

3P052

第一原理計算を用いた Na イオン電池正極材料 $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ に関する研究

(東大院・工) ◦祖母井諒、椿山健太、山下晃一

Ab initio study of $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ for sodium ion batteries
(Department of chemical system engineering, The Univ. of Tokyo)

◦Ryo Ubagai, Kenta Tsubakiyama, Koichi Yamashita

【背景】

近年、エネルギー問題を解決する方法の一つとして、Na イオン電池が注目されている。Na イオン電池は、現在の技術では Li イオン電池に比べると起電力が低く、サイクル寿命が短いなど性能面ではまだ劣っていると考えられており、研究もあまりされていなかった。一方で資源が無尽蔵にあるためコストが圧倒的に低く、また改善の余地も大きいため、電気自動車用電源や自然エネルギーの蓄電用

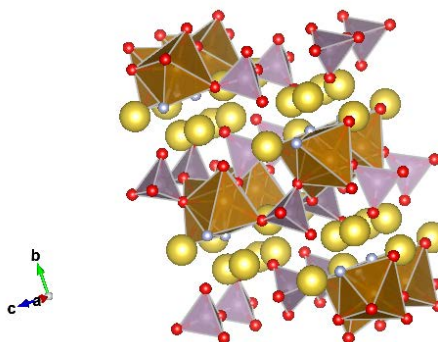


図 1. $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ の構造

などの大型化に最適と考えられている。本研究では、Na イオン電池の正極に焦点を当てる。現在検討されている材料として、 $\text{A}_2\text{FePO}_4\text{F}$ ($\text{A}=\text{Na}, \text{Li}$) を正極に用いた系があり、Na と Li 両方での実験で、充放電反応が確認されている¹。この系では結晶中の Na イオンや Li イオンが 2 次元的な拡散経路をもち、カーボンなどのコーティングを施すことにより、高いレート特性やサイクル特性をもつ²ことで知られている。しかし、 $\text{AFePO}_4\text{F} \rightleftharpoons \text{FePO}_4\text{F}$ を利用した 2 電子反応は実験的には成功に至っていない。既往の理論計算によると $\text{A}_2\text{FePO}_4\text{F} \rightleftharpoons \text{AFePO}_4\text{F}$ の系での Li イオン電池の電圧は 3.38 V、Na イオン電池の電圧は 3.04 V 程度であると推算されている³。このような既往の研究結果を踏まえ、体積変化や電子状態を計算し、この系における 2 電子反応の可能性を検討し、 $\text{AFePO}_4\text{F} \rightleftharpoons \text{FePO}_4\text{F}$ の反応が実験的には成功に至っていない原因を議論する。

【計算方法】

計算パッケージ VASP-5.2.12 を用いた密度汎関数法によって行った。交換相関エネルギーとしては一般化勾配近似 (GGA)、汎関数として PBE を使い、U パラメータは $\text{Fe}=4.95$ eV 使用した。Energy Cutoff は 400 eV、k 点サンプリングは $4 \times 4 \times 2$ にて行った。Unit cell としては $\text{A}_2\text{FePO}_4\text{F}$ が 8 個の系を計算セルとして使用した。 $\text{A}_2\text{FePO}_4\text{F}$ ($\text{A}=\text{Na}, \text{Li}$) について、まずは実験で得られた値を元に構造最適化し、手法の妥当性を確認したのち、 $\text{A}_2\text{FePO}_4\text{F} \rightleftharpoons \text{AFePO}_4\text{F}$ 、 $\text{AFePO}_4\text{F} \rightleftharpoons \text{FePO}_4\text{F}$ での反応の電圧を推算した。その後、体積変化や DOS・電荷状態を計算した。

【結果および考察】

①電圧計算

まず正極の電圧を推算した。結果は表 1 に示した。 $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F} \rightleftharpoons \text{NaFePO}_4\text{F}$ および、 $\text{Li}_2\text{FePO}_4\text{F} \rightleftharpoons \text{LiFePO}_4\text{F}$ の系での電圧は、既往研究²の実験値、計算値と概ね一致した。

$\text{AFePO}_4\text{F} \rightleftharpoons \text{FePO}_4\text{F}$ の反応では、Li の系が 5.23 V、Na の系が 5.30 V となった。5 V を超える電圧は電解質の分解を引き起こすため、この系で 2 電子反応を実用化するのは難しいと考えられる。

②体積変化

$\text{AFePO}_4\text{F} \rightleftharpoons \text{FePO}_4\text{F}$ が実験的に起こらない原因を探るべく、各単位格子の構造最適化した体積から体積変化を計算した。組成式あたり 1 個目の Na または Li が抜ける反応ではイオン半径の大きい Na イオンが抜ける Na の系の方がやや大きく変化している程度であった。2 個目の Na が抜ける反応では Na の系は大きく体積変化しており、系内での Na イオンの拡散障壁の増大が予想される。

表 1. 電圧推算の結果

			電圧(V)
$\text{Li}_2\text{FePO}_4\text{F} - \text{LiFePO}_4\text{F}$	This work		3.70
	Previous work*		3.38
	Expt.*		3.50
$\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F} - \text{NaFePO}_4\text{F}$	This work		3.03
	Previous work*		3.04
$\text{LiFePO}_4\text{F} - \text{FePO}_4\text{F}$	This work		5.23
$\text{NaFePO}_4\text{F} - \text{FePO}_4\text{F}$	This work		5.30

③DOS・電荷分布

次に DOS を計算し、電子状態の変化を調べた。(表 2) $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F} \rightarrow \text{NaFePO}_4\text{F}$ の反応では、Fe の 3d 軌道のダウンピークの消失が見られ、 $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ の変化が確認された。 $\text{NaFePO}_4\text{F} \rightarrow \text{FePO}_4\text{F}$ の反応では、O の 2p 軌道のアップピークの出現が確認され、O 原子から電子が抜けることが確認された。さらに、電荷分布の変化を調べた。先ほどと同じような電子状態の変化が確認でき、DOS を解析した結果を裏付けるものとなった。また、4 つある O 原子のうち、Fe と直接結合をつくらない O 原子から電子が抜けたことが確認できた。

表 2. 電荷分布 (BADER チャージ)

	$\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$	NaFePO_4F	FePO_4F
Fe	6.58	6.16	6.14
P	1.43	1.45	1.42
O1	7.45	7.35	7.21
O2	7.48	7.45	6.96
O3	7.48	7.35	7.30
O4	7.44	7.38	7.35
F	7.78	7.69	7.61

【結論と今後の展望】

$\text{AFePO}_4\text{F} \rightleftharpoons \text{FePO}_4\text{F}$ の反応において生じる電圧は 5 V を超えているため、そのままでは 2 電子反応を用いた実用化は難しい。 $\text{A}_2\text{FePO}_4\text{F} \rightarrow \text{AFePO}_4\text{F}$ の反応では、 $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ となることで電荷が補償されていることが確認でき、 $\text{AFePO}_4\text{F} \rightarrow \text{FePO}_4\text{F}$ の反応では O 原子から電子が抜けることから、 $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{4+}$ の反応は起こっていないことがわかった。今後は Fe の代わりに価電子数の変化しやすい Mn などで一部置換した $\text{Na}_2\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{PO}_4\text{F}$ について、Mn の含有量を変化させて、2 電子反応の可能性について調べる予定である。

¹ B. L. Ellis, W. R. M. Makahnouk, Y. Makimura, K. Toghill and L. F. Nazar Nature Materials 6 (2007)

² A. Langrock, Y. Xu, Y. Liu, S. Ehrman, A. Manivannan, C. Wang J. Power Sources 223 (2013) 62-67

³ M. Ramzan, S. Lebegue, and R. Ahuja, Appl. Phys. Lett. 94 (2009)151904