

Li/Na イオン電池負極材料 Ti_2C における Li/Na イオンの

挿入過程に関する理論的研究

(東大院工*, 京大触媒**) ○倉橋駿介*, 牛山浩**, 山下晃一**,

Theoretical studies on the intercalation mechanism of Li/Na ions in Ti_2C ; Anode material for Li/Na ion battery

(The Univ. of Tokyo*, ESICB**)

○Shunsuke Kurahashi*, Hiroshi Ushiyama**, Koichi Yamashita**,

【序論】

Li イオン電池は携帯機器のバッテリーとして広く普及しており、社会に大きく貢献している一方で、技術的課題としてさらなる高容量化やサイクル特性の向上が求められている。その中で、新たな Li イオン電池負極材料として MAX Phase から合成できる層状化合物 MXene (図 1) が注目を集めている。

MAX phase とは、前周期遷移金属 M、13/14 族を中心とした元素 A、炭素もしくは窒素 X で構成される、組成式 $M_{n+1}AX_n$ で表される化合物の総称であり、60 種類以上の化合物が存在する事が知られている [1]。

2011 年、M.Naguib らは、MAX phase の化合物である Ti_3AlC_2 をフッ化水素酸で処理することにより、選択的に Al を除くことで層状化合物 Ti_3C_2 が得られることを報告した[2]。また、 Ti_2AlC から得られた層状化合物 Ti_2C を Li イオン電池の負極材料として用いると、良いサイクル特性を持つことを示した[3]。

MXene は、合成の際に表面が O/OH/F などの基で終端されていることが実験により知られている[4]。この事が Li イオンの脱挿入の機構を複雑なものにしており、層間への挿入なのか、表面への吸着なのかさえ明らかにされていないのが現状である。本研究では、負極に MXene を用いる場合の材料設計の指針を与えることを目的とし、MXene の一つである Ti_2C を取り上げ、Li イオンおよび比較対象として Na イオンについて、挿入および吸着する過程について第一原理計算を用いて理論的立場から検討した。

【計算手法】

計算パッケージとして VASP-5.2.12 を用い、計算手法には PAW 法、交換相関汎関数には GGA-PBE を用いた。平面波基底を用いて、Energy cutoff を 520eV、k 点を挿入過程については $12 \times 12 \times 3$ 、吸着過程については $12 \times 12 \times 1$ として計算を行った。

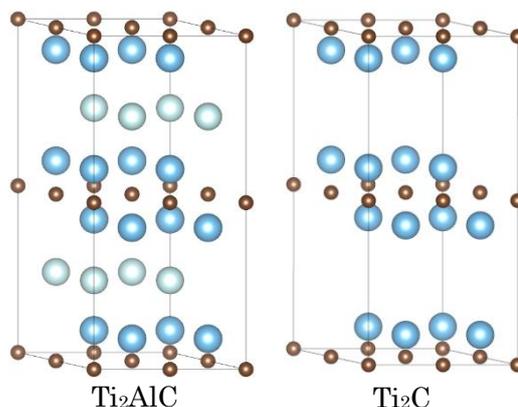


図 1 MAX phase(左)と MXene(右)の構造

【結果】

初めに、挿入過程についてモデル化した bulk と、吸着過程についてモデル化した sheet の構造について、O/OH/F が終端された構造について最適化計算を行い、その生成エネルギーを表 1 にまとめた。どの構造についても、終端された構造は熱力学的に安定だと確認できた。これは、MXene の表面が終端されているという既往の実験結果[4]と一致するものである。

表 1 官能基がついた各構造の生成エネルギー

termination	O/bulk	F/bulk	OH/bulk
Formation energy/eV	-8.42	-9.26	-12.84
termination	O/sheet	F/sheet	OH/sheet
Formation energy/eV	-10.34	-11.18	-14.66

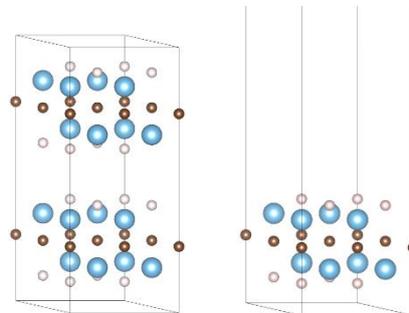


図 2 終端された bulk および sheet の構造

次に、終端された構造に Li および Na が挿入された構造について計算を行い、終端された基および挿入・吸着過程の違いにより保持できるイオンの数を算出した。その結果を基に、充電過程における各構造の電圧を推算した充電曲線を図 3 および図 4 に示した。例えば O 末端の Ti_2C では体積変化率の低い領域では約 3V と負極としては高い電圧を示す一方、F 末端の構造では体積変化が小さいまま電圧が 1.0~1.5V と負極として適した電圧を持つことが示された。

以上、層間挿入については $Li_yTi_2CT_2$ の構造が、表面吸着については Li_yTi_2C , Na_yTi_2C , $Li_yTi_2CO_2$, $Na_yTi_2CO_2$ の構造が、体積変化率や電圧、比重量容量といった観点から、負極材料として適していることを示した。このように表面修飾により、電極電位や容量といった負極材料としての性能を向上させることができることを明らかにした。

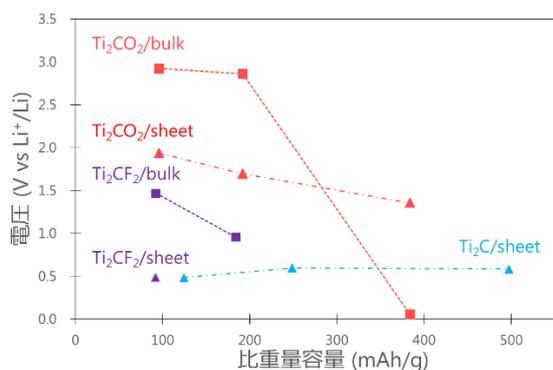


図 3 $Li_yTi_2CT_2$ の充電曲線

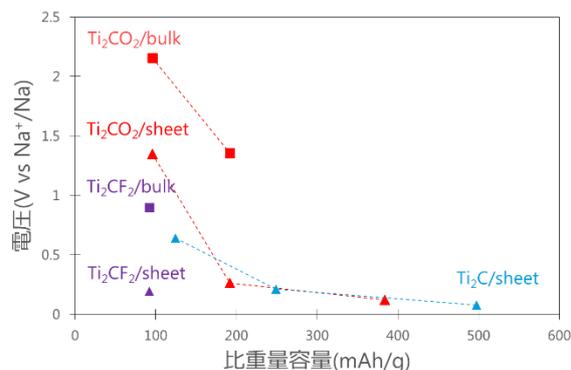


図 4 $Na_yTi_2CT_2$ の充電曲線

【参考文献】

- [1] M. W. Barsoum., *Progress in Solid State Chemistry*, 2000, **28**, 201
- [2] M. Naguib. et al., *Advanced Materials*. 2011, **23**, 4248
- [3] M. Naguib. et al., *Electrochemistry Communications*, 2012, **16**, 61
- [4] M. Naguib. et al., *ACS nano*, 2012, **6**, 1322