

有機二次電池正極材料に向けた TribromoTrioxoTriangulene 磁性結晶の 第一原理計算による構造・電子状態解析

Theoretical investigation on the electronic and geometric structures of tribromotrioxotriangulene magnetic crystals for organic batteries by *ab-initio* calculations.

阪大基礎工¹, 阪大院基礎工², 阪大院理³, [○](B)北野 幸親¹, 多田 幸平², 川上 貴資³, 岸 亮平², 北河 康隆²

School of Engineering Science, Osaka Univ.¹, Graduate school of Engineering Science, Osaka Univ.², Graduate school of Science, Osaka Univ.³ Yukichika Kitano¹, Kohei Tada², Takashi Kawakami³, Ryohei Kishi², Yasutaka Kitagawa²,
E-mail: Yukichika.kitano@cheng.es.osaka-u.ac.jp

1. 緒言

磁性分子である TribromoTrioxoTriangulene(Br₃TOT)は酸化還元に伴うリチウムイオンの脱挿入が報告されており, 高いサイクル安定性から二次電池正極材料としての活用が期待される¹⁾. 一方で脱挿入に伴う結晶構造, 電子状態の変化は不明な点が多い. 本研究では充放電反応機構の解明を目的とし, 平面波基底密度汎関数理論を用いてリチウムイオン・ナトリウムイオンの挿入位置及び各挿入状態の電子状態を詳細に解析した.

2. 計算手順

本研究では Br₃TOT 分子の磁性結晶に関して, 平面波基底関数を用いたスピン近似射影密度汎関数理論にて計算を行った²⁾. 金属イオンの挿入による結晶膨張の効果を確認するため, 強磁性(FM), 反強磁性(AFM), 非磁性(NOSPIN)の3状態について分子間距離を掃引し, 各構造の全エネルギーを比較した. その後, 放電反応における結晶内部での原子配置を求めるため, リチウムイオン・ナトリウムイオンにて網羅的に挿入位置を探索し, 結晶の最適化と電極電位の算出を行った.

3. 結果・考察

Fig.1 に分子間距離に対するエネルギー変化を示す. 3種のスピン状態は, 局所安定点からの原子面間の拡張に対して連続的に変化する. 金属イオン挿入による格子拡張でも TOT 骨格の電子状態に急激な変化が生じないことが確認された.

Fig.2 に1分子の Br₃TOT に対しリチウムイオン・ナトリウムイオンを3個挿入した結晶構造を示す. 臭素と酸素による4面体4配位構造及び, 酸素による μ -oxo 型配位構造の2種類の配位構造が計算から得られ, 電子状態の解析からイオン結合性の大きな配位結合の形成を認めた. 以上から, 遷移金属酸化物に類似した特定サイトへの挿入により, 磁性分子結晶 Br₃TOT は高いサイクル安定性を示すと考えられる.

- 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.

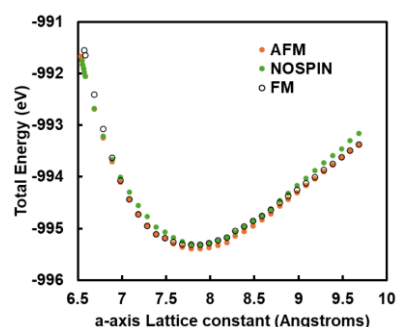


Fig.1 Total energies of three spin states of Br₃-TOT with different molecular distances.

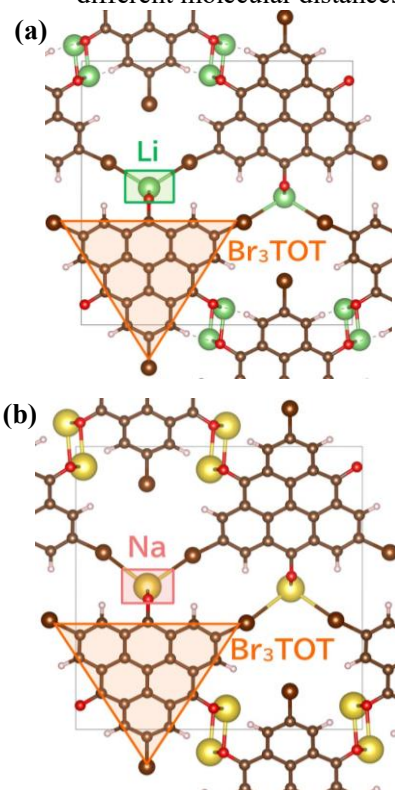


Fig.2 Cristal structures of Br₃-TOT. (a) Lithium inserted structure and (b) Sodium inserted structure.