

MXene-金属ナノ粒子複合材料の制御合成と 電気化学 CO₂ 還元触媒への応用

近畿大学 理工学部 応用化学科 杉目恒志

Synthesis of MXene-metal Nanoparticle Composite and Application to Electrocatalyst for CO₂ Reduction

Hisashi Sugime

Department of Applied Chemistry, Faculty of Science and Engineering, Kindai University

2011年に発見された新規二次元材料であるMXeneは遷移金属の炭化物もしくは窒化物であり、高い導電性や大きな比表面積や親水性などの優れた物性から様々な応用が期待されている。一方で主な合成法であるフッ酸(HF)を用いた手法には、高い環境負荷であることに加えMXeneがフッ素(F)終端になることで特性が劣化するという課題がある。本研究ではFを用いない熔融塩法を用いて、FフリーMXeneの合成を行い、同時に生成する遷移金属ナノ粒子の複合材料を作製することで、電極触媒としての応用を目指した。高温のプロセスである熔融塩法を用いることで合成時間を大幅に減らすことに成功し、表面状態やCu粒子形態を制御することで電気化学CO₂還元触媒としての特性を調べた。

MXene, a novel two-dimensional material discovered in 2011, is a transition metal carbide or nitride that is expected to be applied in a variety of technologies due to its excellent properties such as high electrical conductivity, large specific surface area, and hydrophilicity. The main synthetic method using hydrofluoric acid (HF) has a disadvantage of degradation of properties due to fluorine (F) termination of MXene, in addition to its heavy burden for environment. In this study, we synthesized F-free MXene using a molten salt method, which does not use F, and prepared a composite material of transition metal nanoparticles, which can be used as an electrocatalyst. The molten salt method, which is a high-temperature process, was successfully used to significantly reduce the synthesis time, and its properties as an electrochemical CO₂ reduction catalyst were investigated by controlling the surface state and the Cu particles.

1. はじめに

近年、化石燃料の使用量は増加の一途を辿っており、環境への影響が懸念される中、再生可能エネルギーを活用したエネルギー循環システムの構築が望まれている。政府が掲げる2050年までにCO₂の排出量を実質ゼロにするという目標を達成する上で、電気化学反応を利用した水素発生反応(HER)やCO₂還元反応(CO₂RR)は有力な手法の一つであり、高活性かつ貴金属フリーで持続可能な触媒設計と電極作製が課題となる。候補となる材料として、高い表面積を有する様々な低次元ナノ材料が研究される中、本研究では2011年に初めて報告されたMXeneに着目した^[1]。MXeneはグラフェンやTransition Metal

Dichalcogenides (TMDs)のなどに続く新規二次元材料であり、一般的に $M_{n+1}X_n$ (M: Ti, Mo など, X: C もしくは N) で表される金属炭化物もしくは窒化物である。原子数層分の厚みながら金属的な電子構造を持ち、 $10,000 \text{ S cm}^{-1}$ 以上の高導電性なども報告されている^[12]。またナノカーボンと異なり親水性が高く貴金属などを含まないため、光・電気化学的 HER や CO₂RR などの各種触媒やエネルギー材料など、次世代環境技術などでの応用が期待されている^[13]。一方で合成は主にフッ化水素酸(HF)を用いた手法によって行われており、高い環境負荷が課題であると共に MXene 自体の表面終端がフッ素(F)になってしまうことによる特性の劣化が課題である。MXene の物性や触媒活性は元素の組成と共に表面修飾に大きく依存するが、HF 法では F の表面終端が避けられていない。近年、同じフッ素(F)を含む場合でも含有量が低い MXene (Mo₂C) ほど、電気化学的 CO₂ 還元反応(CO₂RR)において高い触媒活性を示すことが報告されており^[14]、F フリー-MXene の合成により高機能化が期待できる。本研究ではフッ素を用いない溶融塩法^[15]のプロセス制御により、より安全かつ低環境負荷な合成法のプロセスと高活性な電極触媒としての応用技術の開発を目指した。これまで未報告の F フリー-Mo₂C をはじめとして、様々な F フリー-MXene の合成を原料 MAX 作製とエッチングプロセスの制御により行い、本研究室で合成されたオリジナルの長尺カーボンナノチューブ(CNT)とのフレキシブル電極を作製することで、電気化学触媒としての機能評価を行った。

2. 実験方法

2.1 試薬

Mo₂C(富士フィルム和光純薬工業), Ga(富士フィルム和光純薬工業, 純度 > 99.99%), NaCl(関東化学, 特級試薬), KCl(富士フィルム和光純薬工業, 純度 > 99.5%), CuCl₂(富士フィルム和光純薬工業, 純度 > 99.5%), HCl(富士フィルム和光純薬工業, 特級試薬, mass/mass: 35~37%), アセトニトリル(富士フィルム和光純薬工業), 過硫酸アンモニウム(キシダ化学, 特級試薬, 純度 > 99%), H₂SO₄(富士フィルム和光純薬工業, 特級試薬, 純度 > 99.5%), Na₂SO₄(富士フィルム和光純薬工業, 特級試薬, 純度 > 99.0%), NaHCO₃(富士フィルム和光純薬工業, 一級試薬)。

2.2 Mo₂Ga₂C-MAXの合成

Mo₂C と Ga をモル比で 1:4 の割合で混合し、Ar 雰囲気下、850℃にて、最長で 24 時間まで合成時間を変化させたサンプルを作製し、12M HCl で未反応の Ga を除去することで Mo₂Ga₂C-MAX 合成プロセスの経時変化を調べた。合成したサンプルは X 線回折法(XRD)と走査型電子顕微鏡(SEM, SEM-EDS)にて結晶性の評価や元素分析を行った。

2.3 Mo₂C-MXeneの合成

合成した Mo₂Ga₂C-MAX と NaCl, KCl, CuCl₂ または NiCl₂ をモル比 1:6:6:6 で混合し、Ar (300sccm) 雰囲気下にて 700℃で 3 時間反応させ Ga をエッチングし(溶融塩法)、イオン交換水で洗浄と濾過をすることで(Cu or Ni) / Mo₂C-MXene を合成した。合成した一部のサンプルは、0.5M 過硫酸アンモニウム(APS)で処理することで Cu 取り除いた Mo₂C-MXene を作製した。作製したサンプルは X 線回折法(XRD)と走査型電子顕微鏡(SEM, SEM-EDS)にて結晶性の評価や元素分析を行った。

2.4 カーボンナノチューブ(CNT)とMXene複合膜の作製

合成した MXene 2mg と当研究室で合成されたセンチメートルスケールの長尺多層カーボンナノチューブ(MWCNT) 2mg を 2-プロパノール中で超音波処理により分散させた後、吸引濾過と乾燥させるプロセスによりフレキシブルな MXene-CNT 複合膜電極を作製した。

2.5 MAX, MXeneを用いた電気化学測定による触媒活性評価

参照電極には Ag/AgCl 電極(東亜ディーケーケー: +0.199V vs. SHE), 対極にグラッシカーボン, 作用極には回転電極に, 2.4 で作製したカーボンナノチューブ(CNT)と MAX or MXene の複合電極膜(電極面積: 1cm²)を固定し, HZ-7000(北斗電工株式会社製)を用いて, -1.0~0V, スキャンレートは 10mV/s の条件で CV 測定を 3 サイクル測定し, -10mA/cm² における過電圧(mV)を比較した。電解液について, 水素発生反応(HER)に対しては 0.5M 硫酸水溶液を使用し, CO₂還元反応(CO₂RR)に対しては 0.1M 硫酸ナトリウム水溶液+0.1M 炭酸水素ナトリウム水溶液を使用し, Ar バブリングを行った後と CO₂ バブリングを行った後の測定を行い比較した。

3. 結果と考察

3.1 Mo₂Ga₂C-MAXの合成

Fig.1 に 24 時間アニールし合成した Mo₂Ga₂C-MAX の XRD 測定結果を示す。それぞれのピーク位置が一致しており, 2 θ =9.8°の(002)面のピークが観察されてことから, 層状構造の Mo₂Ga₂C-MAX が合成されていることがわかった。走査電子顕微鏡(SEM)による観察からも六角形の結晶が確認され, EDS による元素分析においておよそ Mo:Ga=1:1 となっていたことから, Mo₂Ga₂C-MAX を合成することができたと考えられる。

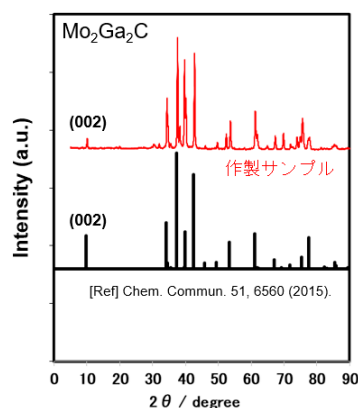


Fig.1 合成した Mo₂Ga₂C の XRD 測定結果

3.2 Mo₂Ga₂C-MAXの熱耐性の評価

Fig.2 に, 合成した Mo₂Ga₂C-MAX のみを 450, 530, 600, 700°C にて 3 時間アニールした時の XRD 測定結果を示す。450°C では合成した Mo₂Ga₂C-MAX とほぼ同じ回折パターンが得られたが, 530°C 以上になると Ga₂O₃ の回折パターンが現れ始め, 700°C では完全に MAX の回折パターンが見えなくなり, Ga₂O₃ と Mo₂C の回折パターンと一致した。SEM 観察結果でも MAX の構造が崩れている様

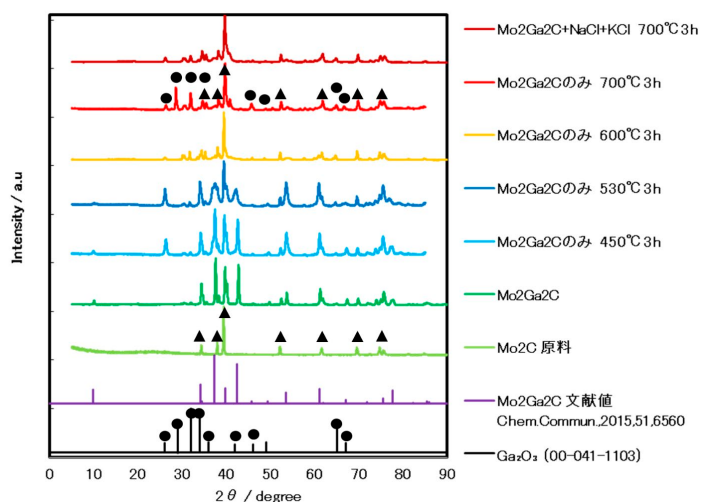


Fig.2 450, 530, 600, 700°C で 3 時間アニールした Mo₂Ga₂C の XRD 測定結果

子が確認されたことから、 $\text{Mo}_2\text{Ga}_2\text{C-MAX}$ の耐熱温度は 530°C 程度であることが分かった。 Mo_2C の融点は 2600°C 以上であるのに対し $\text{Mo}_2\text{Ga}_2\text{C}$ が比較的低い熱耐性を示した理由としては、金属層の Ga の融点が低い ($\sim 30^\circ\text{C}$) ことが考えられる。

3.3 $\text{Mo}_2\text{C-MXene}$ の合成結果

Fig.3 に、 CuCl_2 または NiCu_2 と NaCl-KCl の溶融塩を用いて合成した $\text{Mo}_2\text{C-MXene}$ の XRD 測定結果を示す。 CuCl_2 を用いて合成した MXene の回折パターンから、生成したのは $\text{Mo}_2\text{C-MXene}$ 、 MoO_2 、 Cu などであることがわかった。 MoO_2 に関しては、高い反応温度において残存酸素などとの反応が起こり、一部に MoO_2 が生成したと考えられる。既往の報告例にある $\text{Mo}_2\text{C-MXene}$ のピークにほとんど一致したが^[6]、 $2\theta = 9^\circ$ 付近の層状を示す (002) 面のピークは見られなかった。この原因として、HF を用いる手法と比較して溶融塩法はその反応性の高さから、MAX から金属層の Ga がほぼ完全に除去され、より薄くはがれた MXene が生成したことが原因であると考えられる。 CuCl_2 の代わりに NiCl_2 を用いた場合は、合成された $\text{Mo}_2\text{C-MXene}$ に加えて、Ni を確認することができた。一方で SEM による観察において六角形の構造が残っていなかったことから、溶融塩として NiCl_2 が適していないことが示唆された。 CuCl_2 と NiCl_2 のどちらの方法においても SEM-EDS による元素分析の結果ではほとんど Ga が検出されなかったことから、 GaCl_3 を生成物としてエッチングできていることが分かった。一方で CuCl_2 を用いた時のみこれまで報告例のない F フリー $\text{Mo}_2\text{C-MXene}$ が合成できたことからどの遷移金属の塩化物を溶融塩として用いるかが重要であることが示唆された。

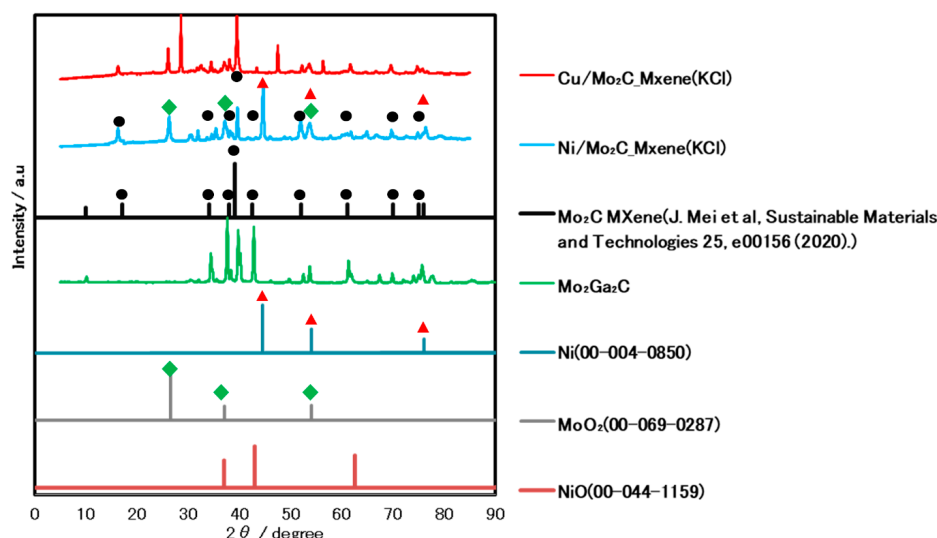


Fig.3 合成した $\text{Mo}_2\text{C-MXene}$ の XRD 測定結果

3.4 水素発生反応(HER)に対する触媒活性の評価

Fig.4 に Pt/C (参照実験)、 CuCl_2 または NiCu_2 と NaCl-KCl の溶融塩により合成した $\text{Mo}_2\text{C-MXene}$ の水素発生反応(HER)活性を評価したサイクリックボルタンメトリ(CV)における電流 - 電位曲線を示す。電流密度が $-10\text{mA}/\text{cm}^2$ における過電圧(mV)は、 Pt/C (参照実験)と比較して CuCl_2 で約 $+130\text{mV}$ 、 NiCl_2 で約 $+360\text{mV}$ となり、 CuCl_2 を溶融塩として用いた方が良い活性を示した。フッ化水素(HF)を用いて合成された既往の論文と比

較しても^[7], CuCl_2 を用いて合成した F フリー Mo_2C -MXene は同等かそれ以上の高い触媒活性を示した。

今回, NiCl_2 を用いると MXene が合成されなかったが, この原因として Mo と Ni が合金化してしまった可能性が考えられる。Ga と NiCl_2 が反応し GaCl_3 が生成する反応により Ni が生成していることは確認できたため, 金属層のエッチングとして, NiCl_2 は用いることができると考えられる。今後は相図などの情報をもとに Ni と合金化しない遷移金属の MAX と組み合わせることで Ni を担持した MXene を合成することができると考えられる。これらの結果より, 目的とする触媒反応に合わせて有効に働く遷移金属粒子の制御を行うことが重要であることが分かった。

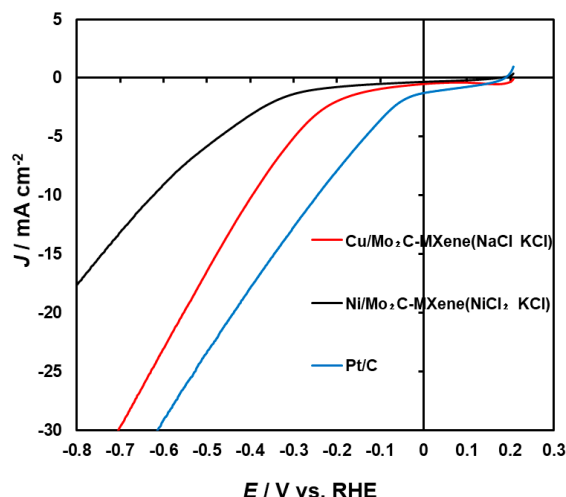


Fig.4 サイクリックボルタンメトリによる HER に対する触媒活性の評価

3.5 二酸化炭素還元反応(CO2RR)に対する触媒活性の評価

Fig.5 に合成した $\text{Cu}/\text{Mo}_2\text{C}$ -MXene を用いて二酸化炭素還元反応(CO_2RR)に対する触媒活性を評価した CV における電流-電位曲線を示す。Ar バブリングを行った電解液と, CO_2 バブリングを行った電解液で結果を比較した。この結果, CO_2 バブリングを行った方が -1V における還元反応の電流密度が約 $5\text{mA}/\text{cm}^2$ 増加したことから, 水溶液中に溶存した CO_2 が還元されたことが示唆された。現状は生成物の定量には至っていないが, ガスクロマトグラフィーの結果から CO の生成が確認された。今後, 生成物の定量を行いファラデー効率などを求めていくことが必要ではあるが, Cu ナノ粒子が担持された Mo_2C -MXene に CO_2RR に対する活性があることが分かった。

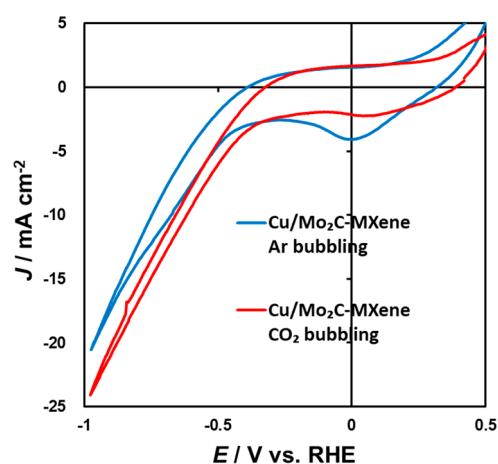


Fig.5 サイクリックボルタンメトリによる CO_2RR の測定結果

4. 結論

溶融塩法を用いることで, これまで報告例のない F フリー Mo_2C -MXene の合成に成功した。従来の HF 法と比較して, 高温に由来する速い反応速度を実現し 3 時間程度での MXene 合成を実現した。溶融塩として用いる遷移金属塩化物の選択が重要であり, MAX の金属層との合金化などを考慮することが必要であることが示唆された。本研究で溶融塩法を用いて合成した F フリー Mo_2C -MXene は CNT と複合化した膜電極を作製することで HER や CO_2RR に対する高い触媒活性を示すことが分かった。

5. 謝 辞

本研究は、令和4年度日本板硝子材料工学助成会の研究助成を受けて行ったものである。同助成会に心より感謝申し上げます。

6. 参考文献

- [1] M. Naguib, M. Kurtoglu, V. Presser, J. Lu, J. Niu, M. Heon, L. Hultman, Y. Gogotsi, M.W. Barsoum, Two-Dimensional Nanocrystals Produced by Exfoliation of Ti_3AlC_2 , *Advanced Materials*, 23 (2011) 4248-4253.
- [2] T.S. Mathis, K. Maleski, A. Goad, A. Sarycheva, M. Anayee, A.C. Foucher, K. Hantanasirisakul, C.E. Shuck, E.A. Stach, Y. Gogotsi, Modified MAX Phase Synthesis for Environmentally Stable and Highly Conductive Ti_3C_2 MXene, *ACS Nano*, 15 (2021) 6420-6429.
- [3] B. Anasori, M.R. Lukatskaya, Y. Gogotsi, 2d Metal Carbides and Nitrides (MXenes) for Energy Storage, *Nature Reviews Materials*, 2 (2017) 16098.
- [4] A.D. Handoko, H. Chen, Y. Lum, Q. Zhang, B. Anasori, Z.W. Seh, Two-Dimensional Titanium and Molybdenum Carbide MXenes as Electrocatalysts for CO_2 Reduction, *iScience*, 23 (2020) 101181.
- [5] Y. Li, H. Shao, Z. Lin, J. Lu, L. Liu, B. Duployer, P.O.A. Persson, P. Eklund, L. Hultman, M. Li, K. Chen, X.-H. Zha, S. Du, P. Rozier, Z. Chai, E. Raymundo-Piñero, P.-L. Taberna, P. Simon, Q. Huang, A General Lewis Acidic Etching Route for Preparing MXenes with Enhanced Electrochemical Performance in Non-Aqueous Electrolyte, *Nature Materials*, 19 (2020) 894-899.
- [6] J. Mei, G.A. Ayoko, C. Hu, J.M. Bell, Z. Sun, Two-Dimensional Fluorine-Free Mesoporous Mo_2C MXene Via UV-Induced Selective Etching of $\text{Mo}_2\text{Ga}_2\text{C}$ for Energy Storage, *Sustainable Materials and Technologies*, 25 (2020).
- [7] A.D. Handoko, K.D. Fredrickson, B. Anasori, K.W. Convey, L.R. Johnson, Y. Gogotsi, A. Vojvodic, Z.W. Seh, Tuning the Basal Plane Functionalization of Two-Dimensional Metal Carbides (MXenes) to Control Hydrogen Evolution Activity, *ACS Applied Energy Materials*, 1 (2017) 173-180.