

令和 4 年 6 月 16 日現在

機関番号：32689

研究種目：基盤研究(A)（一般）

研究期間：2018～2021

課題番号：18H03924

研究課題名（和文）電気二重層の異常誘電応答を利用した高密度電荷貯蔵

研究課題名（英文）Dense charge storage using anomalous dielectric electric double layer

研究代表者

大久保 将史（Okubo, Masashi）

早稲田大学・理工学術院・教授

研究者番号：20453673

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 26,100,000円

研究成果の概要（和文）：持続可能な低炭素社会を構築するためには、高効率に電力を供給できる蓄電デバイス開発が必要である。本研究では、蓄電デバイスの高エネルギー密度化を目指し、ナノ空間における電荷貯蔵を利用したキャパシタ材料開発を行った。実験と計算を融合した精密な解析により、ナノ空間ではイオンと溶媒分子が異常な誘電応答を示す電荷貯蔵が可能であることが明らかとなった。この異常誘電応答現象を利用し、遷移金属炭化物ナノシートMXeneの層間ナノ空間で高密度電解貯蔵を実現し、電気化学キャパシタの高エネルギー密度化を実現する基盤技術の開発に成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

持続可能な低炭素社会を構築するためには、必要な時に必要なだけの電気を供給できる蓄電デバイスが不可欠である。本研究では、層状の化合物において高密度に電荷を蓄える、すなわち、多くの電気を蓄えるための材料設計指針を見出し、実際、4倍近い電力エネルギーを蓄える電極システムの構築に成功した。この成果は、将来、軽量・小型・安価といった性能を兼ね備えた革新的な蓄電デバイスを生み出す可能性のある基盤技術である。

研究成果の概要（英文）：Sustainable development for low-carbon society needs electrochemical energy storage devices capable of efficient electricity supply. In this project, we studied charge storage in confined nanospace for the development of high energy density electrochemical supercapacitors. Combined assessment of experiments and computations found that ions and solvent molecules confined in nanospace possess anomalous dielectric response to the external electric field, which enables dense charge storage. Using this anomalous behavior, we successfully demonstrated high energy density charge storage in confined nanospace between transition-metal carbide nanosheets MXenes, which provides technological foundations to achieve electrochemical supercapacitors with higher energy density.

研究分野：電気化学

キーワード：蓄電デバイス 電気化学キャパシタ 層状化合物 ナノシート

1. 研究開始当初の背景

本研究は、キャパシタの高エネルギー密度化に必要な静電容量の増大を目指し、電気二重層内の誘電率を制御する技術を確認することを目的とする。この研究目的を達成するために、研究対象として、MXene と総称される層状化合物に着目する。

一般組成式 $M_{n+1}X_nT_x$ で表される層状化合物 MXene は、2011 年に初めて合成が報告された新しい物質群であり[4]、組成式 $M_{n+1}AX_n$ を有する層状化合物 (M: Ti, Cr, etc.; A: Al, Si, etc.; X: C, N; $1 \leq n \leq 3$) から A 層を化学的に脱離することで得られる。 $M_{n+1}X_n$ ナノシートが T_x で表される末端基 (-F, -Cl, -OH, -O など) で修飾され、積層することで MXene を形成する。MXene の特徴は、幅広い組成選択性、高い導電性、および層状構造を持つことであり、この特性を活かした電極活物質として研究が盛んにおこなわれている。実際、MXene はキャパシタ電極として機能し、研究開始当初の段階で MXene Ti_2CT_x を Na^+ キャパシタや Li^+ キャパシタへ応用することに成功した (研究業績: *Nature Commun.* 2015, *ACS Nano* 2016, *Adv. Energy Mater.* 2017)

層状化合物 MXene の静電容量が特異的な点は、層間に溶媒とイオンが挿入され、層間空間に電気二重層が形成される点である。例えば、水系電解液を用いた場合、水和イオンが挿入され、典型的なキャパシタ電極として振る舞う。実際、水和 Rb^+ を層間に挿入した場合、理論計算から得られた電位分布より、層間空間に閉じ込められた電気二重層が形成されることが分かった。

この層間空間における電気二重層で特筆すべき点として、挿入されるイオンの溶媒和構造により、電気二重層内の誘電応答が変調することが挙げられる。すなわち、強固な溶媒和構造を持つ水和 Li^+ が挿入された場合、水和圏で水分子の自発分極に起因する電位勾配の逆転 (負の誘電率) が生じ、電気二重層内の電位差の減少、および静電容量の増大が起こることが理論計算から示された。実際、 Rb^+ の場合と比較して、水系 Li^+ 電解液を用いた静電容量は 1.7 倍に増幅された。

以上のように、MXene 電極が示す静電容量は、層間に挿入された溶媒和イオンが電気二重層を形成することで電荷を貯蔵し、その静電容量を与える誘電応答は、MXene の組成、表面官能基状態、イオン種、溶媒分子、溶媒和構造、といった様々な要因に支配されると考えられる。

本研究の学術的独自性は、これまでにキャパシタ電極で着目されてこなかった電気二重層内の誘電率を新たな制御軸として据え、MXene という新しい物質群を研究対象として、層内の電気二重層が示す誘電応答を実験と理論の両面から統合的に解析する点にある。能動的な誘電率の制御により、静電容量の飛躍的な増大が可能となる。また、複数要因の統合的制御が求められる本研究課題は、非経験的手法による情報統計技術と実験的検証が綿密に連携してアプローチすることで初めて解決が可能である。理論と実験の更なる包括的融合を図る本研究は、多角的検証による高い創造性が期待される。

2. 研究の目的

本研究では、電気二重層の異常誘電応答を利用した静電容量の増大を目指す。しかし、MXene は組成の選択性が非常に広く、形成される電気二重層は挿入されるイオン種、溶媒分子の性質にも大きな影響を受けると考えられ、膨大な数の組み合わせを実験で全て検証して包括的に議論することは不可能である。そこで本研究では、電極合成開発と連携し、非経験的手法による情報統計技術を適用した横断的体系化とスクリーニングを実施する。

3. 研究の方法

(i) MXene の組成・末端基制御技術の確立 (研究代表者: 東大・大久保グループ)

MXene は一般組成式が $M_{n+1}X_nT_x$ で表され、M、X、および末端基 T_x の選択性が非常に広いことが特徴である。M、X はフェルミ準位近傍の状態密度を形成して電子を貯蔵し、末端基 T_x は電気二重層の誘電応答に寄与すると考えられる。従って、組成と末端基を精密に制御する技術は、本研究の必須基盤である。本研究項目では、M、および X を制御した MXene を合成する。また、合成条件 (エッチング剤、温度、時間など) の制御による末端基 T_x の制御技術を確認する。例えば、これまでに申請者は MXene を合成する際のエッチング剤に塩化物イオンを加えた場合、末端基のフッ化物イオンの大部分が塩化物イオンに置換されることを明らかにした (*Adv. Energy Mater.* 2017)。同様に、化学的手法による末端基の制御技術を探求し、組成制御を含めた MXene 合成技術を確認する。

(ii) 情報統計技術によるスクリーニング (研究分担者: 産総研: 大谷グループ)

MXene の電気二重層の誘電応答に影響を与える、組成、末端基、溶媒分子、イオン種などの膨大な数の組み合わせについて、層間での溶媒和構造、電子状態、電位分布を計算し、得られた膨大なデータの情報統計解析から電気二重層の誘電応答、静電容量を支配する因子を抽出する。また、特に異常な誘電応答が得られる組み合わせをスクリーニングして実験グループに提供することで、効率的な電極開発を促す。

(iii) 電極反応機構の解析 (研究代表者: 東大・大久保グループ)

研究項目(ii)で提示された静電容量を支配する因子についての検証を行う。実験的な検証にあたっては、研究項目(i)で確立した MXene の精密合成技術を利用し、合理的に目標とする電極システムを設計する。得られた MXene 電極についてはその反応機構を明らかにするために、例えば、挿入されたイオンの状態を NMR や X 線吸収分光により調べる。また、硬 X 線吸収分光により、MXene の電子状態について明らかにする。層間のイオンの状態、MXene の電子状態を多角的に解析し、研究項目(ii)における非経験的な議論と突き合わせる。

(iv) 異常誘電応答の発現 (実験・計算)

研究項目(i), (ii), (iii)の知見を統合し、異常誘電応答、および巨大静電容量の実現する。本項目は、実験グループと理論グループが共同で推進する。まず、研究項目(iii)で実験検証から得られた電極反応に関する新たな知見を理論グループにフィードバックし、より正確な情報統計解析を行い、異常誘電応答が特に顕著な電極システムを実験グループに提案する。提案を受けて、実験グループは研究項目(i)の MXene 合成技術を用いてキャパシタ電極を設計し、異常誘電応答の有無、巨大静電容量の有無を実験検証する。狙い通りの結果が得られなかった場合でも、フィードバック↔実験検証のサイクルによる電極の最適化を重ねる。

以上の研究項目の実施により、MXene 層内の電気二重層の誘電率を支配する複合的因子を分子スケールで系統化し、誘電率の制御による静電容量の飛躍的増大を実現する。

4. 研究成果

MXene 層間における電気二重層の構造、および静電容量を明らかにするために、 Ti_2CT_x の組成を持つ MXene について実験、および理論による解析を行った。 Ti_2CT_x は、MAX 相 Ti_2AlC を LiF と塩酸を混合したエッチング液で Al 層を脱離することで合成した。得られた試料は、粉末 X 線回折より層間距離が広がっていることが分かり、Al 層が脱離して末端基 T_x が修飾した MXene Ti_2CT_x の合成に成功したことが示された。また、EDX、および XPS の分析により、-F, -Cl, -O, -OH が末端基として均一に分布していることが分かった。

得られた MXene Ti_2CT_x の電気化学特性を調べるために、アルカリ金属イオン(Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+)を含む水系電解液を用いて、3 極式セルでの評価を行った。全ての電解液について静電容量を示し、MXene Ti_2CT_x が電気化学キャパシタ電極として機能することが分かった。しかし、得られた静電容量はアルカリ金属イオン種に大きく依存することが分かった。具体的には、イオン半径が小さいイオンほど大きな静電容量を示し、 Li^+ では Rb^+ の 1.7 倍近い静電容量を示した。同様の結果が $Ti_3C_2T_x$ や Mo_2CT_x などの様々な MXene に対しても得られ、層間ナノ空間における普遍的な結果であることが分かった。この結果は、MXene 層間での単純な電気二重層形成では説明できず、微視的な構造、および電位分布の解析が必要であった。

そこで、ESM-RISM 計算を用いて水分子を含む層間の電気二重層構造の理論的解析を行った。 Rb^+ では、MXene から Rb^+ まで電位が連続的に変化する一般的な電気二重層の構造を持つことが分かった。しかし、 Li^+ の場合、電場が逆転した異常な誘電応答領域が存在することが分かった。この領域は水和殻の領域と一致しており、ナノ空間に閉じ込められた水分子が負の誘電率を持つことが分かった。この異常誘電応答により電極 イオンの電位差が小さくなり、静電容量の増大につながるということが分かった (A. Sugahara, et al., *Nature Commun.* **2019**, *10*, 850.)。

以上の結果は、ナノ空間における電気二重層構造を溶媒分子で制御することで MXene キャパシタ電極の静電容量を増大することが可能であることを示しており、高エネルギー密度の電気化学キャパシタを開発する上で重要な基盤的知見となる。

MXene の層間電気二重層を利用したキャパシタ電極では、水和殻の異常誘電応答を利用した高容量を実現できることが分かった。この高容量を高エネルギー密度化に繋げるためには、(エネルギー密度) = (静電容量) × (作動電位窓) を考慮すると作動電位窓の拡張することが必要

不可欠である。しかし、一般に水系電解液は水素発生反応と酸素発生反応により電位窓が狭く、エネルギー密度の向上は難しかった。そこで、2015年にKang Xuより提案された高濃度化に取り組んだ。水系電解液を高濃度化することで電極表面にSEI膜が水素発生反応を抑制し、溶液構造の変化により酸素発生反応が抑制される。

高濃度水系電解液を用いてMXene Ti_2CT_x の電極特性を評価したところ、電位窓が1.1 V程度で安定に作動することを確認した。この値は、通常的水系電解液の場合の0.5 V程度であるため、2.2倍もの電位窓の拡張に成功した。従って、 Rb^+ に対して Li^+ が1.7倍の静電容量を持ち、高濃度電解液が2.2倍の電位窓を持つことで、 $1.7 \times 2.2 = 3.7$ 倍ものエネルギー密度の増大に成功した。

高濃度水系電解液を用いてMXene電極を充電した場合、高密度の水和 Li^+ が層間ナノ空間に貯蔵されていると考えられる。従って、水和 Li^+ 間の相互作用が電極特性に影響を与える可能性がある。そこで、ESM-RISMを用いて充電したMXene電極の状態を計算したところ、水和 Li^+ が高密度に貯蔵されることで、水和殻が重なる電荷貯蔵層が確認された。従って、静電容量が電圧に若干の依存性を示すことが実験から分かっていたが、この電圧依存性が Li^+ 間の相互作用により生じていることが示唆された (K. Kim, *et al.*, *Chem. Mater.*, **2019**, *31*, 5190-5196.)

高濃度水系電解液を用いてMXene電極のエネルギー密度を増大することに成功した一方で、出力特性が顕著に低下することが分かった。出力特性が低下する原因を明らかにするために、電気化学インピーダンス測定を行った。その結果、高濃度水系電解液の抵抗が増加していることが分かった。これは、高濃度化により粘性が増加し、イオン移動度が低下したことが原因であると考えられ、高濃度水系電解液の一般的な傾向である。

一方、ナイキストプロットでは電極電解液界面における電荷移動抵抗も大幅に増加していることが分かった。この大きな界面抵抗の原因を調べるために温度依存性を調べたところ、低濃度では活性化エネルギーが5 kJ/mol程度の小さな値であったのに対し、高濃度では20 kJ/mol程度まで大幅に増大することが分かった。この値は、イオン伝導度の活性化エネルギーと概ね一致し、カチオンとアニオンの強い相互作用(大きな電離エネルギー)が界面抵抗の原因であることが示唆された。従って、界面抵抗を低減して出力特性を向上させるためには、カチオンとアニオンの相互作用を低下させる添加剤などが有効であると期待される (K. Kim, *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, **2019**, *166*, A3739-A3744.)

高濃度水系電解液の広い電位窓を利用し、MXene層間に高密度イオン貯蔵を実現した。その際、高密度に貯蔵されたイオンとMXeneの相互作用が静電容量に与える影響を第一原理計算とESM-RISMを組み合わせて調べた。

Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ の各アルカリ金属イオンについて状態を調べたところ、水和水数が1.38から0.81まで連続的に低下していることが分かった。重要な点として、アルカリ金属イオンの電荷も+0.90から+0.66まで低下していた。この電荷の減少は、MXeneからの電子供与であることが予想されたため、MXeneの電子状態を調べたところ、MXeneのバンドとアルカリ金属イオンの強い軌道混成があることが分かった。このことは、電荷を点電荷として扱う一般的な電気2重層とは全く異なる状態であり、MXene電極の容量は疑似容量として扱うことが適当であることが分かった。従って、軌道混成に中心的に寄与するMXeneの末端基の制御がMXene電極の容量を増大するために必要であることが分かった (Y. Ando, *et al.*, *Adv. Funct. Mater.* **2020**, *30*, 2000820.)

参考文献

1. “MXene as a Charge Storage Host”, Masashi Okubo, Akira Sugahara, Satoshi Kajiyama, Atsuo Yamada, *Acc. Chem. Res.*, **51**, 591-599 (2018).
2. “Negative dielectric constant of water confined in nanosheets”, Akira Sugahara, Yasunobu Ando, Satoshi Kajiyama, Koji Yazawa, Kazuma Gotoh, Minoru Otani, Masashi Okubo, Atsuo Yamada, *Nature Commun.*, **10**, 850 (2019).
3. “Dense Charge Accumulation in MXene with a Hydrate-Melt Electrolyte”, Kijae Kim, Yasunobu Ando, Akira Sugahara, Seongjae Ko, Yuki Yamada, Minoru Otani, Masashi Okubo, Atsuo Yamada, *Chem. Mater.*, **31**(14), 5190-5196 (2019).
4. “Topochemical synthesis of phase-pure Mo_2AlB_2 through staging mechanism”, Kijae Kim, Chi Chen, Daisuke Nishio-Hamane, Masashi Okubo, Atsuo Yamada, *Chem. Commun.*, **55**, 9295-9298 (2019).
5. “Interfacial Dissociation of Contact-Ion-Pair on MXene Electrodes in Concentrated Aqueous Electrolytes”, Kijae Kim, Masashi Okubo, Atsuo Yamada, *J. Electrochem. Soc.*, **166**(15), A3739-A3744 (2019).
6. “Capacitive versus Pseudocapacitive Storage in MXene”, Yasunobu Ando, Masashi Okubo, Atsuo Yamada, Minoru Otani, *Adv. Funct. Mater.*, **30**(47), 2000820 (2020).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計8件（うち査読付論文 8件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Yasunobu Ando, Masashi Okubo, Atsuo Yamada, Minoru Otani	4. 巻 30
2. 論文標題 Capacitive versus Pseudocapacitive Storage in MXene	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Adv. Funct. Mater.	6. 最初と最後の頁 2000820
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/adfm.202000820	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Dan Sun, Masashi Okubo, Atsuo Yamada	4. 巻 12
2. 論文標題 Optimal water concentration for aqueous Li ⁺ intercalation in vanadyl phosphate	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chem. Sci.	6. 最初と最後の頁 4450
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0SC04647G	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Kijae Kim, Masashi Okubo, Atsuo Yamada	4. 巻 166
2. 論文標題 “ Interfacial Dissociation of Contact-Ion-Pair on MXene Electrodes in Concentrated Aqueous Electrolytes	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 J. Electrochem. Soc.	6. 最初と最後の頁 A3739-A3744
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1149/2.0931915jes	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Kijae Kim, Chi Chen, Daisuke Nishio-Hamane, Masashi Okubo, Atsuo Yamada	4. 巻 55
2. 論文標題 Topochemical synthesis of phase-pure Mo ₂ AlB ₂ through staging mechanism	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chem. Commun.	6. 最初と最後の頁 9295-9298
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C9CC03855H	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kijae Kim, Yasunobu Ando, Akira Sugahara, Seongjae Ko, Yuki Yamada, Minoru Otani, Masashi Okubo, Atsuo Yamada	4. 巻 31
2. 論文標題 Dense Charge Accumulation in MXene with a Hydrate-Melt Electrolyte	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chem. Mater.	6. 最初と最後の頁 5190-5196
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.chemmater.9b01334	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Akira Sugahara, Yasunobu Ando, Satoshi Kajiyama, Koji Yazawa, Kazuma Gotoh, Minoru Otani, Masashi Okubo & Atsuo Yamada	4. 巻 10
2. 論文標題 Negative dielectric constant of water confined in nanosheets	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Nature Communications	6. 最初と最後の頁 850
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41467-019-08789-8	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Masashi Okubo, Akira Sugahara, Satoshi Kajiyama, and Atsuo Yamada	4. 巻 51
2. 論文標題 MXene as a Charge Storage Host	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Accounts of Chemical Research	6. 最初と最後の頁 591-599
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.accounts.7b00481	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Cheng Zhan, Tuan Anh Pham, Maira R. Cern, Patrick G. Campbell, Vedasri Vedharathinam, Minoru Otani, De-en Jian, Juergen Biener, Brandon C. Wood, and Monika Biener	4. 巻 10
2. 論文標題 Origins and Implications of Interfacial Capacitance Enhancements in C60-Modified Graphene Supercapacitors	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 ACS Appl. Mater. Interfaces	6. 最初と最後の頁 36860-36865
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsami.8b10349	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計7件（うち招待講演 6件 / うち国際学会 5件）

1. 発表者名 Masashi Okubo, Atsuo Yamada
2. 発表標題 Capacitive and Pseudocapacitive Intercalation of Aqueous Ions in Layered Materials (MXene)
3. 学会等名 PRiME2020 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Masashi Okubo
2. 発表標題 Design Strategy for reversible oxygen-redox cathodes for rechargeable batteries
3. 学会等名 FaMaL Seminar (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Masashi Okubo, Atsuo Yamada,
2. 発表標題 MXene as a charge storage host
3. 学会等名 2nd International Conference of MXenes (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Masashi Okubo, Atsuo Yamada,
2. 発表標題 Charging MXenes in aqueous electrolytes
3. 学会等名 International Conference on Advanced Capacitors (ICAC 2019) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Masashi Okubo, Atsuo Yamada,
2. 発表標題 Charging MXenes in concentrated aqueous electrolytes
3. 学会等名 The 10th Asian Conference on Electrochemical Power Sources 2019 (ACEPS-10) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kijae Kim, Seongjae Ko, Akira Sugahara, Yuki Yamada, Masashi Okubo, Atsuo Yamada
2. 発表標題 High voltage aqueous MXene supercapacitors with a hydrate-melt electrolyte
3. 学会等名 International Battery Association 2018 (IBA 2018)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 M. Okubo, A. Yamada,
2. 発表標題 Two-dimensional MXene as a charge storage host
3. 学会等名 International Symposium on Graphitic Carbon Materials for Energy Storage (招待講演)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

<p>ナノ空間に閉じ込められた水の「負の誘電率」を発見 https://www.t.u-tokyo.ac.jp/foe/press/setnws_201902211318193312985055.html</p>
--

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分 担 者	大谷 実 (Otani Minoru) (50334040)	国立研究開発法人産業技術総合研究所・材料・化学領域・研究チーム長 (82626)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------