

## 二層グラファイト中のアルカリイオンの溶媒和構造と電気容量との相関 関係：密度汎関数法計算

<sup>1</sup>京工織大院工芸, <sup>2</sup>長崎大院工

○石倉真璃絵<sup>1</sup>, 湯村尚史<sup>1</sup>, 瓜田 幸幾<sup>2</sup>, 若杉隆<sup>1</sup>

### Density functional theory calculation of relationship between solvated structures of alkali cations inside double-layer graphite and their electric capacity

○Marie Ishikura<sup>1</sup>, Takashi Yumura<sup>1</sup>, Koki Urita<sup>2</sup>, Takashi Wakasugi<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Department of Science and Technology, Kyoto Institute of Technology, Japan

<sup>2</sup> Department of Engineering, Nagasaki University, Japan

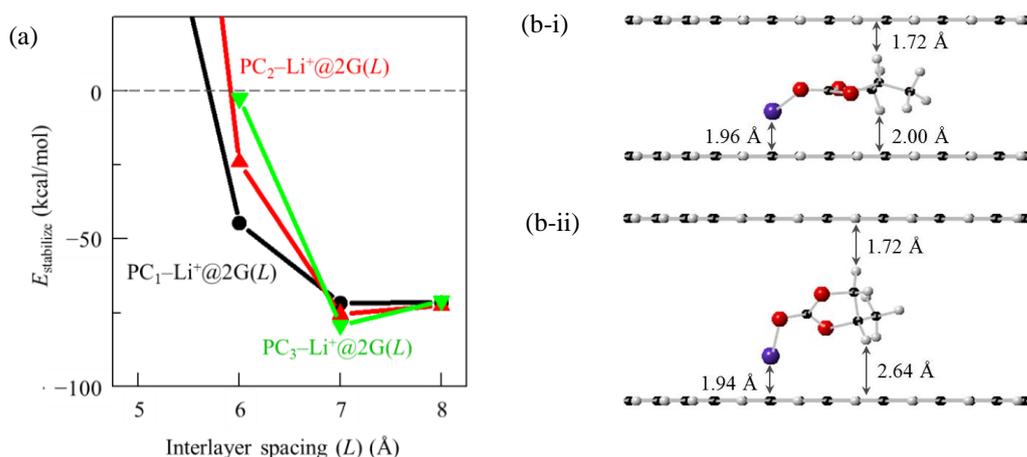
**【Abstract】** Density functional theory (DFT) calculations were employed to understand the solvated structures of lithium cations inside double-layer graphite. Propylene carbonate (PC) used for electrochemical double-layer supercapacitors (EDLC) was considered as a solvent. DFT calculations found that the stable solvated structures depend on the interlayer spacing of double-layer graphite and the number of PC molecules. In fact, alkali cations inside double-layer graphite of 6 Å are solvated by 1 PC molecules, and the distance between cation and a graphene ( $d$ ) was 1.96 Å. On the other hand, in the case of the interlayer spacing of 8 Å, solvated states containing up to 3 PC molecules stably existed, and its  $d$  was 2.54 Å. Since the distance between cation and graphene is inversely proportional to the electric capacity, narrow space is important for maximizing the electric capacity due to the formation of desolvated Li cations.

**【緒言】** 電気二重層キャパシタ (EDLC) の高容量化に向け, 多孔質炭素構造の最適化が行われている. この点において, 瓜田等はスリット型マイクロ細孔を用いて電気二重層容量に及ぼすリチウムカチオンの溶媒和構造の影響についての報告を行っている[1]. 実際には, LiClO<sub>4</sub>/PC (PC: プロピレンカーボネート) を電解質に用いた場合, 活性炭電極の容量はマイクロ細孔径に依存することを見出し, マイクロ細孔径が約 6 Å の場合, 活性炭電極の容量が増大することが報告されている. さらに, <sup>7</sup>Li-NMR 測定により, マイクロ細孔内部のリチウムカチオンは脱溶媒和した形で存在することが明らかにされている. しかし, マイクロ細孔内部のリチウムカチオンの溶媒和構造の詳細と, その溶媒和構造と容量との相関性は得られていない. そこで, 本研究ではこれらの情報を得るため密度汎関数法計算を行った.

**【計算方法】** 本研究では, 活性炭のスリット型マイクロ細孔を二層有限サイズグラファイトによりモデル化をした. 実験データ [1] を参考にして, 22 Å を有する有限サイズグラフェン (C<sub>150</sub>H<sub>30</sub> (1G)) を構築し, 構造最適化を行った. 最適化された 1G を二つ用いて, 二層グラファイト (2×C<sub>150</sub>H<sub>30</sub> (2G)) を作成した. この二層グラファイトモデルは AB 積層構造を有し, その層間距離はある一定の値 (5 Å ≤  $L$  ≤ 8 Å) を持つものとし, 2G( $L$ ) の形で表す. この 2G( $L$ ) モデルの層内に複数の PC 分子を溶媒和してリチウムイオン (PC<sub>*n*</sub>-Li<sup>+</sup>) を挿入し, 内部 PC<sub>*n*</sub>-Li<sup>+</sup> 構造を最適化した (PC<sub>*n*</sub>-Li<sup>+</sup>@2G( $L$ )). 以上の計算には, 分散力を考慮した密度汎関数法 (B97D 汎関数) を, 基底関数には 6-31G\*\* 基底を用いた. 最適化した PC<sub>*n*</sub>-Li<sup>+</sup>@2G( $L$ ) における安定化エネルギー

( $E_{\text{stabilize}}$ ) を,  $E_{\text{total}}[\text{PC}_n\text{-Li}^+\text{@}2\text{G}(L)] - E_{\text{total}}[2\text{G}(L)] - E_{\text{total}}[\text{PC}_n\text{-Li}^+]$  により算出した.

**【結果・考察】** 二層グラファイト内部に存在する安定なリチウムカチオン溶媒和構造を調べるため,  $E_{\text{stabilize}}$  値を層間距離  $L$  に対してプロットした (Figure 1a). ここで, 負の  $E_{\text{stabilize}}$  値は, その  $\text{PC}_n\text{-Li}^+\text{@}2\text{G}(L)$  構造が安定に存在することを意味する. Figure 1a より,  $L = 6 \text{ \AA}$  の二層グラファイト中では1つのPC分子がリチウムカチオンに溶媒和した状態で存在するものの,  $L = 8 \text{ \AA}$  の場合  $\text{PC}_n\text{-Li}^+$  ( $n = 1 \sim 3$ ) すべての構造で安定に存在することがわかった. この結果は,  $L = 6 \text{ \AA}$  の二層グラファイト中ではリチウムカチオンは脱溶媒和することを示唆している. さらに, エネルギー分割解析により, 二層グラフェン内部のリチウムカチオン溶媒和構造はカチオン-パイ相互作用およびCH-パイ相互作用により決定されることがわかった. この相互作用の大小は二層グラファイトの層間距離  $L$  やPC分子の数  $n$  に依存するため, 安定な  $\text{PC}_n\text{-Li}^+$  構造が  $L$  や  $n$  に依存することは妥当である. 特に, PC分子の数が小さい場合, カチオン-パイ相互作用が溶媒和構造を支配し (Figure 1b), その結果, リチウムカチオンとグラフェンとの距離 ( $d$ ) はおおよそ  $1.95 \text{ \AA}$  となった. この  $d$  値は, 他の  $\text{PC}_n\text{-Li}^+\text{@}2\text{G}(L)$  の値よりも小さくなった (Table 1). この  $d$  値は, 電気二重層容量を決定するパラメータであるため, 一層グラフェン上の  $\text{PC}_4\text{-Li}^+$  の  $d$  値と比較することにより, 相対的な容量を算出した. その結果,  $\text{PC}_1\text{-Li}^+\text{@}2\text{G}(L)$  の  $L = 6 \sim 8 \text{ \AA}$  のとき最も容量が大きくなり, 約 1.77 倍になった. 以上のDFT計算の結果は, 二層グラファイトの狭い空間ではリチウムカチオンの脱溶媒和により電気容量が増大することを示唆している.



**Figure 1** (a)  $E_{\text{stabilize}}$  values of  $\text{PC}_n\text{-Li}^+\text{@}2\text{G}(L)$  as a function of interlayer spacing ( $L$ ). (b) stable structures of  $\text{PC}_1\text{-Li}^+\text{@}2\text{G}(L)$ . (i)  $L = 6 \text{ \AA}$ , (ii)  $L = 8 \text{ \AA}$ .

**Table 1** Capacitance of  $\text{PC}_n\text{-Li}^+\text{@}2\text{G}(L)$  relative to that in  $\text{PC}_4\text{-Li}^+$  on 1G.

	$L$ (Å)	$d$ (Å)	Capacitance
$\text{PC}_1\text{-Li}^+\text{@}2\text{G}(L)$	5	2.44	1.42
	6	1.96	1.77
	7	1.95	1.77
	8	1.94	1.78
$\text{PC}_2\text{-Li}^+\text{@}2\text{G}(L)$	5	2.49	1.39
	6	2.31	1.50
	7	2.29	1.51
$\text{PC}_3\text{-Li}^+\text{@}2\text{G}(L)$	6	2.36	1.47
	7	2.37	1.46
	8	2.54	1.36
$\text{PC}_4\text{-Li}^+\text{@}1\text{G}$		3.46	1.00

**【参考文献】** [1] K. Urita *et al.* *ACS Nano*. **8**, 3614-3619 (2014).