

D04 第一原理計算による固体内酸素レドックス型材料の反応機構の解析

(名古屋工業大学¹、物質・材料研究機構²、東京電機大学³)

○原田真帆¹、向井貴大¹、野田祐輔²、中山将伸^{1,2}、藪内直明³

E-mail: masanobu@nitech.ac.jp

1. 緒言

最近、従来の正極材料の2倍の高容量(約300mAh/g)を示す正極材料として、リチウムを過剰に含む岩塩型カチオン無秩序構造をもつ $\text{Li}_{1.2}\text{Ti}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ が報告された^{1,2)}。高容量を示す理由の一つとして、リチウム脱離過程での酸化物イオンのレドックス反応による電荷補償が提案されている。しかし、酸化物イオンの反応機構の詳細は、未だ明らかになっていない。そこで本研究では、 $\text{Li}_{1.2}\text{Ti}_{0.4}\text{Me}_{0.4}\text{O}_2$ (Me=Mn, Fe)について第一原理計算を用いて解析を行い、リチウム脱離過程における酸素レドックス系型材料の電荷補償機構について調査した。

2. 実験方法

本研究では、計算ソフトウェアVASPを利用し、密度汎関数理論に基づく第一原理計算を実行した。報告例²⁾に基づいて、カチオン(Li, Ti, Mn/Fe)が無秩序に配列した $\text{Li}_{19/16}\text{Ti}_{6/16}\text{Me}_{7/16}\text{O}_2$ (Me=Mn, Fe) 64原子モデルの結晶構造を作成した。次に、リチウム脱離過程における電荷補償機構を調査するため、カチオン無秩序構造に対し、遺伝的アルゴリズム³⁾を用いてリチウムと空孔の配列を並び替え、エネルギー最安定な構造を探索した。その際、電子間相互作用の近似法として、Hubbard補正項(Mn:U=3.9eV, Fe:U=4.0eV)を考慮したGGA(PBEsol)交換相関汎関数を採用した。その後、作成した構造に対し、HSE06ハイブリッド汎関数を用いて構造最適化計算を行った。更にBader Charge解析を行い、酸化物イオンの電荷移動反応について詳しく検討した。

3. 結果と考察

図1(a)に $\text{Li}_{19/16}\text{Ti}_{6/16}\text{Mn}_{7/16}\text{O}_2$ 、(b)に $\text{Li}_{19/16}\text{Ti}_{6/16}\text{Fe}_{7/16}\text{O}_2$ のBader Charge解析の結果を示す。リチウム脱離前の構造の電子量を0として変化量を示した。 $\text{Li}_{19/16}\text{Ti}_{6/16}\text{Mn}_{7/16}\text{O}_2$ では $x=0.2$ まではマンガン周囲の電子量が大きく減少し、それ以降では、酸素周囲の電子量が大きく減少していることが分かる。すなわち、リチウム脱離過程初期ではマンガン、それ以降では酸素が酸化還元反応の中心となっていることが示唆される。

一方、 $\text{Li}_{19/16}\text{Ti}_{6/16}\text{Fe}_{7/16}\text{O}_2$ ではリチウム脱離過程初期から酸素周囲の電子量がMe=Mn系に比べて大きく減少していることが分かる。これは、リチウム脱離過程初期では鉄イオンと酸化物イオンの強い混成軌道において電荷移動が発生していると示唆される。

当日の発表では、他に状態密度解析などの結果を提示し、酸化物イオンの反応とその要因について報告する。

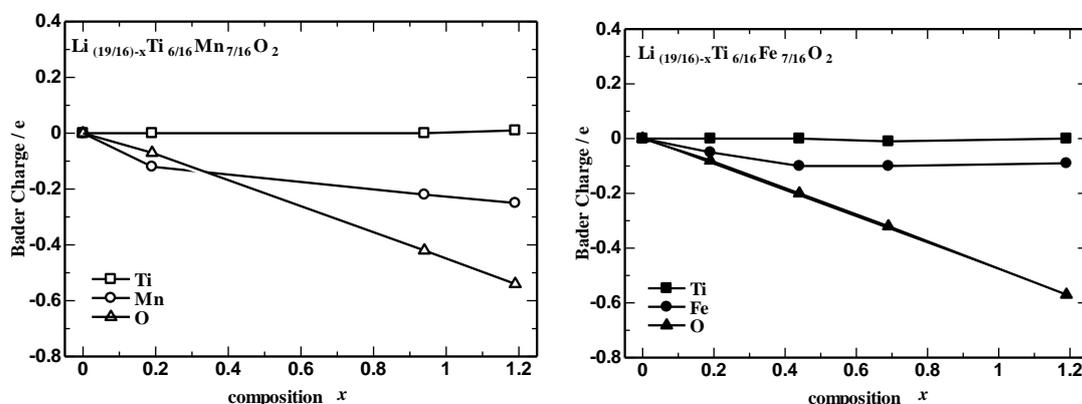


Fig. 1. Bader charge analysis of Ti, Me, and O in $\text{Li}_{(19-x)}\text{Ti}_{6/16}\text{Me}_{7/16}\text{O}_2$: (a) Me=Mn (b) Me=Fe.

4. 参考文献

- 1) N. Yabuuchi, *et al.*, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **112**, 7650-7655, (2015).
- 2) N. Yabuuchi, *Chem. Lett.* **46**, 412-422, (2017).
- 3) S. Woodley, *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1**, 2535-2542, (1999)