The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	第一原理計算による二次電池と燃料電池の電極反応に関する理論的研究
Author(s)	窪田, 善之
Citation	大阪大学, 2009, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/57556
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

博士論文

第一原理計算による二次電池と燃料電池の電極反応に関する理論的研究

窪田善之

大阪大学大学院工学研究科
精密科学・応用物理学専攻

2009 年 9 月

目　次

第1章　序論 1

1.1 エネルギー問題と電池技術 ・・・

5.3.2 電子状態 ・・・

略語一覧

AFC (Alkaline Fuel Cell)	アルカリ電解質形燃料電池
ARPES (Angle-Resolved PhotoElectron Spectroscopy)	角度分解光電子分光
BZ (Brillouin Zone)	ブリルアンゾーン
^{13}C NMR (^{13}C Nuclear Magnetic Resonance)	炭素 13 核磁気共鳴スペクトル
DFC (Direct Fuel Cell)	直接形燃料電池
DFT (Density Functional Theory)	密度汎関数理論
DOS (Density Of States)	状態密度
EELS (Electron Energy-Loss Spectrometry)	電子エネルギー損失スペクトロメータ
EV (Electric Vehicle)	電気自動車
ex situ XRD (*ex situ* X-ray Diffraction)	その場観察でない X 線回折
FC (Fuel Cell)	燃料電池
FLAPW (Full-potential Linearized Augmented Plane Wave)	全電子線形補強平面波
GGA (General Gradient Approximation)	一般化密度勾配近似
GICs (Graphite Intercalation Compounds)	グラファイト層間化合物
HOPG (Highly Oriented Pyrolytic Graphite)	高配向熱分解グラファイト
HREM (High Resonance Electron Microscopy)	高分解能電子顕微鏡
in situ XRD (*in situ* X-ray Diffraction)	その場観察の X 線回折
LDA (Local Density Approximation)	局所密度近似
LIB (Lithium-ion Battery)	リチウムイオン二次電池
Li-GICs (Lithium-Graphite Intercalation Compounds)	リチウムーグラファイト層間化合物
MCFC (Molten Carbonate Fuel Cell)	溶融塩形燃料電池
MD (Molecular Dynamics)	分子動力学
NCPP (Norm-Conserving PseudoPotential)	ノルム保存擬ポテンシャル
OCV (Open Circuit Voltage)	開回路電圧
PAFC (Phosphoric Acid Fuel Cell)	リン酸形燃料電池
PAW (Projector Augmented Wave)	
PEFC (Polymer Electrolyte Fuel Cell)	固体高分子形燃料電池
PES (Potential Energy Surface)	ポテンシャルエネルギー表面
SOFC (Solid Oxide Fuel Cell)	固体酸化物形燃料電池
USPP (UltraSoft PseudoPotential)	ウルトラソフト擬ポテンシャル
vdW (van der Waals)	ファン・デル・ワールス
XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy)	X 線光電子分光
XRD (X-ray Diffraction)	X 線回折

第１章 序　論

１．１　エネルギー問題と電池技術

21 世紀は環境の世紀と呼ばれ，グローバルな地球温暖化防止対策および資源循環型社会の構築などが必要とされている。しかしながら，世界のエネルギー源の大部分は化石燃料であり，CO_2 の排出と資源の枯渇といった問題が生じている。原子力発電の燃料として使用されている核燃料は，発電後に排出される高レベル放射性廃棄物の中に半減期が極めて長いものがあり，資源循環の観点から問題がある[1,2]。

電力の分野では，地球環境保護とエネルギーセキュリティーの観点から大容量風力発電や太陽光発電などの自然エネルギーの活用が広まりつつある[1]。これらの自然エネルギーを用いた分散型電源は電力系統に連系される。風力発電や太陽光発電は，出力変動が非常に大きく，逆潮流時には系統連系点近傍の電力品質を損なう可能性が大きい。そのため，現在は無効電力補償により系統連系点電圧を一定に維持している。しかしながら，無効電力補償装置はコストが高く，大型であるため，より低コストで小型のバッテリーの開発が求められている。一方，火力発電と原子力発電で使用されている蒸気タービン発電では，熱効率が約 40%弱であり，排熱の割合が大きい[2]。蒸気タービンとガスタービンのコンバインドサイクル方式の火力発電としても熱効率は約 60%弱である。そこで，発電時の排熱を消費地で有効利用する燃料電池(Fuel Cell: FC)に注目が集まっている。FC はその排出物が水のみであり，火力発電のような脱硫脱硝装置を必要とせず，発電時に CO_2 の排出がゼロである点も環境社会に対応した発電といえる。しかしながら，FC には克服すべき多くの課題がある。まず，燃料を都市ガスとした場合には，水素製造のための改質器が必要であり，改質器の保守メンテナンスやシステム全体のコストアップにつながる。環境面からは，都市ガス改質による水素製造では CO_2 の発生が避けられない。さらに都市ガスから改質された水素燃料は，微量な一酸化炭素(CO)を含むため，固体高分子形燃料電池(Polymer Electrolyte Fuel Cell: PEFC)では，燃料極での触媒活性を低下させることが知られている。一方，水素燃料の直接供給では，CO_2 の発生や CO 被毒のような問題は生じないが，水素製造から水素供給に至るインフラの整備が必要となる。また燃料電池本体に関しても，部品点数が多いこと，セルの電極触媒に高コスト材料が使用されていること，長時間運転に対する信頼性といった課題がある。そのため，FC 本体の開発だけでなく，水素製造，水素貯蔵，改質器など FC 周辺の技術開発も精力的におこなわれている。

自動車の分野では，現在主流である内燃機関車両の総合効率は十数%と悪く，よりエネルギー変換効率の高い自動車への転換が迫られている[3]。さらにエネルギーセキュリティーの観点からほぼ 100%に近い石油依存度を他のエネルギーに転換する必要がある[3]。また全 CO_2 排出量の約 20%を占める内燃機関車両からの CO_2 排出量削減も地球環境保護の面から重要な課題である[2]。これらの課題を克服する最も有効な解決策が，内燃機関車両の電動化，すなわち電気自動車（Electric Vehicle: EV）への転換である。EV はバッテリーに蓄えられた電気エネルギーのみにより駆動する自動車であり，CO_2 排出は全くない。原子力発電のウェイトの高いフランスや日本では，内燃機関車両を EV へ転換することにより CO_2 排出量を大幅に削減できる。バッテリーは二次電池の中で実容量密度が最も大きいリチウムイオン二次電池(Lithium-ion Battery: LIB)が使用される。しかし，LIB を使用した EV にも多くの課題がある。最も大きな課題は，LIB のコストである。2009 年現在でも軽自動車 EV のコストの半分をバッテリーが占めている。また 1 回の充電での航続距離が約 100km 程度であり，現行の内燃機関車両並みの航続距離を維持するためには，約 7 倍の容量を持ったバッテリーの開発が求められている[3]。さらに現行の LIB は有機電解液を用

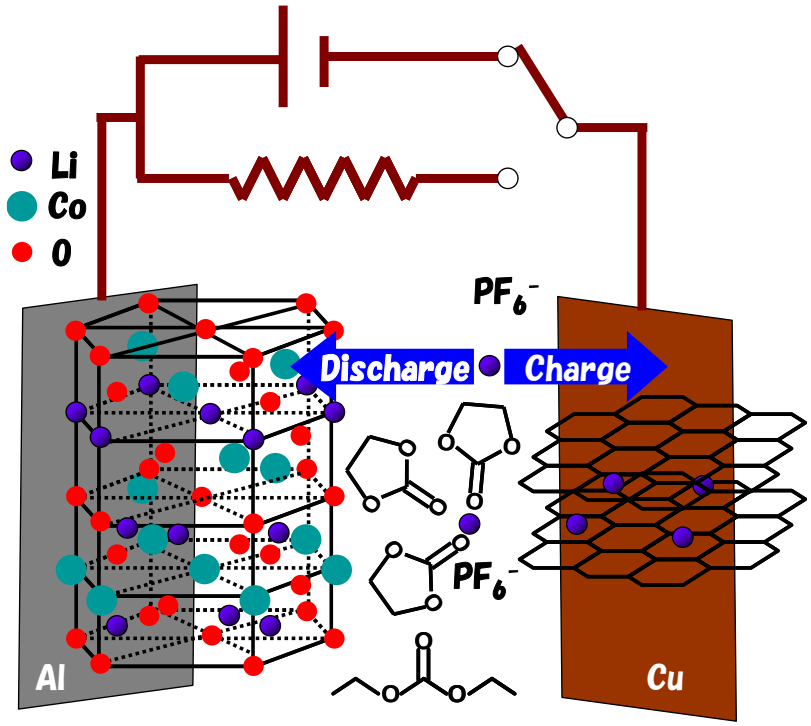


FIG. 1.1 リチウムイオン二次電池の概要図

いており，短絡による発火の危険もある。また日本の家庭用電力として普及している 100V による充電では，満充電までの時間が非常に長く，家庭用電力の 200V 供給が必要となる。さらにレジャー施設やスーパーマーケットなどの駐車場での充電設備の整備が必要である。これらの課題に対して，より安価で安全で，高速充電可能な LIB の研究開発が盛んにおこなわれている。

以上のように，電池技術は，環境型エネルギー社会を実現するためになくてはならない技術である。しかしながら，その技術を実際の社会に適用させるためには，克服すべき課題がたくさんある。以下では LIB と FC の概要と電気化学反応，構成材料についてより詳細に説明する。

１．２　リチウムイオン二次電池の概要[4]

LIB はノートパソコンや携帯電話などの小型電子機器のバッテリーとして広く用いられている二次電池である。その特徴は，鉛蓄電池，ニカド電池，ニッケル-水素電池などの既存の二次電池と比較して，エネルギー密度，出力密度，作動電圧が高く，自然放電が少ない，メモリー効果がないといった点である。LIB は，リチウム電池（一次電池）の二次電池化により誕生した二次電池である。リチウム電池では，正極材料としてフッ化グラファイトや二酸化マンガン(MnO_2)を，負極材料として金属リチウムを用いている。また電解液に非水溶媒であるプロピレンカーボネート(PC)やγ－ブチルラクトン(γ-BL)に四フッ化ホウ酸リチウム($LiBF_4$)などの塩を溶解したものを用いている。このリチウム電池を二次電池として用いると，充放電過程で負極の金属リチウムから樹枝状結晶であるデンドライトが析出し，短絡に至るといった現象が起きる。したがって，リチウム金属を負極材料として用いた二次電池は，充放電サイクル寿命が短いばかりでなく，安全性にも問題がある。そこで，デンドライト抑制のためリチウムイオンを取り込むさまざまなホスト化合物が検討され，炭素材料が代替負極として選ばれた。その理由は，炭素材料，すなわちグラ

Table 1.1　LIB の正極材料の特徴[5]

Cathode	Capacity (mAh g^{-1})		Voltage (V vs. Li/Li^+)	Problems
	Theory	Expt		
$LiCoO_2$	273.8	150	3.8	Co が希少
$LiNiO_2$	274.5	220	3.7	Ni が希少，高温での O 解離，高 SOC で過熱
$Li[NiMnCo]_{1/3}O_2$	277.8	170	3.9	電解液との反応，高電圧用の電解液が必要
$LiMn_2O_4$	148.2	110	4.0	Mn の溶解，高温高 SOC で容量低下
$LiFePO_4$	166.9	160	3.4	実容量が限界
Li_2S	754.2		2.0	水侵入で H_2S 発生，S の溶解

Table 1.2　LIB の負極材料の特徴[5]

Anode	Capacity (mAh g^{-1})		Voltage (V vs. Li/Li^+)	Problems
	Theory	Expt		
グラファイト系	372	300-600	0.1	容量が限界，人造黒鉛は高コスト
$Li_4Ti_5O_{12}$	175.1	175	1.5	充放電サイクル特性が悪い
Si	4008.0	3580	0.05	充放電サイクル特性が悪い
Sn	993.4	790	0.1	充放電サイクル特性が悪い
金属 Li	-	-	0.0	デンドライトの析出

ファイトはリチウム挿入容量が大きく，リチウム挿入・脱離反応の可逆性に優れ，また金属リチウムに近い電極電位を示すためである。一方，負極材料にグラファイトを用いた場合，正極材料はリチウム源を持つ材料が必要とされた。正極材料の候補として，コバルト酸リチウム($LiCoO_2$)やニッケル酸リチウム($LiNiO_2$)などのα-$NaFeO_2$ 構造を持つ層間化合物やマンガン酸リチウム($LiMn_2O_4$)のようにスピネル構造を持つ層間化合物が検討された。グラファイトを負極材料として用いる場合，PC などの電解液が，グラファイトの結晶構造を崩壊させてしまう不具合が起きる。そこで,さまざまな電解液の検討がなされ，充放電過程でグラファイトの結晶構造を維持できる電解液としてエチレンカーボネート(Ethylene Carbonate: EC)とジエチルカーボネート(Diethyl Carbonate: DEC) の組み合わせが見出された。1991 年に SONY により，正極材料に $LiCoO_2$ を，負極材料にグラファイトを用いた LIB が開発され，商業用のバッテリーとして世に誕生することになった。LIB の概要図を Fig. 1.1 に示す。LIB は，正極の集電体にアルミニウム(Al)を用いて，その上に正極材料と結着剤であるポリフッ化ビニリデン，さらに導電助剤であるアセチレンブラックを混合し，塗布することにより作製される。一方，負極は，集電体に銅(Cu)を用いて，その上に，負極材料と結着剤を混合し，塗布することによって作製される。負極材料としてグラファイトを用いた場合, 電子伝導性があるため, 導電助剤であるアセチレンブラックは使用されないが，シリコン(Si)やスズ(Sn)などの電子伝導性の低い材料では，導電助剤も混合される。このようにして作製された電極の間にセパレータを挟んでサンドイッチ状に重ね合わせ，電解液に浸漬させることによりセルが作製される。セパレータは正極と負極の短絡の防止のため用いられる。以下では典型的な正極材料である $LiCoO_2$ と典型的な負極材料であるグラファイトを用いたセルについて説明を進めることにする。正極では，LIB の充電時に(1.1)式のような酸化反応が起きる。

$$LiCoO_2 \rightarrow Li_{1-x}CoO_2 + xLi^+ + e^- \quad (1.1)$$

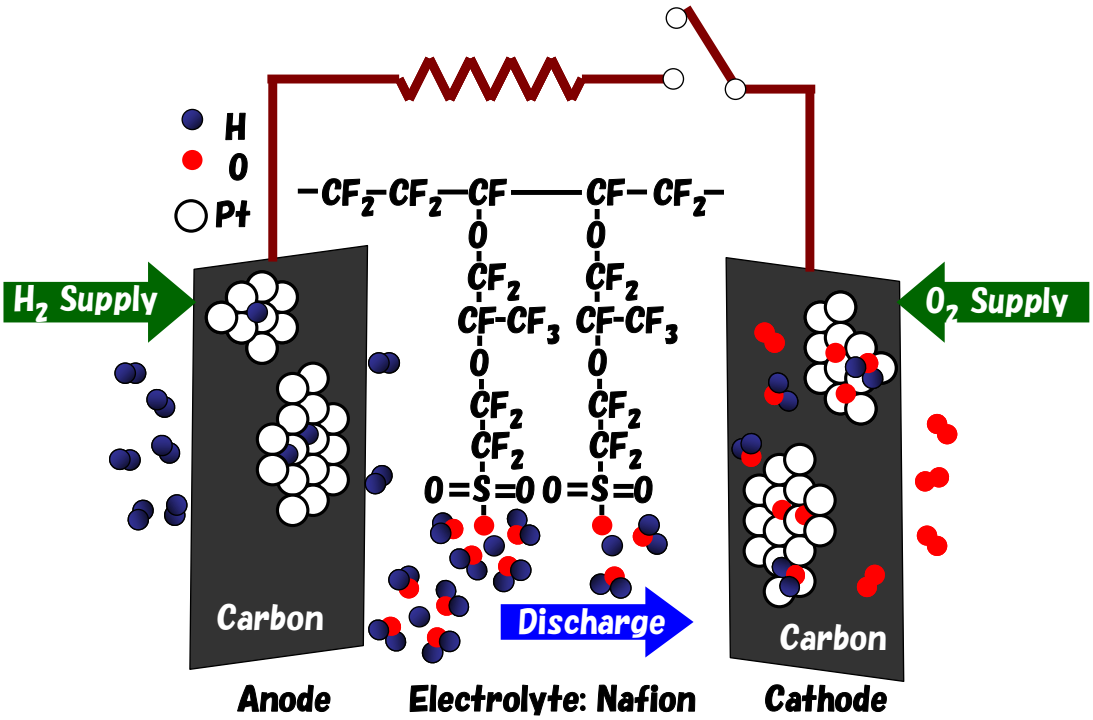


FIG. 1.2 固体高分子型燃料電池の概要図

一方，負極では充電時に(1.2)式のような Li 挿入(還元)反応が起きる。

$$C_6 + xLi^+ + e^- \rightarrow Li_xC_6 \tag{1.2}$$

放電時には(1.1)式と(1.2)式の逆反応が進む。$LiCoO_2$ や $LiNiO_2$，グラファイトのような層状化合物の場合には，Li 層から Li が脱離したり，挿入されたりを繰り返される。一方，スピネル構造を持つ $LiMn_2O_4$ やオリビン構造を持つ $LiFePO_4$ のような正極材料や Si や Sn のように Li と合金相を形成する負極材料では，LIB の充放電時により複雑な Li 挿入脱離反応が起きる。Tables 1.1 は LIB の正極材料の電気化学的特性と問題点を示す。EV などの中大型バッテリーへの LIB の適用を考えた場合，正極材料では $LiNiO_2$ が実容量の観点から魅力的であるが，高温特性に問題があり，さらに Ni が希少金属であり，実用化に至っていない。$LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ 系は一部の小型 LIB で実用化された。$LiMn_2O_4$ はコストの面で有利であるが，Mn の電解液中への溶出が問題となっている。$LiFePO_4$ は，電圧が $LiCoO_2$ に比べ低く，実効容量が理論容量の限界に達しているが，低コストであるため EV への正極材料として研究されている。Table 1.2 は負極材料の電気化学的特性と問題点を示す。$Li_4Ti_5O_{12}$ は対リチウムに対する電位が他の負極材料に比べて高いため，デンドライト成長による LIB の短絡防止の観点から研究されている材料である。Si や Sn 負極は容量の面で非常に魅力的な材料であるが，LIB の充放電時に生成する Li との合金が急激な体積膨張収縮を引き起こし，Cu 集電体から負極材料が脱落するという現象が起きるため，実用化には至っていない。LIB の充放電時の体積膨張収縮が小さい SnCu 系の合金も開発されたが，Li 挿入反応時でのホスト材料の安定性から依然，グラファイトあるいは炭素材料が負極材料の主流を占める。

１．３　燃料電池の概要[6]

燃料電池は電解質の種類により，固体高分子形燃料電池 (Polymer Electrolyte Fuel Cell: PEFC)，リン酸形燃料電池 (Phosphoric Acid Fuel Cell: PAFC)，溶融炭酸塩形燃料電池 (Molten Carbonate Fuel

Cell: MCFC)，固体酸化物形燃料電池 (Solid Oxide Fuel Cell: SOFC)，アルカリ電解質形燃料電池 (Alkaline Fuel Cell: AFC)，直接形燃料電池 (Direct Fuel Cell: DFC)に分類される。この中で，AFC と DFC を除いて，水素分子(H_2)と酸素分子(O_2)反応を利用する。200℃以下の低温形燃料電池の電極触媒は AFC を除き白金(Platinum: Pt)である。ここでは，これらの FC のうち家庭用コージェネレーションシステムと電気自動車への適用が可能な PEFC に焦点を当てその原理や構成材料，問題点について述べる。

Fig. 1.2 は PEFC の概要図を示す。Pt 電極触媒を用いる PEFC では，基本的に燃料極と空気極では違いはなく，カーボンに Pt を担持させることにより作製される。炭化水素系燃料の改質による H_2 供給では，CO 被毒の緩和の観点から，Pt-Ru 電極触媒が用いられる。PEFC の電極材料は主にカーボン電極が用いられ，触媒作用が Pt 表面ではたらくので，Pt 粒子の表面積が大きい微細な粉末 Pt が使用される。固体高分子膜は，イオン伝導度や耐久性の観点から，末端にスルホン酸基があるナフィオン膜が用いられる。ガス拡散層は電極上の触媒に反応ガスである H_2 と O_2 を管理しながら供給する機能を担っている。これらのガスの主な移動機構は濃度拡散であるが，移動速度の速い H_2 に比べて、水(H_2O)の発生する空気極側はかなり遅い。特に FC の出力が変動すると生成する H_2O の量も変動する。排水性をよくすると，局部的に電極が乾燥し，保湿側にすると，結露水がつまるなどの問題が多い。ガス拡散層は電気化学反応に直接関係する箇所ではないが，FC の出力密度を支配する重要な部位である。燃料電池の基本原理は以下のとおりである。燃料極であるアノードで，(1.3)式のように水素分子の酸化反応によって H^+を生成し，H^+がナフィオン膜にあるスルホン酸基の H^+と玉突きをするように，空気極であるカソードに到達し，(1.4)式のように O_2 との還元反応により H_2O 水を生成する電池のことである。このとき，電子は燃料極から負荷を経由して空気極に移動し，電気エネルギーを取り出せる機構である。

$$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^- \tag{1.3}$$

$$O_2 + 4\,H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O \tag{1.4}$$

したがって，得られる理論起電力は水の電気分解の電圧と等しく，1.23V である。しかしながら，空気極では，(1.4)式の 4 電子還元反応と同時に(1.5)式のような 2 電子還元反応が進むため，実効起電力は約 0.8V 程度にまで低下する。

$$O_2 + 2\,H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2 \tag{1.5}$$

さらに(1.5)式の副反応では，過酸化水素(H_2O_2)が生成するため，ナフィオン膜の劣化の要因にもなっている。H_2 を炭化水素系燃料から改質して製造するとき副生成物として CO が生成され，水素燃料に混入する。CO は燃料極の Pt 表面を覆い隠し，(1.3)式の酸化反応を阻害する。本来，低温形燃料電池である PEFC は，材料の選択肢は広いはずであるが，電解質が強酸性であり，金属系での材料選択の幅は少なく，炭素系材料にしぼられることも PEFC で，コストダウンが進まない主要因である。

１．４　本研究の目的と内容

LIB は高容量化や高出力化を目指して，さまざまな電極材料および電解液などの開発がおこなわれている。しかしながら，LIB の充放電時の電極材料の結晶構造の変化や Li の挿入脱離機構については，いまだ不明な部分が多い。これは Li が軽い元素であり，X 線や中性子によりホスト材料中での Li の検出が非常に困難であるためである。そこで，LIB の充放電時の電極材料の特性を理解するためには，実験的な手法に加えて計算科学による解明も重要である。

一方，PEFC の研究は，電極触媒の低コスト化を目指して Pt 使用量を減らす，あるいは脱 Pt 触媒の開発が盛んにおこなわれている。さらに燃料極の電極触媒では耐 CO 被毒性のある合金系や錯体の開発や空気極の電極触媒では 2 電子還元反応の抑制などを目指した錯体の開発がおこなわ

れている。PEFC の電極触媒表面での素反応も実験的に解明しづらいため，さまざまな問題点の原因究明のため，計算科学による調査も取り組まれている

一方，1990 年代から今日にかけて計算機の目覚しい発展は，計算科学による結晶構造や分子構造の解明，化学反応機構の解明に役立つ道具になってきている。その計算手法は第一原理電子状態計算と呼ばれるもので，原子，分子，結晶の基底状態の電子状態や物性値を厳密に計算する手法である。この手法を用いて，LIB の正極材料と負極材料の結晶構造や電子状態，PEFC の電極触媒表面での酸化還元反応を解析する研究が盛んにおこなわれている。本論文は 4 つの研究によって構成されている。前半の 3 つは LIB の電極材料の研究であり，最後は PEFC の空気極の研究である。以下にそれらの研究の目的について述べる。

グラファイト電極は小型 LIB から中大型 LIB まで使用実績が多く，非常にポピュラーな電極材料である。また計算科学により LIB の電極電位を予測する研究が盛んにおこなわれている。しかしながら，LIB の最も基本的な電極材料であるグラファイト電極の電圧曲線はいまだ計算科学による解明がおこなわれていない。そこで，計算科学によるグラファイト電極の電圧曲線の再現を目的とする。しかしながら，グラファイトへの Li 挿入で生成する化合物にはいまだ解明されていない問題が多々あり，計算科学もまたグラファイトという材料に対して種々の問題を抱えている。そこで，現状の計算科学でこれらの問題をどこまで明らかにできるのか，そしてグラファイト電極の電圧の再現に取り組む。

グラファイト内での Li の拡散もまた，電極の電気化学特性に影響を与える重要な過程である。そこで，第 1 ステップとしてグラフェン基底面上での Li の拡散について，Li の原子核の状態を量子力学的な観点から調べる。Li 原子核の古典的な取り扱いと量子力学的取り扱いの違いについて明らかにする。

LIB の次世代負極材料とされている Si は，充電末期に現れる Li-Si 合金の発現によりその電気化学的特性が大きく損なわれる。そこで計算科学の立場から，この合金の電子状態の解明と Si 電極の電圧の再現に取り組む。

さらに PEFC の低コストの新規空気極としてオキソ金属ポルフィリンという電極触媒としての適用を考え，O_2 分子のオキソ金属ポルフィリンの相互作用についてポテンシャルエネルギーの変化およびそれらの分子軌道の変化を解明する。

第２章　第一原理電子状態計算

２．１　緒言

ここでは，本論文で固体の電子状態を計算するために用いた第一原理電子状態計算の概要について述べる。さらにグラファイトを例にとり，DFT 計算から得られた情報から固体物性を得るための計算手法について説明する。その後，結晶表面での原子核の状態を計算する方法について述べる。多体のシュレディンガー方程式を解く手法としてハートリー・フォック近似(Hartree-Fock approximation)がよく知られている。HF 近似は量子化学の分野で広く用いられ，いくつかの簡単な分子の結合距離や結合角，さらに解離エネルギーの予測に成功をおさめた。しかしながら，ハートリー・フォック近似では，電子系の相関項が完全に無視されており，半導体のバンドギャップの過大評価など固体物性の定量的な予測には向いていないため，固体物理の分野ではあまり適用されてこなかった。そこで，固体物性を精度よく予測するために密度汎関数理論(Density Functional Theory: DFT)計算が開発された。DFT 計算とは，従来の固体物理でよく用いられた強束縛近似(tight binding approximation)のように経験的なパラメータを一切用いずに，量子力学の原理そのものから，系の安定な原子位置や電子状態などを計算する手法のことである。しかしながら，これまでの DFT 計算は長時間の計算時間や大きなメモリサイズを必要とした。また結晶や分子の規模が大きくなると，計算規模が急激に増加し，事実上，計算が不可能であるといった状態であった。近年，コンピュータのさまざまな機能が向上し，手頃な価格で購入できる PC が 15 年前のスーパーコンピュータと同程度の性能を発揮するようになってきている。さらに第一原理電子状態計算の手法も初期の頃から大きく進歩を遂げ，より短時間で信頼できる精度の情報を与える手法が開発されてきた。これらのことがあいまって，今日では，かなりの信頼度で結晶の安定性，電子状態，物性値や化学反応性などを議論することが可能になった。

２．２　密度汎関数理論

密度汎関数法はホーヘンベルグ-コーンの定理(Hohenberg-Kohn theorems)を基礎としている[7]。Hohenberg, Kohn, Levy らによって，基底状態のエネルギーE_{GS}は次のような一電子密度 n の汎関数の下限となることが証明された。

$$E[n] = \int v_{ext}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} + F[n] \geq E_{GS} \tag{2.1}$$

ここで，v_{ext} は外場ポテンシャルであり，$F[n]$は一電子密度 $n(\mathbf{r})$を与える波動関数での電子系の運動エネルギーと電子間相互作用の和の期待値の最小値であり，(2.2)式で与えられる。

$$F[n] = \min_{\Psi \to n} \left\langle \Psi \middle| \hat{T} + \hat{V}_{ee} \middle| \Psi \right\rangle \tag{2.2}$$

$\min_{\Psi \to n}$ という記号が意味する内容は，$n(r)$ を再現する多体波動関数Ψについて，$\left\langle \Psi \middle| \hat{n}(\mathbf{r}) \middle| \Psi \right\rangle = n(\mathbf{r})$ を満たすあらゆる状態$\left| \Psi \right\rangle$に関して$\left\langle \Psi \middle| \hat{T} + \hat{V}_{ee} \middle| \Psi \right\rangle$を最小化せよということである。また E_{GS} を与える $n(\mathbf{r})$が，基底状態の一電子密度 n_{GS} と同じであることも証明された。これらの定理を用いて，多体波動関数Ψを求める問題を，一電子密度の最小化問題に置き換えることができる。

Kohn と Sham はこの最小化問題を解くために，互いに相互作用しない独立な粒子系でかつ一電

子密度が本物のそれと同じになるような仮想系を導入した[8]。

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i}^{N} \left|\psi_i(\mathbf{r})\right|^2 \tag{2.3}$$

$\psi_i(\mathbf{r})$は一電子波動関数で，コーン・シャム軌道(Kohn-Sham orbitals)と呼ばれる。$n(\mathbf{r})$は一電子密度である。N は全電子数である。このとき $F[n]$は相互作用しない系の運動エネルギー$T_s[n]$，電子間クーロン相互作用 $U[n]$，交換・相関エネルギー(exchange correlation energy)$E_{xc}[n]$の 3 つの項の和で表される。

$$F[n] = T_s[n] + U[n] + E_{xc}[n] \tag{2.4}$$

$$T_s[n] = \sum_{i}^{N} \left\langle \psi_i \left| -\frac{1}{2}\nabla_i^2 \right| \psi_i \right\rangle \tag{2.5}$$

$$U[n] = \frac{1}{2}\iint d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{\left|\mathbf{r}-\mathbf{r}'\right|} \tag{2.6}$$

したがって，全エネルギーは,

$$E[n] = \int v_{ext}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \sum_{i}^{N} \left\langle \psi_i \left| -\frac{1}{2}\nabla_i^2 \right| \psi_i \right\rangle + \frac{1}{2}\iint d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{\left|\mathbf{r}-\mathbf{r}'\right|} + E_{xc}[n] \tag{2.7}$$

と書ける。

コーン・シャム軌道が規格直交であるという条件

$$\left\langle \psi_i \middle| \psi_j \right\rangle = \delta_{ij} \tag{2.8}$$

のもとで，全エネルギーが基底状態の電子密度を与えるコーン・シャム軌道に対して最小値になる変分方程式はラグランジュの未定乗数ε_{ij}を用いて,

$$\frac{\delta}{\delta\psi_k^*(\mathbf{r})}\left[E[n] - \sum_{i}^{N}\sum_{j}^{N} \varepsilon_{ij}\left\{\left\langle \psi_i \middle| \psi_j \right\rangle - \delta_{ij}\right\}\right] = 0 \tag{2.9}$$

である。(2.9)式の変分を求めると,

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{eff}(\mathbf{r})\right]\psi_k(\mathbf{r}) = \sum_{j}^{N} \varepsilon_{kj}\psi_j(\mathbf{r}) \tag{2.10}$$

が得られる。ここで $v_{eff}(\mathbf{r})$は有効一電子ポテンシャルと呼ばれ，(2.11)式で表される。

$$v_{eff}(\mathbf{r}) = v_{ext}(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}')}{\left|\mathbf{r}-\mathbf{r}'\right|} + \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} \tag{2.11}$$

$$v_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} \tag{2.12}$$

ここで, $v_{xc}(\mathbf{r})$は交換・相関ポテンシャルと呼ばれるポテンシャルである。

いま，簡単のために演算子$\hat{h}$ を導入する。

$$\hat{h} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{eff}(\mathbf{r}) \tag{2.13}$$

(2.10)式の左からψ_iを乗じ，積分すると，

$$\left\langle \psi_i \middle| \hat{h} \middle| \psi_k \right\rangle = \varepsilon_{ki} \tag{2.14}$$

であり，$\hat{h}$のエルミート性から，ε_{ki}はエルミート行列である。そこで，ε_{ki}を対角化するようにψ_iをユニタリー変換する。

$$\psi_i'(\mathbf{r}) = \sum_j^N u_{ij}\psi_j(\mathbf{r}) \tag{2.15}$$

$$(u_{ij})^* = (u_{ij})^{-1} \tag{2.16}$$

いま(2.15)式のようなψ_i’を導入すると，

$$\begin{aligned} n'(\mathbf{r}) &= \sum_i^N \left(\sum_j^N u_{ij}^* \psi_j^*(\mathbf{r}) \right) \left(\sum_k^N u_{ik}\psi_k(\mathbf{r}) \right) \\ &= \sum_k^N u_{ik}^* u_{ik} \left| \psi_k(\mathbf{r}) \right|^2 \\ &= n(\mathbf{r}) \end{aligned} \tag{2.17}$$

となり，$n(\mathbf{r})$は不変である。したがって，(2.10)式は,

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{eff}(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \tag{2.18}$$

と書ける。(2.11)式と(2.18)式をまとめてコーン・シャム方程式(Kohn-Sham Equation)と呼ばれる[8]。(2.3)式より一電子波動関数$\psi_i(\mathbf{r})$から一電子密度$n(\mathbf{r})$が, (2.11)式より一電子密度$n(\mathbf{r})$ から有効一電子ポテンシャル$v_{eff}(\mathbf{r})$が，(2.18)式より有効一電子ポテンシャル$v_{eff}(\mathbf{r})$から新たな一電子波動関数$\psi_i(\mathbf{r})$が求められる。すなわち，このようにコーン・シャム方程式を自己無撞着(self-consistent)に解くことにより，電子系の基底状態の$\psi_i(\mathbf{r})$が計算される[9-11]。

本研究では，密度汎関数理論にもとづく第一原理電子状態計算コードである Vienna *Ab Initio* Simulation Package (VASP)[12-15]を使って，電子状態計算を実行した。

２．３　交換・相関ポテンシャル

コーン・シャム方程式は形式的な方程式であり，これを実際に解くときには，(2.12)式の交換・相関エネルギー密度 $v_{xc}(\mathbf{r})$を与えなければならない。$v_{xc}(\mathbf{r})$の厳密な式はまだ得られていないので，何らかの近似式で置き換える必要がある。ここでは，その代表的な近似である局所密度近似(Local Density Approximation: LDA)と一般化密度勾配近似(General Gradient Approximation: GGA)の 2 種類について簡単に説明する。

LDA は，空間的に変化している電子密度を各点で微小な体積を持つ密度$n(\mathbf{r})$の電子ガスと考え

る近似である[16]。以下では, 現在最も標準的なPerdewとZungerによって与えられた表式を示す。PerdewとZungerはCeperleyとAlderが量子モンテカルロ(quantum Monte Carlo)計算で得た数値結果をパラメータフィッティングすることにより，一様な電子ガスに対して，微小領域 $d\mathbf{r}$ での交換・相関汎関数エネルギー $E_{xc}^{\mathrm{LDA}}[n_\uparrow(\mathrm{r}), n_\downarrow(\mathrm{r})]$ を以下のように与えた[17,18]。まず，$E_{xc}^{\mathrm{LDA}}[n_\uparrow(\mathrm{r}), n_\downarrow(\mathrm{r})]$ を交換汎関数エネルギー $E_x^{\mathrm{LDA}}[n_\uparrow(\mathrm{r}), n_\downarrow(\mathrm{r})]$ と相関汎関数エネルギー $E_c^{\mathrm{LDA}}[n_\uparrow(\mathrm{r}), n_\downarrow(\mathrm{r})]$ に分離する。

$$E_{xc}^{\mathrm{LDA}}[n_\uparrow(\mathrm{r}), n_\downarrow(\mathrm{r})] = E_x^{\mathrm{LDA}}[n_\uparrow(\mathrm{r}), n_\downarrow(\mathrm{r})] + E_c^{\mathrm{LDA}}[n_\uparrow(\mathrm{r}), n_\downarrow(\mathrm{r})] \tag{2.19}$$

交換汎関数エネルギー $E_x^{\mathrm{LDA}}[n_\uparrow(\mathrm{r}), n_\downarrow(\mathrm{r})]$ は,

$$E_x^{\mathbf{LDA}}[n_\uparrow(\mathbf{r}), n_\downarrow(\mathbf{r})] = -\frac{3}{4\pi}\left(6\pi^2\right)^{1/3}\int d\mathbf{r}\left[n_\uparrow^{4/3}(\mathbf{r}) + n_\downarrow^{4/3}(\mathbf{r})\right] \tag{2.20}$$

と表される。

相関汎関数エネルギー $E_c^{\mathrm{LDA}}[n_\uparrow(\mathrm{r}), n_\downarrow(\mathrm{r})]$ は，電子密度 $n(\mathrm{r})\left(= n_\uparrow(\mathrm{r}) + n_\downarrow(\mathrm{r})\right)$ である電子一つあたりの半径 r_S を

$$r_S = \left(\frac{3}{4\pi n(\mathrm{r})}\right)^{1/3} \tag{2.21}$$

$$\xi = \left(n_\uparrow(\mathrm{r}) - n_\downarrow(\mathrm{r})\right)/n(\mathrm{r}) \tag{2.22}$$

と定義して,

$$E_c^{\mathbf{LDA}}[n(\mathbf{r})] = \int d\mathbf{r}\,\varepsilon_c^{\mathbf{LDA}}(r_S, \xi)\,n(\mathbf{r}) \tag{2.23}$$

である。ここで相関エネルギー密度 $\varepsilon_c^{\mathrm{LDA}}(r_S, \xi)$ は,

$$\varepsilon_c^{\mathrm{LDA}}(r_S, \xi) = \varepsilon_{c,U}^{\mathrm{LDA}}(r_S) + \frac{(1+\xi)^{4/3} + (1-\xi)^{4/3} - 2}{2^{4/3} - 2}\left[\varepsilon_{c,P}^{\mathrm{LDA}}(r_S) - \varepsilon_{c,U}^{\mathrm{LDA}}(r_S)\right] \tag{2.24}$$

$$\varepsilon_{c,U}^{\mathrm{LDA}}(r_S) = -\begin{cases} -0.1423/\left(1 + 1.0529\sqrt{r_S} + 0.3334 r_S\right) & (r_S \geq 1) \\ -0.0480 + 0.0311\ln(r_S) - 0.0116 r_S + 0.0020 r_S \ln(r_S) & (r_S \leq 1) \end{cases} \tag{2.25}$$

$$\varepsilon_{c,P}^{\mathrm{LDA}}(r_S) = -\begin{cases} -0.0843/\left(1 + 1.3981\sqrt{r_S} + 0.2611 r_S\right) & (r_S \geq 1) \\ -0.0269 + 0.01555\ln(r_S) - 0.0048 r_S + 0.0007 r_S \ln(r_S) & (r_S \leq 1) \end{cases} \tag{2.26}$$

である。ここで $\varepsilon_{c,U}^{\mathrm{LDA}}(r_S)$ と $\varepsilon_{c,P}^{\mathrm{LDA}}(r_S)$ はそれぞれスピン偏極のない相関エネルギー密度とスピン偏極のある場合の相関エネルギー密度である。

LDAは, 従来のハートリー・フォック近似に比較して, 交換項に加えて相関項も含まれている。

DFT 計算は LDA と組み合わせることにより，数々の分子・固体の電子系の基底状態の性質を調べることに成功した。しかしながら，電子密度の空間変化が緩やかな場合には，LDA は良い近似であるが，多くの物質中での電子密度の変化は，あまり緩やかではない。したがって，LDA では電子密度が大きく変化している化学結合の強さの再現性は悪く，実験値をいささか過大評価する傾向にある。そこで，これを改善するために交換・相関エネルギーに電子密度 $n(\mathbf{r})$に加えて，電子密度の勾配$\nabla n(\mathrm{r})$ も加味した近似が開発された。それが次に述べる GGA である。GGA の交換・相関ポテンシャルとしてさまざまな関数形が考案されているが, ここでは Perdew, Burke, Ernzerhof によって提案された PBE 汎関数の表式を示す[19]。まず，GGA の交換・相関汎関数エネルギー $E_{xc}^{\mathrm{GGA}}[n_\uparrow(\mathrm{r}),n_\downarrow(\mathrm{r})]$ を交換汎関数エネルギー $E_x^{\mathrm{GGA}}[n_\uparrow(\mathrm{r}),n_\downarrow(\mathrm{r})]$ と相関汎関数エネルギー $E_c^{\mathrm{GGA}}[n_\uparrow(\mathrm{r}),n_\downarrow(\mathrm{r})]$ に分離する。

$$E_{xc}^{\mathrm{GGA}}[n_\uparrow(\mathrm{r}),n_\downarrow(\mathrm{r})]=E_x^{\mathrm{GGA}}[n_\uparrow(\mathrm{r}),n_\downarrow(\mathrm{r})]+E_c^{\mathrm{GGA}}[n_\uparrow(\mathrm{r}),n_\downarrow(\mathrm{r})] \tag{2.27}$$

交換汎関数エネルギー $E_x^{\mathrm{GGA}}[n_\uparrow(\mathrm{r}),n_\downarrow(\mathrm{r})]$ は,

$$E_x^{\mathbf{GGA}}[n_\uparrow(\mathbf{r}),n_\downarrow(\mathbf{r})]=-\frac{3}{4\pi}\left(6\pi^2\right)^{1/3}\int d\mathbf{r}\left[n_\uparrow^{4/3}(\mathbf{r})+n_\downarrow^{4/3}(\mathbf{r})\right]F(s) \tag{2.28}$$

と表される。ここで,

$$F(s)=1+0.804-\frac{0.804}{1+0.21951s^2/0.804} \tag{2.29}$$

$$s=\frac{\left|\nabla n(\mathbf{r})\right|}{2\left(6\pi^2\right)^{1/3}n^{4/3}(\mathbf{r})} \tag{2.30}$$

である。(2.30)式の s により密度勾配$\nabla n(\mathbf{r})$の効果が $E_x^{\mathbf{GGA}}[n_\uparrow(\mathbf{r}),n_\downarrow(\mathbf{r})]$ に入る。

相関汎関数エネルギー $E_c^{\mathrm{GGA}}[n_\uparrow(\mathrm{r}),n_\downarrow(\mathrm{r})]$ は,

$$E_c^{\mathbf{GGA}}[n_\uparrow(\mathbf{r}),n_\downarrow(\mathbf{r})]=\int d\mathbf{r}n(\mathbf{r})\left[\varepsilon_c^{\mathbf{LDA}}(r_S,\xi)+H\left(r_S,\xi,t\right)\right] \tag{2.31}$$

$$H\left(r_S,\xi,t\right)=0.031091\phi^3\ln\left[1+\frac{0.066725t^2}{0.031091}\left\{\frac{1+At^2}{1+At^2+A^2t^4}\right\}\right] \tag{2.32}$$

$$A=\frac{0.066725}{0.031091}\left[\exp\left\{-\varepsilon_c^{\mathbf{LDA}}(r_S,\xi)/0.031091\phi^3\right\}-1\right]^{-1} \tag{2.33}$$

$$\phi=\frac{\left(1+\xi\right)^{2/3}+\left(1-\xi\right)^{2/3}}{2} \tag{2.34}$$

$$t = \frac{\pi^{1/2}\left|\nabla n(\mathbf{r})\right|}{4\phi\left(3\pi^2 n(\mathbf{r})\right)^{1/6}} \tag{2.35}$$

である。(2.28)式と(2.31)式から GGA が LDA の密度勾配補正であることがわかる。(2.29)式，(2.32)式，(2.33)式中の数値パラメータは LDA と同様に量子モンテカルロ計算で得た数値結果をパラメータフィッティングすることにより得られる。

初期の DFT 計算によるバルク結晶の研究は LDA を用いて，化学結合距離で数%以内の誤差で，弾性的性質で約 10%以内の誤差で実験結果を再現することに成功した[20]。しかしながら，LDA では化学結合距離を過少評価し，その結果，凝集エネルギーを過大に見積もった。それを克服するために，GGA が開発された。その結果，化学結合距離は LDA と反対に過大に評価するが，より実験値に近づき，凝集エネルギーの大幅な改善がなされた。しかしながら，LDA と GGA は半導体のバンドギャップ(band gap)の過少評価やファン・デル・ワールス相互作用(van der Waals interaction: vdW interaction)の再現などいくつかの物理的に重要な性質は改善されない[20]。したがって DFT 計算はいまだ完成された計算手法ではなく，現在でも解決されていない問題を克服するために開発途上にある。

２．４　Projector Augmented Wave (PAW)法

Projector Augmented Wave (PAW)法[21]は，Blöchel により考案された DFT 計算の方法であり，平面波基底の擬ポテンシャル法と全電子線形補強平面波(Full-potential Linearized Augmented Plane Wave: FLAPW)法[22-25]を統合した形式を持つ。

平面波基底のノルム保存擬ポテンシャル(Norm-Conserving PseudoPotential: NCPP)法[26,27]は，結晶中の原子にはたらく力や結晶の単位胞にかかる応力の計算が容易であり，構造最適化を実行しながら電子状態を計算できるという長所がある。しかし，電子軌道の局在性の強い元素である炭素，窒素，酸素，フッ素といった 2*p* 軌道や鉄，コバルト，ニッケル，銅などが属する 3*d* 遷移金属は非常の多くの平面波が必要になり,計算が困難となる。この欠点は平面波基底のノルム保存条件を外したウルトラソフト擬ポテンシャル(UltraSoft PseudoPotential: USPP)法[28]により改善されるが，そこで得られるのはあくまで擬波動関数であり，その波動関数を用いて何らかの物理量を計算する場合，精度が問題となる。

FLAPW 法は局所性の高い電子状態の計算には問題はなく，全電子波動関数が得られるので,物理量の計算精度がよいという長所がある。しかし，FLAPW 法は計算量が USPP 法と比べるとはるかに多く，対称性の低い複雑な物質への適用は困難を極める。それは原子の空間を半径 r_C より外側と内側の部分に分け，r_C より外側は平面波で，r_C より内側は動径波動関数とそのエネルギー微分で展開して表されるためである。

PAW 法はこれら 2 種類の計算手法の長所を生かし，短所を補ったものとなっている。すなわち，FLAPW と同様の高精度な計算手法でありながら，対称性の低い系や大規模系に適用可能であり，原子位置や格子定数の最適化も可能な高効率な計算手法である。PAW 法では，$r \geq r_C$ の波動関数は USPP と同様に全電子波動関数と同一なもので表し，$r < r_C$ の波動関数は全空間を平面波による擬波動関数 $\tilde{\psi}$ で表し，$\tilde{\psi}$ から全電子波動関数 ψ に対応する写像 $\hat{T}$ を導入することにより，常に $\tilde{\psi}$ が ψ と関連付ける。PAW 法の自己無撞着な解を得るための繰り返し計算で更新されるのは，$\tilde{\psi}$ で

あり，形式は USPP 法と類似している。そのため，電子密度や全エネルギー，自己無撞着計算に必要なハミルトニアンの具体的表示はオリジナルの Blöchl によるもの[21]の他，Kresse ら[29]と Holzwarth ら[30]によってより実際の計算に便利な形式に書き換えられ，広く利用されている。

$$\left|\psi\right\rangle = \hat{T}\left|\tilde{\psi}\right\rangle = \sum_i c_i \phi_i \qquad \left(r < r_C\right) \quad (2.36)$$

$$\left|\tilde{\psi}\right\rangle = \sum_i c_i \tilde{\phi}_i \quad (2.37)$$

$$\left|\psi\right\rangle = \left|\tilde{\psi}\right\rangle \qquad \left(r \geq r_C\right) \quad (2.38)$$

ここで，ϕ_i と $\tilde{\phi}_i$ はそれぞれ全電子原子軌道と擬原子軌道である。i は原子，量子数，リファレンスエネルギーを区別している。$\hat{T}$ はプロジェクタ関数 $\tilde{p}_i$ を用いて，

$$\hat{T} = 1 + \sum_i \left(\left|\phi_i\right\rangle - \left|\tilde{\phi}_i\right\rangle\right)\left\langle\tilde{p}_i\right| \quad (2.39)$$

である。(2.36)式と(2.37)式中の c_i は，

$$c_i = \left\langle\tilde{p}_i\middle|\tilde{\psi}\right\rangle \quad (2.40)$$

により計算される。$\tilde{p}_i$ は原子を中心にしたある半径 r_C 内でのみ値を持つので，

$$\left\langle\tilde{p}_i\middle|\tilde{\phi}_j\right\rangle = \delta_{ij} \quad (2.41)$$

の関係がある。

本研究では，PAW 法によりポテンシャルを記述し，DFT 計算を実行している。

２．５　カットオフエネルギーとサンプル k 点[31,32]

周期的に原子が並んだ固体中の電子の波動関数はブロッホの定理により(2.42)式のように平面波基底により展開される。

$$\psi_{i\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}}^{|\mathbf{k}+\mathbf{G}|\leq G_{\max}} c_{i\mathbf{k}+\mathbf{G}} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \exp\left[i\left(\mathbf{k}+\mathbf{G}\right)\mathbf{r}\right] \quad (2.42)$$

ここで i はバンドインデックス，$\mathbf{k}$ はブリルアンゾーン(Brillouin Zone: BZ)内の k 点，$\mathbf{G}$ は逆格子ベクトルを示す。Ωは単位格子の体積である。(2.42)式中の展開に用いる $\mathbf{G}$ の上限は原理的には無限大であるが，実際の計算では有限の数，すなわち $\left|\mathbf{k}+\mathbf{G}\right| \leq G_{\max}$ を満たす $\mathbf{G}$ で通常打ち切られる。この $G_{\max}$ をエネルギーの次元になおしたものが，カットオフエネルギー(Energy Cutoff)である。どのくらいの $G_{\max}$ が必要であるかは，波動関数が空間的にどのくらい急峻に変化しているかに依存する。擬ポテンシャル法や PAW 法では，価電子の波動関数の中で核付近での振動構造を取り除き，滑らかな形に置き換えるため，小さい $G_{\max}$ でも精度よく電子状態を求めることができる。

平面波基底の使用は，バルク結晶の電子状態計算に特化したことではなく，局在関数基底に比

べて以下のような利点を持つ[9]。例えばガウシアンなどの局在関数基底系は，基底関数のサイズを大きくしていくと，基底関数のセットが線形従属性をもつようになり，ハミルトニアンの対角化が困難になる。また，物質の結合エネルギーを計算する際に，孤立した分子での局在関数基底に比べて，結合した分子の局在関数基底が大きくなり，結果的に結合エネルギーを安定化して見積もってしまうという問題がある。さらに平面波基底は原子位置に依存しないため，原子にはたらく力を容易に計算することができるという利点も持つ。

サンプル k 点とは，BZ 内の積分に使用する k 点のことである。例えば，電子密度 $n(\mathbf{r})$を計算するためには，

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i}^{N} \frac{(2\pi)^3}{\Omega} \int d\mathbf{k} f_{i\mathbf{k}} \left|\psi_{i\mathbf{k}}(\mathbf{r})\right|^2 \tag{2.43}$$

のように BZ 内の積分を実行する必要がある。ここで $f_{i\mathbf{k}}$ は占有率で電子が詰まっていればスピンも含めて 2 となる。計算機上では，このような積分は(2.44)式のような離散的な和に置き換えられる。

$$\frac{(2\pi)^3}{\Omega} \int d\mathbf{k} \rightarrow \frac{1}{N_{\mathbf{k}}} \sum_{\mathbf{k}}^{N_{\mathbf{k}}} \tag{2.44}$$

ここで $N_{\mathbf{k}}$ は離散的にサンプリングした k 点の数であり，この和に使用される k 点をサンプル k 点と呼ぶ。実際にはこれらのすべての k 点を計算しなければならないが，時間反転の対称性や空間的な対称操作で系が不変のときは，計算される k 点は大幅に少なくできる。本研究では Monkhorst と Pack の方法[33]による既約な k 点を使用した。

ここで説明したカットオフエネルギーとサンプル k 点は，エネルギーの精度，さらにはそこから導かれる物理量に大きく影響を与えるので，非常に重要な計算条件である。DFT 計算によって定量的に議論できる物理量を得ようとすると，これらのパラメータの収束計算に多大な時間を必要とするので，効率的にこれらのパラメータを求める工夫が必要である。

２．６　固体物性値の計算

ここでは，DFT 計算により平衡格子定数(equilibrium lattice constant)，弾性スティッフネス定数(elastic stiffness constant)，凝集エネルギー(cohesive energy)，原子電荷を計算する方法について説明する。以下では，一例として六方晶の構造を有する異方性の大きいグラファイトの物理量の計算を示す[34]。

グラファイトおよびその層間化合物(Graphite Intercalation Ccompounds: GICs)の構造最適化計算では，2 種類の平衡格子定数 a_0 と c_0 を求めなければならない。グラフェン面内の格子定数 a と層間の格子定数 c を両方変化させ，DFT 計算により得られる全エネルギーが最小となる平衡格子定数 a_0 と c_0 を計算する。平衡格子定数を求めるためには，格子定数 a と c を両方変化させた全エネルギーの組をいくつか用意し，適当な関数によりフィッティングさせ,フィッティング関数の格子定数に関する微分をゼロとした方程式を解くことにより平衡格子定数 a_0 と c_0 を得る。全エネルギーのフィッティング関数に関してはさまざまな関数がある。例えば，n 次の多項式，Morse ポテンシャル関数，指数関数と多項式の組み合わせなどである。どの解析関数を選べばよいかの明確な決まりはないが，フィッティングに用いるデータがエネルギーの最小値の近傍で取得したデータを用いなければならない。その理由は，このフィッティング関数の格子定数に関する 2 階偏微分を用いて，弾性スティッフネス定数を計算するためである。あまりにエネルギーの最小値からはずれた値を採用した場合，より正確な弾性スティッフネス定数を求めることができない。ここで

は最もよく使われる格子定数 a と c に関する 4 次多項式で全エネルギー$E(a,c)$を表す。すなわち，

$$E(a,c)=\sum_{i=0}^{4}\sum_{j=0}^{4-i}k_{i,j}a^{i}c^{j} \tag{2.45}$$

とする。ここで $k_{i,j}$ はフィッティングパラメータである。(2.45)式は 14 変数の線形方程式とみなすことができるので，DFT 計算から得られる$(a, c, E(a,c))$のデータの組を用いることにより，多変数回帰分析により，フィッティングパラメータ $k_{i,j}$ を決定することができる。平衡格子定数 a_0 と c_0 は，(2.45)式を a と c でそれぞれ偏微分した(2.46)式と(2.47)式を解くことにより得られる。

$$\frac{\partial E}{\partial a}(a_0,c_0)=\sum_{i=0}^{3}\sum_{j=0}^{3-i}(i+1)k_{i+1,j}a_0^{i}c_0^{j}=0 \tag{2.46}$$

$$\frac{\partial E}{\partial c}(a_0,c_0)=\sum_{i=0}^{3}\sum_{j=0}^{3-i}(j+1)k_{i,j+1}a_0^{i}c_0^{j}=0 \tag{2.47}$$

グラファイトおよび GIC s の弾性スティッフネス定数，$C_{11}+C_{12}$，C_{33}，C_{13} は $E(a,c)$と以下の関係で結ばれている。

$$C_{11}+C_{12}=\frac{a_0^2}{2V_0}\frac{\partial^2 E}{\partial a^2}(a_0,c_0) \tag{2.48}$$

$$C_{33}=\frac{c_0^2}{V_0}\frac{\partial^2 E}{\partial c^2}(a_0,c_0) \tag{2.49}$$

$$C_{13}=\frac{a_0c_0}{2V_0}\frac{\partial^2 E}{\partial a\partial c}(a_0,c_0) \tag{2.50}$$

ここで，V_0 は平衡格子定数での単位胞の体積であり，

$$V_0=\frac{\sqrt{3}a_0^2c_0}{2} \tag{2.51}$$

である。
したがって(2.46)式と(2.47)式を用いると，

$$C_{11}+C_{12}=\frac{a_0^2}{2V_0}\sum_{i=0}^{2}\sum_{j=0}^{2-i}(i+2)(i+1)k_{i+2,j}a_0^{i}c_0^{j} \tag{2.52}$$

$$C_{33}=\frac{c_0^2}{V_0}\sum_{i=0}^{2}\sum_{j=0}^{2-i}(j+2)(j+1)k_{i,j+2}a_0^{i}c_0^{j} \tag{2.53}$$

$$C_{13}=\frac{a_0c_0}{2V_0}\sum_{i=0}^{2}\sum_{j=0}^{2-i}(i+1)(j+1)k_{i+1,j+1}a_0^{i}c_0^{j} \tag{2.54}$$

が得られる。さらに体積弾性率(bulk modulus) B_0，a 軸方向の弾性率(a-axis linear modulus) B_a，c 軸方向の弾性率(c-axis linear modulus) B_c は，$C_{11}+C_{12}$，C_{33}，C_{13} を用いて，以下のように関係づけられている。

$$B_0 = \frac{C_{33}(C_{11}+C_{12}) - 2C_{13}^{\ 2}}{C_{11}+C_{12}+2C_{33}-4C_{13}} \tag{2.55}$$

$$B_a = \frac{C_{33}(C_{11}+C_{12}) - 2C_{13}^{\ 2}}{2(C_{33}-C_{13})} \tag{2.56}$$

$$B_c = \frac{C_{33}(C_{11}+C_{12}) - 2C_{13}^{\ 2}}{C_{11}+C_{12}-2C_{13}} \tag{2.57}$$

弾性スティッフネス定数と弾性率ともに単位はGPaである。グラファイトおよびGICsの場合，C_{11}+C_{12}がC_{33}とC_{13}に比べて十分大きいので，C_{33}，B_0，B_cは定量的にほとんど同じ値を与える。

凝集エネルギーは化学結合の大きさを知る上で重要な物理量であり，化合物を原子状態にバラバラにするために必要なエネルギーである。GICsの凝集エネルギーE_cは，挿入されたX原子とC原子の全エネルギー$E_{X\text{-atom}}$と $E_{\text{C-atom}}$からGICsの全エネルギー$E(a_0,c_0)$を引き算することにより計算する。いまGICsの全エネルギーが，XC_nの化学組成あたりの全エネルギーであると仮定すると，X原子あたりの凝集エネルギーE_cは，(2.58)式のように表される。この場合，凝集エネルギーE_cの単位はeV X-atom^{-1}である。

$$E_c = n\,E_{\text{C-atom}} + E_{X\text{-atom}} - E(a_0,c_0) \tag{2.58}$$

$E_{X\text{-atom}}$と $E_{\text{C-atom}}$を計算するためには真空中に孤立したX原子とC原子のDFT計算を実行しなければならない。孤立原子のDFT計算ではスーパーセル内にある孤立原子が隣のスーパーセル内にある孤立原子と相互作用しないように十分距離が離れている必要がある。さまざまな孤立原子のDFT計算で必要なスーパーセルの大きさはよく調べられていて，例えば，Li原子で13 Å以上，C原子で8 Å以上必要である。

グラファイトでは，もう1つ層間結合エネルギーE_{ib}と呼ばれる物理量がvdW相互作用と関係するためしばしば議論される。E_{ib}は，グラフェンを層間方向に向かって無限に引き離すのに必要とされるエネルギーである。いまグラファイトの全エネルギーを$E(a_0,c_0)$とすると，グラファイトは単位胞に4個のC原子を持つので，C原子あたりのグラファイトの全エネルギーは，$E(a_0,c_0)/4$となる。次に，グラフェンの全エネルギーE_{Graphene}を計算する。グラフェンは，単位胞に2個のC原子を持つので，C原子あたりのグラフェンの全エネルギーは，E_{Graphene} /2である。したがって，C原子あたりの層間結合エネルギーE_{ib}は，(2.59)式のように表される。C原子あたりの層間結合エネルギーE_{ib}の単位はmeV C-atom^{-1}である。

$$E_{ib} = E_{\text{Graphene}}/2 - E(a_0,c_0)/4 \tag{2.59}$$

E_{Graphene}のDFT計算では，真空層を持ったスラブ計算(slab calculation)を実行しなければならない。スラブ計算では，真空層を隔てた隣のスーパーセル内にあるグラフェンと相互作用しないように十分距離が離れている必要がある。グラフェンのスラブ計算での真空層は，古くからよく調べられていて，少なくとも約10 Å以上必要である。

着目している原子の電子数がいくらなのか数える方法は，その区切り方によりさまざまな方法がある。ここでは最も物理的に道理に合った電子数の計算手法であるBader charge解析について説明する[35]。このBader charge解析は電子密度(charge density)の勾配(gradient)がゼロになる曲面に沿って特定の原子に属する電子を区切り，その閉曲面内の空間に存在する電子数を数える手法である。ただし，Bader charge解析では，原子位置で電子密度がピークを持つような電子密度分布に対してのみ有効な手法であり，擬ポテンシャル法により電子状態を計算する場合は，価電子のみを扱っている場合が多いので注意する必要がある。例えばLiやNaのようなアルカリ原子では，

最外殻の s 軌道に電子を 1 個だけしか持っていないので，アルカリ原子が他の原子と結晶や分子を構成することにより，その s 軌道の電子がほとんど移動してしまう現象が起きる。そのとき擬ポテンシャル法で電子密度を計算すると，アルカリ原子の位置で電子密度がほとんどゼロになるため，うまく原子電荷を計算できなくなる。したがって，アルカリ原子やアルカリ土類原子の場合には, 最外殻電子に加えて, さらにその下の準位の電子も考慮した電子状態計算が必要である。本研究では，Henkelman らの開発した Bader を用いて原子電荷を計算した[36,37]。

このようにバルク結晶の DFT 計算結果から，平衡格子定数，弾性定数，凝集エネルギー，原子電荷という物理量を何ら経験的なパラメータを用いることなく計算することが可能である。これらの物理量の実験結果あるいは過去の DFT 計算による予測値は，よく知られた物質については容易に文献などにより入手可能であり，自身の計算結果の精度の確認のためにも，できる限り比較検証することが必要である。

２．７　熱力学特性と電圧

DFT 計算によって得られる結晶や分子の全エネルギーは，熱力学的な内部エネルギー(internal energy)に相当する。したがって，結晶や分子の内部エネルギーから，それらに関与する化学反応の内部エネルギー変化(change in internal energy)を計算することが可能である。いま(2.60)式のような化学反応を考える。

$$X + Y \rightarrow XY \tag{2.60}$$

このとき内部エネルギー変化は(2.61)式によって計算される。

$$\Delta E_r = E_r\,[XY] - E_r[X] - E_r[Y] \tag{2.61}$$

ここで $E_r\,[XY]$，$E_r[X]$，$E_r[Y]$はそれぞれ化学種 XY，X，Y の内部エネルギーである。
化学種がすべて固体である場合，常温常圧での化学反応による体積変化 $P\Delta V_r$ はΔE_r に比べて十分小さいので，エンタルピー変化(change in enthalpy)ΔH_r にほぼ等しい。

$$\Delta H_r = \Delta E_r + P\Delta V_r$$

$$\cong \Delta E_r \tag{2.62}$$

(2.60)式の化学反応の電極電位，すなわち開回路電圧$\overline{V}$ は，(2.63)式のネルンストの式(Nernst equation)によって定義される。

$$\overline{V} = -\frac{\Delta G_r}{nF} \tag{2.63}$$

$$= -\frac{\Delta H_r - T\Delta S_r}{nF} \tag{2.64}$$

ここでΔG_r はギブス自由エネルギー変化(change in Gibbs free energy)である。n は反応に関与する電子数であり，F はファラデー定数(Faraday constant)である。平均リチウム挿入電圧$\overline{V}$ は正極と負極の化学ポテンシャルの差，すなわち，DFT 計算から得られるギブス自由エネルギーとネルンストの式を結びつけることにより導き出された。この電圧は負荷がないときの電圧，すなわち，開回路電圧を表す。したがって，この電圧は負荷のある場合の電圧降下や過電圧といった効果は含む電気化学的な充放電試験と厳密には一致しない。しかしながら，結晶構造の変化が電圧変化にど

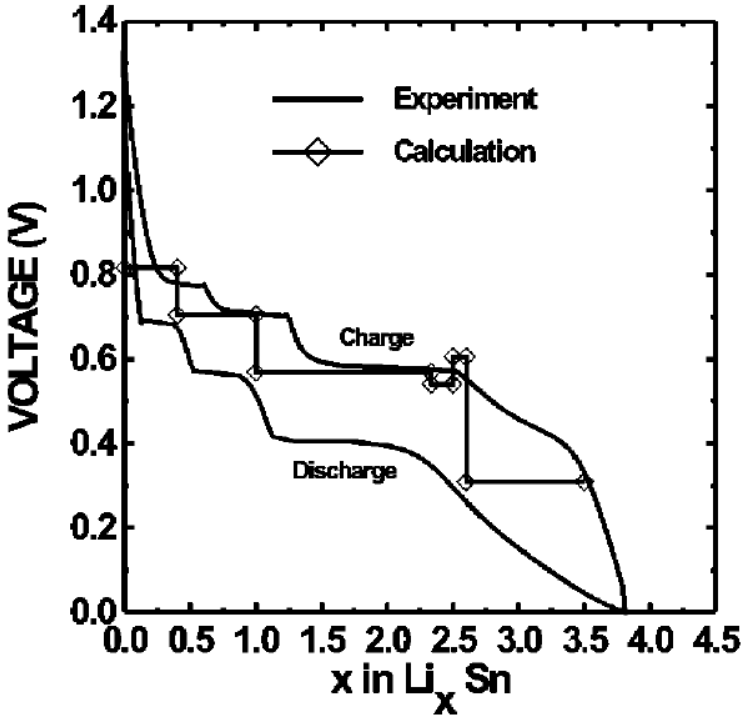


FIG 2.1　Sn 電極の充放電曲線[39]
ダイヤマークが DFT 計算によって得られた電圧である。

のような影響を及ぼすのかを解明するために平均リチウム挿入電圧を求めることは，LIB の新規材料開発の研究において非常に有益な情報をもたらす。

1997 年に Aydinol らは LIB の正極材料である $LiMO_2$ について電圧計算をおこなった[38]。M は遷移金属原子である。LIB の充電時では，$LiMO_2$ から完全に Li が脱離すると，MO_2 が生成する。反対に放電時では MO_2 に Li が挿入し，$LiMO_2$ が生成する。したがって，放電時には(2.65)式の反応式が考えられる。

$$MO_2 + Li \rightarrow LiMO_2 \tag{2.65}$$

(2.65)式の電気化学反応の内部エネルギー変化 $E_r[MO_2 \rightarrow LiMO_2]$は，DFT 計算により直接計算される。

$$\Delta E_r[MO_2 \rightarrow LiMO_2] = E_r[LiMO_2] - E_r[MO_2] - E_r[\text{Metallic Li}] \tag{2.66}$$

LIB の正極材料では，通常，金属 Li に対する電位が数 V あるため，ギブス自由エネルギー変化のうち，$P\Delta V_r$ と $T\Delta S_r$ の項はΔE_r に比べて十分小さい。したがって，$LiMO_2$ の平均 Li 挿入電圧$\overline{V}$ は，(2.67)式によって計算される。

$$\overline{V} = \frac{E_r[MO_2] + E_r[\text{MetallicLi}] - E_r[LiMO_2]}{F} \tag{2.67}$$

Figure 2.1 は Courtney らによって得られた USPP-LDA の枠内での DFT 計算結果と実験による Sn 電極の金属 Li に対する充放電曲線を示す[39]。Sn 電極は金属 Li に対していくつか組成の間で電圧平たん部を持つことが実験的に観測された。これらの領域では Li-Sn 合金の相図に現れる

Li-Sn 合金の出現が XRD により確認された。Courtney らは Sn 電極の電圧平たん部を再現するために 7 種類の Li-Sn 合金について，DFT 計算を用いて全エネルギーを計算した。それらの LiSn 合金に対して Aydinol らの計算手法を適用し，6 種類の二相領域間の平均 Li 挿入電圧を計算し，全体の電圧曲線を描いた。彼らの計算した電圧曲線は Sn 負極の充放電試験により得られた充電曲線と放電曲線の間に挟まれ，DFT 計算の有効性が示された。したがって，Li 挿入反応で現れる電極材料の構造を知ることができれば，平均 Li 挿入電圧の重ね合わせによって，容易に電圧曲線を得ることができる。ただし，Courtney らの DFT 計算は，LDA で各種 LiSn 合金の格子定数を完全に緩和して計算し，そこから得られる全エネルギーから電圧を求めたとき，うまく充放電曲線を再現することができなかった。それゆえ Fig. 2.1 は実験的な格子定数を用いた各種 LiSn 合金の全エネルギーから電圧曲線が描かれている。

第３章で述べるグラファイト電極の Li 挿入電圧の計算では，上述の $LiMO_2$ 電極や Sn 電極のようにギブス自由エネルギー変化が，内部エネルギー変化に等しいとする近似は適用できない。なぜならば，グラファイト電極の金属 Li に対する電位が 200 mV 以下と非常に小さいためである。そこでグラファイト電極の Li 挿入電圧を計算するためには，エントロピー変化も考慮する必要がある。しかしながら，グラファイト電極のエントロピーを完全に理論的に求めることは非常に困難であるため，実験値により Li 挿入電圧の予測を試みている。第４章で述べる Si 電極の Li 挿入電圧は，Si 電極の金属 Li に対する電位が高いため，エントロピー項を無視して計算している。

２．８　結晶表面上の原子核の状態計算

２．７節までは，原子の原子核が固定されているとき，すなわち，原子核が運動していないときの電子状態を DFT 計算により求める方法について述べた。結晶表面上に吸着している比較的軽い原子の運動では，吸着した原子の大きさが他の原子に比べて小さいため，量子効果が表れることが知られている。そのため，特に吸着原子が水素原子の場合には，H/Cu(111)[40], H/Cu(001)[41], H/Cu(100)[42,43]，H/Cu(110)[43]，H/Rh(111)[44]，H/Pd(111)[45]など水素原子の運動について，シュレディンガー方程式を解くことにより解明する研究が盛んにおこなわれた。グラファイト内部やグラファイト基底面あるいはグラフェン基底面上での Li の運動についても，H 原子と同様の量子効果が現れる可能性がある。そこで，結晶表面上の原子の原子核の運動を調べるために，原子の電子状態だけでなく，原子の原子核を量子力学的に取り扱い，その状態を求める方法について説明する。

全系のハミルトニアン H_{tot} は,

$$H_{tot} = T_{ion} + T_{elec} + V_{ion-ion} + V_{ion-elec} + V_{elec-elec} \tag{2.68}$$

である。ここで T_{ion} は原子核の運動エネルギー，T_{elec} は電子の運動エネルギー，$V_{ion\text{-}ion}$ は原子核同士の相互作用，$V_{ion\text{-}elec}$ は原子核－電子同士の相互作用，$V_{elec\text{-}elec}$ は電子－電子同士の相互作用でである。　したがって，全系のシュレディンガー方程式(Schrödinger equation)は,

$$H_{tot}\Psi(\{\mathbf{R}_l\},\{\mathbf{r}_i\}) = E_{tot}\Psi(\{\mathbf{R}_l\},\{\mathbf{r}_i\}) \tag{2.69}$$

で与えられる。ここで$\Psi(\{\mathbf{R}_i\},\{\mathbf{r}_i\})$は全系の波動関数である。$\{\mathbf{R}_i\}$は系のすべての原子核の座標を，$\{\mathbf{r}_i\}$は系のすべての電子の座標を含んだ関数という意味である。

いま原子核と電子の間の質量差が大きい場合は，電子系は原子核の運動に即座に追従できると考えられる。そこで，全系の波動関数を原子核の波動関数$\chi(\{\mathbf{R}_l\})$と電子の波動関数$\phi(\{\mathbf{r}_i\})$の積で表す断熱近似(adiabatic approximation)を(2.69)式に適用する。

$$\Psi(\{\mathbf{R}_l\},\{\mathbf{r}_i\}) = \chi(\{\mathbf{R}_l\})\phi(\{\mathbf{r}_i\}) \tag{2.70}$$

断熱近似で(2.69)式は(2.71)式のように変形される。

$$\frac{1}{\chi(\{\mathbf{R}_l\})}T_{ion}\chi(\{\mathbf{R}_l\}) + V_{ion-ion} + \frac{1}{\phi(\{\mathbf{r}_i\})}\left[T_{elec} + V_{ion-elec} + V_{elec-elec}\right]\phi(\{\mathbf{r}_i\}) = E_{tot} \tag{2.71}$$

(2.71)式の第 3 項は電子系のみの部分であり，そのエネルギーを $E_{elec}(\{\mathbf{R}_l\})$とおくと，全系のシュレディンガー方程式は，電子系のシュレディンガー方程式と原子核のシュレディンガー方程式に分割される。

$$\frac{1}{\phi(\{\mathbf{r}_i\})}\left[T_{elec} + V_{ion-elec} + V_{elec-elec}\right]\phi(\{\mathbf{r}_i\}) = E_{elec}(\{\mathbf{R}_l\}) \tag{2.72}$$

$$\frac{1}{\chi(\{\mathbf{R}_l\})}T_{ion}\chi(\{\mathbf{R}_l\}) + V_{ion-ion}(\{\mathbf{R}_l\}) + E_{elec}(\{\mathbf{R}_l\}) = E_{tot} \tag{2.73}$$

(2.72)式の電子系のシュレディンガー方程式を DFT などを用いて解くことにより，固定された原子核の座標のもとでの電子系のエネルギー$E_{elec}(\{\mathbf{R}_l\})$が計算される。したがって，原子核の座標を変化させて電子状態計算を繰り返すことにより, 原子核の座標の関数として $E_{elec}(\{\mathbf{R}_l\})$が得られる。$E_{elec}(\{\mathbf{R}_l\})$を(2.73)式の原子核のシュレディンガー方程式に代入することにより, 原子核の状態と電子系と原子核をともに含んだ全系のエネルギーを得ることができる。

いま固体表面上の原子の原子核の状態について考える。ここで固体表面を構成している原子核が静止していると仮定する。このとき(2.73)式は(2.74)式のように変形される。

$$-\frac{\hbar^2}{2M}\nabla_{\mathbf{R}}^2\chi(\mathbf{R}) + \left[V_{ion-ion}(\mathbf{R}) + E_{elec}(\mathbf{R})\right]\chi(\mathbf{R}) = E_{tot}\chi(\mathbf{R}) \tag{2.74}$$

ここで M，R はそれぞれ固体表面上の原子の原子核の質量と座標である。

固体表面が，欠陥やステップがなく，周期的な結晶構造を有している場合は固体表面上の原子核の感じるポテンシャルもまた周期的であり，固体表面上の原子核の波動関数は 2 次元のブロッホの定理(Bloch theorem)に従う。すなわち，固体表面を xy 平面にとると，$\chi_{\mathbf{k}}(\mathbf{R})$は(2.75)式のように表わされる。

$$\chi_{\mathbf{k}}(\mathbf{R}) = e^{i(k_x x + k_y y)}\Phi_{\mathbf{k}}(x, y, z) \tag{2.75}$$

$\Phi_{\mathbf{k}}(x, y, z)$は(2.76)式の条件を満たす固体表面 xy の周期関数である。k_x と k_y はそれぞれ考えている固体表面の 2 次元逆格子の波数ベクトルである。

$$\Phi_{\mathbf{k}}(x, y, z) = \Phi_{\mathbf{k}}(x + n_x L_x, y + n_y L_y, z) \tag{2.76}$$

ここで L_x と L_y は表面の 2 次元格子ベクトルの x 軸と y 軸成分である。n_x，n_y は整数である。

いま，(2.74)式のハミルトニアンを具体的に書くと，

$$H = -\frac{\hbar^2}{2M}\left[\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right] + U(x, y, z) \tag{2.77}$$

である。ここで $U(x, y, z)$は固体表面上の原子核の位置(x, y, z)の関数である原子核の相互作用 $V_{ion\text{-}ion}(\mathbf{R})$と電子系のエネルギー$E_{elec}(\mathbf{R})$の和である。

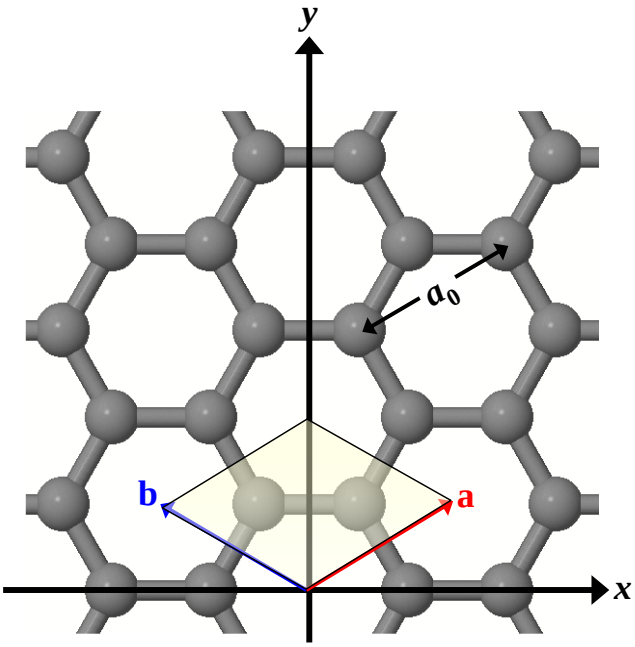


FIG. 2.2 グラフェン基底面上の基本並進ベクトル **a** と **b**
薄黄色の部分はグラフェン基底面上の単位胞を，a_0 は a 軸の格子定数を示す。

ここから第４章で述べるグラフェン基底面上での Li 原子の運動状態を調べるために，固体表面をグラフェン基底面とし，ブロッホ関数をガウス関数の重ね合わせで波動関数を表現し，固有エネルギーと波動関数を求める具体的な方法について述べる。

グラフェン基底面上の基本並進ベクトル **a**, **b** は，グラフェンの格子定数 a_0 を用いて，それぞれ(2.78)と(2.79)式のように表わされる。$\mathbf{e_x}$ と $\mathbf{e_y}$ は x 軸と y 軸の単位ベクトルである。Figure 2.2 は，基本並進ベクトル **a**，**b** とグラフェン基底面上の単位胞を示す。グラフェン基底面上の単位胞内に 2 個の C 原子が存在することがわかる。

$$\mathbf{a} = a_0\left(\frac{\sqrt{3}}{2}\mathbf{e_x} + \frac{1}{2}\mathbf{e_y}\right) \tag{2.78}$$

$$\mathbf{b} = a_0\left(-\frac{\sqrt{3}}{2}\mathbf{e_x} + \frac{1}{2}\mathbf{e_y}\right) \tag{2.79}$$

したがって，格子ベクトル **L** は，整数 l_x と l_y を用いて，

$$\mathbf{L} = a_0\left(\frac{\sqrt{3}}{2}l_x\mathbf{e_x} + \frac{1}{2}l_y\mathbf{e}_y\right) \tag{2.80}$$

で与えられる。(2.78)と(2.79)式よりグラフェンの逆格子ベクトル $\mathbf{k_a}$，$\mathbf{k_b}$ はそれぞれ(2.81)と(2.82)式のように表わされる。

$$\mathbf{k_a} = \frac{2\pi}{a_0}\left(\frac{1}{\sqrt{3}}\mathbf{e_x} + \mathbf{e}_y\right) \tag{2.81}$$

$$\mathbf{k_b} = \frac{2\pi}{a_0}\left(-\frac{1}{\sqrt{3}}\mathbf{e_x} + \mathbf{e}_y\right) \tag{2.82}$$

したがって，(2.75)式の波数ベクトル $\mathbf{k}$ は,

$$\mathbf{k} = \frac{m_a}{N_a}\mathbf{k_a} + \frac{m_b}{N_b}\mathbf{k_b} \tag{2.83}$$

で与えられる。ここで $m_a = 0, 1, 2, \ldots, N_a - 1$，$m_b = 0, 1, 2, \ldots, N_b - 1$ である。

それゆえ，(2.75)式の原子核の波動関数 $\chi_{\mathbf{k}}(x, y, z)$ は,

$$\chi_{\mathbf{k}}(x, y, z) = \exp\left[i\frac{2\pi}{a_0}\left(\frac{1}{\sqrt{3}}\left(\frac{m_a}{N_a} - \frac{m_b}{N_b}\right)x + \left(\frac{m_a}{N_a} + \frac{m_b}{N_b}\right)y\right)\right]\Phi_{\mathbf{k}}(x, y, z)$$

$$= \exp[i(k_x x + k_y y)]\Phi_{\mathbf{k}}(x, y, z) \tag{2.84}$$

となる。ここで

$$k_x = \frac{2\pi}{\sqrt{3}a_0}\left(\frac{m_a}{N_a} - \frac{m_b}{N_b}\right) \tag{2.85}$$

$$k_y = \frac{2\pi}{a_0}\left(\frac{m_a}{N_a} + \frac{m_b}{N_b}\right) \tag{2.86}$$

とおいた。

一方，ブロッホ関数 $\Phi_{\mathbf{k}}(x, y, z)$ は,

$$\Phi_{\mathbf{k}}(x, y, z) = \Phi_{\mathbf{k}}\left(x + n_x L_x, y + n_y L_y, z\right) \tag{2.87}$$

の周期境界条件を満たさねばならない。ここで 2 次元格子ベクトルの x 軸と y 軸成分は，それぞれ,

$$L_x = \sqrt{3}\,a_0 / 2 \tag{2.88}$$

$$L_y = a_0 / 2 \tag{2.89}$$

である。

いまブロッホ関数 $\Phi_{\mathbf{k}}(x, y, z)$ を(2.90)式のようにガウス関数の線形結合で近似する。

$$\Phi_{\mathbf{k}}(x, y, z) = \frac{\left(\sigma_x\sigma_y\sigma_z\right)^{1/4}}{\pi^{3/4}}$$

$$\times\sum_{n_x, n_y}\sum_{l} c_{\mathbf{k},l}\exp\left[-\frac{\sigma_x\left(x - x_l - n_x L_x\right)^2}{2} - \frac{\sigma_y\left(y - y_l - n_y L_y\right)^2}{2} - \frac{\sigma_z\left(z - z_l\right)^2}{2}\right] \tag{2.90}$$

(x_l, y_l, z_l) はグリッド点の座標であり，σ_x，σ_y，σ_z は x 軸，y 軸，z 軸のガウス関数の広がりを表す。係数 $c_{\mathbf{k},l}$ は展開されたブロッホ関数の係数であり，波動関数の大きさを与えるものである。

(2.84)式の波動関数 $\chi_{\mathbf{k}}(x, y, z)$ を使って，(2.77)式のハミルトニアンの 1 粒子の運動エネルギーお

よびポテンシャルエネルギーを計算する。

運動エネルギーは(2.84)式の波動関数$\chi_{\mathbf{k}}(x, y, z)$を使って，解析的に積分計算することが可能である。

波動関数$\chi_{\mathbf{k}}(x, y, z)$に$\nabla^2$を作用させると，

$$\nabla^2 \chi_{\mathbf{k}}(x,y,z) = \exp\left[ik_x x + ik_y y\right]\left[\left(\frac{\partial}{\partial x} + ik_x\right)^2 + \left(\frac{\partial}{\partial y} + ik_y\right)^2 + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right]\Phi_k(x,y,z) \tag{2.91}$$

である。(2.91)式の計算の中でx成分だけ取り出すと，

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx \exp\left[-\frac{\sigma_x\left(x - x_{l'} - n_x' L_x\right)^2}{2}\right]\left(\frac{\partial}{\partial x} + ik_x\right)^2 \exp\left[-\frac{\sigma_x\left(x - x_l - n_x L_x\right)^2}{2}\right]$$

$$= \exp\left(-\sigma_x A_x^2\right)\int_{-\infty}^{+\infty} dx\left[\left[\sigma_x\left(x + A_x\right) + ik_x\right]^2 - \sigma_x\right]\exp\left(-\sigma_x x^2\right)$$

$$= \frac{\pi^{1/2}}{\sigma_x^{1/2}}\left[\left(\sigma_x A_x + ik_x\right)^2 - \frac{\sigma_x}{2}\right]\exp\left(-\sigma_x A_x^2\right) \tag{2.92}$$

である。ここで，

$$A_x = (x_{l'} + n_x' L_x - x_l - n_x L_x) / 2 \tag{2.93}$$

とおいた。

(2.91)と(2.92)式を使って運動エネルギーを計算すると，

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx \int_{-\infty}^{+\infty} dy \int_{-\infty}^{+\infty} dz \chi_{\mathbf{k}}^*(x,y,z)\left[-\frac{\hbar^2}{2M}\nabla^2\right]\chi_{\mathbf{k}}(x,y,z)$$

$$= \sum_{n_x', n_y'}\sum_{n_x, n_y}\sum_{l', l} c_{\mathbf{k},l'}^* c_{\mathbf{k},l}\left[\left(\sigma_x A_x + ik_x\right)^2 - \frac{\sigma_x}{2} + \left(\sigma_y A_y + ik_y\right)^2 - \frac{\sigma_y}{2} + \sigma_z^2 A_z^2 - \frac{\sigma_z}{2}\right]$$

$$\times \exp\left(-\sigma_x A_x^2 - \sigma_y A_y^2 - \sigma_z A_z^2\right) \tag{2.94}$$

となる。ここで

$$A_y = (y_{l'} + n_y' L_y - y_l - n_y L_y) / 2 \tag{2.95}$$

$$A_z = (z_{l'} - z_l) / 2 \tag{2.96}$$

とおいた。

一方，ポテンシャルエネルギーは$U(x, y, z)$の具体的な関数形がわからないので，解析的に積分計算を実行することができない。したがって，形式的に

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx \int_{-\infty}^{+\infty} dy \int_{-\infty}^{+\infty} dz \chi_{\mathbf{k}}^*(x,y,z) U(x,y,z) \chi_{\mathbf{k}}(x,y,z)$$

$$= \frac{\left(\sigma_x \sigma_y \sigma_z\right)^{1/2}}{\pi^{3/2}}\sum_{n_x', n_y'}\sum_{n_x, n_y}\sum_{l', l} c_{\mathbf{k},l'}^* c_{\mathbf{k},l} \exp\left(-\sigma_x A_x^2 - \sigma_y A_y^2 - \sigma_z A_z^2\right)$$

$$\times \int_{-\infty}^{+\infty} dx \int_{-\infty}^{+\infty} dy \int_{-\infty}^{+\infty} dz U\left(x + B_x, y + B_y, z + B_z\right) \exp\left(-\sigma_x x^2 - \sigma_y y^2 - \sigma_z z^2\right) \tag{2.97}$$

となる。ここで

$$B_x = (x_{l'} + n_x' L_x + x_l + n_x L_x) / 2 \tag{2.98}$$

$$B_y = (y_{l'} + n_y' L_x + y_l + n_y L_y) / 2 \tag{2.99}$$

$$B_z = (z_{l'} + z_l) / 2 \tag{2.100}$$

とおいた。

また，波動関数$\chi_{\mathbf{k}}(x, y, z)$の積は,

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx \int_{-\infty}^{+\infty} dy \int_{-\infty}^{+\infty} dz \chi_{\mathbf{k}}^*(x, y, z) \chi_{\mathbf{k}}(x, y, z) = \sum_{n_x', n_y'} \sum_{n_x, n_y} \sum_{l', l} c_{\mathbf{k},l'}^* c_{\mathbf{k},l} \exp\left(-\sigma_x A_x^2 - \sigma_y A_y^2 - \sigma_z A_z^2\right)$$

$$= \sum_{l', l} c_{\mathbf{k},l'}^* c_{\mathbf{k},l} S_{l',l} = 1 \tag{2.101}$$

である。ここで$S_{l',l}$は,

$$S_{l',l} = \sum_{n_x', n_y'} \sum_{n_x, n_y} \exp\left(-\sigma_x A_x^2 - \sigma_y A_y^2 - \sigma_z A_z^2\right) \tag{2.102}$$

である。(2.101)式は原子核の波動関数の規格化条件である。

すなわち，(2.101)式の規格化条件のもとで，(2.94)式の運動エネルギーと(2.97)式のポテンシャルエネルギーの和が最小となる係数$c_{\mathbf{k},l}$をラグランジュの未定係数法により求めれば，波動関数と固有エネルギーが得られる。いま，ラグランジュの未定係数をEと書き,

$$F = \sum_{l', l} c_{\mathbf{k},l'}^* c_{\mathbf{k},l} H_{l',l} - E \sum_{l', l} c_{\mathbf{k},l'}^* c_{\mathbf{k},l} S_{l',l} \tag{2.103}$$

を最小にするEを求める。ここで$H_{l',l}$は,

$$H_{l',l} = \sum_{n_x', n_y'} \sum_{n_x, n_y} \exp\left[-\sigma_x A_x^2 - \sigma_y A_y^2 - \sigma_z A_z^2\right]$$

$$\times \left[\left(\sigma_x A_x + ik_x\right)^2 - \frac{\sigma_x}{2} + \left(\sigma_y A_y + ik_y\right)^2 - \frac{\sigma_y}{2} + \sigma_z^2 A_z^2 - \frac{\sigma_z}{2} + \right.$$

$$\left. \frac{\left(\sigma_x \sigma_y \sigma_z\right)^{1/2}}{\pi^{3/2}} \int_{-\infty}^{+\infty} dx \int_{-\infty}^{+\infty} dy \int_{-\infty}^{+\infty} dz U\left(x + B_x, y + B_y, z + B_z\right) \exp\left(-\sigma_x x^2 - \sigma_y y^2 - \sigma_z z^2\right) \right] \tag{2.104}$$

である。

Fを$c^*_{\mathbf{k},l'}$に関して偏微分すると,

$$\frac{\partial F}{\partial c_{\mathbf{k},l'}^*} = \sum_l c_{\mathbf{k},l} \left(H_{l',l} - ES_{l',l}\right) = 0 \tag{2.105}$$

が得られ，$c_{\mathbf{k},l}$についての$l' = 1, 2, \ldots, N$個の連立方程式が得られる。

係数 $c_{\mathbf{k},l} = 0$ 以外に(2.105)式の連立方程式が解を持つためには,

$$\begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} & \dots & H_{1N} - ES_{1N} \\ H_{12} - ES_{12} & H_{22} - ES_{22} & \dots & H_{2N} - ES_{2N} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ H_{N1} - ES_{N1} & H_{N2} - ES_{N2} & \dots & H_{NN} - ES_{NN} \end{vmatrix} = 0 \tag{2.106}$$

の条件を満たさねばならない。(2.106)式のラグランジュの未定係数 E に関する N 次方程式から E を求め，(2.105)式と(2.101)式の規格化条件から係数 $c_{\mathbf{k},l}$ が得られる。その結果，原子核の固有エネルギー E_{tot} は,

$$E_{tot} = \sum_{l} c^{*}_{\mathbf{k},l'} c_{\mathbf{k},l} H_{l',l} \tag{2.107}$$

により得られる。

(2.103)式と(2.107)式を見比べることにより，ラグランジュの未定係数 E が原子核の固有エネルギー E_{tot} と等しいことがわかる。

第３章　グラファイト電極の研究

３．１　緒言

グラファイトは sp^2 混成軌道を構成する C 原子により蜂の巣状のグラフェンシートが重なり合って構成されている[46,47]。グラフェン同士を結び付けているのは，長距離相互作用である vdW 相互作用である。したがって，Li は LIB の充放電過程に容易にグラファイトの層間に入り込むことにより, さまざまなリチウムーグラファイト層間化合物(Lithium-Graphite Intercalation Compounds: Li-GICs)を生成する[48]。

Li-GICs は 1955 年の発見以来，固体物理学の研究者によってその結晶構造が精力的に調べられてきた[49]。特に LiC_6 と LiC_{12} はそれぞれ大気圧下で 1 番目と 2 番目に Li リッチな Li-GICs であることが知られている。特に LiC_6 は実験的にも理論的にも，その結晶構造と電子状態がよく研究された。Li-GICs の格子定数は 1965 年に X 線回折(X-ray Diffraction: XRD)の実験を用いて初めて報告された[50]。その後，1975 年に Guerard と Herold は LiC_6 と LiC_{12} はともに 2 次元($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)$R30°$ 面内超格子構造を持ち, c 軸に沿った積層構造(stacking sequence)はそれぞれ $A\alpha A\alpha A\alpha$... と $A\alpha AA\alpha A$..., であることが示された[51]。ここで A とαはそれぞれグラフェン層と Li 層を示す。これらの積層構造は層間の C 原子同士と Li 原子同士が，c 軸方向から見ると完全に重なることを意味しており，グラファイトの積層構造とは異なる。LiC_6 と LiC_{12} は一般的にそれぞれステージ-1 とステージ-2 化合物とも呼ばれる。ステージの数は c 軸方向に沿って Li 層と最近接の Li 層に挟まれるグラフェン層の数を意味する。低温での LiC_6 の積層構造は電子回折(electron diffraction)と中性子回折(neutron diffraction)の実験により調べられた[52,53]。電子回折実験は 100 K < T < 220 K の温度範囲での LiC_6 の積層構造は，$A\alpha A\beta A\gamma$...と提案された[52]。この積層構造は，最近約11.5 Kの超伝導臨界温度を示すことが確認された CaC_6 の積層構造と同じである[54,55]。一方，中性子回折実験は 10 K < T < 300 K の温度範囲での LiC_6 の積層構造は，室温での積層構造である $A\alpha A\alpha A\alpha$...が維持されることを示した[53]。低温での LiC_6 の積層構造の安定性を確かめるために DFT 計算が実行され，$A\alpha A\alpha A\alpha$... が $A\alpha A\beta A\gamma$...よりエネルギー的に安定であると予測された[56]。XRD と中性子回折は室温でのステージ-2 化合物には異なる化学組成を持った 2 種類の化合物が存在することを示した[57]。XRD パターンの解析により，1 つは前述の LiC_{12} であり，もう 1 つは Li 層がランダムに配列した LiC_{18} であることを示唆した。LiC_{18} は液状の Li 層を有するためステージ-2L 化合物と呼ばれる。Woo らは中性子回折実験により 300 K での LiC_{18} の積層構造が $ALABLB$…であることを示した[58]。この積層構造は LiC_{12} とは異なり，局部的にグラファイトのような AB 積層構造に似ている。Woo らは LiC_{18} を室温から 10K に急冷した場合でもこの積層構造が維持されると主張した。LiC_{12} と LiC_{18} の 225 K < T < 300 K の温度範囲での結晶構造の変化は c 軸の抵抗率と XRD により調べられた[59]。この温度範囲では，LiC_{12} の XRD パターンは変化しなかったが，LiC_{18} の XRD パターンは 240 K で新たなステージ-3 化合物の出現を示唆した。このステージ-3 化合物の積層構造はグラファイトと LiC_6 の積層構造の類推から $A\alpha ABA\alpha AB$ ...であると提案された。低温での LiC_{18} の結晶構造についてはいまだに明らかになっていない。

上述の結晶学的研究は固定した比率のグラファイトと Li を用いて化学的に合成された Li-GICs を用いた研究であった。一方，電気化学的に合成した Li-GICs を用いてステージ数と層間距離(interlayer spacing)を調べた研究もある[60-65]。電気化学的な合成はより正確な結晶構造の追跡を可能にする。*in situ* XRD 実験により 323K で電気化学的な合成された LiC_6，LiC_{12}，LiC_{18} は化学的に

合成されたものと同じ結晶構造を持つことが示された[60,61]。Dahn らは 273 K < *T* < 343 K の温度範囲で Li-GICs の電気化学的な相図を作成した[63]。Dahn らの相図では，260 K でステージ-2*L* 相が消失し，新たにステージ-3 相が現れている。しかもステージ-2*L* 相は，固体物理学の分野で提案されている LiC_{18} ではなく，LiC_{24} である。Ohzuku らは充放電過程の Li-GICs の層間距離と開回路電圧(Open Circuit Voltage: OCV)の関係を調べた[64]。Ohzuku らは，得られた結果と過去の結晶構造からいくつかの Li 挿入脱離反応を示した。電気化学的なセルを使って合成された完全なステージ-3 化合物は，単離され XRD によって調べられた。その結果，化学組成は LiC_{30} に近く，ランダムな Li 層を持つ *ALABALAC*… 積層構造が大部分であった[65]。

分子動力学(Molecular Dynamics: MD)を用いて LiC_6，LiC_{12}，LiC_{18} のグラファイト格子の積層構造の安定構造を探索する研究もなされた[66]。MD 結果は LiC_6 について，*AαB*α…から *AαA*α…への積層構造の変化を，LiC_{12} について *AαBA*α*B*…から *AαAA*α*A*…への積層構造の変化を示した。さらに LiC_{18} についてはステージ-3 構造を初期構造とし，*AαBAB*α*AB*…のから *AαAB'AαAB"*… への積層構造の変化を示した。 ここで *B'* と *B"* は *B* からわずかにシフトした graphene layers グラフェン層である。MD の積層構造の予想から Li-GICs 中の *AαB* 積層は不安定であることが示唆される。この MD 研究では，Li の配列については考慮されていない。さらに LiC_{18} はステージ-3 構造を初期構造として仮定し，実験で示唆されているステージ-2 構造は検討されなかった。

Li-GICs の電子状態は理論と実験の両方で調べられた[67-76]。LiC_6 内の電子移動は炭素 13 核磁気共鳴スペクトル(^{13}C Nuclear Magnetic Resonance: ^{13}C NMR)[67]，角度分解光電子スペクトロスコピー(Angle-Resolved PhotoElectron Spectroscopy: ARPES)[68]，X 線光電子分光(X-ray Photoelectron Spectroscopy: XPS)[69,70]，電子エネルギー損失スペクトロメトリ(Electron Energy-Loss Spectrometry: EELS)[71]によって調べられた。^{13}C NMR から Li あたり約 0.74 個の電子移動が示された。ARPES と XPS はともに，金属 Li と LiF の Li 1*s* 結合エネルギー値の比較により，LiC_6 内の Li は本質的に陽イオンであると結論づけた。一方，EELS は LiC_6 と金属 Li の *K* edge の比較により LiC_6 内の Li の電子状態は金属的であると主張した。DFT 計算を用いた Li-GICs の電子状態の研究は，バンド構造(band structure)と状態密度(Density Of States: DOS)，電子密度分布(electron density distribution)の解析に偏っていた[72-75]。LiC_6 のバンド構造と電子密度分布の研究は最初，ノンセルフコンシステントなコーリンガー・コーン・ロストカー(Korringa-Kohn-Rostoker: KKR)法を用いて Holzwarth らによってなされた[72,73]。その後，Holzwarth らは LiC_6，LiC_{12}，LiC_{18} について自己無撞着な擬ポテンシャル法を用いてバンド構造と電子密度分布をさらに調べた[75]。これら一連の研究で，Li-GICs と Li-GICs と同じグラファイト格子を持つグラファイトとの電子密度差を使って，Li-GICs の電子密度の増減が論じられた。Holzwarth らの DFT 計算では，LiC_6 のモデル構造として実験で観測された *AαAαA*α…積層構造が使用されたが，LiC_{12} と LiC_{18} については， *AαAB*β*BCγC*… と *AαABC*β*CABγBC*…が仮想的な積層構造として選ばれた。Hartwigsen らは DFT 計算と Bader charge 解析を使って，LiC_6 内の電子移動を計算した。計算結果は Li あたり 0.515 個の電子移動を示した[76]。しかしながら，Hartwigsen らの用いた Bader charge 解析は計算を簡単化するため，*c* 軸に沿って平均化された電子密度により解析がなされた。したがって，より定量的な LiC_6 内の電子移動を論じるためには完全な 3 次元の Bader charge 解析を実行する必要がある。

ここまでは，Li-GICs 単体の物性と電子状態のこれまでの研究について述べたが，Li-GICs のインターカレーション反応，すなわち熱力学特性に関する数多くの研究もある。グラファイト電極の金属 Li に対する電位曲線を DFT 計算によって再現する試みが Song らによってなされた[77]。しかしながら，得られた電位曲線は実験で観測されている曲線からかなり離れていた。この不一致は，DFT 計算での Li-GICs の結晶構造としてステージ-2 LiC_{16}，ステージ-1 LiC_8，ステージ-1 LiC_4 のような仮想的な構造を用いていることがあげられる。さらに Song らはギブス自由エネルギー変

化，ΔG を内部エネルギー変化ΔE で近似することにより電位を計算した。LIBs の多くの電極の電位計算では，体積変化項 $P\Delta V$ とエントロピー項 $T\Delta S$ はΔE に比べて十分小さいため，上記の近似は妥当である。グラファイトの Li 挿入脱離反応は一般的に金属 Li に対して 200mV 以下の低電位で起きる[60,62,64]。すなわち，グラファイトの Li 挿入脱離反応のΔG の大きさは 200meV 以下であり, $T\Delta S$ は室温で数十 meV 程度あるので, グラファイト電極の電位計算で $T\Delta S$ は無視できない。したがって，グラファイト電極の電位計算では，ΔS を考慮した電位計算が必要である。

熱力学特性は，Nernst の式により電位と密接に関係している。グラファイトの Li 挿入脱離反応のΔG を電位曲線から見積った研究がある。Yazami らは，固体電解質を用いた Li/HOPG セルを組み立て, その OCV 曲線から LiC_6 生成反応のΔG を求めた[78]。得られた結果は 390 meV Li-atom^{-1} であった。Yoshimoto らは気相法により合成した Li-GICs を使ってセルを組み立て，その平衡電位を求めて，LiC_6 生成反応のΔG を求めた[79]。その結果は 918 meV Li-atom^{-1} であった。Ohzuku らは前述のように有機電解液中で Li/天然グラファイトセルを組み立て，そのセルの OCV を測定し，LiC_6 生成反応のΔG を見積もった[64]。その結果，313 K の温度で 156 meV Li-atom^{-1} の LiC_6 生成反応のΔG が得られた。これらの LiC_6 生成反応のΔG の不一致は実験条件の違いによるものであると考えられる。ただし，Yazami らと Yoshimoto らは，実験で観測されていない LiC_{36} を仮想して，ΔG を計算している。それゆえ，彼らの値は信憑性に欠けると考える。Avdeev らは 455 K での直接的なカロリーメトリック法により，液相法により合成した LiC_6 と LiC_{12} の Li 挿入脱離反応のエンタルピーΔH を求めた[80]。LiC_6 と LiC_{12} に対するΔH はそれぞれ，144 meV Li-atom^{-1} と 257 meV Li-atom^{-1} であった。仮に LiC_6 生成反応のΔS の値が十数 meV Li-atom^{-1} と仮定すると，Avdeev らのΔH の値は, Ohzuku らのΔG の値とよく一致する。Reynier らは, Li/熱分解グラファイトセルの OCV の温度勾配を測定することにより，Li 濃度に対するΔS とΔH を示した[81]。ΔH は Li 濃度に対してすべて負の値であった。一方，ΔS は Li 濃度が高い領域では負であったが，Li 濃度の低い領域では正であった。これは，Li 濃度が低い領域では Li-GICs の Li 相がランダムになっていることと一致している。Kganyago らは LiC_6 の生成反応のΔH を DFT 計算により見積もった[82]。その計算結果は 145 meV Li-atom^{-1} であり, Avdeev らの実験結果である 144 meV Li-atom^{-1} と驚くほど一致した。

本章では，LIB の標準的な負極材料であるグラファイト電極の電圧を DFT 計算により予測することを目的とする。しかしながら，グラファイト電極への Li 挿入脱離時に生成する Li-GICs の基本的な積層構造や電子状態についても，実験的に不明な部分が多いため，現在の DFT 計算の枠内で，それらの解明を試みる。現在の DFT 計算の信頼性を確認するため，Li-GICs の幾何学的パラメータや弾性的性質について実験結果と比較し，その有効性を評価する。その上で，グラファイトへの Li 挿入反応のエンタルピー，さらに Li 挿入電圧について調べる。

本章のアウトラインは以下のとおりである。３．２節では，計算方法について述べる。３．３節では，グラファイトの DFT 計算結果を示し，その問題点などを明らかにする。３．４節では，Li-GICs の結晶構造の安定性と電子状態について議論し，得られた計算結果は実験データと比較する。３．４節では，3 次元の Bader charge 解析と DOS を用いて Li-GICs 内での電子移動を解析する。さらに Li-GICs 内での電子移動と Li-GICs の積層構造の関係についても議論する。

３．２　計算方法

グラファイト，Li-GICs と金属 Li の電子状態の計算は，VASP を使って，PAW 法により計算した[21,29]。ポテンシャルは Bader charge 解析により Li の原子電荷を計算するため，Li 原子については$1s^2 2s^1$ の価電子を, C 原子については$2s^2 2p^2$ の価電子を考慮した PAW ポテンシャルを用いた。交換・相関関数は LDA と GGA の両近似を用いた。LDA については Ceperley と Alder の関数で Perdew と Zunger によって量子モンテカルロ計算を使ってパラメータ化した汎関数[17,18]を, GGA

については Perdew, Burke, Ernzerhof の汎関数[19]を用いた。すべての全エネルギー計算はカットオフエネルギーと k 点メッシュに関して収束性を注意深く確認した。グラファイトと Li-GICs のカットオフエネルギーは 900eV までテストした結果， 800eV を採用した。金属リチウムについても同様のテストを実施し，500eV のカットオフエネルギーを採用した。k 点のサンプリングは Monkhorst-Pack の方法[33]により実行した。全エネルギーは 1 meV formula unit^{-1}，原子に働く力は 0.01 eVÅ^{-1} 以下まで収束させた。過剰な電子を持った系の計算は neutralizing background charges を仮定して実行された。すべての計算はスピンも考慮して実行された。

グラファイトと Li-GICs の結晶構造の緩和計算は,グラフェン面内の格子定数 a とグラフェン層間の格子定数 c を変化させ，スーパーセル内のすべての原子を緩和させることにより実行した。この計算により得られるポテンシャルエネルギー曲面の最小値は平衡格子定数 a_0 と c_0 を与える。さらにこれらの格子定数に関する全エネルギーの 2 階偏微分は, 弾性スティッフネス定数 $C_{11}+C_{12}$, C_{33}, C_{13} を与える。体積弾性率 B_0， a 軸と c 軸の弾性率 B_a, B_c は弾性スティッフネス定数との関係式を用いることによって得られる。したがって，ポテンシャルエネルギー曲面(Potential Energy Surface: PES)は，格子定数 a と c の 4 次の多項式により近似し，多変数回帰分析を用いてフィッティングした。金属 Li の平衡格子定数 a_0 と体積弾性率 B_0 は，グラファイトと同様の手順により計算された。

いまグラファイトの Li 挿入反応が(3.1)式で表わされるとする。

$$\mathrm{Li}_x\mathrm{C}_6 + (y-x)\ \mathrm{Li} \rightarrow \mathrm{Li}_y\mathrm{C}_6 \tag{3.1}$$

ここで $0 \le x, y \le 1$ である。x=0 はグラファイトである。このとき，内部エネルギー変化 ΔE [$\mathrm{Li}_x\mathrm{C}_6 \rightarrow \mathrm{Li}_y\mathrm{C}_6$]は，金属 Li，$\mathrm{Li}_x\mathrm{C}_6$，$\mathrm{Li}_y\mathrm{C}_6$ の全エネルギーを E_r[Li]，E_r[$\mathrm{Li}_x\mathrm{C}_6$]，$E_r$[$\mathrm{Li}_y\mathrm{C}_6$]と書くと，

$$\Delta E\,[\mathrm{Li}_x\mathrm{C}_6 \rightarrow \mathrm{Li}_y\mathrm{C}_6] = E\,[\mathrm{Li}_y\mathrm{C}_6] - E_r\,[\mathrm{Li}_x\mathrm{C}_6] - (y-x)\,E_r\,[\mathrm{Li}] \tag{3.2}$$

によって得られる。Li 挿入エンタルピー ΔH_r は，内部エネルギー変化 ΔE が数十～数百 meV $\mathrm{Li}_x\mathrm{C}_6^{-1}$ であるのに対して, 体積変化項 $P\Delta V_r$ [$\mathrm{Li}_x\mathrm{C}_6 \rightarrow \mathrm{Li}_y\mathrm{C}_6$]が 10^{-2} meV formula unit^{-1} のオーダーであるので, ΔE_r [$\mathrm{Li}_x\mathrm{C}_6 \rightarrow \mathrm{Li}_y\mathrm{C}_6$]で近似できる。すなわち，DFT 計算により得られる ΔE_r [$\mathrm{Li}_x\mathrm{C}_6 \rightarrow \mathrm{Li}_y\mathrm{C}_6$]が，直接 ΔH_r [$\mathrm{Li}_x\mathrm{C}_6 \rightarrow \mathrm{Li}_y\mathrm{C}_6$]となる。(3.1)式の Li 挿入反応に対する電位 $\bar{V}$ は Nernst の式を用いて，

$$\begin{aligned}\bar{V} &= -\frac{\Delta G_r[\mathrm{LiC}_x \rightarrow \mathrm{LiC}_y]}{nF} \\ &= -\frac{\Delta H_r[\mathrm{LiC}_x \rightarrow \mathrm{LiC}_y] - T\Delta S_r[\mathrm{LiC}_x \rightarrow \mathrm{LiC}_y]}{nF}\end{aligned} \tag{3.3}$$

により計算される。ここで前述のように $\bar{V}$ の計算で，エントロピー項 $T\Delta S_r$[$\mathrm{Li}_x\mathrm{C}_6 \rightarrow \mathrm{Li}_y\mathrm{C}_6$]は室温で数十 meV であるので，無視することができない。しかしながら，現状では配置のエントロピー，振動のエントロピー，電子系のエントロピーなどを完全に理論的に計算することは困難であることから，本研究では ΔS_r[$\mathrm{Li}_x\mathrm{C}_6 \rightarrow \mathrm{Li}_y\mathrm{C}_6$]の実験値を用いて $\bar{V}$ の再現を試みる。

Reynier らは(3.4)式から開回路電位の温度勾配を測定することにより，$\mathrm{Li}_x\mathrm{C}_6$ 中の x に対するエントロピーを測定し，得られたエントロピーから(3.5)式を使って，エンタルピーを計算した[81]。

$$\Delta S(x) = F\left.\frac{\partial V}{\partial T}\right|_x \tag{3.4}$$

$$\Delta H(x) = -FV + T\Delta S(x) \tag{3.5}$$

Figure 3.1 は Reynier らによって与えられた 296K でのエントロピー $\Delta S(x)$ とエンタルピー $\Delta H(x)$ を示す[81]。ここで $\Delta H(x)$ は，部分的に Li 挿入された $\mathrm{Li}_{x-\Delta x}\mathrm{C}_6$ に微小量 Δx の Li が挿入されるときのエンタルピー変化であり，(3.6)式で表わされる。

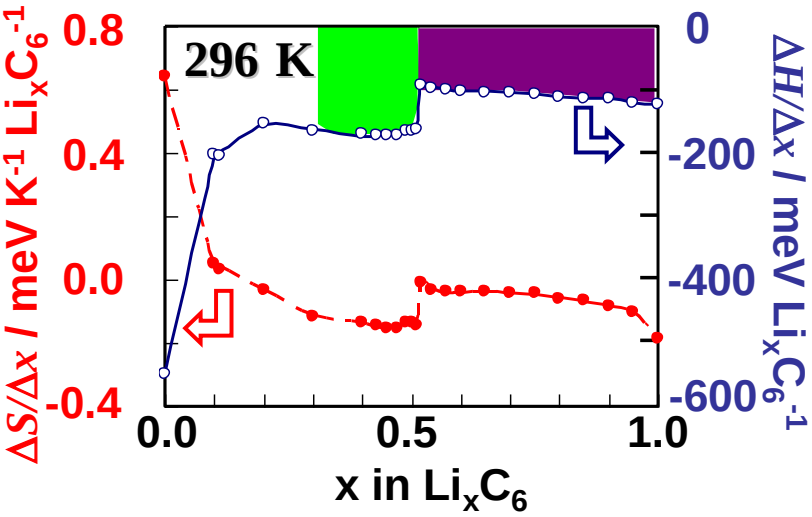


FIG. 3.1 開回路電圧の温度変化測定によるグラファイトへの Li 挿入エントロピー (in meV K^{-1} $Li_xC_6^{-1}$)と Li 挿入エンタルピー(in meV $Li_xC_6^{-1}$)[81]

$$\Delta H(x) = H_r\,[Li_xC_6] - H_r\,[Li_{x-\Delta x}C_6] - \Delta x\, H_r\,[Li] \tag{3.6}$$

なお，$\Delta S(x)$は$\Delta H(x)$と同様であるため以下の説明では省略する。$\Delta H(x)$の曲線は，DFT 計算により予測される$\Delta H_r[Li_xC_6 \rightarrow Li_yC_6]$の比較と$\bar{V}$ の再現のために役立つ。

いま，(3.1)式の Li 挿入反応に対するエンタルピーΔH_rは，$\Delta H(x)/\Delta x$ を x に関して積分することにより計算できる。

$$\Delta H_r\,[Li_xC_6 \rightarrow Li_yC_6] = H_r\,[Li_yC_6] - H_r\,[Li_xC_6] - (y-x)\,H_r\,[Li]$$

$$= \int_x^y \left(\frac{\Delta H(x')}{\Delta x'} \right) dx' \tag{3.7}$$

Li 原子あたりの Li 挿入反応エンタルピーは，$\Delta H_r[Li_xC_6 \rightarrow Li_yC_6]$を少し変形して，

$$\frac{1}{(y-x)} \int_x^y \left(\frac{\Delta H(x')}{\Delta x'} \right) dx' \tag{3.8}$$

により計算される。Li 原子あたりの Li 挿入反応エントロピーも同様に，

$$\frac{1}{(y-x)} \int_x^y \left(\frac{\Delta S(x')}{\Delta x'} \right) dx' \tag{3.9}$$

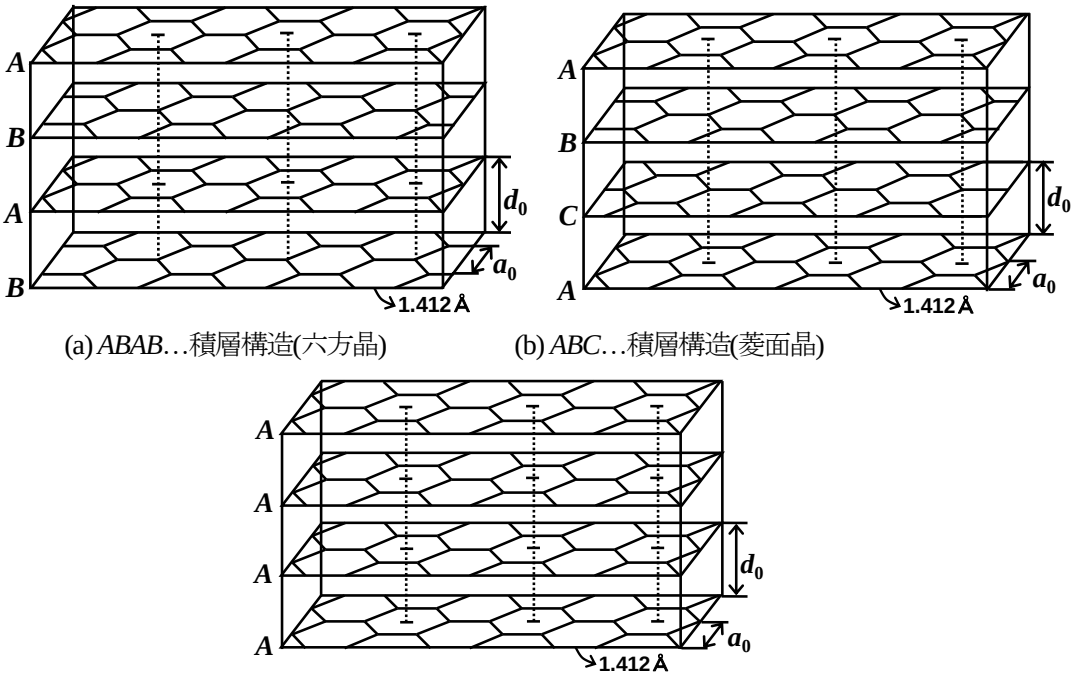
により計算される。

例えば，(3.10)式の Li 挿入反応では，Fig. 3.1 の紫色の部分の面積を計算することによって，(3.11)式より Li 挿入反応エンタルピーが得られる。

$$LiC_{12} + Li \rightarrow 2LiC_6 \tag{3.10}$$

$$\Delta H[\mathbf{LiC}_{12} \rightarrow 2\mathbf{LiC}_6] = 2\int_{1/2}^{1} \left(\frac{\Delta H(x')}{\Delta x'} \right) dx' \tag{3.11}$$

(3.12)式の Li 挿入反応では，Fig. 3.1 の緑色の部分の面積を計算することによって，(3.13)式より



(a) *ABAB*…積層構造(六方晶)　　(b) *ABC*…積層構造(菱面晶)

(c) *AAAA*…積層構造(単純六方晶)

FIG. 3.2 グラファイトの積層構造

Li 挿入反応エンタルピーが得られる。

$$2LiC_{18} + Li \rightarrow 3LiC_{12} \tag{3.12}$$

$$\Delta H[2\mathbf{LiC}_{18} \rightarrow 3\mathbf{LiC}_{12}] = 6\int_{1/3}^{1/2}\left(\frac{\Delta H(x')}{\Delta x'}\right)dx' \tag{3.13}$$

(3.11)式と(3.13)式から得られる Li 挿入反応エンタルピーは，DFT 計算によって得られる Li 挿入反応エンタルピーと直接比較することができる。

３．３　グラファイトの物性値

ここでは，六方晶(*AB* 積層構造)，菱面晶(*ABC* 積層構造)，単純六方晶(*AA* 積層構造)のエネルギーの安定性とそれらの物性値について議論する。Fig. 3.2 は 3 種類のグラファイトの積層構造を示す。DFT 計算によって得られた C-C 結合距離は Fig. 3.2 中に示されている。Table 3.1 は *AB* 積層構造，*ABC* 積層構造，*AA* 積層構造を持つグラファイトの凝集エネルギーE_c，層間結合エネルギーE_{ib}，面内格子定数 a_0，層間距離(interlayer spacing) d_0，体積弾性率 B_0 を示す。比較のため他の DFT 計算結果と実験結果も与えられている。E_c と E_{ib} に対する PAW-LDA の計算結果は，*AB* 積層構造と *ABC* 積層構造が *AA* 積層構造より安定である結果を与える。さらに *AB* 積層構造は *ABC* 積層構造よりわずかに安定である。*AB* 積層構造と *ABC* 積層構造間のエネルギー差は 1 meV C-atom^{-1} であり，*AB* 積層構造と *AA* 積層構造間では 1 0 meV C-atom^{-1} である。天然グラファイトでは，約 80%が *AB* 積層構造であり，14%が *ABC* 積層構造，残りがランダムな構造になっていることが知られている[47]。DFT 計算による結果は，自然界での *AB* 積層構造と *ABC* 積層構造の割合や *AA* 積層構造が存在しないという事実をエネルギー差は反映しているようである。*AB* 積層構造と *AA* 積層構造間のエネルギー差は他の FLAPW 法[83,84], NCPP 法[85,86], USPP 法[87]の DFT 計算と比較することが

Table 3.1 *AB* 積層構造，*ABC* 積層構造，*AA* 積層構造を持つグラファイトの凝集エネルギーE_c (in eV C-atom^{-1})，層間結合エネルギーE_{ib} (in meV C-atom^{-1})，面内格子定数 a_0 (in Å)，層間距離 d_0(in Å)，体積弾性率 B_0 (GPa)の計算結果
比較のため過去の DFT 計算の結果と実験結果も示されている。

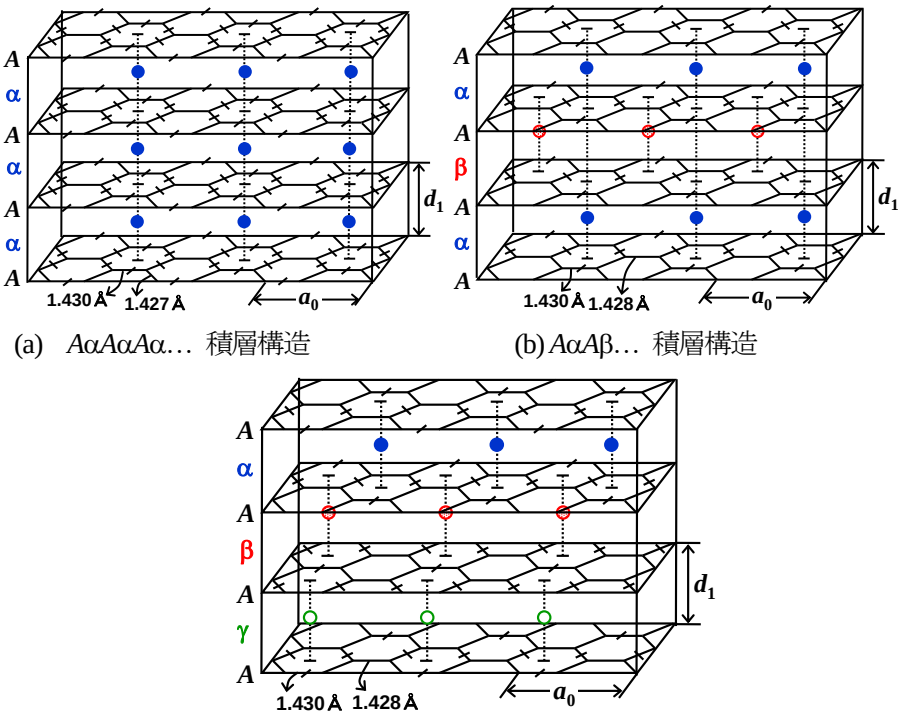
	Stacking	E_c	E_{ib}	a_0	d_0	B_0	Fig.3.1
PAW-LDA [This work]	*ABAB*…	8.949	24	2.446	3.324	28.2	(A)
	ABCABC…	8.948	23	2.446	3.332	28.1	(B)
	AAAA…	8.939	14	2.446	3.618	19.4	(C)
FLAPW-LDA [83,84]	*ABAB*…	8.8294	139.4	2.459	3.414	50	(A)
	AAAA…	8.8022	112.2				(C)
NCPP-LDA [85,86]	*ABAB*…		20	2.46	3.35		(A)
	ABCABC…		19.9	2.46	3.34		(B)
	AAAA…		10.3	2.46	3.66		(C)
USPP-LDA [87]	*ABAB*…	9.027		2.440	3.340	28.6	(A)
	ABCABC…	9.026		2.440	3.309	28.9	(B)
PAW-GGA [This work]	*ABAB*…	7.939	1	2.467	4.393	1.6	(A)
	ABCABC…	7.939	1	2.467	4.405	1.3	(B)
	AAAA…	7.939	1	2.467	4.555	1.6	(C)
USPP-vdW-DF [95]	*ABAB*…		50	2.476	3.59	27	(A)
Expt		7.374 [96]	42.6[97], 38.9[98], 35^{+15}_{-10}[99], 52±5 [100]	2.4589 [101]	3.3367 [101]	39.7[102]	

できる。PAW-LDA によって得られた *AB* 積層構造と *AA* 積層構造間のエネルギー差は，NCPP-LDA の 9.7 meV C-atom^{-1} と近いが，FLAPW-LDA の 27.2 meV C-atom^{-1} よりずっと小さい。これらの不一致はエネルギーの収束条件の違いによるものであると考える。*AB* 積層構造の E_c で，PAW-LDA と実験値の差は 1.6 eV C-atom^{-1} ある。他の LDA の計算結果も PAW-LDA と同様に E_c の過大評価を与えている。LDA は一般的に化学結合の距離を小さく見積もり，結果として過大な凝集エネルギーを与えることが知られている。グラファイトの場合も同様の傾向が見られる。*AB* 積層構造と *ABC* 積層構造の E_{ib} に対する PAW-LDA の結果は実験値に比べてずっと小さい。さらにこれらの構造の B_0 もまた実験値に比べてかなり過少に評価する。このことは長距離 vdW 相互作用の欠落であるといくつかの研究グループによって述べられている[88-92]。E_{ib} の過少評価は NCPP でも見られる。すべての LDA 計算の結果は，実験値に近い a_0 を予測した。LDA は a_0 のよい一致に加えて，vdW 相互作用に直接影響を受ける物性値である d_0 も実験値とかなりよい一致を与えるのは驚きである。PAW-LDA の計算結果は，*AB* 積層構造と *ABC* 積層構造の d_0 が *AA* 積層構造のそれより小さい値を与える。d_0 に対するこの傾向は NCPP-LDA でも見られる。PAW-LDA による B_0 は，USPP-LDA によって得られた値とほとんど同じである。これらの B_0 は vdW 相互作用の欠落を示唆するように実験値である 39.7 GPa を幾分下回る。FLAPW-LDA による B_0 の過大評価は，上述の

ように計算精度によるものと考える。PAW-LDA のグラファイトの物性値の結果と比較するために PAW-GGA による計算も実行した。PAW-GGA は Table 3.1 に示されるように，E_c は PAW-LDA より実験値に近い。また PAW-GGA から予測された a_0 は PAW-LDA より実験値に近い。しかしながら, PAW-GGA は E_c と a_0 以外の物性値の予測に失敗した。実験値と比較して, 極端に小さい E_{ib} と B_0, また極端に長い d_0 は明らかに vdW 相互作用の欠落と考えられる。LDA と GGA は均一な電子分布を持つ系に対して正確な物性値を予測するが，電子密度がほとんどないような系，すなわち vdW 相互作用がはたらくような系は両近似でうまく記述することができない。最近，Dion らは完全に理論的なファン・デル・ワールス密度汎関数(van der Waals density functional: vdW-DF)法を開発した[93]。GGA の計算結果と比較して，vdW-DF 法が予測する物性値はかなり改善される[94]。特にグラファイトの層間結合に関与する物性値はかなり改善された[95]。しかしながら，定量的にはいまだ LDA より劣っている。さらに vdW-DF 法は LDA や GGA と比較して多くの計算コストを必要とする。LDA では，凝集エネルギーの定量性は得られないものの定性的なグラファイトの積層構造の比較が可能である。したがって，Li-GICs の安定構造を調べるために LDA が最も有効であると考えられる。本研究では LDA を用いて Li-GICs の安定性を議論する。

３．４　Li-GICs の安定性

まず，LiC_6 の安定性について議論する。低温での電子回折は，LiC_6 の積層構造として *A*α*A*β*A*γ…を示唆した。一方，中性子回折パターンは室温で観測される *A*α*A*α*A*α…積層構造が低温でも維持されると主張した。そこで, LiC_6 の安定構造を DFT 計算により確かめるために *A*α*A*α*A*α…, *A*α*A*β…, *A*α*A*β*A*γ…の 3 種類の Li 配列構造について調査した。Figure 3.3 は LiC_6 の *A*α*A*α*A*α…, *A*α*A*β…, *A*α*A*β*A*γ…積層構造の結晶構造図を示す。青丸，赤丸，緑丸はそれぞれ Li 原子を表す。C-C 結合距離の計算結果は，Fig. 3.3 中に示されている。長いほうの C-C は，C 原子と C 原子を結ぶ直線に垂直に小さな直線を書き込まれている。a_0 と d_1 は面内の格子定数とグラフェン-Li-グラフェン層間距離を示す。Table 3.2 は LiC_6 の E_c, a_0, d_1 の計算結果を示す。それぞれの積層構造に対する E_c の比較から，最も安定な Li 配列は *A*α*A*α*A*α…であることがわかった。この安定性は六角形 C 原子の歪曲により説明される。Figure 3.3 よりすべての C-C 結合距離はグラファイトのそれより長く，各々の Li 配列について 2 種類の C-C 結合距離が得られる。長いほうの C-C 結合距離は 3 種類の Li 配列ですべて同じであるが，短いほうの C-C 結合距離は，*A*α*A*α*A*α…積層構造が他のものより短い。Figure 3.4 は LiC_6 の *A*α*A*α*A*α…積層構造と他の 2 つの積層構造のグラフェン面内の構造図である。ここで C-C 結合の歪みは，わかりやすいように大げさに描かれている。青丸と赤丸はそれぞれ Li 原子を表す。Figure 3.4 (a)は *A*α*A*α*A*α…積層構造で，青丸は C 原子の六角形の中心の上下に位置する。Figure 3.4 (b)は *A*α*A*β…積層構造で，青丸と赤丸はそれぞれ C 原子の六角形の中心の上下に位置する。Figure 3.4 (c)は *A*α*A*β*A*γ…積層構造で，青丸と赤丸は C 原子の六角形の中心の上下に位置し，緑丸はもう 1 層上のグラフェン面内の上に位置する Li である。*A*α*A*β*A*γ…積層構造では，Li が *c* 軸に沿ってらせん階段のように積層している。*A*α*A*α*A*α…積層構造では，*c* 軸に沿って Li 原子の隣の C 原子の六角形は正六角形を形成し，その他の Li 配列では歪んだ六角形を形成する。次に PAW-LDA の計算結果と他の DFT の計算結果および実験結果と比較する。Kohanoff らは NCPP-LDA の枠内で *A*α*A*α*A*α…と *A*α*A*β*A*γ…積層構造の安定性を調べた[56]。NCPP は *A*α*A*α*A*α…積層構造が安定であることを予測した。これら 2 つの Li 配列のエネルギー差が 14 meV LiC_6^{-1} であった。このエネルギー差は PAW-LDA で得られた 24 meV LiC_6^{-1} よりずっと小さい。このエネルギー差の不一致は Kohanoff らが実験値で固定した格子定数を用いたためであると考えられる。我々の PAW-LDA で予測された a_0 と d_1 の値は Filhol らの PAW-LDA による結果とよく一致している[103]。Kganyagon らの NCPP-LDA による d_1 の計算結果は PAW-LDA に比べて実験値に



(a) *A*α*A*α*A*α… 積層構造　　(b) *A*α*A*β… 積層構造

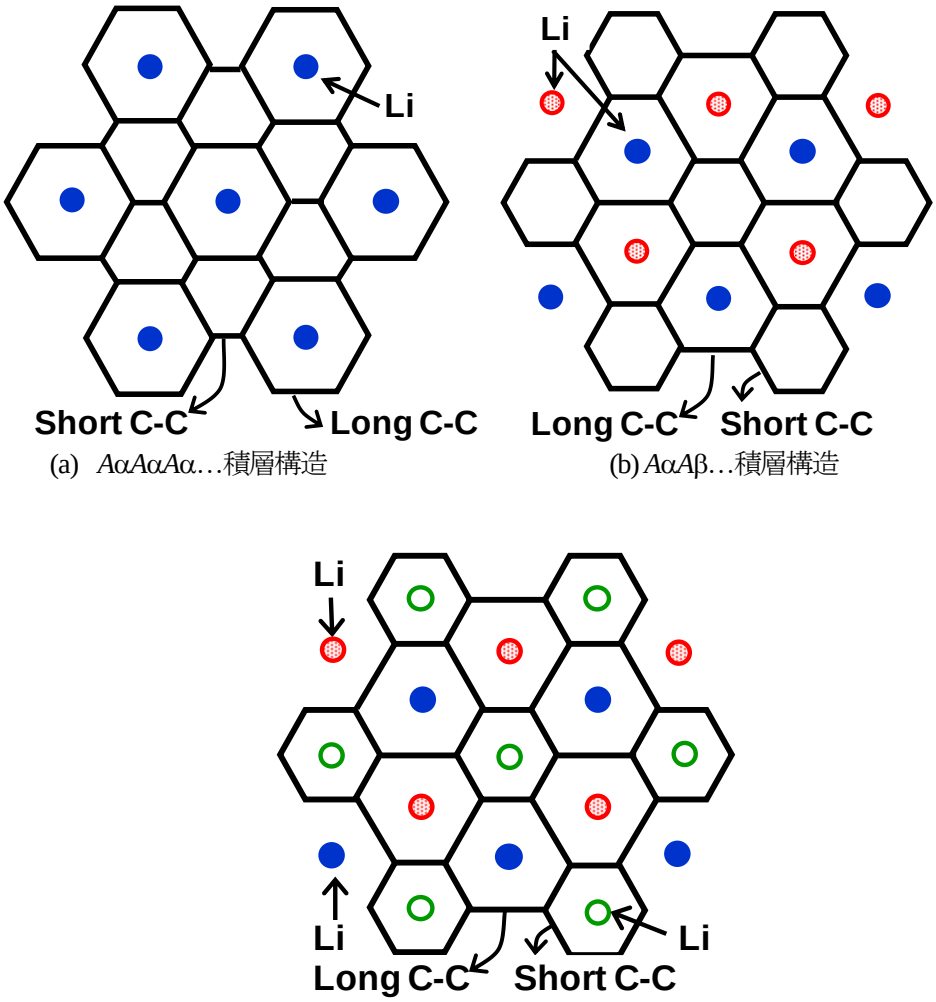
(c) *A*α*A*β*A*γ… 積層構造

FIG. 3.3 LiC_6 の 3 種類の Li 配列 青球，赤球，緑球はそれぞれ Li を表す。

Table 3.2 LiC_6 の凝集エネルギーE_c (in eV LiC_6^{-1})，面内格子定数 a_0 (in Å), Li 層を含んだグラフェン-グラフェン層間距離 d_1 (in Å)の計算結果と他の計算および実験値の比較 E_1 は Kohanoff らの *A*α*A*α*A*α…積層構造の凝集エネルギーを示す。

	Stacking	E_c	a_0	d_1	k points	Fig. 3.3
PAW-LDA [This work]	*A*α*A*α*A*α…	55.941	4.287	3.545	185	(a)
	*A*α*A*β…	55.918	4.287	3.552	120	(b)
	*A*α*A*β*A*γ…	55.917	4.286	3.553	111	(c)
NCPP-LDA[56]	*A*α*A*α*A*α…	E_1	4.304	3.705		(a)
	*A*α*A*β*A*γ…	E_1 −0.014	4.304	3.705		(c)
NCPP-LDA[104,105]	*A*α*A*α*A*α…		4.300	3.700		(a)
PAW-LDA[103]	*A*α*A*α*A*α…		4.29	3.53		(a)
Expt	*A*α*A*α*A*α…		4.305 [51,61]	3.706 [51,61]		(a)

かなり近い[104,105]。しかしながら，この一致は小さいカットオフエネルギーと k 点による偶然の一致であると考える。Filhol らは PAW-LDA によって *A*α*A*α*A*α…積層構造が *A*Li*B*Li…積層構造に比べて 350 meV LiC_6^{-1} 安定であることを示した[103]。このグラフェンの積層構造の安定性の結果を確認するため，*A*α*B*β… と *A*α*B*β*C*γ…積層構造の DFT 計算を実行した。結果として，両方の積層構造は構造緩和の後，*A*α*A*α*A*α…積層構造に変化した。さらに比較のために，原子に働く力の収束条件を外した構造緩和も実行した。その結果, *A*α*B*β… と *A*α*B*β*C*γ…積層構造が維持され,



(a) *AαAαAα*…積層構造　(b) *AαAβ*…積層構造

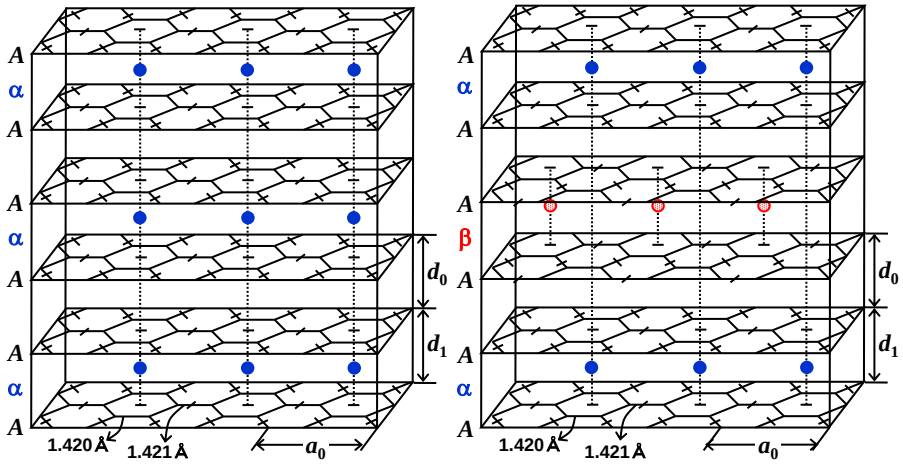
(c) *AαAβAγ*…積層構造

FIG. 3.4 LiC_6 のグラフェン面内構造

AαAαAα…積層構造中の青丸はグラフェン平面の上下に位置する Li である。*AαAβ*…積層構造と *AαAβAγ*…積層構造の青丸はグラフェン平面の上に位置する Li であり，赤丸はグラフェン面内の下に位置する Li である。緑丸はもう 1 層上のグラフェン面内の上に位置する Li である。

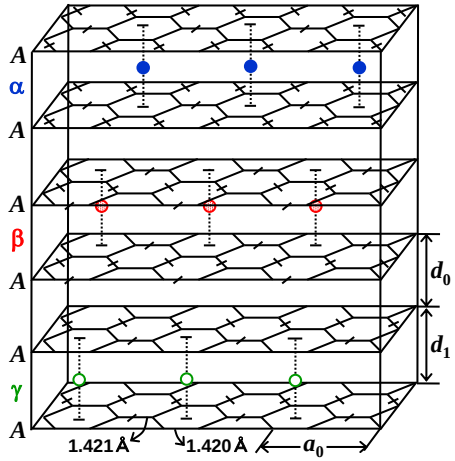
両方の積層構造と *AαAαAα*…積層構造のエネルギー差はおおよそ 215 meV LiC_6^{-1} であった。これらの検証結果から，いったん Li 原子がグラファイトの層間に挿入されると，*AA* 積層構造への変化が起き，結果として *c* 軸に沿って 2 枚の重なった C 原子の六角形の中心に Li 原子が位置することになる。Filhol らが *ALiBLi*…積層構造は準安定状態であると主張しているが，それは不安定であると考えられる。したがって，以降の Li-GICs の安定性の議論では *ALiBLi* の積層構造はその候補から外す。

次に LiC_{12} の安定性について議論する。Figure 3.5 は *AαAAαA*…，*AαAAβA*…，*AαAAβAAγA*…，*AαABβBAαABβB*…, *AαABβBCγC*… 積層構造の結晶構造を示す。Figure 3.5 の記号の意味は Fig. 3.3 と同じ意味である。グラフェン-グラフェン積層構造が *AA* 積層である 3 種類の *AαAAαA*…，*AαAAβA*…，*AαAAβAAγA*…が LiC_6 の類推から調査された。さらにグラファイトの安定構造が

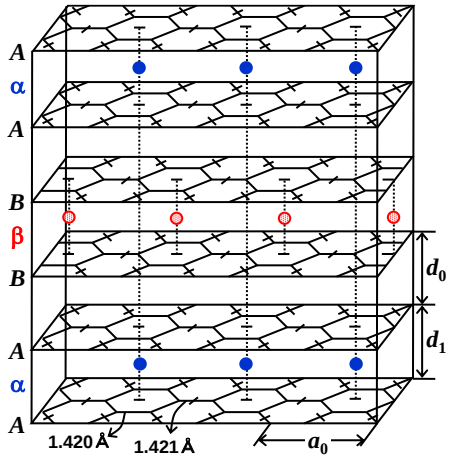


(a)*A*α*AA*α*A*…積層構造

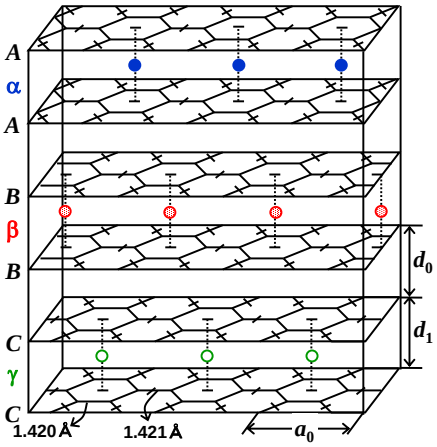
(b) *A*α*AA*β*A*…積層構造



(c)*A*α*AA*β*AA*γ*A*…積層構造



(d) *A*α*AB*β*B*…積層構造



(e)*A*α*AB*β*BC*γ*C*…積層構造

FIG. 3.5 LiC_{12} の 5 種類の積層構造　記号の意味は Fig. 3.2 と同様である。

Table 3.3 LiC_{12} の DFT 計算の結果

記号の意味は Table 3.1 と 3.2 と同じである。ただし凝集エネルギーE_c の単位は(in eV LiC_{12}^{-1})である。 E_2 は Filhol らの *AαAAαA*…積層構造の凝集エネルギーを示す。

	Stacking	E_c	a_0	$d_0 + d_1$	k points	Fig. 3.5
PAW-LDA [This work]	*AαAAαA*…	109.690	4.260	6.843	185	(A)
	AαAAβA…	109.689	4.260	6.838	90	(B)
	AαAAβAAγA…	109.689	4.260	6.837	60	(C)
	AαABβB…	109.645	4.261	6.879	114	(D)
	AαABβBCγC…	109.645	4.261	6.881	480	(E)
PAW-LDA [103]	*AαAAαA*…	E_2	4.26	6.82		(A)
	AαABβB…	E_2 −0.030				(D)
Expt	*AαAAαA*…		4.288[51], 4.2867[61]	7.065[51], 7.024[58], 7.025[61]		(A)

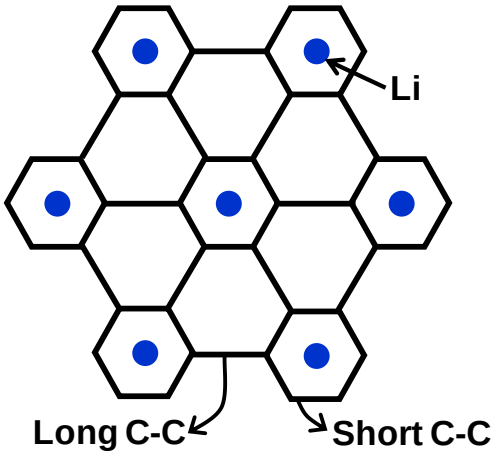
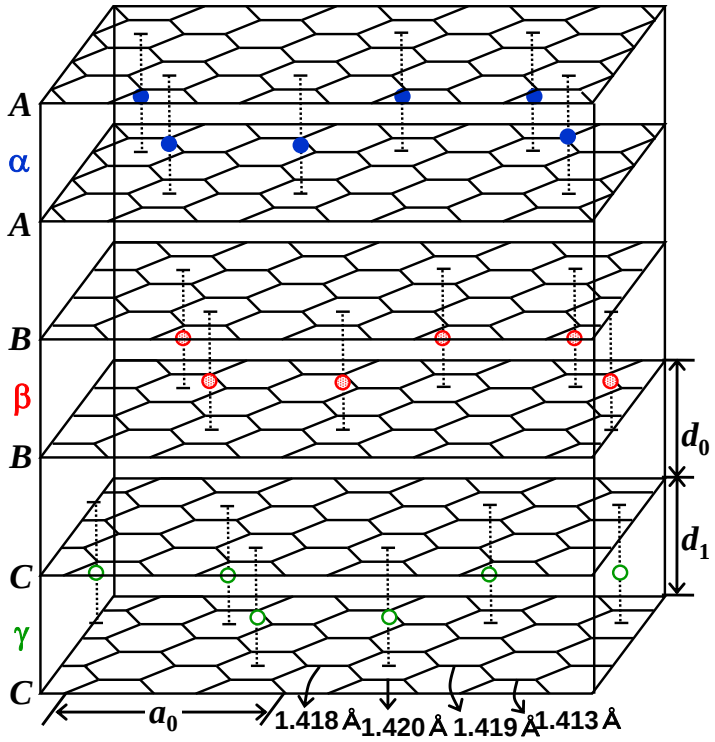


FIG. 3.6 LiC_{12} のグラフェン面内構造　青丸はグラフェン平面の上に位置する Li である。

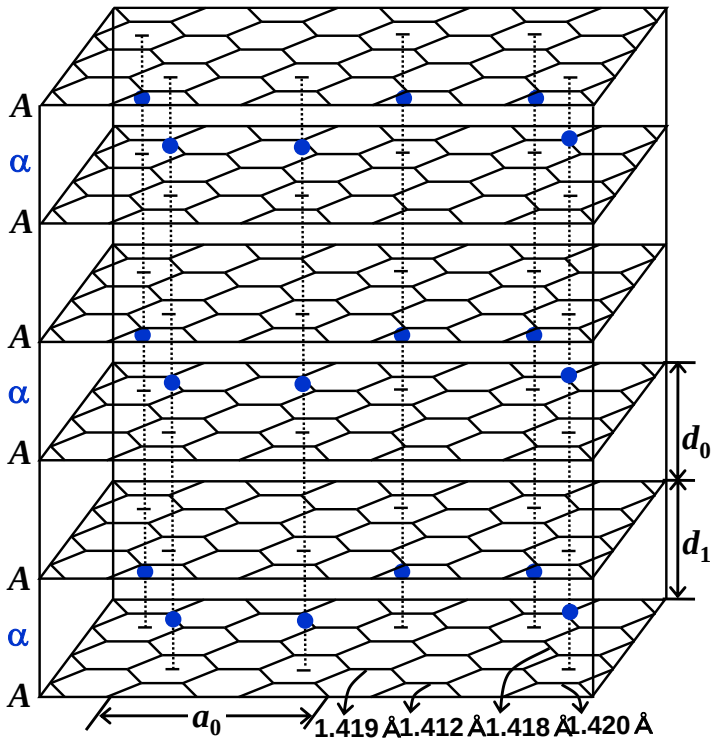
ABAB…と *ABCABC*…積層構造であることから，グラフェン-グラフェン積層構造が *AB* 積層である *AαABβBAαABβB*…と *ABC* 積層である *AαABβBCγC*…積層構造も調査された。Table 3.3 は LiC_{12} の DFT 計算結果を示す。記号の意味は Table 3.1 と同様である。E_c の比較から最も安定な構造は，*AαAAαA*…積層構造であることがわかった。しかしながら，*AαAAαA*… と *AαAAβA*…積層構造間のエネルギー差，あるいは *AαAAαA*… と *AαAAβAAγA*…積層構造間のエネルギー差はほとんどなかった。このため，PAW-LDA によるエネルギーの安定性の評価では，*AαAAαA*…，*AαAAβA*…，*AαAAβAAγA*…積層構造の安定性を明確に区分することができなかった。*AαAAαA*…積層構造は *AαABβBAαABβB*…積層構造，あるいは *AαABβBCγC*… 積層構造に比べて 45 meV LiC_{12}^{-1} ほど安定であることがわかった。このエネルギー差は Filhol らの PAW-LDA によって得られた 30 meV LiC_{12}^{-1} とかなり近い値である[103]。以上のことから，LiC_{12} の安定構造としては，グラフェン-グラフェン積層が *AA* 積層であるものが安定であると結論づけられるが，Li 層の配置に関しては実験で確

認されている *AαAAαA*…積層構造が安定構造であると予測することができなかった。すべて C-C 結合距離はグラファイトのそれより長く，LiC_6 のそれより短かった。考慮したすべての積層構造で 1.420 と 1.421 Å の 2 種類の C-C 結合距離が予測された。長い C-C 結合距離と短い C-C 結合距離の差は LiC_6 のそれよりずっと短かった。Figure 3.6 は LiC_{12} のグラフェン面内構造を示す。青丸は Li 原子を表し，C 原子の六角形の真上に位置する。LiC_6 の場合と異なり，ここで考慮したすべての LiC_{12} は同じグラフェン面内構造を示した。すなわち，c 軸に沿って Li 原子の隣の C 原子の六角形は小さい正六角形を形成し，残りの六角形は歪んでいた。グラフェン-グラフェン積層構造が *AA* 積層である積層構造の $d_0 + d_1$ は積層構造の安定性を反映して，*AA* 積層のそれらよりずっと小さかった。一方，グラフェン-グラフェン積層構造が *AA* 積層である積層構造中の異なる Li 配列の $d_0 + d_1$ について比較すると，最も安定な *AαAAαA*…積層構造の $d_0 + d_1$ が一番広がっていた。a_0 と $d_0 + d_1$ の予測値は， LDA の特性を反映して，すべて実験結果を下回っていた。

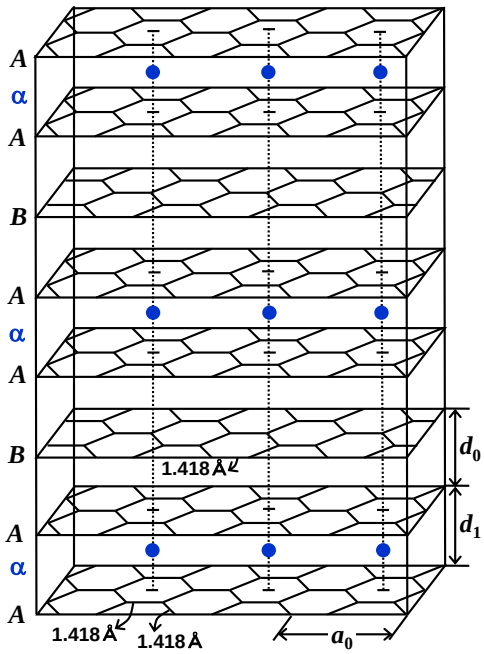
3 番目に LiC_{18} の安定性について議論する。ここで LiC_{18} の積層構造としてステージ-2 とステージ-3 化合物の両方を候補とした。Figure 3.7 はステージ-2 化合物である *AαABβBCγC*…と *AαAAαA*…積層構造とステージ-3 化合物である *AαABAαAB*…,と *AαABCβCABγBC*…と *AαAAAαAA*…積層構造の結晶構造を示す。記号は Fig. 3.5 と Fig. 3.6 と同じ意味である。中性子回折により LiC_{18} の積層構造はステージ-2 化合物として，面内 Li 層がランダムである *ALABLB*…が示唆されている[58]。現在の DFT 計算の枠内でランダムな Li 層を表現することは困難である。それゆえ，LiC_9 の面内 Li 層配列を持った Li 層によりステージ-2 構造を表現する。LiC_9 の面内 Li 層配列は，Fig. 3.8 に示されるように LiC_6 の面内 Li 層配列から Li 原子の正六角形を構成する Li 原子の空孔を持つ。この Li 配列はいかなる Li-GICs 中でも実験的に観測されていない面内規則配列であるが，LiC_{18} の安定な積層構造を効率的に見つけるために役立つ。*AαAAαA*…積層構造はグラフェン-グラフェン積層構造が *AA* 積層である候補の 1 つとして選ばれた。例えば *AαAAβA*…や *AαAAβAAγA*…積層構造などの Li 配列が異なる候補は，LiC_{12} の DFT 計算結果からの類推で，*AαAAαA*…積層構造とほとんどエネルギー差がないと考えられるからである。もう 1 つのステージ-2 化合物の候補は *AαABβBCγC*…積層構造である。グラフェン-グラフェン積層構造が *AB* 積層である他の候補は，*AαAAαA*…積層構造と同じ理由で排除された。一方，グラフェン-グラフェン積層構造がグラファイトでは *AB* 積層が有利であること，LiC_{12} では *AB* 積層が有利であることを考慮して，3 種類のステージ-3 化合物が調査された。これは低温での LiC_{18} の安定構造としてステージ-3 化合物が実験的に示唆されているためである[59]。Table 3.4 は LiC_{18} の DFT 計算結果を示す。記号の意味は Table 3.1 と同様である。E_c の比較からステージ-2 化合物がステージ-3 化合物より安定な構造であること，さらに *AαABβBCγC*…積層構造が *AαAAαA*…積層構造より安定であることがわかった。LiC_{18} のグラフェン-グラフェン積層構造の比較から，ステージ-2 とステージ-3 化合物ともに *AB* 積層が *AA* 積層に比べて有利であることを示す。ステージ-2 化合物は，Fig. 3.8 に示されるように 4 つの結合距離の異なる C-C 結合を持つ。Fig. 3.8 中の数字は C-C 結合距離の長い順に番号付けされている。最も短い C-C 結合距離は *c* 軸に沿って Li 原子の正六角形の中心の周りに，C 原子の正六角形を形成する。一方，最も長い C-C 結合距離は，*c* 軸に沿って Li 原子のすぐ隣に C 原子の正六角形を形成する。*AαABβBCγC*…積層構造での最も短い C-C 結合距離は 1.413Å であり，グラファイトの C-C 結合距離とほぼ同じ長さである。一方，最も長い C-C 結合距離は 1.420Å であり，LiC_{12} のそれに近い長さである。*AαAAαA*…積層構造の C-C 結合距離は，*AαABβBCγC*…積層構造のそれらとほとんど同じである。ステージ-3 化合物の C-C 結合距離は，*AαABβBCγC*…積層構造での最も長い C-C 結合距離よりわずかに短い。LiC_{18} の面内格子定数は Li 層がランダムであるため，実験では与えられていないが，C-C 結合距離は 1.4275 Å であることが報告されている。すべての C-C 結合距離の予測値は，LDA の特性を反映して実験値を下回った。*AαABβBCγC*…積層構造の d_0 +



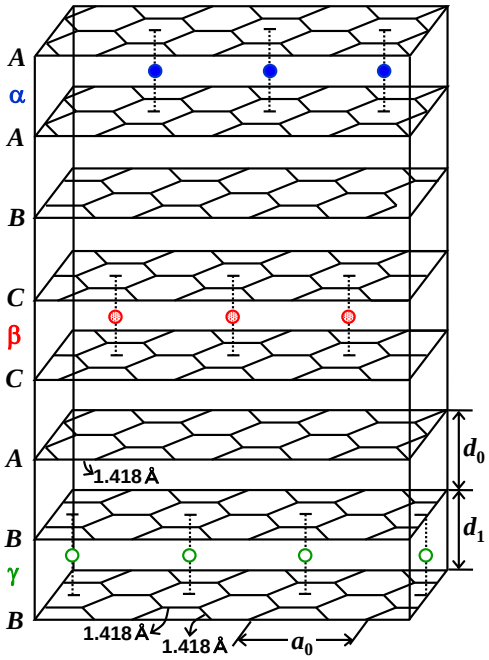
(a) *AαABβBCγC*…積層構造



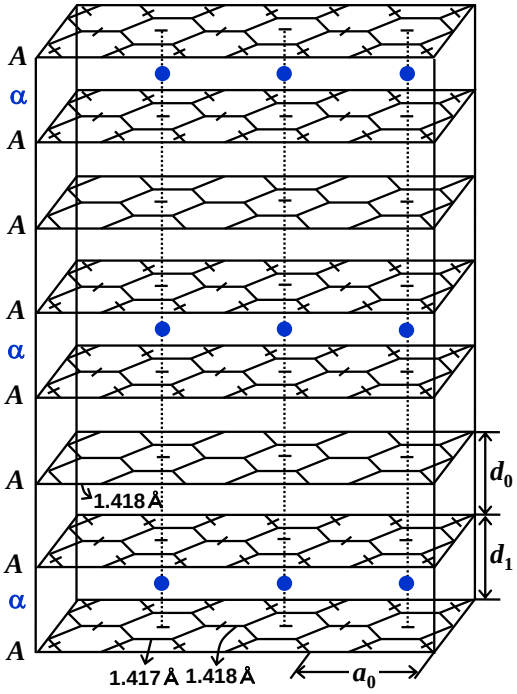
(b) *AαAAαA*…積層構造



(c) *AαABAαAB*…積層構造



(d) *AαABCβCABγBC*…積層構造



(e) *AαAAAαAA*…積層構造

FIG. 3.7 LiC_{18} の 5 種類の積層構造

記号の意味は Fig. 3.2 と同様である。

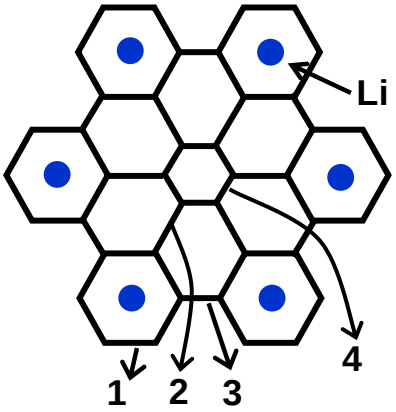


FIG. 3.8 ステージ-2　LiC_{18} のグラフェン面内構造　青丸はグラフェン平面の上に位置する Li である。数字は C-C 結合距離の長い順番に付けられている。

Table 3.4 LiC_{18} の DFT 計算の結果

記号の意味は Table 3.1 と Table 3.2 と同じである。ただし凝集エネルギーの単位は E_c (in eV LiC_{18}^{-1})である。

	Stacking	E_c	a_0	d_0+d_1	k points	Fig. 3.7
PAW-LDA [This work]	*AαABβBCγC*…	163.346	7.367	6.922	78	(A)
	AαAAαA…	163.340	7.366	6.963	100	(B)
	AαABAαAB…	163.338	4.253	6.918	66	(C)
	AαABCβCABγBC…	163.337	4.253	6.921	480	(D)
	AαAAAαAA…	163.282	4.253	7.052	80	(E)
Expt	*ALABLB*…			7.055[58], 7.065[61]		

d_1 は *AαAAαA*…積層構造のそれより狭く，実験値を下回った。

３．５　Li-GICs の結晶構造パラメータと弾性的性質

ここでは３．４節で得られた Li-GICs の安定構造について結晶構造パラメータと弾性的性質について DFT 計算の結果と実験結果を比較し，議論する。Figure 3.9 は Li-GICs 中の Li 濃度に対する面内 C-C 結合距離 $a_{C\text{-}C}$，グラフェン-グラフェン層間距離 d_0，グラフェン-Li-グラフェン層間距離 d_1 を示す。塗潰した丸は DFT 計算結果を，白抜き丸は実験結果を示す。ここで，Li-GICs の $a_{C\text{-}C}$ と LiC_{18} の d_0 と d_1 は複数の値を持つため，単位胞内の平均値を示す。すべての結晶構造パラメータは実験値を下回った。予測された $a_{C\text{-}C}$ と d_0 の最大誤差が–0.63 % と–1.8 %であり，実験値を十分に再現している。しかしながら，d_1 の最大誤差は–4.3%もあり，d_0 より実験値との一致はよくない。d_1 の不一致の原因は負に帯電したグラファイト格子と Li イオンのクーロン相互作用が LDA ではうまく表現されていないためである。DFT 計算は，LiC_{12} の d_1 が，LiC_6 と LiC_{18} の d_1 より大きいという実験結果を再現する。LiC_{12} は空の Li 層を含むので，d_0 と d_1 のバランスにより LiC_6 と比較して，d_1 は広げられる。LiC_{18} は LiC_{12} と同じステージ-2 化合物である。LiC_{12} の Li 層は LiC_6 の面内規則配列を持つが，LiC_{18} は空の Li サイトを持つ。それゆえ，空の Li サイト近傍の層間距

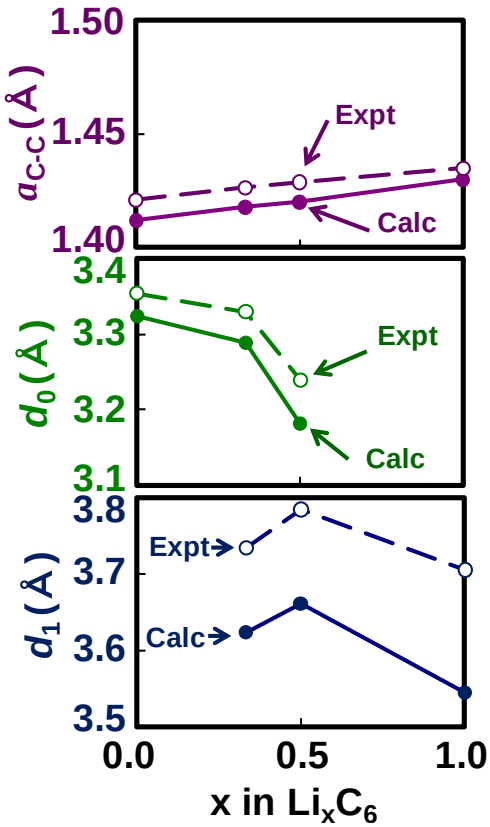


FIG. 3.9 Li-GICs 中の Li 濃度に対する結晶構造パラメータ

記号の意味は Table 3.1 と 3.2 と同じである。黒丸は DFT 計算結果で，白丸は実験値を示す [61,101]。

離は Li が満たされた近傍の層間距離より狭い。結果として，LiC_{18} の平均化された d_1 は，LiC_{12} のそれより短くなる。

次に Li-GICs の弾性的性質について議論する。Figure 3.10 は Li-GICs 中の Li 濃度に対する弾性スティッフネス定数 C_{11+12}，C_{33}，C_{13}，体積弾性率 B_0，a 軸方向の弾性率 B_a，c 軸方向の弾性率 B_c を示す。C_{11} + C_{12} はグラフェンシートに平行な方向の内部スティッフネスであり，Li-GICs 中の Li 濃度の増加とともに減少する。これは，Li 濃度の増加とともに面内 C-C 結合距離が伸ばされるという結晶構造の結果から理解することができる。LiC_{12} と LiC_{18} は同じステージ-2 化合物であるので，ほとんど同じ C_{11} + C_{12} 値を示す。グラファイトの C_{11} + C_{12} 値は 2 %の誤差で実験結果を再現する。C_{33} は c 軸方向の層間スティッフネス定数であり，Li-GICs では B_0 あるいは B_c とほとんど値は同じである。DFT 計算は Li-GICs の Li 濃度の増加とともに C_{33} が増加するという結果を予測した。これは Li-GICs の Li 濃度の増加とともに空の Li 層が減少するという事実とつじつまが合う。C_{33} の計算結果はかなりの誤差を含む傾向にある。例えばグラファイトでは超音波測定による実験値より 22%も下回り，LiC_6 では中性子回折による実験結果を 13%も上回った。C_{13} は c 軸方向とグラフェンシートに平行な方向の線形合成されたスティッフネスである。C_{13} はグラファイト，LiC_{18}，LiC_{12} については負の値であり，LiC_6 では正の値が予測された。超音波測定により得られた C_{13} の実験値は正の値である。C_{13} の計算結果と実験結果の違いについて明白に説明することができないが，C_{13} の値が非常に小さいため実験誤差と計算誤差の両方が関係していると考えられる。

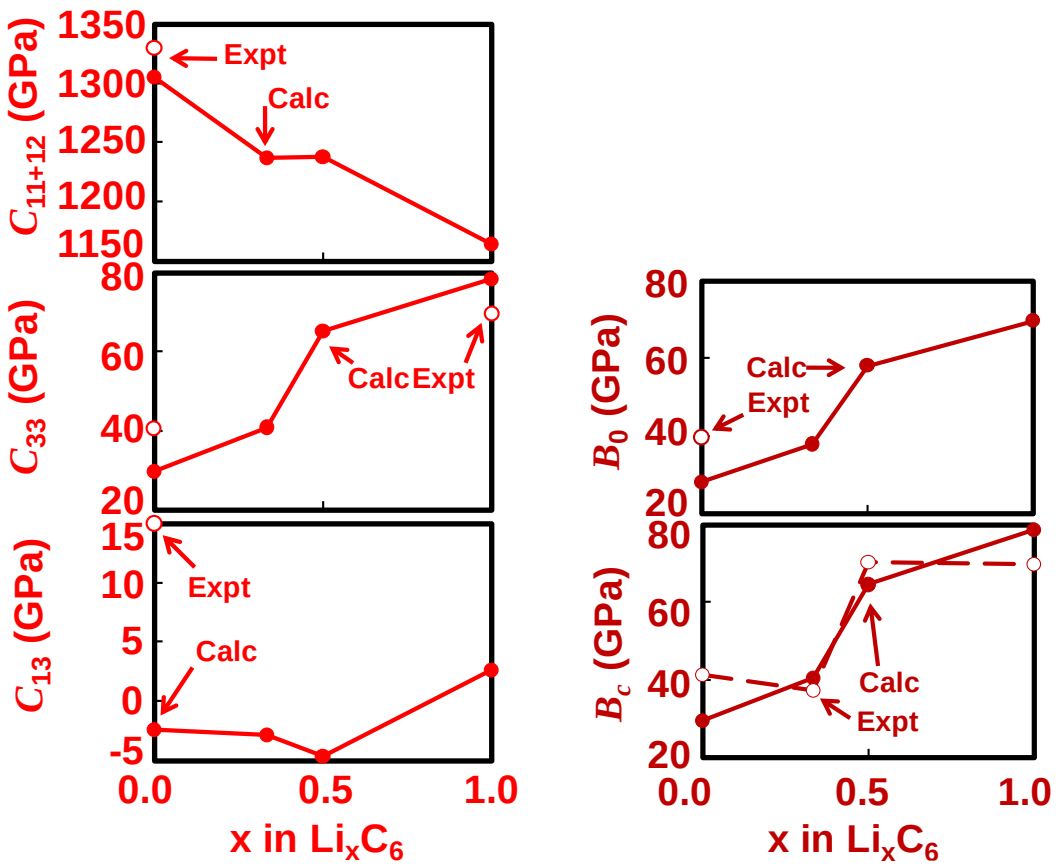


FIG. 3.10 Li-GICs 中の Li 濃度に対する弾性的パラメータ
記号 C_{11+12}，C_{33}，C_{13} は弾性スティッフネス定数を，記号 B_0，B_c は体積弾性率，c 軸方向の弾性率を示す。黒丸は DFT 計算結果で，白丸は実験値を示す[58,102,106]。

B_0 と B_c の DFT 計算結果は C_{33}. と同様に Li-GICs の Li 濃度の増加とともに増加する。グラファイトについての B_0 と B_c の誤差は大きく，それぞれ超音波測定の実験値に対して 29%，28.4%下回った。LiC_6 の B_c は超音波測定の実験値を 12.7%上回った。これらのグラファイトの不一致は明らかに LDA での vdW 相互作用の欠落のためである。一方，LiC_6 の不一致は，LDA での負に帯電したグラファイトと Li 陽イオンのクーロン相互作用の過大評価のためである。一方， LiC_{18} と LiC_{12} の B_c の予測値は，Woo らの中性子回折による実験値と割とよく一致している。

以上のことから，LDA による Li-GICs の幾何学的パラメータと弾性的性質の予測値は，定量的な誤差が大きいものもあるが，Li の濃度に対する傾向をよく表していることがわかる。これらの物性値の GGA での予測値については３．９節で再び触れる。

３．６　Li-GICs の電子状態

Table 3.5 は，Bader Charge 解析によって得られた Li 原子あたりの電子移動量を示す。LiC_6 の $A\alpha A\alpha A\alpha$…積層構造では Li 原子あたり約 0.80 個の電子が移動していることがわかった。したがって，この結果から，ほとんどの Li 原子の電子がグラファイト格子に移動しているといえる。^{13}C NMR の測定によって，DOS の Knight shift の電子数が Li 原子あたり約 0.74 個であると見積もられた[67]。DFT 計算によって予測された電子移動量は，^{13}C NMR の測定とよく一致し，EELS によ

Table 3.5 Bader charge 解析による LiC_6，LiC_{12}，LiC_{18} の電子移動量

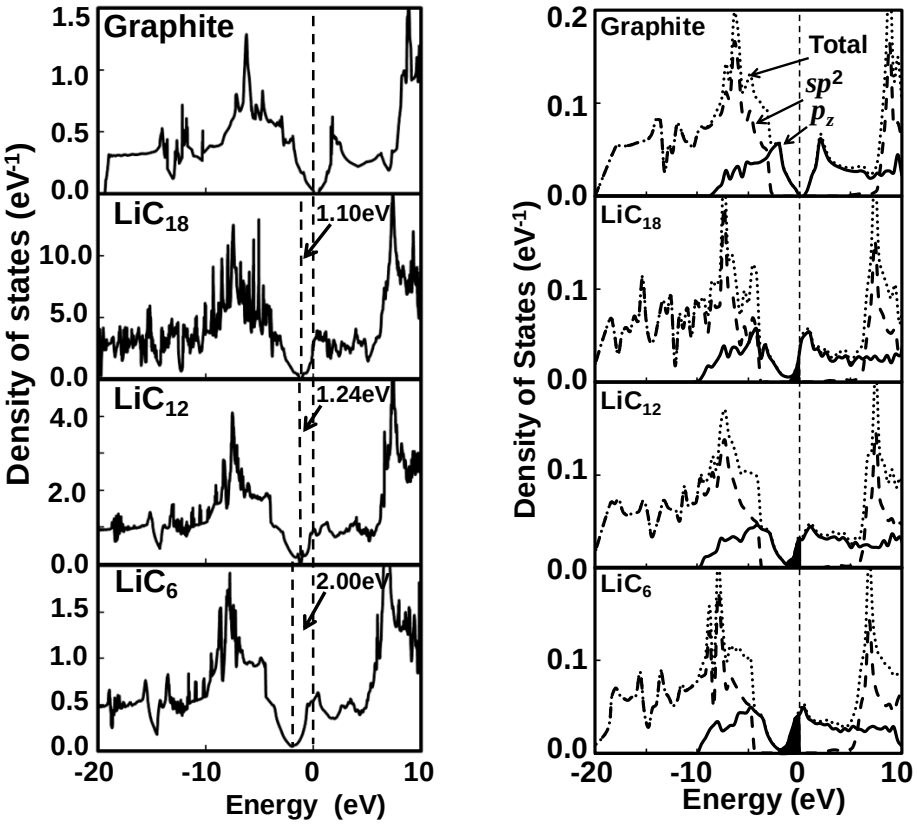
Compound	LiC_6 $A\alpha A\alpha A\alpha\ldots$	LiC_{12} $A\alpha AA\alpha A\ldots$	LiC_{18} $A\alpha AB\beta BC\gamma C\ldots$
Charge transfer / e Li-atom^{-1}	0.80	0.81	0.82
Charge transfer / e C-atom^{-1}	0.80/6 (=9.6/72)	0.81/12 (=4.86/72)	0.82/18 (=3.28/72)

って示唆されたLiの電子状態より, ARPESやXPSの結果を支持する。HartwigsenらはBader Charge解析によって，LiC_6 中でLi原子あたり約0.55個の電子移動が起きると計算した[76]。この電子移動量は, 我々の計算結果に比べてずっと小さい。この電子移動量の計算結果の不一致は, Hartwigsenらが簡単化したBader Charge解析を使ったためである。彼らは境界表面上での電子密度の勾配がゼロになるという条件の代わりに，面内平均電子密度がゼロであるという条件により原子電荷を計算した。LiC_{12} の $A\alpha AA\alpha A\ldots$ 積層構造と LiC_{18} の $A\alpha AB\beta BC\gamma C\ldots$ 積層構造の電子移動量はそれぞれLi原子あたり約0.81 個と0.82 個であった。したがって,Li-GICs中ではLiからの電子移動量はLi濃度にほとんど影響を受けないことがわかる。わずかではあるがLi-GICs中のLi濃度の増加にともなって，Li原子あたりの電子移動量は減少する。ValenciaらはUSPP-LDA と USPP-GGA の枠内で，3次元 Bader Charge解析を用いてグラフェンシート上のLi原子からの電子移動量を見積もった[107]。その結果，USPP-LDAについてはLi原子あたり約1.0個，USPP-GGA ではLi原子あたり約0.89個の電子移動量が求められた。PAW-LDAによる我々の結果はLi-GICs中のLi濃度の減少にともなって，わずかに電子移動量が増加している。したがってValenciaらのUSPP-LDAの結果と我々の結果はつじつまが合う。

Figure 3.11はグラファイト， LiC_{18}，LiC_{12}，LiC_6 の全DOS曲線とC原子のDOS曲線を示す。C原子のDOS曲線は sp^2 混成軌道とグラファイト基底面に垂直な p_z 軌道成分に分解されている。エネルギーはそれぞれのDOSについてフェルミエネルギー(Fermi Eneregy: E_F)を原点としている。d 軌道成分はあまりに小さいので図には示されていない。すべてのDOS曲線はピーク位置の相対的なシフトを除いてほとんど同じであった。グラファイトは E_F でDOSがゼロになる半金属状態を表している。Liがグラフェン層間に挿入されることにより，Liから移動する電子を収納するために E_F が高エネルギー側にシフトしていることがわかる。C原子のDOS曲線はLi-GICsの電子移動について重要な知見を与える。すなわち，グラファイトのC原子のDOS曲線から，E_F レベルの軌道は主にグラフェン基底面に垂直な方向の p_z 軌道であることがわかる。さらに−2.8 eV以下では sp^2 混成軌道を形成していることがわかる。これらの軌道成分はLi-GICsのC原子のDOS曲線でも確認することができる。それゆえ，Bader Charge解析とDOSの解析より，Li-GICs中ではLiあたり約0.8個のLiの $2s$ 電子が，グラファイト格子の p_z 軌道，すなわちπ^*軌道に遷移していることがわかる。

３．７　Li-GICs内のLiの電子移動と積層構造

ここでは，Li-GICsの結晶構造と積層構造の関係について議論する。これまでのLi-GICsの安定性の検討から，LiC_6 では $A\alpha A\alpha A\alpha\ldots$ 積層構造が，LiC_{12} では $A\alpha AA\alpha A\ldots$ 積層構造が，LiC_{18} では $A\alpha AB\beta BC\gamma C\ldots$ 積層構造が安定な構造として得られた。これらの積層構造についていくつかの疑問点が思い浮かぶ。1つ目はなぜ LiC_6 の候補の中で他のLi配列より $A\alpha A\alpha A\alpha\ldots$ 積層構造が安定なのかという疑問，2つ目はなぜ LiC_{18} では，ステージ-2化合物がステージ-3化合物より安定なのかという疑問，3つ目は LiC_{12} ではなぜグラフェン-グラフェン積層が AA 積層であるものがエネルギー



(a)全 DOS　　(b) C partial DOS

FIG. 3.11 グラファイトと Li-GICs の状態密度と C 原子のみの状態密度
エネルギーの原点は E_F である。C 原子の partial DOS は sp^2 混成軌道成分と p_z 軌道成分に分解されている。

的に安定であり，LiC_{18} では LiC_{12} と同じステージ-2 化合物であるにもかかわらず，なぜグラフェン-グラフェン積層が *AB* 積層であるものがエネルギー的に安定であるのかという疑問である。

1 つ目の疑問に対する答えは第 1 近接 Li-Li 距離によって説明される。LiC_6 はグラフェン-グラフェン層間に空の Li 層を持たないため，他の Li-GICs とは全く異なる。*AαAαAα*…積層構造の第 1 近接 Li-Li 距離は層間 Li-Li 距離であり，その値は約 3.545 Å である。一方，他の 2 種類の Li 配列のそれらは面内 Li-Li 距離，4.286 Å である。*AαAαAα*…積層構造の第 2 近接 Li-Li 距離は，他の 2 種類の Li 配列の第 1 近接 Li-Li 距離，すなわち面内 Li-Li 距離である。金属 Li の Li-Li 結合距離の実験値は 3.022 Å であることを考えると，グラフェン層が Li-Li 層間に存在するが，*AαAαAα*…積層構造は他の 2 種類の Li 配列より金属 Li の特性に近いと考えられる。Figure 3.4 に示されるように，*AαAαAα*…積層構造での Li の隣の広げられた C 原子六角形は，Li 陽イオンと負に帯電したグラフェンの *c* 軸に沿ったクーロン相互作用によるものである。このような考察から，*AαAαAα*…積層構造は他の 2 種類の Li 配列より安定であると考えられる。

2 つ目の疑問に対する答えは面内 Li-Li 反発で説明される。LiC_{18} のステージ-2 とステージ-3 化合物の第 1 近接 Li-Li 距離はともに面内 Li-Li 距離である。面内 Li-Li の相互作用は，Li が陽イオンであり，面内 Li-Li の中点で電子密度が最小になることから，反発相互作用であると考えられる。ステージ-2 化合物の Li の第 1 近接の Li 配位数は 3 であり，ステージ-3 化合物のそれは 6 である。

したがって，面内 Li-Li 反発はステージ-3 の方が大きい。それゆえ，LiC_{18}ではステージ-2 化合物がステージ-3 化合物より安定と推察される。

3 つ目の疑問に対する答えを結晶パラメータの観点から明確に説明することは困難である。すべての LiC_{12} の候補は同じ第 1 近接 Li-Li 距離を持ち, 4.260 Å の面内 Li-Li 距離である。すなわち, LiC_{12} で第 1 近接 Li-Li 距離を見る限り，Li-Li 反発が支配的である。すべての LiC_{12} の候補の第 2 近接 Li-Li 距離はすべて層間 Li-Li 距離である。グラフェン-グラフェン積層が *AA* 積層である *AαAAαA*…, *AαAAβA*…, *AαAAβAAγA*…積層構造の第 2 近接 Li-Li 距離はそれぞれ 6.843 Å, 7.267 Å, 7.266 Å である。 一方, グラフェン-グラフェン積層が *AB* 積層である *AαABβB*…と *AαABβBCγC*…積層構造の第 2 近接 Li-Li 距離はそれぞれ 7.020 Å，7.024 Å である。これらの Li-Li 距離は安定性を議論するためにはあまりにも長すぎる。さらに LiC_{18} のステージ-2 化合物では，同じ第 1 近接 Li-Li 距離を持ち, 4.252 Å の面内 Li-Li 距離である。LiC_{12} と同様に第 1 近接 Li-Li 距離を見る限り，Li-Li 反発が支配的である。LiC_{18} のステージ-2 化合物の第 2 近接 Li-Li 距離は，*AαABβBCγC*…積層構造では 7.473 Å，*AαAAαA*…積層構造では 6.963 Å であり，これらの Li-Li 距離は安定性を議論するためにはあまりにも長すぎる。そこで，我々はグラフェン-グラフェン積層の違いは Li からの電子移動による影響ではないかと考えた。つまり，LiC_{12} では C 原子あたり約 0.81/12 個の電子を受け取り，LiC_{18} では C 原子あたり約 0.82/18 個の電子を受け取る。すなわち，Li 濃度の増加にともなって，C 原子が受け取る電子数は増える。DFT 計算では，電子の増減は整数個でなければならないので，3 種類の Li-GICs での電子移動量に相当する過剰な電子数を区別できるように，72 個の C 原子で構成されるグラファイトを考えた。Table 3.5 に示すとおり，72 個の C 原子で構成されるグラファイトでは，LiC_6 の電子移動量に相当する過剰な電子は 9.6 個であり，LiC_{12} のそれは 4.86 個，LiC_{18} のそれは 3.28 個となる。そこで，72 個の C 原子で構成されるグラファイトに 3 個, 4 個, 5 個, 10 個の過剰な電子数を与えたときのグラファイトの積層構造の安定性を調べた。Figure 3.12 は C 原子あたり 3/72 個，4/72 個，5/72 個，10/72 個の過剰な電子数を持つグラファイトの全エネルギーを示す。層間距離はこれまで検討してきた Li-GICs のグラフェン-グラフェン層間距離に対応する範囲をとっている。得られた曲線は，負に帯電したグラファイトは安定ではなく，負に帯電したグラフェンになることを示している。LiC_{18} の電子移動量に対応する過剰な電子を持ったグラファイトでは *AB* 積層構造が *AA* より安定であることがわかった。また，LiC_{12} の電子移動量に対応する過剰な電子を持ったグラファイトでは, 積層構造の安定性が逆転し，*AA* 積層構造が *AB* より安定であることがわかった。したがって，負に帯電したグラファイトの積層構造の安定性は，Li-GICs のグラフェン-グラフェン積層構造の安定性と一致した。このことから，Li-GICs 中のグラフェン-グラフェン積層構造は, Li からの電子移動量によって支配されていることがわかった。結果として，Li-GICs 中で 5/72 個以上の過剰な電子がグラファイト格子に存在するときは，*AA* 積層構造が有利になる。

３．８　Li 挿入反応エンタルピーと電圧

Table 3.6 は Li 挿入反応エンタルピーΔH の計算結果と実験結果および Li 挿入反応エントロピーΔS の実験結果を示す。“Calc” は DFT 計算結果であり，“Expt”は実験結果を示す。“EC”は Reynier らの 273 K～300 K での開回路電圧の温度勾配により測定した実験結果[81]を, “CM”は 455 K でのカロリーメトリー測定による実験結果[80]である。LDA と GGA はともに Li 挿入反応エンタルピーを予測することに失敗した。一般的に LDA は化学結合，すなわち凝集エネルギーを過大に見積もる傾向にあるため，ΔH に対する LDA と実験値の不一致は，グラファイトと Li-GICs の面内 C-C 結合および金属 Li の Li-Li 結合の過大評価が原因であると考えられる。GGA は一般的に凝集エネルギーを大幅に改善することが知られているが，予測されたΔH は LDA より実験値に近づく

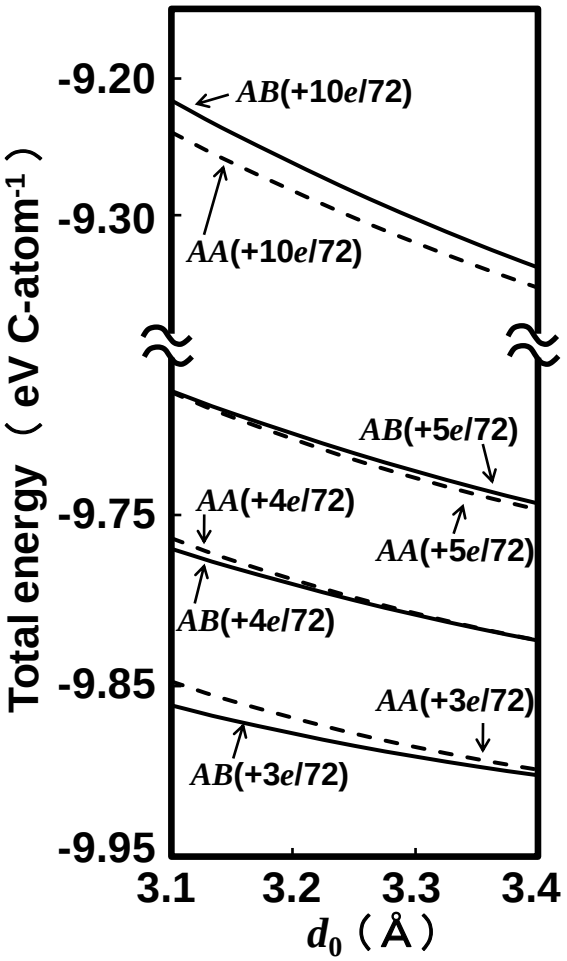


FIG. 3.12 過剰な電子を持ったグラファイトの層間距離に対する全エネルギー曲線
カッコ内の数字はC原子あたりの過剰な電子数を示す。

が，定量的な一致は得られなかった。この不一致は，GGA での vdW 相互作用の欠落のためであると考えられる。そこでグラファイトと Li-GICs の *c* 軸の格子定数を実験値で固定し, LDA と GGA で再度，ΔH を計算した。その結果，GGA でグラファイトと Li-GICs の *c* 軸の格子定数を実験値で固定した場合，うまく実験値を再現することがわかった。一方，LDA で同様の計算を実施しても，もともと *c* 軸の格子定数が実験値にかなり近いため，改善は見られなかった。完全に緩和した GGA の結果と *c* 軸の格子定数を実験値に固定した結果のエネルギー差は，グラファイトでは 16 meV C-atom^{-1}，LiC_{18} では 11 meV C-atom^{-1}，LiC_{12} では 6 meV C-atom^{-1}，LiC_6 では 1 meV C-atom^{-1} であった。LiC_6 で完全に緩和したときの層間距離が実験値にかなり近いので，LiC_6 での完全に緩和した GGA の結果と *c* 軸の格子定数を実験値に固定した結果のエネルギー差はほとんどない。これは，LiC_6 に vdW 相互作用がはたらく空の Li 層がないためである。一方，グラファイトでは全く Li 層がないため，vdW 相互作用による違いが鮮明になり，完全に緩和した GGA の結果と *c* 軸の格子定数を実験値に固定した GGA の結果のエネルギー差は大きい。このエネルギー差は Li 濃度が減少するにしたがって大きくなることがわかる。C 原子あたりのエネルギー差は一見，定量的には小さく見えるかもしれない。しかし Li 挿入反応エンタルピーの単位である Li 原子あた

Table 3.6　Li 挿入反応エンタルピー(in meV Li-atom^{-1})とエントロピー(in meV K^{-1} Li-atom^{-1})
“Calc”は DFT 計算結果であり，“Expt”は実験結果を示す。“EC”は Reynier らの 273 K～300 での開回路電圧の温度勾配により測定した実験結果[81]を，“CM”は 455 K でのカロリーメトリー測定による実験結果[80]を用いて計算した熱力学的物性値である。

Li intercalation reaction	$-\Delta H$(Calc)				$-\Delta H$(Expt)		$-\Delta S$(Expt)
	LDA	LDA[82]	GGA	GGA using Expt. c_0	EC[81] (273-300K)	CM[80] (455K)	EC[81] (273-300K)
$6C + Li \rightarrow LiC_6$	434	145	57	148	155	144	0.0458
$12C + Li \rightarrow LiC_{12}$	489		83	204	199	257	0.0284
$18C + Li \rightarrow LiC_{18}$	451		137	222	213		–0.0263
$2LiC_{18} + Li \rightarrow 3LiC_{12}$	565		–25	168	172		0.1378
$LiC_{12} + Li \rightarrow 2LiC_6$	379		31	92	110	31	0.0632

りのエネルギー差で評価すると，非常に大きくなる。結果として，これらのエネルギー差からくる誤差が，GGA で完全に緩和したと c 軸の格子定数を実験値に固定した Li 挿入反応エンタルピー差となって現れる。これらの結果から，Li 挿入反応エンタルピーはグラファイトと Li-GICs の面内 C-C 結合および金属 Li の Li-Li 結合だけでなく，グラファイトと Li-GICs の層間相互作用である vdW 相互作用によっても影響を受けることがわかる。

ΔH の実験結果どうしの比較から，455 K でのカロリーメトリー測定による実験結果は，開回路電圧の温度勾配により測定した実験結果と LiC_6 の生成エンタルピーを除いて一致しないことがわかる。この不一致は測定温度の違いによるものである。LiC_6 の中性子回折の研究は，LiC_6 の Li 層が 715 K で面内規則配列が崩れることが示唆した[108,109]。したがって，455 K でのカロリーメトリー測定では，LiC_6 は室温と同じ結晶構造が維持されている。一方，LiC_{12} の中性子回折の研究は，373～523 K の温度範囲で，ステージ-2 化合物である LiC_{12} がランダムな Li 層を持ったステージ-1 に変化することを報告した[53]。さらにカロリーメトリー測定で使用された LiC_6 と LiC_{12} は気相あるいは液相法により合成されたものである。このような手法で合成された化合物は，たいてい混合相になっていることが知られている。そのため，カロリーメトリー測定で使用された LiC_{12} は部分的にランダムな Li 層を持ったステージ-1 を含んだ試料であると考えられる。Kganyago らは NCPP-LDA の枠内で DFT 計算により LiC_6 の生成エンタルピーを計算した[82]。その結果は我々の PAW-LDA の結果と異なり，実験値に非常に近かった。この理由についてはっきりと述べることができないが，以下のように考える。PAW 法はコア領域の電子を加味した正確な価電子の波動関数を与えるので，擬ポテンシャル法に比べてより正確であると考えられる。それゆえ，Kganyago らの NCPP-LDA での LiC_6 の生成エンタルピーの一致は，甘い収束条件による偶然の一致であると考えられる。

次に 303 K での Li_xC_6 の $0.5 < x < 1.0$，$1/3 < x < 0.5$，$0 < x < 1/3$ の 3 つの領域での平均 Li 挿入電圧 $\bar{V}$ を計算する。ΔH の値は c 軸の格子定数を実験値に固定した GGA の結果を用い，ΔS の値は Reynier らによる開回路電位の温度勾配による実験値を用いた。$0.5 < x < 1.0$, $1/3 < x < 0.5$, $0 < x < 1/3$ の 3 つの領域で予測された電位は，それぞれ 73 mV，126 mV，230 mV であった。計算された電圧プロフィールは Fig.3.13 に示される。実線は DFT 計算結果で，点線は Ohzuku らの 303K での開回路電圧の結果である[64]。Li 濃度が $0.5 < x < 1.0$ と $1/3 < x < 0.5$ の領域で観察される電圧平坦部

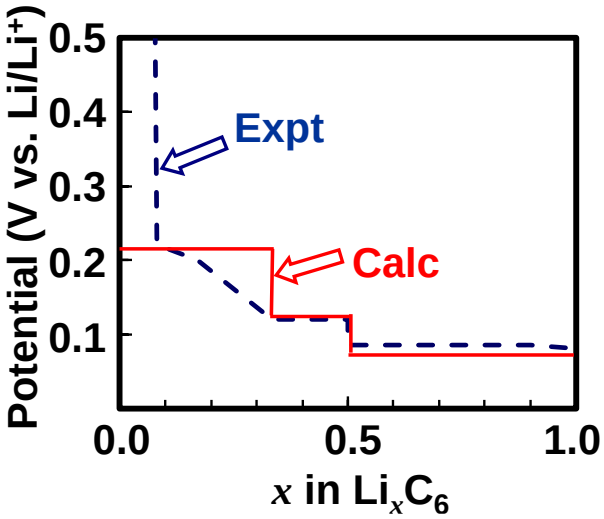


FIG. 3.13 グラファイト電極の電圧プロフィール
点線は 303K での開回路電圧を示す[64]。

Table 3.7 金属 Li の凝集エネルギーE_c (eV Li-atom^{-1}), Li-Li 結合距離 $a_{\text{Li-Li}}$ (in Å), 体積弾性率 B_0 (in GPa)と実験結果の比較

	E_c	$a_{\text{Li-Li}}$	B_0	k points
LDA	1.813	2.910	15.3	120
GGA	1.609	2.978	13.5	120
Expt	1.63[111]	3.011[112]	12.95[113]	–

がよく再現されていることがわかる。一方，$0 < x < 1/3$ の領域は LiC_{18} より高ステージの Li-GICs を考慮していないため，実験結果との一致はよくない。

３．９　交換相関エネルギーと金属 Li，グラファイト，Li-GICs の物性

ここでは，３．８節の Li 挿入反応エンタルピーの計算に用いた金属 Li，グラファイト，Li-GICs の凝集エネルギー，結晶構造パラメータ，弾性定数について議論する。体心立方(Body-Centerd-Cubic: BCC)構造の金属 Li の物性値は Table 3.7 にまとめられている。E_c, $a_{\text{Li-Li}}$, B_0 の記号はそれぞれ Li 原子あたりの凝集エネルギー，Li-Li 結合距離，体積弾性率を示す。$a_{\text{Li-Li}}$ の LDA による結果は，E_c の過大評価に対応して実験結果を下回った。B_0 の LDA による予測値はパルス-オーバーラップ法による実験結果を約 18%過大に見積もった。これらの物性値の実験結果との不一致は LDA での化学結合の過大評価のためである。一方，E_c，$a_{\text{Li-Li}}$，B_0 の GGA による結果は，実験結果とよく一致する。ガウス関数軌道の線形結合(Linear Combination of Gaussian-Type Orbitals: LCGTO)法による DFT 計算も我々の計算結果と同様に LDA に比べて GGA の優位性を示した[110]。

グラファイト，LiC_{18}，LiC_{12}，LiC_6 の物性値についての DFT 計算の予測値は Table 3.8 にまとめられている。E_c の記号は C 原子あたりの凝集エネルギーである。$a_{\text{C-C}}$, d_0, d_1 の記号の意味は Tables 3.1 と 3.2 と同じである。$C_{11} + C_{12}$，C_{33}，C_{13}，B_0，B_c の記号の意味は Fig. 3.10 と同じである。完全に緩和した LDA と GGA の計算結果に加えて，c 軸の格子定数を実験値に固定した GGA の結果が示されている。Li-GICs の $a_{\text{C-C}}$ と LiC_{18} の d_0 と d_1 の予測値は複数の値をとるため，平均化されている。グラファイトと Li-GICs の $a_{\text{C-C}}$ とついての完全に緩和した LDA と GGA の結果は実験値に

Table 3.8 グラファイト，LiC_{18}，LiC_{12}，LiC_6 の物性値
記号の意味は Table 3.1 と 3.2 および Fig. 3.10 と同じである。

Compound		E_c	$a_{C\text{-}C}$	d_0	d_1	$C_{11}+C_{12}$	C_{33}	C_{13}	B_0	k points
C (Graphite)	LDA	8.949	1.412	3.325	–	1305.5	29.7	-2.4	28.2	90
	GGA	7.939	1.425	4.393	–	944.7	1.6	0.0	1.6	132
	GGA using Expt. c_0	7.923	1.425	3.3367 (fixed)	–	1245.5	33.3	-3.3	31.3	132
	Expt	7.374[96]	1.420[101]	3.3367[101]	–	1330.0[102]	40.7[102]	15.0[102]	39.7[102]	–
LiC_{18}	LDA	9.075	1.417	3.280	3.642	1237.2	40.8	-2.8	37.9	78
	GGA	8.036	1.432	4.363	3.897	990.3	1.9	-0.1	1.9	78
	GGA using Expt. c_0	8.025	1.432	3.381	3.684	1156.8	44.7	-3.1	41.1	78
	Expt		1.4263[61]	3.330[61]	3.735[61]				37.2[58]	–
LiC_{12}	LDA	9.141	1.420	3.194	3.649	1238.2	65.2	-4.6	58.1	185
	GGA	8.080	1.433	4.170	3.841	1011.1	12.4	-0.2	12.1	111
	GGA using Expt. c_0	8.074	1.433	3.317	3.708	1152.3	57.4	-4.8	51.4	111
	Expt		1.4289[61]	3.240[61]	3.785[61]				70.4[58]	–
LiC_6	LDA	9.324	1.429	–	3.545	1164.4	78.4	2.6	69.6	185
	GGA	8.217	1.442	–	3.773	1043.7	67.9	1.0	60.3	120
	GGA using Expt. c_0	8.216	1.442	–	3.706 (fixed)	1062.7	73.7	1.9	65.1	120
	Expt		1.4350[61]	–	3.706[61]		69.7[106]		69.9[106]	–

近い。完全に緩和した LDA の結果は, LDA では vdW 力を正しく記述していないにもかかわらず, グラファイトと Li-GICs の d_0 をよく再現した。d_0 についての完全に緩和した LDA の結果は，実験値に対して 2%の誤差範囲で再現した。一方，d_1 については，LiC_{18} で–3%， LiC_{12} で–4%，LiC_6 で–5%の誤差であった。したがって，LDA ではグラフェンと Li 層間の相互作用が強く現れる。d_0 についての完全に緩和した GGA の結果はかなり誤差が大きく, グラファイトで32%, LiC_{18} で31%, LiC_{12} で29%の誤差であった。それゆえ，GGA はグラフェン層間の vdW 力を扱うには不十分である。LDA と対照的に，d_1 についての完全に緩和した GGA の結果は，LiC_{18} で5%，LiC_{12} で2%，LiC_6 で2%の誤差であった。広げられた d_1 の値は，グラファイトと Li-GICs での d_0 の過大評価によるバランスのためであると考えられる。

グラファイトでの弾性定数についての完全に緩和した LDA の結果は，C_{13} を除いて悪くはないが，実験結果との定量的な一致では不満である。一方，グラファイトでの弾性定数についての完全に緩和した GGA の結果は，実験との一致はよくない。この GGA での弾性定数についての不一致の傾向は，LiC_6 を除いた他の Li-GICs でも現れた。LiC_6 では，C_{33}，B_0，B_c についての完全に緩和した LDA と GGA の結果は，実験値にかなり近い。また，他の弾性定数でも LDA と GGA 間での値の相関はよい。これは LiC_6 では，グラフェン-グラフェン層間がすべて Li 層で占有され，もはや vdW 力に支配されないためである。

LDA と GGA はうまく長距離 vdW 相互作用を記述することができないことが知られている。完全に緩和した LDA と GGA では，グラフェン層間の vdW 相互作用がうまく記述されないため，いくつかの物性値で大きな誤差が生じる。グラファイトと Li-GICs の GGA で *c* 軸の格子定数を実験値に固定した場合，弾性定数の予測値が実験に近づくことがわかった。これはグラファイトと Li-GICs の層間の相互作用が Li 挿入エンタルピーと同様に弾性定数に影響を及ぼしている証拠である。

３．１０　結論

DFT 計算によりさまざまな LIB の電極の充放電曲線が再現されている。しかしながら，LIB の典型的な既存負極材料であるグラファイト電極については，充放電曲線が再現されていない。そこで，本研究では LiC_{18} から LiC_{12}，LiC_{12} から LiC_6 の平均 Li 挿入電圧を DFT 計算により予測することを試みた。DFT 計算は 0K の温度での物質の全エネルギーを与える。ところで，低温での LiC_6 と LiC_{18} の積層構造については，室温と異なる構造が提案されており，いまだに詳細な積層構造が明らかになっていない。また Li-GICs 中の Li の原子電荷についても実験的に議論がある。そこで，Li-GICs の低温での積層構造と電子状態について DFT 計算により調べ，幾何学的パラメータと弾性的性質について実験との比較を実施し，現在の DFT 計算の適用限界および問題点を明らかにした。その上で，得られた Li-GICs の安定構造をもとにして，Li 挿入エンタルピーの再現，Li 挿入電圧曲線の再現を試みた。

まず初めに，グラファイトの安定性を PAW-LDA と PAW-GGA の両近似手法により調べた結果，PAW-LDA では積層構造の安定性を評価できるが，GGA では評価できないことがわかった。ただし，エネルギーの定量性は LDA より GGA の方が優れていた。そこでエネルギーの定量性に問題があるが，　PAW-LDA により Li-GICs の積層構造の安定性を評価した。

LiC_6 の安定な積層構造は *A*α*A*α*A*α…であった。異なる Li 配列の安定性の違いは，LiC_6 の第 1 近接 Li-Li 相互作用の違いにより説明された。LiC_{12} の安定な積層構造を調べた結果，グラフェン-グラフェンの積層構造が *AA* 積層のものが *AB* 積層のものより安定であった。しかしながら，グラフェン-グラフェンの積層構造が *AA* 積層の中で異なる Li 配列の間でエネルギーの明確な違いを見出すことはできなかった。LiC_{12} のグラフェン-グラフェン積層の安定性は Li からグラファイトに移動した電子量の観点から説明された。しかしながら，LiC_{12} の *AA* 積層中での異なる Li 配列間では，有意なエネルギー差が確認されなかった。LiC_{18} の安定な積層構造を調べた結果，ステージ-2 化合物がステージ-3 化合物より安定な構造であること，さらにグラフェン-グラフェンの積層構造が *AB* 積層のものが *AA* 積層のものより安定であることがわかった。LiC_{18} のグラフェン-グラフェン積層の安定性は Li からグラファイトに移動した電子量の観点から説明された。これらの Li-GICs の積層構造の安定性から，LiC_6，LiC_{12}，LiC_{18} では低温でも室温と同じ積層構造が維持されていることが予測された。

負に帯電したグラファイトの積層構造の安定性が DFT 計算を使って調べた結果，グラファイトの積層構造が，過剰な電子数によって支配されていることがわかった。すなわち，C 原子あたり 5/72 個以上の過剰な電子を持つグラファイトでは，*AA* 積層構造が有利であり，C 原子あたり 4/72 個以下の過剰な電子を持つグラファイトでは，*AB* 積層構造が有利である。C 原子あたり 5/72 個の過剰な電子を持つグラファイトは LiC_{12} に，C 原子あたり 3/72 個の過剰な電子を持つグラファイトは LiC_{18} に対応している。

Li-GICs 中の Li の電子移動量は Li 原子あたり約 0.8 個であることが計算された。LiC_6 での結果は，NMR の結果とよく一致し，XPS と ARPS の結果を支持する。DOS 曲線の解析から，E_F から Li-GICs の伝導帯全体にわたって p_z 軌道成分が局在し，グラファイトの空の p_z 軌道に Li からの電

子が流入していることがわかった。これらのことから，Li-GICs 中では，約 0.8 個の Li の 2*s* 軌道の電子がグラフェン面に垂直なグラファイト格子の p_z 軌道，すなわちπ^*軌道に遷移していることがわかった。

次に DFT 計算で得られた Li-GICs の全エネルギーを使って，Li 挿入エンタルピーを求めた。その結果, 完全に緩和した LDA と GGA では, 実験結果を再現することができなかった。一方, GGA で *c* 軸の格子定数を実験値に固定した場合，実験値を再現した。このことから，Li 挿入エンタルピーは，グラファイトと Li-GICs の面内 C-C 結合や金属 Li の Li-Li 結合のような化学結合だけでなく，グラファイトと Li-GICs の層間の vdW 相互作用にも影響されることがわかった。グラファイト電極の充放電曲線は，他の LIB の電極の充放電曲線と異なり，電位が 0.2V 以下であるため，ネルンストの式でエントロピー項を無視することができない。現状ではエントロピー項を完全に理論的に予測することができないため，Li 挿入エントロピーの実験結果を使って，平均 Li 挿入電圧を計算した。その結果，LiC_6 と LiC_{12} の共存領域と LiC_{12} と LiC_{18} の共存領域の電圧は開回路電圧の結果とよく一致した。さらに，グラファイト，LiC_{18}，LiC_{12}，LiC_6 の結晶構造パラメータと弾性定数を GGA と *c* 軸の格子定数を実験値に固定した GGA について調べた。その結果，GGA はグラファイトと Li-GICs の面内 C-C 結合距離はよく再現するが，グラフェン-グラフェン層間相互作用に関係する物性値をうまく予測できないことがわかった。一方，*c* 軸の格子定数を実験値に固定した GGA では，面内 C-C 結合距離とグラフェン-グラフェン層間相互作用に関係する物性値の両方をうまく再現できることがわかった。したがって，グラファイトと Li-GICs のグラフェン-グラフェン層間相互作用は Li 挿入エンタルピーだけでなく，弾性的性質にも影響を及ぼすといえる。

現状の DFT 計算の枠内で *c* 軸の格子定数の実験値を使って，Li-GICs の基本物性と反応エンタルピーを予測することができた。今後の課題は，完全に Li-GICs の *c* 軸の格子定数の実験値を用いることなく，完全に理論的に物性を予測することである。そのためには，vdW 相互作用を組み込んだ交換相関エネルギーの開発が不可欠である。またグラファイト電極の Li 挿入電圧を完全に理論的に再現するために，vdW 相互作用に加えて，理論的なエントロピーの予測計算が必要である。

第４章　グラフェン基底面上のＬｉの研究

４．１　緒言

炭素の結晶の同素体には，グラファイトとダイヤモンドがあることはよく知られている。グラファイトは、第 3 章で述べたように，C 原子が蜂の巣のように六角形の網目状に並んだ平面的な薄いシートが積層されている。グラファイトを構成するこの平面的な薄いシートは、グラフェンと呼ばれる。

グラフェンの製造方法は、積層構造を持つグラファイトを粘着テープで剥す方法[114]，化学的に酸化処理しグラフェンシートを剥がす方法[115]，SiC の表面を熱分解する方法[116]，C_2F_6 と H_2 との混合ガスや CH_4 ガスをマイクロ波や熱などにより励起させて，ラジカル化し，金属触媒を用いてグラフェンを基板上に成長させる化学気相成長法(Chemical Vapor Deposition: CVD)法[117,118]などのさまざまな方法が用いられている。

グラフェンは Si の数百倍程度の極めて高い電子輸送特性を示すため，超高速トランジスタを実現できる可能性がある[119-128]。またその熱伝導性が高く，機械的強度もカーボンナノチューブと同様に強固であり，比面積は 2000 m^2 g^{-1} あるため，さまざまな産業的応用が期待されている。またグラフェンを LIB の負極に適用する試みもなされている[129]。化学的に合成された 5 層から 10 層程度の積層構造を持つグラフェンでは，層間距離がグラファイトのそれより広がっており，比表面積も大きいため，電気化学的な Li 挿入量がグラファイトより多い。しかしながら，グラファイトと異なって，充放電サイクル特性は悪いので，改善が望まれる。

本章では，グラフェンと Li の相互作用を理解するため，グラフェン基底面(graphene basal surface)上への Li の吸着状態を調べる。グラファイト(0001)面上では Li は，グラファイト(0001)面上の K，Rb，Cs と異なり，面内規則配列を持たないことが低エネルギー電子回折の解析により報告されている[130,131]。Li 原子は H 原子と同様に最外殻軌道である 2s 軌道に 1 個の電子を持っている。Miura らはグラフェン基底面上への H 原子の吸着過程を調べ，H 原子はグラフェンの C 原子の真上であるトップサイトに吸着することを報告した[132]。一方，グラフェン基底面上あるいはグラファイト(0001)面への Li 原子の吸着過程も DFT 計算により調べられていて，C 原子六角形の中央であるホローサイトが最安定位置であることが示されている[107,133,134,135]。また DFT 計算により，グラフェン基底面あるいはグラファイト(0001)面上での Li の拡散パスは，ホローサイトから C-C 結合の中心であるブリッジサイトを垂直に横切り，隣のホローサイトへ移動するパスであることが報告されている[107,133,134,135]。そこで我々は，これまで古典的に取り扱われてきた Li 原子核を量子力学的に取り扱うことにより，グラフェン基底面上での Li の安定位置および Li の拡散過程での活性化障壁を調べ，Li を古典的に取り扱う場合との違いについて議論する。

４．２　計算方法

グラフェン基底面上での Li の原子状態を求めるためには，グラフェン基底面上で Li が感じる PES (Potential Energy Surface)を求める必要がある。そこでグラフェン基底面上で Li の PES を最初に計算した[21,29]。Li 原子については $1s^2 2s^1$ の電子を，C 原子については $2s^2 2p^2$ の価電子を考慮した PAW ポテンシャルを用いた。Table 3.8 に示されているように GGA は，LiC_6 のグラフェン-Li-グラフェン層間距離が LDA に比べて実験値に近く，グラフェンと Li の相互作用をうまく再現させるのに適しているため，交換・相関関数は GGA の中で Perdew, Burke, Ernzerhof の汎関数を用いた[19]。グラフェン基底面と Li の電子状態計算のカットオフエネルギーは 600eV，k 点のサンプ

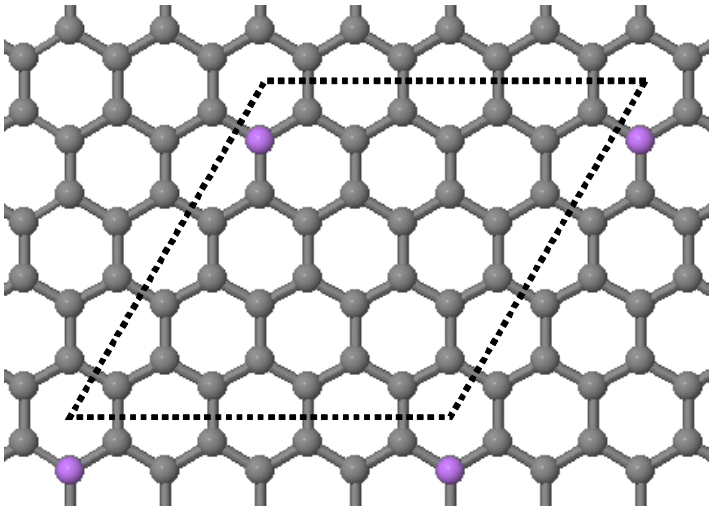


FIG. 4.1 グラフェン基底面上の Li のスーパーセルの *xy* 平面
グレーの球は C 原子を表す。紫色の球はトップサイトに吸着した Li を示す。点線はスーパーセルの *xy* 平面を示す。

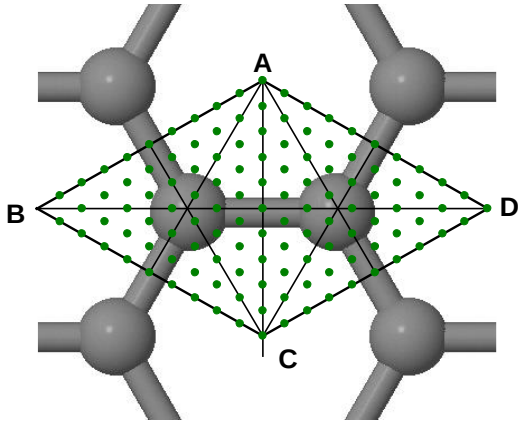


FIG. 4.2 グラフェン基底面内のグリッド点
灰色の大きな球はグラフェンの C 原子を示す。緑色の小さい円は PES の計算を実行したグリッド点である。平行四辺形 ABCD はグラフェン基底面内での単位胞を示す。

リングは Monkhorst-Pack の方法により(5 5 1)とした。全エネルギーは 5 meV formula unit^{-1} 以下まで収束させた。すべての計算はスピンも考慮して実行された。グラフェンの C 原子に対する Li の割合は， Fig. 4.1 に示されているように，単位胞に対して 4×4 に広げられたスーパーセルを設定した。すなわち 32 個の C 原子に対して 1 個の Li が存在する。これはグラフェン上の最近接 Li-Li 距離が約 10 Å 離れることに相当する。真空層の厚さは 12 Å に設定された。

PES を計算する前にグラフェンの平衡格子定数 a_0 を計算した結果，2.468 Å であった。PES の計算はグラフェンの平衡格子定数 a_0 を計算値で固定して，グラフェン基底面上から垂直方向に 6 Å の距離まで計算された。次に得られた PES に対して Li の波動関数をブロッホの定理を用いて表し，ブロッホ関数をガウス関数の線形結合で表すことにより，変分法によって求められた。いまグラ

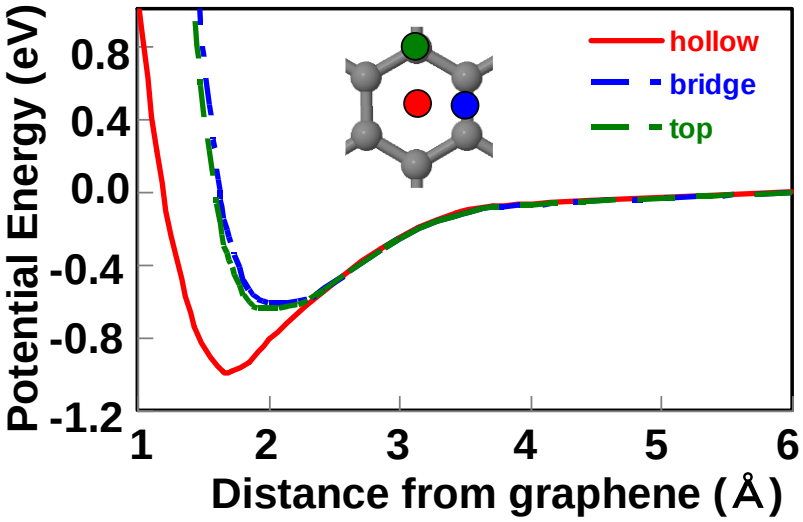


FIG. 4.3 グラフェン基底面上の z 軸方向の距離に対するポテンシャルエネルギー変化
Li がグラフェンから無限に離れたときのエネルギーを原点にとっている。赤色の曲線はホローサイト，青色の曲線はブリッジサイト，緑色の曲線はトップサイトに Li が飛来したときのエネルギー曲線を示す。

フェン基底面に垂直な方向を z 軸にとり，ポテンシャルの井戸の近傍で z 軸方向に 10 点のグリッド点をとった。また *xy* 平面，すなわちグラフェン基底面のグリッド点は，Fig. 4.2 に示すような平行四辺形 ABCD 内の 100 点とった。実際には平行四辺形 ABCD 内の 12 個の直角三角形は等しいので，グラフェン基底面上の 14 点のグリッドを取ればよい。得られた PES は *z* 軸方向について，(4.1)式のモースポテンシャル関数によりフィッティングし，*xy* 平面上のグリッド点(*x*, *y*)の関数として，ポテンシャルの深さ $D_p(x, y)$，*z* 軸上での平衡点の位置 $z_0(x, y)$，指数項係数$\alpha(x, y)$が数値的に決められた。

$$U(x,y,z) = D_p(x,y)\left[\exp\left(-2\alpha(x,y)\left(z - z_0(x,y)\right)\right) - 2\exp\left(-\alpha(x,y)\left(z - z_0(x,y)\right)\right)\right] \tag{4.1}$$

４．３　古典的吸着サイトとポテンシャルエネルギー表面

Figure 4.3 はグラフェン基底面上からの *z* 軸方向への距離に対するホローサイト，ブリッジサイトおよびトップサイトでのポテンシャルエネルギー変化を示す。過去のグラフェン基底面上あるいはグラファイト(0001)面上での Li の吸着に関する DFT 計算と同様にホローサイトが最も安定な吸着位置であることが予測された。また Li/Graphene の吸着過程では，いずれのサイトも活性化障壁を持たないことがわかった。Table 4.1 はホローサイト，ブリッジサイト，トップサイトでの Li のグラフェン基底面から *z* 軸方向の平衡位置と吸着エネルギーを示す。ブリッジサイトとトップサイトの吸着エネルギーはほとんど同じであった。ホローサイトとブリッジサイトの間のエネルギー差は約 0.322eV であった。またホローサイトとトップサイトの間のエネルギー差は約 0.351eV であった。すなわち,ホローサイトに位置する Li が隣のホローサイトに移動するためには約 0.322eV の拡散障壁(diffusion barrier)を乗り越えなければならない。ホローサイトに吸着した Li の安定性を検証するために，C 原子も緩和して DFT 計算も実行された。その結果，グラフェンの

Table 4.1 ホローサイト，ブリッジサイト，トップサイトでの Li のグラフェン基底面から z 軸方向の平衡位置 Z(in Å)と吸着エネルギーE_b (in eV)

"Graphene fixed"はグラフェンの位置を固定した場合の計算結果を，"Graphene relaxed"はグラフェンの位置を緩和した場合の計算結果を示す。a_0 は a 軸の格子定数(in Å)である。

	Graphene fixed			Graphene relaxed
	hollow	bridge	top	hollow
Z	1.693	2.038	2.085	1.692
E_b	0.99	0.66	0.64	1.01
a_0	2.468			2.474

平衡格子定数は 2.474 Å で，Li がグラフェン基底面から z 軸方向に約 1.692 Å の位置で安定化した。そのときの吸着エネルギーは 1.01eV と計算された。C 原子を固定したグラフェン基底面への吸着エネルギーに比べて，C 原子を緩和した場合の吸着エネルギーは約 0.02eV 安定化し，平衡格子定数も若干大きくなっている。しかしながら，このエネルギー差は非常に小さく，C 原子を固定した場合の DFT 計算と C 原子を緩和した場合の DFT 計算に間にほとんど差がない。したがって，グラフェン基底面と Li の相互作用を調べるとき，C 原子を固定した議論でも妥当であると考える。グラフェン基底面の Li の安定位置はグラフェン基底面上の H 原子の安定位置と比較することは興味深い[121]。グラフェン基底面上の H 原子の吸着過程では，H 原子はグラフェン基底面上のトップサイトに吸着し，吸着エネルギーは 0.67eV であった。さらにこの吸着過程で約 0.1eV の活性化障壁が存在することも示されている。また H 原子が吸着した後の幾何学的配置は，グラフェンの C 原子が H 原子の方向に約 0.33 Å 引き寄せられ，グラフェン基底面と H 原子の間隔は 1.5Å であった。Li は H と同じ外殻に s 電子を 1 個持つが，グラフェン基底面上での吸着サイトや活性化障壁の有無に違いが見られる。これは Li の 2s 軌道の広がりが H の 1s 軌道に比べ倍以上大きいため，グラフェンの p_z 軌道との相互作用に違いが生じたと考えられる。

Figure 4.4 はグラフェン基底面上のホローサイトからブリッジサイトおよびトップサイトへの距離に対するポテンシャルエネルギー変化を示す。Li がグラフェンから無限に離れたときのエネルギーを原点にとっている。実線はホローサイトからブリッジサイトに至るエネルギー曲線を，点線はホローサイトからトップサイトに至るエネルギー曲線を示す。両曲線ともホローサイトからの距離に対して単調に増加していることがわかる。Figure 4.5 はグラフェン基底面上のトップサイトからブリッジサイトを経由してトップサイトへ至る距離に対するポテンシャルエネルギー変化を示す。トップサイトからブリッジサイトへ単調に減少していることがわかる。

Table 4.2 はグラフェンのグラフェンのホローサイトでの Li のグラフェン基底面から z 軸方向への平衡距離 Z, Li の吸着エネルギーE_b, ホローサイトからブリッジサイトへの拡散障壁 $E_{diff}^{h\to b}$ およびホローサイトからトップサイトへの拡散障壁 $E_{diff}^{h\to t}$ とそれらの他の DFT 計算との比較を示す。我々の PAW-GGA の結果は，Valencia らの USPP-GGA と Chan らの PAW-GGA の結果と非常によく一致していることがわかる。一方，3 つの GGA の E_b は，Khantha らの NCPP-LDA と Valencia らの NCPP-LDA に比べて，約 0.5eV 程度小さい。これは LDA が化学結合を過大に評価するためであると考えられる。この Li の結合エネルギーの結果を反映して，平衡距離が LDA に比べて，GGA ではわずかに伸びている。$E_{diff}^{h\to b}$ と $E_{diff}^{h\to t}$ の拡散障壁を見ると，NCPP-LSDA と PAW-GGA でほとんど差がないことがわかる。一方，Rytkönen らの 3 枚のグラフェンでの NCPP-GGA の E_b の値は，1 枚のグラフェンでの USPP-GGA と PAW-GGA の値より大きい。これは，定性的には以

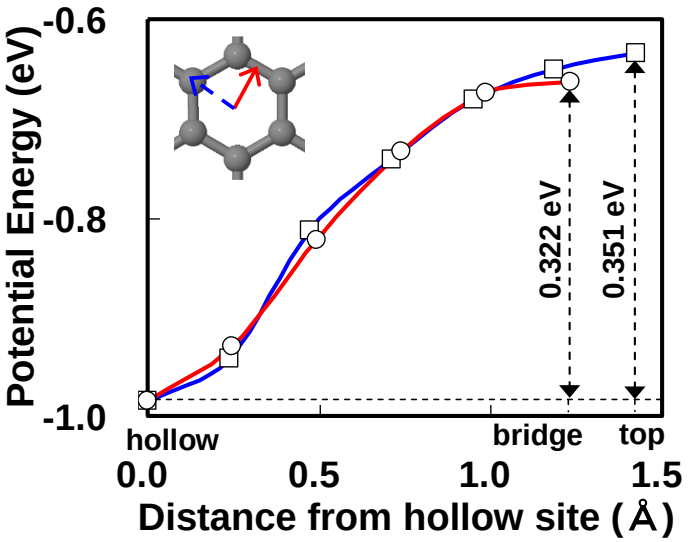


FIG. 4.4 グラフェン基底面上のホローサイトからブリッジサイトおよびトップサイトへの距離に対するポテンシャルエネルギー変化

Li がグラフェンから無限に離れたときのエネルギーを原点にとっている。赤色の曲線はホローサイトからブリッジサイトに至るエネルギー曲線を，青色の曲線ははホローサイトからトップサイトに至るエネルギー曲線を示す。

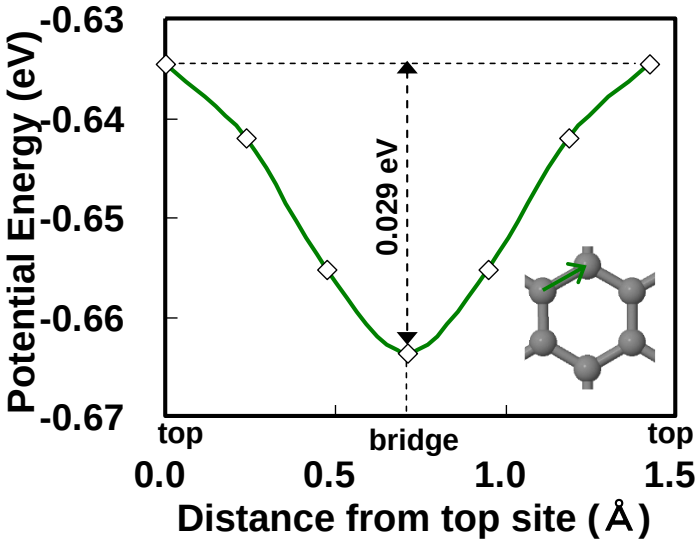


FIG. 4.5 グラフェン基底面上のトップサイトからブリッジサイトを経由してトップサイトへ至る距離に対するポテンシャルエネルギー変化

Li がグラフェンから無限に離れたときのエネルギーを原点にとっている。

Table 4.2 グラフェンのホローサイトでの Li のグラフェン基底面から z 軸方向への平衡距離 Z (in Å), Li の吸着エネルギーE_b (in eV), ホローサイトからブリッジサイトへの拡散障壁 $E_{diff}^{h\to b}$ (in eV)およびホローサイトからトップサイトへの拡散障壁 $E_{diff}^{h\to t}$ (in eV)とそれらの他の DFT 計算との比較
a_0 はグラフェンの a 軸の格子定数(in Å)である。ただし PAW-GGA による $E_{diff}^{h\to b}$ と $E_{diff}^{h\to t}$ の値は固定したグラフェン基底面上での計算結果である。

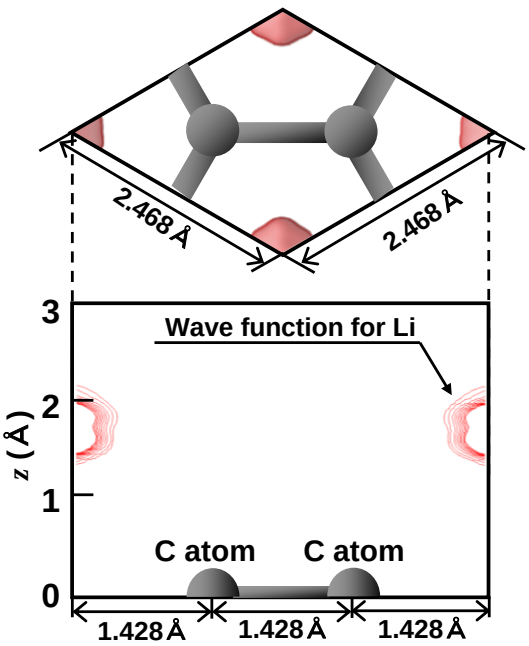
	NCPP-LDA [133]	NCPP-LSDA [107]	USPP-GGA [107]	PAW-GGA [134]	PAW-GGA [This work]	NCPP-LSDA [107]	USPP-GGA [107]	NCPP-GGA [135]
Layer	1	1	1	1	1	2 and 3	2	3
Z	1.64	1.63	1.67	1.71	1.692	1.63	1.71	1.84
E_b	1.598	1.55	1.01	1.096	1.01	1.68	1.10	1.21
a_0	2.438	2.461	2.470	2.47	2.474	2.461	2.470	2.461
$E_{diff}^{h\to b}$	—	0.34	—	0.322	0.322	—	—	0.21
$E_{diff}^{h\to t}$	—	0.36	—	0.342	0.351	—	—	

下のように説明される。Li-GICs の計算結果を見てもわかるとおり，Li の吸着により Li から移動する電子はグラフェンの層数が増加してもほとんど変化しない。したがって，C 原子が Li から受け取る電子数が，グラフェンの層数が増加するとともに減少する。C 原子が受け取る電子は反結合性軌道であるπ*軌道に入るので，グラフェンの層数が増加すると C-C 結合の反結合性は緩和される。したがって，複数枚のグラフェン基底面上への Li 吸着の系全体のエネルギーが，1 枚のグラフェン基底面上への Li 吸着の系全体のエネルギーより安定するため, 結合エネルギーが増加することになる。Rytkönen ら 3 枚のグラフェンでの NCPP-GGA の $E_{diff}^{h\to b}$ の値は，1 枚のグラフェンでの USPP-GGA と PAW-GGA の値より小さい。この結果については，明確な説明をすることができない。これらのグラフェンの層数の増加による結果から，グラフェンの層数の増加はポテンシャルの井戸を深くし，拡散障壁の低下を導くことを示している。ここで Chan らと我々の PAW-GGA および Valencia らの USPP-LSDA はともに, 2*s* 電子 1 個と内殻電子 2 個を考慮した計算であるが, Rytkönen らの NCPP-GGA は 2s 電子 1 個のみを考慮していることに注意する必要がある[107,134,135]。すなわち，グラフェン基底面に吸着した Li は，2*s* 軌道の電子がほとんどグラフェンへ移動し，Li 陽イオンとなっているため，拡散障壁は Li の内殻電子の取り扱いに影響されている可能性がある。

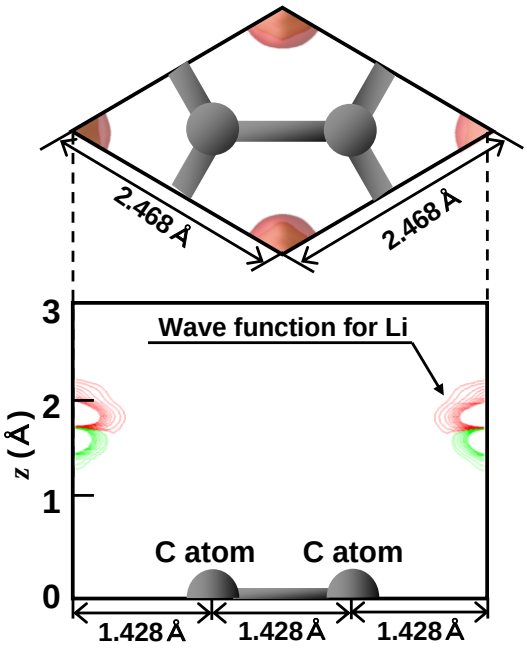
４．４ Li 原子核の波動関数

グラフェン基底面上での Li の拡散をより厳密に調べるためには，Li の波動関数がグラフェン基底面上でどうのような分布をしているのか調べる必要がある。そこでグラフェン基底面上での Li 原子核について，Li 原子核のシュレディンガー方程式を解くことにより波動関数とエネルギー固有値を求める。

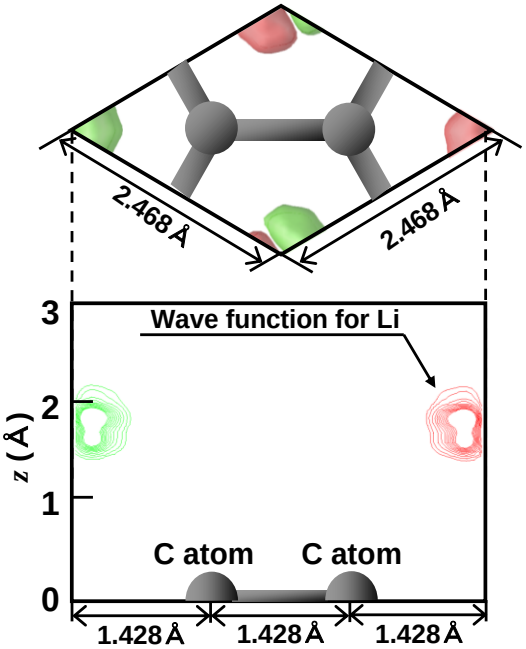
Figure 4.6 は $\vec{k}=0$ でのグラフェン基底面上での Li の波動関数を示す。基底状態と最初の 3 つの励起状態は，z = 1.7 Å の付近を中心にホローサイトに局在している。第 1 励起状態はグラフェン基底面に対して垂直な方向に励起されている。一方，第 2 励起状態と第 3 励起状態は 49meV の固有エネルギーで 2 重に縮退し，グラフェン基底面に対して平行に励起されている。第 4 励起状態はグラフェン基底面に対して平行な振動運動を示している。Figure 4.6 (f)に示されているように,



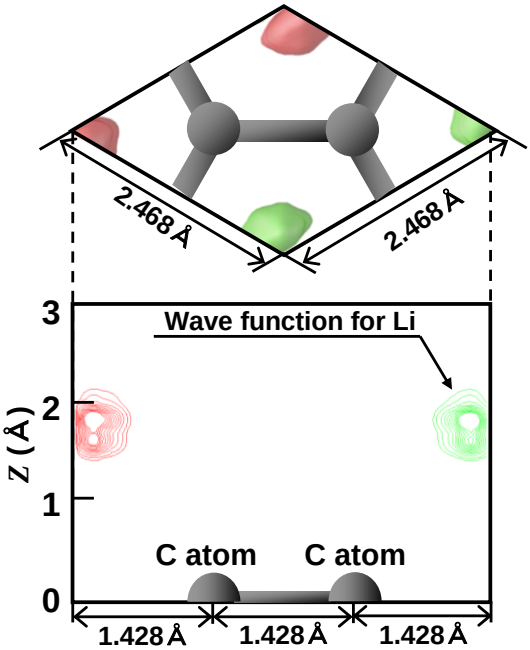
(a) Ground state (0 meV)



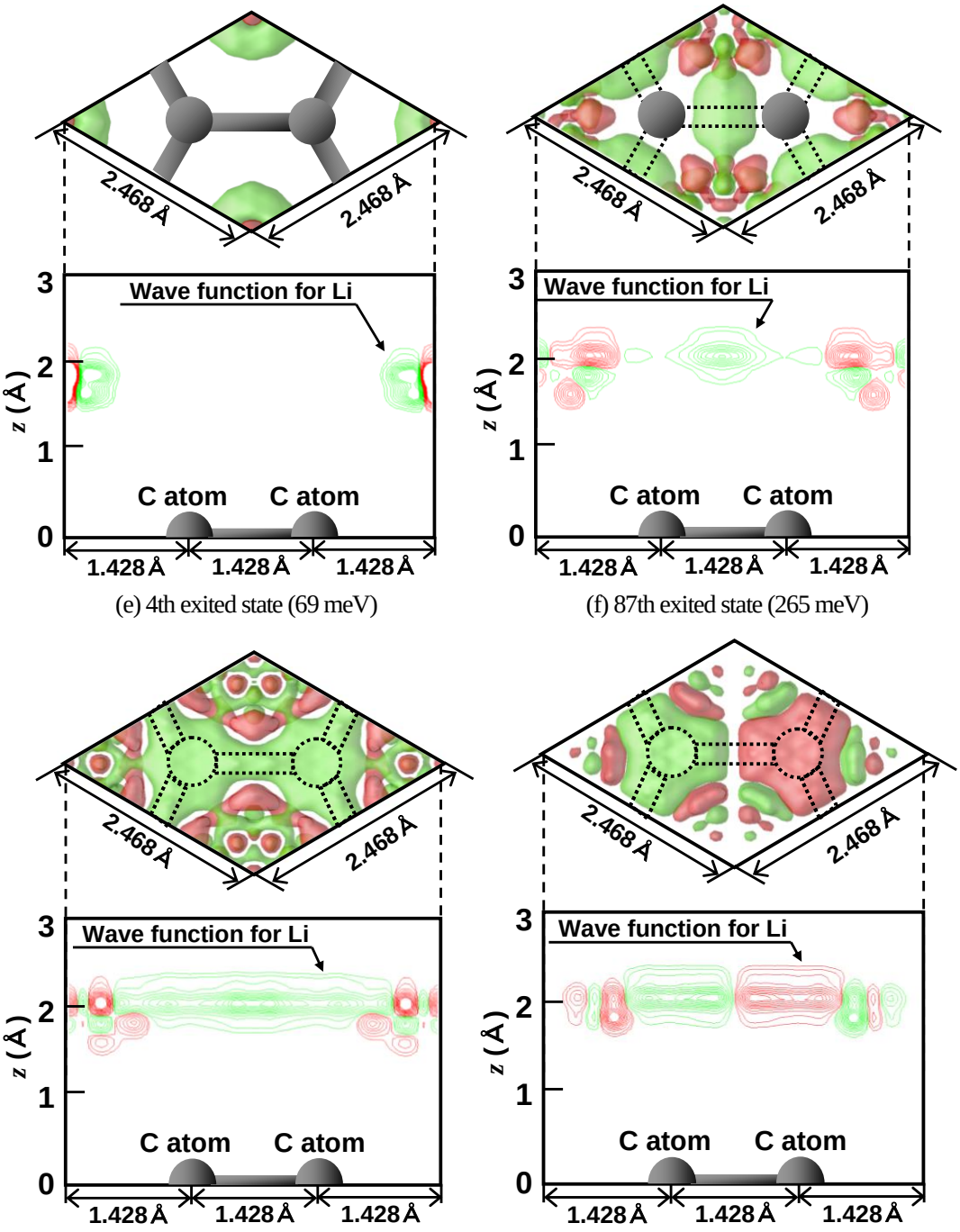
(b) 1st exited state (37 meV)



(c) 2nd exited state (49 meV)



(d) 3rd exited state (49 meV)



(e) 4th exited state (69 meV)

(f) 87th exited state (265 meV)

(g) 102nd exited state (282 meV)

(h) 105th exited state (284 meV)

FIG. 4.6 グラフェン基底面上での Li の波動関数

(a)～(h)はそれぞれ基底状態，第 1，2，3，4，87，102，105 励起状態を示す。波動関数の正値は緑色で負値は赤色で示されている。上の図はグラフェン基底面上から見て，0.001 Li-atom$^{1/2}$ Å$^{-3/2}$. の表面で切り取られた Li 原子の波動関数を，下の図はグラフェン基底面に垂直な方向で C-C 結合に沿って 0.002 から 0.02 Li-atom$^{1/2}$ Å$^{-3/2}$ の範囲で 0.002～0.02 Li-atom$^{1/2}$ Å$^{-3/2}$ の等間隔で描かれた Li 原子の波動関数を示す。カッコ内の数字は基底状態の固有エネルギーを原点としたエネルギー固有値である。

第 87 励起状態の波動関数は $z = 2.1$ Å の付近を中心に C-C 結合上に存在している。第 87 励起状態の固有エネルギーは 265meV であり，PES により得られたブリッジサイトでの拡散障壁(322 meV)より小さい。これは量子トンネル効果のためであると考えられる。Figure 4.6 (g)は第 102 励起状態の波動関数がグラフェンの C-C 結合ネットワークに広がっていることを示す。Figure 4.6 (h)は第 105 励起状態の波動関数が C-C 結合の中央には存在せず，トップサイトに局在していることを示す。第 102 励起状態と第 105 励起状態の固有エネルギーはそれぞれ 282meV と 284meV であり，これらの値は PES により得られたトップサイトでの拡散障壁(351 meV)より小さい。

４．５ Li の拡散

ここでは，反応の遷移状態理論の観点から，グラフェン基底面上での Li の拡散について論じる。いま，DFT 計算により得られた拡散障壁 E_{diff} を使って，拡散係数 D の大きさを見積もる。2 次元の自己拡散係数 D は(4.2)式で与えられる[136-139]。

$$D = \lambda^2 \nu_{hop} / 4 \tag{4.2}$$

この式はアインシュタインースモルコウスキー(Einstein-Smoluchowski)の式と呼ばれている。ここで λ はステップ長であり，ν_{hop} はジャンプ頻度を表す。

反応速度定数 k は遷移状態理論により，

$$k = \frac{k_B T}{h}\left(\frac{Z_t}{Z_i}\right)\exp\left[-\frac{E_{diff}}{k_B T}\right] \tag{4.3}$$

で表される[140,141]。k_B はボルツマン定数，h はプランク定数，Z_i と Z_t は始状態と遷移状態の振動の分配関数である。T は温度を表す。低温では，始状態と遷移状態の振動の分配関数がほとんど等しいので，

$$k \cong \frac{k_B T}{h}\exp\left[-\frac{E_{diff}}{k_B T}\right] \tag{4.4}$$

と近似できる。(4.4)式の反応速度定数 k を ν_{hop} に代入すると，自己拡散係数 D は，

$$D \cong \frac{\lambda^2 k_B T}{4h}\exp\left[-\frac{E_{diff}}{k_B T}\right] \tag{4.5}$$

となる。

Figure 4.7 は，グラフェン基底面上での Li の拡散で考慮した拡散パスを示す。path 1 はホローサイトからブリッジサイトを経由してもう 1 つのホローサイトへ拡散するパスを，path 2 はホローサイトから C-C 結合軸を経由してもう 1 つのホローサイトへ拡散するパスを示す。

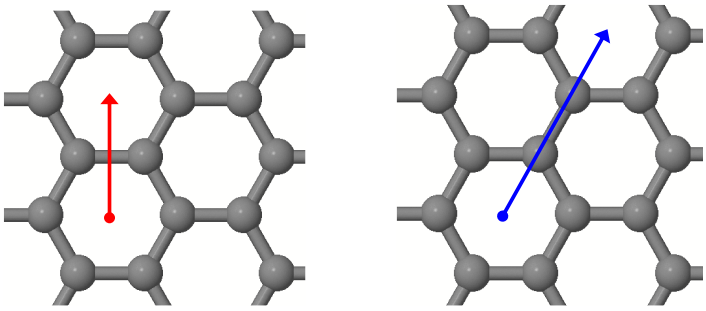
ホローサイトからブリッジサイトへの z 位置 $z^{h\to b}(s)$は，グラフェン基底面上での拡散距離 s の関数として三角関数によりフィッティングされた。

$$z^{h\to b}(s) = 0.181\cos(2.523s) + 1.873 \qquad (0 \le s \le a_0/2) \tag{4.6}$$

path 1 のステップ長 $\lambda^{\mathrm{path\,1}}$ は，(4.7)式によって計算される。数値積分の結果，$\lambda^{\mathrm{path\,1}} = 2.593$ Å が得られた。

$$\lambda^{\mathrm{path\,1}} = 2\int_0^{a_0/2} ds\sqrt{1+\left(\frac{\partial z^{h\to b}}{\partial s}(s)\right)^2} \tag{4.7}$$

一方，ホローサイトからトップサイトへの z 位置 $z^{h\to t}(s)$も $z^{h\to b}(s)$と同様に三角関数によりフ



(a) path 1　　(b) path 2

FIG. 4.7 グラフェン基底面上での Li の拡散パス

path 1 はホローサイトからブリッジサイトを経由してもう 1 つのホローサイトへ拡散するパスを，path 2 はホローサイトから C-C 結合軸を経由してもう 1 つのホローサイトへ拡散するパスを示す。

ィッティングされた。

$$z^{h\to t}(s) = 0.201\cos(2.079s) + 1.890 \qquad (0 \le s \le a_0/\sqrt{3}) \tag{4.8}$$

path 2 のステップ長$\lambda^{\text{path 2}}$は，(4.9)式によって計算される。数値積分の結果，$\lambda^{\text{path 2}} = 4.403$ Å が得られた。

$$\lambda^{\text{path 2}} = 2\int_0^{a_0/\sqrt{3}} ds\sqrt{1+\left(\frac{\partial z^{h\to t}}{\partial s}(s)\right)^2} + a_0/\sqrt{3} \tag{4.9}$$

ここで，C-C 軸上での z 位置はほとんど変化がないため，一定と近似された。

Figure 4.8 はグラフェン基底面上の Li の拡散係数の温度依存性を示す。実線は Li の波動関数から得られた拡散障壁を用いた曲線であり，点線が PES から得られた拡散障壁を用いた曲線である。path 1 と path 2 の曲線はそれぞれ赤色と青色で示されている。PES により得られた拡散係数に比べ，Li の波動関数から得られた拡散係数が大きいことがわかる。低温では path 1 の拡散係数の値が大きいが，185K 以上になると path 2 の拡散係数が逆転する。これは温度の増加により，Li がより高い拡散障壁を越え，より遠くへ Li が拡散することが可能であることを表している。300K での拡散係数は path 1 については 3.7×10^{-8} cm^2 s^{-1}，path 2 については 5.5×10^{-8} cm^2 s^{-1} であると予測された。我々の知るところ，グラフェン基底面上の Li の拡散係数を調べた実験はない。その代わりに LiC_6 中での Li の拡散は電気化学的に良く調べられていている。しかしながら，LiC_6 中での Li の拡散係数の正確な測定は非常に困難であり，実験方法の違いにより 10^{-7}～10^{-12} cm^{2}s^{-1} での広い範囲が報告されている[142-144]。また DFT 計算を用いて LiC_6 中でのホローサイトからブリッジサイトを経由してもう 1 つのホローサイトへの拡散係数は 10^{-10}～10^{-11} cm^{2}s^{-1} であると予測された[145]。我々が求めた拡散係数は，実験的に調べられた LiC_6 中での Li の拡散係数の範囲内にあり，また DFT 計算により予測された Li が密に詰まった LiC_6 の拡散係数に比べて大きな値である。これは，グラフェン基底面上では LiC_6 のように Li が密に詰まった状態に比べて拡散しやすいという特徴をよく表している。

４．６　結論

本章では，グラフェン基底面上での Li の運動を DFT 計算と Li 原子のシュレディンガー方程式

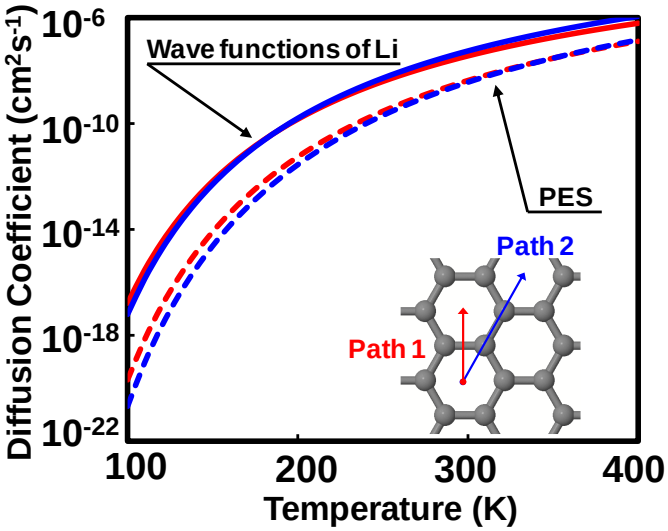


FIG. 4.8 グラフェン基底面上での Li の拡散係数の温度依存性
実線は Li の波動関数から得られた拡散障壁を用いた曲線であり，点線が PES から得られた拡散障壁を用いた曲線である。path 1 と path 2 の曲線はそれぞれ赤色と青色で示されている。

を解くことにより調べた。固定されたグラフェン基底面上での Li の安定サイトはホローサイトであった。Li がホローサイトで吸着するときの結合エネルギーは約 1eV であり，Li がブリッジサイトやトップサイトに吸着する場合に比べて約 0.3eV 安定であった。さらに Li がブリッジサイトとトップサイトに吸着する場合の吸着エネルギー差はほとんどなかった。DFT 計算により得られた PES を用いてグラフェン基底面上の Li の波動関数とエネルギー固有値を計算した。得られた波動関数は，基底状態および低エネルギー側の励起状態ではホローサイトに局在していることがわかった。第 87 励起状態では，波動関数がブリッジサイトに局在し，第 102 励起状態では，波動関数が C-C 結合ネットワーク全体に広がり，第 105 励起状態では，波動関数がトップサイトを中心に局在することがわかった。固有エネルギー差から計算される Li の拡散障壁は PES により得られる拡散障壁に比べ小さいことがわかった。

TST に基づいてグラフェン基底面上の Li の拡散係数を計算した。その結果，低温ではホローサイトからブリッジサイトを経由してもう 1 つのホローサイトへの拡散パスが有利であったが，185K 以上では，ホローサイトから C-C 結合軸を経由してもう 1 つのホローサイトへの拡散パスが逆転することがわかった。これは温度上昇により，Li が高い拡散障壁を越えやすくなり，グラフェン基底面上をより遠くまで拡散できることを示している。300K での得られた拡散係数の値は，LiC_6 中での Li の電気化学的測定による拡散係数の範囲内であり，比較可能な実験結果とつじつまがあっていた。

第５章　シリコン電極の研究

５．１　緒言

現在，大部分の LIB の負極材料としてグラファイトが用いられている。中大型機器のバッテリーへの LIB の適用を考えた場合，既存のグラファイトよりさらなる高容量の材料を開発する必要がある[5]。グラファイトは最大リチウムイオン挿入時の組成が LiC_6 であり，理論的な質量あたりの容量で 372 mAh g^{-1}，理論的な体積あたりの容量で 840 mAh L^{-1} である[146]。第 1 章でも述べたように新規負極材料の中で Si は最大リチウム挿入時の組成を相図で現れる $Li_{21}Si_5$ と考えた場合，質量あたりの容量で 4008mAh g^{-1}，体積あたりの容量で 9339mAh L^{-1} あり，グラファイトのそれの約 11 倍程度であり，容量の観点から魅力的な材料であることが知られている[147,148]。Si はその理論容量の大きさもさることながら，地殻表面で 2 番目に豊富な材料であることもあり，次世代 LIB の負極材料として広く研究されている[149-152]。しかしながら，Si 電極は高容量であるが，充放電サイクル特性がよくない[156]。Figure 5.1 は結晶 Si の充放電サイクル特性を示す[156]。Figure 5.1 に示されているように，わずか数回のサイクルで初回容量の 50%以下にまで低下することがわかる。この乏しいサイクル特性はリチウム挿入脱離時の体積変化が原因であると考えられている。すなわち，Si 電極に Li が挿入されることによって結晶 Si の格子に大きな応力が加わり，格子が大きく膨らみ，負極材料が集電体から脱落するため，わずか数サイクルで Si 電極が Li の挿入脱離機能を失うというわけである。

最近，Si 電極への Li 挿入時に結晶状態がどのように変化しているのか調べたいくつかの報告がある[157-162]。Figure 5.2 は Obrovac らによって示された結晶 Si で作製した Si 電極の充放電曲線と充電途中，充電終了時，放電途中の *ex situ* XRD の結果を示す[159]。彼らは充電途中の XRD パターンのピーク位置が Si の XRD パターンと同じであり，かつピークが結晶 Si のパターンより広いことから，充放電曲線のプラトー領域で結晶 Si がアモルファスの Li-Si 合金に変換されていると述べている。また彼らは 50mV vs. Li/Li^+ 以下の電圧で新しい Li-Si 合金相が出現することを発

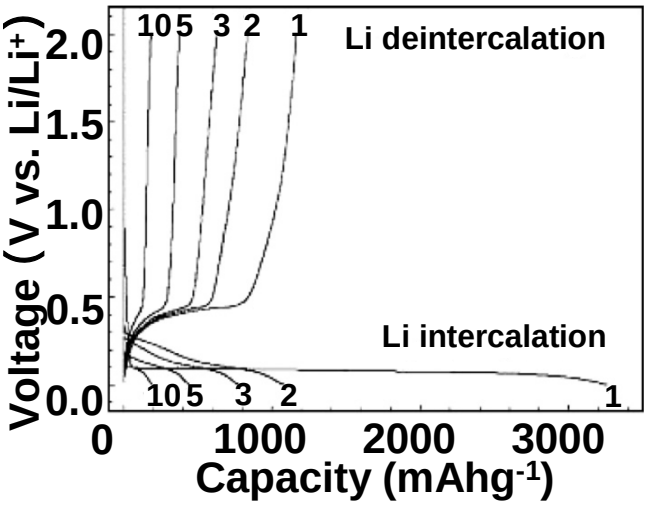


FIG 5.1 Si 電極の充放電曲線[156]
図中の数字は充放電回数を示す。

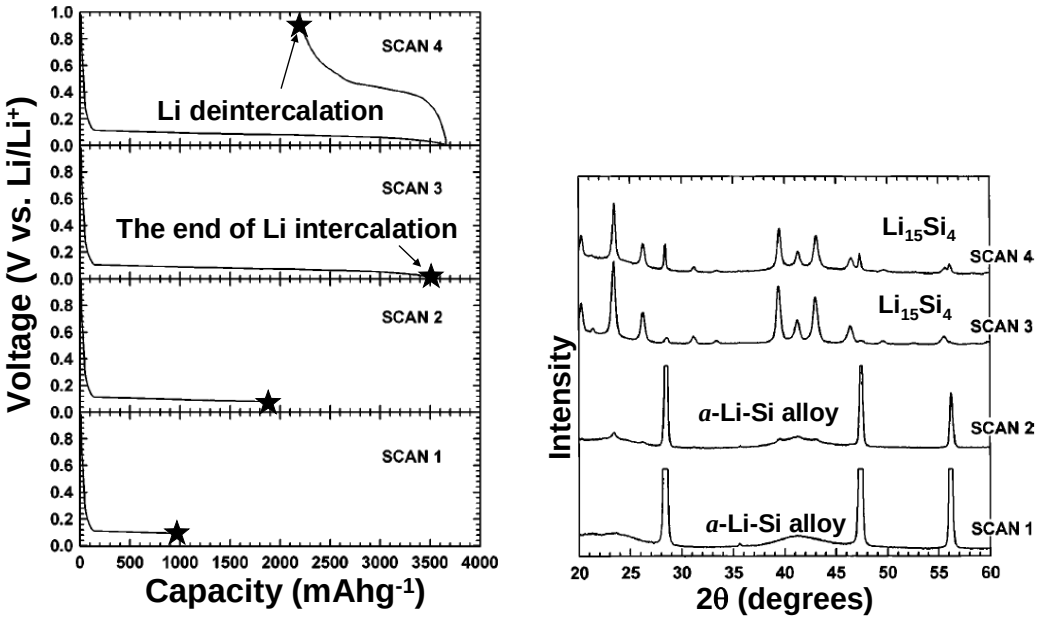


FIG 5.2　Si 電極の充放電曲線と *ex situ* XRD パターン[159]
SCAN1 と SCAN2 は充電途中を示し，SCAN3 は充電終了時，SCAN4 は放電途中を示す。

見し，リートベルト回折の結果より室温での完全にリチウム挿入された Si は $Li_{21}Si_5$ 相ではなく，$Li_{15}Si_4$ 相であること明らかにした。彼らが得た結晶 Si の初回充電容量は $Li_{15}Si_4$ 相の理論容量 3579 mAh g^{-1} とよく一致していた。アモルファス Si についても同様な結果が Hatchard らによって報告されている[162]。彼らは *in-situ* XRD セルを用いて，2.5μm 以上の電極厚さを持ったアモルファス Si に電気化学的に Li を挿入すると，30mV vs. Li/Li^+ 以下の電圧で $Li_{15}Si_4$ 相を形成することを明らかにした。彼らは 0.5μm 以下の電極厚さを持ったアモルファス Si に電気化学的に Li を挿入しても $Li_{15}Si_4$ 相が現れないことも報告している。Limthongkul などは XRD と高分解能電子顕微鏡(High Resonance Electron Microscopy：HREM)を用いてリチウム挿入された結晶 Si がアモルファス Li-Si 合金になることを示した[160,161]。彼らは $Li_{2.17}Si$ までリチウム挿入された結晶 Si は Si の XRD パターンのピークの減少から結晶 Si とアモルファス相が混在した状態であると主張している。彼らの XRD パターンをよく見ると，$2\theta = 39.4°$，41.3°，43.1°に小さく広がったピークが確認できる。彼らはこれらのピークを同定できない不明なピークであると述べているが, Obrovac らと Hatchard らが得た $Li_{15}Si_4$ の XRD パターンのピークを見ると，これらのピークが $Li_{15}Si_4$ のものであることがわかる。Figure 5.3 は Wen らと Marel らの相図と Stearns らの LiSi を含んだ相図を Li-Si 系の相図を示す[163,164,171]。相図から Li-Si 系は $Li_{21}Si_5$[165]，$Li_{13}Si_4$[166]，$Li_{14}Si_6$[167]，$Li_{12}Si_7$[168,169]，LiSi[170,171]合金を生成するが，$Li_{15}Si_4$ が現れないことがわかる。また相図に現れる Li-Si 合金は結晶 Si あるいはアモルファス Si の室温での電気化学的な Li 挿入脱離反応には現れない。このことは LIB の Sn 負極の場合と大きく異なる[172,173]。

Li-Si 相図に現れる Li-Si 合金は約 688 K の高温で得られた化合物であるので，これらの化合物はその組成で熱力学的に安定な化合物であると考えられる。このことから室温での電気化学的な安定状態は熱力学的に最も安定な状態に到達するのではなく，準安定状態であるアモルファス Li-Si 合金と $Li_{15}Si_4$ になると考えられる。

本章では結晶 Si とアモルファス Si の両方の Si 電極の充電末期に出現する $Li_{15}Si_4$ について電子

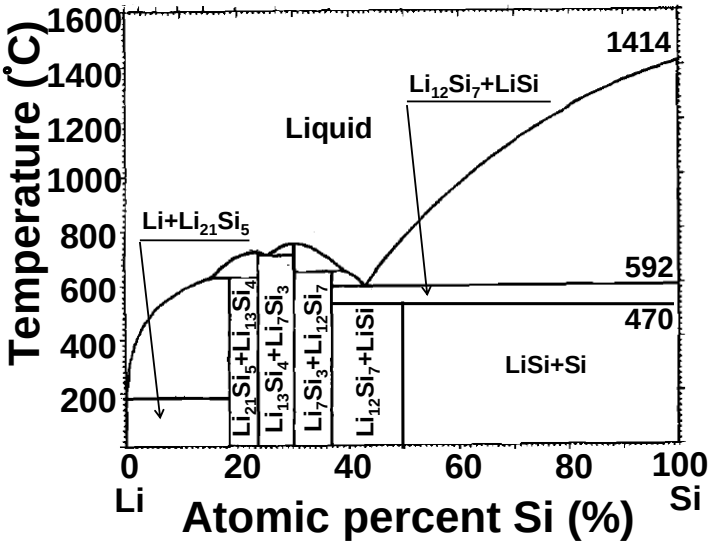


FIG 5.3 Li-Si 系の相図[163,164,171]

Wen ら[163]と Marel ら[164]の相図と Stearns ら[171]の LiSi を含んだ相図を合わせて描いている。

密度分布，DOS を DFT 計算により明らかにする。また， Li-Si 系の相図に現れる合金の中で最も Li が少ないものは LiSi 合金である。LiSi 合金は最近までその存在が確認されなかったが，約 1～2.5GPa の高圧下での金属 Li と結晶 Si の混合によって合成された[171]。LiSi は Si 電極の充放電時にはその存在が確認されていない。しかしながら熱力学的な安定相である LiSi の電子状態を調べることは，熱力学的な安定相でない $Li_{15}Si_4$ との比較の上で役に立つ。

次に DFT 計算の電気化学分野への適用の妥当性を評価するために Aydinol らの計算手法[38]を Si 電極に適用し，$Li_{15}Si_4$ と LiSi の平均リチウム挿入電圧を計算する。Si 電極の場合は，前述のように同じ負極材料でも Sn 負極とは大きく異なって，室温での充放電過程に Li-Si 系の相図に出現するような結晶相は現れず，充電末期に現れる $Li_{15}Si_4$ 相が唯一の結晶相である[163,164]。そのため，Li-Si 系の電気化学的電圧曲線はいくつかの電圧ステップ関数にはならず，金属 Li と結晶 Si，$Li_{15}Si_4$ から得られる一定の電圧値のみになる。そこで，計算から得られる平均リチウム挿入電圧の妥当性を評価するために電量滴定実験の結果を利用する。

いま，Li_xSi を正極，金属 Li を負極とすると，放電途中のリチウム挿入反応式は

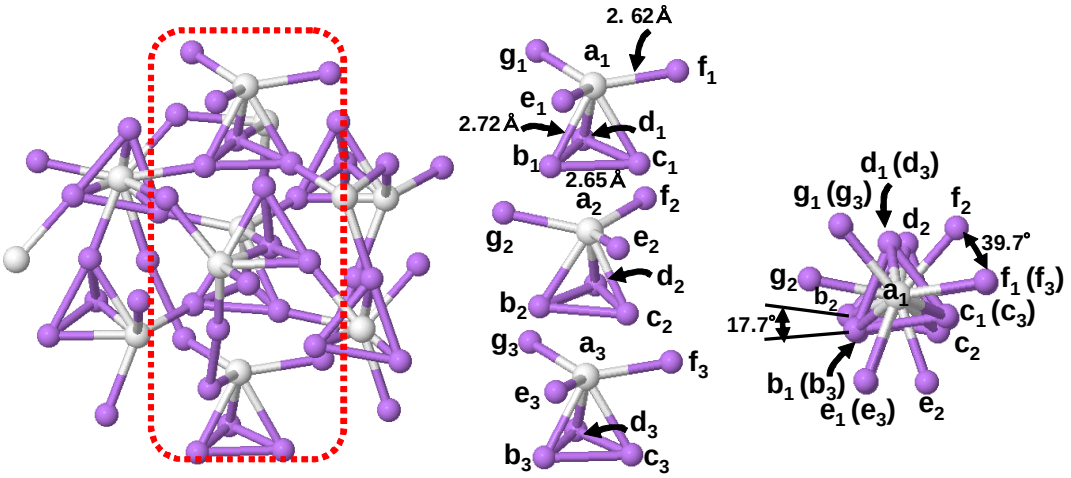
$$Li_xSi + (y - x)\,Li \rightarrow Li_ySi \tag{4.1}$$

と表される。ここで $y-x$ は負極から正極へ移動するリチウムイオンの電荷である($y > x$)。LIB の負極である Si について考えるときに Li_xSi が正極であることに不自然さを感じるかもしれない。LIB では Si と対をなす電極として遷移金属酸化物を用いている。遷移金属酸化物は Si より電極電位が高いので，Si は負極となり，遷移金属酸化物は正極となる。一方，Si 電極のリチウム挿入のみを考えた場合，Si と対をなす電極は遷移金属酸化物よりも実験的利用の容易さから金属 Li がしばしば用いられる。そのため，Si はリチウムより電極電位が高いので，Si は正極となり，金属 Li は負極となる。平均リチウム挿入電圧 $\overline{V}$ は，体積変化の項とエントロピー変化の項が，内部エネルギー変化に比べて十分小さいことから，(4.2)式で計算される。

$$\overline{V} = \frac{E_r[\mathrm{Li}_x\mathrm{Si}] + (y-x)E_r[\mathrm{Li}] - E_r[\mathrm{Li}_y\mathrm{Si}]}{(y-x)F} \tag{4.2}$$

Table 5.1 計算条件と結晶構造

Compound	$Li_{15}Si_4$	LiSi	Metallic Li	*c*-Si
Energy cutoff (eV)	271.6	271.6	271.6	245
k points mesh	11×11×11	11×11×11	27×27×27	9×9×9
Space group or crystal strcuture	$I\bar{4}3d$	$I4_1/a$	BCC	Diamond
Number of Atoms in unit cell	60Li, 16Si	16Li, 16Si	2	8



$\overline{a_k b_k} = \overline{a_k c_k} = \overline{a_k d_k}$ $\overline{a_k e_k} = \overline{a_k f_k} = \overline{a_k g_k}$ $\overline{b_k c_k} = \overline{c_k d_k} = \overline{d_k b_k}$

FIG 5.4 $Li_{15}Si_4$ の結晶構造

白球は Si 原子，紫球は Li 原子を表す。左図は[1 1 -1]からの $Li_{15}Si_4$ の結晶構造である。中央の図は左図から点線部分を取り出した図である。記号 a_k は Si 原子を，b_k，c_k，d_k，e_k，f_k，g_k は Li 原子を表す。ここで k =1, 2, 3, ･･･である。右図は中央の図の真上からの図である。右図のカッコ内の記号はカッコ前の記号と重なっていることを意味する。

で計算される。ここで F はファラデー定数である。E_r [Li_xSi]と E_r [Li]は，それぞれ Li_xSi と金属 Li の内部エネルギーである。

５．２　計算方法

$Li_{15}Si_4$, LiSi, 結晶 Si, 金属 Li の電子状態の計算は, VASP を使って PAW 法により計算した[21,29]。ポテンシャルは Li 原子については $1s^2 2s^1$ の価電子を，Si 原子については $3s^2 3p^2$ の価電子を考慮した PAW ポテンシャルを用いた。交換・相関関数は GGA の中で Perdew, Burke, Ernzerhof の汎関数を用いた[19]。すべての全エネルギー計算のカットオフエネルギーは 500eV を採用した。k 点のサンプリングは Monkhorst-Pack の方法により実行した。全エネルギーは 1 meV formula unit^{-1}，原子に働く力は 0.01 eVÅ^{-1} 以下まで収束させた。すべての計算はスピンも考慮して実行された。緩和計算は,格子定数 a を変化させ, スーパーセル内のすべての原子を緩和させることにより実行した。Table 5.1 は $Li_{15}Si_4$，LiSi，金属 Li，結晶 Si の各計算条件と結晶構造を示す。

５．３　$Li_{15}Si_4$

５．３．１　結晶構造

まず，$Li_{15}Si_4$ の結晶構造の解析から始める。Figure 5.4 は $Li_{15}Si_4$ の結晶構造である。白い球は Si 原子を，紫色の球は Li 原子を表す。Figure 5.4 の左側の図は [1 1 -1] 方向から見た構造である。各 Si 原子は 1 つの単位構造を形成しながら 6 つの Li 原子と結合していることがわかる。これらの単位構造間の結合は一見，複雑に見えるが，Fig. 5.4 の左図の点線部分を取り出すと，中央の図に示されるように単純な層状の構造であることがわかる。記号 a_k は Si 原子を，b_k，c_k，d_k，e_k，f_k，g_k は Li 原子を表す。ここで k=1, 2, 3, ･･･である。$Li_{15}Si_4$ 中では，6 つの Li 原子が 2.62Å（$a_kb_k= a_kc_k= a_kd_k$）と 2.72Å（$a_ke_k= a_kf_k= a_kg_k$）の 2 種類の Li-Si 結合距離によって Si 原子を囲んでいることがわかる。一方，金属 Li の Li-Li 結合距離は 2.97Å であり，結晶 Si の Si-Si 結合距離は 2.37Å である。これらの結合距離を用いて，Li-Si 結合距離を計算すると，2.67Å となり，$Li_{15}Si_4$ の 2 種類の Li-Si 結合距離の中間の長さになっている。単位構造の 3 つの Li 原子で構成される $b_kc_kd_k$ の正三角形の Li-Li 結合距離は 2.65Å であり，金属 Li の Li-Li 結合距離 2.97Å に比べてずっと短いことがわかる。このことから $Li_{15}Si_4$ 内の Li 原子は，　Si 原子との合金化によって窮屈な空間に押し込められたような状態になっているといえる。単位構造は Fig. 5.4 の左図に示すように 3 次元的に連なって交差している。したがって単位構造の Li 原子，*e, f, g* は他の単位構造の *b, c, d* に等しい。奇数の添え字でマークされた単位構造と偶数の添え字でマークされた単位構造は似ているが，完全には等しくない。b_k, c_k, d_k の 3 点を通過する平面は e_k, f_k, g_k の 3 点を通過する平面に平行である。Figure 5.4 の右図は中央の図の真上からの図である。右図のカッコ内の記号はカッコ前の記号と重なっていることを意味する。線分 b_1c_1, c_1d_1, d_1b_1 の $b_2c_2d_2$ 平面への射影線は，線分 b_2c_2, c_2d_2, d_2b_2 とそれぞれ 17.7°　の角度で交わる。同様に線分 a_1e_1, a_1f_1, a_1g_1 の $e_2f_2g_2$ 平面への射影線は，線分 a_2e_2, a_2f_2, a_2g_2 とそれぞれ 39.7°　の角度で交わる。それゆえ，奇数の添え字でマークされた単位構造と偶数の添え字でマークされた単位構造は重ならない。点 a_k と $e_kf_kg_k$ 平面との距離は 0.34Å であり，点 a_k と $b_kc_kd_k$ 平面との距離は 2.24Å である。$b_kc_kd_k$ 平面と $e_{k+1}f_{k+1}g_{k+1}$ 平面との距離は 2.01Å である。このことから単位構造は線分 a_1a_k を軸として 4.59Å の周期で直線上に並んでいることがわかる。四面体 $a_kb_kc_kd_k$ の底面は 3 つの Li 原子によって構成される正三角形 $b_kc_kd_k$ である。

Table 5.2 は $Li_{15}Si_4$ の格子定数と分率座標を示す。“Calc”と“Expt”はそれぞれ DFT 計算により得られたパラメータと XRD により得られたパラメータを示す。第 2 列目は結晶 Si を完全に Li 挿入した状態の *ex situ* XRD パターンから得られたパラメータ[159]であり，第 3 列目はアモルファス Si を完全に Li 挿入した状態の *in situ* XRD セルを用いて測定された XRD パターンから得られたパラメータ[152]を示す。DFT 計算による結果は *in situ* XRD パターンより *ex situ* XRD パターンから得られたパラメータの方とよく一致している。これは実験者らが述べているように *in situ* XRD パターンは *in situ* XRD セルの Be 窓の影響とセルの周囲の部品からの反射などの影響により

Table 5.2 $Li_{15}Si_4$ の格子定数(in Å)と分率座標

	Calc[This work]	Expt [149]	Expt [162]
Lattice constant	10.60	10.6852(9)	10.777
Li(12a) (*x, y, z*)	(0.375, 0.000, 0.250)	(0.375, 0.000, 0.250)	(0.375, 0.000, 0.250)
Li(48e) (*x, y, z*)	(0.123, 0.154, 0.963)	[0.118(1), 0.156(1), 0.961(1)]	(0.130, 0.177, 0.865)
Si(16c) (*x, y, z*)	(0.458, 0.458, 0.458)	[0.4588(2), 0.4588(2), 0.4588(2)]	(0.462, 0.462, 0.462)

Table 5.3 Wigner-Seize 半径をもとにした金属 Li 中の Li 原子，結晶 Si 中の Si 原子，$Li_{15}Si_4$ 中の Li 原子と Si 原子の価電子数

	Li		Si	
	Li	$Li_{15}Si_4$	Si	$Li_{15}Si_4$
s	0.48	0.48～0.53	1.37	1.37
p	0.48	0.88～0.90	2.34	2.11～2.15
d	0.04	0.20～0.21	0.29	0.03
Total	1.00	1.56～1.63	4.00	3.51～3.55

誤差を生じているためと考えられる。

５．３．２　電子状態

次に $Li_{15}Si_4$ 中の電子移動量を Wigner-Seize 半径による手法と Bader Charge 解析[35-37]により見積もる。Wigner-Seize 半径とは，着目する原子を取り囲む電子数を決めるための半径である。Li 原子の価電子数が 1 であり，Si 原子の価電子数が 4 であるので，金属 Li と結晶 Si について価電子数を満足するような半径を求めると，Li 原子では 1.814Å，Si 原子では 1.5765Å と計算される。これらの Wigner-Seize 半径を用いて $Li_{15}Si_4$ 中の Li 原子と Si 原子の価電子数を見積もることが可能である。$Li_{15}Si_4$ では，Li-Si，Li-Li 結合距離が金属 Li の Li-Li 結合距離と結晶 Si の Si-Si 結合距離と比較して非常に近いためこのような取り扱いが可能である。

Table 5.3 は金属 Li 中の Li 原子，結晶 Si 中の Si 原子，$Li_{15}Si_4$ 中の Li 原子と Si 原子の価電子数を示す。$Li_{15}Si_4$ 中の Li 原子と Si 原子の価電子数は単位胞内のそれぞれの原子で価電子数の幅をもつため，その最大値と最小値による範囲で示している。$Li_{15}Si_4$ 中の Li 原子は 1.814Å の Wigner-Seize 半径の球内に 1.56～1.63 個の価電子を持つ。それゆえ，$Li_{15}Si_4$ 中の Li 原子は見かけ上，0.56～0.63 個の過剰な電子を持った陰イオンであると考えられる。同様に，$Li_{15}Si_4$ 中の Si 原子は 1.5765Å の Wigner-Seize 半径の球内に 3.51～3.55 個の価電子を持つ。それゆえ，$Li_{15}Si_4$ 中の Li 原子は見かけ上, 0.45～0.49 個の電子が不足した陽イオンであると考えられる。金属 Li と $Li_{15}Si_4$ の Li 原子の *s* 軌道成分にはほとんど価電子数の変化が見られない。同様に，結晶 Si と $Li_{15}Si_4$ の Si 原子の *s* 軌道成分にもほとんど価電子数の変化が見られない。金属 Li と $Li_{15}Si_4$ 中の Li 原子の電子数を比較すると，*p* 軌道成分と *d* 軌道成分の電子の増加がおもに $Li_{15}Si_4$ 中の Li 陰イオンの形成に寄与していることがわかる。一方，結晶 Si と $Li_{15}Si_4$ 中の Si 原子の電子数を比較すると，*p* 軌道成分と *d* 軌道成分の電子の減少がおもに $Li_{15}Si_4$ 中の Si 陽イオンの形成に寄与していることがわかる。ところで，$Li_{15}Si_4$ 中の Li 原子の 3*d* 成分の電子は，結晶の対称性のため Li のサイトに Si の波動関数の一部がカウントされたものであり，Li 原子にとって高エネルギーな *d* 軌道成分が存在するわけではない。Li 陰イオンの存在は，その他の Li-Si 系合金でも DFT 計算により確認されている。例えば，後述する LiSi 中の Li は 0.83～0.84 個の過剰な価電子を持つ。また同様な手法により $Li_{12}Si_7$ のサブユニット構造である Li_6Si_5 中の Li は約 0.9 個の過剰な価電子を持つことが報告されている[174]。

次に Bader Charge 解析による原子電荷の結果について説明する。Wigner-Seize 半径による電子数の計算は, グラファイト層間化合物のように層間 C-C 距離が面内 C-C 結合距離に比べずっと大きく，層間の原子がその間で孤立原子の状態で存在するような場合には，うまく適用することができない。そこで Bader Charge 解析を使って，$Li_{15}Si_4$ 中の電子移動を調べた。その結果，Li あたり約 0.82 個の電子が Si に移動していることがわかった。これは Si が約 3 個の過剰電子を獲得す

ることに対応する。Bader Charge 解析の結果は Wigner-Seize 半径を基にした電子数の結果と矛盾する。これは，電子移動の定義が異なるためである。我々は，電子密度の勾配がゼロである境界で原子電荷を区切った Bader Charge 解析が最も物理的に矛盾のない電子移動を調べる手法であると考える。したがって，Bader Charge 解析によって得られた結果から，$Li_{15}Si_4$ 中の Li は陽イオンであると結論づける。$Li_{15}Si_4$ 中の Li の電子移動量は Li-GICs 中の電子移動量とほぼ等しいことがわかる。

Table 5.4 は金属 Li と $Li_{15}Si_4$ 中の Li-Li 結合の電子密度分布を示す。Table 5.4 の左の列は金属 Li の電子密度分布であり，右列は $Li_{15}Si_4$ 中の Li-Li 結合の電子密度分布である。Table 5.4 の 2 行目は金属 Li の体心立方構造と $Li_{15}Si_4$ の単位構造図であり，金属 Li の構造図中の記号 *a, b, c* は Li 原子を表し，$Li_{15}Si_4$ の単位構造図中の記号の意味は Fig. 5.4 と同じである。Table 5.4 の 3 行目には構造図の影の部分の平面に対する電子密度分布を示す。4 行目と 5 行目はそれぞれ描かれた電子密度分布の範囲と間隔を示す。まず，金属 Li の電子密度分布を見ると，金属 Li 中の電子はその s 軌道成分に特徴づけられるように，おもに Li 原子の位置に分布している。金属 Li の Li-Li 結合（*ab* と *bc*）の中点での電子密度は 0.053 e Å^{-3} であった。次に $Li_{15}Si_4$ 中の 3 個の Li 原子で構成される正三角形 $b_1c_1d_1$ の電子密度分布を調べる。$Li_{15}Si_4$ 中の Li-Li 結合（b_1c_1，c_1d_1，d_1b_1）の中点での電子密度は金属 Li のものより大きく，0.070 eÅ^{-3} であった。また最大電子密度は正三角形 $b_1c_1d_1$ の重心であり，0.081 eÅ^{-3} であった。$Li_{15}Si_4$ 中の Li 陰イオンの形成は Li-Li 結合の中点での電子密度の増加と重心でのより大きな電子密度によるものであることがわかる。

Table 5.5 は $Li_{15}Si_4$ 中の Li-Si 結合の電子密度分布を示す。Table 5.5 の左列は 1 個の Si 原子と 2 個の Li 原子で構成される三角形 $a_1b_1c_1$ での電子密度分布であり，右列は 1 個の Si 原子と 2 個の Li 原子で構成される三角形 $a_1f_1g_1$ での電子密度分布である。Table 5.5 の図の見方や記号は Table 5.4 と同様である。$Li_{15}Si_4$ 中の Li-Si 結合の電子密分布を見ると，Si 原子の周り電子が集中していることがわかる。3 つの Li-Si 結合（a_1b_1，a_1c_1，a_1d_1）の中点での電子密度は等しく，0.21 eÅ^{-3} であった。同様にもう一方の 3 つの Li-Si 結合（a_1e_1，a_1f_1，a_1g_1）の中点での電子密度も等しく，0.21 eÅ^{-3} であった。Li-Si 結合の中点での電子密度は，Si 原子の電気陰性度のため Li-Li 結合のそれに比べてずっと大きいことがわかる。電子密度分布を見ると，Si 原子の電子による等高線が Li-Si の結合の中点より Li 原子側に入り込んでいるため，Li 原子から見ると，Si の電子が Li 原子のすぐ傍まで押し寄せている。

Figure 5.5 (a) は $Li_{15}Si_4$ の全 DOS を示す。E_F をエネルギーの原点にとっている。結晶 Si で見られる E_F 付近のバンドギャップが消失し，–1.3eV ～ –4.9eV の間に新しいバンドギャップが現れている。$Li_{12}Si_7$ の DFT 計算でも似たようなバンドギャップが報告されている。Figure 5.5 (b) と (c) はそれぞれ $Li_{15}Si_4$ の Li 原子と Si 原子の DOS を示す。各原子の DOS は *s* 軌道成分, *p* 軌道成分, *d* 軌道成分に分割されている。Li 原子と Si 原子は全 DOS と同様にバンドギャップを持つことがわかる。$Li_{15}Si_4$ 中の Li 原子の状態はおもに *s* 軌道成分と *p* 軌道成分から構成されている。一方，$Li_{15}Si_4$ 中の Si 原子の状態は E_F ～ –1.3eV の範囲ではおもに *p* 軌道成分から構成され，–4.9eV～–5.7eV の範囲では *s* 軌道成分から構成されている。

電子密度分布と DOS の結果から，結晶 Si への Li 挿入反応の間に，Li の 2*s* 電子が $Li_{15}Si_4$ 中の Si の *s* 軌道成分と *p* 軌道成分に電子遷移すると考えられる。

５．３．３　平均リチウム挿入電圧

次に金属 Li と結晶 Si, $Li_{15}Si_4$ の全エネルギーを用いて平均リチウム挿入電圧を計算する。いま，金属 Li と結晶 Si から $Li_{15}Si_4$ が生成する化学反応式は以下のようになる。

$$4Si + 15Si \rightarrow Li_{15}Si_4 \qquad (4.3)$$

Table 5.4 金属 Li と $Li_{15}Si_4$ 中の Li-Li 結合の電子密度分布

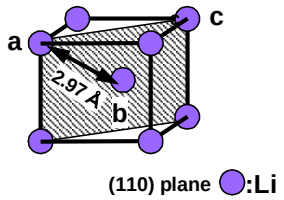
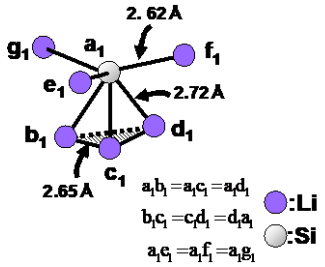
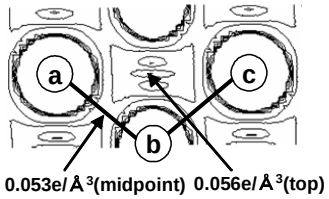
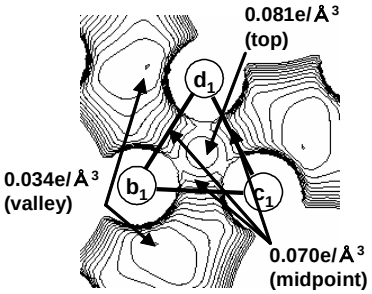
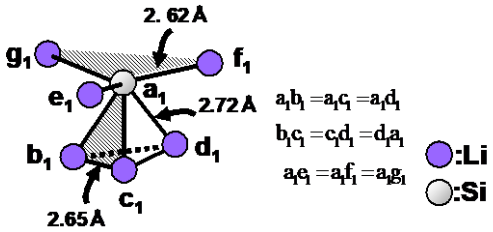
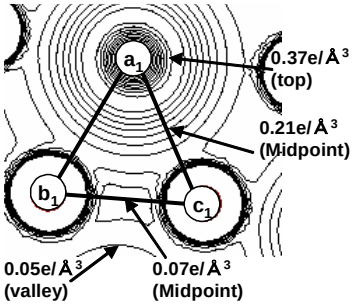
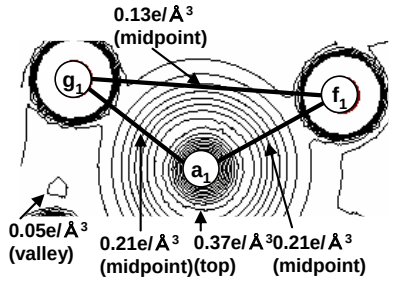
化合物	金属 Li	$Li_{15}Si_4$
構造		
電子密度分布		
範囲	0.052～0.056 e Å^{-3}	0.034～0.082 e Å^{-3}
間隔	0.001 e Å^{-3}	0.004 e Å^{-3}

Table 5.5 $Li_{15}Si_4$ 中の Li-Si 結合の電子密度分布

化合物	$Li_{15}Si_4$	
構造		
電子密度分布		
範囲	0.05～0.37 e Å^{-3}	
間隔	0.04 e Å^{-3}	

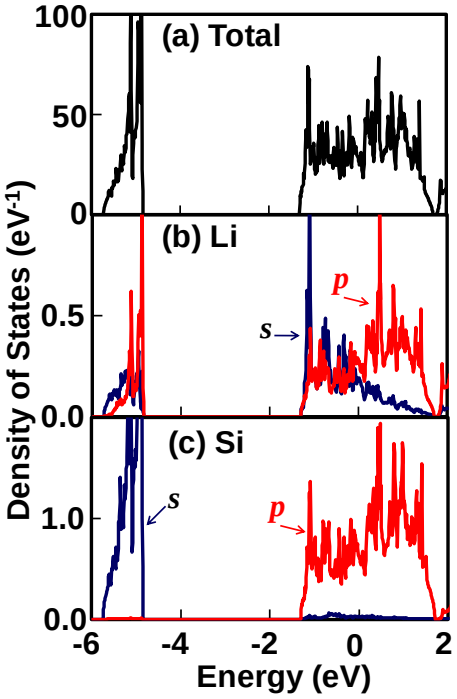


FIG 5.5 $Li_{15}Si_4$ の状態密度

エネルギーの原点は E_F レベルである。(a)は全 DOS を，(b)は Li の部分的な DOS を，(c)は Si の部分的な DOS を示す。

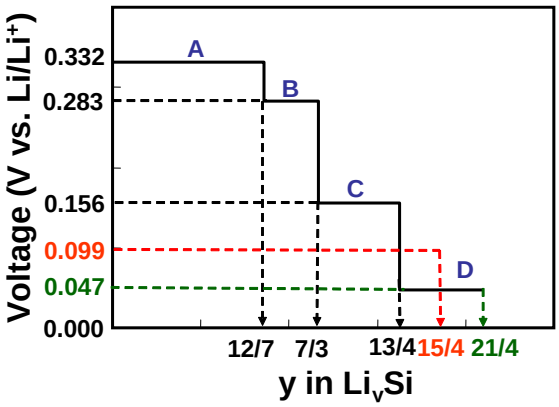


FIG 5.6 電量滴定法による 688K での LiCl-KCl 溶融塩中での結晶 Si の開回路電圧の概略図[153]

A～D の電位平坦部は，(5.6)～(5.9)式の合金反応による二相領域を示す。☆は仮に $Li_{15}Si_4$ 相が出現するとした電位と組成の点を表す。

DFT 計算の結果から，$Li_{15}Si_4$ は単位胞内に 60 個の Li 原子と 16 個の Si 原子を含み，その全エネルギーは–218.644 eV unit cell^{-1} である。したがって, 1 個の $Li_{15}Si_4$ あたりの全エネルギーE_r[$Li_{15/4}Si$]は–13.665 eV $Li_{15}Si_4^{-1}$ となる。一方，金属 Li は単位胞内に 2 個の Li 原子を含み，その全エネルギーは–3.795 eV unit cell^{-1} である。したがって，1 個 Li 原子あたりの全エネルギーE_r[Li]は–1.897 eV Li^{-1} となる。同様に結晶 Si は単位胞内に 8 個の Si 原子を含み，その全エネルギーは–43.313eV unit

cell^{-1}である。したがって，1 個 Si 原子あたりの全エネルギーE_r[Si]は–5.414 eV Si^{-1}となる。したがって，(4.3)式の化学反応式に対する平均リチウム挿入電圧は，(4.2)で $x = 0$，$y = 15/4$ とおいて，上述の全エネルギーを代入し，0.303V の電圧が得られる。

結晶 Si は放電中に電圧平坦部でアモルファス Li-Si 合金に変化することが知られている。アモルファス構造は DFT 計算の枠内で取り扱いが困難であるため，アモルファス Li-Si 合金に対する平均リチウム挿入電圧を得ることはできない。それゆえ，ここでは別の方法により DFT 計算から得られた平均リチウム挿入電圧を定量的に評価する。Figure 5.6 は Wen と Huggins らによって報告された電量滴定法による 688 K での LiCl-KCl 溶融塩中での結晶 Si の開回路電圧の概略図である[163]。図中の A～D の電圧平坦部はさまざまな Li-Si 合金の 2 相領域の形成を表す。すなわち，$Li_{12}Si_7$，Li_7Si_3，$Li_{13}Si_4$，$Li_{21}Si_5$ 相が 688K の温度で現れる。これらを化学反応式で書くと以下のようになる。

$$\mathrm{Si} + 12/7\mathrm{Li} \rightarrow \mathrm{Li}_{12/7}\mathrm{Si} \tag{4.4}$$

$$\mathrm{Li}_{12/7}\mathrm{Si} + 13/21\ \mathrm{Li} \rightarrow \mathrm{Li}_{7/3}\mathrm{Si} \tag{4.5}$$

$$\mathrm{Li}_{7/3}\mathrm{Si} + 11/12\ \mathrm{Li} \rightarrow \mathrm{Li}_{13/4}\mathrm{Si} \tag{4.6}$$

$$\mathrm{Li}_{13/4}\mathrm{Si} + 19/20\ \mathrm{Li} \rightarrow \mathrm{Li}_{21/5}\mathrm{Si} \tag{4.7}$$

ここで，(4.7)式の化学反応式を(4.8)式で置き換える。

$$\mathrm{Li}_{13/4}\mathrm{Si} + 1/2\ \mathrm{Li} \rightarrow \mathrm{Li}_{15/4}\mathrm{Si} \tag{4.8}$$

この置き換えは$Li_{15}Si_4$相と結晶 Si の共存する電圧平坦部が電量滴定実験により確認されていないので現実的でないかもしれない。しかしながら，仮に $Li_{15}Si_4$ 相と結晶 Si が共存するとすれば，その電圧は $Li_{13}Si_4$ 相と結晶 Si 相の共存下での電圧 0.156V と $Li_{21}Si_5$ 相と結晶 Si 相の共存下での電圧 0.047V の間の値をとるはずである。そこで $Li_{15}Si_4$ 相と結晶 Si の共存下での電圧を上記の 2 つの電圧値より比例按分計算により求めると，0.099V が得られる。また(4.2)式を変形することにより，Li_ySi の内部エネルギーE_r[Li_ySi]は(4.9)式で表される。

$$E_r[\mathrm{Li}_y\mathrm{Si}] = E_r[\mathrm{Li}_x\mathrm{Si}] + (y-x)E[\mathrm{Li}] - (y-x)F\overline{V} \tag{4.9}$$

(4.9)式を(4.4)～(4.6)式，(4.8)式に適用し，和をとることによって(4.10)式を得る。

$$E_r^{\mathrm{expt}}[\mathrm{Li}_{15/4}\mathrm{Si}] = E_r^{\mathrm{expt}}[\mathrm{Si}] + \frac{15}{4}E_r^{\mathrm{expt}}[\mathrm{Li}] - F\left(0.332*\frac{12}{7} + 0.283*\frac{13}{21} + 0.156*\frac{11}{12} + 0.099*\frac{1}{2}\right) \tag{4.10}$$

いま実験的な $Li_{15}Si_4$ の平均リチウム挿入電圧$\overline{V}^{\mathrm{expt}}$ を(4.11)式で定義すると，

$$\overline{V}^{\mathrm{expt}} = \frac{E_r^{\mathrm{expt}}[\mathrm{Si}] + 15/4E_r^{\mathrm{expt}}[\mathrm{Li}] - E_r^{\mathrm{expt}}[\mathrm{Li}_{15/4}\mathrm{Si}]}{15F/4} \tag{4.11}$$

$\overline{V}^{\mathrm{expt}}$ = 0.250V が得られる。結晶 Si の溶融塩中での開回路電圧の実験結果で $Li_{21}Si_5$ 相を $Li_{15}Si_4$ 相に置き換えるという手法にもかかわらず，実験的な $Li_{15}Si_4$ の平均リチウム挿入電圧は DFT 計算から得られた平均リチウム挿入電圧に近い値が得られた。それゆえ，DFT 計算から得られた $Li_{15}Si_4$ の平均リチウム挿入電圧は定量的に妥当な値であると結論づける。

５．４　LiSi

５．４．１　結晶構造

まず，LiSi の結晶構造の解析から始める。Figure 5.7 は LiSi の結晶構造である。白球は Si 原子を，紫色の球は Li 原子を表す。Figure 5.7 の左図は [0 0 1] 方向から見た構造であり，右図は左

図から Li 原子と 3 個の Si 原子を抜き出した構造を示す。各 Si 原子は 3 次元的なネットワークを形成し，1 個の Si 原子は他の 3 個の Si 原子と結合している。この Si のネットワークの Si-Si 結合距離は 2.42Å と 2.50Å である。一方，Li 原子は他の 4 つの Li 原子と四面体構造を形成している。Li 原子の四面体 $a_1b_1c_1d_1$ は $a_2b_2c_2d_2$，$a_3b_3c_3d_3$，…，$a_6b_6c_6d_6$ と幾何学的に同一であり，四面体内の Li-Li 結合距離は 2.94Å($=\overline{a_kb_k}=\overline{b_kc_k}=\overline{c_kd_k}=\overline{d_ka_k}$)と 2.95Å($=\overline{a_kc_k}=\overline{b_kd_k}$)である。ここで k = 1,2,3, …である。Li 原子の正四面体の頂点は他の Li 原子の正四面体の頂点と 2.69Å($=\overline{d_1b_2}=\overline{d_2b_3}=\overline{c_1a_4}=\overline{c_2a_5}=\overline{c_3a_6}$)の結合距離で結合している。Table 5.6 は LiSi の格子定数と分率座標を示す。“Calc”と“Expt”はそれぞれ DFT 計算により得られたパラメータと XRD により得られたパラメータを示す。DFT 計算によるパラメータは実験結果とよい一致を示した。

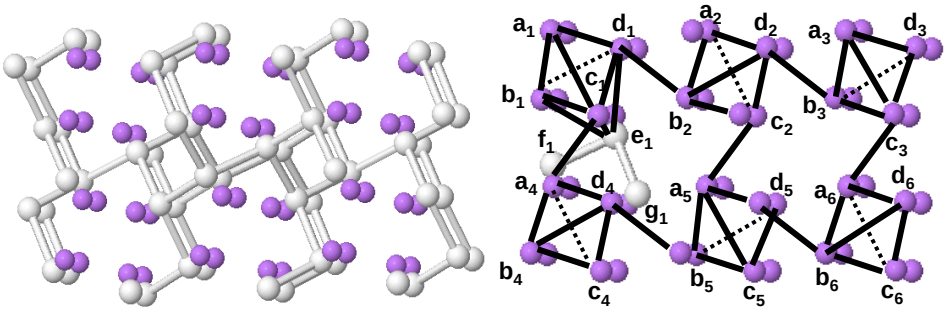
Table 5.7 は LiSi の結合距離と結合角を示す。“Calc”と“Expt”は Table 5.6 と同じ意味である。Table 5.7 の左端の列は Li-Li 結合距離を示し，上から最近接 Li-Li 結合距離，第 2 近接 Li-Li 結合距離，第 3 近接 Li-Li 結合距離を表している。左から 2 番目の列は Si-Si 結合距離を示し，上から最近接 Si-Si 結合距離，第 2 近接 Si-Si 結合距離を表している。左から 2 番目の列は Li-Si 結合距離を示している。右端の列は Si-Si-Si 結合距離を示している。DFT 計算から得られた LiSi の結合距離と結合角もまた実験結果とよい一致を示した。Li-Li 結合距離は第 3 近接でも金属 Li の結合距離 2.97Å に比べて短いことがわかる。一方，Si-Si 結合と見ると，結晶 Si の結合距離 2.37Å に比べ長くなっている。このことから， Li 原子が結晶 Si 内の隙間に無理やり押し込まれ，Li-Li 結合距離が短くなり，Si 同士の結合は Li の存在により引き離されたといえる。

５．４．２　電子状態

次に LiSi 中の電子移動量を $Li_{15}Si_4$ の場合と同様に，Wigner-Seize 半径による手法と Bader Charge 解析により見積もる。価電子数の計算方法は３．３．２節の $Li_{15}Si_4$ の場合と同様であるので，ここでは結果のみ説明する。

Table 5.8 は金属 Li 中の Li 原子，結晶 Si 中の Si 原子，LiSi 中の Li 原子と Si 原子の価電子数の計算結果を示す。LiSi 中の Li 原子は 1.814Å の Wigner-Seize 半径の球内に 1.83～1.84 個の価電子数を持つ。それゆえ，LiSi 中の Li 原子は見かけ上，0.83～0.84 個の過剰な電子を持った陰イオンであると考えられる。同様に，LiSi 中の Si 原子は 1.5765Å の Wigner-Seize 半径の球内に 3.51～3.55 個の価電子数を持つ。LiSi 中の Li 原子と比べて，Si 原子は弱くイオン化している。また LiSi 中の Li 原子は $Li_{15}Si_4$ の Li 原子の価電子数と比べて，より陰イオン的になっている。これは Li 原子から見ると，LiSi では $Li_{15}Si_4$ に比べて，より多くの Si 原子から電子を受け取れることによるものである。金属 Li と LiSi の Li 原子の s 軌道成分の価電子数はほとんど同じである。同様に，結晶 Si と LiSi の Si 原子の s 軌道成分の価電子数もほとんど同じである。金属 Li と LiSi の Li 原子の電子数を比べると，おもに p 軌道成分の電子数の増加が Li 陰イオンの生成に寄与していることがわかる。一方，結晶 Si と LiSi の Si 原子の電子数を比べると，おもに p 軌道成分の電子数の減少が Si 原子全体の電子数の減少に寄与していることがわかる。

次に Bader Charge 解析[35-37]を使って，LiSi 中の電子移動を調べた。その結果，Li あたり約 0.84 個の電子が Si に移動していることがわかった。これは Si が約 0.84 個の過剰電子を獲得することに対応する。$Li_{15}Si_4$ の場合と同様に Bader Charge 解析の結果は Wigner-Seize 半径を基にした電子移動の結果と矛盾する。$Li_{15}Si_4$ の場合と同様に，Bader Charge 解析によって得られた結果から，LiSi 中の Li は陽イオンであると結論づける。LiSi 中の Li の電子移動量は $Li_{15}Si_4$ とほぼ等しい電子移動量であることがわかる。したがって，Li 量に関係なく一旦，結晶 Si 中に Li が挿



(a) 全体の構造　　(b) Li 原子と 3 個の Si 原子のみ

FIG 5.7 LiSi の結晶構造

白球は Si 原子を，紫色の球は Li 原子を表す。

Table 5.6 LiSi の格子定数(in Å)と分率座標

*x の分率座標 0.0111(4)は桁誤りであり，0.111(4)と考えられる

Parameter	Calc[This work]	Expt[160]	Expt[161]
a	9.34	9.353(1)	9.354(3)
c	5.76	5.743(1)	5.746(3)
Li(12a) (x, y, z)	(0.0807, 0.8857, 0.0551)	[0.082(2), 0.885(2), 0.058(4)]	[0.0810(5), 0.8860(5), 0.0602(5)]
Si(48e) (x, y, z)	(0.1107, 0.9528, 0.5951)	[0.1109(3), 0.9526(3), 0.5941(5)]	[0.0111(4)*, 0.9522(4), 0.5937(4)]
Si(16c) (x, y, z)	(0.458, 0.458, 0.458)	[0.4588(2), 0.4588(2), 0.4588(2)]	(0.462, 0.462, 0.462)

Table 5.7 LiSi の結合距離(in Å)と結合角(in degrees)

Li-Li		Si-Si		Li-Si		Si-Si-Si	
Calc	Expt[160]	Calc	Expt[161]	Calc	Expt[161]	Calc	Expt[160]
2.69	2.7～3.1	2.42	2.417(6)	2.63	2.6～2.7	107.5	107.2(2)
2.94	2.7～3.1	2.50	2.502(6)	2.72	2.6～2.7	110.8	110.7(2)
2.95	2.7～3.1			2.74	2.7～3.1	117.4	117.9(2)
				2.89	2.7～3.1		
				3.09	2.7～3.1		

入されると，Li あたり約 0.8 個の電子が Si の方へ移動することがわかる。この傾向は Li-GICs で得られた電子移動量の結果と同じである。

Table 5.9 は金属 Li と LiSi 中の Li-Li 結合の電子密度分布を示す。Table 5.9 の見方は Table 5.4 と同様である。記号の意味は Fig. 5.7 と同じである。まず，LiSi 中の 4 個の Li 原子で構成される四面体 $a_1b_1c_1d_1$ の電子密度分布を調べる。3 個の Li 原子（b_1，c_1，d_1）で構成される平面の電子密度分布を見ると，Li-Li 結合の中点の電子密度はほとんど同じで，0.074 eÅ^{-3} であった。この値は金属 Li の Li-Li 結合（ab と bc）の中点での電子密度，0.053 eÅ^{-3} より大きい。この Li-Li 結合の中点での電子密度の増加が LiSi 中の Li 陰イオンの形成に寄与している。四面体 $a_1b_1c_1d_1$ の重心での電子密度は 0.053 eÅ^{-3} であり，三角形 $b_1c_1d_1$ の重心での電子密度 0.066 eÅ^{-3} より小さか

Table 5.8 金属 Li 中の Li 原子，結晶 Si 中の Si 原子，LiSi 中の Li 原子と Si 原子の価電子数

	Li		Si	
	Metallic Li	LiSi	*c*-Si	LiSi
s	0.48	0.48～0.53	1.37	1.37
p	0.48	0.88～0.90	2.34	2.11～2.15
d	0.04	0.20～0.21	0.29	0.03
Total	1.00	1.56～1.63	4.00	3.51～3.55

った。したがって 4 個の Li 原子で構成される四面体 $a_1b_1c_1d_1$ の電子密度を見る限り，Li 原子の周りにより多くの電子が存在してことがわかる。

Table 5.10 は結晶 Si と LiSi 中の Si-Si 結合の電子密度分布を示す。Table 5.10 の見方は Table 5.4 と同様である。記号の意味は Fig. 5.6 と同じである。記号 *e*，*d*，*f* は Si 原子を表す。結晶 Si の電子密度は共有結合を形成するため Si-Si 結合の中点で最も大きく，0.56 eÅ^{-3} である。一方，LiSi の Si-Si 結合を見ると，結合 e_1f_1 では，Si-Si 結合の中点での電子密度は 0.43 eÅ^{-3} であり，最大電子密度は Si-Si 結合の中点から少しずれた 2 点に存在し，0.47 eÅ^{-3} であった。結合 e_1g_1 では，Si-Si 結合の中点での電子密度は 0.47eÅ^{-3} であり，最大電子密度は Si-Si 結合の中点から少しずれた 2 点に存在し，0.49 eÅ^{-3} であった。LiSi での Si-Si 結合間の 2 つの最大電子密度が存在すること，結晶 Si に比べ LiSi の Si-Si 結合の中点で電子密度が減少することは結晶 Si の隙間に Li 原子が挿入されることによる Si-Si 結合の伸張が原因であると考える。

Table 5.11 は LiSi 中の Li-Si 結合の電子密度分布を示す。Table 5.11 の見方と記号の意味は Table 5.9 と同様である。三角形 $b_1c_1e_1$，$c_1d_1e_1$，$d_1b_1e_1$ はそれぞれ相似関係にはないので 2 種類の平面についての電子密度が示されている。1 つは三角形 $b_1c_1e_1$ の平面に対する電子密度分布で，他のものは三角形 $d_1b_1e_1$ の平面に対する電子密度分布である。Li-Si 結合について見ると，$Li_{15}Si_4$ と同様に Si 原子の大きな電気陰性度のため，周りに電子が局在していることがわかる。Li-Si 結合の中点の電子密度は 0.27 eÅ^{-3} であった。この値は金属 Li の Li-Li 結合の中点の電子密度 0.53 eÅ^{-3} と比べると非常に大きな値である。すなわち，Li 原子から見ると，Si の電子が Li 原子のすぐ傍まで押し寄せていることを示している。

Figure 5.8 は LiSi の DOS を示す。エネルギーは E_F に対して目盛られている。Figure 5.8 (a) は LiSi の全 DOS を示す。実験により LiSi のバンドギャップは 0.057eV であると報告されている。一方，DFT 計算により求めた DOS ではバンドギャップは存在しない。このような不一致は一般的に DFT 計算特有のバンドギャップの過少評価として知られており，LiSi でもその傾向が現れている。Figure 5.8 (b) と (c) はそれぞれ LiSi の Li 原子のと Si 原子の DOS を示す。各原子の DOS は *s* 軌道成分，*p* 軌道成分に分割されている。各原子の DOS のうち *d* 軌道成分は *s* 軌道成分，*p* 軌道成分に比べて非常に小さいため描かれていない。Li 原子と Si 原子ともにバンドギャップがないことがわかる。Li 原子の DOS を見ると，E_F ～ –3eV まではおもに *p* 軌道成分の状態からなっており，–3 ～ –12eV までは *s* 軌道成分と *p* 軌道成分の状態が混在していることがわかる。一方，Si 原子の DOS を見ると，E_F ～ –5eV まではおもに *p* 軌道成分の状態からなっており，–5 ～ –12eV までは *s* 軌道成分の状態が多く分布していることがわかる。

価電子数の変化と電子密度，さらに DOS から，Li の 2*s* 電子が Si 原子の E_F 近傍の *p* 軌道に遷移し，Li 陽イオンを形成すると考えられる。

Table 5.9 金属 Li と LiSi 中の Li-Li 結合の電子密度分布

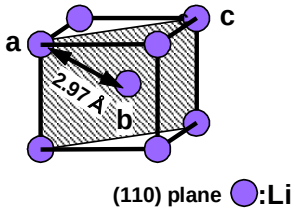
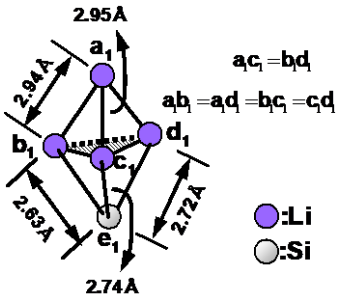
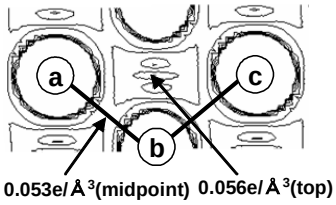
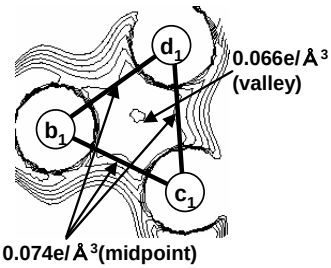
化合物	Metallic Li	LiSi
構造		
電子密度分布		
範囲	0.052～0.056 e Å^{-3}	0.066～0.086 e Å^{-3}
間隔	0.001 e Å^{-3}	0.004 e Å^{-3}

Table 5.10 結晶 Si と LiSi 中の Si-Si 結合の電子密度分布

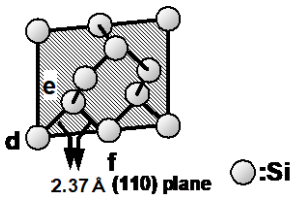
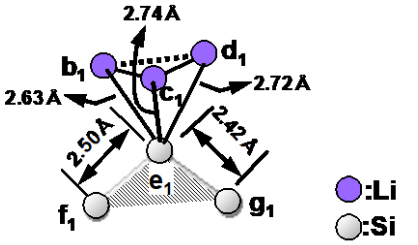
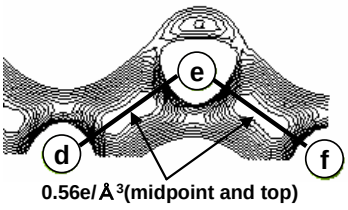
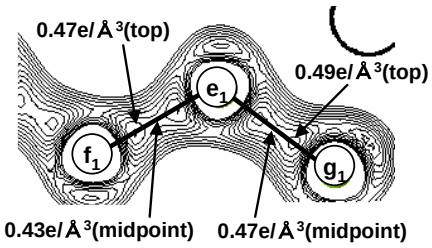
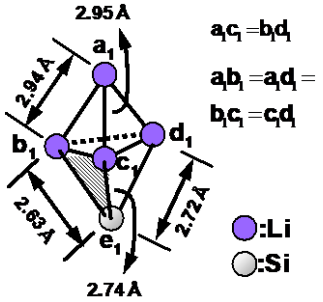
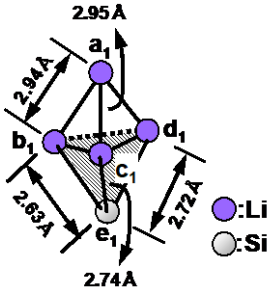
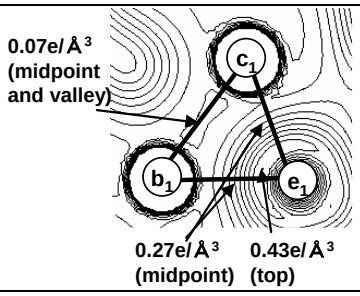
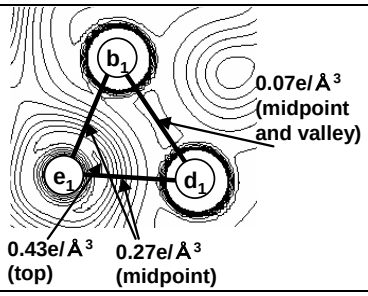
化合物	c-Si	LiSi
構造		
電子密度分布		
範囲	0.30～0.56 e Å^{-3}	0.29～0.49 e Å^{-3}
間隔	0.02 e Å^{-3}	0.02 e Å^{-3}

Table 5.11 LiSi 中の Li-Si 結合の電子密度分布

化合物	LiSi	
構造		
電子密度分布		
範囲	0.07～0.43 e Å^{-3}	
間隔	0.04 e Å^{-3}	

５．４．３　平均リチウム挿入電圧

次に金属 Li と結晶 Si, LiSi の全エネルギーを用いて平均リチウム挿入電圧を計算する。いま，金属 Li と結晶 Si から LiSi が生成する化学反応式は以下のようになる。

$$\mathrm{Si} + \mathrm{Li} \rightarrow \mathrm{LiSi} \tag{4.12}$$

DFT 計算の結果から，LiSi は単位胞内に 16 個の Li 原子と 16 個の Si 原子を含み，その全エネルギーは–123.470 eV unit cell^{-1} である。したがって，LiSi あたりの全エネルギーE_r[$Li_{15/4}Si$]は –7.717 eV LiSi^{-1} となる。一方，５．３．３節より，金属 Li の全エネルギーE_r[Li]は–1.897 eV Li^{-1} であり，結晶 Si の全エネルギーE_r[Si]は –5.414 eV Si^{-1} である。したがって，(4.3)式の化学反応式に対する平均リチウム挿入電圧は，(4.2)で $x = 0$，$y = 1$ とおいて，上述の全エネルギーを代入し，0.405V の電圧が得られる。この電圧は Fig. 5.6 の電量滴定法による Li-Si 合金の開回路電圧の A の電位，すなわち Si と Li による $Li_{12}Si_7$ の合金反応の電位，0.332V より大きい[163]。LiSi 相は Huggins らの電量滴定実験では確認されていないが，仮に LiSi 相が存在すると考えた場合，$Li_{12}Si_7$ 相に比べより Li が少ない LiSi の電位が高いことは道理に合っている。また，３．３．３節で示したように $Li_{15}Si_4$ 相の平均リチウム挿入電圧は約 0.303V であり，LiSi の平均リチウム挿入電圧の方がこれより高い。したがって，$Li_{15}Si_4$ 相に比べより Li が少ない LiSi 相の電位が高いことも道理に合っている。しかしながら，Li と Si の組成が 1 対 1 の合金は Obrovac らの室温での結晶 Si の電気化学的リチウム挿入反応や Hatchard らのアモルファス Si の電気化学的リチウム挿入反応のいずれの実験でも確認されておらず，その組成領域ではアモルファス Li-Si 相と結晶 Si 相の共存が示唆されている。

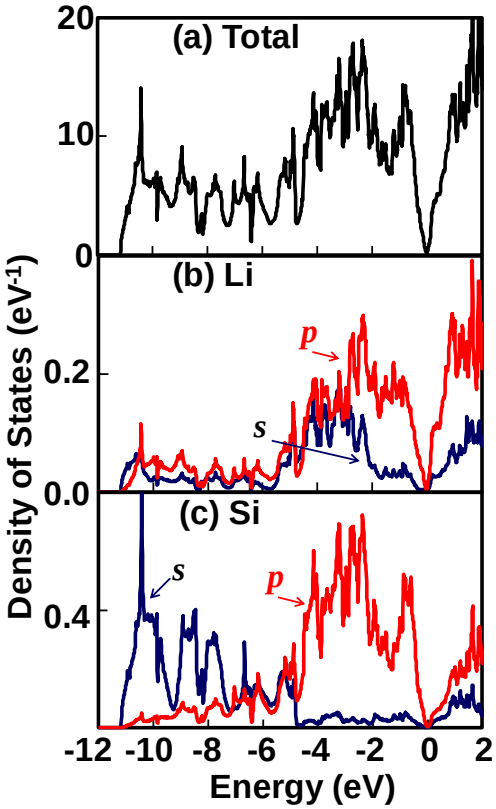


FIG 5.8 LiSi の状態密度

エネルギーは E_F に対して目盛られている。(a)は全 DOS を，(b)は Li の部分的な DOS を，(c)は Si の部分的な DOS を示す。

５．５　結論

本章では，LIB の Si 電極の完全充電状態で出現する $Li_{15}Si_4$ と Li-Si 相図で最も Li の組成比が少ない LiSi についてその結晶構造と電子状態を DFT 計算により調べた。

$Li_{15}Si_4$ の結晶構造は 6 個の Li 原子が 1 個の Si 原子を取り囲んだ単位構造が 3 次元的に周期的に連なることによって形成されている。$Li_{15}Si_4$ 内の最も短い Li-Li 結合距離は金属 Li の Li-Li 結合距離よりも短く，窮屈な $Li_{15}Si_4$ の空間に Li が押し込められているような状態であった。また，$Li_{15}Si_4$ 内の Li-Si 結合距離は結晶 Si の Si-Si 結合距離と金属 Li の Li-Li 結合距離の平均値に近く，Li 原子と Si 原子はお互いに適度な空間を維持していた。結晶の格子定数と分率座標は実験結果とよく一致した。Bader Charge 解析により $Li_{15}Si_4$ の Li は約 0.82 個の電子が Si に移動し，陽イオンになっていた。これは結晶 Si 中に Li が挿入され，電気陰性度の高い Si に Li の 2*s* 電子が引き寄せられるためであった。DFT 計算から $Li_{15}Si_4$ の合金反応の平均リチウム挿入電圧は約 0.3V と求められ，Li-Si 合金の開回路電圧の実験から計算される電圧とよく一致した。

LiSi の結晶構造は 4 個の Li 原子により三角錐が形成され，その周りを Si 原子の 3 次元格子が網目状にネットワークを形成していた。結晶の格子定数と分率座標は実験結果とよく一致した。LiSi 中の Li 原子も $Li_{15}Si_4$ と同様に約 0.84 個の電子が Si に移動し，陽イオンになっていた。LiSi の合金反応の平均リチウム挿入電圧は約 0.4V と求められた。

熱力学的な安定相である LiSi 相の電子状態は，熱力学的な安定相でない $Li_{15}Si_4$ と非常によく似ていた。したがって，電気化学的な Li 挿入の中間状態として観測されるアモルファス Li-Si 合金

でも同様の電子状態であると考えられる。すなわち，Si 電極の場合もグラファイト電極へのリチウム挿入と同様に，いったん Li が Si 中に入ると，大部分の Li の 2*s* 電子が Si の方に移動する。この電子移動は Si への Li 挿入量が増加しても継続する。そして半導体である Si が Li と合金化することにより導体へと変化していく。

グラファイト電極と Si 電極の大きな違いはホスト材料の Li 挿入による結晶格子の維持である。グラファイト電極では, Li が挿入脱離により積層構造は変化するが, C 原子六角形は維持される。一方，Si 電極では，Li 挿入により Si-Si 共有結合が解列され，Si ダイヤモンド構造が Li-Si アモルファス合金構造へ変化し，さらに $Li_{15}Si_4$ 構造へと変化する。そして，いったん $Li_{15}Si_4$ 構造が生成するともはや電気化学的に Li を脱離させることが不可能になる。本研究ではバルク計算により，$Li_{15}Si_4$ の結晶構造と電子状態について調べた。ここで Si 電極の結晶構造の変化についていくつかの疑問が浮かんでくる。なぜ電気化学的な Li 挿入ではアモルファス Li-Si 合金が生成するのか，そして最終的に $Li_{15}Si_4$ という結晶構造が得られるのかという疑問である。またなぜ電気化学的に $Li_{15}Si_4$ から Li が脱離できないのかといった疑問もある。これらの疑問に答えるためには，Si 電極表面とその表面に形成される不動態皮膜との関係や，Li がその不動態皮膜を通過し，Si 内部へ侵入するといった動力学解析が必要であり，現状，それらの解析は非常に困難である。Si 電極の研究の今後の課題として，分子動力学によるアプローチや表面からバルク内部への Li の侵入，さらにバルク内部からの Li の脱離過程の解析などが必要である。

第６章　オキソ金属ポルフィリンと酸素分子の研究

６．１　緒言

第 1 章から第 3 章まで LIB の負極材料に関する研究について述べたが，本章では LIB と同様に地球環境負荷の低減への効果が期待されている PEFC の空気極(cathode)の触媒に関する DFT 計算の研究について述べる。第 1 章でも述べたように，PEFC の電極触媒は一般的に Pt が用いられている。そのため，セル単体のコストの大部分を電極触媒が占める[6]。さらに空気極では 4 電子還元反応が進むことが理想であるが，実際には 2 電子還元反応が支配的であり，電池電圧の低下や H_2O_2 によるナフィオン膜の劣化を引き起こす[175]。そこで，電極材料のコスト低減と 2 電子還元反応の抑制のために，金属ポルフィリン錯体に焦点をあて，PEFC の空気極としての有効性が調べられている[176-188]。コバルトや鉄のポルフィリン二核錯体あるいはポルフィリン多核錯体が，酸素分子を 4 電子還元し，水を生成させることが実験的に確かめられている[189-192]。しかしながら，これらの錯体の合成には，多くのプロセスを要するという欠点がある。一方，コバルトポルフィリンなどの単核錯体は，O_2 分子を 4 電子還元せず，2 電子還元してしまい，H_2O_2 を生成する。これらの多核錯体と単核錯体における還元反応の違いは，金属ポルフィリン錯体に配位した O_2 分子の O-O 結合距離の長短に起因していると考えている。そこでポルフィリン錯体に配位した後，O_2 分子の O-O 結合距離を伸ばす錯体としてオキソ金属ポルフィリンに注目した。

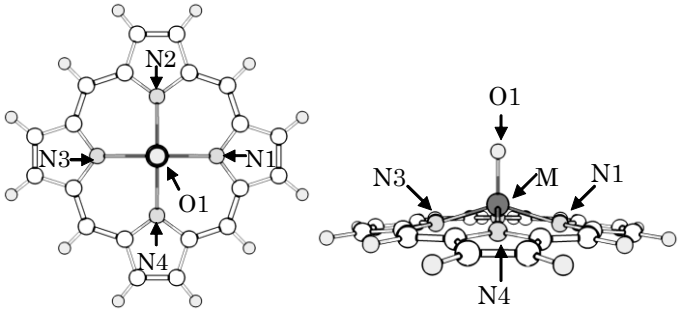
$Mo^{IV}O(tmp)$は室温で O_2 分子と反応し，$Mo^{VI}O(tmp)(O_2)$になることが実験的に知られている[193-195]。X 線回折の結果より $Mo^{VI}O(tmp)(O_2)$の O_2 分子は，Fig. 6.1 (b)に示すようなサイド･オン配位の立体配置をとることが明らかとなっている。Figure 6.2 (b)の O2 と O3 は飛来する O_2 分子の各酸素原子を示す。サイド･オン配位をとる錯体の O2-O3，Mo-O2，Mo-O3 の結合距離は，コバルトポルフィリンや鉄ポルフィリンの Fig. 6.1 (c)に示すようなエンド･オン配位をとる結合距離より長くなっている[196,197]。我々はこの実験事実より，オキソ金属ポルフィリンが O_2 分子を 4 電子還元させる可能性があると考え，DFT 計算を用いて MoO(por), WO(por), CrO(por), TiO(por), VO(por)の 5 つのオキソ金属ポルフィリンについて，O_2 分子の反応性を調べた。計算結果より，分子軌道の観点からオキソ金属ポルフィリンがどのように O_2 分子と配位するのかについても議論する。

６．２　計算方法

計算は PAW 法を用いた VASP コードにより実施した[21,29]。また金属原子であるモリブデン(Mo)，タングステン(W)，クロム(Cr)，チタン(Ti)，バナジウム(V)のポテンシャルについては価電子軌道の *d* 軌道に加えて *p* 軌道も考慮した。カットオフエネルギーは 400eV とした。k 点メッシュは孤立分子系の電子状態計算のため，(1 1 1)とした。交換・相関エネルギーについては，GGA の中で Perdew, Burke, Ernzerhof の汎関数[19]を用いた。スーパーセル内のポルフィリン錯体のすべての原子について全エネルギーに対する構造最適化計算を実行した。用いたスーパーセルの大きさは 20 Å×20 Å×20 Å であり，オキソ金属ポルフィリンおよびその酸素分子が配位した錯体が隣のスーパーセルの錯体と影響を及ぼしあわないような十分大きなものが選ばれた。

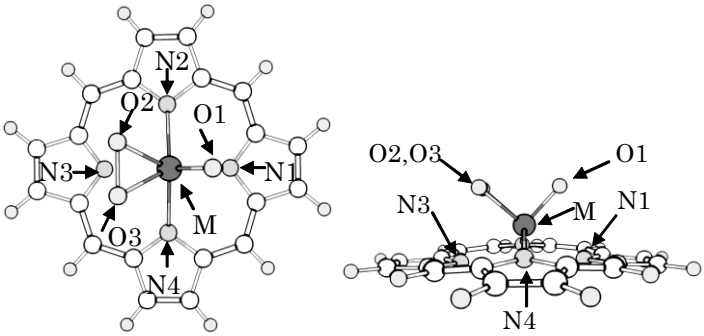
６．３　オキソ金属ポルフィリンの分子構造

Figure 6.1 (a)はオキソ金属ポルフィリンの分子構造を示す。M はポルフィリン環の中央の金属原子を表し，N1，N2，N3，N4 は窒素原子を，O1，O2，O3 は酸素原子を表す。白色の球は炭素原



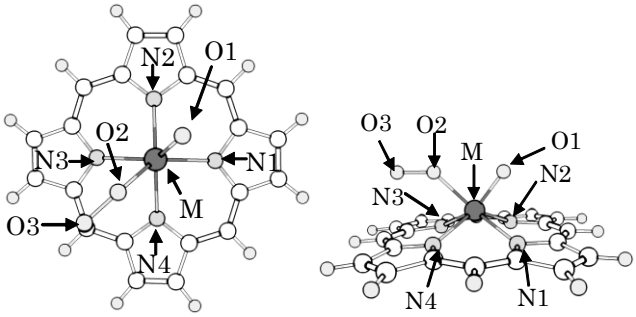
(Top view) (Side view)

(a) オキソ金属ポルフィリン



(Top view) (Side view)

(b) O_2 分子がサイド・オンで配位したオキソ金属ポルフィリン



(Top view) (Side view)

(c) O_2 分子がエンド・オンで配位したオキソ金属ポルフィリン

FIG. 6.1 オキソ金属ポルフィリンとその 2 種類の O_2 分子配位の分子構造

子であり，他の小さな球は水素原子である。MoO(por), WO(por), TiO(por), VO(por), CrO (por)に対して全エネルギーが最小になるときの構造最適化を求めた。Table 6.1 はこれらのオキソ金属ポルフィリンの構造最適化後の分子構造パラメータを示す。Table 5.1 の結合距離の単位は Å であり，角度の単位は度である。Calc の列は計算によって求められた構造パラメータを示し，Expt の列は XRD によって求められた分子構造パラメータを示す。記号の M，O1，N1，N2，N3，N4 は Fig. 6.1 と同じ意味である。M-Np は N1，N2，N3，N4 のうち 3 つの N 原子から作成できる平面と M の距離の平均値である．MoO(por), WO(por), TiO(por), VO(por), CrO (por)に対する実験の構造パラメータは，それぞれ MoO(ttp)[193,198], TiO(oep)[193,199], VO(oep)[193,200], CrO(tpp)[193,201]のものである。すべての構造パラメータは XRD の結果とよい一致を示した。TiO(por), VO(por), CrO(por)に

Table 6.1 MoO(por), WO(por), TiO(por), VO(por), CrO(por)の M に関係する結合距離(in Å)と角度(in degrees)

記号は Fig. 6.2 (a)と同じ意味である。 M-N_p は N1，N2，N3，N4 のうち 3 つの N 原子から作成できる平面と M の距離の平均値である。

錯体名	MoO(por)		WO(por)		TiO(por)		VO(por)		CrO(por)	
	Calc	Expt [188]	Calc	Expt	Calc	Expt [189]	Calc	Expt [190]	Calc	Expt [191]
M-O1	1.69	1.656(6)	1.71		1.64	1.613(5)	1.61	1.620(2)	1.57	1.572(6)
M-N1	2.14	2.113(9)	2.12		2.13	2.112(5)	2.10	2.097(3)	2.06	2.028(8)
M-N2	2.14	2.110(11)	2.12		2.13	2.116(5)	2.10	2.102(3)	2.06	2.031(7)
M-N3	2.14	2.104(9)	2.12		2.13	2.120(5)	2.10	2.099(3)	2.06	2.032(7)
M-N4	2.14	2.115(10)	2.12		2.13	2.109(4)	2.10	2.110(3)	2.06	2.037(8)
M-N_p	0.635	0.6389(8)	0.606		0.592	0.555(6)	0.556	0.543	0.504	0.469
O1-M-N1	107	105.54(41)	106		106	104.5(2)	105		104	104.5(4)
O1-M-N2	107	109.57(41)	106		106	106.3(2)	105		104	100.6(4)
O1-M-N3	107	107.73(42)	106		106	105.8(2)	105		104	105.7(4)
O1-M-N4	107	107.55(40)	106		106	104.2(2)	105		104	102.5(4)

ついて見てみると, 実験結果と計算結果の両方とも, 周期表を右に進むにつれて, M-O1, M-N1(2-4), M-N_p の結合距離が短くなっていることがわかる。この傾向は M の原子半径の違いに起因する。すなわち，原子半径は Ti が 1.47Å，V が 1.32Å，Cr が 1.25Å であり，周期表を右に進むにしたがって，原子半径が小さくなっている。このことから，M とその他の原子との結合距離も，周期表を右に進むにしたがって短くなると考えられる。

次に Cr，Mo，W のオキソ金属ポルフィリンについて見てみると，CrO(por)における M-O1, M-N1(2-4)の結合距離は，MoO(por) と WO(por) における M-O1, M-N1(2-4)の結合距離より短く，また MoO(por) と WO(por)ではほとんど差が無いことがわかる。この傾向もまた Cr の原子半径が, Mo の原子半径 1.36Å と W の原子半径 1.37Å より小さいということと，Mo と W の原子半径がほとんど変わらないということから理解できる。

６．４　O_2 分子が付加したオキソ金属ポルフィリンの安定性

Table 6.2 はオキソ金属ポルフィリンに O_2 分子が付加した錯体の安定性を示す。O_2 分子の付加の種類としては，Fig. 6.1 (b)のサイド・オン配位と Fig. 6.1 (c)のエンド・オン配位の 2 種類を考え，全エネルギーが最小になるときの最適構造を求めた。表２は O_2 分子の吸着エネルギーを示す。記号，M，O1，N1，N2，N3，N4 は Fig. 6.1 (a)と同じ意味であり，O2 と O3 は飛来する O_2 分子の酸素原子を表す．****は安定な構造も準安定な構造も見つけることができず，O_2 分子がポルフィリン錯体から離れていったこと示す。計算結果から MoO(por)(O_2) と WO(por)(O_2) の吸着エネルギーは正の値であり，両方とも付加した O_2 分子はサイド・オン配位をとることがわかった。すなわち，MoO(por) と WO(por) の O_2 分子の付加反応は進むと考えられる。一方，TiO(por)(O_2), VO(por)(O_2)，CrO(por)(O_2) の吸着エネルギーは負の値であり，TiO(por), VO(por), CrO(por) の O_2 分子の付加反応はほとんど進まないと考えられる。MoO(por)(O_2) と WO(por)(O_2)に付加した O_2 分子がサイド・オン配位をとるという計算結果は，実験結果と一致している。また吸着エネルギーの大きさから, Mo の錯体より W の錯体の方が O_2 分子の付加によってより安定化することがわ

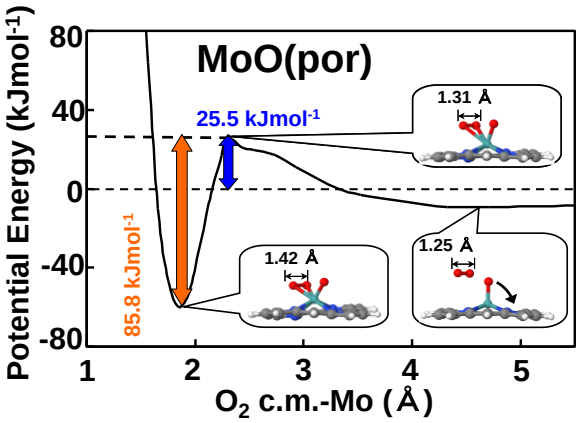
Table 6.2 O_2分子が吸着したオキソ金属ポルフィリンのO_2分子の吸着エネルギー(in eV molecule^{-1})
**** はO_2分子がオキソ金属ポルフィリンと吸着せず，遠くに離れていったことを示す。

Reaction	Configuration of O_2	Binding energy	Stability
MoO(por) + O_2 → MoO(por)(O_2)	Side on	0.611	Stable
	End on	-0.153	metastable
WO(por) + O_2 → WO(por)(O_2)	Side on	1.400	Stable
	End on	0.322	metastable
TiO(por) + O_2 → TiO(por)(O_2)	Side on	-1.156	metastable
	End on	****	unstable
VO(por) + O_2 → VO(por) (O_2)	Side on	-0.517	metastable
	End on	****	unstable
CrO(por) + O_2 → CrO(por) (O_2)	Side on	-0.993	metastable
	End on	-1.129	unstable

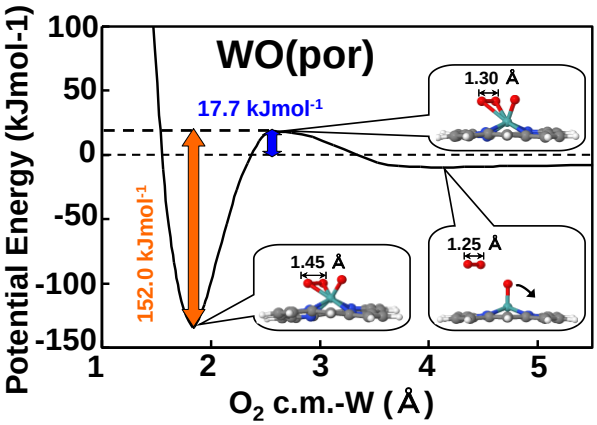
かる。

６．５　MoO(por)と WO(por)についてのO_2分子のポテンシャルエネルギー曲線

Figure 6.2 はMO(por)とO_2分子がサイド･オンで配位するときのポテンシャルエネルギー曲線を示す。横軸はM原子とO_2分子の質量中心（以下O_2 c.m.と書く。）間の距離であり，ポテンシャルエネルギーはMO(por)がO_2分子と相互作用しない充分遠く離れたときを0eVとしている（実際にはスーパーセルにMO(por)のみが存在するときの全エネルギーとO_2分子のみが存在するときの全エネルギーの和を0eVにとっている。）。Figure 6.2 (a)はMoO(por)の場合であり，(b)はWO(por)の場合である。またMO(por)とO_2分子が十分離れた点(点A と点D)，活性化障壁の頂点(点B と点E)，MoO(por)(O_2) の安定点(点C と点F)での分子構造とそのときのO_2分子のO-O距離を吹き出し中に示している。はじめにO_2分子はMoO(por)に近づき，準安定状態である点Aに到達する。このときO_2分子のO-O結合距離は気体O_2分子のO-O結合距離(1.21 Å)と比べて1.25 Åに伸びる。さらにO_2分子がMoO(por)に近づくとき，MoO(por)のO1原子はN1の方向に傾き始め，ポテンシャルエネルギーも増加し始める。その後，約25.5 kJ mol^{-1}(0.259eV)の点Bの活性化障壁に達したときには，O-O結合距離は1.31 Åに伸びる．活性化障壁はMoO(por)のO1原子と飛来するO_2分子との電子反発による生じるが，Mo-O2 と Mo-O3 の結合によるエネルギーの安定化によってその値は小さくなっていると考えられる。最後にMoO(por)へのO_2分子の付加反応はO-O結合距離が1.42 Åである点Cで終了する。O_2分子がMo原子に近づくにつれO-O結合距離が伸びることがわかる。Mo-O1 結合距離は反応の前後でほとんど変化しない。WO(por)への O_2 分子の配位もMoO(por)のときと同様に，　O_2分子はWO(por)に近づき，準安定状態である点Dに到達する。このときO_2分子のO-O結合距離は気体O_2分子のO-O結合距離(1.21 Å)と比べて1.25 Åに伸びる。さらにO_2分子がWO(por)に近づくとき，WO(por)のO1原子はN1の方向に傾き始め，ポテンシャルエネルギーも増加し始める。その後，約17.7 kJ mol^{-1}(0.184eV)の点Eの活性化障壁に達したときには，O-O結合距離は1.30 Åに伸びる。このことから，WO(por)へのO_2分子の付加反応はMoO(por)の場合より容易に生じると考えられる。またWO(por)とO_2分子との間の活性化障壁が生じる理由はMoO(por)の場合同様であると考えている。最後にWO(por)へのO_2分子の付加反応はO-O結合距離が1.45 Åである点Fで終了する。O_2分子がW原子に近づくにつれO-O結合距離が伸びる



(a) MoO(por) + O_2



(b) WO(por) + O_2

FIG. 6.2 MO(por)とサイド・オン配位する O_2 分子のポテンシャルエネルギー曲線
横軸は M 原子と O_2 分子の質量中心間の距離であり，ポテンシャルエネルギーは MO(por)が O_2 分子と相互作用しないように十分遠く離れたときを原点にとっている。吹き出しには特徴的な点での MO(por)(O_2)の分子構造とそのときの O_2 分子の O-O 距離を示されている。(a)は MoO と O_2 分子の相互作用を，(b)は WO と O_2 分子の相互作用を表す。

ことがわかる。W-O1 結合距離は反応の前後でほとんど変化しない。

次に MoO(por)(O_2) と WO(por)(O_2)に対する O_2 分子の脱離反応についてその活性化障壁を比較する。MoO(por)(O_2)が O_2 分子を放出するときの活性化障壁は Fig. 6.2 より 85.8 kJ mol^{-1}(0.870 eV)であり，WO(por)(O_2)の活性化障壁は Fig. 6.3 より 152.0 kJ mol^{-1} (1.584 eV)である。Tachibana らは $Mo^{VI}O(tmp)(O_2)$に可視光あるいは熱を加えることによって $Mo^{VI}O(tmp)(O_2)$から O_2 分子が放出されるが，$W^{VI}O(tmp)(O_2)$では O_2 分子の放出が起きないことを示した。上述の活性化障壁の違いからこの実験結果を定性的に説明できる。

６．６　MoO(por) (O_2)と WO(por) (O_2)の分子構造

Table 6.3 は MoO(por)(O_2) と WO(por)(O_2) の分子構造パラメータを示す。MoO(por)(O_2)の計算結

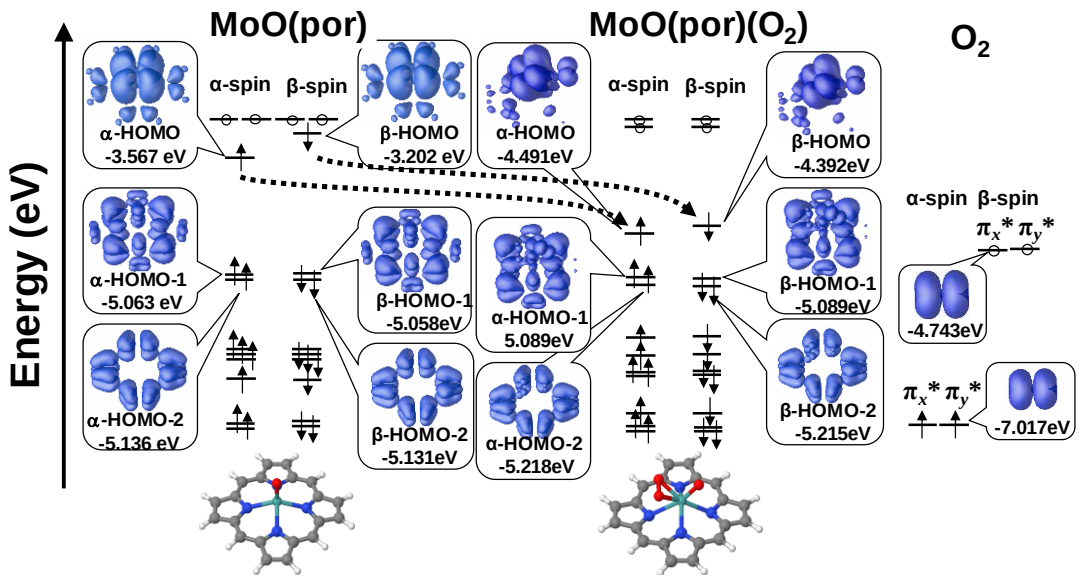
Table 6.3 MoO(por)(O_2) と WO(por)(O_2) の分子構造パラメータ
表の各記号や略語は Fig. 6.1 (b) と (c)と同じ意味である。

Complex	MoO(por)(O_2)		WO(por)(O_2)	
	Calc	Expt[185]	Calc	Expt[192]
M-O1	1.71	1.697(13)	1.73	1.752(13)
M-O2	1.98	1.945(18)	1.96	1.909(15)
M-O3	1.98	1.948(19)	1.96	1.909(15)
M-N1	2.27	2.256(7)	2.28	2.287
M-N2	2.17	2.116(7)	2.16	2.092
M-N3	2.43	2.320(6)	2.44	2.298
M-N4	2.17	2.121(7)	2.16	2.086
O2-O3	1.42	1.42(3)	1.45	1.36(1)
M-N_p	1.04	1.00	1.05	1.49
O1-M-N1	78		77	
O2-M-N3	73		73	
O3-M-N3	73		73	

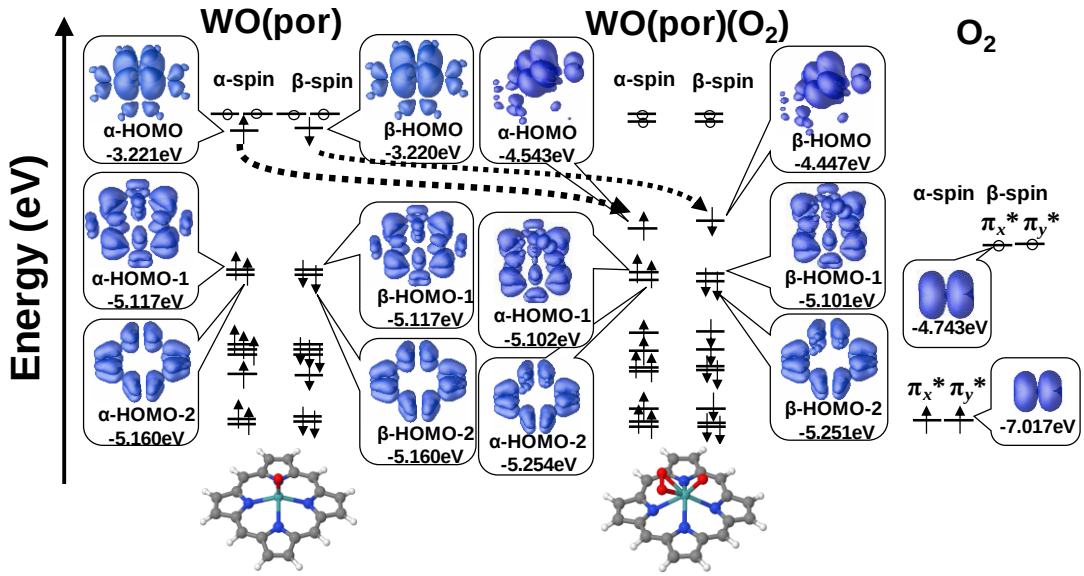
果 について見てみると， Mo-N1 の結合はオキソ配位子によって，Mo-N3 の結合はパーオキソ配位子によって隠れるような立体配置をとった。またこれらの結合は他の Mo-N3 と Mo-N4 の結合よりわずかに長い。Mo-O2 と Mo-O3 の結合距離は完全に等しく，両方の結合は Mo-O1 の結合より長い。さらに O2-O3 の結合距離は約 1.42 Å であった。この O-O 結合距離の長さは，気体の O_2 分子の結合距離よりかなり長いため，O-O 結合が解列しかけていると考えられる。MoO(por)と比較すると，O_2 分子による吸引のため，Mo 原子は約 0.40Å 程度 N 原子平面より上に飛び出している。これらの結合距離や立体配置の結果は，MoO(por)(O_2)のものであるにもかかわらず，メジチル基を持った $Mo^{VI}O(tmp)(O_2)$の XRD の結果とほとんど等しかった。次に WO(por)(O_2) の計算結果 について見てみると， Mo 錯体と同様に W-N1 の結合はオキソ配位子によって，W-N3 の結合はパーオキソ配位子によって隠れるような立体配置をとった。またこれらの結合は他の W-N3 と W-N4 の結合よりわずかに長い。W-O2 と W-O3 の結合距離は完全に等しく，両方の結合は W-O1 の結合より長い。さらに O2-O3 の結合距離は約 1.45 Å であった。この O-O 結合距離の長さも，Mo 錯体同様，気体の O_2 分子の結合距離よりかなり長いため，O-O 結合が解列しかけていると考えられる。WO(por)と比較すると，O_2 分子による吸引のため，W 原子は約 0.44Å 程度 N 原子平面より上に飛び出していた。W-O1，W-N1 の結合距離はほとんど XRD の実験結果と一致したが，その他の結合距離については，計算結果と実験結果はあまり一致しなかった。特に XRD の実験によって得られた W-N_p の結合距離は，計算結果より約 1.4 倍も長い。我々の計算は，WO(por) の分子構造パラメータの計算結果が MoO(por) のものとほとんど変わらないという結果と同じく，WO(por)(O_2) の分子構造パラメータの計算結果が MoO(por)(O_2)のものとほとんど変わらないという結果を与えた。我々は W と Mo の原子半径の類似性が，このような W 錯体と Mo 錯体の分子構造パラメータの類似性をもたらしていると考えている。

６．７　MoO(por)と WO(por)およびそれらの O_2 分子付加体の分子軌道

Figure 6.3 は左から順に MO(por), MO(por)(O_2), O_2 分子に対する分子軌道エネルギーダイヤグラムと価電子密度図を示す。Figure 6.3 (a)は Mo 錯体を(b)は W 錯体の結果を示す。エネルギーは真



(a) MoO(por) + O_2 → MoO(por)(O_2)



(b) WO(por) + O_2 → WO(por)(O_2)

FIG. 6.3 MO(por), MO(por)(O_2), O_2分子に対する分子軌道エネルギーダイヤグラムと価電子密度図 エネルギーは真空位置から目盛られている。各電子密度図は 0.003 e Å^{-3} の等電子密度表面で描かれている。(a)は MoO と O_2分子の相互作用を，(b)は WO と O_2分子の相互作用を表す。

空位置から目盛られている。各分子について左側の分子軌道はαスピンの電子によるものであり，右側の分子軌道はβスピンの電子によるものである。各電子密度図は 0.003 e Å^{-3} の等電子密度表面で描かれている。電子密度を見てみると，Mo 錯体と W 錯体ともに 2 つの HOMO は，おもに M 原子の d 軌道から作られており，MO(por)(O_2)の 2 つの HOMO は，おもに付加した O_2分子のπ*

軌道（反結合性軌道）から作られていることがわかった。このことから，O_2分子の付加によって電子が MO(por)から O_2分子に遷移し，遷移した電子は O_2分子のπ*軌道を占め，O-O 結合を弱まらせている。結果として O-O 結合は O_2分子の付加によって長くなる。一方，M 原子の *d* 軌道から元々MO(por)に存在していた O1 原子への電子の遷移はほとんどない。MO(por)と MO(por)(O_2)のα(β)-HOMO-1 はほとんど同じであり，また MO(por)と MO(por)(O_2)のα(β)-HOMO-2 もほとんど同じである。非常に少ない O_2分子の電子が MO(por)(O_2)のα(β)-HOMO-1 とα(β)-HOMO-2 に確認できるが，たいていの電子は MO(por)のポルフィリン環の周りに滞在している。それゆえ，我々の結果から，MO(por)上への O_2分子の付加の間に，M 原子の *d* 軌道の電子が飛来する O_2分子のπ*軌道に遷移しているといえる。このような d-π*相互作用は，鉄ポルフィリンと CO 分子や NO 分子との相互作用にも確認されている[203,204]。

Mo 錯体のエネルギー準位について見てみると，MoO(por)のα-HOMO とβ-HOMO のエネルギー差は約 0.365eV であり，MoO(por)(O_2)のα-HOMO とβ-HOMO のエネルギー差は約 0.099eV であった。α-HOMO は O_2分子の付加後，約 0.924eV 安定化し，β-HOMO は約 1.190eV 安定化することがわかった。次に W 錯体について見てみると，WO(por)に対するα-HOMO とβ-HOMO のエネルギー差はほとんどないが，WO(por)(O_2)に対するα-HOMO とβ-HOMO のエネルギー差は約 0.096eV であった．α-HOMO は O_2分子の付加後，約 1.322eV 安定化し，β-HOMO は約 1.227eV 安定化することがわかった。Mo 錯体間の HOMO のエネルギー差と W 錯体間の HOMO のエネルギー差の比較から，MoO(por)は元々WO(por)より安定なα-HOMO を有しているので，O_2分子の付加によって WO(por)ほど安定となることができないことがわかる。

６．８　結論

PEFC の空気極の新規触媒材料として，オキソ金属ポルフィリンに着目し，第一原理計算を用いてその適用可能性を調べた。MoO(por), WO(por), TiO(por), VO(por), CrO(por)の分子構造パラメータは XRD の実験結果とよく一致した。ただし，WO(por)(O_2)の分子構造パラメータは一部，実験結果と一致しなかった。これらのオキソ金属ポルフィリンと O_2分子の全エネルギー和とその酸素分子付加体との全エネルギー差を求め，MoO(por)と WO(por)は O_2 分子と反応するが，TiO(por), VO(por), CrO(por)は反応しないことがわかった。MoO(por)と WO(por)の酸素分子付加体はエンド・オン配位よりサイド・オン配位で安定化することがわかった。これらの酸素分子付加体の O-O 結合距離は気体 O_2分子のそれよりかなり長く，1.4 Å 以上であった。

次に MoO(por)と WO(por)について，O_2 分子の付加反応のポテンシャルエネルギー曲線を求めた．MoO(por)と WO(por)と O_2分子の付加反応には，約 0.2 eV 程度の小さな活性化障壁が存在することがわかった。また MoO(por)(O_2)が O_2分子を放出するときの活性化障壁も小さく，約 0.9 eV 程度であったが，WO(por)(O_2)については約 1.6 eV あった。この O_2分子が脱離する逆反応の活性化障壁は，MoO(por)(O_2)が可視光や熱によって O_2分子を放出できるが，WO(por)(O_2)は O_2分子を放出しないという実験結果を定性的に説明できる。すなわち MoO(por)(O_2)の O-O 結合距離が 1.42Å であり，O-O 結合も気体 O_2分子と比べて弱まっており，さらにこの付加した O_2分子は Mo 原子ともかなり弱く結合していると考えられる。これらの非常に弱い O-O 結合と Mo-O 結合によって水の生成反応，すなわち 4 電子還元反応が容易に起きる，すなわち PEFC の空気極として有望な材料であると考えられる。実験的に MoO(por)を電極触媒として PEFC に適用した例はまだないので，実験的な検証を望む。

MoO(por)(O_2)と WO(por)(O_2)の O_2分子に対する結合の強さの違いを分子軌道の観点から調べた。MoO(por)と WO(por) の HOMO はほとんど同じでおもに金属の *d* 軌道から形成されていた。また MoO(por)(O_2)と WO(por)(O_2)の HOMO もほとんど同じでおもに付加した O_2分子のπ*軌道から形

成されていた。その他の電子占有軌道の電子雲はO_2分子の付加によってほとんど形が変化していなかった。これより反応に関与するのはHOMOのみであり，MoO(por)とWO(por)の金属の*d*軌道がO_2分子のπ*軌道に遷移することにより安定化すると考えられる。WO(por)ではα-HOMOとβ-HOMOのエネルギーレベルがほとんど等しいが，MoO(por)ではα-HOMOのエネルギーレベルがβ-HOMOより低いことがわかった。このことから，WO(por)はO_2分子が付加することによって，MoO(por)より安定になることができる。

第７章　総　括

７．１　研究のまとめ

人類は20世紀はじめに石油資源を獲得し，それを利用したエネルギー使用により大きな産業的発展を遂げた。しかしながら，21世紀に入り，石油資源中心の社会ではエネルギーセキュリティー問題に加えて，地球環境問題への対応が大きな課題となっている。これらの問題を抜本的に解決する手段は，脱化石燃料社会の確立である。そこで自然エネルギー利用とエネルギー貯蔵技術に注目が集まっている。とりわけエネルギー貯蔵の分野では，水素社会を目指した燃料電池の開発と大容量蓄電デバイスの開発が世界規模で進められている。本論文では，燃料電池として固体高分子形燃料電池(PEFC)を，二次電池としてリチウムイオン二次電池(LIB)を取り上げ，それらの電極材料に焦点をしぼって，計算科学の立場から電子状態や物性について調べたものである。LIBの負極材料にはグラファイトが用いられている。そこでリチウムの挿入により生成するリチウムーグラファイト層間化合物の安定構造，物性，電子状態，熱力学的性質について調べた。さらに，現在，新しい炭素材料として注目されているグラフェン上でのリチウムの運動について，リチウム原子核の量子力学的振る舞いについて調べた。また高容量負極材料として有望視されている結晶シリコンとリチウムの合金について電子状態を調べ，グラファイト電極との違いを議論した。PEFCの酸素極触媒として，有機金属錯体であるオキソ金属ポルフィリンに着目し，酸素分子との相互作用と電子状態の変化について調べた。

第1章ではエネルギー問題と電池技術の関係，さらにLIBとPEFCの概要について材料の面からその特徴および現状での問題点について解説した。

第2章では本論文の研究で使用した第一原理電子状態計算の概要について説明した。第一原理計算（DFT計算）の理論形式である密度汎関数理論から，実際に電子状態を計算するために用いられている交換・相関エネルギーの近似，さらに本研究で用いたPAW法や平面波基底のDFT計算で注意しなければならない各種パラメータについて説明した。またDFT計算から結晶の格子パラメータ，弾性定数，凝集エネルギーなどの基本物性値を計算する方法，反応エンタルピーや電極電位を計算する方法について説明した。さらにリチウム原子核を量子論的に取り扱う，第一原理量子ダイナミクス計算の方法について概要を説明した。

第3章ではLIBのグラファイト電極のLi挿入電圧をDFT計算により再現することを目的とした。Li-GICsの結晶構造には議論があるため，最初にLi挿入時の結晶構造や電子状態，物性値，さらに熱力学特性をDFT計算により調べた。本研究ではLiC_6，LiC_{12}，LiC_{18}の3種類のLi-GICsについてその結晶構造の安定性を評価した。その結果，LiC_6とLiC_{12}ではそれぞれ*AαAαAα*…と*AαAAαA*…積層構造，すなわち，グラフェンとLi層がc軸に沿って完全に重なった構造が安定な構造であった。LiC_{18}では，ステージ-3構造に比べてステージ-2構造がより安定であり，グラフェン-グラフェンの積層構造は*AB*のものが安定であった。すなわち，DFT計算によって，室温で観測されているLiC_6，LiC_{12}，LiC_{18}の積層構造が低温でも維持されていることがわかった。Li-GICs中のLiの電子移動をBader Charge解析により計算した結果，Liあたり約0.8個の電子がグラファイト格子のπ^*軌道に移動していることがわかった。またグラファイト格子が獲得した過剰の電子が，グラフェン-グラフェンの積層構造を支配していることも解明した。さらにDFT計算によって予測されたLi-GICsの格子パラメータ，弾性定数は実験結果とよい一致を与えた。DFT計算により得られたLi-GICsの反応エンタルピーは，LDAとGGAともに実験結果を再現しなかった。そこで，Li-GICsの*c*軸の格子定数を実験値で固定したGGAで再計算した結果，反応エンタルピー

を再現した。これは，反応エンタルピーが Li-GICs の面内 C-C 結合だけでなく，層間の vdW 相互作用にも影響を受けている物理量であることを示している。グラファイト電極の電圧は 0.200V 以下の低電位であるため，電圧計算にはエントロピーを精度よく見積もる必要がある。しかしながら，現状では反応エントロピーを完全に理論的に再現することができない。そのため，ここでは DFT 計算で得られた反応エンタルピーと実験的に得られた反応エントロピーを用いてグラファイト電極の電圧を計算した。得られた Li 挿入電圧は開回路電圧の実験結果とよく一致した。グラファイト電極の Li 挿入電圧を完全に理論的に予測するためには，vdW 相互作用を組み込んだ DFT に加えて理論的なエントロピー計算の確立が必要である。

第 4 章ではグラフェン基底面上での Li の拡散過程を，Li を量子力学的に取り扱うことにより調べた。グラフェン基底面上での Li の安定サイトは C 原子六角形の中心であった。これは Li の量子トンネル効果によるものである。Li の波動関数の局在性から拡散障壁が，PES により得られる拡散障壁より低いことが示された。TST に基づいて拡散係数を調べた結果，低温ではホローサイトからブリッジサイトを経由して別のホローサイトへ拡散するパスが有利であったが，185K 以上になるとホローサイトから C-C 結合軸に沿って移動し，別のホローサイトへ拡散するパスが有利になることが示された。これは，グラフェン基底面上での Li が温度上昇により，より高い障壁を越えて，より遠くへ拡散することができることを示している。Li の波動関数により得られた拡散係数は，電気化学的な実験で予測されている値の範囲内であり，妥当性が確認できた。

第 5 章では LIB の Si 電極について電気化学的な完全 Li 挿入時に出現する $Li_{15}Si_4$ と Li-Si 合金の中で最も Li 量が乏しい LiSi について，DFT 計算を用いて電子状態を調べた。$Li_{15}Si_4$ の結晶の格子定数と分率座標は実験結果とよく一致した。Bader Charge 解析により $Li_{15}Si_4$ の Li は約 0.82 個の電子が Si に移動し，陽イオンになっていた。これは結晶 Si 中に Li が挿入され，電気陰性度の高い Si に Li の 2*s* 電子が引き寄せられるためであった。DFT 計算から $Li_{15}Si_4$ の合金反応の平均リチウム挿入電圧は約 0.3V と求められ，Li-Si 合金の開回路電圧の実験から計算される電圧とよく一致した。LiSi の結晶の格子定数と分率座標は実験結果とよく一致した。LiSi 中の Li 原子も $Li_{15}Si_4$ と同様に約 0.84 個の電子が Si に移動し，陽イオンになっていた。LiSi の合金反応の平均リチウム挿入電圧は約 0.4V と求められた。LiSi 相は室温での Si の電気化学的リチウム挿入時には出現しないが，その電子状態は $Li_{15}Si_4$ と非常によく似ていた。この現象は完全な Li 挿入に至るまでの中間状態であるアモルファス Li-Si 合金中でも起きている可能性がある。Li からの電子移動量ではグラファイト電極と Si 電極であまり違いはなかった。

第 6 章では PEFC の空気極の新規触媒材料として，オキソ金属ポルフィリンに着目し，DFT 計算を用いて MoO(por), WO(por), TiO(por), VO(por), CrO(por)と O_2 分子の反応性を調べた。MoO(por), WO(por), TiO(por), VO(por), CrO(por)の分子構造パラメータは XRD の実験結果とよく一致した。MoO(por)と WO(por)は O_2 分子と反応するが，TiO(por), VO(por), CrO(por)は反応しないことがわかった。MoO(por)と WO(por)の酸素分子付加体はエンド・オン配位よりサイド・オン配位で安定化することがわかった。これらの酸素分子付加体の O-O 結合距離は気体 O_2 分子のそれよりかなり長い，1.4 Å 以上であった。次に MoO(por)と WO(por)について，O_2 分子の付加反応のポテンシャルエネルギー曲線を求めた．MoO(por)と WO(por)と O_2 分子の付加反応には，約 0.2 eV 程度の小さな活性化障壁が存在することがわかった。また MoO(por)(O_2)が O_2 分子を放出するときの活性化障壁も小さく，約 0.9 eV 程度であったが，WO(por)(O_2)については約 1.6 eV あった。この O_2 分子が脱離する逆反応の活性化障壁は，MoO(por)(O_2)が可視光や熱によって O_2 分子を放出できるが，WO(por)(O_2)は O_2 分子を放出しないという実験結果を定性的に説明できることがわかった。MoO(por)(O_2)の O-O 結合距離が 1.42Å であり，O-O 結合も気体 O_2 分子と比べて弱まっており，さらにこの付加した O_2 分子は Mo 原子ともかなり弱く結合していると考えられる。これらの非常に

弱いO-O結合とMo-O結合によって水の生成反応，すなわち4電子還元反応が容易に起きる，すなわちPEFCの空気極として有望な材料であると考えられる。MoO(por) (O_2)と WO(por) (O_2)の O_2 分子に対する結合の強さの違いを分子軌道の観点から調べた。MoO(por)とWO(por) のHOMOはほとんど同じでおもに金属の *d* 軌道から形成されていた。またMoO(por) (O_2)と WO(por) (O_2)のHOMO もほとんど同じでおもに付加した O_2 分子のπ*軌道から形成されていた。これより反応に関与するのはHOMOのみであり，MoO(por)とWO(por)の金属の *d* 軌道が O_2 分子のπ*軌道に遷移することにより安定化すると考えられる。

７．２　今後の展望

本研究ではLIBの負極材料を中心に計算科学の立場から，材料の電子状態や物性を明らかにした。ここでの議論はあくまでも電極とLiの静的な相互作用に留まっている。しかしながら，真に電気化学反応を理解するためには，充放電時に電極とLiがどのように相互作用しているのかといった動的な理解が求められる。すなわち電極を構成している結晶のどの面からLiが挿入されやすく，脱離しやすいのか，そのときの印加電圧や電解液の影響はどうなのかなど，その研究範囲は多岐にわたっている。今後は，上述のようなLiの運動に焦点をあて，電極材料の界面との相互作用を詳細に調べる必要がある。

PEFC の空気極の電極触媒の研究では，貴金属より安価な電極触媒として錯体分子に着目し，O_2 分子との相互作用について調べた。今後も O_2 分子の O-O 結合を容易に解列させる新規電極触媒の開発が期待されている。O_2 分子の 4 電子還元反応は，PEFC のみならず次世代蓄電デバイスとして期待されている金属空気電池の空気極もまったく同じ反応機構であり，その工学的応用の面からも重要な反応といえる。

参考文献

[1] 資源エネルギー庁, 平成 18 年度電源開発の概要 (2006).
[2] 日本エネルギー経済研究所, エネルギー経済統計要覧 (2007).
[3] 経済産業省"新世代自動車の基礎となる次世代電池技術に関する研究会", 次世代自動車用電池の将来に向けた提言 (2006).
[4] 電子とイオンの機能化学シリーズ Vol. 3 次世代リチウム二次電池, 森田昌行, 池田宏之助, 岩倉千秋, 松田好晴編著, エヌ・ティー・エス (2003).
[5] 新エネルギー・産業技術総合開発機構, リチウム二次電池構成材料開発の現状と課題 (2007).
[6] 電子とイオンの機能化学シリーズ Vol. 4 固体高分子形燃料電池のすべて, 内田裕之, 池田宏之助, 岩倉千秋, 高須芳雄編著, エヌ・ティー・エス (2003).
[7] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. 136, B864 (1964).
[8] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. 140, A1133 (1965).
[9] 笠井秀明, 吉田博, 赤井久純　編, 計算機マテリアルデザイン入門-大阪大学新世紀レクチャー　(大阪大学出版, Japan, 2005).
[10] 小口多美夫　著, バンド理論-物質科学の基礎として (内田老鶴圃, Japan, 1999).
[11] G. Grosso and G. P. Parravicini 著, 安食博志 訳, 固体物理学(上), (吉岡書店, Japan, 2004).
[12] G. Kresse and J. Hafner, Phys. Rev. B 47, R558 (1993).
[13] G. Kresse and J. Hafner, Phys. Rev. B 49, 14251 (1994).
[14] G. Kresse and J. Furthmüller, Phys. Rev. B 54, 11169 (1996).
[15] G. Kresse and J. Furthmüller, Comput. Mater. Sci. 6, 15 (1996).
[16] J. P. Perdew, *Electronic Structure of Solids '91* (Akademie-Verlag, Berlin, 1991) p. 11.
[17] D. M. Ceperley and B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. 45, 566 (1980).
[18] J. P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B 23, 5048 (1981).
[19] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996).
[20] 小林一昭, 表面科学, 28, 129 (2007).
[21] P.E. Blöchl, Phys. Rev. B 50, 17953 (1994).
[22] H. Krakauer, M. Posternak and A. J. Freeman, Phys .Rev. B19, 1706 (1979).
[23] E. Wimmer, H. Krakauer, M. Weinert and A. J. Freeman, Phys. Rev. B24, 864 (1981).
[24] M. Weinert, E. Wimmer and A. J. Freeman, Phys. Rev. B26, 4571 (1982).
[25] L. F. Mattheiss and D. R. Hamann, Phys. Rev. B28, 4227 (1983).
[26] D. R. Hamann, M. Schlüter, and C. Chinag, Phys. Rev. Lett. 43, 1494 (1979).
[27] G. B. Bachelet, D. R. Hamann, and M. Schlüter, Phys. Rev. B 26, 4199 (1982).
[28] D. Vanderbilt, Phys. Rev. B 41, 7892 (1990).
[29] G. Kresse and J. Joubert, Phys. Rev. B 59, 1758 (1999).
[30] N. A. W. Holzwarth, G.E. Matthews, R. B. Dunning, A. R. Tackett, and Y. Zeng, Phys. Rev. B 55, 2005 (1997).
[31] 吉本芳英, 表面科学, 28, 144 (2007).
[32] 山内淳, 表面科学, 28, 135 (2007).
[33] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, Phys. Rev. B 13, 5188 (1976).
[34] J. C. Boettger, Phys. Rev. B 55, 11202 (1997).
[35] R. F. W. Bader, Acc. Chem. Res. 18, 9 (1985).
[36] G. Henkelman, A. Arnaldsson, and H. Jónsson, Comput. Mater. Sci. 36, 254 (2006).
[37] E. Sanville, S. D. Kenny, R. Smith, and G. Henkelman, J. Comp. Chem. 28, 899 (2007).
[38] M. K. Aydinol, A. F. Kohan, G. Ceder, K. Cho, and J. Joannopoulos, Phys. Rev. B 56, 1354 (1997).
[39] I. A. Courtney, J. S. Tse, O. Mao, J. Hafner, and J. R. Dahn, Phys. Rev. B 58, 15583 (1998).
[40] K. Nobuhara, H. Kasai, H. Nakanishi, and W. A. Diño, J. Appl. Phys. 96, 5020 (2004).
[41] P. G. Sundell and G. Wahnström, Phys. Rev. Lett. 92, 155901 (2004).
[42] W. Lai, D. Xie, J. Yang, and D. H. Zhang, J. Chem. Phys. 121, 7434 (2004).
[43] N. Ozawa, T. Roman, H. Nakanishi, W. A. Diño, and H. Kasai, Phys. Rev. B 75, 115421(2007).
[44] W. Lai, D. Xie, J. Yang, and D. H. Zhang, J. Chem. Phys. 121, 7434 (2004).
[45] N. Ozawa, N. B. Arboleda Jr, T. Roman, H. Nakanishi, W. A. Diño, and H. Kasai, J. Phys. Condens. Matter 19, 365214 (2007).
[46] H. Lipson and A.R. Stockes, Proc. R. Soc. London, Ser. A 181, 101(1942).
[47] R.R. Haering, Can. J. Phys. 36, 352 (1958).

[48] M. S. Dresselhaus and G. Dresselhaus, Adv. Phys. 51, 1 (2002).
[49] A. Herold, Bull. Soc. Chim. France 187, 999 (1955).
[50] R. Juza and V. Wehle, Naturwissenschaften 52, 560 (1965).
[51] D.Guerard and A. Herold, Carbon 13, 337 (1975).
[52] N. Kambe, M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, S. Basu, A. R. McGhie, and J. E. Fischer, Mater. Sci. Eng. 40, 1 (1979).
[53] J. Rossat-Mignod, D. Fruchart, M. J. Moran, J. W. Milliken, and J. E. Fischer, Synth. Met. 2, 143 (1980).
[54] Th. E. Weller, M. Ellerby, S. S. Saxena, R. P. Smith, and N. T. Skipper, Nat. Phys. 1, 39 (2005).
[55] N. Emery, C. Herold, M. d'Astuto, V. Garcia, Ch. Bellin, J. F. Mareche, P. Lagrange, and G. Loupias, Phys. Rev. Lett. 95, 87003 (2005).
[56] J. Kohanoff, G. Galli, and M. Parrinello, J. Phys. I (France) 1, 351 (1991).
[57] D. Billaud, E. Mcrae, J. F. Mareche, and A. Herold, Synth. Met. 3, 21 (1981).
[58] K. C. Woo, W. A. Kamitakahara, D. P. DiVincenzo, D. S. Robinson, H. Mertwoy, J. W. Milliken, and J. E. Fischer, Phys. Rev. Lett. 50, 182 (1983).
[59] D. P. DiVincenzo, C. D. Fuerst, and J. E. Fischer, Phys. Rev. B 29, 1115 (1984).
[60] D. Billaud, F. Henry, and P. Willmann, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 245, 159 (1994).
[61] D. Billaud, F. X. Henry, M. Lelaurain, and P. Willmann, J. Phys. Chem. Solids 57, 775 (1996).
[62] J. R. Dahn, R. Fong, and M. J. Spoon, Phys. Rev. B 42, 6424 (1990).
[63] J. R. Dahn, Phys. Rev. B 44, 9170 (1991).
[64] T. Ohzuku, Y. Iwakoshi, and K. Sawai, J. Electrochem. Soc. 140, 2490 (1993).
[65] D. Billaud and F. X. Henry, Solid State Commun. 124, 299 (2002).
[66] M. K. Song, S. D. Hong, and K. T. No, J. Electrochem. Soc. 148, A1159 (2001).
[67] J. Conard, H. Estrade, P. Lauginie, H. Fuzellier, G. Furdin, and R. Vasse, Physica B 99, 521 (1980).
[68] W. Eberhardt, I. T. McGovern, E. W. Plummer, and J. E. Fischer, Phys. Rev. Lett. 44, 200 (1980).
[69] H. Momose, H. Honbo, S. Takeuchi, K. Nishimura, T. Horiba, Y. Muranaka, Y. Kozono, and H. Miyadera, J. Power Sources 68, 208 (1997).
[70] G. K. Wertheim, P. M. Th. M. Vanattekum, and S. Basu, Solid State Commun. 33, 1127 (1980).
[71] A. Hightower, C. C. Ahn, B. Fultz, and P. Rez, Appl. Phys. Lett. 77, 238 (2000).
[72] N. A. W. Holzwarth, S. Rabii, and L. A. Girifalco, Phys. Rev. B 18, 5190 (1978).
[73] N. A. W. Holzwarth, S. Rabii, and L. A. Girifalco, Phys. Rev. B 18, 5206 (1978).
[74] N. A. W. Holzwarth, S. G. Louie, and S. Rabii, Phys. Rev. Lett. 47, 1318 (1981).
[75] N. A. W. Holzwarth, S. G. Louie, and S. Rabii, Phys. Rev. B 28, 1013 (1983).
[76] C. Hartwigsen, W. Witschel, and E. Spohr, Phys. Rev. B 55, 4953 (1997).
[77] M. K. Song and K. T. No, J. Electrochem. Soc. 151, A1696 (2004).
[78] R. Yazami and Ph. Touzain, J. Power Sources 9, 365 (1983).
[79] Y. Yoshimoto, H. Wada, H. Nakaya, M. Yoshida, and S. Nakajima, Synth. Met. 41-43, 2707 (1991).
[80] V. V. Avdeev, A. V. Savchenkova, L. A. Monyakina, I. V. Nikol'skaya, and A. V. Khvostov, J. Phys. Chem. Solids 57, 947 (1996).
[81] Y. Reynier, R. Yazami, and B. Fultz, J. Power Sources 119-121, 850 (2003).
[82] K. R. Kganyagoa, P. E. Ngoepea, and C. R. A. Catlow, Solid State Ionics 159, 21(2003).
[83] M. Weinert, E. Wimmer, and A. J. Freeman, Phys. Rev. B 26, 4571 (1982).
[84] H. J. F. Jansen and A. J. Freeman, Phys. Rev. B 35, 8207 (1987).
[85] J. C. Charlier, X. Gonze, and J. P. Michenaud, Carbon, 32, 289 (1994).
[86] J. C. Charlier, X. Gonze, and J. P. Michenaud, Europhys. Lett. 28, 403 (1994).
[87] J. Furthmüller, J. Hafner, and G. Kresse, Phys. Rev. B 50, 15606 (1994).
[88] K. Rapcewicz and N. W. Ashcroft, Phys. Rev. B 44, 4032 (1991).
[89] B. I. Lundqvist, Y. Andersson, H. Shao, S. Chan, and D. C. Langreth, Int. J. Quantum Chem. 56, 247 (1995).
[90] H. Rydberg, N. Jacobson, P. Hyldgaard, S. I. Simak, B. I. Lundqvist, and D. C. Langreth, Surf. Sci. 532, 606 (2003).
[91] M. Hasegawa and K. Nishidate, Phys. Rev. B 70, 205431 (2004).
[92] N. Mounet and N. Marzari, Phys. Rev. B71, 205214 (2005).
[93] M. Dion, H. Rydberg, E. Schröder, D. C. Langreth, and B. I. Lundqvist, Phys. Rev. Lett. 92, 246401 (2004).
[94] T. Thonhauser, V. R. Cooper, S. Li, A. Puzder, P. Hyldgaard, and D. C. Langreth, Phys. Rev. B 76, 125112, (2007).
[95] E. Ziambaras, J. Kleis, E. Schröder, and P. Hyldgaard, Phys. Rev. B 76, 155425 (2007).
[96] L. Brewer, Lawrence Berkeley Laboratory Report No. LBL-3720 (unpublished).
[97] L. A. Girifalco, Ph. D. Thesis, University of Cincinnati, (1954) p.81.

[98] R. J. Good, L. A. Girifalco, and G. Kraus, J. Phys. Chem. 63, 1418 (1958).
[99] L. X. Benedict, N. G. Chopra, M. L. Cohen, A. Zettl, S. G. Louie, and V. H. Crespi, Chem. Phys. Lett. 286, 490 (1998).
[100] R. Zacharia, H. Ulbricht, and T. Hertel, Phys. Rev. B 69, 155406 (2004).
[101] Y. Baskin and L. Meyer, Phys. Rev. 100, 544 (1955).
[102] W. B. Gauster and I. J. Fritz, J. Appl. Phys. 45, 3309 (1974).
[103] J.-S. Filhol, C. Combelles, R. Yazami, and M.-L. Doublet, J. Phys. Chem. C 112, 3982 (2008).
[104] K. R. Kganyagoa and P.E. Ngoepea, Mol. Simu. 22, 39 (1999).
[105] K. R. Kganyagoa, P.E. Ngoepea, and C.R.A. Catlow, Phys. Rev. B 68, 20511 (2003).
[106] P. Zhou and J. E. Fischer, Phys. Rev. B 53, 12643 (1996).
[107] F. Valencia, A. H. Romero, F. Ancilotto, and P. L. Silvestrelli, J. Phys. Chem. B 110, 14832 (2006).
[108] D.S. Robinson and M.B. Salamon, Phys. Rev. Lett. 48, 156 (1982).
[109] J. Rossat-Mignod, A. Wiedenmann, K.C. Woo, J.W. Milliken, and J.E. Fischer, Solid State Commun. 44, 1339 (1982).
[110] K Doll, N M Harrison and V R Saunders, J. Phys. Cond. Matter. 11, 5007 (1999).
[111] C. Kittle, *Introduction to Solid State Physics*, 8th edition (John Wiley & Sons, New York, 2004) p. 54.
[112] R. Berliner and S. A. Werner, Phys. Rev. B 34, 3586 (1986).
[113] R. A. Felice, J. Trivisonno, and D. E. Schuele, Phys. Rev. B 16, 5173 (1977).
[114] K. S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T. J. Booth, V. V. Khotkevich, S. V. Morozov, and A. K. Geim, Proc. Natl. Acad. Sci. 102, 10451 (2005).
[115] S. Stankovich, D. A. Dikin, G.. H. B. Dommett, K. M. Kohlhaas, E. J. Zimney, E. A. Stach, R. D. Piner, S. T. Nguyen, and R. S. Ruoff, Nature 442, 282 (2006).
[116] C. Berger, Z. Song, T. Li, X. Li, A.Y. Ogabazghi, R. Feng, A. Dai, A. N. Marchenkov, E. H. Conrad, P. N. First, and W. A. de Heer, J. Phys. Chem. B108, 19912(2004).
[117] Y. Wu, P. Qiao, T. Chong, and Z. Shen, Adv. Mater. 14, 64 (2002).
[118] N. G. Shang, F. C. K. Au, X. M. Meng, C. S. Lee, I. Bello, S. T. Lee, Chem. Phys. Lett. 358, 187 (2002).
[119] Y. Zhang, T-T. Tang, C. Girit, Z. Hao, M. C. Martin, A. Zettl, M. F. Crommie, Y. R. Shen, and F. Wang, Nature, 459, 820 (2009).
[120] N. Tombros, C. Jozsa, M. Popinciuc, H. T. Jonkman, and B. J. van Wees, Nature 448, 571 (2007).
[121] F. Schedin, A. K. Geim, S. V. Morozov, E. W. Hill, P. Blake, M. I. Katsnelson, and K. S. Novoselov, Nat. Mater. 6, 652 (2007).
[122] C. Berger, Z. Song, X. Li, X. Wu N. Brown, N. Naud, D. Mayou, T. Li J. Hass, A. N. Marchenkov, E. H. Conrad, P. N. First, and W. A. de Heer, Science 312, 1191 (2006).
[123] V. V. Cheianov, V. Fal'ko, and B. L. Altshuler, Science 315, 1252 (2007).
[124] D. A. Abanin and L. S. Levitov, Science 317, 641 (2007).
[125] F. Miao, S. Wijeratne, Y. Zhang, U. C. Coskun, W. Bao, and C. N. Lau, Science 317, 1530 (2007).
[126] J. S. Bunch, A. M. van der Zande, S. S. Verbridge, I. W. Frank, D. M. Tanenbaum, J. M. Parpia, H. G. Craighead, and P. L. McEuen, Science 315, 490 (2007).
[127] S. Pisana, M. Lazzeri, C. Casiraghi, K. S. Novoselov, A. K. Geim, A. C. Ferrari, and F. Mauri, Nat. Mater. 6, 198 (2007).
[128] J. B. Oostinga, H. B. Heersche, X. Liu, A. Morpurgo, and M. K. Vandersypen, Nat. Mater. 7, 151 (2008).
[129] E. Yoo, J. Kim, E. Hosono, H-S. Zhou, T. Kudo, and I. Honma, Nano Lett. 8, 2277 (2008).
[130] M. Caragiu and S. Finberg, J. Phys. Condens. Matter. 17, R995 (2005).
[131] Z. P. Hu and A. Ignatiev, Phys. Rev. B 30, 4856 (1984).
[132] Y. Miura, H. Kasai, W. A. Diño, H. Nakanishi, and T. Sugimoto, J. Phys. Soc. Jpn. 72, 995 (2003).
[133] M. Khantha, N. A. Cordero, L. M. Molina, J. A. Alonso, and L. A. Girifalco, Phys. Rev. B 70, 125422 (2004).
[134] K. T. Chan, J. B. Neaton, and M. L. Cohen, Phys. Rev. B 77, 235430 (2008).
[135] K. Rytkönen, J. Akola, and M. Manninen, Phys. Rev. B 75, 075401 (2007).
[136] A. Einstein, Ann. Physik 17, 549 (1905) (in German).
[137] A. Einstein, Ann. Physik 19, 371 (1906) (in German).
[138] M. von Smoluchowski, Ann. Physik 21, 756 (1906) (in German).
[139] S. Chandrasekhar, Rev. Mod. Phys. 15, 20 (1943).
[140] P. Hänggi, P. Talkner, and M. Borkovec, Rev. Mod. Phys. 62, 251 (1990).
[141] R. Gomer, Rep. Prog. Phys. 53, 917 (1990).
[142] Z. Ogumi and M. Inaba, Bull. Chem. Soc. Jpn. 71, 521 (1998).
[143] M. D. Levi, E. Markevich, and D. Aurbach, Electrochim. Acta 51, 98 (2005).
[144] Y. NuLi, J. Yang, and Z. Jiang, J. Phys. Chem. Solids 67, 882 (2006).

[145] K. Toyoura, Y. Koyama, A. Kuwabara, F. Oba, and I. Tanaka, Phys. Rev. B 78, 214303 (2008).
[146] J. R. Dahn, T. Zheng, Y. Liu, and J. S. Xue, Science 270, 590 (1995).
[147] R.A. Sharma, R.N. Seefurth, and J. Electrochem. Soc. 123, 1763 (1976).
[148] B. A. Boukamp, G. C. Lesh, and R. A. Huggins, J. Electrochem. Soc. 128, 725 (1981).
[149] J. Yang, M. Winter, and J. O. Besenhard, Solid State Ionics 90, 281 (1996).
[150] R. A. Huggins, Solid State Ionics, 113–115, 57 (1998).
[151] M. Winter and J. O. Besenhard, Electrochim. Acta 45, 31 (1999).
[152] R. A. Huggins, J. Power Sources 81–82, 13 (1999).
[153] J. W. Kim, J. H. Ryu, K. T. Lee, and S. M. Oh, J. Power Sources 147, 227 (2005).
[154] W. J. Weydanz, M. Wohlfahrt-Mehrens, and R. A. Huggins, J. Power Sources 81, 237 (1999).
[155] B. Gao, S. Sinha, L. Fleming, and O. Zhou, Adv. Mater. 13, 816 (2001).
[156] *Lithium Batteries Science and Technology*, edited by G.-A. Nazri, G. Pistoia, (Kluwer Academic New York, 2004), p. 113.
[157] H. Li, X. Huang, L. Chen, G. Zhou, Z. Zhang, D. Yu, Y. J. Mo, and N. Pei, Solid State Ionics 135, 181 (2000).
[158] J. P. Maranchi, A. F. Hepp, and P. N. Kumta, Electrochem. Solid-State Lett. 6, A198 (2003).
[159] M. N. Obrovac and L. Christensen, Electrochem. Solid-State Lett. 7, A93 (2004).
[160] P. Limthongkul, Y. I. Jang, N. J. Dudney, and Y. M. Chiang, J. Power Sources 119-121, 604 (2003).
[161] P. Limthongkul, Y. I. Jang, N. J. Dudney, and Y. M. Chiang, Acta Mater. 51, 1103 (2003).
[162] T. D. Hatchard and J. R. Dahn, J. Electrochem. Solid State Lett. 7, A93 (2004).
[163] C. J. Wen and R. A. Huggins, J. Solid. State. Chem. 37, 271 (1981).
[164] C. V. D. Marel, G. J. B. Vinke, and W. V. D. Lugt, Solid State Commun. 54, 917 (1985).
[165] R. Nesper and H. G. von Schnering. J. Solid State Chem. 70, 48 (1987).
[166] U. Frank, W. Müller, and H. Schäfer, Z. Naturforsch. Teil B 30, 10 (1975).
[167] H. G. von Schnering, R. Nesper, K. F. Tebbe, and J. Curda, Z.Metallkd. 71-6, 357 (1980).
[168] R. Nesper, H. G. von Schnering, and J. Curda, Chem. Ber. 119, 3576 (1986).
[169] H. G. von Schnering, R. Nesper, J. Curda, and K.-F. Tebbe, Angew.Chem. Int. Ed. Engl. 19, 1033 (1980).
[170] J. Evers, G. Oehlinger, and G. Sextl, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 32, 1442 (1993).
[171] L. A. Stearns, J. Gryko, J. Diefenbacher, G. K. Ramachandran, and P. F. McMillan, J. Solid State Chem. 173, 251 (2003).
[172] J. Chouvin, J. O-Fourcade, J. C. Jumas, B. Simon, and O. Godiveau, Chem. Phys. Lett. 308, 41 (1999).
[173] C. J. Wen and R. A. Huggins, J. Electrochem. Soc. 128, 1181 (1981).
[174] H. V. Leuken, G. A. de Wijs, W. V. D. Lugt, and R. A. de Groot, Phys. Rev. B 53, 10599 (1994).
[175] T. Kinumoto, K. Takai, Y. Iriyama, T. Abe, M. Inaba, and Z. Ogumia, J. Electrochem. Soc. 153 1 A58 (2006).
[176] M. Tsuda, E. S. Dy, and H. Kasai, J. Chem. Phys. 122, 244719 (2005).
[177] M. Tsuda, W. A. T. Diño, and H. Kasai, Solid State Commun. 133, 589 (2005).
[178] J. P. Collman, P. S. Wagenknecht, and J. E. Hutchison, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 33, 1537 (1994).
[179] E. Song, C. Shi, and F. C. Anson, Langmuir 14, 4315 (1998).
[180] C. Shi, B. Steiger, M. Yuasa, and F.C. Anson, Inorg. Chem. 36, 4294 (1997).
[181] H. Alt, H. Binder, and G. Sandstede, J. Catal. 28, 8 (1973).
[182] H. Jahnke, M. Schönborn, and G. Zimmermann, Top. Curr. Chem. 61, 133 (1976).
[183] V. S. Bagotzky, M.R. Tarasevich, K.A. Radyushkina, O.A. Levina, and S.I. Andrusyova, J. Power Sources 2, 233 (1977/1978).
[184] S. Gupta, D. Tryk, S.K. Zecevic, W. Aldred, D. Guo, and R.F. Savinell, J. Appl. Electrochem. 28, 673 (1998).
[185] G. Faubert, R. Côte, D. Guay, J.P. Dodelet, G. Dénès, and P. Bertrand, Electrochim. Acta 43, 341 (1998).
[186] S. Lj. Gojkovic, S. Gupta, and R. F. Savinell, J. Electrochem. Soc. 145, 3493 (1998).
[187] P. Gouérec, A. Bilou, O. Contamin, G. Scarbeck, M. Savy, J.M. Barbe, and R. Guilard, J. Electroanal. Chem. 398, 67 (1995).
[188] A. S. Lin and J.C. Huang, J. Electroanal. Chem. 541, 147 (2003).
[189] B. Steiger and F. C. Anson, Inorg. Chem. 33, 5767 (1994).
[190] M. Yuasa, B. Steiger, and F. C. Anson, Porphyrins Phthalocyanines 1, 180 (1997).
[191] C. J. Chang, Z.-H. Loh, C. Shi, F. C. Anson, and D. G. Nocera, J. Am. Chem. Soc. 126, 10013 (2004).
[192] S. Fukuzumi, K. Okamoto, C. P. Gros, and R. Guilard, J. Am. Chem. Soc. 126, 10441 (2004).
[193] Abbreviations; ttp=5,10,15,20-tetra-p-tolylporphyrinato, oep= 2,3,7,8,12,13,17,18-octaethylporphrinato, tpp= 5,10,15,20-tetraphenylporphyrinato, tmp = 5,10,15,20-tetramesitylporphyrinato.
[194] J. Tachibana, T. Imamura, and Y. Sasaki, Bull. Chem. Soc. Jpn. 71, 363 (1998).
[195] T. Fujiwara, N. H. Rees, K. Umakoshi, J. Tachibana, Y. Sasaki, W. Mc-Farlane, and T. Imamura, Chem. Lett. 102 (2000).
[196] J. P. Collman, R. R. Gagne, C. A. Reed, W. T. Robinson, and G. A. Rodley, Proc. Nat. Acad. Sci. USA. 71, 1326 (1974).

[197] C. Rovira, P. Ballone, and M. Parrinello, Chem. Phys. Lett. 271, 247 (1997).
[198] T. Diebold, B. Chevrier, and R. Weiss, Inorg. Chem. 18, 1193 (1979).
[199] R. Guilard, J. M. Latour, C. Lecomte, J. C. Marchon, J. Protas, and D. Ripoll, Inorg. Chem. 17, 1228 (1978).
[200] F. S. Molinaro and J. A. Ibers, Inorg. Chem. 15, 2278 (1976).
[201] J. T. Groves, W. J. Kruper, R. C. Haushalter, and W. M. Butler, Inorg. Chem. 21, 1363 (1982).
[202] C.-H. Yang, S. J. Dzugan, and V. L. Goedken, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1425 (1985).
[203] B. D. Dunietz, A. Dreuw, and M. H-Gordon, J. Phys. Chem. B 107, 5623 (2003).
[204] D. P. Linder, K. R. Rodgers, J. Banister, G. R. A. Wyllie, M. K. Ellison, and W. R. Scheidt, J. Am. Chem. Soc. 126, 14136 (2004).

研究業績

1. Y. Kubota
"*Ab initio* calculations on lithium-graphite intercalation compounds"
Carbon 2009, T6, 39 (2009).

2. Y. Kubota, M. C. S. Escaño, H. Nakanishi, H. Kasai
"Electronic structure of LiSi"
Journal of Alloys and Compounds, 458, 151-157 (2008).

3. Y. Kubota, M. C. S. Escaño, H. Nakanishi, H. Kasai
"Crystal and electronic structure of $Li_{15}Si_4$"
Journal of Applied Physics, 102, 53704 (2007).
(The 100 Papers Selection of the Annual Report of Osaka University 2006-2007)

4. Y. Kubota, M. C. S. Escaño, E. S. Dy, H. Nakanishi, H. Kasai
"A study on the stability of O_2 on oxometalloporphyrins by the first principles calculations"
The Journal of Chemical Physics, 126, 194303 (2007).

5. Y. Kubota, M. C. S. Escaño, E. S. Dy, H. Nakanishi, H. Kasai, W. A. Diño
"A first principles investigation on the interaction of oxomolybdenum porphyrin with O_2
- Oxomolybdenum porphyrin as a catalyst for oxygen reduction -"
e-Journal of Surface Science and Nanotechnology, 4, 630-635 (2006).

謝辞

本研究は，大阪大学大学院工学研究科精密科学・応用物理学専攻の笠井研究室において，笠井秀明教授のご指導のもとにおこなわれたものです。研究を遂行するにあたり懇切丁寧なご指導を頂きました笠井秀明先生に心から感謝と御礼を申し上げます。本論文の作成にあたり細部までご検討いただき貴重なご教示を頂きました本学工学研究科精密科学・応用物理学専攻教授小林慶裕先生，助教中西寛先生，本学理学研究科物理学専攻講師Wilson Agerico Diño先生，本学産業科学研究所准教授須藤孝一先生に深く感謝いたします。笠井研究室の皆様には，研究および日常生活の面において大変お世話になりましたことを感謝いたします。

就学にあたり，陰ながらご尽力いただきました関西電力株式会社電力技術研究所前所長林栄治氏（現在，財団法人地球環境産業技術研究機構），現所長阿部正之氏，前主幹松村正男氏（現在，同社大阪北支店電力設備室），現主幹松田央氏，主席研究員広瀬道雄氏，主席研究員今井義博博士，副主任研究員堀口眞氏（現在，財団法人日本自動車研究所）に感謝いたします。

グラフェン基底面上でのLiの原子核の状態計算を始め，研究全般に多大な技術的支援を頂きました独立行政法人日本学術振興会特任研究員尾澤伸樹博士，DFT計算について有益な助言と議論を頂きました本学工学研究科精密科学・応用物理学専攻の笠井宏一郎氏（現在，株式会社シャープ）ならびに近石匡裕氏（現在，三菱電機株式会社），LiSiおよび$Li_{15}Si_4$の結晶構造解析で技術的支援を頂きました同社電力技術研究所シニアリサーチャー出口博史博士ならびに渡邊恒典氏（京都大学大学院工学研究科博士課程）に御礼申し上げます。

最後に学生時代の恩師であり，本学への進学をお勧めいただいた大阪大学名誉教授興地斐男先生に深く感謝いたします。