



Title	First-principles investigation on some promising cathode materials applicable for sodium-ion batteries
Author(s)	Luong, Huu Duc
Citation	大阪大学, 2021, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/85376
rights	
Note	やむを得ない事由があると学位審査研究科が承認したため、全文に代えてその内容の要約を公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

Abstract of Thesis

Name (LUONG DUC HUU)	
Title	First-principles investigation on some promising cathode materials applicable for sodium-ion batteries (ナトリウムイオン電池における正極電極材料のいくつかに対する第一原理計算研究)
<p>Abstract of Thesis:</p> <p>Recently, the increasing energy demand and the issues related to global warming, as well as the limited lithium resource are scientists' motivations to seek alternatives for the next generation of rechargeable batteries, which have lower prices and similar electrochemical properties as the so-called lithium-ion batteries. Among these alternatives, Na-ion batteries (denoted by NIBs or SIBs) have been considered as the most promising candidate which has expected to replace the role of LIBs in the commercial market in the long-term applications due to their significantly lower costs and analogous electrochemical properties.</p> <p>Among three main parts (cathode, anode, and electrolyte) of a typical structure of a rechargeable battery, the cathode would determine the overall voltage of rechargeable batteries. Motivated by seeking alternative materials applicable for NIBs, I conducted intensive investigations to evaluate the electrochemical properties of two typical cathode materials, including polyanionic $\text{Na}_x\text{VPO}_4\text{X}$ ($\text{X}=\text{O, F}$) and P2 layered oxides Na_xMnO_2. The state-of-art density functional theory was employed to investigate systematically the crystal and electronic structure, stability, voltage, and diffusion mechanism of Na ion during the Na extraction.</p> <p>Our calculations figured out that both orthorhombic phases NaVOPO_4 and NaVPO_4F are promising cathode materials which exhibit high voltages of 3.5V and 3.8V, respectively. Hybridization between 3d V states and 2p O plays the decisive role in the electronic properties of these materials. The [010] direction is energetically favorable for the diffusion of Na ions. At Na rich phase, Na ion needs an activation energy of 395 meV and 323 meV for $\text{X}=\text{O}$ and $\text{X}=\text{F}$, respectively. However, at Na low content, a significantly higher activation energy of 627 and 530 meV for $\text{X}=\text{O}$ and F, respectively, is required due to the smaller volume of the unit cell. It is concluded that the effect of small polaron migration on Na ion diffusion in the polyanionic materials $\text{Na}_x\text{VPO}_4\text{X}$ might be substantial at different Na content. It can be said that the fluorine replacement to some particular oxygen positions slightly increases the average voltage, and enhances the diffusivity of Na ion in the three-dimensional framework of the polyanionic materials.</p> <p>For P2-layered oxides, during the charging/discharging process, a conspicuous change in lattice constant b and up to 20% volume would be observed due to the significant shrinkage/elongation of bonds along the [010] direction, suggesting a safety issue related to large crystal distortion. In addition, two elementary diffusion processes, including parallel and crossing process, would occur equivalently and require almost same activation energy, implying that polaron can equally jump in-plane or inter-plane of MnO_2 layer. Doping can be a key to solve the severe issue related to the structure of NaMnO_2. It is found that dopants such as Li, Mg, Al, Ti, V, Cr, Fe, Ni, Co, not only reduce the lattice distortion degree, but also improve the stability of the host structure Na_xMnO_2. Except for Ti and V-dopants, all other dopants do not affect much to the redox potential of P2-NaMnO_2. Some dopants, such as Li, Ni, Co, benefit the diffusion of Na ion in materials while Mg, Fe and Cr dopants hinder the Na ion diffusion. It is suggested that Li, Co and Ni dopants have better effects and a small amount of these dopants can be used to improve the ionic conductivity of the host cathode material NaMnO_2.</p>	

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏名 (LUONG DUC HUU)	
	(職) 氏名
論文審査担当者	主査 准教授 白井 光雲
	副査 教授 森川 良忠
	副査 教授 濱口 智志
	副査 准教授 濱田 幾太郎

論文審査の結果の要旨

現在、実用化されているリチウムイオン電池よりも安定な資源であるナトリウムイオンを使った電池が研究されている。その正極材料の候補は多くあるが、本研究ではペロブスカイト構造の Na_xVOPO_4 と P2 層状構造の Na_xMnO_2 を研究対象として、その正極材料としての性能を理論的に研究している。さらに新しい材料探索の一つとして、前者に対しては酸素の一つをフッ素に置き換えた Na_xVFPO_4 を提案し、その効果を調べている。

ペロブスカイト構造のイオン伝導においては、一般にスモールポーラロン効果があることが知られている。イオン拡散を評価する際この効果を含めないと拡散が過大評価されてしまうので、スモールポーラロンが形成されたときの拡散障壁を求めることが必要である。このことは簡単ではないが、本研究では Na イオンが拡散するときのスモールポーラロンの可能な移動経路を調べることにより拡散障壁を評価し実験との良い一致をみている。したがって本研究の理論予測は信頼性があると考えられる。新しい材料探索として Na_xVOPO_4 の VO ユニットを VF と置き換えた構造を取り上げている。F 置換は、起電力を犠牲にすることなく（むしろ微増する）、Na イオンの拡散を増進させることを見いだしている。これはこの構造をどのようにして作成するかという問題は別として、新しい材料探索への提案となるもので注目する。

P2 層状構造の Na_xMnO_2 の場合にもスモールポーラロン効果が存在する。同じようにその拡散障壁への効果を調べることでそれが実際起きていることを明らかにしている。この物質に対しては、Mn サイトを様々な金属原子に置き換えることによるイオン電池電極材料としての性能変化を研究している。この系での大きな問題として母材である Na_xMnO_2 が Na の濃度により構造が変化しやすく電池としての安定性に欠けることが指摘されている。それが Mn 原子置換によりどう改善されるか、およびトータルとしての性能変化を理論的に研究している。その結果、調べた置換原子 (Li, Mg, Al, Ti, V, Cr, Fe, Ni, Co) 全てに渡って、母材に存在する大きな構造歪みが緩和され構造に安定性がもたらされることがわかった。一方で電極材料としては起電力の他、Na の拡散への影響など多面的な評価が求められる。それらに関しては一長一短であることが示されたが、これは与えられた電極材料の中でどの点を改良するかという観点から置換原子の選択をすべきことを述べている。本研究はその判断材料を与えるものである。

以上のように、本論文は Na イオン電池の正極材料の材料探索に、理論からの提言を与えるものとして学問的及び応用的発展に十分資するものである。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。