

Na イオン電池 (NIB) の炭素系負極材料における Na の構造について

○山邊時雄¹、石川滋²、杉田勝¹、村上信明¹ (長崎総科大¹, 東海大²)

Studies of structures of carbonaceous material intercalated with Na in NIB

Tokio Yamabe¹, Shigeru Ishikawa², Masaru Sugita¹ and Nobuaki Murakami¹ (Nagasaki Inst. of App. Sci.¹, Tokai univ.²)

1. 目的

従来ナトリウムはリチウムと異なり黒鉛の層間に吸蔵されないため、負極に黒鉛を利用したナトリウムイオン電池は不可能と考えられてきたが、1980年代初頭、ポリアセンと称する難黒鉛化炭素が矢田、山邊らによって製作され、それがナトリウムを吸蔵し、有機電解質中の電極として有効であることが示されている⁽¹⁾。近年駒場ら⁽²⁾によって、難黒鉛化炭素を負極に用いることにより、高い容量と再充放電可能なナトリウムイオン電池が得られることが報告された。ここでは、このナトリウムイオン電池の、充電時の難黒鉛化炭素負極材料中でのナトリウムの構造や組成について量子化学的に検討し、さらにリチウムの場合と比較した結果について報告する。

2. 計算方法

グラフェンをピレン、コロネンなどの芳香族炭化水素で代替し、これらとナトリウム原子との複合体を検討した。構造最適化と振動解析を B3LYP/cc-pVTZ レベルの分子軌道法で行った。

3. 結果および考察

1) 難黒鉛化炭素は原材料と作製時の焼成温度等によって構成されるナノグラフェンの大きさやナノポアの大きさは異なるが、一般に Fig. 1 のような概念図で示される。図からわかるように難黒鉛化炭素はナノグラフェンが数枚重なったものが一つの構成単位になり、これがアモルファス状に重なったものと考えられる。

2) ナトリウムイオンがナノグラファイトの層間に挿入された場合をピレンモデルで計算した。ピレン 2 分子とナトリウム 2 原子から形成されるサンドイッチ構造を Fig. 2 に示す。ピレン層の間隔は 4.8 Å、ナトリウム原子の電荷は +0.83 で、原子 1 個あたりの束縛エネルギーは -61 kJmol⁻¹ であった。一方、リチウム 2 原子の場合ピレン層の間隔は 3.9 Å で、リチウム原子の電荷は +0.66、原子 1 個あたりの束縛エネルギーは -148 kJmol⁻¹ であった。これらの結果とさらにグラフェンのサイズを大きくした場合と比較して考察した結果、ナトリウムの場合にはリチウムの場合のような C₆Li でなく、おおよそ C₈Na であることが推測される。

3) 一般に難黒鉛化炭素においては、ナノグラフェン部分のほかにそれに隣接したナノサイズのナノポアと称される空間部があるとされており、それに接する部分はナノグラファイトの表面またはエッジ部分であると考えられる。そこで、ピレン 1 分子の分子面にナトリウム原子を 2 個から 8 個結合させた場合の結合部位と結合エネルギーをもとめた。その結果、フェナントレンエッジ部分の二重結合性にナトリウムが上下から三角形型に付加する構造と、平面上でナトリウムの数が増大するに従ってナトリウム同士が再結合して、金属クラスターを形成する傾向のあることが推測された。

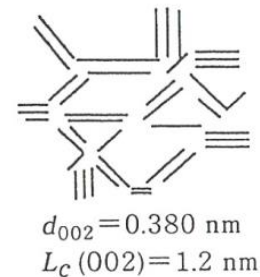


Fig.1 A Structure model of hard carbon.

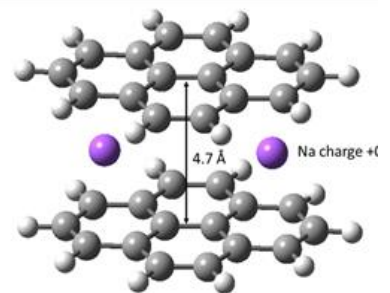


Fig.2 A pair of pyrene molecules sandwiching two sodium atoms.

(1)T.Yamabe, *Kagaku*, Vol. 70, No. 12, 40 - 46 (2015).(2)S.Komaba et al., *Adv. Funct. Mater.*, **21**,3859 (2011) .