



Title	THEORETICAL STUDY ON LITHIUM-MONTMORILLONITE
Author(s)	Triati, Dewi Kencana Wungu
Citation	大阪大学, 2013, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/59926">https://hdl.handle.net/11094/59926</a>
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、<a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">大阪大学の博士論文について</a>をご参照ください。

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

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

The University of Osaka

氏 名	トリアティ デヴィ ケンチャナ ウング Triati Dewi Kencana Wungu
博士の専攻分野の名称	博 士 (工学)
学 位 記 番 号	第 2 6 1 7 1 号
学 位 授 与 年 月 日	平成 25 年 3 月 25 日
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第 4 条第 1 項該当 工学研究科精密科学・応用物理学専攻
学 位 論 文 名	THEORETICAL STUDY ON LITHIUM-MONTMORILLONITE (リチウム-モンモリロナイトに関する理論的研究)
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 笹井 秀明 (副査) 教 授 菅原 康弘 教 授 Prabhat Verma 大阪大学科学教育機器リノベーションセンター教授 岡田 美智雄 准教授 Wilson Agerico Diño

## 論 文 内 容 の 要 旨

Montmorillonite (MMT) is a subject of interest within the area of many applied sciences such as mineralogy, environment protection, and electrochemistry. This material is technologically important and widely used as electrolyte since it is known to have good ion-conducting properties. Furthermore, since MMT plays important role in electrochemistry applications, understanding its properties is essential to predict its effects on other elements and compounds during chemical reactions. In this study, properties of MMT from electronic structure point of view are explored and described using first principles calculation based on the density functional theory (DFT).

In Chapter 2 of this dissertation, a short review on the main constituent layers and the essential features of MMT are described to provide a clear picture of constructing modified-MMT structure at a molecular level. Naturally occurring MMT consists of layers made up of two silicate tetrahedron fused to an edge shared with either aluminum or magnesium hydroxide octahedral layer. The layers are tightly bonded to each other and form a stack with regular Van Der Waals gap between each layer referred to as interlayer gallery. The isomorphic substitution within the layers is responsible for the layer to have negative charges that creates very strong attractive forces for adsorption of either water molecules or cations on the MMT.

In Chapter 3, DFT calculation is performed to investigate the absorption of Li in dry MMT. This study is conducted to investigate the mechanism of Li absorption and to clarify the stable position of Li whether in the tetrahedral or in the octahedral layer energetically. It is found that Li is absorbed in the vacant octahedral layer and transfers its electron to the adjacent atoms to compensate for the existing net charge of MMT caused by isomorphic substitution. The OH groups located in the octahedral layer undergo reorientation perpendicular to the MMT surface as a result of their interaction with Li. A relatively small charge transfer occurred in between Li and H of OH and the formation of Li-H bond is observed. The charge transfer among the atoms perturbs the apical oxygen that bridges the octahedral and tetrahedral layer which in turn affects the Si-O bond length.

In nature, the isomorphic substitution in MMT takes place not only in the octahedral layer, but also in the silicate tetrahedral layer, or in both layers. Usually for substitution in the tetrahedral layer, one of the Si atoms at the upper tetrahedral layer is replaced by Al atom. Note that the substitution replaces a high valent

element with a low valent one. To extend the understanding on the microscopic structure-property relationship, the effect of the isomorphic substitutions in the upper tetrahedral layer and the role of the Li distribution in the dry MMT are studied with detailed explanation and are presented in the fourth chapter (chapter 4). It is found energetically and based on the density of states analyses, the stability and the property of dry Li-MMT respectively depend on the neutral form of Li-MMT structure; an insulator-like behavior is obtained for the structure having neutral charge. On the other hand, an extra charge from Li which leads to an unbalanced of Li-MMT charge contributes to metallic-like behavior in Li-MMT.

In dry Li-MMT, the bonding forces between layers of MMT are relatively strong. However, when Li-MMT is exposed to humidity the bonding forces become weaker. This weak bonding allows water or any polar fluids to penetrate easily between the unit cell layers. The hydrated Li-MMT thus swells and shows high ionic conductivity. In chapter 5 of this dissertation, water adsorption on Li-MMT is studied to investigate the origin of Li-MMT conductivity by comparing the dissociation energy of O-H of the water molecule and the barrier for migration of Li-atom on the MMT surface. It is found that the electric charge carriers are not the conducting protons as none of H atoms are dissociated from water molecule. Furthermore, Li can migrate easily from the MMT surface toward the water molecule forming a weak covalent bond with the O atom of the water molecule. This migration indicates that Li atom may become the electric charge carrier (conducting cation) on the H<sub>2</sub>O/Li-MMT.

After the study of the interaction of water molecule on Li-MMT, the mechanism of water adsorption on Li-MMT is discussed in the last chapter of this dissertation (chapter 6). The mechanism of H<sub>2</sub>O adsorption in Li-MMT is explained by considering the geometric structure, the charge transfer among the neighboring atoms, and the density of states analysis. It is observed that H<sub>2</sub>O molecule does not penetrate the upper layer of Li-MMT due to the dominance of Coulombic repulsion between the H<sub>2</sub>O molecule and the surface of Li-MMT. Instead of penetrating the upper layer of MMT, the O atom, being the most electronegative of the highly polar H<sub>2</sub>O molecule, is more attracted to the Li atom. With H<sub>2</sub>O molecule adsorbed on Li-MMT, migration of Li to the octahedral layer of MMT is not observed, as opposed to Li migration occurrence in the dry Li-MMT previously mentioned in the chapter 3. In addition, Li protrudes out from the MMT surface and tends to be attracted toward H<sub>2</sub>O molecule. Moreover, the higher the concentration of H<sub>2</sub>O molecule, the stronger is the tendency of Li to be attracted toward H<sub>2</sub>O molecule. In the system with a large water content ((1x1) system), charge sharing between the protruded Li and H<sub>2</sub>O molecule is more intense as compared with the system having lower water content ((1x2) system). Therefore, the protruded Li in the (1x1) system slightly pushes H<sub>2</sub>O molecule resulting in a more tilted H<sub>2</sub>O molecular orientation with respect to the z axis, becoming almost parallel with y axis. The tilted H<sub>2</sub>O molecular orientation of the (1x1) system is confirmed in the density of states analyses in which the H<sub>2</sub>O molecular state 3a1 contains more of the p<sub>y</sub> orbital character. On the other hand, the H<sub>2</sub>O molecule state 3a1 of the (1x2) system contains more of the p<sub>z</sub> orbital due to the more upright H<sub>2</sub>O molecule orientation.

## 論文審査の結果の要旨

モンモリロナイト (MMT) は安価であり、高いイオン伝導性を持つことから電気化学などの幅広い分野から注目を集めている材料である。MMT は高いイオン伝導性を生かして、リチウムイオンバッテリーなどへの応用が期待されているが、その伝導機構は未だに解明されていない。そのため MMT のイオン伝導特性や伝導機構を理論的に解明することは、安価で性能のよい次世代燃料電池の開発に重要であると考えられる。

本論文は密度汎関数法に基づく第一原理計算を用いて、電子構造の観点からリチウム-モンモリロナイト (Li-MMT) のイオン伝導性に関する性質を解明することを目的としている。電解質として使用する際に考えられる、水が周囲に存在する環境 (H<sub>2</sub>O 分子が吸着した状態) と乾燥した状態での 2 種類の Li-MMT でのイオン伝導特性が探査されている。また、自然から産出する MMT は Al がバルクにて八面体層を構成した材料と、一部が表面層に析出し、表面の Si と置換した材料の 2 種類が存在することが知られている。これらの材料は異なる伝導特性を持つが、その性質の差はこれまで理論的に調査されてこなかった。そこで本論文では、Li-MMT 上に H<sub>2</sub>O 分子が吸着した場合だけでなく、Li-MMT における Al の状態による物性の変化に着目して、Si を Al に置換した Li-MMT の電子状態も解析している。

本論文の成果を要約すると以下のとおりである

- 1) MMT への Li の吸着に関する結果は、Li が MMT 中の八面体層中に吸着することを示している。この吸着は MMT の構造変化による効果であり、特に八面体層中の OH 基群の構造変化による寄与が大きいことを指摘している。その機構として、まず、OH 基群は Li との相互作用により、MMT 表面と平行に回転することを示している。その結果、OH 基中の H と Li 間に O-H 間に比べて相対的に小さな電子移動が起こり、Li-H 間に共有結合が形成され、Li の八面体層中への吸着構造が安定化することを指摘している。
- 2) Li-MMT 上への H<sub>2</sub>O の吸着は、H<sub>2</sub>O の吸着機構と Li-MMT の伝導性の起源の観点から探査している。Li-MMT への H<sub>2</sub>O の吸着機構は幾何学的構造と原子間の電子移動並びに電子密度に着目して解析している。これらの解析から、近距離での Li-MMT 表面と H<sub>2</sub>O 分子間のクーロン斥力により、H<sub>2</sub>O は Li-MMT の表面層を透過せず吸着にとどまっていることを確認している。吸着時には、最も負の電荷を帯びた H<sub>2</sub>O 分子中の O 原子が Li 原子に引き寄せられている。また、乾燥した Li-MMT では観測されている八面体層中の Li 原子の移動が阻害され、H<sub>2</sub>O 分子が吸着している Li-MMT では見られないことを見出している。加えて、八面体層に吸着している Li 原子が Li-MMT 表面に析出して、H<sub>2</sub>O 分子に引き寄せられることを明らかにしている。
- 3) Al の状態による Li-MMT の電子状態の変化については、Al がバルク中に八面体層を構成している場合と表面の Si を置換している場合との結果を解析している。吸着エネルギーを比較することで、Al が表面に存在すると、Li は表面により強く束縛され、Li イオン伝導が困難になり、イオン伝導特性が悪化することを指摘している。また、電子状態の比較から、Al が表面にある場合は Li-MMT が電子伝導性を持つことを明らかにしている。Li-MMT は燃料電池の電解質材料として応用を期待されているが、電解質は電子伝導特性を持たないことが求められている。そのため、Al が表面に析出した Li-MMT は電解質材料として不適であり、バルク中に八面体層を構成している場合のみ電解質材料に適合することが明らかになった。
- 4) H<sub>2</sub>O 分子の H-OH 結合のエネルギーと MMT 表面での Li 原子の拡散障壁を比較することで、H<sub>2</sub>O から H は解離せず、H 原子とプロトンは電気伝導の担い手とならないことを示している。加えて、Li 原子が MMT 表面から容易に H<sub>2</sub>O 分子へと移動可能であり、H<sub>2</sub>O 中の O 原子と弱い共有結合を作ることを明らかにしている。これらの結果から H<sub>2</sub>O が吸着した Li-MMT では Li が電気伝導の担い手 (伝導イオン) となる可能性を指摘している。

これらの結果は、電解質液の代わりにポリエチレンなどからなる高分子ゲルを用いてリチウムポリマーバッテリーなどに適用可能な Li イオン伝導機構に関する重要な知見を提供している。解析は特性評価にとどまらず、その特性の電子論的起源にまで達し、マテリアルデザインに貢献する優れた研究である。以上のように本論文は次世代エネルギーの科学技術開発に重要な指針を与えることができ、応用物理学、特に物性物理学に寄与するところが大きい。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。