

# 高品質 MXene の作製手法の確立とデバイス応用

所属： 京都大学大学院工学研究科マイクロエンジニアリング専攻

助成対象者： 廣谷 潤

共同研究者： 杉目 恒志（近畿大学） 劉 麗君（大阪大学）

## 概要

本研究開発では、高密度蓄電材料などの幅広い用途での応用が期待できる高導電性2次元ナノ材料 MXene の高品質かつ低環境負荷作製方法の確立と物性評価手法の確立を研究目的として研究を実施した。実施期間中の研究成果として、MXene の単層剥離手法を確立した。また、剥離した MXene をスプレーコート法や減圧濾過と転写による薄膜形成手法を考案し、その電気伝導率と透過率の関係を明らかにしつつ、導電膜応用のポテンシャルを示すことができた。また MXene は表面状態に応じて状態密度が大きく変化することから、物性予測のための第一原理計算による状態密度計算手法を構築し、様々な表面修飾状態における電子状態密度やフォノン状態密度を計算することができた。

## abstract

This research aimed to establish a high-quality, low-environmental impact fabrication method and a physical property evaluation method for MXene. This highly conductive two-dimensional nanomaterial is expected to be used in a wide range of applications, including high-density energy storage materials. As results of this research, a monolayer exfoliation method of MXene was established. We also developed a thin-film formation method using spray-coating, vacuum filtration, and transfer method of exfoliated MXenes. We clarified the relationship between its electrical conductivity

and permeability and demonstrated its potential for use as a conductive film.

In addition, we developed a first-principles calculation method for predicting the density of states of MXene, since the density of states of MXene varies greatly depending on the surface state. We could calculate the electronic and phonon densities of forms for various surface modification states.

## 研究内容

### 背景および研究目的

本研究開発では、幅広い応用が期待され我が国の次世代材料戦略において重要な役割を担う「超高品質」「高信頼性」「高耐久性」を有する高導電性ナノセラミックス MXene の材料開発をターゲットとする。MXene は 2011 年に初めて報告された新規 2 次元セラミック材料であり、一般的に  $M_{n+1}X_n$  ( $n = 1, 2, 3$ ) の化学式で表現され M は Ti, V, Cr, Mo などの遷移金属、X は C (炭素) もしくは N (窒素) を表す。金属に匹敵する電子密度と親水性を有しており、原子の組み合わせにより 50 以上の異なる特性、表面修飾による状態変調や高機能化が可能であり、さらに合金系 MXene(2 種類以上の遷移金属)を考慮すると、その組成はほぼ無限に存在するため様々な特性が期待される。このことから、蓄電技術、触媒技術、透明導電膜、バイオ・医療など幅広い分野での応用が期待され、 $MoS_2$  や  $WS_2$  など Transition Metal Dichalcogenide (TMD) と並ぶ、ポストグラフェン 2 次元材料として期待されている。

本研究では、市販されている MXene は単層剥離されておらず水溶液への分散が困難である課題に対して、まずは金属型原子層材料である MXene の単層剥離する手法を開発する。さらに、得られた単層剥離 MXene の大面積かつ均一な成膜方法を探求することを研究目的とした。

ここでは MXene の一つであり最も盛んに研究されている  $Ti_3C_2$  を対象として、MXene 作製時の層間の残留金属の影響により従来の溶液中での剥離が困難である課題があったが、力学的にマイルドな in-situ エッチング反応を用いることで、MXene 層間の残留金属を除去しつつ、数ミクロンサイズの MXene を得る方法を確立することができた。また MXene 薄膜を作製し、その電気伝導率と透過率の関係を明らかにしつつ、導電膜応用のポテンシャルを示すことができた。

## 結果

本年度は、昨年度確立した金属型原子層材料 MXene の安定かつ収率の高い単層剥離技術を探求するとともに、デバイス応用を見据えて大面積かつナノメートル厚さの MXene 薄膜形成手法を探求した。従来まで用いていたスプレーコートでは成膜時間がかかりすぎる課題とスプレーコート用の溶剤作成段階における分散溶液中での MXene の凝集が課題として残されていた。そこで、減圧濾過法と転写による MXene 薄膜作製を実施した。今回考案した手法では、減圧濾過により得られたフィルムをいったん純水で湿らせた後に濾紙と MXene 間の熱膨張の違いを利用することで、転写が可能になっている。(図 1a)また、用いる濾紙の材質を疎水性の PTFE 系のものを用いるよりも、親水性の MCE 系のものを用いることが均一な薄膜作製に有効であることがわかった。(図 1b) さらに成膜する基板は、プラスチック基板だけでなく伸縮基板上への転写も可能になった。

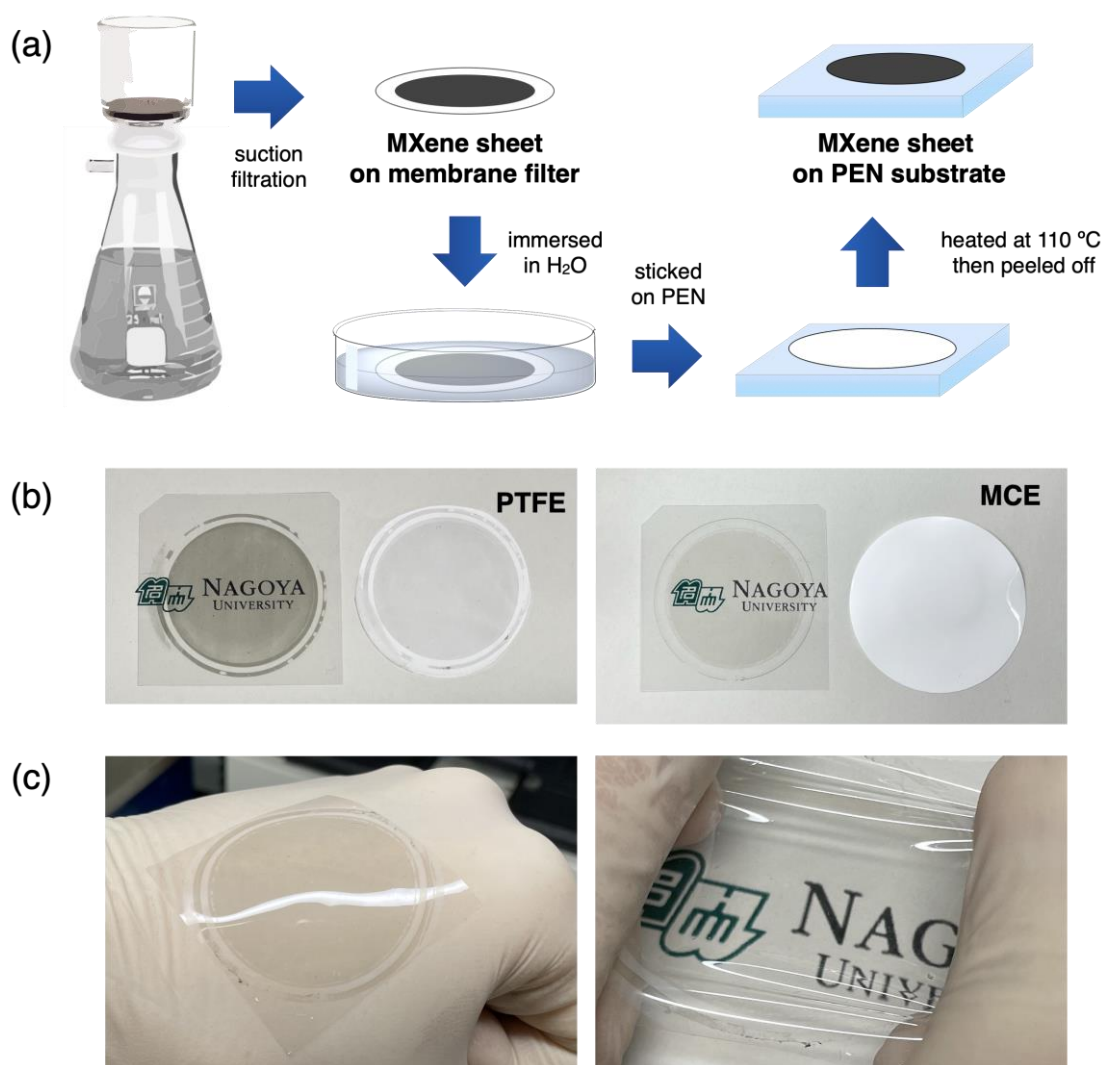


図 1. MXene 薄膜形成方法の概略(a) 減圧濾過と転写(b)濾紙の材質の違いによる転写効率の違い(c) 伸縮基板上へ転写した MXene 薄膜

さらに従来のスプレーコート法と今回開発した転写法の透過率とシート抵抗を比較したところ、転写法により得られる膜は同じ透過率で比較した場合に一桁程度抵抗値が小さくなることわかった。(図2)このシート抵抗の違いの理由をXRDで調べたところ、減圧濾過と転写法により成膜したMXene薄膜の方がスプレーコート法で成膜したMXene薄膜と比較して層間距離が小さく凝集も少ないことがわかった。(図3)

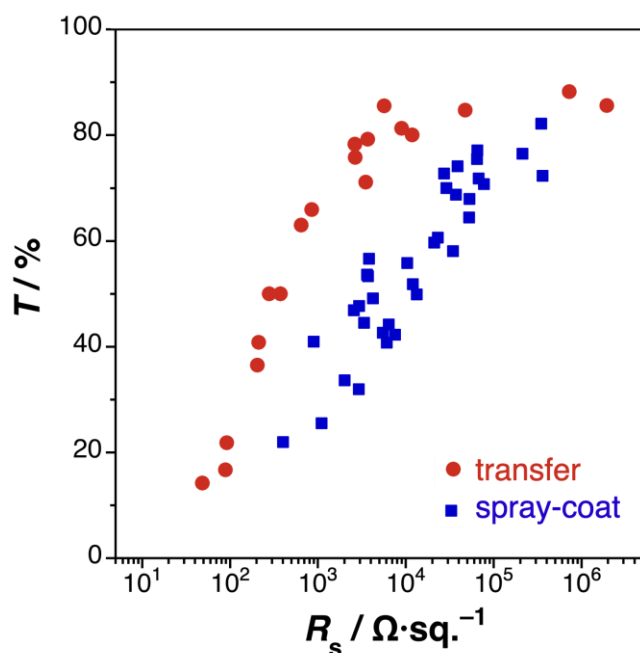


図 2. MXene 薄膜形成方法の違いによる透過率とシート抵抗の関係

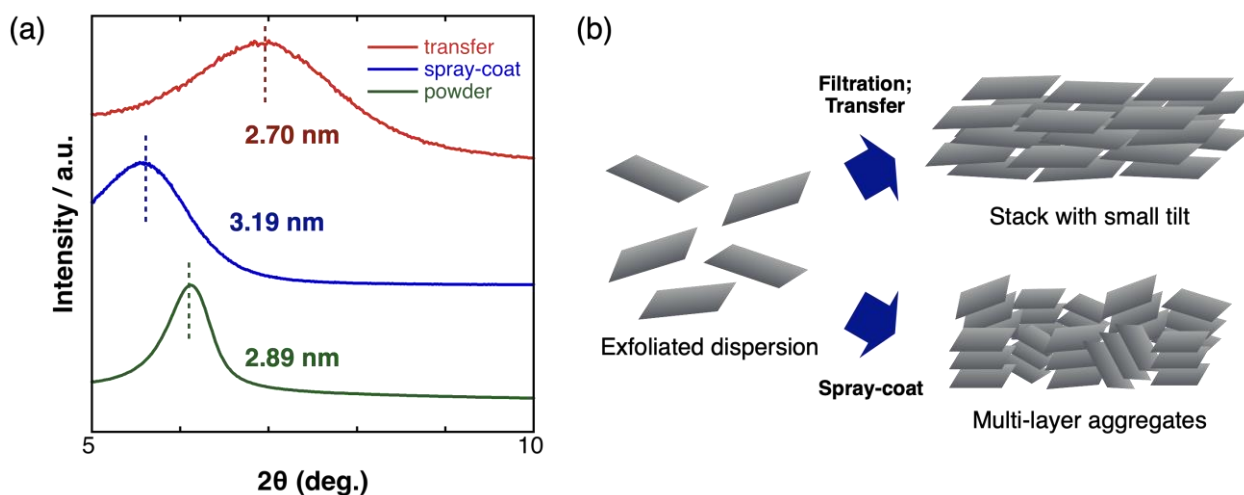


図 3. (a) XRD による MXene 薄膜層間距離 (b) MXene 薄膜形成方法の違いによる透過率とシート抵抗の関係

## 今後の方針

以上の内容により MXene の単層剥離技術と薄膜形成手法の開発はようやく一段落したと考えている。開発した MXene 薄膜の単層剥離技術と薄膜形成技術はバッテリーや放熱材料など様々な分野への応用を期待できるため引き続き研究開発を継続する。MXene に関する成果は随時学会発表や国際学術誌にまとめる。なお、今回本助成金の一部を利用して放熱応用のための熱計測技術開発も進めることができ、技術的機密性から熱計測の方の学会発表が先行している状況ではあるが、熱マネジメント技術の重要性を踏まえて、引き続き装置開発とその成果だしを進める方針である。

## 本助成に関わる成果物

### [ポスター発表]

- [1] 安倉祐樹, 太田泰輔, 廣谷潤, 「周波数領域サーモフレクタンス法による熱物性計測手法の高精度化」, 第 59 回炭素材料夏季セミナー, P27, キャンパスプラザ京都, 2022 年 9 月.
- [2] Yuki Akura, Amit Banerjee, Toshiyuki Tsuchiya, and Jun Hirotsu, “Highly sensitive thermophysical property measurement for anisotropic materials using frequency-domain thermoreflectance with transducer patterning”, The 64th Fullerenes-Nanotubes-Graphene General Symposium, 1P-11, Nagoya Japan, March 2023.