

大久保将史研究室

1. 研究背景

再生可能エネルギーによる断続的な発電は、高性能エネルギー貯蔵デバイスによる負荷平準化によってのみ、電力系統に連系可能となる。リチウムイオン電池 (LIB) は、高エネルギー密度、高エネルギー効率、長寿命を特徴とする最先端の電気化学的エネルギー貯蔵デバイスであるが、LIBに使用されている可燃性の有機液体電解質は、火災や爆発事故の固有のリスクを伴い、大規模応用を妨げている。この安全性の問題に対処するため、LIBの代替として、不燃性の無機固体電解質を用いた全固体電池 (ASSB) が研究されてきた。

電極材料と固体電解質の界面は、ASSBにおける可逆的かつ効率的なエネルギー貯蔵を実現する上で重要な役割を果たす。効率的な接触界面が作製されたとしても、従来の電極材料 (例えば、層状 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ およびグラファイト) への Li^+ のインターカレーション反応によって大きな体積変化が起こり、界面接触の機械的な破損につながる。したがって、接触界面を維持できる電極材料の発見は、ASSBを開発するための重要なステップである。

層状遷移金属炭化物/窒化物 (MXene) は、化学式 $\text{M}_{n+1}\text{X}_n\text{T}_x$ (M: 遷移金属, X: 炭素または窒素, T: 表面終端基, $n=1\sim4$) で表され、電解液と共に電極材料として使用すると、MXeneは大きな構造変化なしに高速イオン輸送と高密度電荷貯蔵を示す。このMXeneの歪みのない特性は、固体-固体界面の維持に有益であり、ASSBの長期サイクルを可能にすると期待される。

本研究では、MXene $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 電極を全固体電池に応用した。

2. 実験方法

MAX相 Ti_3AlC_2 は固相法を用いて合成した。MXene $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ は、それぞれフッ化物ベースの塩エッチング液を使用して Ti_3AlC_2 からAlを選択的にエッチングすることにより合成した。 Li_3PS_4 ガラス粉末は、メカノケミカルミリング法を用いて合成した。

粉末XRDパターンは、SmartLab (Rigaku, $\text{Cu K}\alpha$ 線) を用いて測定した。

全固体セルは、固体電解質粉末 (100mg) を直径10mmのポリカーボネート製シリンダーに入れ、 25°C で0.1MPa、1秒間仮加压してセパレータ層を形成した。 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ と固体電解質 (50:50 wt%) からなる複合粉末 (10mg) をセパレータ層上に均一に置き、 25°C で330MPa、5分間加压してセパレータ層を形成した。反対側の集電体にLi箔を貼り付け、その上にIn箔を貼り付けた。対極層としてのInLi箔と、セパレータ/作用極層からなる二層ペレットを、 25°C で1分間、200 MPaでプレスした。すべての操作はAr充填グローブボックス内で行った。定電流充放電測定

は、TOSCAT-3100 (Toyo Systems社製) を用いて実施した。

充放電後、セルを分解し、電極層を除去した。複合粉末は、Ar充填グローブボックス内でカーボングリッド上に散布した。試料が空気にさらされるのを防ぐため、真空移送TEM試料ホルダー (Gatanモデル648) を使用した。エネルギー分散型X線分光法 (EDS) による元素マッピングと定量分析は、走査透過型電子顕微鏡 (STEM) を用いて、同じ装置で実施した。

3. 結果と考察

MXene $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ は、 HCl/LiF エッチング液を使用してMAX相 Ti_3AlC_2 からAlを選択的にエッチングすることにより合成した。 Ti_3AlC_2 および $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ の粉末X線回折 (XRD) パターンは、エッチング後に層間距離に相当する002反射が低角側へのシフトを示した (図1a)。この層間距離の増加は、エッチング処理によるAl層の除去、および Ti_3C_2 層への表面末端基の修飾を示している。SEM像では、エッチング反応によって部分的に剥離した層状構造を持つことが分かった (図1b)。高解像度透過型電子顕微鏡 (HR-TEM) により、層間距離が約10Åであることが確認され、粉末XRDパターンから得られた値とよく一致した (図1c)。また、エネルギー分散型X線分光法 (EDS) により、 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 粒子中にTi, C, O, F, Clが均一に分布していることが示された。

固体電解質と組み合わせたMXene $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 電極の電荷貯蔵挙動を評価した。定電流充放電測定により、 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x|\text{Li}_3\text{PS}_4$ ガラス電極は、大きな可逆容量 (200 mAh g^{-1}) を示した。こ

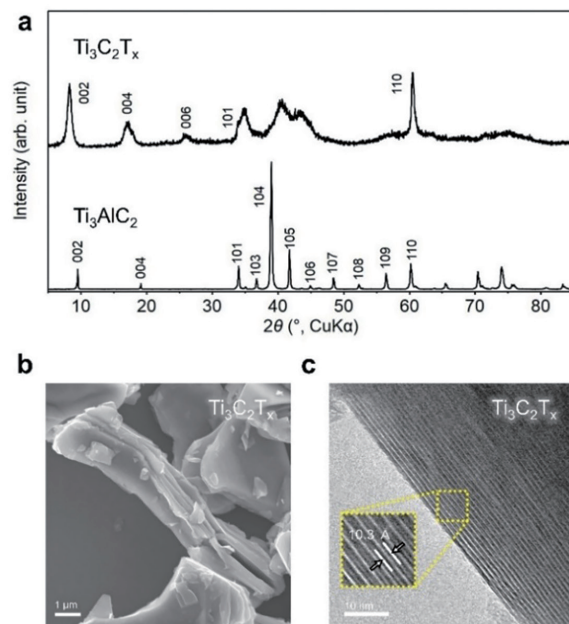


図1. (a) MAX相 Ti_3AlC_2 およびMXene $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ の粉末X線回折パターン, (b) MXene $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ のSEM像, (c) MXene $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ のTEM像

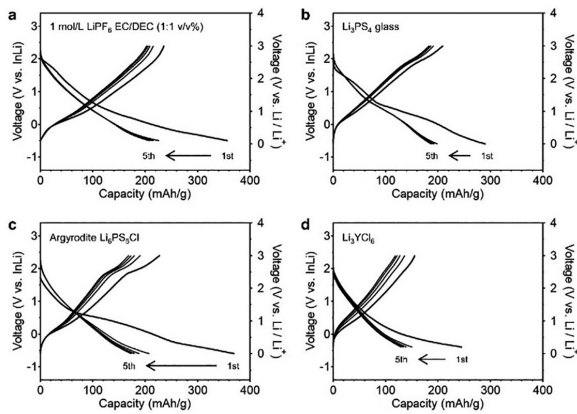


図2. MXene $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ の定電流充放電曲線: (a) 有機電解液, (b) Li_3PS_4 ガラス, (c) アルジロダイト $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$, (d) Li_3YCl_6

の容量は有機電解液を用いて充放電を行った時と同等であり, MXene $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 電極が全固体電池中でも十分な電極特性を示すことが分かった (図 2 a, 2 b)。また, $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ や Li_3YCl_6 を用いて定電流充放電測定を行ったところ, それぞれ 210 mAh g^{-1} および 156 mAh g^{-1} の放電容量を示した (図 2 c, 2 d)。また, いずれの固体電解質に対しても100サイクル後に約60%の容量維持率を示し, 比較的安定な充放電が可能であった。以上のことから, MXene $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ は様々な固体電解質に対して普遍的に安定な充放電を可能とする有望な電極活物質であることが示された。

MXene $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 電極の構造変化は, ex situ XRD 測定で調べた。その結果, 初期充電により002反射は定格側にシフ

トし, その後の充放電サイクルでは全く変化しないことが分かった。このことは, 充放電時に層間距離が一定であることを示している。実際, HR-TEM 像からも層間距離がほぼ一定 ($12 \text{ \AA}$) に保たれていることが確認された。この歪みのない電極特性は, 充放電中に $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ と固体電解質との界面接触を維持し, 良好な容量維持率を実現していると考えられる。

4. まとめと展望

本研究では, MXene を活物質として用いた電極が全固体電池を長寿命化する重要な物質群であることを見出した。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を確立する必要がある。

参考文献

1. Naguib, M.; Kurtoglu, M.; Presser, V.; Lu, J.; Niu, J.; Heon, M.; Hultman, L.; Gogotsi, Y.; Barsoum, M. W. *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 4248-4253.
2. Okubo, M.; Sugahara, A.; Kajiya, S.; Yamada, A. *Acc. Chem. Res.* **2018**, *51*, 591-599.
3. Kawai, K.; Lee, H.; Nomura, Y.; Fujita, M.; Kitaura, H.; Hosono, E.; Nakajima, H.; Tsukasaki, H.; Mori, S.; Sakuda, A.; Hayashi, A.; Yabuuchi, N.; Lee, Y. M.; Okubo, M. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2024**, *16*, 57377-57385.

著書・論文

F. Takeiri, K. Kusumoto, K. Kawai, H. Yaguchi, T. Saito, K. Mori, S. Hosokawa, M. Okubo, G. Kobayashi “Li ₂ NbHO ₂ : a new transition-metal oxyhydride with rock-salt-type structure” ChemComm, 2024, 60, 14388-14390.
K. Kawai, H. Lee, Y. Nomura, M. Fujita, H. Kitaura, E. Hosono, H. Nakajima, H. Tsukasaki, S. Mori, A. Sakuda, A. Hayashi, N. Yabuuchi, Y. M. Lee, M. Okubo “MXene electrodes for all strain-free solid-state batteries” ACS Appl. Mater. Interfaces, 2024, 16, 57377-57385.
M. Abdollahifar, T. Brousse, G. Z. Chen, M. Chiku, O. Crosnier, B. Dunn, K. Fic, C.-C. Hu, P. Jeżowski, A. Maćkowiak, K. Naoi, N. Ogihara, N. Okita, M. Okubo, W. Sugimoto, N.-L. Wu “Redox materials for electrochemical capacitors” Electrochemistry, 2024, 92, 074002.
D. Takegami, K. Kawai, M. Ferreira-Carvalho, S. Roßler, C. E. Liu, C. Y. Kuo, C. F. Chang, A. Minamida, T. Miyazaki, M. Okubo, L. H. Tjeng, T. Mizokawa “Valence study of Li (Ni _{0.5} Mn _{0.5}) _{1-x} CoxO ₂ and LiNi _{1-x} CoxO ₂ : The role of charge transfer and charge disproportionation” Phys. Rev. Mater., 2024, 8, 055401.
S. Baiju, P. Kaghazchi, C. Marini, B. Mortemard de Boisse, M. Okubo, A. Yamada, T. Mizokawa, N. L. Saini, L. Simonelli “The role of the local structural properties in the electrochemical characteristics of Na _{1-x} Fe _{1-y} NiyO ₂ cathodes” Mater. Today Energy, 2024, 40, 101519.
M. Okubo “Reversible Oxygen-Redox Reaction for High-Capacity Positive Electrodes” Chapter 37, Interface Ionics, Springer Nature, 2024.
川合航右, 西村真一, 大久保将史, 山田淳夫 “リチウムイオン電池の市場拡大を牽引する低資源負荷・高機能正極材料” まぐね, 2024, 19.
梶山智司, 大久保将史 “蓄電池の技術開発動向” 省エネルギー, 2024, 7, 54-57.
川合航右, 大久保将史 “MXene: 電荷貯蔵と末端基” 電気化学, 2024, 92, 10-15.

講演・発表

M. Okubo “Development of Prussian Blue Cathodes for Sodium-Ion Batteries” ICNaB2024, Richland, 11/12, 2024 (Invited).
M. Okubo “Strain-Free MXene Electrodes for All Solid-State Batteries” PRiME2024, Honolulu, 10/9, 2024 (Invited).
M. Okubo, K. Kawai “Fast Proton Storage in Metal Oxide Electrodes for Aqueous Electrochemical Energy Storage” PRiME2024, Honolulu, 10/9, 2024 (Invited).
M. Okubo “Development of sustainable aqueous batteries” Curtin U and Waseda U Collaborative Symposium, Tokyo, 10/2, 2024 (Invited).
M. Okubo “All strain-free solid state batteries” Japan-Kazakhstan Collaboration Workshop, Tokyo, 9/13, 2024 (Invited).
M. Okubo “Transition metal oxides for battery electrodes: electronic state and electrode performance” 70th year of Tanabe-Sugano diagrams, Tokyo, 9/12, 2024 (Invited).
M. Okubo “Anomalous Solid-State Electrochemistry with Aqueous Electrolytes” The 14th Japan-France Joint Seminar on Battery, Matsue, 9/6, 2024 (Invited).

M. Okubo, A. Okazawa "Iron-based catholytes for redox-flow batteries" International Symposium on the Industrial Applications of the Mössbauer Effect (ISIAME2024), Fukuoka, 9/5, 2024 (Invited).
M. Okubo "MXenes for all 'strain-free' solid-state batteries" 14th International Conference on Ceramic Materials and Components for Energy and Environmental Systems (CMCEE2024), Budapest, 8/21, 2024 (Invited).
大久保将史 "MXeneの蓄電機能" 第71回応用物理学会 春季学術講演会, 東京, 3/24, 2024 (Invited).
A. Okazawa, T. Kakuchi, K. Akahori, K. Kawai, M. Okubo "Solubility-Enhanced Iron Complex Posolytes for Redox Flow Batteries" PRiME2024, Honolulu, 10/6, 2024.
K. Kawai, S. H. Jang, Y. Igarashi, K. Yazawa, K. Gotoh, J. Kikkawa, A. Yamada, Y. Tateyama, M. Okubo "Proton Intercalation of Mo₃Nb₂O₁₄ Anode for Aqueous Batteries" PRiME2024, Honolulu, 10/8, 2024.
M. Fujita, M. Peeters, K. Kawai, Y. Nomura, M. Okubo "Development of a high-capacity MXene electrode for all-solid-state batteries" PRiME2024, Honolulu, 10/8, 2024.
S. Kodama, A. Okazawa, K. Kawai, M. Okubo "Effect of Highly-Coordinated Iron Complex on Redox Flow Battery Performance" PRiME2024, Honolulu, 10/8, 2024.
T. Miyazaki, A. Minamida, K. Kawai, K. Kubota, M. Okubo "Multi-dopant influence on the volume changes of layered-oxide cathodes for lithium-ion batteries" PRiME2024, Honolulu, 10/8, 2024.
M. Kawaguchi, A. Okazawa, K. Kawai, M. Okubo "Functionalization of Anthraquinone-Based Anolytes for Aqueous Redox Flow Batteries" PRiME2024, Honolulu, 10/8, 2024.
K. Kawai, S.-H. Jang, J. Kikkawa, K. Yazawa, K. Gotoh, Y. Igarashi, Y. Tateyama, A. Yamada, M. Okubo "Strain-free proton intercalation of Mo₃Nb₂O₁₄ anode in aqueous rechargeable batteries" 24th International conference on solid state ionics, London, 7/18, 2024.
K. Kawai, Y. Nomura, M. Fujita, H. Kitaura, E. Hosono, H. Nakajima, H. Tsukasaki, S. Mori, A. Hayashi, N. Yabuuchi, K. Yamamoto, M. Okubo "MXenes for all 'strain-free' solid-state batteries" 24th International conference on solid state ionics, London, 7/15, 2024.
南田充朝, 村上 諒, 吉川英樹, 永田賢二, 川合航右, 大久保将史 "サイクル劣化における統計的因果推論" 第65回電池討論会, 京都, 11/22, 2024.
五十嵐優太, 川合航右, 岡澤 厚, 梶山智司, 大久保将史 "キレート剤により結晶成長を制御したブルシアンブルー類似体のナトリウムイオン挿入・脱離" 第65回電池討論会, 京都, 11/22, 2024.
藤田真輝, 川合航右, 野村優貴, 大久保将史 "硫化物系固体電解質を用いた全固体電池におけるMXeneの充放電特性" 第65回電池討論会, 京都, 11/20, 2024.
川口桃佳, 岡澤 厚, 川合航右, 大久保将史 "アントラキノン系負極活物質の側鎖置換基の影響" 第65回電池討論会, 京都, 11/20, 2024.
川口桃佳, 岡澤 厚, 川合航右, 大久保将史 "水系レドックスフロー電池の高性能化を目指したアントラキノン系負極液活物質の開発" 第25回化学電池材料研究会ミーティング, 東京, 6/4, 2024.
児玉創志, 岡澤 厚, 川合航右, 大久保将史 "高配位鉄錯体が与えるレドックスフロー電池性能への影響" 日本化学会 第104回春季年会, 千葉, 3/20, 2024.

川口桃佳, 岡澤 厚, 川合航右, 大久保將史 “水系レドックスフロー電池用有機負極液としてのアントラキノン系化合物の置換基導入の効果” 日本化学会 第104回春季年会, 千葉, 3/19, 2024.
岡澤 厚, 角地貴行, 赤堀圭祐, 川合航右, 大久保將史 “レドックスフロー電池正極液用のターピリジン鉄錯体の溶解度向上” 日本化学会 第104回春季年会, 千葉, 3/18, 2024.
宮崎達也, 南田充朝, 川合航右, 久保田 圭, 大久保將史 “多元素ドーブ層状酸化物正極の充放電に伴う格子体積変化” 電気化学会 第91回大会, 名古屋, 3/15, 2024.
川合航右, 五十嵐優太, 小沼諒人, 矢澤宏次, 後藤和馬, 山田淳夫, 大久保將史 “水系二次電池における $\text{Mo}_3\text{Nb}_2\text{O}_{14}$ 負極のプロトン挿入脱離” 電気化学会 第91回大会, 名古屋, 3/14, 2024.
熊谷颯馬, 川合航右, 大久保將史 “高密度電荷貯蔵を目指した層状遷移金属炭化物MXeneの末端基制御” 電気化学会 第91回大会, 名古屋, 3/14, 2024.