

研究成果報告書

(国立情報学研究所の民間助成研究成果概要データベース・登録原稿)

研究テーマ (和文) AB		マグネシウムイオンをキャリアとするインターカレーションレドックスキャパシタ			
研究テーマ (欧文) AZ		Development of Intercalation Pseudocapacitors with Magnesium Ions			
研究氏 代 表 名 者	カナ CC	姓)オオクボ	名)マサシ	研究期間 B	2015 ~ 2016 年
	漢字 CB	大久保	將史	報告年度 YR	2016 年
	ローマ字 CZ	Okubo	Masashi	研究機関名	東京大学
研究代表者 CD 所属機関・職名		東京大学 大学院工学系研究科・准教授			
<p>概要 EA (600 字~800 字程度にまとめてください。)</p> <p>近年、マグネシウム二次電池は、希少元素を用いない次世代蓄電デバイスの有力な候補と目され、Mg<sup>2+</sup>電極材料の研究が酸化物・硫化物・酸素酸塩を中心に盛んに行われている。しかし、可逆な電極特性を有する物質は極めて少ない。そこで本研究開発では、複合原子層物質(MXene)を Mg<sup>2+</sup>電極材料として応用することで、革新的なマグネシウムイオン疑似キャパシタ特性を実現することを狙う。MXene と総称される複合原子層物質は、組成式 M<sub>n+1</sub>AX<sub>n</sub> を有する層状化合物(MAX 相, M: Ti, Cr, V, etc.; A: Al, Si, S, etc.; X: C, N; 1 ≤ n ≤ 3)から A 層を化学的処理により脱離し、複合原子層 M<sub>n+1</sub>X<sub>n</sub> を剥離することにより得られる。複合原子層物質 MXene は、これまでに Li<sup>+</sup>電極材料への応用が報告されている。しかしながら、一連の Li<sup>+</sup>電極材料への応用の報告においては、構造状態・電子状態に関する電極反応機構の解明がなされておらず、電極反応の詳細は不明なままである。</p> <p>本研究開発においては、Mg<sup>2+</sup>電極へと応用する前の基礎研究として、リチウムイオン電池の電極材料として MXene を評価し、MXene の示す電極反応機構を解明することを目的とした。高速リチウムイオン拡散に適した層状構造を持つ MXene を見出すことで、Mg<sup>2+</sup>電極材料の設計指針を得ることが期待される。具体的には、本研究開発では、コスト的な優位性の高い MXene Ti<sub>2</sub>CT<sub>x</sub> について、リチウムイオン電池の負極材料として評価した結果を報告する。</p> <p>MAX 相 Ti<sub>2</sub>AlC をフッ化リチウムと濃塩酸の混合液で処理することで Al 層の脱離を行い、Ti<sub>2</sub>CT<sub>x</sub> の組成を有する MXene の合成を行った。粉末 X 線回折から、Al の脱離に伴い層間距離が 6.8 Å から 8.7 Å に広がっていることが分かった。EDX 分析を行ったところ、Al 元素比が 24.20% から 3.43% に大きく減少し、Al 層の脱離に成功していることが示された。また、Cl、F および O 元素比が大きく増大し、Ti<sub>2</sub>C の基本層が末端基 T<sub>x</sub>(-Cl, -F, -O, -OH) で修飾された構造であることが示唆された。</p> <p>得られた MXene Ti<sub>2</sub>CT<sub>x</sub> の非水系リチウムイオン電解液中での電気化学特性をサイクリックボルタンメトリー(CV)で調べたところ、1 サイクル目では、大きな還元電流が 1.5 V vs. Li/Li<sup>+</sup> 以下で確認され、SEI 形成に伴う電解液の分解が生じていると考えられる。しかし、その後のサイクルでは電流応答が安定化し、0.1- 2.5 V vs. Li/Li<sup>+</sup> の幅広いでの容量を示した。CV 曲線の形状から、MXene Ti<sub>2</sub>CT<sub>x</sub> へのナトリウムイオン挿入的な電気化学反応と、表面イオン吸着的な電気化学反応が共存していることが推測される。</p> <p>更に定量的な電気化学特性の解明をめざし、20 mA/g で定電流充放電試験を行った。初回充電においては、400 mAh/g の非常に大きな不可逆容量を示し、CV 測定の結果と良く一致した。初回クーロン効率 は 70% 程度であった。しかし、初回充電時の不可逆性を示した後は、250 mAh/g 程度の大きな充放電容量を平均電圧 1.2 V vs. Li/Li<sup>+</sup> で安定に示し、MXene Ti<sub>2</sub>CT<sub>x</sub> が非常に優れたリチウムイオン電池の負極材料であることを明らかにした。</p> <p>MXene Ti<sub>2</sub>CT<sub>x</sub> の反応機構を構造状態の観点から明らかにするために、粉末 X 線回折による解析を行った。その結果、初回不可逆容量の発生時に層間距離が 8.7 Å から 9.4 Å まで大きく広がり、その後の充放電サイクルでは 9.4 Å から 9.7 Å の間で層間距離が可逆的に変化し、層間へのリチウムイオン挿入脱離で充放電が行われていることが確認された。</p> <p>LiMn<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Ni<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub> を正極、MXene Ti<sub>2</sub>CT<sub>x</sub> を負極としたフルセルを試作した。このフルセルは、平均電圧 2.5 V で駆動し(図 5)、300 mA/(g-MXene) の充放電電流において、安定に 210 mAh/(g-MXene) の充放電容量を与え、100 サイクル後における容量劣化も僅か 15% に抑えられていた。</p> <p>以上のことから、MXene はイオン挿入型電極材料として機能することが明らかとなり、今後、マグネシウムイオン電池用電極材料へ応用する際の基盤的知見を得ることに成功した。</p>					
キーワード FA	キャパシタ	層状化合物	ナノシート		

(以下は記入しないでください。)

助成財団コード TA					研究課題番号 AA						
研究機関番号 AC					シート番号						

発表文献（この研究を発表した雑誌・図書について記入してください。）									
雑誌	論文標題 <sup>GB</sup>	Enhanced Li-Ion Accessibility in MXene Titanium Carbide by Steric Chloride Termination							
	著者名 <sup>GA</sup>	S. Kajiyama, 他	雑誌名 <sup>GC</sup>	Advanced Energy Materials					
	ページ <sup>GF</sup>	1601873	発行年 <sup>GE</sup>	2	0	1	7	巻号 <sup>GD</sup>	
雑誌	論文標題 <sup>GB</sup>								
	著者名 <sup>GA</sup>		雑誌名 <sup>GC</sup>						
	ページ <sup>GF</sup>	~	発行年 <sup>GE</sup>					巻号 <sup>GD</sup>	
雑誌	論文標題 <sup>GB</sup>								
	著者名 <sup>GA</sup>		雑誌名 <sup>GC</sup>						
	ページ <sup>GF</sup>	~	発行年 <sup>GE</sup>					巻号 <sup>GD</sup>	
図書	著者名 <sup>HA</sup>								
	書名 <sup>HC</sup>								
	出版者 <sup>HB</sup>		発行年 <sup>HD</sup>					総ページ <sup>HE</sup>	
図書	著者名 <sup>HA</sup>								
	書名 <sup>HC</sup>								
	出版者 <sup>HB</sup>		発行年 <sup>HD</sup>					総ページ <sup>HE</sup>	

欧文概要 EZ

Pseudocapacitance is a key charge storage mechanism to advanced electrochemical energy storage devices distinguished by the simultaneous achievement of high capacitance and a high charge/discharge rate by using surface redox chemistries. MXene, a family of layered compounds, is a pseudocapacitor-like electrode material which exhibits charge storage through exceptionally fast ion accessibility to redox sites. Here, the authors demonstrate steric chloride termination in MXene  $Ti_2CT_x$  ( $T_x$ : surface termination groups) to open the interlayer space between the individual 2D  $Ti_2CT_x$  units. The open interlayer space significantly enhances Li-ion accessibility, leading to high gravimetric and volumetric capacitances ( $300 F g^{-1}$  and  $130 F cm^{-3}$ ) with less diffusion limitation. A Li-ion hybrid capacitor consisting of the  $Ti_2CT_x$  negative electrode and the  $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$  positive electrode displays an unprecedented specific energy density of  $160 W h kg^{-1}$  at  $220 W kg^{-1}$  based on the total weight of positive and negative active materials.