

二層グラファイト中のアルカリイオンの溶媒和構造に関する 密度汎関数法計算

京工織大院工芸

○石倉真璃絵、湯村尚史、若杉隆

Density Functional Theory Calculation on Solvated States of Alkali Ions inside Double-layer Graphite

○Marie Ishikura, Takashi Yumura, Takashi Wakasugi

Department of Craft and Science, Kyoto Institute of Technology, Japan

【Abstract】 Improving the performance of lithium ion batteries, the solvated states of alkali ions inside porous carbons have been discussed. Recent Li-NMR measurements found that the structure of lithium ions solvated by propylene carbonate (PC) depends on the micropore size of porous carbons. Indeed, alkali ions inside porous carbons with micropores of less than 6 Å were reported to coordinate 1~2 PCs. However, detailed information on the solvated states of alkali ions inside porous carbons has not been obtained. To gain the structural information, we performed density functional theory (DFT) calculations, where solvation structure of an alkali ion inside double-layered graphite having a certain interlayer spacing ($5 \text{ Å} \leq d \leq 8 \text{ Å}$) was optimized to estimate its stabilization energy. DFT calculation found that the stabilization energy depends on the interlayer spacing of double-layered graphite containing a solvated alkali ion. In fact, the solvation structure inside the double-layered graphite at $d = 5 \text{ Å}$ was not energetically stable, while those at $d \geq 6 \text{ Å}$ are stable. These differences come from how a PC-solvated alkali ion interacts with the double-layered graphite.

【序】 リチウムイオン電池の高容量化に向け、多孔質炭素内部でのアルカリイオンの溶媒和構造の探索が行われている。最近の Li-NMR 測定により、プロピレンカーボネート (PC) が配位したリチウムの溶媒和構造は、ミクロ孔サイズに依存することが明らかとなった [1]。実際、約 6 Å のミクロ孔を有する多孔質炭素内部では、1 ~ 2 個の PC がアルカリイオンに配位することが報告されている。しかし、多孔質炭素内部でのアルカリイオンの溶媒和構造の詳細な情報は得られていないため、本研究では密度汎関数法計算を行った。また近年、リチウムイオン電池に代わる安価な二次電池としてナトリウムイオン電池が注目されている。ナトリウムイオン電池はリチウムイオン電池と同様の充放電機構を示す。そこで、本研究ではナトリウムイオンの溶媒和構造についても調査し、リチウムの場合との比較を行った。

【方法 (実験・理論)】 多孔質炭素に含まれるグラファイトフラグメントの ab 面に対するサイズは約 2 nm であると実験的に報告されている [1]。この実験報告に従い、本研究では 2.2 nm を有する有限グラファイトモデル ($C_{150}H_{30}$, (G)) を用い、これを用いて二層グラファイト ($2 \times C_{150}H_{30}$, (2G)) を作成した。この二層グラファイトは AB 積層構造を有し、その層間距離はある一定の値 ($5 \text{ Å} \leq d \leq 8 \text{ Å}$) を持つものとする (2G(d))。この 2G(d) モデルの層間におけるアルカリイオン ($M = Li^+, Na^+$) の溶媒和構造 (PC_n-M) を密度汎関数法計算により最適化した ($PC_n-M@2G(d)$)。ここで、密度

汎関数法計算に用いる汎関数として B97D 汎関数, 基底関数として 6-31G** 基底を用いた. 最適化された $PC_n-M@2G(d)$ における安定化エネルギー ($E_{stabilize}$) を, $E_{total}[PC_n-M@2G(d)] - E_{total}[2G(d)] - E_{total}[PC_n-M]$ と定義した. この式に表れる E_{total} はそれぞれの構造における全エネルギーを表す. さらに, 二層グラファイト中でのリチウム溶媒和構造の Li-NMR 化学シフトを, B3LYP 法に基づく GIAO 法により算出した. ここで, 基準物質として $LiClO_4$ を用いた.

【結果・考察】 $PC_n-M@2G(d)$ の $E_{stabilize}$ 値をグラファイトの層間距離 (d) に対してプロットした (Fig. 1). Fig. 1 より, 安定化エネルギーは層間距離に依存することがわかった. 実際, $d = 5 \text{ \AA}$ の二層グラファイト内部の PC_n-M 溶媒和構造は不安定化するものの, $d \geq 6 \text{ \AA}$ の場合は安定化した. この構造安定性の違いを理解するため, アルカリイオン溶媒和構造とグラファイト層がどのように相互作用するかを調べた. その結果, この $PC_n-M@2G(d)$ の構造では, ホストとゲストとの間に働くカチオン- π 相互作用および CH- π 相互作用が働くことがわかった. このとき, この非共有結合相互作用の安定化エネルギーを最大化させるために PC 分子が大幅に変形する. 従って, $PC_n-M@2G(d)$ の安定性はこれら三つの要素に分割することにより理解できることがわかった. 実際, 大きな層間距離をもつ二層グラファイトでは, 溶媒分子とグラファイト二層との間に働く引力的な非共有結合相互作用により安定化し, この相互作用の大きさの違いにより $E_{stabilize}$ 値が異なることが明らかとなった. 一方, 小さな層間距離をもつ二層グラファイトの場合は, 溶媒分子とグラファイト層との間に反発的な CH- π 相互作用が働き不安定化した. また, ある層間距離 d ($d \geq 7 \text{ \AA}$) を有する二層グラファイトに PC_n-M 構造が内包されるときの $E_{stabilize}$ 値の n 依存性は, $M = Li^+$ の場合より $M = Na^+$ の方が顕著になった. この依存性の違いは, アルカリイオンとグラファイト層の間に働くカチオン- π 相互作用の大きさの違いから理解できる. 以上の密度汎関数法計算の結果, 二層グラファイトの層間距離が, 内部の PC_n-M 溶媒和構造の安定性を決定するうえで重要な役割を果たしていることがわかった.

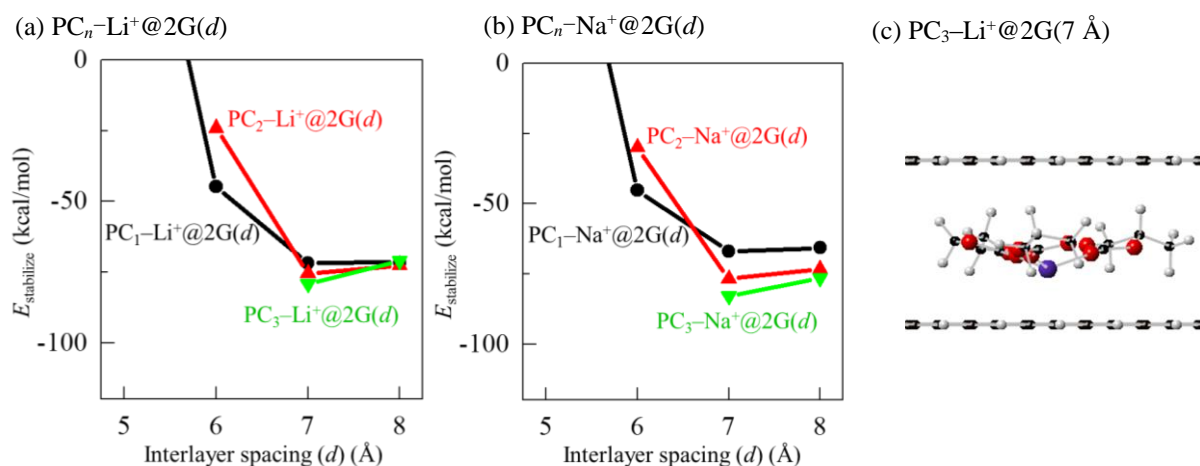


Fig. 1. $E_{stabilize}$ values of $PC_n-M@2G(d)$ as a function of interlayer spacing (d). (a) $M = Li^+$ (b) $M = Na^+$ (c) The most stable configuration within the optimized $PC_n-Li^+@2G(d)$ structures is $PC_3-Li^+@2G(7 \text{ \AA})$.

【参考文献】

[1] K. Urita *et al.* *ACS Nano*. **8**, 3614-3619 (2014).