

理論計算に基づくチタン酸スピネル骨格の安定性評価

How does the Li-distribution in the 16d sites determine the stability of $A_3(\text{Li}, \text{Ti}_5)\text{O}_{12}$ ($A = \text{Li and Na}$)?

産総研¹, [○]多田 幸平¹, 尾崎 弘幸¹, 清林 哲¹, 橘田 晃宜¹, 田中 真悟¹

AIST¹, [○]Kohei Tada¹, Hiroyuki Ozaki¹, Tetsu Kiyobayashi¹, Mitsunori Kitta¹, Shingo Tanaka¹

E-mail: k-tada@aist.go.jp

スピネルは立方晶系の一つであり、鉱物学や磁性材料分野での研究が盛んである。電池分野では、スピネル型のチタン酸リチウム (LTO) が高安定性負極として実用化がなされている[1]。このような安定負極としての利用がなされる理由として、スピネルが持つ立方晶系という堅固な結晶系と、Li の脱挿入に伴う格子定数変化が少ないといったことが挙げられる。また近年、post-Li ion 蓄電池の筆頭候補である Na-ion 蓄電池の負極材料としてスピネル型のチタン酸ナトリウム (NTO) が開発された[2]。LTO と NTO は、スピネル対称性の 8a サイトをアルカリ金属カチオン、32e サイトを酸化物アニオン、16d サイトを Ti カチオンと Li カチオンが 5:1 の割合で占有している。しかしながら、16d サイトでの Li 配置がチタン酸スピネル骨格の安定性に与える影響に関しては詳しく検討されていない。

本研究では、対称性解析を施した合計 2 万通り以上の構造モデルを自動作成し、それらモデルのエネルギー (安定性) を独自の大量計算マネジメントシステムを利用して、密度汎関数理論 (DFT) に基づき算出した[3]。その結果、エネルギーが 16d サイトの Li 間距離の逆数和に相関することが明らかとなった。この傾向は、DFT による構造最適化後の構造でより強く現れた (図 1)。この相関関係は、(1) Li が空間的に高分散である方が安定であることのみならず、(2) 16d サイトのリチウム間に働くみかけの静電反発によってチタン酸スピネル骨格の安定性が説明できることも意味している。また、この結果は LTO と NTO で共通であった。つまり、8a サイトを占有するカチオンサイズの違いや格子定数の差異は結果に影響を与えなかった。これは、酸化物アニオンの対称性が破れることによってクッションに似た役割を果たしたためであると考えられ、他のカチオンも 8a サイトを占有できることを示唆している。実際、イオン半径が Na^+ (0.099 nm) や Li^+ (0.059 nm) と近い Ag^+ (0.100 nm) や Cu^+ (0.060 nm) が占有したスピネルチタン酸化合物も安定な構造として存在しうることが DFT 計算から予測された。

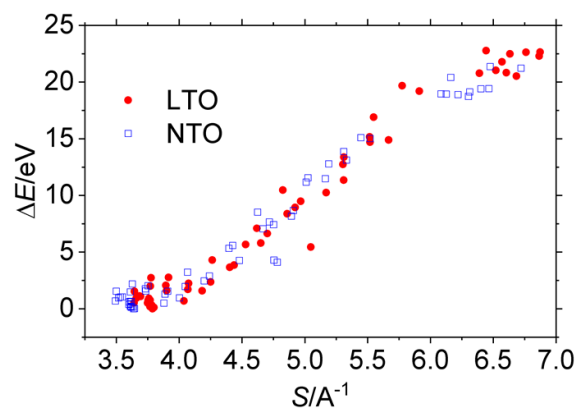


図 1 エネルギー ΔE (最安定構造からのエネルギー差) と Li 間距離の逆数和 S の相関。

[1] N. Takami et al., *J. Power Sources* 244 (2013) 469–475; [2] M. Kitta et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces* 12 (2020) 9322–9331; [3] K. Tada et al., *RSC Advances* 10 (2020) 33509–33516.