

大久保将史研究室

1. 研究背景

電気二重層キャパシタは、電極-電解液界面における電気二重層の形成を利用した高出力かつ長寿命なエネルギー貯蔵デバイスであるが、二次電池と比較してエネルギー密度が低いことが課題である。セル静電容量は電極材料の静電容量に依存するため、電気二重層キャパシタのエネルギー密度を向上させるためには、大きな静電容量を有する電極材料を開発することが有効である。

本研究では、電気二重層キャパシタの電極材料である層状遷移金属炭化物/窒化物MXene（マキシム）の末端基組成が電荷貯蔵に与える影響について調べた。

2. 実験方法

フッ化水素酸をエッチング剤として用いることで、前駆体 Ti_3AlC_2 から $Ti_3C_2T_x$ (HF) を合成した (図 1 a)。HFの代わりにLiF/HCl混合水溶液をエッチング剤として用いた場合でも、同様のエッチングプロセスが進行して $Ti_3C_2T_x$ (LiF/HCl) が得られる。しかし、エッチング溶液中のHClから電離した塩化物イオン (Cl^-) はも $-Cl$ 末端として付加する。

次に、溶融塩 ($CdCl_2$ または $CdBr_2$) をエッチング剤として用いることで、前駆体 Ti_3AlC_2 から $Ti_3C_2Cl_x$ または $Ti_3C_2Br_x$ を合成した。最終的に得られるMXeneには単一ハロゲンの末端基が付加する点が、本エッチングプロセスの特徴である。実際、元素分析の結果、 $Ti_3C_2T_x$ (HF) および $Ti_3C_2T_x$ (LiF/HCl) は複数種類の末端基 (それぞれ $-F$,

$-O$, $-OH$ 末端, および $-F$, $-Cl$, $-O$, $-OH$ 末端) を有する一方、溶融塩 $CdCl_2$ および $CdBr_2$ をエッチング剤として用いて得られたMXeneはそれぞれ $-Cl$ 末端および $-Br$ 末端のみを有することが確認された。

3. 結果と考察

前駆体MAX相 (Ti_3AlC_2) および得られた4種類のMXene ($Ti_3C_2T_x$) の粉末X線回折 (XRD) パターンから (図 1 b), $Ti_3C_2T_x$ (HF) のXRDパターンでは002反射がエッチングにより低角度側へシフトし、層間距離 (d_{002}) が増加していることが分かった ($9.3 \rightarrow 10.4 \text{ \AA}$)。この結果は、 Ti_3AlC_2 の層間に位置するAl層が脱離し、 Ti_3C_2 層の表面に末端基が付加したことに起因する。また、層間距離 (d_{002}) の増加量は、同様に、他のエッチング剤を用いてMXeneを合成した場合でも、末端基の平均イオン半径と相関する形で d_{002} が増加した。

末端基組成が異なる4種類のMXeneの水系電解液におけるサイクリックボルタンメトリー測定を行った。 $Ti_3C_2T_x$ (HF) および $Ti_3C_2T_x$ (LiF/HCl) は50 F/g以上の静電容量を示した一方、 $Ti_3C_2Cl_x$ および $Ti_3C_2Br_x$ は活性を示さなかった。 $-O$ 末端の割合が大きい $Ti_3C_2T_x$ (LiF/HCl) において特に大きな静電容量が観測されたことから、MXeneの主な電荷貯蔵反応は $-O$ 末端が重要な役割を果たすと考えられる。すなわち、金属カチオンは溶媒和された状態でMXene表面に吸着する一方、プロトンは裸の状態では $-O$ 末端と結合するため、電荷移動量が大きい。このような理由から、硫酸水溶液において特異的に大きな静電容量が観測されたと考えられる。

次に、末端基組成が異なる4種類のMXeneの有機電解液 (1 mol/L $LiPF_6$ EC/DEC (1 : 1 v/v%)) におけるサイクリックボルタンメトリー (CV) 測定を行った。いずれのMXeneも1.0 V (vs. Li/Li^+) 以下での電位領域において酸化還元活性を示した。1.0 V (vs. Li/Li^+) 以上での電位領域では、 $Ti_3C_2T_x$ (HF) および $Ti_3C_2T_x$ (LiF/HCl) のみが酸化還元活性を示した一方、 $Ti_3C_2Cl_x$ および $Ti_3C_2Br_x$ は電気二重層の形成に由来するCV曲線を示した。これらの結果は、 $-O$ 末端および $-F$ 末端の少なくとも一方は高電位側で酸化還元活性を示すことを示唆する。

同様の系について定電流充放電測定を行った結果、いずれのMXeneも初回サイクルにおいて100 mAh/gを超える不可逆容量が観測された (図 2 a-2 e)。これは、(i) 電解液の還元分解による電極-電解液界面 (SEI) 被膜の形成、(ii) 不可逆的な構造変化、(iii) 充電時にMXene層間に挿入された Li^+ の残存など、複数の要因が考えられる。さらに、末端基組成によって不可逆容量の大きさや充放電曲線の形状が異なる点から、不可逆容量に対する3つの要因の寄与率も異なると考えられる。初回サイクルで見られる大

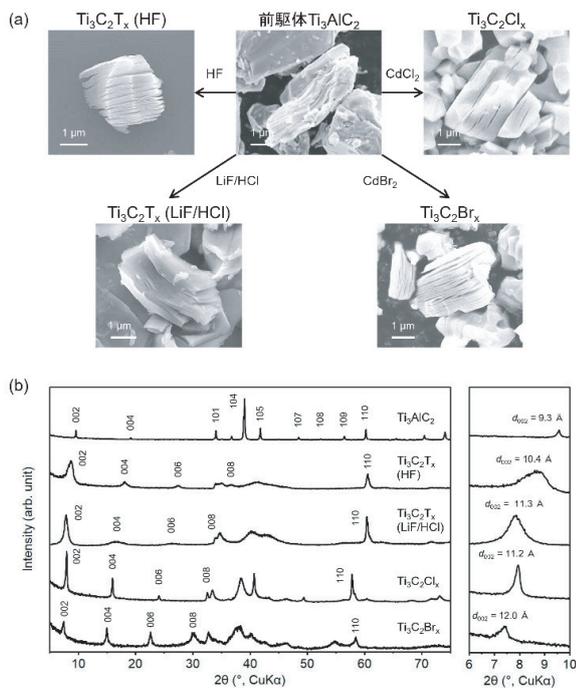


図 1. 前駆体MAX相およびMXeneの (a) 走査電子顕微鏡像, (b) 粉末X線回折パターン

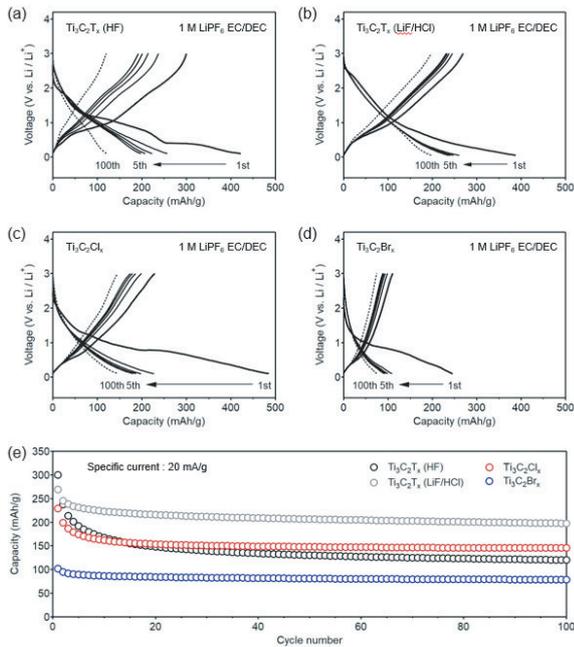


図2. (a-d) 有機電解液 (1 mol/L LiPF₆ EC/DEC (1 : 1 v/v%)) におけるMXeneの定電流充放電曲線, (e) サイクル寿命曲線。いずれも電流密度は20 mA/g

きな不可逆容量は、MXeneを二次電池用負極として応用する上で解決すべき課題である。

初期サイクルにおける容量は、-F末端を最も多く有するTi₃C₂T_x (HF), -O末端を最も多く有するTi₃C₂T_x (LiF/HCl), Ti₃C₂Cl_x, Ti₃C₂Br_xの順に低下する一方、容量維持

率は逆の傾向が見られた。これは、末端基の表面電荷密度が大きいほどLi⁺の吸着が強くなり、酸化還元活性が向上することと引き換えに、構造変化が大きくなるため劣化が顕著になったためと考えられる。したがって、高容量および長寿命を両立するためには、末端基における-O末端および-Cl末端の比率が重要である。

熔融塩を用いて得られたMXeneのLi⁺挿入・脱離に伴う構造変化を調べた。Ti₃C₂Cl_xの透過電子顕微鏡像 ([001]入射)では、XRDパターンから予想される面間距離を反映した格子像が見られた。また、高速フーリエ変換像では六方晶系に由来する明確な斑点が見られた。一方、Li⁺を挿入・脱離すると周期的なパターンが消失し、高速フーリエ変換像にはハローパターンが見られた。同様の挙動は、Ti₃C₂Br_xでも確認されている。したがって、MXeneは-Cl末端または-Br末端のみを有する場合、トポケミカルなLi⁺挿入・脱離を示さず、低電位 (~0 V vs Li/Li⁺) において非晶質化することが分かった。

4. まとめと展望

本研究では、MXeneの電荷貯蔵で電荷キャリアと相互作用する電極表面の化学状態が重要であることを明らかにした。一方、そのメカニズムについては未解明であり、今後、様々な先端計測手法ならびに理論計算を駆使することで、高性能なMXene電極を合理的に設計する指針が見出されると期待される。

著書・論文

<p>A. Okazawa, T. Kakuchi, K. Kawai, M. Okubo Iron-based catholytes for aqueous redox-flow batteries APL Mater., 2023, 11, 110901.</p>
<p>K. Kawai, T. Sudayama, D. Asakura, J. Kikkawa, E. Watanabe, M. Okubo, A. Yamada High-voltage electrochemical properties of lithium-rich spinel oxides J. Phys. Chem. C, 2023, 127, 12428-12434.</p>
<p>Z. Ma, X. Lu, S. Park, T. Shinagawa, M. Okubo, K. Takanabe, A. Yamada High-rate decoupled water electrolysis system integrated with α-MoO₃ as a redox mediator with fast anhydrous proton kinetics Adv. Funct. Mater., 2023, 2214466.</p>
<p>A. Tsuchimoto, M. Okubo, A. Yamada Machine learning-based comprehensive survey on lithium-rich cathode materials Electrochemistry, 2023, 91, 037007.</p>
<p>W. Olszewski, C. Marini, S. Kajiyama, M. Okubo, A. Yamada, T. Mizokawa, N. L. Saini, L. Simonelli Investigating the Local Structure of Ti Based MXene Materials by Temperature Dependent X-Ray Absorption Spectroscopy Phys. Chem. Chem. Phys., 2023, 25, 3011-3019.</p>
<p>K. Morita, M. Itoda, E. Hosono, D. Asakura, M. Okubo, Y. Takagi, A. Yasui, N. L. Saini, T. Mizokawa Effect of oxygen hole in Li₂MnO₃ revealed by hard x-ray photoemission spectroscopy and band structure calculations J. Phys. Soc. Jpn, 2023, 92, 014702.</p>
<p>K. Kawai, M. Fujita, R. Iizuka, A. Yamada, M. Okubo Influence of surface termination groups on electrochemical charge storage of MXene electrodes 2D Mater., 2023, 10, 014012.</p>
<p>大久保將史 ナトリウムイオン電池とプルシアンブルー類似体 Bull. Jpn Soc. Coord. Chem., 2023, 82, 29-41.</p>

講演・発表

<p>M. Okubo MXenes for Solid-State Electrochemical Energy Storage MRS fall meeting, Boston, 11/27, 2023 (Invited).</p>
<p>M. Okubo MXene/Solid Electrolyte Interface for Charge Storage 2023 ICGET-TW, Taipei, 10/27, 2023 (Invited).</p>
<p>M. Okubo Development of electrode materials for aqueous batteries 74th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, Lyon, 9/7, 2023 (Invited).</p>
<p>川合航右, 五十嵐優太, 小沼諒人, 山田淳夫, 大久保將史 Mo₃Nb₂O₁₄負極を用いた水系プロトン二次電池の開発 第64回電池討論会, 大阪, 11/29, 2023.</p>
<p>角地貴行, 岡澤 厚, 川合航右, 大久保將史 ターピリジン鉄錯体の非対称化によるレドックスフロー電池用正極液特性への影響 錯体化学会 第73回討論会, 水戸, 9/22, 2023.</p>
<p>川合航右, 五十嵐優太, 小沼諒人, 山田淳夫, 大久保將史 水系プロトン二次電池におけるMo₃Nb₂O₁₄負極の充放電特性 2023電気化学会 秋季大会, 九州大学, 9/11, 2023.</p>
<p>K. Kawai, X. M. Shi, N. Takenaka, J. Jang, B. Mortemard de Boisse, A. Tsuchimoto, D. Asakura, J. Kikkawa, M. Nakayama, M. Okubo, A. Yamada Peroxide Formation for Voltage Hysteresis in O₂-Type Lithium-Rich Layered Oxides 243rd ECS Meeting, Boston, 5/29, 2023.</p>