

第一原理バンド計算を用いた Li-inserted trioxotriangulene 結晶の構造・電子状態の解析.

(大阪大学¹) ○北野 幸親¹・多田 幸平¹・川上 貴資¹・岸 亮平¹・北河 康隆¹
 Theoretical investigation of Lithium insertion sites of Br₃TOT crystal by *ab-initio* band calculations. (¹*Osaka University*) ○Yukichika Kitano¹, Kohei Tada¹, Takashi Kawakami¹, Ryohei Kishi¹, Yasutaka Kitagawa¹

Trioxotriangulene with bromide substitutions (Br₃-TOT) is a candidate of cathode material in Li-ion battery systems because it has a high cycle performance on Li⁺-insertion/extraction. However, the electronic and geometric structures during the redox reaction are still unclear. We then performed approximate spin-projected density functional theory calculations with a plane-wave basis and investigated them.

The calculated results showed that Li⁺ can occupy two sites: one is a four-coordination site composed of two O atoms and Br atoms, and the other is a μ -oxo type three-coordination site with three O atoms. The coordination bonds of Li–O and Li–Br were determined by density of states analysis. The coordination will be a reason for the high cycle performance of Br₃-TOT crystal.

安定有機ラジカルである trioxotriangulene (TOT)の臭化体 Br₃TOT は、酸化還元に伴うリチウムイオン脱挿入が報告されており、リチウムイオン電池正極材料としての利用期待される¹⁾。一方で脱挿入に伴う結晶構造や電子状態の変化には不明な点が多い。本研究では充放電反応機構の解明を目的とし、スピン近似射影密度汎関数理論に基づいてリチウムイオンの挿入位置及び電子状態を解析した²⁾。

挿入位置の決定された構造では、**Fig.2** に示す酸素及び臭素による 4 配位サイト及び、**Fig.3** に示す酸素による μ -oxo 型 3 配位サイトが観察され、状態密度解析から配位結合を認めた。以上から、Br₃TOT 分子結晶は遷移金属を用いた電極と同様に、特定サイトへのリチウムイオン挿入により高いサイクル安定性を示すと考えられる。

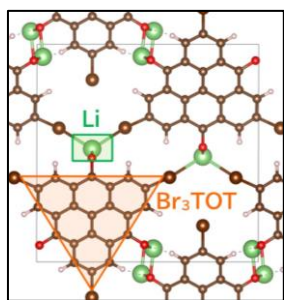


Fig.1 Crystal structure of Lithium inserted Br₃-TOT

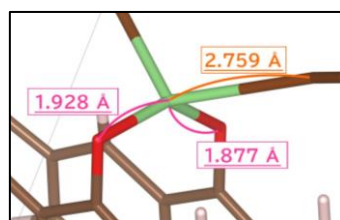


Fig.2 Four-coordinated structure

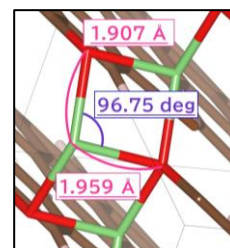


Fig.3 Three-coordinated structure

1) Y. Morita, S. Nishida, T. Murata et al, *Nature Mater.* **2011**, 10, 947–951.

2) K. Tada, T. Kawakami, S. Tanaka, M. Okumura, K. Yamaguchi, *Adv. Theory Simul.* **2020**, 3, 2000050.