

固体電解質 $\text{Na}_4\text{Sn}_3\text{O}_8$ におけるイオン拡散の第一原理解析

First-principles Study of Sodium diffusion in $\text{Na}_4\text{Sn}_3\text{O}_8$

日立中研¹, 日立日研², 東北大³, [○]浅利裕介¹, 川治純², 藤枝正², 林大和³, 滝澤博胤³

Hitachi, CRL.¹, Hitachi, HRL², Tohoku Univ.²,

[○]Y. Asari¹, J. Kawaji², T. Fujieda², Y. Hayashi³, H. Takizawa³

E-mail: yusuke.asari.xy@hitachi.com

リチウムイオン電池の安全化に向けて、従来の有機電解液を無機固体電解質に置き換えることで耐熱性を向上させた全固体電池が注目を集めている。全固体電池の実現のためには、固体電解質のイオン伝導度をさらに高める開発が必要である。我々はイオン伝導の原理の理解に第一原理計算を活用し、固体電解質の開発に取り組んでいる。本研究では、モデルシステムとして $\text{Na}_4\text{Sn}_3\text{O}_8$ 固体電解質に着目し、そのイオン拡散に関する第一原理解析を報告する。

$\text{Na}_4\text{Sn}_3\text{O}_8$ の結晶構造[1]を図 1 に示す。密度汎関数理論に基づく第一原理計算により本構造を解析する。計算には一般化密度勾配近似および PAW 擬ポテンシャルを用い、平面波の E_c を 500 eV とし、ブリルアンゾーンを $4 \times 4 \times 4k$ 点にて積分した。本計算条件により、格子定数を実験値からの誤差 1.2% で再現し、高い精度で計算可能であることを確認した。イオン拡散経路および障壁は Nudged Elastic Band 法により導出した。

図 2 にイオン拡散のエネルギープロファイルを示す。4a サイトから 12d サイトへの拡散経路における障壁は 0.54 eV、12d サイトから 12d サイトへの障壁は 1.0 eV と導出された。この解析から 12d-12d 経路がイオン拡散の律速段階である事が明らかとなり、第一原理解析による律速段階の特定に成功した。拡散障壁の理論値 1.0 eV は、実験値 1.1 eV [1] と高精度で一致しており、第一原理計算が実験結果を良く説明する事が示された。以上から、第一原理計算によるイオン拡散解析は、固体電解質開発において有用であると言える。

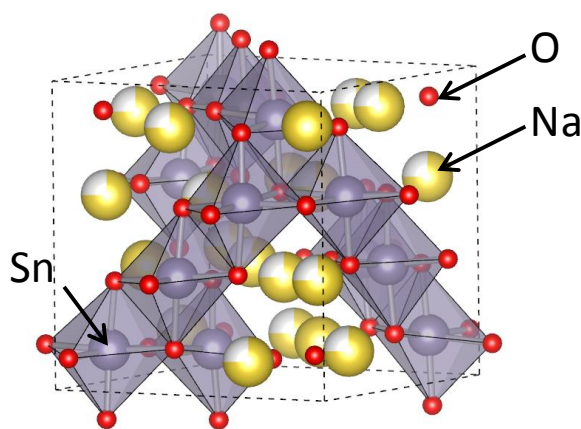


図 1 $\text{Na}_4\text{Sn}_3\text{O}_8$ の結晶構造

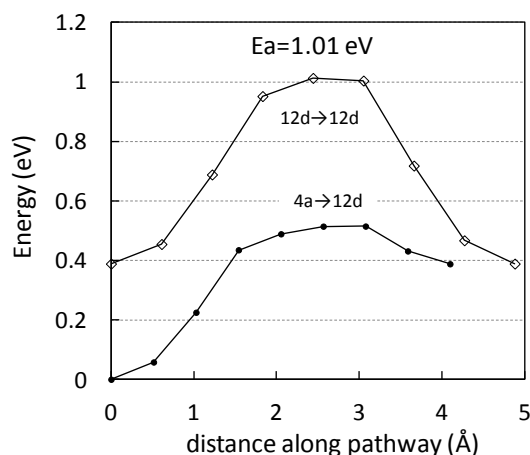


図 2 イオン拡散のエネルギープロファイル

Reference

[1] M. Iwasaki, H. Takizawa, K. Uheda, and T. Endo, J. Mater. Chem. **12**, 1068 (2002).