

TSUBAME 共同利用 平成 24 年度 学術利用 成果報告書

## 第一原理計算によるナトリウムイオン電池電極材料の相安定性

First-principles computational studies on phase stability of electrode materials for Na ion batteries

中山将伸

Masanobu NAKAYAMA

名古屋工業大学

Nagoya Institute of Technology

URL <http://nakayama.web.nitech.ac.jp/>

資源的に豊富な Na を用いるナトリウムイオン二次電池はポストリチウムイオン二次電池として注目されている。層状構造  $\text{NaCrO}_2$  はその類似構造を有する  $\text{LiCrO}_2$  とは異なり、電気化学的にアルカリイオン脱挿入が可能な正極材料である。本研究では、計算的手法を用いた解析を行うことにより、充放電劣化機構をキャリアにより比較し議論する。第一原理計算により  $\text{LiCrO}_2$  および  $\text{NaCrO}_2$  において、アルカリイオン層間に Cr が遷移する前後の相安定性を評価した結果、 $\text{LiCrO}_2$  は Cr 周囲の隣接 Li 数が減少することで Cr の層間移動が促進されることが示唆されたのに対し、 $\text{NaCrO}_2$  は Cr に隣接する Na 数が減少しても Cr が層間移動すると非常に不安定化することが明らかになった。

Layered  $\text{NaCrO}_2$  is one of the promising cathode materials for sodium ion batteries, although analogous  $\text{LiCrO}_2$  is electrochemically inactive. In this study, first-principles calculations based on density functional theory (DFT) have been carried out to investigate the phase stability and ionic diffusion mechanism in O3 and P3 type layered  $\text{ACrO}_2$  ( $A = \text{Na}, \text{Li}$ ). The results of calculations confirmed that the existence of interstitial defect of Cr ion in  $\text{NaCrO}_2$  is more unfavorable than that in  $\text{LiCrO}_2$ .

*Keywords:* ナトリウムイオン電池 層状酸化物 第一原理計算  $\text{ACrO}_2$

## 背景と目的

近年ではリチウムイオン電池の家庭用電源や車載用の研究開発が行われている。しかし、Li は原産地が偏在していること等から、需要が高まることによる価格の高騰が考えられ、代替材料の模索が行われている。そこで、ナトリウムはリチウムと比較して地球上に無尽蔵に存在しており、安価に入手可能なことから、ナトリウムイオン電池が近年注目されている。 $\text{ACrO}_2$  系層状酸化物 ( $A = \text{Na}, \text{Li}$ ) において、Li 系ではすぐにサイクル特性の劣化が起こるが、Na 系では高いサイクル特性を示すことが駒場らによって報告されている [1]。このことから、 $\text{NaCrO}_2$  がナトリウムイオン電池正極材料候補の一つとして注目されている。更に、 $\text{Na}_{1-x}\text{CrO}_2$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) において、 $x = 0.4$  付近で  $\text{Na}_{1-x}\text{CrO}_2$  は図 1 のような  $\text{NaO}_6$  多面体が八面体型の O3 構造からプリズム型の P3 構造に相転移することが報告されている [2]。本研究ではこの  $\text{ACrO}_2$  ( $A = \text{Na}, \text{Li}$ ) に着目し、

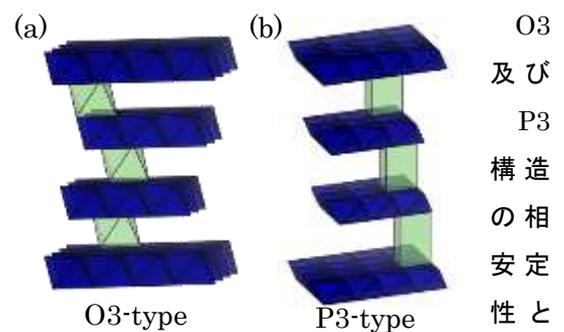


Fig. 1. Crystal structure of (a) O3-type and (b) P3-type  $\text{ACrO}_2$  ( $A = \text{Li}, \text{Na}$ ).

イオン拡散機構について第一原理計算を用いて原子・電子スケールから電気化学特性の違いについて議論する。

## 概要

O3 型構造と P3 型構造について、電気化学的活性に関与するといわれる Cr イオンの格子間サイトに由来

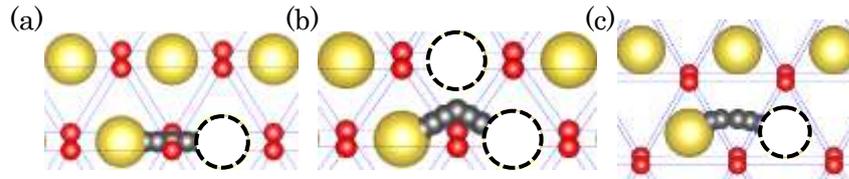


Fig.2 Na and Li diffusion trajectory for (a) single vacancy, (b) divacancy in the O3 type of  $ACrO_2$  and (c) single vacancy in the P3 type of  $ACrO_2$  ( $A = Li, Na$ ).

する欠陥生成エネルギーを計算した。また、Na、Li イオンの拡散経路について図 2 のような空孔を有するモデルを作製し、Nudged Elastic Band (NEB) 法を用いて Na、Li イオンの拡散経路の計算を行った。第一原理バンド計算のプログラムとして Vienna Ab initio Simulation Package (VASP) を用いた。計算条件は、PAW 法及び GGA-PBESol + U (Cr:  $U = 3.5$  eV) を用いた。

#### 結果および考察

$A_{1-x}CrO_2$  ( $A = Li, Na$ ) の O3 及び P3 構造について、各アルカリ組成に対する相安定性の評価を行った。両端組成のトータルエネルギーをゼロ基準として、次式によって中間組成の生成エネルギーを第一原理計算によって算出した。(図 2)

$$\Delta E_f(A_{1-x}CrO_2) = E(A_{1-x}CrO_2) - x(1-x)E(ACrO_2)$$

(1)

$LiCrO_2$  では、 $0 \leq x < 1$  の組成において P3 構造よりも O3 構造の方が安定であることがわかった。これは O3 構造が安定相であるという実験報告と一致する [3]。一方、 $NaCrO_2$  では、 $0 \leq x \leq 0.4$  の組成において P3 構造よりも O3 構造の方が安定であり、約  $x = 0.4$  で O3 構造が P3 構造に相転移するという実験報告と一致する。 $x \geq 0.4$  では、0 K において O3 構造と P3 構造で同等の生成エネルギーの値を示し

ていることから、室温においては実験報告 [2] と一致して P3 構造が安定相となって現れる可能性を示唆している。

$ACrO_2$  ( $A = Li, Na$ ) の O3 及び P3 構造について、それぞれ Cr イオンの格子間サイトにおける欠陥生成エネルギーをまとめたものを表 1 に示す。侵入した Cr イオンに隣接するアルカリが 3 つ脱離した場合の欠陥生成エネルギーは、 $NaCrO_2$  で 2.817 eV、 $LiCrO_2$  で 0.401 eV となり、 $NaCrO_2$  では欠陥生成が起こりにくい

Table 1. Defect formation energy derived from Cr penetration into alkali layer for the O3 and P3 type of  $LiCrO_2$  and  $NaCrO_2$ .

アルカリ脱離数		0	1	2	3
O3	$LiCrO_2$	N/A	2.490	1.323	0.401
	$NaCrO_2$	N/A	N/A	2.825	2.817
P3	$LiCrO_2$	4.870	1.916	-2.608	-2.926
	$NaCrO_2$	N/A	N/A	3.879	3.113

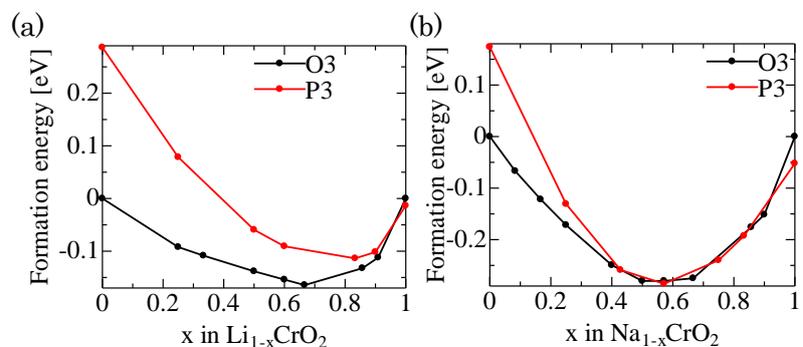


Fig.2. The formation energies for the most stable A/vacancy arrangement at each compositions ( $x$ ) of the O3 and P3 type of (a)  $LiCrO_2$  and (b)  $NaCrO_2$  calculated by *ab initio* DFT.

ことが分かった。更に、O3 構造の  $\text{LiCrO}_2$  において Li 脱離数が増加するにつれて欠陥生成エネルギーが減少している。したがって、 $\text{LiCrO}_2$  において脱リチウム過程で Cr の層間への侵入が起こり、充電過程で容量劣化を引き起こすことが示唆された。これは、駒場ら[1]の考察と一致しており、 $\text{NaCrO}_2$  において充放電容量が  $\text{LiCrO}_2$  に比べて大きくなることが説明できる。

次に、O3 及び P3 構造における Na、Li イオンホッピングのエネルギープロファイル変化を図 4 に示す。アルカリ金属空孔が隣接する二つのサイトに存在する場合 (2 原子空孔)、空孔が一つの場合 (単空孔) より活性化エネルギーが小さくなることが知られている[4]。図 3(a)、(b)より、2 原子空孔モデルでは強い  $\text{A}^+ - \text{O}^{2-}$  間反発力を受けること無く拡散可能であるために、ホッピングの活性化エネルギーの値は単空孔モデル ( $\text{NaCrO}_2$  で 0.82 eV) よりも 2 原子空孔モデル ( $\text{NaCrO}_2$  で 0.19 eV) の方が小さいと考えられる。P3 構造の単空孔モデルにおいても同様に、図 3(c)のように強い  $\text{A}^+ - \text{O}^{2-}$  間反発力を受けること無く拡散可能であるため、 $\text{NaCrO}_2$  で 0.30 eV という低い活性化エネルギーとなることが考えられる。したがって、 $\text{NaCrO}_2$  は 0.3 eV 以下というペロブスカイト型  $\text{Li} - \text{La} - \text{Ti} - \text{O}$  系酸化物に匹敵する非常に低い活性化エネルギーとなる拡散経路を有していることから、Li 系材料に匹敵するような Na イオン拡散能が期待できることが示唆された。

#### まとめ、今後の課題

相平衡状態については、Na/空孔配列に基づくエントロピーを考慮することができたが、ナトリウム拡散については限定された構造における拡散機構のみの議論となった。今後第一原理分子動力学法などを導入することで検討したい。

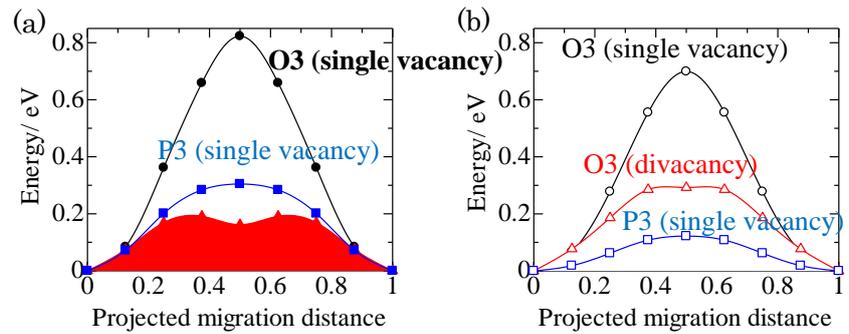


Fig.4. Calculated energy profiles of Na and Li jump by *ab initio* DFT in the (a)  $\text{NaCrO}_2$  and (b)  $\text{LiCrO}_2$ .