

3P119

Na イオン電池負極材料 Sn における充放電過程の理論的研究

(東大院・工¹, 京大触媒電池²)

○児玉 涼介¹, Arabnejad Saeid^{1,2}, 牛山 浩^{1,2}, 山下 晃一^{1,2}

Theoretical study of charge and discharge processes in tin as an anode material for sodium ion batteries

(The Univ. of Tokyo¹, Kyoto Univ. ESICB²)

○Ryosuke Kodama¹, Arabnejad Saeid^{1,2}, Hiroshi Ushiyama^{1,2}, Koichi Yamashita^{1,2}

【序論】

Li イオン電池は材料に Li や Co といったレアメタルを使用している点、またこれらの資源の産地が偏在している点が問題点となっており、今後の二次電池の需要増加に対する安定供給に課題があるといえる。そこで、Li イオン電池に代わる Na イオン電池が注目されている。Na は Li と比較して資源量が十分に豊富であり、また広く世界中に存在するため、Na イオン電池は安定供給・低コスト化・大型化が望める。しかし現状では、Na イオン電池は容量やサイクル特性などの性能が未だ不十分であり、その実用化にあたっては更なる性能向上が求められる。

Na イオン電池の構成要素のうち正極材料については、Li イオン電池の正極材料と同様な Na の層状化合物について広く研究されており、一定の性能を示している。しかし負極材料については、正極材料に比べ研究が不十分であり、容量とサイクル特性を両立した十分な性能を持つ材料が確立していない。そこで本研究では、負極材料に着目した。

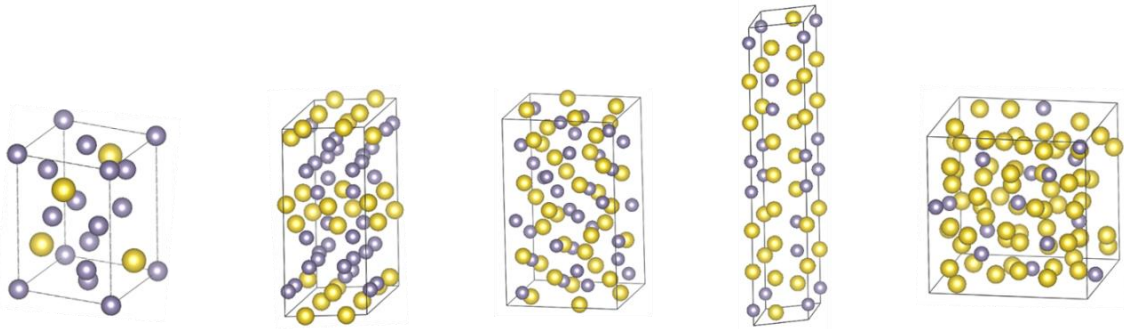
Sn は十分大きな理論容量 (847 mAhg⁻¹) を持ち、Na と合金化することで、最大 Na₁₅Sn₄ の組成比になるまで Na を取り込むことができるため、Na イオン電池負極材料として有力な候補であると考えられている。しかし充放電時のサイクル特性が悪く、性能劣化が早い点が問題となっている。これは反応時の体積膨張率が高いため、充放電により構造の変形が生じることに起因する。

現在までの研究で、Na-Sn 系の充電曲線において複数のプラトーが存在することが分かっている[1]。これらのプラトーに対応する組成や構造、Na-Sn 系の合金化反応の過程については複数例の報告がされているが[1][2][3]、実際に Sn がどのような挙動を経て Na を取り込んでいるのか、その微視的なメカニズムは明らかになっていない。

本研究では、Na イオン電池負極材料 Sn の充放電過程における構造変化や充放電曲線、拡散の様子などの物性を理論計算により明らかにし、Na イオン電池負極材料の性能向上の指針を示すことを目的とする。

【計算手法】

図 1 に示した組成比の異なる 5 種類の Na-Sn 系、および Na, Sn の単相について、DFT 計算を行った。計算パッケージとしては VASP (Vienna ab initio simulation package) を用いた。交換相関汎関数として GGA+PBE を選択し、平面波基底のカットオフエネルギーは 520 eV とした。全ての構造に対して、格子定数も含めた構造最適化計算を行った。



NaSn₅ (P-4 2 1 m) NaSn₂ (C 2/m) NaSn (I 4₁/a c d) Na₉Sn₄ (P 6₃/m m c) Na₁₅Sn₄ (I -4 3 d)

図1 Na-Sn系の安定構造(括弧内は空間群)

【結果】

DFT計算の結果を元に、Na-Sn系のSn単相に対する体積膨張率を計算した(図2)。実験において、Na-Sn系はNaの組成比が増加するにつれて体積が線形に膨張し、満充電時(Na₁₅Sn₄)に502~559%の体積膨張が起こることが示されている[3]。DFT計算によって得られた結果は、この実験結果とよく合致する。

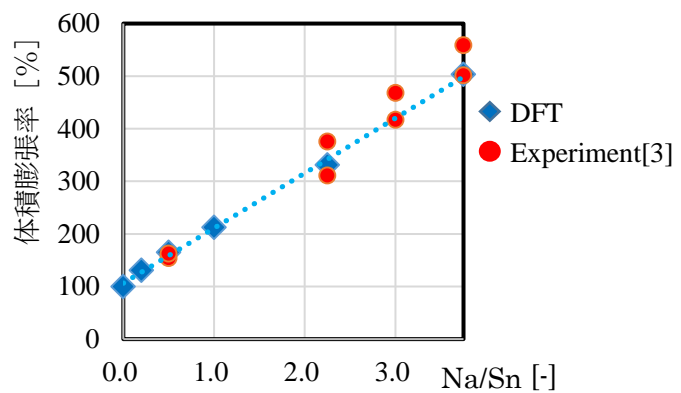


図2 体積膨張率

また、各構造について求めたエネルギーを元に、Na/Sn組成比に対する電位の変化を計算した(図3)。Na/Sn組成比が x から $x+\Delta x$ まで変化したときの、Na単相に対する平均電位 $V(x)$ は以下の式で求められる。

$$V(x) = [E(\text{Na}_x\text{Sn}) - E(\text{Na}_{x+\Delta x}\text{Sn})] / \Delta x + E(\text{Na})$$

これはNa-Sn系の充電曲線に対応するものであり、実験における複数のプラトーを持つ充電曲線との定性的な一致を得ることができた[1]。

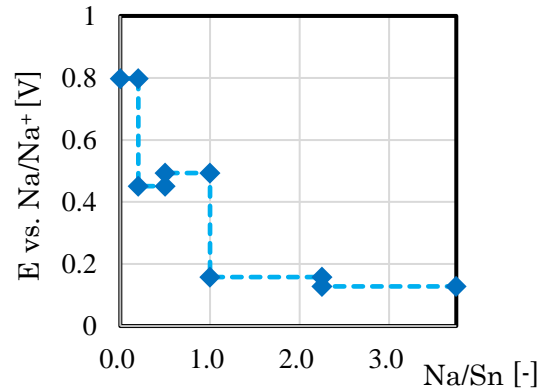


図3 Na/Sn比による電位の変化

今後は、DFT計算の結果を用いて、分子動力学計算によりNa-Sn系のより大規模な系における構造やNaの拡散の様子、またその温度依存性について調べる。

また、DFTB法を用いてNa-Sn系におけるナトリウムの拡散の様子や欠陥構造の拡散への影響について調べる。これらの結果から、Naイオン電池負極の性能向上の指針を示す。

【参考文献】

- [1] Ellis, L. D.; Hatchard, T. D.; Obrovac, M. N. *J. Electrochem. Soc.* **2012**, 159, A1801–A1805.
- [2] Chevrier, V. L.; Ceder, G. *J. Electrochem. Soc.* **2011**, 158, A1011–A1014.
- [3] Wang, J. W.; Liu, X. H.; Mao, S. X.; Huang, J. Y. *Nano Lett.* **2012**, 12, 5897–5902.