

令和 4 年 6 月 13 日現在

機関番号：17104

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19H02818

研究課題名(和文) 新規な負極材料の合成、層間制御及びナトリウムイオン電池の充放電性能の改善

研究課題名(英文) Syntheses and layer distance control of novel anode materials and improvement for performance of Na ion battery

研究代表者

馬 廷麗 (MA, TINGLI)

九州工業大学・大学院生命体工学研究科・教授

研究者番号：20380545

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,400,000円

研究成果の概要(和文)：ナトリウムイオン二次電池(SIBs)は、資源的問題が無く、低コストであるため、大型蓄電デバイスの有力候補となっている。しかし、現在まで報告されたSIBsはNa⁺の吸蔵・放出及び輸送が電極材料により制限されるため、その性能が低くて、実用化は難しい。本研究はNa⁺の吸蔵・放出過程を改善できる2D電極材料の合成を行った。また2D材料のナノ空間を制御し、Na⁺の挿入、脱離機構を解明した。更に最適化により、高いエネルギー容量及び優れた耐久性をもつ高性能のナトリウムイオン電池を開発した。研究結果から、開発した2D材料はナトリウムイオン電池の有利な候補であることが分かった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究を実施することにより、今まで報告された負極材料より高性能な負極材料が開発できた。またNa⁺の挿入及び脱離の改善にも成功した。更に電池の充電、充放電サイクル寿命と安定性などについての有用性も確認できた。ナトリウムイオン電池の実用化ができれば、埋蔵量の制約がリチウムイオン二次電池より約3桁に緩和され、環境負荷とコストを大幅に低減できると期待される。またナトリウムイオン二次電池は低コストであるため、大型蓄電デバイスにも使用可能である。

研究成果の概要(英文)：Recently, ambient-temperature sodium ion batteries (SIBs) have attracted extensive attention again and confirmed to be a promising alternative to LIBs due to the low cost, natural abundance and high energy densities, meeting the demands of large-scale electrical energy storage systems. This work developed 2D materials to apply to SIBs. The 2D composition and distinctive structure facilitate the rapid diffusion of Na⁺ and improve the charge transfer at the heterogeneous interface, providing sufficient space for volume expansion and improving anode materials' structural stability. The results showed that our 2D material makes it a promising candidate for sodium storage.

研究分野：蓄電池 電極材料

キーワード：ナトリウムイオン電池 2D電極材料 層間制御 脱離機構 高性能化 低コスト化 新規材料の合成 電池の性能評価

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

リチウムイオン二次電池 (LIBs) は広く使用されているが、希少元素 Li の使用及びコストが高いなどの課題がある。一方、ナトリウムイオン二次電池 (SIBs) は、Na の資源的問題が無く、低コストであるため、大型蓄電デバイスの有力候補となっている。しかし、現在まで報告された SIBs は Na⁺の吸蔵・放出が電極材料により制限され、その性能が低くて、実用化は難しい。

ナトリウムイオン二次電池 (SIBs) は正極、負極及び電解液とセパレータで構成している。現在、最大の課題は高性能なナトリウムイオンの吸着・放出容量を持つ電極 (正極と負極) を開発することである。今まで、SIBs の正極材料の研究は盛んに行われていたが、負極材料はデバイスの性能に大きく影響を及ぼすにも関わらず、負極材料に関する研究が非常に遅れている。優れた負極材料がまだ発見されておらず、デバイスの高性能化が制限されている。SIBs の負極材料についての研究は、最初は、リチウムイオン電池の負極材料である黒鉛が用いられていたが、Na⁺の吸蔵、放出できないことがわかった。Li⁺に比べ Na⁺のイオン半径は大きく、黒鉛の層間に入りにくいことと炭素の六角網目構造面上で Na は定位置が見出せないためである。ランダムに配置した非晶質炭素であるハードカーボンが主に SIB の負極材料として研究されていたが、電池の容量及びサイクル特性は低かった。理論容量が大きく、比較的安価な材料である Sn 等の合金負極が注目されたが、合金負極の体積変化や充放電サイクル中に生じる Sn 金属の凝集などの問題からサイクル安定性が低いという課題がある。層状の酸化物は有望な負極材料だと期待されたが、申請者は Ti や Mn の層状酸化物を負極材料として研究を行った。しかし、材料の層間制御は難しいことと導電性が低いため、放電容量密度は低かった。

現状では、SIB の実用化には、エネルギー密度の向上、長期信頼性が必要であり、新規な電極材料の開発が必要不可欠である。そこで本提案では、次に述べる優れた性能をもつ 2DMXene 及び遷移金属の硫化物材料に着目した。

2. 研究の目的

本提案では、導電性の高い新型 MXene 及び遷移金属の硫化物を合成する。2D ナノシートの層間距離及び方向性を制御することにより、Na⁺の挿入及び脱離容量を改善する。また充放電過程における負極材料の構造変化やイオン拡散の速度などを明らかにし、高性能のイオン電池を創製することを目的とする。

3. 研究の方法

材料の合成： 一連の新規な 2D 材料を本研究室が既に独自に開発した低温方法を用いて、合成を行う。また材料の層間を拡大するために、分子を挿入し、材料の物理及び化学的性質を評価する。

物性及び構造評価： 材料の物性及び構造的評価としては、材料の層状構造、層数、層間距離などを XRD、SEM などで解析し、計算も同時に行い、MXene 材料の層間及び表面にある F⁻、OH⁻などの基団と Na⁺との相互作用を解明する。電気化学測定 (CV, EIS, 充放電測定など) 及び走査型透過電子顕微鏡 (TEM)、電子エネルギー損失分光法などにより、電極内におけるナトリウムイオンの分布及びイオンの脱離/挿入状態、イオンの拡散を評価し、電池の容量との関係を明らかにする。

SIBsの構築及び高性能化：合成した一連の材料を負極とし、SIBsデバイスを構築する。その充放電特性及びサイクリング安定性を評価する。また層間の制御は異なるサイズの分子を挿入し、層間を最適化する。Na⁺の吸蔵及び拡散について解析する。更に材料の組成及び複合体の充放電性能への影響するメカニズムを解明することにより、高性能な材料開発への指針を得る。

4 . 研究成果

一連の新規な2D材料の合成を行った。また材料の層間を拡大するために、分子を挿入し、材料の物理及び化学的性質を評価した。

合成した材料構造の評価としては、材料の層状構造、層数、層間距離などをXRD, SEMなどで解析し、計算も同時に行い、材料の層間及び表面にある基団とNa⁺との相互作用を解明した。電気化学測定 (CV, EIS, 充放電測定など) 及び走査型透過電子顕微鏡(TEM)、電子エネルギー損失分光法などにより、電極内におけるナトリウムイオンの分布及びイオンの脱離/挿入状態、イオンの拡散を評価し、電池の容量との関係を明らかにした。

合成した一連の材料を負極とし、SIBs デバイスを構築した。その充放電特性及びサイクリング安定性を評価した。また層間の制御は異なるサイズの分子を挿入し、層間を最適化した。Na⁺の吸蔵及び拡散についても解析した。更に材料の組成及び複合体の充放電性能への影響するメカニズムを解明することにより、高性能な材料開発への指針を得た。

以上述べたように本提案は当時の研究計画の通りで行った。すなわち、目標とした2D材料の合成技術を確立し、材料の合成に成功した。またナトリウムイオン電池の構築及び評価を行った。得られた2Dの複合材料は高い性能を示した。開発した2D材料はナトリウムイオン電池の性能向上に有効な材料で有ることがわかった。

研究成果を日本電気化学会などの学会で3件を発表し、10編以上の論文を査読ありの国際誌で発表した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計11件（うち査読付論文 7件 / うち国際共著 7件 / うちオープンアクセス 7件）

1. 著者名 Liu Anmin, Yang Qiyue, Ren Xuefeng, Gao Mengfan, Yang Yanan, Gao Ligu, Li Yanqiang, Zhao Yingyuan, Liang Xingyou, Ma Tingli	4. 巻 4
2. 論文標題 Two-dimensional CuAg/Ti3C2 catalyst for electrochemical synthesis of ammonia under ambient conditions: a combined experimental and theoretical study	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Sustainable Energy & Fuels	6. 最初と最後の頁 5061 ~ 5071
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0SE00915F	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 該当する
1. 著者名 Gao Ligu, Wang Ning, Cao Junmei, Li Yang, Ma Tingli	4. 巻 20
2. 論文標題 Significant effect of base assisted intercalates in synthesis of 2D semiconductor Ti3C2O2	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Surfaces and Interfaces	6. 最初と最後の頁 100604 ~ 100604
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.surfin.2020.100604	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 該当する
1. 著者名 Zhang Zhiguo, Huang Xiao, Lu Wenxin, Qiu Xinping, Ma Tingli, Xia Wu	4. 巻 288
2. 論文標題 Synthesis of 2D layered Nb2SnC at low sintering temperature and its application for high-performance supercapacitors	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Solid State Chemistry	6. 最初と最後の頁 121425 ~ 121425
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jssc.2020.121425	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 該当する
1. 著者名 Chen Yun, Liu Hongbin, Jiang Bo, Zhao Yue, Meng Xianhe, Ma Tingli	4. 巻 1221
2. 論文標題 Hierarchical porous architectures derived from low-cost biomass equisetum arvense as a promising anode material for lithium-ion batteries	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Molecular Structure	6. 最初と最後の頁 128794 ~ 128794
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.molstruc.2020.128794	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 該当する

1. 著者名 Liu Hongbin, Chen Yun, Jiang Bo, Zhao Yue, Guo Xiaolin, Ma Tingli	4. 巻 49
2. 論文標題 Hollow-structure engineering of a silicon-carbon anode for ultra-stable lithium-ion batteries	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Dalton Transactions	6. 最初と最後の頁 5669 ~ 5676
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0DT00566E	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 該当する

1. 著者名 Guo Jing, Zhao Yingyuan, Liu Anmin, Ma Tingli	4. 巻 305
2. 論文標題 Electrostatic self-assembly of 2D delaminated MXene (Ti3C2) onto Ni foam with superior electrochemical performance for supercapacitor	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Electrochimica Acta	6. 最初と最後の頁 164 ~ 174
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.electacta.2019.03.025	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 該当する

1. 著者名 Li Huan, Liu Anmin, Ren Xuefeng, Yang Yanan, Gao Ligu, Fan Meiqiang, Ma Tingli	4. 巻 11
2. 論文標題 A black phosphorus/Ti3C2 MXene nanocomposite for sodium-ion batteries: a combined experimental and theoretical study	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Nanoscale	6. 最初と最後の頁 19862 ~ 19869
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C9NR04790E	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 該当する

1. 著者名 Zhao Yue, Liu Hongbin, Meng Xianhe, Liu Anmin, Chen Yun, Ma Tingli	4. 巻 431
2. 論文標題 A cross-linked tin oxide/polymer composite gel electrolyte with adjustable porosity for enhanced sodium ion batteries	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Chemical Engineering Journal	6. 最初と最後の頁 133922 ~ 133922
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.cej.2021.133922	査読の有無 無
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 Liu Kaiyuan, Li Chao, Yan Lijing, Fan Meiqiang, Wu Yechao, Meng Xianhe, Ma Tingli	4. 巻 9
2. 論文標題 MOFs and their derivatives as Sn-based anode materials for lithium/sodium ion batteries	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Materials Chemistry A	6. 最初と最後の頁 27234 ~ 27251
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d1ta06996a	査読の有無 無
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 Chen Yun, Liu Hongbin, Guo Xiaolin, Zhu Shangping, Zhao Yue, Iikubo Satoshi, Ma Tingli	4. 巻 13
2. 論文標題 Bimetallic Sulfide Sn ₂ /FeS ₂ Nanosheets as High-Performance Anode Materials for Sodium-Ion Batteries	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ACS Applied Materials & Interfaces	6. 最初と最後の頁 39248 ~ 39256
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsami.1c08801	査読の有無 無
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 Liu Hongbin, Chen Yun, Zhao Yue, Liu Kaiyuan, Guo Xiaolin, Meng Xianhe, Ma Tingli	4. 巻 4
2. 論文標題 Two-Dimensional Cu ₂ MoS ₄ -Loaded Silicon Nanospheres as an Anode for High-Performance Lithium-Ion Batteries	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ACS Applied Energy Materials	6. 最初と最後の頁 13061 ~ 13069
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsaem.1c02697	査読の有無 無
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3件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件)

1. 発表者名 Yun Chen, Hongbin Liu, Bo Jiang, Tingli MA
2. 発表標題 Equisetum arvense--Derived Hierarchical SiO _x /C as Low Cost and Environmentally friendly Anodes for Lithium-Ion Batteries
3. 学会等名 電気化学会第88回大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Hongbin Liu, Yun Chen, Zhao Yue, Bo Jiang, Tingli MA
2. 発表標題 Hollow-Structure Engineering of Silicon-Carbon Anode for Ultra-Stable Lithium-ion Batteries
3. 学会等名 電気化学会第88回大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 趙 越, 劉 宏彬, 馬 廷麗
2. 発表標題 A cross-linked tin oxide/polymer composite gel electrolyte with adjustable porosity for enhanced sodium-ion batteries
3. 学会等名 第62回電池討論会オンライン
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

九州工業大学 大学院生命体工学研究科 本研究室のホームページ http://www.life.kyutech.ac.jp/~tinglima/index.html http://www.life.kyutech.ac.jp/~tinglima/
--

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	飯久保 智 (Iikubo Satoshi) (40414594)	九州大学・総合理工学研究院・教授 (17102)	

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
---------	---------