

(1B27) 二次元材料 $Ti_3C_2T_x$ MXeneを導電助剤とする
リチウムイオン電池の有機系正極スラリー作製と
電極特性の評価

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)

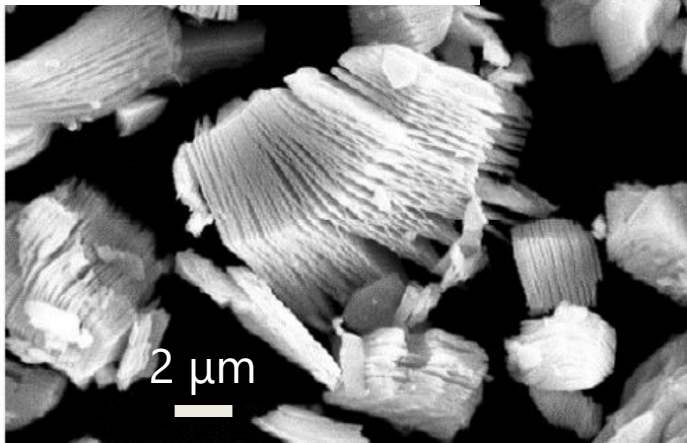
東京都立大学 新堀雄麻、金村聖志

東北工業大学 下位法弘

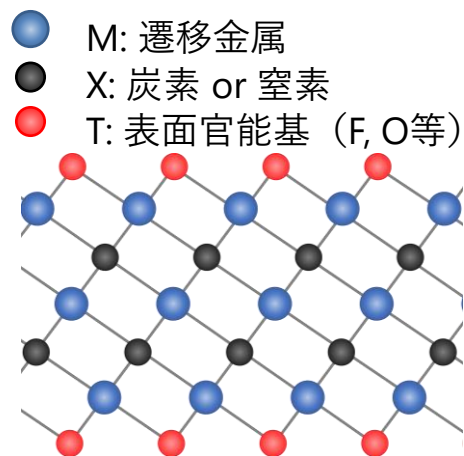


日本材料技研株式会社
Japan Material Technologies Corporation

多層MXeneのSEM像



結晶構造



H																				He
Li	Be																			Ne
Na	Mg																			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

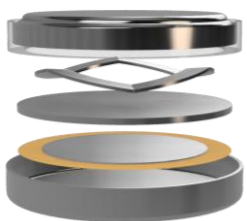
T

成分

- 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。

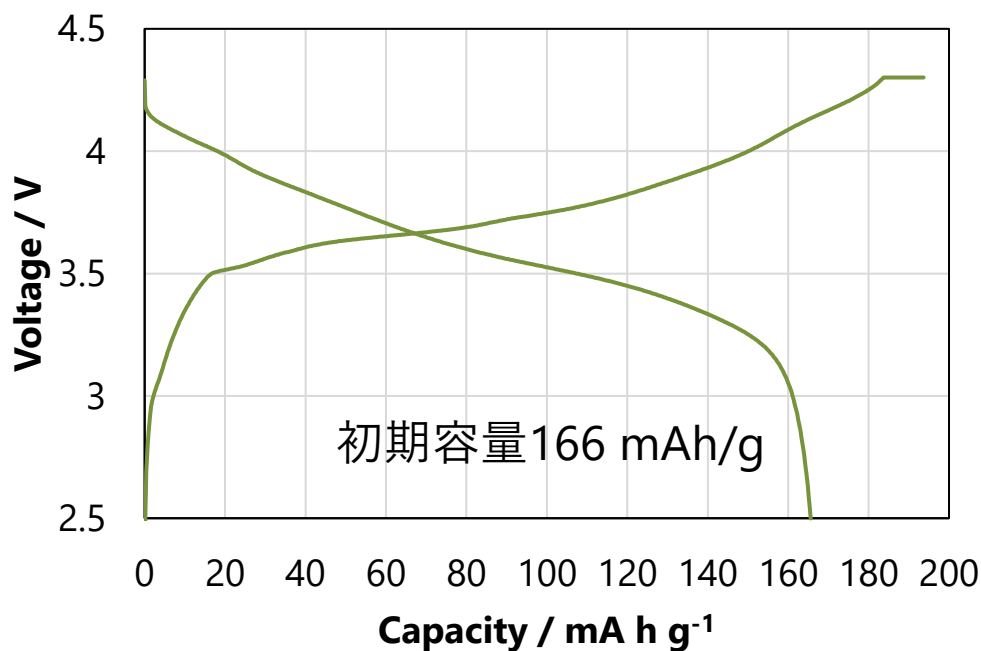
(1) Naguib M., et al., *Adv. Mater.*, 2011, **23**, 4248-4253.
(2) Ali. S. Zeraati., et al., *Nanoscale*, 2021, **13**, 3572

セル構成 (リチウムイオン電池)



2032型
コインセル

- Cathode: NCM622 : MXene : PVDF = 94.7 : 1.3 : 4
- Anode: Graphite
- Separator: Polyolefin
- Electrolyte: 1M LiPF₆ / EC:EMC (3:7 vol%)



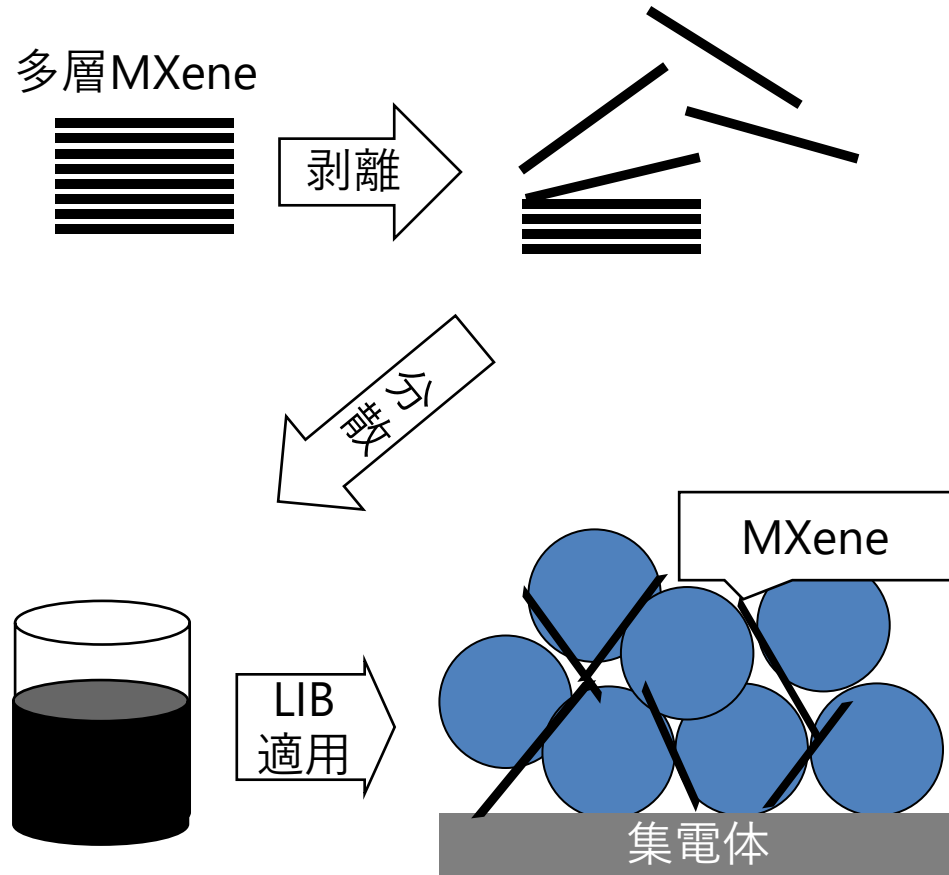
低次元導電助剤について

- 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NMP中に分散した液を用い、MXeneを導電助剤として1.3 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

- $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene NMP分散液がどのような電池材料（活物質、バインダー）と組み合わせて使用できるかを調べる。

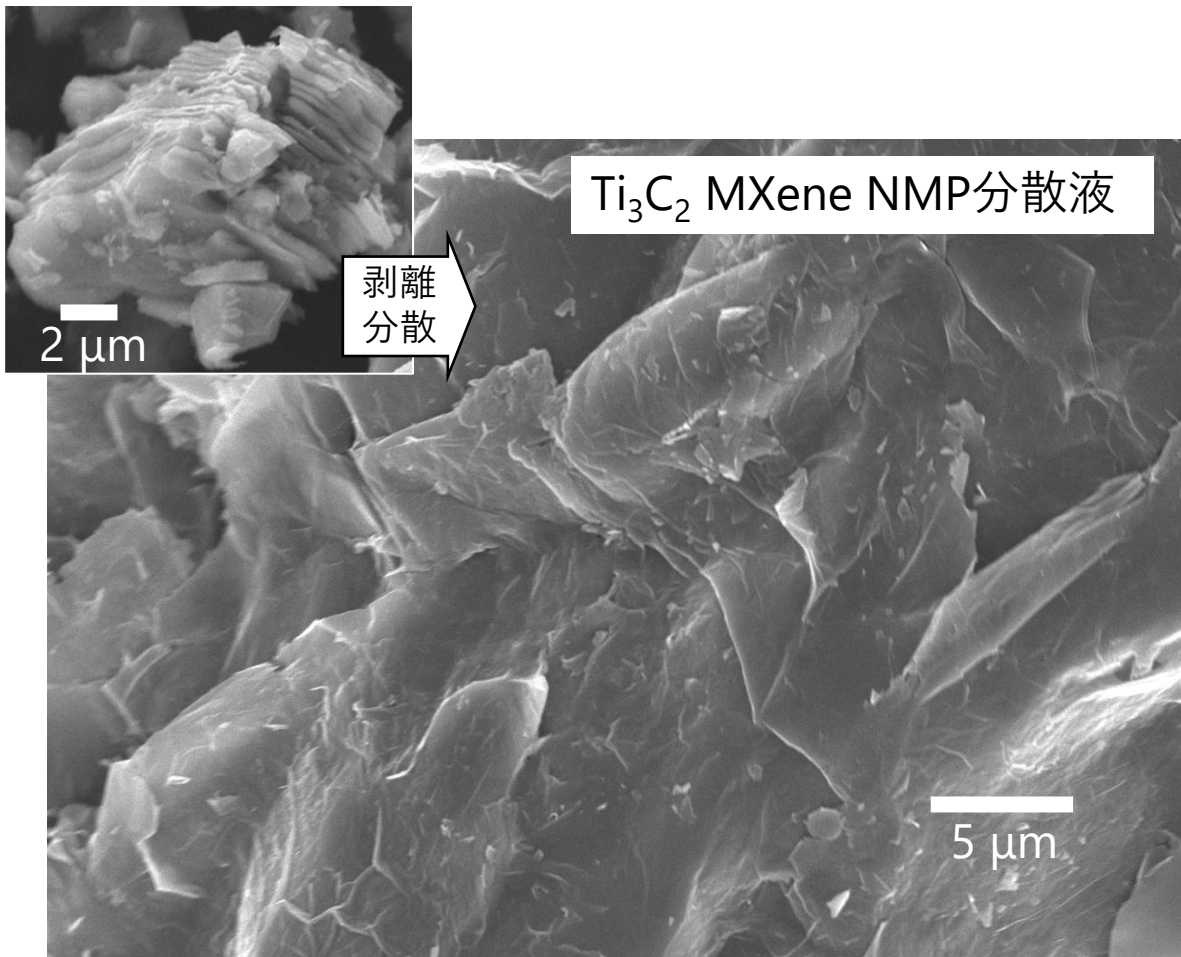
実験

- 多層MXeneを剥離し、NMPに分散した。
- PVDFをバインダー、酸化物系としてコバルト酸リチウム (LCO)、非酸化物系としてリン酸鉄リチウム (LFP)を活物質、MXeneを導電助剤とした電池の評価を行った。
- ポリイミドをバインダーに用いた電池の評価を行った。

Ti₃C₂T_x MXene分散液の物性 (SEM)

本発表の実験では
NMP分散液を使用

多層Ti₃C₂ MXene

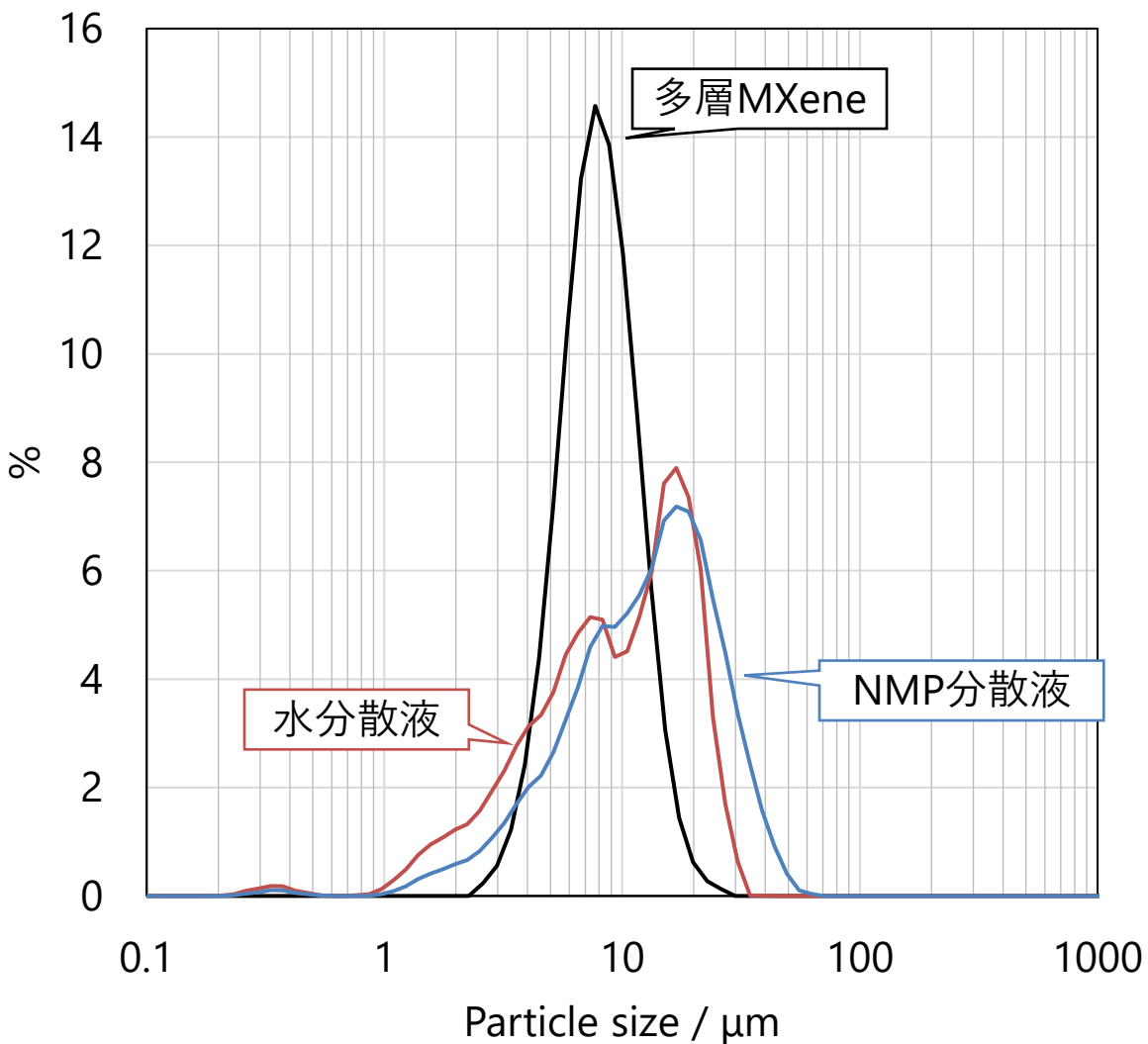


	多層Ti ₃ C ₂ MXene	Ti ₃ C ₂ MXene 水分散液	Ti ₃ C ₂ MXene NMP分散液
濃度 / %	-	4.6	5.8
形状	アコーディオン状	シート状	シート状
導電率* / S/cm	-	~100	~40
粒径 (d50) / μm	7.4	9.3	12
BET比表面積 / m ² /g	7	3	12
紫外可視吸光スペクトル	平坦な吸光特性	300nm, 800nm付近に吸収ピーク	300nm, 800nm付近に弱いピーク

* 分散液をろ過して得られた膜の導電率を測定

Ti₃C₂T_x MXene分散液の物性 (粒度分布)

本発表の実験では
NMP分散液を使用

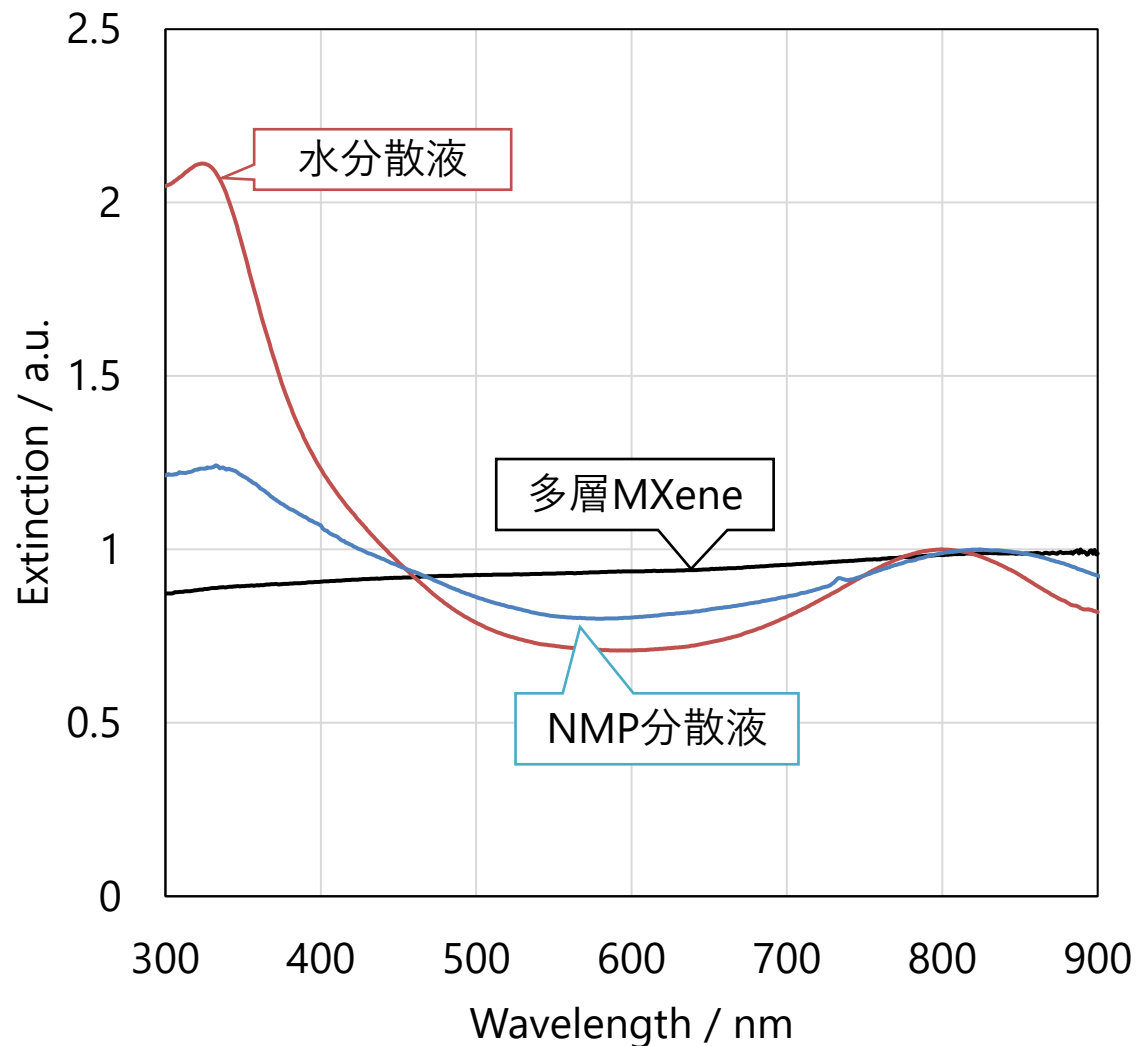


	多層Ti ₃ C ₂ MXene	Ti ₃ C ₂ MXene 水分散液	Ti ₃ C ₂ MXene NMP分散液
濃度 / %	-	4.6	5.8
形状	アコーデオ ン状	シート状	シート状
導電率* / S/cm	-	~100	~40
粒径 (d50) / μm	7.4	9.3	12
BET比表面積 / m ² /g	7	3	12
紫外可視 吸光スペ クトル	平坦な吸光 特性	300nm, 800nm付近 に吸収ピーク	300nm, 800nm付近に 弱いピーク

* 分散液をろ過して得られた膜の導電率を測定

Ti₃C₂T_x MXene分散液の物性（消失スペクトル）

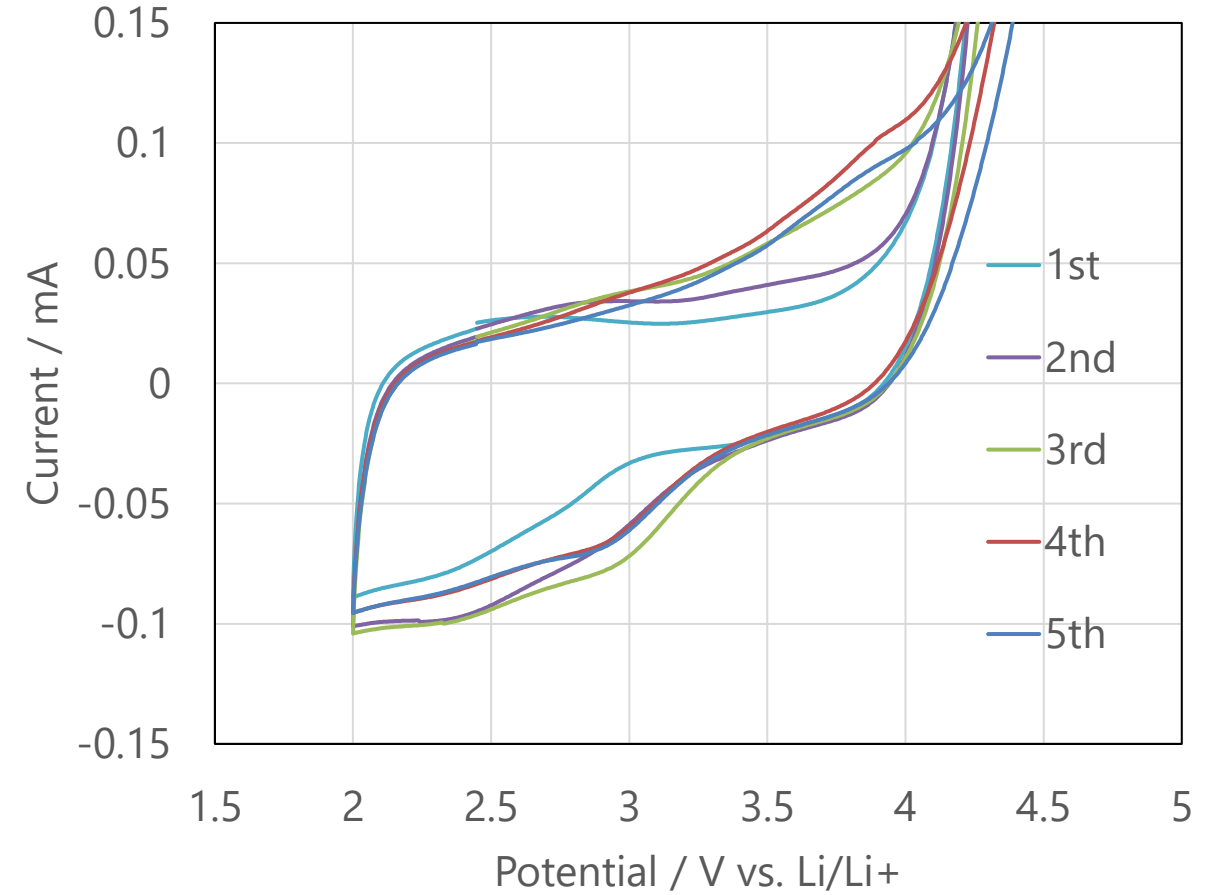
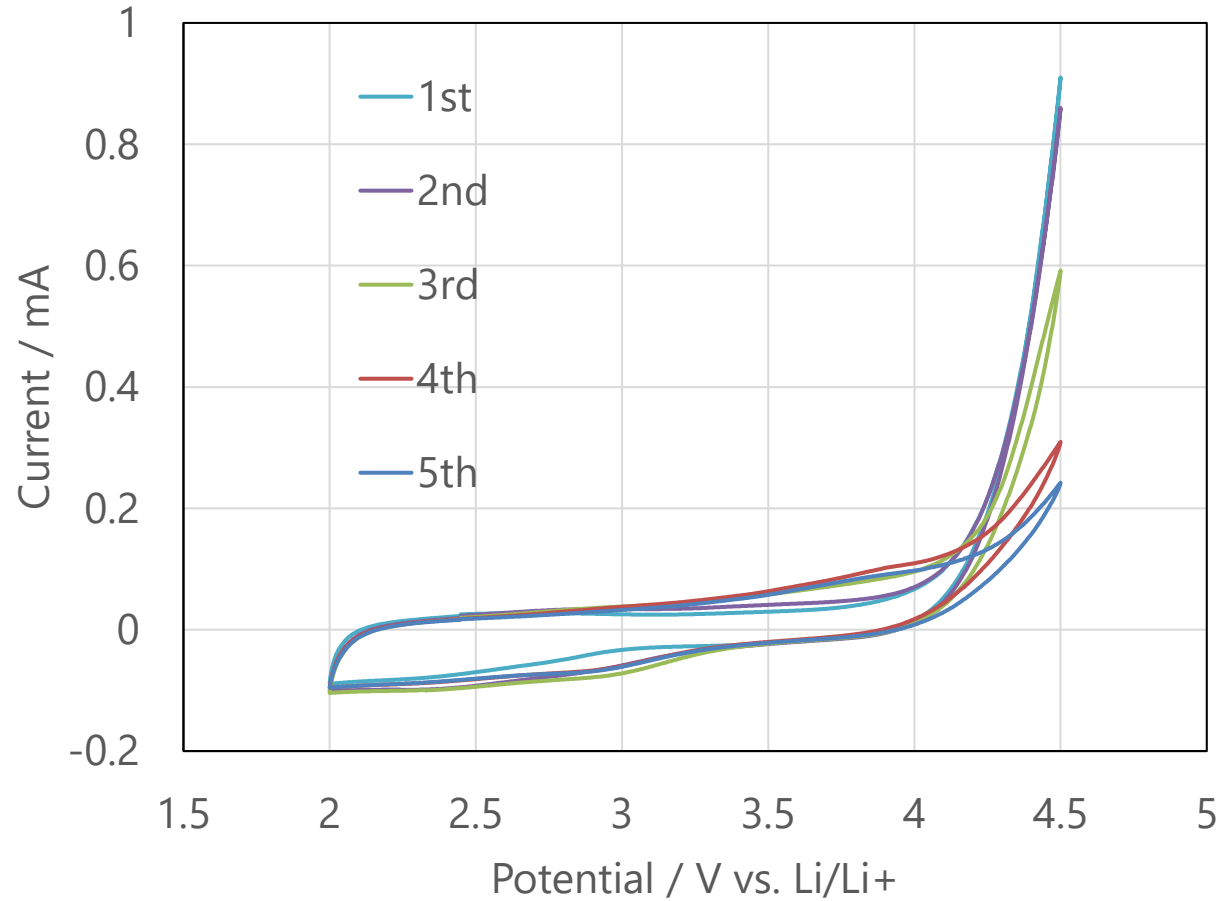
本発表の実験では
NMP分散液を使用



	多層Ti ₃ C ₂ MXene	Ti ₃ C ₂ MXene 水分散液	Ti ₃ C ₂ MXene NMP分散液
濃度 / %	-	4.6	5.8
形状	アコーディオン状	シート状	シート状
導電率* / S/cm	-	~100	~40
粒径 (d50) / μm	7.4	9.3	12
BET比表面積 / m ² /g	7	3	12
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

Ti₃C₂T_x MXeneのCV測定



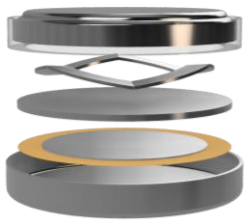
作用極	対極、参照極	電解液	スキャンレート
MXene/PVDF (8 : 2)をAl箔上に塗工した電極	Li金属	1M LiPF ₆ / EC:EMC (3 : 7)	5 mV/sec

PVDFの選定

電極組成

- NCM622 : MXene : PVDF = 94 : 2 : 4
PVDFの品番を変えて実験

セル構成 (リチウム電池)

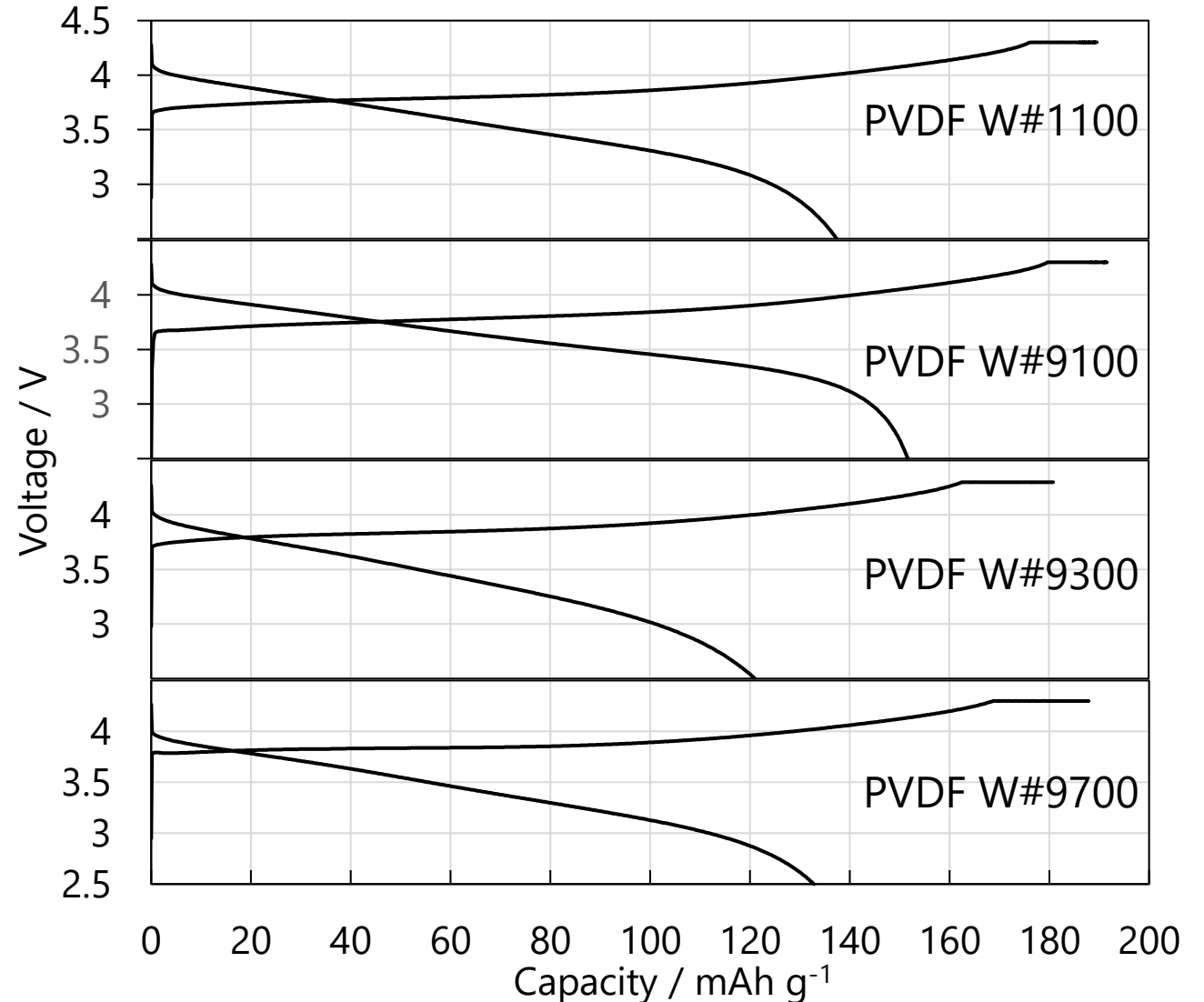


- Cathode: NCM622
- Anode: Li metal (100um)
- Separator: Polyolefin
- Electrolyte: 1M LiPF₆ / EC:EMC (3:7 vol%)

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 : 4.3 V-2.5 V
- 充放電レート : 0.1C
- 測定温度 : 30 °C

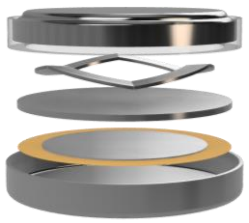


MXene NMP分散液を用いたハーフセル評価

電極組成

- LFP : MXene : PVDF_{W#9100} = 96 : 2 : 2
- LCO : MXene : PVDF_{W#9100} = 96 : 2 : 2

セル構成 (リチウム電池)

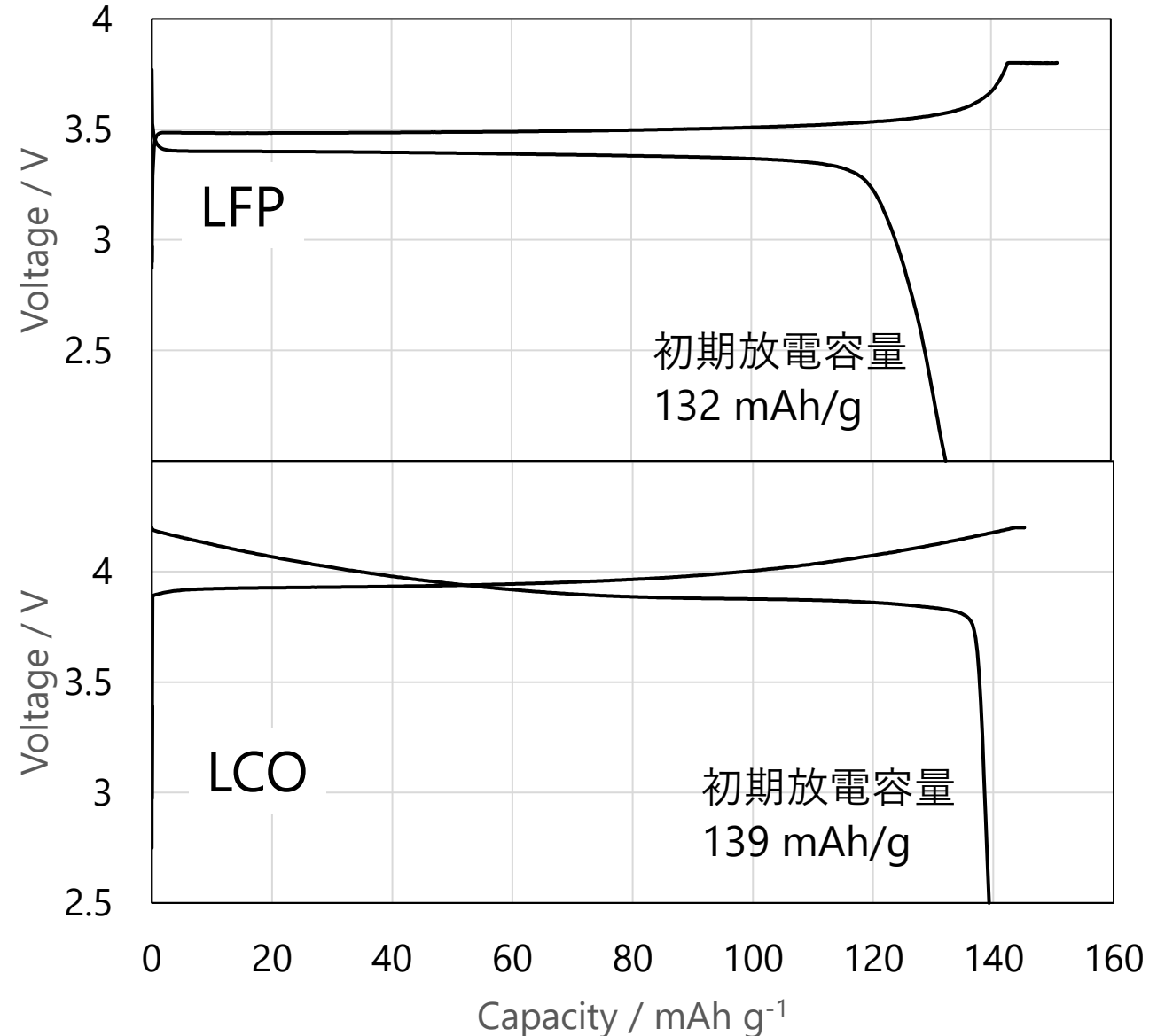


- Cathode: LFP or LCO
- Anode: Li metal (100um)
- Separator: Polyolefin
- Electrolyte: 1M LiPF₆ / EC:EMC (3:7 vol%)

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 : 4.3 V-2.5 V
- 充放電レート : 0.1C
- 測定温度 : 30 °C

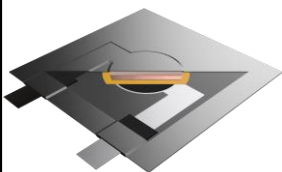


MXene NMP分散液を用いたフルセル評価

電極組成

- LFP : MXene : PVDF_{W#9100} = 96 : 2 : 2

セル構成 (リチウムイオン電池)

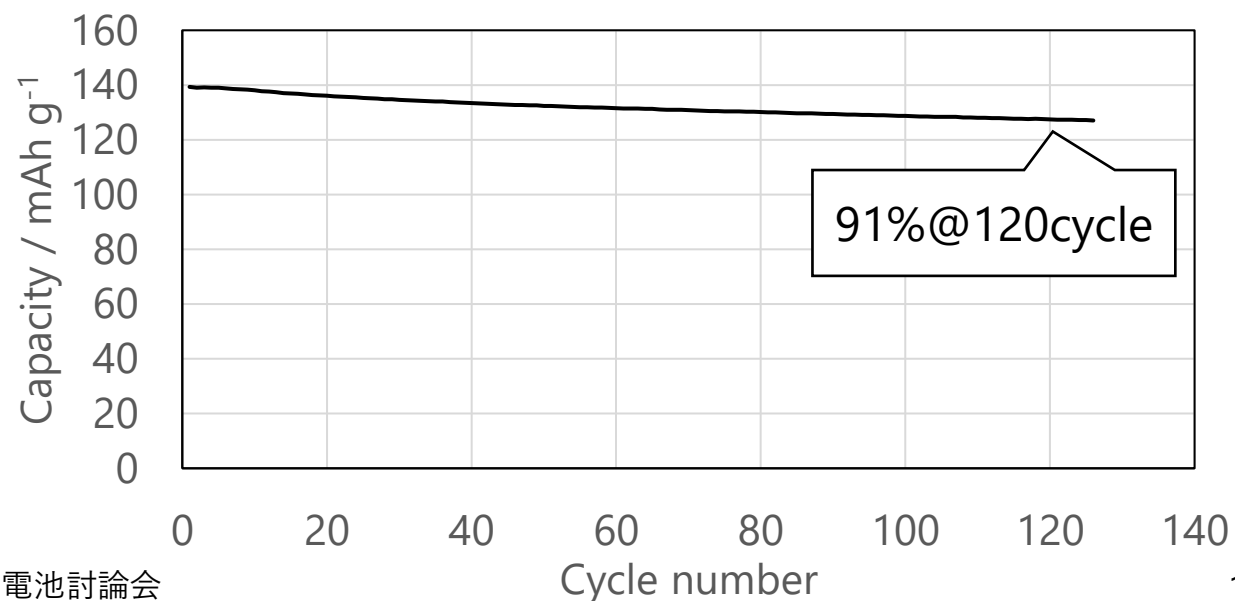
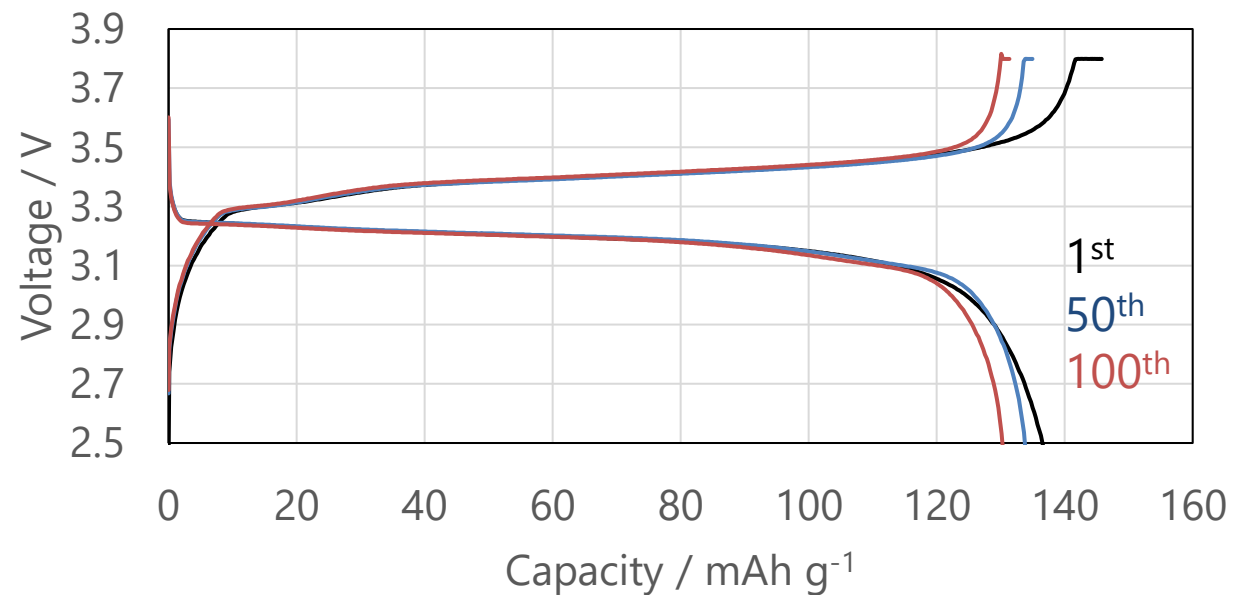


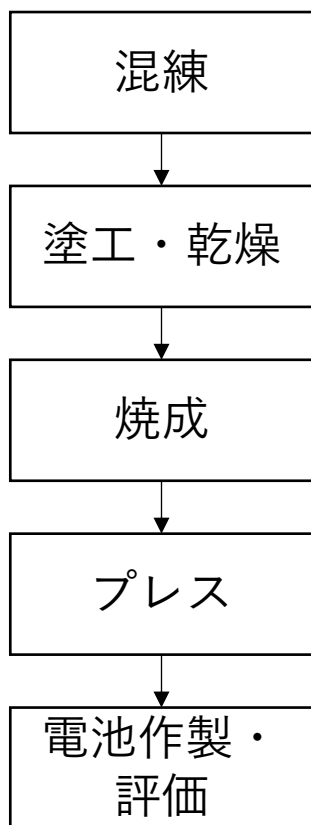
- Cathode: LFP, 1.5 mAh cm⁻²
- Anode: Gr, 2.0 mAh cm⁻²
- Separator: 3DOM Polyimide
- Electrolyte: 0.2M LiPF₆ + 1.3M LiFSA/EC:PC(1:1) + 1%VC + 1%PS

ラミネート
セル

充放電条件

- CC-CV充電 / CC放電
- カットオフ電位 : 4.3 V-2.5 V
- 充放電レート : 1C
- 測定温度 : 30 °C





LFP : MXene : ポリアミック酸 = 96 : 2 : 2

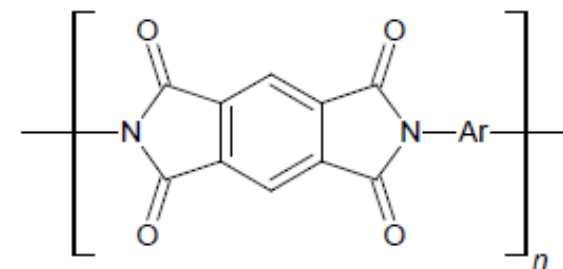
アプリケーションで塗工後、80°Cで真空乾燥

管状炉、真空中、600°C、3時間焼成

5 kNでプレス

- ハーフセル作製
- 負極 : Li金属
- 電解液 : 1M LiPF₆ / EC:EMC (3:7 vol%)
- セパレーター : Polyolefin

ポリアミック酸→ポリイミド

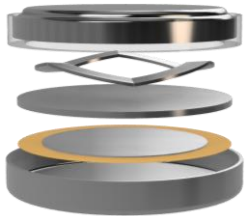


ポリイミドバインダーのハーフセル特性

電極組成

- LFP : MXene : PI = 96 : 2 : 2

セル構成 (リチウム電池)

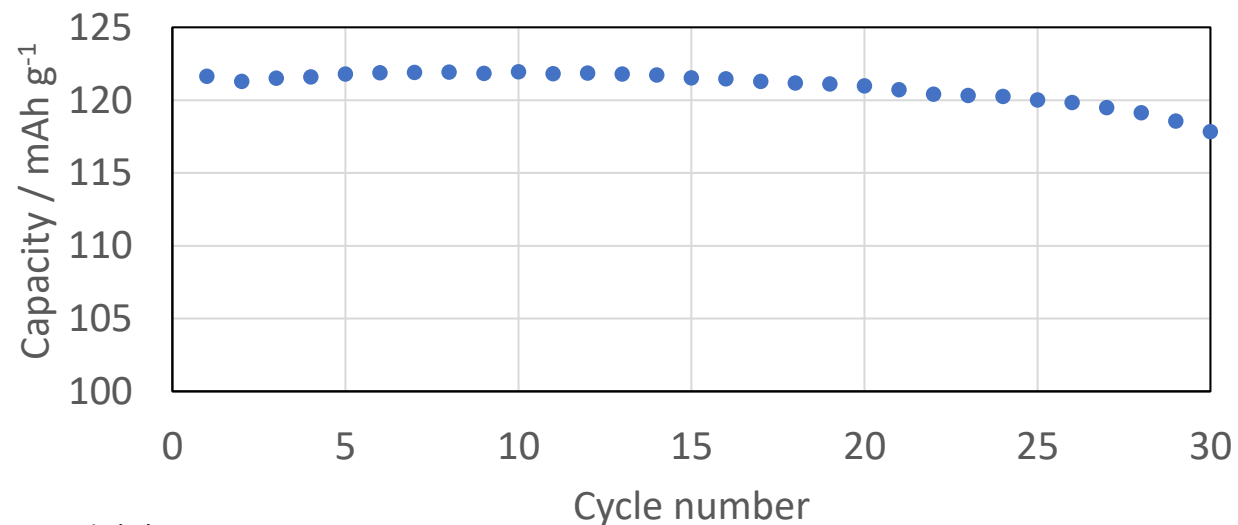
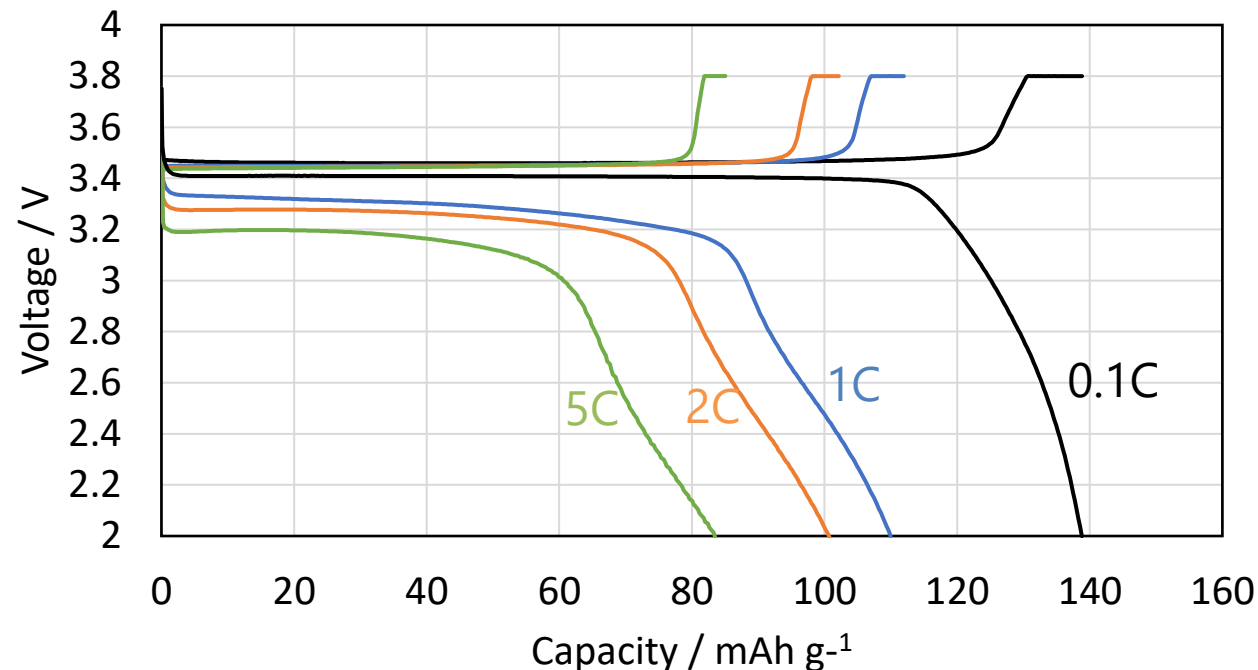


- Cathode: LFP, 0.6~0.8 mAh cm⁻²
- Anode: Li metal (100um)
- Separator: Polyolefin
- Electrolyte: 1M LiPF₆ / EC:EMC (3:7 vol%)

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 : 3.8V-2.0 V
- 充放電レート (レート試験時) :
充電0.1C, 放電0.1~5C
- 充放電レート (サイクル試験時) : 0.5C
- 測定温度 : 30 °C



- $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXeneをNMPに分散した分散液を作製した。
- PVDFをバインダー、 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXeneを導電助剤、LCO, LFP, LMFPを活性物質とする正極を用いた電池の動作を確認した。
- ポリイミドをバインダーとする電池を作製し、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