度分布を示す。中心に位置する窒素原子の周りには5個のリチウム原子が存在するが、正五角形状になっていないことがわかる。また図4(c)には、図4(b)に於ける空孔V(2)の位置を示す。

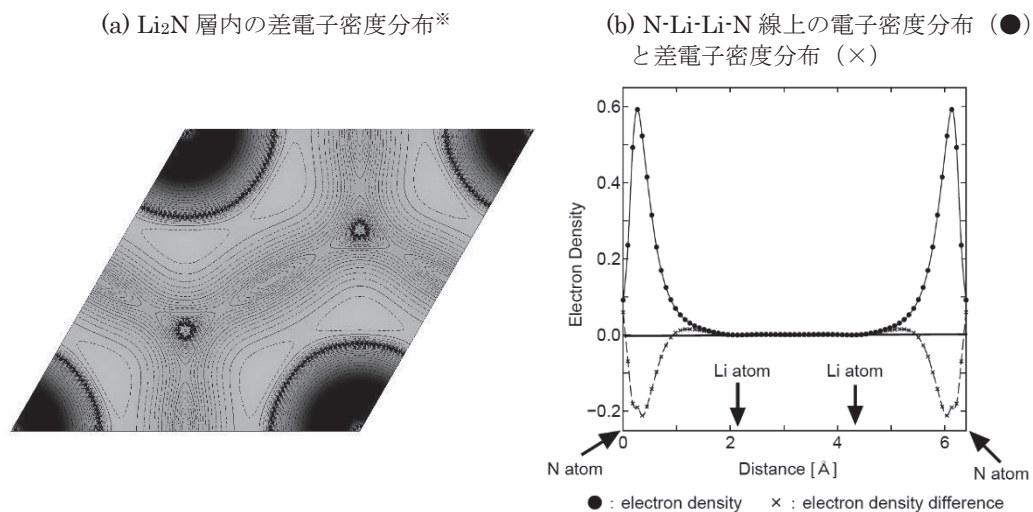
²³⁾ R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules - A quantum theory*, Oxford University Press, New York, 1990.

図2 システム1 ($[\text{Li}_3\text{N}]$) 内の原子配置と価電子密度分布※ 図(a)は Li_2N 層、図(b)は $\text{Li}(1)$ 層、図(c)は $(10\bar{1}0)$ 面上の価電子密度分布を示す。価電子密度は濃い色ほど密度が高いことを示す。



※ 「BioStationViewer」²⁴⁾を用いて作図した。

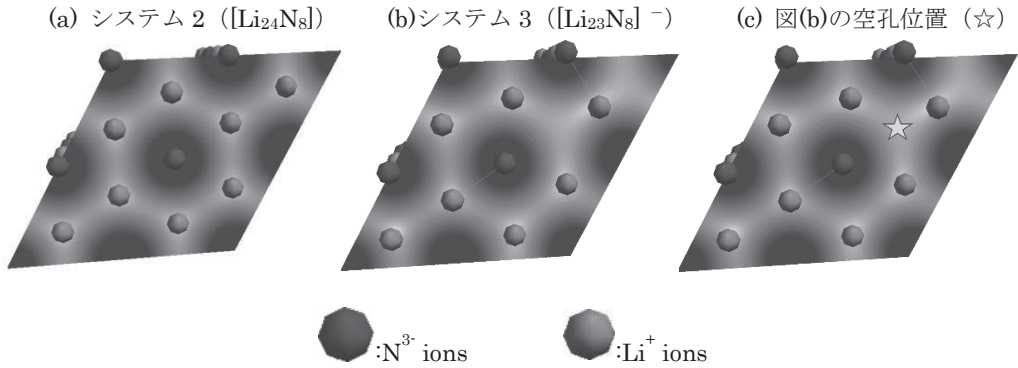
図3 Li_2N 層内の差電子密度分布



※ 「VESTA」を用いて作図した。

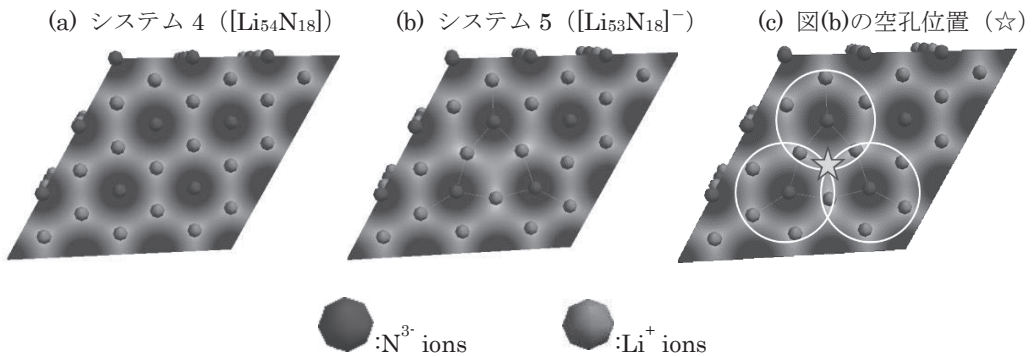
²⁴⁾ イノベーション基盤シミュレーションソフトウェアの研究開発プロジェクト, 「BioStationViewer」, <http://www.ciss.iis.u-tokyo.ac.jp/riss/about/> (accessed Sept. 1, 2018).

図4 システム2 ($[\text{Li}_{24}\text{N}_8]$) 及びシステム3 ($[\text{Li}_{23}\text{N}_8]^-$) に於ける Li_2N 層の原子配置と価電子密度分布^{*}
 図(a)はシステム2 ($[\text{Li}_{24}\text{N}_8]$)、図(b)はシステム3 ($[\text{Li}_{23}\text{N}_8]^-$)、図(c)はシステム3 ($[\text{Li}_{23}\text{N}_8]^-$) を示し、
 星印(☆)はリチウムイオン空孔V(2)の位置を示す。また、価電子密度は、濃い色ほど密度が
 高いことを示す。



^{*} 「BioStationViewer」を用いて作図した。

図5 システム4 ($[\text{Li}_{54}\text{N}_{18}]$) 及びシステム5 ($[\text{Li}_{53}\text{N}_{18}]^-$) に於ける Li_2N 層の原子配置と価電子密度分布^{*}
 図(a)はシステム4 ($[\text{Li}_{54}\text{N}_{18}]$)、図(b)はシステム5 ($[\text{Li}_{53}\text{N}_{18}]^-$)、図(c)はシステム5 ($[\text{Li}_{53}\text{N}_{18}]^-$) を示し、
 星印(☆)はリチウムイオン空孔V(2)の位置を示す。また価電子密度は、濃い色ほど密度が
 高いことを示す。



^{*} 「BioStationViewer」を用いて作図した。

図5には、システム4 ($[\text{Li}_{54}\text{N}_{18}]$) 及びシステム5 ($[\text{Li}_{53}\text{N}_{18}]^-$) に於ける Li_2N 層の原子配置と価電子密度分布を示す。図5(a)のシステム4 ($[\text{Li}_{54}\text{N}_{18}]$) の原子配置を見ると、図4(a)と同様に、各窒素原子の周りに6個のリチウム原子が正六角形状に配置することがわかる。また図5(b)はリチウムイオン空孔V(2)を一つ含むシステム5 ($[\text{Li}_{53}\text{N}_{18}]^-$) の Li_2N 層の原子配置と価電子密度分布であり、図5(c)には、図5(b)の空孔V(2)の位置を示している。空孔V(2)は正三角形に存在する3つの窒素原子の重心に位置し、その窒素原子を取り囲む5つのリチウム原子は正五角形状に配置していることがわかる。

図4と図5の比較より、スーパーセルに空孔V(2)を1つ含む窒化リチウム結晶のシミュレーション研究には、 Li_2N 層は少なくとも 3×3 のスーパーセルを用意する必要があることがわかる。そこで本研究では、空孔V(2)を含む窒化リチウム結晶の動的性質を調べる為、システム5 ($[\text{Li}_{53}\text{N}_{18}]^-$) を採用することにする。

2. 動的性質

窒化リチウムの超イオン伝導機構を解明する為、第一原理分子動力学シミュレーションによって動的性質を調べた。システムサイズは、Sarnthein等の研究で扱ったシステム3 ($[\text{Li}_{23}\text{N}_8]^-$) よりも更に大きいシステム5 ($[\text{Li}_{53}\text{N}_{18}]^-$) を採用した。温度設定は、Sarnthein等が800Kであったのに対して、本研究では400K、600K、800Kの3パターンとした。ちなみに、窒化リチウムの融点は1086 Kである。表1に各温度に於ける格子定数を示す。ここで c/a は、400Kでは1.060、600Kでは1.056、

表1 格子定数の温度依存性²⁵⁾

温度(K)	400	600	800
a軸長さ(Å)	3.660	3.678	3.718
c軸長さ(Å)	3.879	3.883	3.887
c/a	1.060	1.056	1.045

800Kでは1.045であり、c軸方向よりもc軸に垂直な方向の方が温度による膨張が大きいことがわかる。このことから、リチウムイオンの移動量が、c軸方向よりもc軸に垂直な Li_2N 層内で大きいことが予測される。

KS方程式を解く際のエネルギーカットオフは70 Ry、ブリュアンゾーン内の積分には Γ 点のみを用いた。分子動力学シミュレーションの時間ステップは5a.u. (12.0942フェムト秒) であり、総シミュレーション時間は250,000a.u. (6.0471ピコ秒) である。

図6に温度400KでのN-Li対の2体分布関数(図6(a)) とLi-Li対の2体分布関数(図6(b))を示す。図6(a)のN-Li対の2体分布関数では、リチウムイオン空孔V(2)を一つ含むシステム5 ($[\text{Li}_{53}\text{N}_{18}]^-$) の場合と完全結晶のシステム4 ($[\text{Li}_{54}\text{N}_{18}]$) の場合を比較すると、殆ど変わらないことがわかる。これは、空孔V(2)が入ってリチウムイオンの移動量が大きい場合であっても窒素原子とリチウム原子の距離が殆ど変わらないことを示している。それに対して、図6(b)のLi-Li対の2体分布関数では、リチウムイオン空孔V(2)を含む場合と完全結晶の場合では、ずれが大きいことがわかる。これは、リチウムイオン空孔V(2)が入ったことにより隙間が出来てリチウムイオンが動きやすくなったことを示している。

次に実際のリチウムイオンの移動距離を見る為、図7に温度400Kでのリチウムイオンの平均二乗変位を示す。c軸に垂直な方向($\perp c$)の平均二乗変位は時間と共に増加しているがc軸に平行な方向($\parallel c$)の平均二乗変位は、時間が経過しても変化が非常に小さい。このことから、リチウムイオンの移動量がc軸方向よりもc軸に垂直な Li_2N 層内で大きいことがわかる。これは、c軸方向では窒素原子とLi(1)層内のリチウム原子の結合力が強く殆ど移動しない為である。ちなみに、温度400Kの完全結晶ではリチウム原子は初期配置を中心に格子振動するだけで、他のサイトに移動することは無かった。これらの結果は、リチウ

²⁵⁾ H. Schulz and K. H. Thiemann, "Defect Structure of the Ionic Conductor Lithium Nitride", Acta Cryst. A, Vol.35, 1979, pp.309 ~ 314.

図6 温度400Kでの2体分布関数。実線はシステム5 ($[\text{Li}_{53}\text{N}_{18}]^-$) に於ける2体分布関数であり、点線はシステム4 ($[\text{Li}_{54}\text{N}_{18}]$) に於ける2体分布関数である。

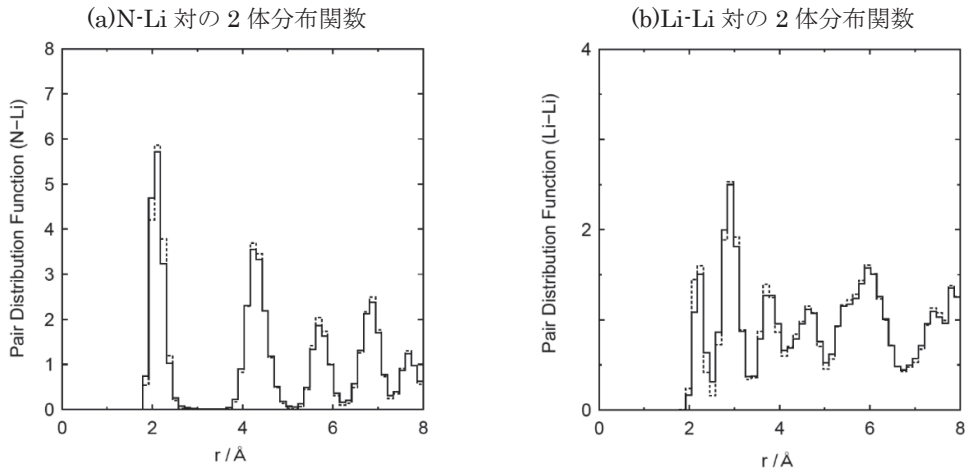


図7 システム5 ($[\text{Li}_{53}\text{N}_{18}]^-$) に於ける温度400Kでのリチウムイオンの平均二乗変位。「 $\perp c$ 」はc軸に垂直な方向であり、「 $\parallel c$ 」はc軸に平行な方向を示す。

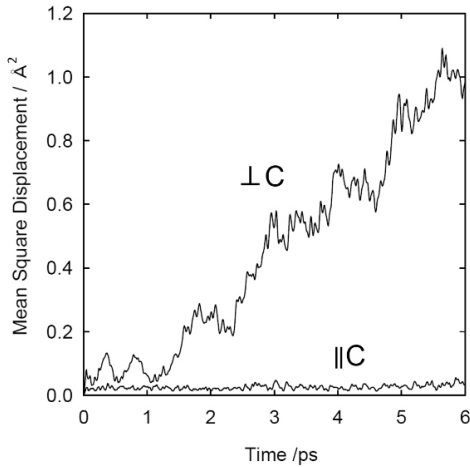
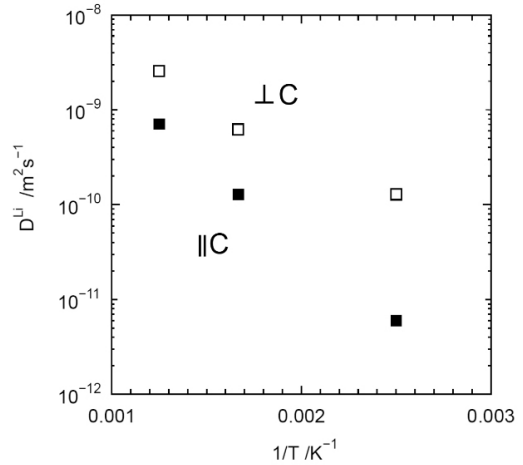


図8 システム5 ($[\text{Li}_{53}\text{N}_{18}]^-$) に於ける温度400 K、600K、800Kでのリチウムイオンの拡散係数。白い四角 (\square) はc軸に垂直な方向 ($\perp c$) の拡散係数であり、黒い四角 (\blacksquare) はc軸に平行な方向 ($\parallel c$) の拡散係数を示す。



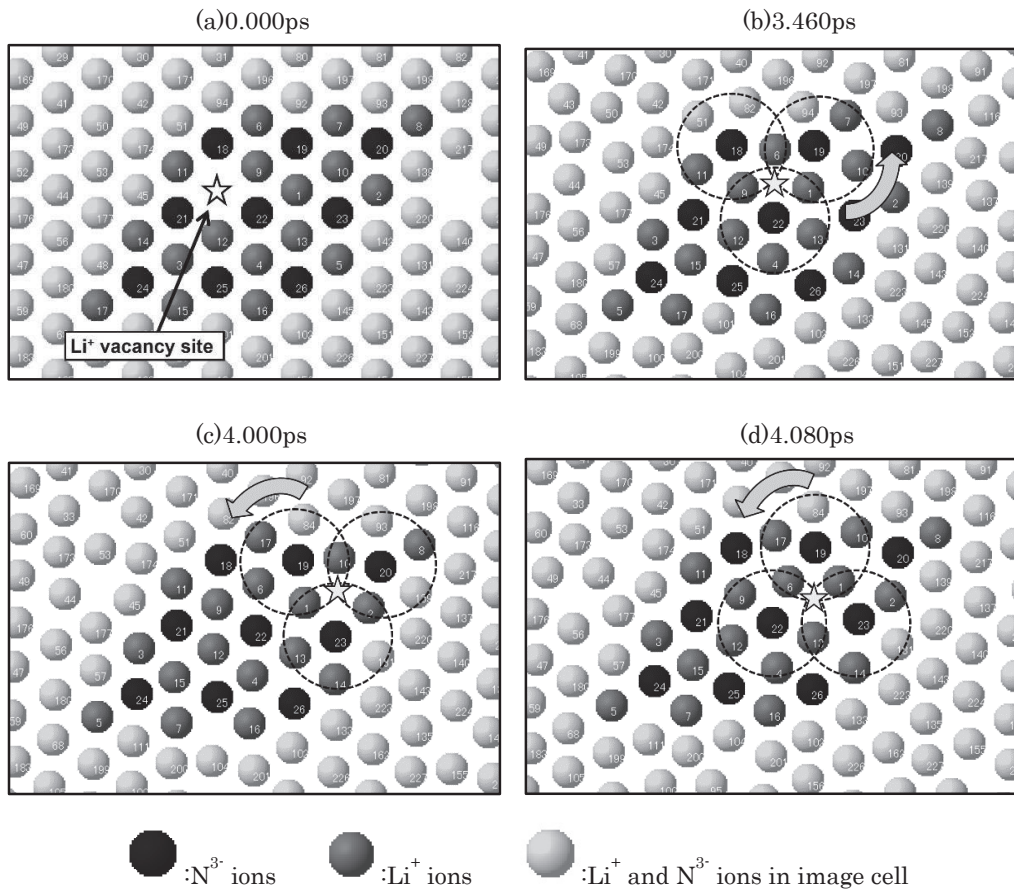
ムイオン空孔V(2)の存在がリチウムイオンの高移動度に大きく寄与していることを示している。

図8には、温度400 K、600K、800Kでのリチウムイオンの拡散係数を示す。c軸に垂直な方向(⊥c)の拡散係数は、c軸に平行な方向

(//c)の拡散係数よりも大きいことがわかる。この結果は、NMRによる実験結果²⁶⁾と一致している。

以上の図6から図8の結果より、リチウムイオンの移動度はc軸に垂直なLi₂N層内で高いことが結論づけられる。

図9 温度400Kに於けるシステム5 ([Li₅₃N₁₈]⁻)の第一原理分子動力学シミュレーションのLi₂N層のスナップショット* リチウムイオン空孔V(2)の位置を星印(☆)で示す。図(a)はシミュレーションの初期配置、図(b)はシミュレーション開始から3.460ps、図(c)は4.000ps、図(d)は4.080psのスナップショットを示す。矢印は、破線で描かれた円の回転方向を示す。



* 「pvwin」²⁷⁾を用いて作図した。

²⁶⁾ E. B. Bechtold-Schweickert, M. Mali, J. Roos, and D. Brinkmann, “Li diffusion constant in the superionic conductor Li₃N measured by NMR” , *Physical Review B*, Vol.30, 1984, pp. 2891 ~ 2893.

²⁷⁾ 丸山茂夫「分子動力学法計算可視化プログラムfor Windows 95/98/NT/2000/XP」, <http://www.photon.t.u-tokyo.ac.jp/~maruyama/pvwin/pvwin-j.html> (accessed Sept. 1, 2018).

そこで今度は、この Li_2N 層内のリチウムイオン $\text{Li}^+(2)$ の高移動度の原因を、第一原理分子動力学シミュレーションの動画を作成して解析した。図9に温度400Kでのシミュレーションの Li_2N 層のスナップショットを示す。図9(a)はシミュレーションの初期配置であり、図9(b)はシミュレーションの開始から3.460ピコ秒、図9(c)は4.000ピコ秒、図9(d)は4.080ピコ秒に於けるスナップショットである。前節にも書いた通り、リチウムイオン空孔 $\text{V}(2)$ は正三角形に存在する3つの窒素原子の重心に位置し、その窒素原子を取り囲むリチウム原子はそれぞれ5つであり、正五角形状に配置している。そして時間と共に、図9(b)、(c)、(d)に示す矢印のようにリチウムイオン $\text{Li}^+(2)$ は集団で回転しながら空孔 $\text{V}(2)$ が移動していく仕組みになっている。この集団回転運動によるリチウムイオンの拡散機構は、キャタピラー拡散²⁸⁾の一種であると考えられる。キャタピラー拡散とは、イオンが隣接する位置に跳躍する際に、玉突き状に次々と飛び移るイオンの集団運動である。このようなイオンの集団運動は、超イオン伝導体の特徴である。そして、この Li_3N 層内でのリング状のキャタピラー拡散は、 Li-N 間の結合(イオン結合と sp^3 混成軌道による共有結合)に起因すると考えられる。以上が、窒化リチウムが超イオン伝導体となる原因と考えられる。このキャタピラー拡散は、Sarnthein等の研究で扱ったシステム3 ($[\text{Li}_{23}\text{N}_8]^-$)では発見できず、本研究に於いて更に大きなシステム5 ($[\text{Li}_{53}\text{N}_{18}]^-$)でシミュレーションをおこなったことによって発見できた結果である。

IV. まとめ

近年の電気自動車、ロボット、ドローン、モバイル端末等の普及に伴い、リチウムイオン電池の充電時間、小型化、耐久性や安全性が大きな問題となっている。このような問題を解決可能な全固体電池の電解質には超イオ

ン伝導体がいられる。窒化リチウムは超イオン伝導体の一つであり、以前から様々な研究が行なわれているが、その超イオン伝導のミクロな機構については未だ不明な点があった。

そこで本研究では、CP法による第一原理分子動力学シミュレーションにより、その超イオン伝導機構について研究をおこなった。その結果、次の二つの事がわかった。一つ目は、 Li_2N 層内のリチウムイオン空孔 $\text{V}(2)$ は、正三角形に存在する3つの窒素原子の重心に位置し、それぞれの窒素原子を取り囲む5つのリチウム原子は正五角形状に配置している。その為、分子動力学シミュレーションをおこなうには、Sarnthein等の研究で扱ったシステム3 ($[\text{Li}_{23}\text{N}_8]^-$)のサイズでは不十分であり、更に大きなシステム5 ($[\text{Li}_{53}\text{N}_{18}]^-$)で計算をおこなう必要がある。

二つ目は、 Li_2N 層内のリチウムイオン $\text{Li}^+(2)$ の高移動度には、リチウムイオン空孔 $\text{V}(2)$ の存在が大きく寄与しており、正五角形状に配置しているリチウムイオン $\text{Li}^+(2)$ は、集団で回転運動しながら拡散していくリング状のキャタピラー拡散によって移動する。このようなイオンの集団運動は、超イオン伝導体の特徴であり、窒化リチウムが超イオン伝導を引き起こす原因と考えられる。これは、システムサイズをSarnthein等よりも大きくしたことにより、初めて明らかになった第一原理分子動力学シミュレーションによる結果である。

参考文献

- 青木優, 「高性能コンピュータ技術の発展と今後の動向」, 静岡産業大学論集『環境と経営』, 第20巻第2号, 2014年, pp.15-39.
- 青木優, 「GPGPUによる第一原理計算の高速化」, 静岡産業大学論集『環境と経営』, 第21巻第2号, 2015年, pp.41-59.
- 安仁屋勝, 「超イオン伝導体: 物質科学の交差点」, 『日本物理学会誌』, Vol.66, No.6,

²⁸⁾ I. Yokota, "On the Deviation from the Einstein Relation Observed for Diffusion of Ag^+ Ions in α - Ag_2S and Others", *Journal of the Physical Society*

of Japan, Vol.21, No.3, 1966, pp. 420-423.; 星埜禎男 著, 大槻 義彦 編集, 「超イオン伝導体」, 『物理学最前線28』, 1991年, pp.83 ~ 138.

- 2011年, pp.414 ~ 422.
- イノベーション基盤シミュレーションソフトウェアの研究開発プロジェクト, 「BioStation Viewer」, <http://www.ciss.iis.u-tokyo.ac.jp/riss/about/> (accessed Sept. 1, 2018).
- 齋藤安俊, 丸山俊夫 編訳, 『固体の高イオン伝導』, 内田老鶴圃, 1983年.
- 辰巳砂昌弘, 林晃敏, 「全固体電池の最前線—いま世界でどこまで進展しているか?」, 『化学』, Vol.67, No.7, 2012年, pp.19 ~ 23.
- 富士経済, 「種別別市場、制御部品、ポストリチウムイオン二次電池などリチウムイオン二次電池関連世界市場を調査」, <https://www.fuji-keizai.co.jp/market/17089.html> (accessed Sept. 1, 2018).
- 星埜禎男 著, 大槻 義彦 編集, 「超イオン導電体」, 『物理学最前線28』, 1991年, pp.83 ~ 138.
- 丸山茂夫 「分子動力学法計算可視化プログラムfor Windows 95/98/NT/2000/XP」, <http://www.photon.t.u-tokyo.ac.jp/~maruyama/pvwin/pvwin-j.html> (accessed Sept. 1, 2018).
- A. D. Becke “Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior” *Physical Review A.*, Vol.38, No.6, 1988, pp.3098 ~ 3100.
- C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, “Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density” *Physical Review B*, Vol.37, No.2, 1988, pp.785 ~ 789.
- CPMD.org, <http://www.cpmc.org/> (accessed Sept. 1, 2018).
- D. Vanderbilt, “Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism” , *Physical Review B*, Vol.41, 1990, pp.7892 ~ 7895.
- E. B. Bechtold-Schweickert, M. Mali, J. Roos, and D. Brinkmann, “Li diffusion constant in the superionic conductor Li₃N measured by NMR”, *Physical Review B*, Vol.30, 1984, pp. 2891 ~ 2893.
- F. W. Poulsen, N. H. Andersen, B. Kindl and J. Schoonman, “Properties of LiI-Alumina composite electrolytes” , *Solid State Ionics* Vol.9-10, 1983, pp.119 ~ 122.
- G. Galli and M. Parrinello, “Large scale electronic structure calculations” , *Physical Review Letters*, Vol.69, 1992, pp.3547 ~ 3550.
- H. J. Monkhorst and J. D. Pack, “Special points for Brillouin-zone integrations” , *Physical Review B*, Vol.13, 1976, pp.5188 ~ 5192.
- H. Okazaki, “Structure and Heat Capacity of Superionic Conductors”, *Netsu Sokutei*, Vol.21, No.4, 1994, pp.162 ~ 170.
- H. Schulz and K. H. Thiemann, “Defect Structure of the Ionic Conductor Lithium Nitride” , *Acta Cryst. A*, Vol.35, 1979, pp.309 ~ 314.
- I. Yokota, “On the Deviation from the Einstein Relation Observed for Diffusion of Ag⁺ Ions in α -Ag₂S and Others”, *Journal of the Physical Society of Japan*, Vol.21, No.3, 1966, pp. 420-423.
- J. Sarnthein, K. Schwarz and P. E. Blöchl, “Ab initio molecular-dynamics study of diffusion and defects in solid Li₃N” *Physical Review B*, Vol.53, No.14, 1996, pp.9084 ~ 9091.
- K. Momma and F. Izumi, “VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data” , *J. Appl. Crystallogr.*, Vol.44, 2011, pp.1272 ~ 1276.
- N. Troullier and J. L. Martins, “Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations” , *Physical Review B*, Vol.43, 1991, pp.1993 ~ 2006.
- P. E. Blöchl, “Projector augmented-wave method” . *Physical Review B*, Vol.50, No.24, 1994, pp.17953 ~ 17978.
- P. Hohenberg and W. Kohn, “Inhomogeneous Electron Gas”, *Physical Review*, Vol.136, 1964, pp.864 ~ 871.
- P. Pulay, “Convergence acceleration of iterative sequences. the case of SCF iteration” . *Chemical Physics Letters*, Vol.73, No.2, 1980, pp.393 ~ 398.
- P. Pulay, “Improved SCF Convergence Acceleration” . *Journal of Computational Chemistry*, Vol.3, No.4, 1982, pp.556 ~ 560.

- R. Car and M. Parrinello, “Unified approach for molecular dynamics and density-functional theory” , *Physical Review Letters*, Vol.55, 1985, pp.2471 ~ 2474.
- R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules - A quantum theory*, Oxford University Press, New York, 1990.
- S. Baroni and P. Giannozzi, “Towards very large scale electronic structure calculations”, *Europhys. Lett.*, Vol.17, 1992, pp.547 ~ 552.
- S. Nosé, “A unified formulation of the constant temperature molecular-dynamics methods” , *Journal of Chemical Physics*, Vol.81, No.1, 1984, pp.511 ~ 519.
- W. G. Hoover, “Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions” , *Physical Review A*, Vol.31, No.3, 1985, pp.1695 ~ 1697.
- W. Kohn and L. J. Sham, “Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects” , *Physical Review A*, Vol.140, 1965, pp.1133 ~ 1138.
- X. P. Li, W. Nunes, and D. Vanderbilt, “Density-matrix electronic- structure method with linear system-size scaling” , *Physical Review B*, Vol.47, 1993, pp.10891 ~ 10894.