

平成30年6月1日現在

機関番号：17102

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2017

課題番号：16K14390

研究課題名(和文) 改変メクセンの創製と空気電池電極への適用

研究課題名(英文) Fabrication of Modified MXene and Its Application to Air-Cell Electrode

研究代表者

林 克郎 (Hayashi, Katsuro)

九州大学・工学研究院・教授

研究者番号：90397034

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円

研究成果の概要(和文)：WドーピングMXeneナノシートを、選択エッチングによってWドーピングMAX前駆体から調製した。ドーピングされたWは、MAX結晶中の2つのうちの1つのTi席を優先的に占有する事を解明した。この席は、MXeneに転換された際に表面に暴露される。窒素雰囲気中でMXeneを加熱する事で生成する炭窒化チタンの生成過程を調べた。層状のチタン炭窒化物が、表面官能基の脱離、炭窒化チタンへの変換、炭窒化チタンの再結晶化を含む3段階の反応を介して形成されることを明らかにした。また、非晶質の硫黄炭素化合物をTi<sub>2</sub>SC MAXからチタンを選択的に抽出することによって合成し、Naイオン電池の正極に適用した。

研究成果の概要(英文)：W-doped MXene nanosheet has been prepared from W-doped MAX precursors by the selective etching. It is elucidated that doped W preferably occupies the Ti site that is exposed to the surface when converted to MXene. Formation of titanium carbonitride with a lamellar structure by heating MXene in nitrogen atmosphere has been investigated. It is elucidated that the lamellar titanium carbonitride is formed via the three steps reactions including: desorption of the surface functional groups; transformation of MXene into titanium carbonitride; and its recrystallization. Sulfur-carbon compound with amorphous structure has been synthesized by selective extraction of titanium from Ti<sub>2</sub>SC MAX and applied to a cathode of Na-ion battery.

研究分野：無機工業材料

キーワード：メクセン ナノシート 電気化学 窒化 ドーピング 炭素材料

## 1. 研究開始当初の背景

MXene (メクセン、マキシム) は近年出現した、高電気伝導性、高比表面積のシート構造、多様な化学組成、官能基修飾された表面等の特徴を持つ新しい機能性物質である。MAX 相と呼ばれる金属複炭化物から、原子層 A を選択溶解することで生成する金属炭化物ナノシートは、MXene と呼ばれ、電気化学・センシングデバイスへの応用が期待されている。代表的な組成は  $Ti_3AlC_2$  から Al を選択溶解した  $Ti_3C_2T_x$  ( $T_x$ : 表面官能基) である。M は前期遷移金属元素の Nb, V などに置換することができるが、それ以降の遷移金属を主要成分とする MAX 相、MXene の報告はごく少数に限られている。(Fig. 1)

本研究では、通常単金属成分であるサイトに異種金属元素を導入した混合金属メクセンを創製し、異種元素置換した部位の官能基改質など、部位選択制御の方法論を確立する。

													X					
													B	C	N	O		
													Al	Si	P	S		
M	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se				
	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te				
	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po				

副成分として導入

Fig. 1 MXene の構成元素

このように最適化された MXene は「担体と触媒機能の一体化」構造や、電子構造、化学結合の観点から、空気電池等で必要となる活性と耐久性を備えた酸素還元・酸素発生電極材料として有望であり、その有効性を実証するとして、当初目的・計画を策定した。

## 2. 研究の目的

本研究では、下記に記す、主に 3 つのテーマに沿って成果を得た。また、空気電池等の電気化学デバイスを見据えた電気化学特性の評価は継続している。

### 2.1. MXene への選択 W ドーピング

従来 M 元素としての報告例のない W を導入した  $Ti_{3-x}W_xAlC_2$  の組成を持つ MAX 相を前駆体とすることで、W を副成分として導入した MXene:  $Ti_{3-x}W_xC_2T_x$  を合成する。

### 2.2. MXene 由来シート状 $Ti(C_{1-x}N)$

$Ti_3C_2T_x$  (T: 官能基) で表される MXene を窒素雰囲気下で加熱すると、MXene 特有のシート構造を維持した窒化チタン  $Ti(C_{1-x}N)$  が生成することを見出した。シート状の  $Ti(C_{1-x}N)$  の合成例はこれまでに無く、MXene の種類を変化させることで様々なシート状窒化物の作製が期待できる。 $Ti_3C_2T_x$  の加熱過程を詳細に調べ、 $Ti(C_{1-x}N)$  の生成機構を明らかにすることを目的とした。

### 2.3. MXene 由来硫黄/炭素複合材料の合成

硫黄と炭素からなる A 原子と X 原子の複合材料(A/X 複合材料)を作製し、構造評価を行う。また、Na イオン電池の正極へ適用し、その充放電挙動を評価する。

## 3. 研究の方法

### 3.1. MXene への選択 W ドーピング

組成が  $Ti_{3-x}W_xAlC_2$  ( $x = 0.14-0.60$ ) となるように Ti, Al, W, およびグラファイト粉末を乾式混合し、減圧した石英管内で 700 °C, 24 h の仮焼を行った。得られた仮焼体を放電プラズマ焼結 (SPS) 装置を用いて、真空中、1300-1450 °C, 10 min の条件で焼成を行い、MAX 相を合成した。20 M HF 溶液、または、MAX 相に対して 7.5 モル当量の LiF を溶解した 6 M HCl 溶液を用いて、MAX 相から Al の選択溶解を行った。処理後の試料を pH が 4 程度になるまで蒸留水で洗浄し、遠心分離および濾過によって生成した MXene を粉末試料として回収した。得られた試料は XRD, SEM-EDS, XRF, TG-DTA-MS により評価した。

### 3.2. MXene 由来シート状 $Ti(C_{1-x}N)$

$Ti_3AlC_2$  を粉砕し、フッ酸に浸漬させることで MXene  $Ti_3C_2T_x$  を得た。得られた  $Ti_3C_2T_x$  を真空中で加熱乾燥した後に、120 °C で 30 min、 $N_2$  雰囲気中で 800-1200 °C に加熱した。

### 3.3. MXene 由来硫黄/炭素複合材料の合成

組成比が  $Ti_2SC$  となるように Ti, TiC,  $TiS_2$  を混合し、減圧下、30 MPa 一軸加圧、1450 °C で 10 min SPS を行い、MAX 相  $Ti_2SC$  を合成した。合成した  $Ti_2SC$  を作用極とし、対極に Ni、参照極に Ag/AgCl 電極、電解質に 0.5 M  $NH_4F$  水溶液を用いて、恒温槽中 25 °C で、作用極を 0.8 V vs  $E_{ref}$  にして 24 h 保持することにより Ti 原子の選択的抽出を行った。その後 pH = 7 付近になるまで洗浄を行うことにより S/C 複合材料を得た。試料評価を SEM、XRD、窒素吸脱着測定、熱重量-発生ガス分析 (TG-EGA) にて行った。充放電試験は対極に金属 Na を用い、2032 型コインセルにて行った。充放電試験後のコインセルを Ar 雰囲気下で解体し、試料を回収し XPS 測定を行った。

## 4. 研究成果

### 4.1. MXene への選択 W ドーピング

XRD より合成した試料の主相は  $Ti_3AlC_2$  であり、副相として TiC および W の生成が確認された。ここで、Ti と W の仕込み重量を化学量論組成より 15% 減らすことで W の生成を抑制できた。 $Ti_3AlC_2$  に 20 at% の W をドーピングすることで、格子が a 軸方向に 1%、c 軸方向に 0.6% 収縮した。さらに、 $Ti_{2.4}W_{0.6}AlC_2$

では(002)と(004)のピーク強度の逆転が生じた (Fig.1)。これは、Fig. 2 に示すようにドーピングした W が MAX 相の二つの Ti サイトのうち一方のサイト(Ti1)に選択的にドーピングされたことに対応する。

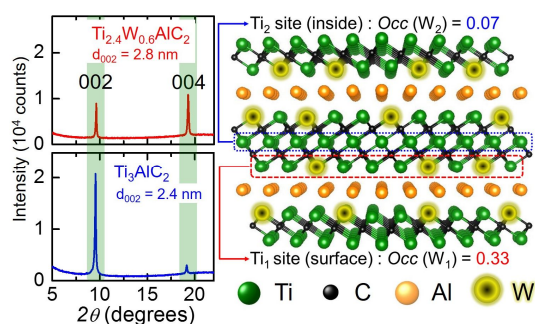


Fig. 2 XRD pattern and structure model of  $Ti_{2.4}W_{0.6}AlC_2$ .

Al の選択溶解により MXene 積層シートが生成し、MAX 相 002 ピークの低角側にピークを生じる。各試料の抽出率と処理時間の関係を Fig. 3 に示す。 $Ti_3AlC_2$  は 1 日の HF 処理で Al の抽出が完了するのに対して、 $Ti_{2.4}W_{0.6}AlC_2$  では Al の抽出に 4 日の HF 処理を要した。また、LiF+HCl 処理では両試料とも HF 処理よりも 4 倍程度長い処理時間を要した。MXene 試料の層間距離を比較したところ、 $Ti_3C_2T_x$  では 2.4 nm、 $Ti_{2.4}W_{0.6}C_2T_x$  では 2.8 nm となり、MXene のシート表面に W が部分置換することにより、層間距離が広がることが明らかとなった。また、TG-DTA-MS より、 $Ti_3C_2T_x$  では 800 °C 付近で起こる表面官能基成分の F の脱離が、 $Ti_{2.4}W_{0.6}CT_x$  では 700°C 付近で生じた。したがって、 $Ti_3C_2T_x$  の表面に W が部分置換することで、終端する表面官能基の F が不安定化されることが示唆された。

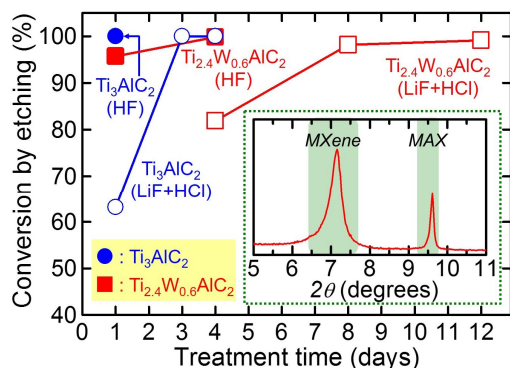


Fig. 3 Conversion of  $Ti_3AlC_2$  and  $Ti_{2.4}W_{0.6}AlC_2$  to MXene as a function of treatment time.

#### 4.2. MXene 由来シート状 $Ti(C_{1-x}N)$

SEM 観察の結果から、1000 °C までの加熱

では MXene 特有の構造が維持されたが、1000 °C 以降ではシートの凝集が見られた。XRD および Raman 分光からは、1000 °C まで加熱することで  $Ti(C_{1-x}N)$  の生成および  $Ti_3C_2T_x$  の分解が確認された。また、Raman 分光の結果からアモルファスカーボン由来の D および G バンドが確認されており、MXene から  $Ti(C_{1-x}N)$  への転換の際にカーボンが残留していることが示唆された。EDS より 900 °C から 1100 °C で C、O、F 元素の減少および N 元素の増加が見られたことから、MXene から  $Ti(C_{1-x}N)$  への転換は 900 °C から始まっていることが分かった。XRD で特定した相構成比からも、同様の 900 °C で  $Ti(C_{1-x}N)$  への転換が確認された。

窒素中における熱重量-示差熱分析 (TG-DTA) および He 中における熱重量-発生ガス分析 (TG-EGA) の結果から、MXene から  $TiN$  への転換過程は 3 つに大別できる。すなわち、I) 室温から 800 °C では官能基 T の脱離および MXene 層間に内包されている水分子の脱離、II) 800 °C から 1000 °C では MXene から  $Ti(C_{1-x}N)$  への転換、III) 1000 °C から 1200 °C では  $Ti(C_{1-x}N)$  中に残留している炭素分の燃焼および  $Ti(C_{1-x}N)$  の再結晶化が進行と理解できる。

#### 4.3. MXene 由来硫黄/炭素複合材料の合成

電気化学抽出により、非晶質構造の S/C 複合材料が得られた。この結果は従来の A/X 複合材料が層状構造を有するという知見と異なる結果となった。S/C 複合材料が非晶質構造となったのは  $Ti_2SC$  から Ti が抽出される際の Ti-C、Ti-S 結合の無秩序な組み換えに起因すると考えられる。また、S/C 複合材料中には様々な結合状態の硫黄が存在していることが TG-EGA にて明らかになった。

S/C 複合材料を用いて異なる電流密度で Na および Li イオン電池での充放電試験を行った。Na イオンの系では、Li イオンの系と比較して、容量、繰り返し特性のいずれにおいても非常に低い値となった。電極の XPS 測定から様々な結合状態の硫黄が充放電反応に関与していることが明らかとなった。また充放電反応において硫黄の溶出が起こっている事が示唆された。溶出の挙動は Na の系においてより顕著に現れており、Na との反応時に、電極を集電体から剥離させるように反応が起こっていることが示唆された。この事が Na と Li の系における容量、繰り返し特性の違いに寄与していると考えられる。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 0 件)

〔学会発表〕(計 9 件)

1. ○河原 圭, 稲田 幹, 長谷川 丈二, 榎本尚也, 林 克郎, “MAX 相化合物を前駆体とした硫黄/炭素複合材料の合成および Na イオン電池における充放電挙動の評価,” 第 55 回セラミックス基礎科学討論会(岡山 2017 年 1 月 12-13 日).
2. ○Kazunari Shima, Kei Kawahara, Miki Inada, Naoya Enomoto, Katsuro Hayashi, “Transition metal (Cr, Mn, and Fe) doping into  $Ti_3AlC_2$  to fabricate doped-MXene,” 41st International Conference and Expo on Advanced Ceramics and Composites (国際学会)(米国 2017 年 1 月 22-27 日).
3. Kazunari Shima, Kei Kawahara, Kazuma Nishimi, George Hasegawa, Miki Inada, ○Katsuro Hayashi, “Transition metal doping into  $Ti_3AlC_2$  to fabricate new composition transition metal carbide nanosheet with anionic functional groups,” The 18th International Symposium on Eco-materials Processing and Design (ISEPD2017) (国際学会 (沖縄 2017 年 2 月 17-20 日)).
4. ○嶋 一成, 長谷川 丈二, 稲田 幹, 榎本尚也, 林 克郎, “金属炭化物ナノシート MXene への遷移金属元素ドーピング,” 日本セラミックス協会 2017 年年会 (東京 2017 年 3 月 17-19 日).
5. ○嶋 一成, 長谷川 丈二, 稲田 幹, 赤松 寛文, 林 克郎, “表面官能基制御を目指した MXene への遷移金属元素ドーピング,” 複合アニオンキックオフミーティング(九州大学 2017 年 5 月 25 日)
6. ○西見 和真, 長谷川 丈二, 稲田 幹, 赤松 寛文, 林 克郎,  $Ti_3C_2$  MXene の昇温脱離挙動と新規窒化物材料の生成, 複合アニオンキックオフミーティング(九州大学 2017 年 5 月 25 日)
7. ○嶋 一成, 長谷川 丈二, 稲田 幹, 赤松 寛文, 林 克郎, “金属炭化物ナノシート MXene への遷移金属ドーピングと表面官能基制御,” 複合アニオントピカル会議(仙台 2017 年 8 月 7 日)(招待講演)
8. ○嶋 一成, 長谷川 丈二, 稲田 幹, 赤松 寛文, 林 克郎, W をドーブした  $Ti_3AlC_2$  の作製と金属炭化物ナノシートへの転換, 日本セラミックス協会第 30 回秋季シンポジウム, (神戸 2017 年 9 月 19-21 日)
9. ○西見 和真, 長谷川 丈二, 赤松 寛文, 林 克郎, シート状化合物  $Ti_3C_2T_x$  を前駆体とした特異構造を有する窒化チタンの作製, 第 56 回セラミックス基礎科学討論会 (筑波 2018 年 1 月 10-12 日)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

- 出願状況(計 0 件)
- 取得状況(計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.cstf.kyushu-u.ac.jp/~hayashilab/>

## 6 . 研究組織

### (1)研究代表者

林 克郎 (HAYASHI KATSURO)  
九州大学・大学院・工学研究院・教授  
研究者番号：90397034