

Na イオン二次電池負極材料 MXene 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 of MXene as anode material of the Na-ion batteries

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

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

1. 序論

近年二次電池の需要は急速に高まっており、資源量やコストの観点に課題がある Li を用いた Li イオン二次電池に替わる二次電池として、地球上に多く存在し安価に材料を得られる Na を用いた Na イオン二次電池が、特に大型用途への応用を目指して研究が進められている。Na イオン二次電池に用いる負極材料としては、エネルギー密度やサイクル特性といった性能が求められるが、まだ技術的課題が存在する。そのような中で、近年新たな Na イオン電池負極材料として MXene が注目を集めている。

MXene は MAX phase と呼ばれる $M_{n+1}AX_n$ で表される化合物から合成できる層状化合物 $M_{n+1}X_n$ のことである。それぞれ M は前周期遷移金属、A は 13/14 族を中心とする約 10 種類の元素、X は窒素または炭素を表す。MAX phase は 60 種類以上存在する事が知られており [1]、多様な層状化合物を合成できることから様々な用途への応用が期待されている。特に二次電池への利用については、繰り返し充放電しても特性が大きく変化しないサイクル特性の良さが報告されている [2]。MXene は合成する際に O/F/OH 等の基で表面が終端されていることが実験的に知られている [3] が、層間の構造の詳細は明らかになっていない。このことは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、吸着なのか明確な答えは出ていないのが現状である。この問題に対し、昨年の討論会では Li/Na イオン二次電池の負極に Ti_2C を用いる場合について、終端官能基だけでなく脱挿入の過程の違いにより保持できるイオンの量が異なる事を見出し、体積変化率や電圧、重量比容量の観点から負極材料として適した構造を提案した [4]。本研究では、それらに加え、MXene の表面終端構造を化学シフトの計算から明らかにすることで、Na イオン電池負極材料として MXene の材料設計の指針を与えることを目的として研究を行った。

2. 計算条件

計算パッケージとして VASP-5.3.2 を使い、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 bulk については $12 \times 12 \times 3$ とし、sheet については $12 \times 12 \times 1$ として c 軸方向に 20Å の空間を作りスラブモデルを作成

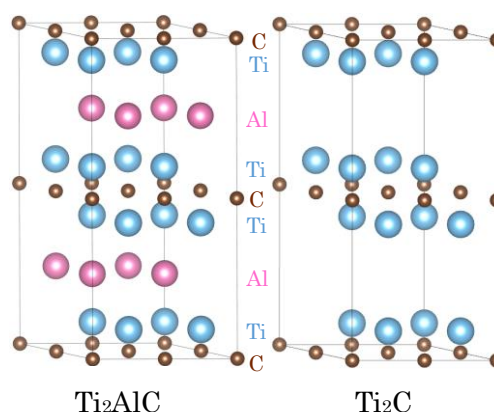


図1 MAX phase(左)と MXene(右)の構造

した。脱挿入機構の違いを考慮するため、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 の各構造に、O/OH/F が終端された構造をモデルとして採用した。化学シフト計算の場合のみ、Energy cutoff を 600eV として計算を行い、既往の研究[5]を参考に EC・DEC の溶媒和数を決定して計算を行った(図 2)。溶媒和構造を得る時は、 $12 \times 12 \times 12 \text{Å}$ のスーパーセル内に分子を配置し、構造最適化を行った。

3. 結果

ここではアルカリ金属イオンが挿入した構造について、 $\text{Ti}_2\text{CT}_2\text{A}$ ($\text{T}=\text{O}/\text{F}$, $\text{A}=\text{Li}/\text{Na}$) だけでなく、実験結果[6]が報告されている $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x\text{A}$ ($\text{T}=\text{O}/\text{F}$, $\text{A}=\text{Li}/\text{Na}$) に対しても計算を行った。結果を表 1 に示す。全体的に、Li よりも Na が挿入した場合の方がシフトの値が大きくなる傾向が得られた。また、挿入構造については、O 終端よりも F 終端の方がシフトの値は大きくなった。これは、挿入しているアルカリ金属イオンの遮蔽効果の大きさの違いに起因するものであり、O 終端よりも F 終端の構造の方が電子密度が高くなる結果と定性的に一致するものであった。当日の発表では、表面吸着の過程や他の終端構造や金属イオンについても調べることで、構造と性能の関係についても報告する予定である。

表 1 化学シフトの計算結果及び挿入前後でのシフト変化量

(単位: ppm)		$\text{Tr}[\bar{\sigma}(\mathbf{r})]/3$	化学シフト
溶媒和	$[\text{Li}(\text{EC})_4]^+$	-89.8	
	$[\text{Na}(\text{EC})_5]^+$	-124.6	
	$[\text{Na}(\text{DEC})\text{EC}_2]^+$	-121.9	
挿入構造 (Ti_2C)	$\text{Ti}_2\text{CO}_2\text{Li}$	-88.0	+1.8
	$\text{Ti}_2\text{CF}_2\text{Li}$	-98.0	-8.2
	$\text{Ti}_2\text{CO}_2\text{Na}$	-101.2	+23.4
	$\text{Ti}_2\text{CF}_2\text{Na}$	-109.8	+14.8
挿入構造 (Ti_3C_2)	$\text{Ti}_3\text{C}_2\text{O}_2\text{Li}$	-86.5	+3.3
	$\text{Ti}_3\text{C}_2\text{F}_2\text{Li}$	-94.3	-4.5
	$\text{Ti}_3\text{C}_2\text{O}_2\text{Na}$	-97.1	+27.5
	$\text{Ti}_3\text{C}_2\text{F}_2\text{Na}$	-114.3	+10.3

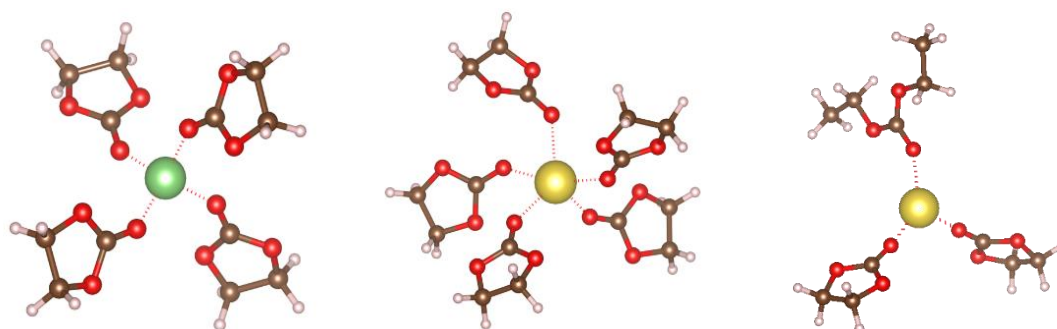


図 2 溶媒中のアルカリ金属イオンモデル (左から $[\text{Li}(\text{EC})_4]^+$, $[\text{Na}(\text{EC})_5]^+$, $[\text{Na}(\text{DEC})(\text{EC})_2]^+$)

4. 参考文献

- [1] M. W. Barsoum., *Progress in Solid State Chemistry*, 2000, **28**, 201
- [2] M. Naguib. et al., *Electrochem. Commun.*, 2012, **16**, 61
- [3] M. Naguib. et al., *ACS nano*, 2012, **6**, 1322
- [4] 倉橋駿介, 牛山浩, 山下晃一, 第 9 回分子科学討論会, 2015, 東京, **4P108**
- [5] G. Kamath, et al., *J. Phys. Chem. C.*, 2014, **118**, 13406
- [6] S. Kajiyama, et al., *ACS Nano*, 2016, **10**, 3334