

(1B26) 二次元材料 $Ti_3C_2T_x$ MXene導電助剤の 水系塗工正極への展開

2024年11月20日

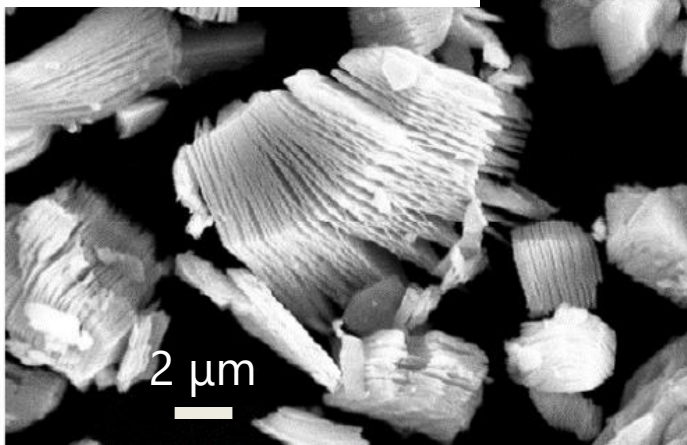
日本材料技研株式会社 大井寛崇 (hirotaka.ooi@jmtc.co.jp)

東京都立大学 新堀雄麻、金村聖志

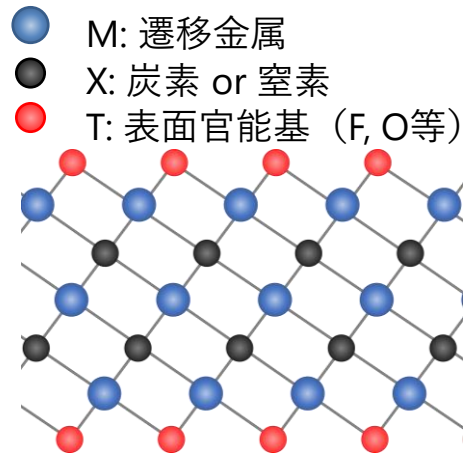


日本材料技研株式会社
Japan Material Technologies Corporation

多層MXeneのSEM像



結晶構造



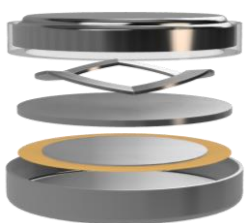
- MXeneは一般式 $M_{n+1}X_nT_x$ で表される、二次元ナノシート形状の遷移金属炭化物あるいは窒化物の総称。(1)
Mは金属、Xは炭素または窒素、Tは酸素やフッ素等の表面官能基。
- シートがアコーディオン状に積層した多層MXene、薄いシートに剥離された剥離MXeneの形態がある。
- 元素の組み合わせで50種類以上のバリエーション。
- Ti_3C_2 MXene：高導電性 (24,000 S/cm⁽²⁾)、高分散性。
- 応用例：蓄電池やキャパシタの電極材料。透明導電膜。センサ。触媒。電磁波シールド等。

H																				He
Li	Be											B	C	N	O	F				Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl				Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br				Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I				Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At				Rn
Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts				Og

M 成分 X 成分 T 成分

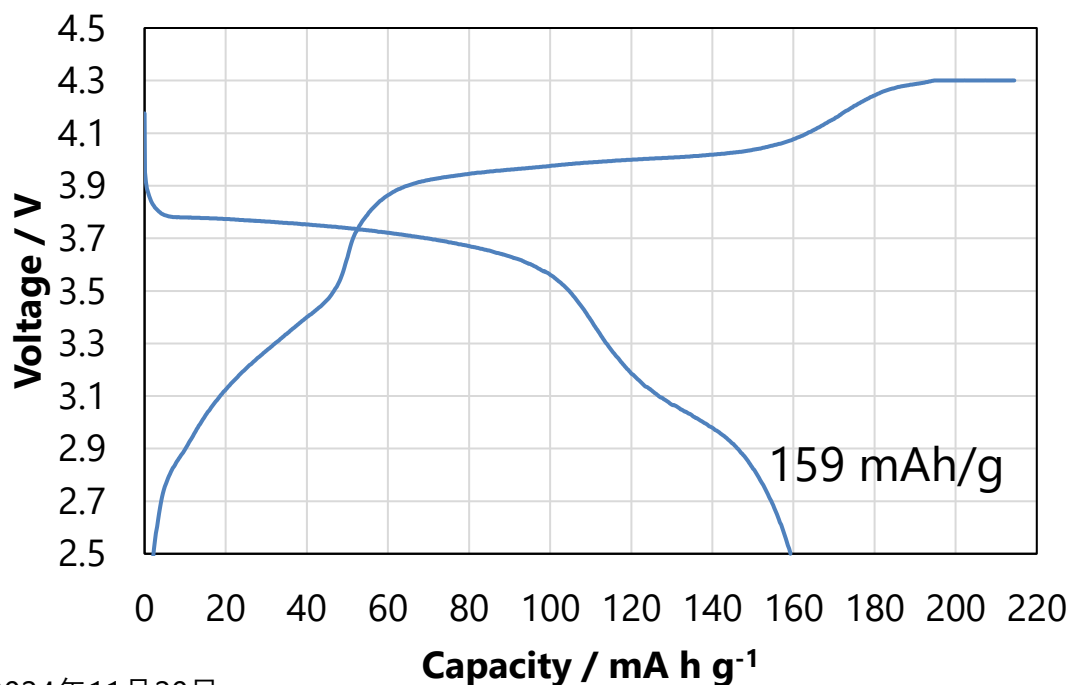
(1) Naguib M., et al., *Adv. Mater.*, 2011, **23**, 4248-4253.
(2) Ali. S. Zeraati., et al., *Nanoscale*, 2021, **13**, 3572

セル構成 (リチウムイオン電池)



2032型
コインセル

- Cathode: LMFP : MXene : SBR : CMC = 94 : 2 : 2 : 2
- Anode: Graphite
- Separator: Polyolefin
- Electrolyte: 1M LiPF₆ / EC:EMC (3:7 vol%)



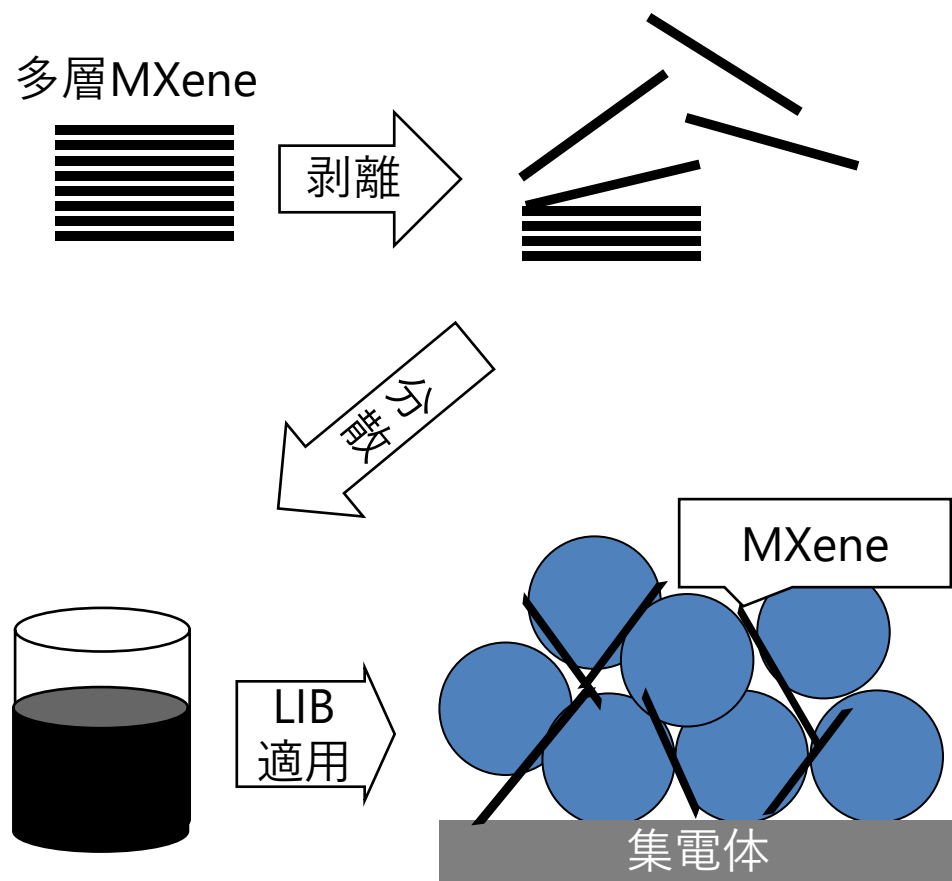
低次元導電助剤について

- グラフェンやCNTを導電助剤として用いる研究が盛んに行われている。
- 低次元導電材料（ファイバー状、シート状等）は、パーコレーション閾値が低く、少量添加で導電性を発現することが知られている。
- MXene／樹脂複合材料についても0.05 ~ 6.9 vol%と低いパーコレーション閾値が報告されている。⁽¹⁾
- 剥離したMXeneを水中に分散した液を用い、MXeneを導電助剤として2 wt%含むLIBを報告した。⁽²⁾

MXeneを導電助剤として活用するための課題

- 適用可能な電池系の把握と活用方法のノウハウ蓄積。

(1) F. Damiri, et al., *Materials* 2022, **15(5)**, 1666
(2) 第64回電池討論会、大阪、2023年11月



目的

- 水系正極塗工プロセスを目指し、 $Ti_3C_2T_x$ MXene 水分散液の使用条件を明らかにする。

実験

- 多層MXeneを剥離し、水に分散した。
- MXeneの添加量を変えて電池を作製し、電池特性を評価した
- コバルト酸リチウム (LCO)、リン酸鉄リチウム (LFP)、リン酸鉄マンガンリチウム (LMFP) を活物質、MXeneを導電助剤とした電池の評価を行った。

Ti₃C₂T_x MXene分散液の合成

MAX Phase
~1kg/Batch

Sintered Mixture of Ti, Al, and graphite



Grounded using automatic mortar



Sieved through #100 mesh



Multilayer MXene powder
~65g/Batch

Etched with HF



Washed with water until pH > 5

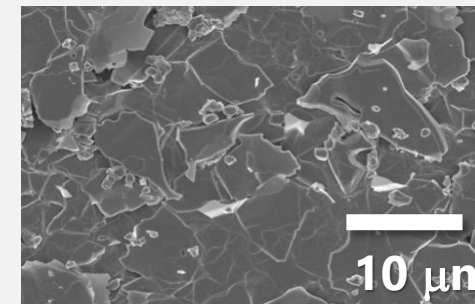
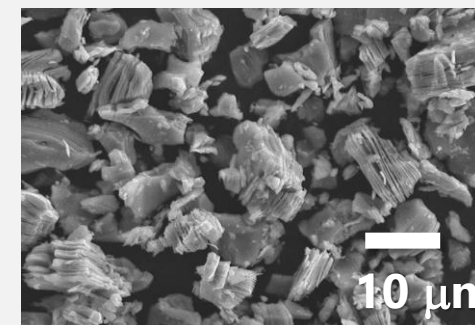
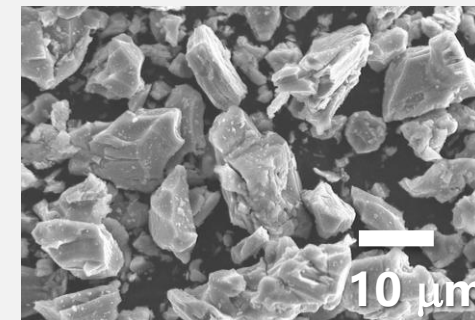


Dispersion
~1kg/Batch
5wt%

Delaminated with Tetramethylammonium Hydroxide (TMAH), or Lithium Chloride (LiCl)

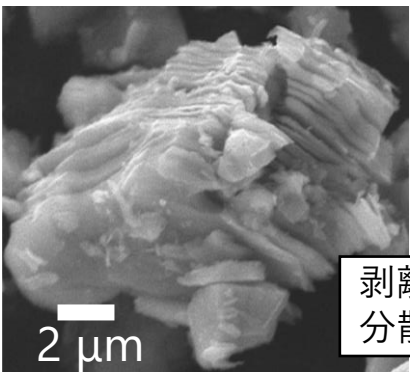


Centrifuged and redispersed with water



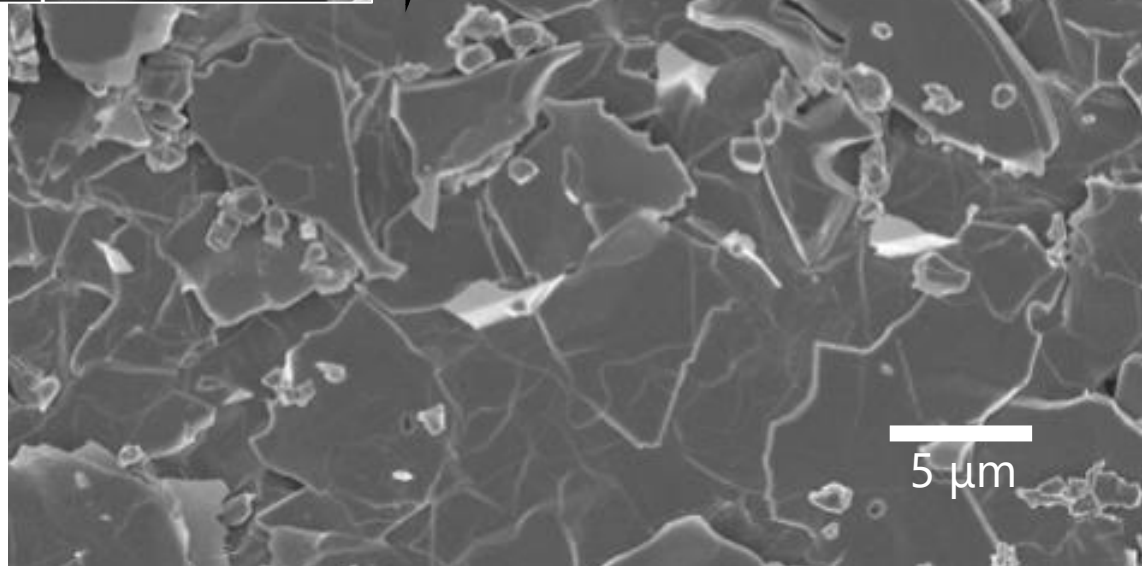
Ti₃C₂T_x MXene分散液の物性 (SEM)

多層Ti₃C₂T_x MXene



剥離分散

Ti₃C₂T_x MXene水分散液



	多層Ti ₃ C ₂ T _x MXene	Ti ₃ C ₂ T _x 水分散液 (TMAH)	Ti ₃ C ₂ T _x 水分散液 (LiCl)
濃度 / %	-	4.6	6.9
形状	アコーディオン状	シート状	シート状
導電率* / S/cm	-	~100	1,400~5,600
粒径 (d50) / μm	7.4	9.3	-
BET比表面積 / m ² /g	7	3	-
紫外可視吸光スペクトル	平坦な吸光特性	300nm, 800nm付近に吸収ピーク	300nm, 800nm付近に弱いピーク

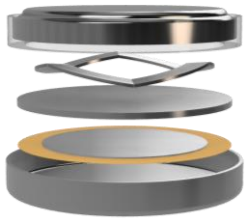
* 分散液をろ過して得られた膜の導電率を測定

MXene TMAH剥離品とLiCl剥離品の比較

電極組成

- LFP : MXene : SBR : CMC = 96 : 2 : 1 : 1
TMAH剥離、LiCl剥離MXeneで比較

セル構成 (リチウム電池)

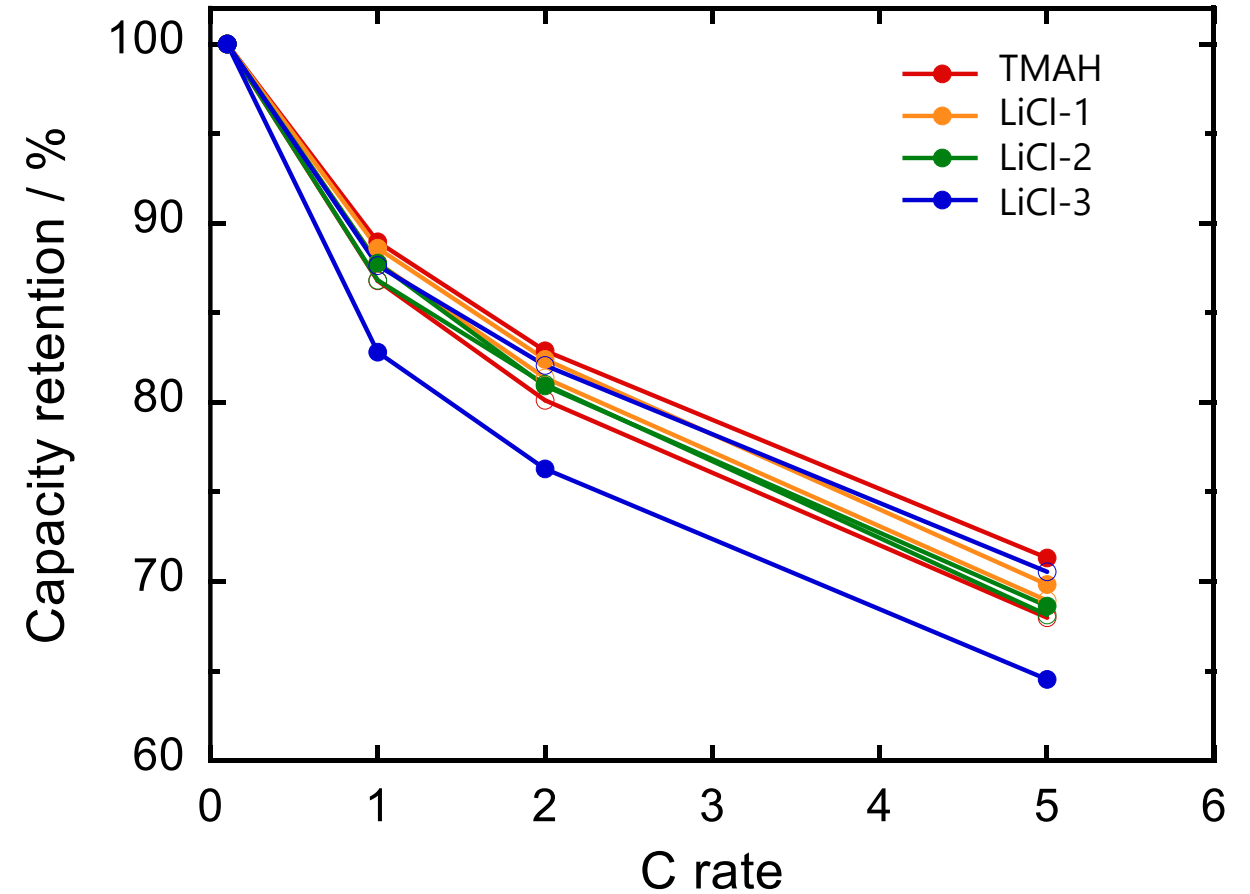


2032コインセル

- Cathode: LFP
- Anode: Li metal (20um)
- Separator: Polyolefin
- Electrolyte: 1M LiPF₆ / EC:EMC (3:7 vol%)

充放電条件

- CC-CV充電 / CC放電
- カットオフ電位 : 3.8 V – 2.0 V
- 充電レート : 0.1C
- 放電レート : 0.1 ~ 5C
- 測定温度 : 30 °C

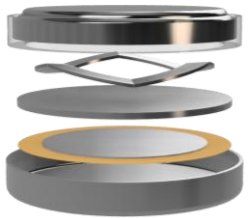


MXene添加量と電池特性（ハーフセル）

電極組成

- LFP : MXene_{LiCl} : SBR : CMC
= (98-X) : X : 1 : 1
X = 0.5, 1, 2, 4

セル構成（リチウム電池）

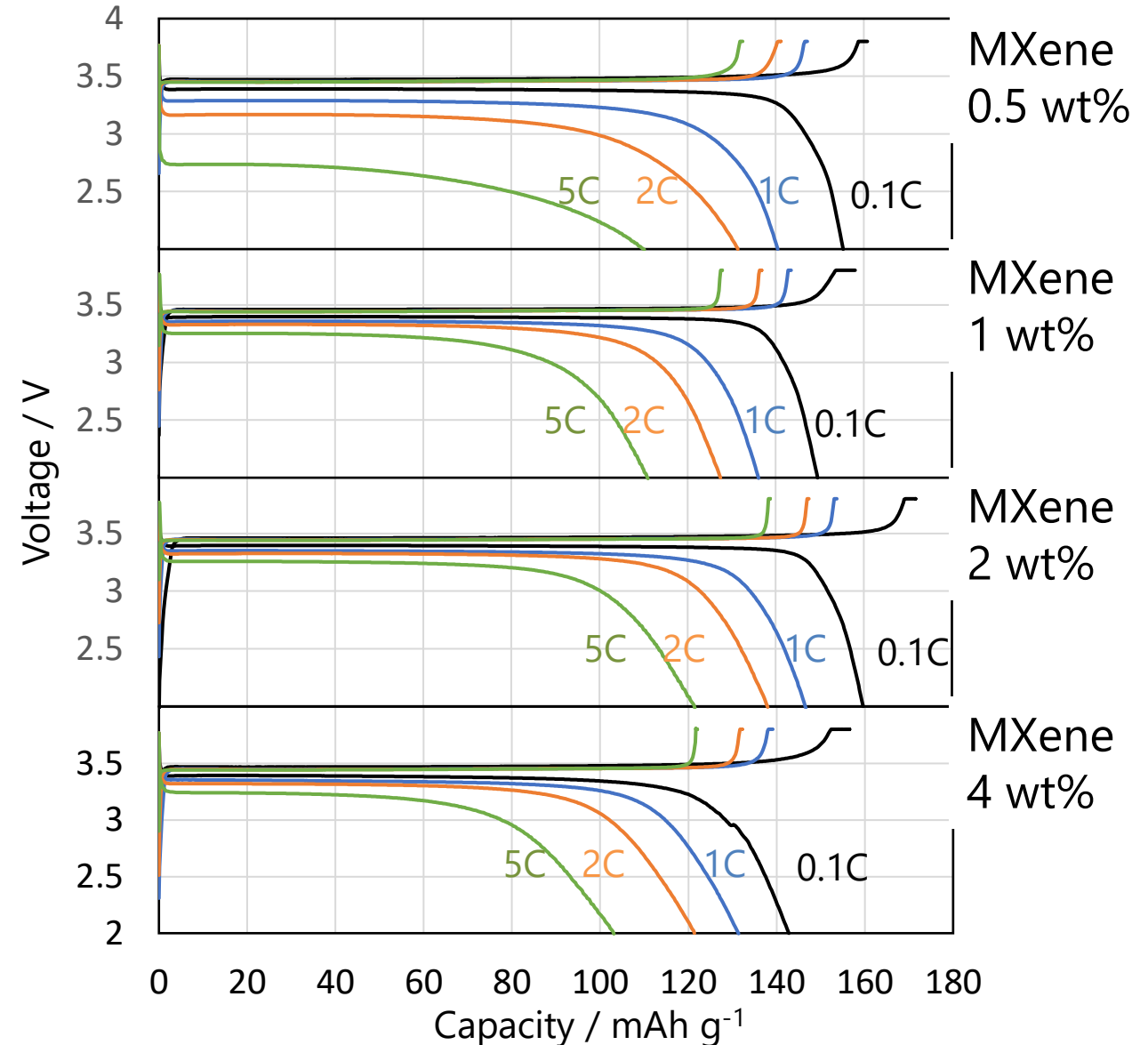


2032コインセル

- Cathode: LFP
- Anode: Li metal (100um)
- Separator: Polyolefin
- Electrolyte: 1M LiPF₆ / EC:EMC (3:7 vol%)

充放電条件

- CC-CV充電 / CC放電
- カットオフ電位：3.8 V – 2.0 V
- 充電レート：0.1C
- 放電レート：0.1 ~ 5C
- 測定温度：30 °C

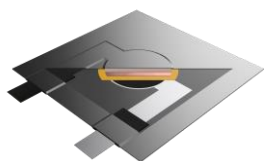


MXene添加量と電池特性（フルセル）

正極組成

- ① LFP : MXene_{TMAH} : SBR : CMC = 97.5 : 0.5 : 1 : 1
- ② LFP : MXene_{TMAH} : SBR : CMC = 96 : 2 : 1 : 1

セル構成（リチウムイオン電池）

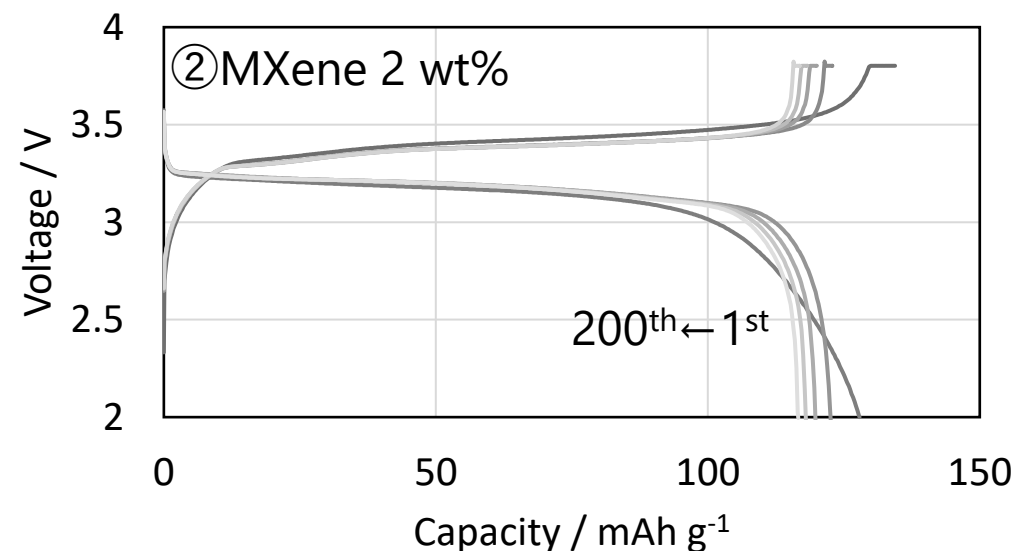
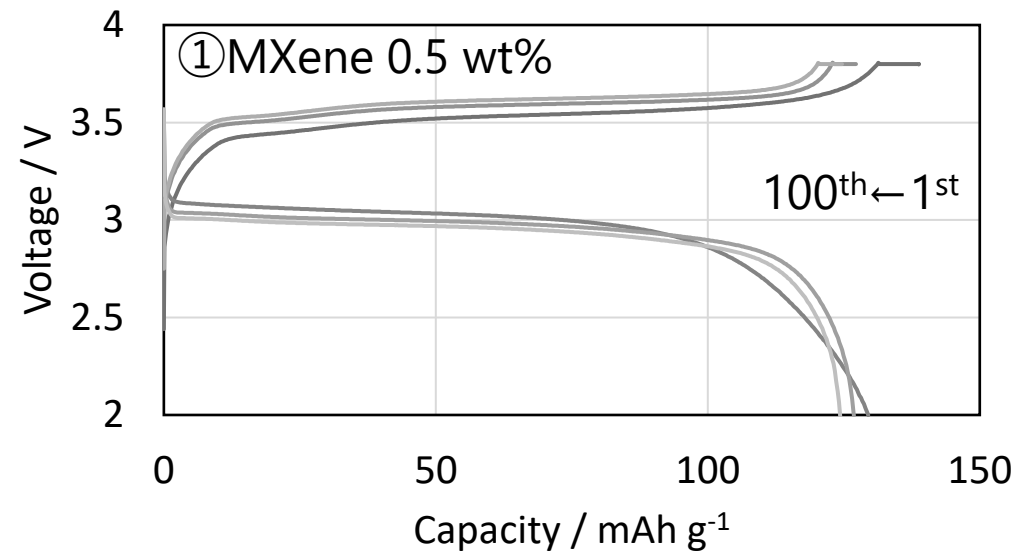


ラミセル

- Cathode:
 - ① 1.4 mAh cm⁻², ② 2.1 mAh cm⁻²
- Anode: Graphite,
 - ① 2.0 mAh cm⁻², ② 2.5 mAh cm⁻²
- Separator: 3DOM Polyimide
- Electrolyte: 0.2M LiPF₆ + 1.3M LiFSA / EC:PC(1:1) + 1%VC + 1% PS

充放電条件

- CC-CV充電 / CC放電
- カットオフ電位：3.8 V – 2.0 V
- 充放電レート：1C
- 測定温度：30 °C

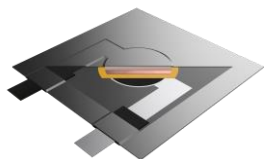


MXene添加量と電池特性（フルセル）

正極組成

- ① LFP : MXene_{TMAH} : SBR : CMC = 97.5 : 0.5 : 1 : 1
- ② LFP : MXene_{TMAH} : SBR : CMC = 96 : 2 : 1 : 1

セル構成（リチウムイオン電池）

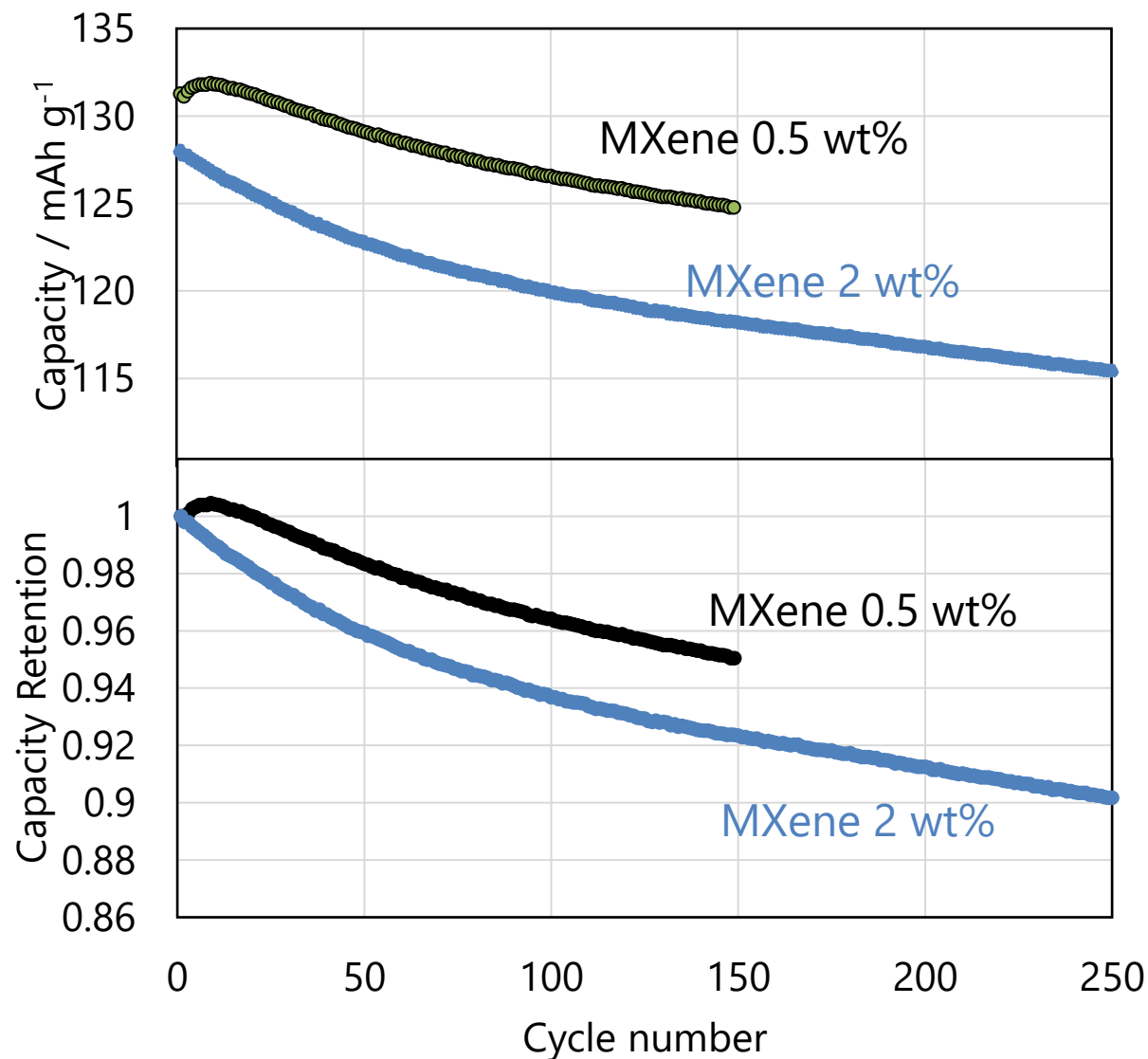


ラミセル

- Cathode:
 - ① 1.4 mAh cm⁻², ② 2.1 mAh cm⁻²
- Anode: Graphite,
 - ① 2.0 mAh cm⁻², ② 2.5 mAh cm⁻²
- Separator: 3DOM Polyimide
- Electrolyte: 0.2M LiPF₆ + 1.3M LiFSA / EC:PC(1:1) + 1%VC + 1% PS

充放電条件

- CC-CV充電 / CC放電
- カットオフ電位：3.8 V – 2.0 V
- 充放電レート：1C
- 測定温度：30 °C

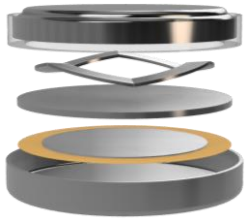


活物質と電池特性（ハーフセル）

電極組成

- LFP : MXene_{LiCl} : SBR : CMC = 96 : 2 : 1 : 1
- LCO : MXene_{LiCl} : SBR : CMC = 96 : 2 : 1 : 1
- LMFP : MXene_{LiCl} : SBR : CMC = 96 : 2 : 1 : 1

セル構成（リチウム電池）

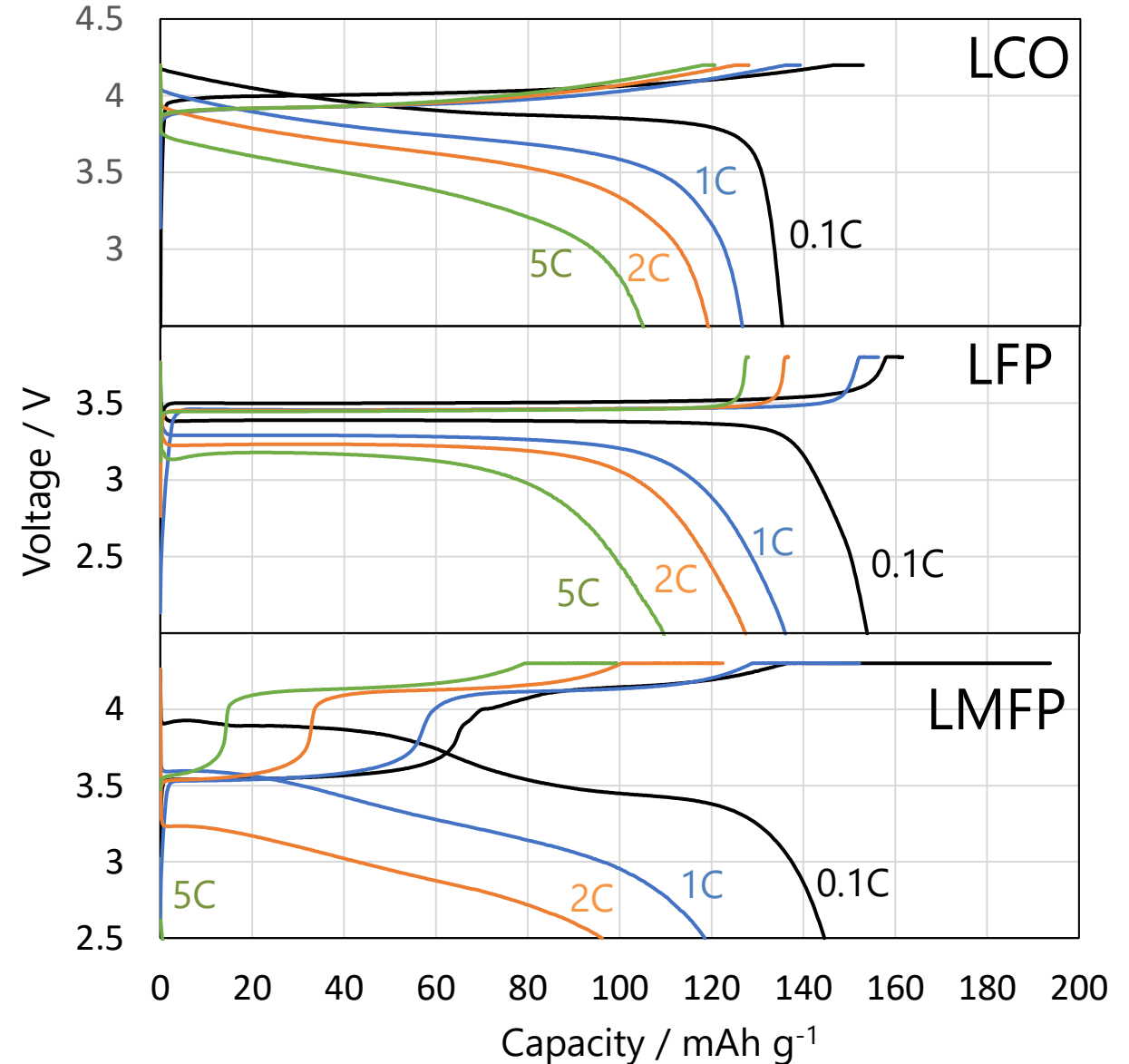


- Cathode: LFP or LCO or LMFP
- Anode: Li metal (20um)
- Separator: Polyolefin
- Electrolyte: 1M LiPF₆ / EC:EMC (3:7 vol%)

2032型コインセル

充放電条件

- CC-CV充電 / CC放電
- カットオフ電位： (LCO) 4.2 V – 2.5 V
(LFP) 3.8 V – 2.0 V
(LMFP) 4.3 V – 2.5 V
- 充電レート：0.1C
- 放電レート：0.1 ~ 5C
- 測定温度：30 °C

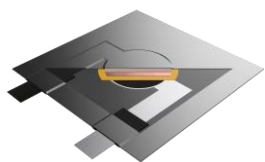


活物質と電池特性（フルセル）

電極組成

- LFP : MXene_{TMAH} : SBR : CMC = 96 : 2 : 1 : 1
- LCO : MXene_{TMAH} : SBR : CMC = 96 : 2 : 1 : 1

セル構成（リチウムイオン電池）

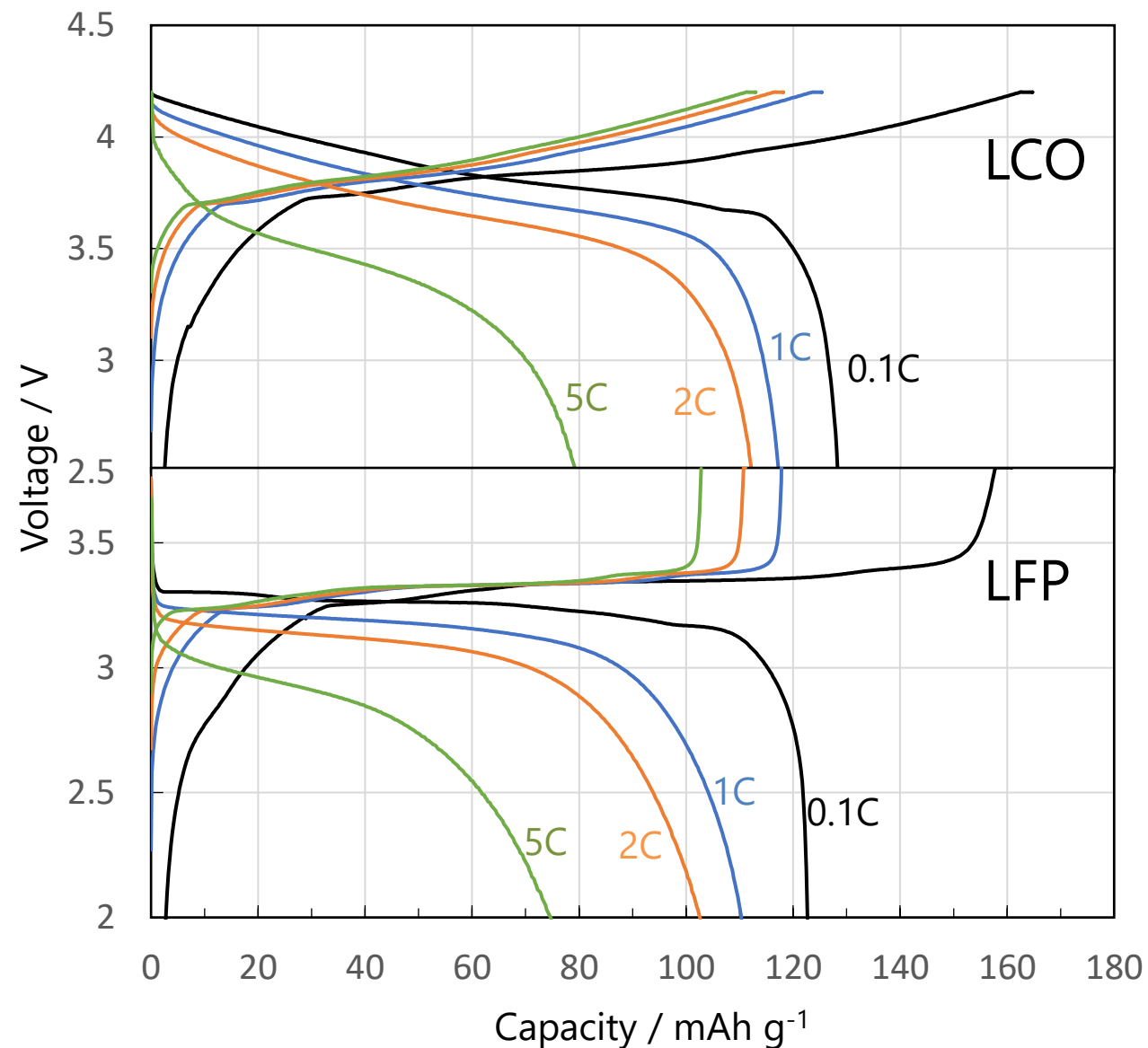


ラミセル

- Cathode: LFP or LCO, 1.6 mAh cm⁻²
- Anode: Graphite, 2.0 mAh cm⁻²
- Separator: Polyolefin
- Electrolyte: 1M LiPF₆ / EC:EMC (3:7 vol%)

充放電条件

- CC-CV充電 / CC放電
- カットオフ電位： (LCO) 4.2 V – 2.5 V
(LFP) 3.8 V – 2.0 V
- 充電レート：0.1C
- 放電レート：0.1 ~ 5C
- 測定温度：30 °C



- $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXeneを水に分散した分散液を作製した。
- $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXeneを導電助剤として、添加量を変えて作製した電池を評価した。
0.5wt%以上の添加量で電池が動作することを確認した。
- $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXeneを導電助剤として用い、LCO, LFP, LMFPを活物質とする正極を水系プロセスにて塗工し、電池を作製し、電池の動作を確認した。

今後の予定

- スラリー混練・塗工工程の最適化によるMXeneのポテンシャル見極め。
- 他の導電助剤との比較や併用によるMXeneの特徴の把握。



日本材料技研株式会社

Japan Material Technologies Corporation