

層状化合物 MXene を用いた環境応答機能 二次元複合イオン化合物の創製

東北大学 多元物質科学研究所 殷 澍

Creation of 2-Dimensional Mix-Ionic Compound with Environmental Response Function
Using MXene Layered Compound

Shu YIN*

Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University

* E-mail: yin.shu.b5@tohoku.ac.jp

トルエンやアセトン等の揮発性有機化合物 (VOC) の迅速的検出は急務である。CuO や SnO₂ 等の半導体型センサー材料は、VOC に対する幅広い応答性を示すが、作動温度が高く、応答値が小さく、応答 / 回復速度が遅く、耐久性が低いという欠点がある。本研究は、静電自己組織化による層状化合物 Ti₃C₂T_x (MXene) コンポジットを創製し、二次元複合イオン化合物を用いた環境応答機能開拓について検討した。水熱プロセスによって、約 7nm の酸化物ナノ粒子を層状化合物 Ti₃C₂T_x の表面や層間に均一に分散したハイブリッドヘテロ構造の形成に成功し、CuO /Ti₃C₂T_x はより優れたトルエンガス選択性・応答速度とセンシング性能を示した。また、SnO-SnO₂ (p-n 接合) も MXene とのナノコンポジットを同様にワンステップ水熱法で合成することに成功した。水熱条件下では、p 型 SnO の一部が酸化されて n 型 SnO₂ になり、p-n 接合が形成された。サンドイッチ構造 SnO-SnO₂/Ti₃C₂T_x センサーは、作動温度が大幅に低下し、室温における優れたアセトンガスセンシング機能を示した。層状化合物 MXene を用いた二次元複合イオン化合物は優れた環境応答性能を示し、VOC ガス検知用新規材料として期待される。

Rapid detection of volatile organic compounds (VOCs) such as toluene and acetone is urgently needed. Semiconductor-type sensor materials such as CuO and SnO₂ have the advantage of exhibiting a wide range of responsiveness to VOCs, but have high working temperature, limited response values, slow response / recovery speeds, and low durability. In the present research, layered compound Ti₃C₂T_x (MXene) based composites were synthesized by an electrostatic self-assembly method, and the environmental response function of the two-dimensional mix ionic compound was investigated. By hydrothermal process, we succeeded in forming a hybrid heterostructure in which oxide nanoparticles of about 7 nm are uniformly dispersed on the surface and layers of the layered compound MXene. The CuO/Ti₃C₂T_x showed better toluene gas selectivity / response speed and gas sensing performance. In addition, the nanocomposite combining SnO-SnO₂ (p-n junction) and MXene was also successfully synthesized by a one-step hydrothermal method. Under hydrothermal treatment, a part of p-type SnO was oxidized to n-type SnO₂, and a p-n junction was formed. The sandwich-structured SnO-SnO₂/Ti₃C₂T_x sensor showed an excellent

acetone gas sensing performance at room temperature with a significantly reduced operating temperature. The two-dimensional composite ionic compound using the layered compound MXene shows excellent environmental response performance and is expected as a novel material for VOC gas detection.

1. はじめに

グラフェン等の2次元シート状化合物は、その高い配向性・高いキャリア移動度・三次元バルク積層構造からのバンド構造変化に由来する驚異的な電子物性・機械的物性・化学的性質を示し、様々な機能材料やデバイスへの応用が行われており、大変注目されている。一方、層状金属炭化物 $Ti_3C_2T_x$ (MXene、メクセン) は、グラフェンと類似の構造を有する新規な遷移金属炭素 / 窒化物二次元結晶であり、化学式は $M_{n+1}X_nT_x$ ($n=1,2,3$; M: 遷移金属; X=C/N; T: 表面に担持された -OH、-O、-F 等の官能基) である^[1]。MXene は、層状セラミック材料 MAX 相 (Ti_2AlC 等) をフッ化水素酸で金属相の A 層 (Al) を取り除くことによって合成でき、更に剥離することによって、高い導電性と柔軟性を備え、ウェアラブルデバイスやスーパーキャパシター等の用途において応用可能であり、優れた機械的、電子的、磁気的特性を示すことが知られている^[1]。

本研究は層状金属炭化物 MXene を前駆体として用い、酸化物ナノ粒子による表面修飾を行い、静電自己組織化による層状化合物 MXene コンポジットを創製し、二次元複合イオン化合物用いた環境応答機能開拓を検証した。水熱プロセスを用い、約 7nm の酸化物ナノ粒子を層状化合物 MXene の表面や層間に均一に分散したハイブリッドヘテロ構造を形成させ、トルエンやアセトンなどの VOC ガスに対するセンシング機能を検証した。作動温度・ガス選択性・応答速度等を検証し、層状化合物 MXene を用いた環境応答機能二次元複合イオン化合物の創製と VOC ガス検知用新規材料としての応用を目指した。

2. 実験方法

層状セラミック材料 MAX 相 Ti_3AlC_2 粉末は、真空焼結によって調製された。典型的な合成では、Ti (50 μ m)、Al (75 μ m)、及び TiC (75 μ m) 粉末を 1:1.2:2 のモル比で均一に混合し、真空中で 1350 °C、2h 焼結を行うことにより調整したのち、ボールミルで粉碎を行った。調製した Ti_3AlC_2 粉末 5.0 g を HF (80 ml, 40%) 水溶液に加え、室温で 1 日激しく攪拌し、得られた懸濁液を蒸留水と無水エタノールで洗浄し、残留 HF と不純物を洗浄・除去した。回収した沈殿物を 40 °C のオーブンで 24h 乾燥し、 $Ti_3C_2T_x$ (MXene) 粉末を得た。また酸化物ナノ粒子 / MXene コンポジットは以下の通りで調整された: CuO ナノ粒子の場合、0.6mmol の酢酸銅を 60 mL の無水エタノールに溶解し、100mL テフロン内張オートクレーブ内入れ、150 °C、12 h ソルボサーマル処理により CuO ナノ粒子を合成した。酸化物ナノ粒子と $Ti_3C_2T_x$ をエタノール溶液に分散させ、超音波処理を行い、酸化物ナノ粒子 / $Ti_3C_2T_x$ ハイブリッドヘテロ構造を形成させた。SnO-SnO₂/ $Ti_3C_2T_x$ の場合、100 mg の $Ti_3C_2T_x$ を 100mL の脱イオン水と混合し、2 h 超音波処理し、さらに 0.45g の SnCl₂・2H₂O と 0.36g の尿素及び 30 μ L の塩酸を加え、120 °C で 8 h 水熱処理を行い、SnO-SnO₂/ $Ti_3C_2T_x$ ナノコンポジットを得た。

得られた粉体を XRD, SEM, TEM, EDX, XPS 等により評価した。また、合成された酸化物ナノ粒子 (MO)、 $Ti_3C_2T_x$ (MXene)、MO/MXene をエタノールに分散し、櫛状電極に

均一に塗布し、ガスセンサーデバイスを構築及び電気抵抗測定によりセンシング機能評価を行った。ガス応答機能は、空気中の抵抗(R_a)と対象ガス中の抵抗(R_g)の比率で評価した。p型半導体のセンサー応答は R_a/R_g 、n型半導体のセンサー応答は R_g/R_a として評価した。センサーの応答時間(t_{res})は、被検ガス中での安定抵抗値までの変化を100%とした時、その90%の変化量に到達するまでの時間と定義される。回復時間(t_{rec})は、センサーが初期抵抗の90%を回復するために必要な時間である。

3. 結果と考察

3.1 CuO/Ti₃C₂T_xの合成とトルエンガスセンシング機能

Fig.1には、層状セラミック材料MAX相Ti₃AlC₂のXRD, SEMイメージを示す。真空中で1350℃、2h焼結で合成した粉末は単一のTi₃AlC₂相となり、HF溶液によるエッチング後はMXene相が生成され、層間が埋まっているが層状構造に由来する形態を確認できる。Fig.2には、CuOナノ粒子、MXene相及びそのコンポジットのXRDパターンを示す。Fig.2-(b)は典型的なTi₃C₂T_x(MXene)のXRDパターンに示し、9.2°、18.5°、及び28.1°で出現したピークは、MAX相Ti₃C₂T_xのXRDパターンのピークとは異なり(Fig.1(a))、

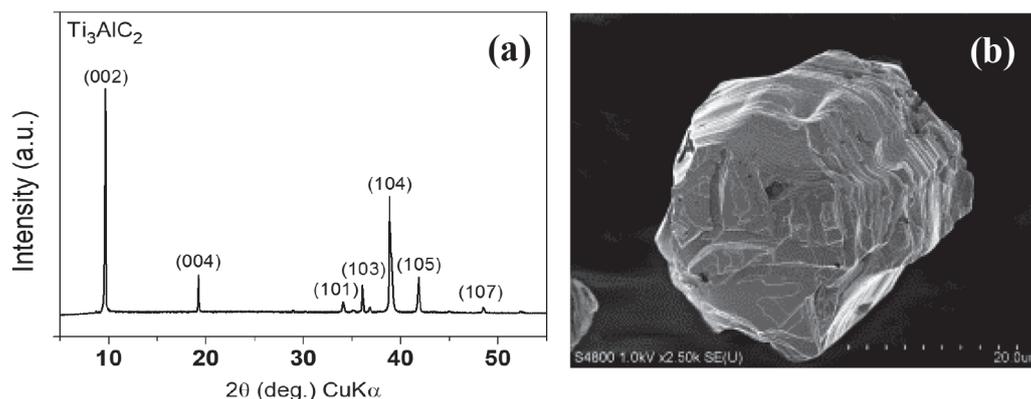


Fig. 1. (a) XRD patterns and (b) SEM images of MAX phase-Ti₃AlC₂;

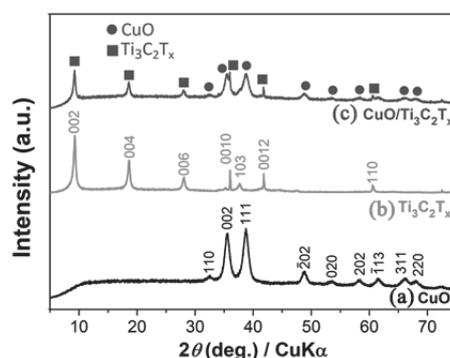


Fig. 2. XRD patterns of (a) CuO nanoparticles, (b) Ti₃C₂T_x after etching by HF, and (c) CuO/Ti₃C₂T_x

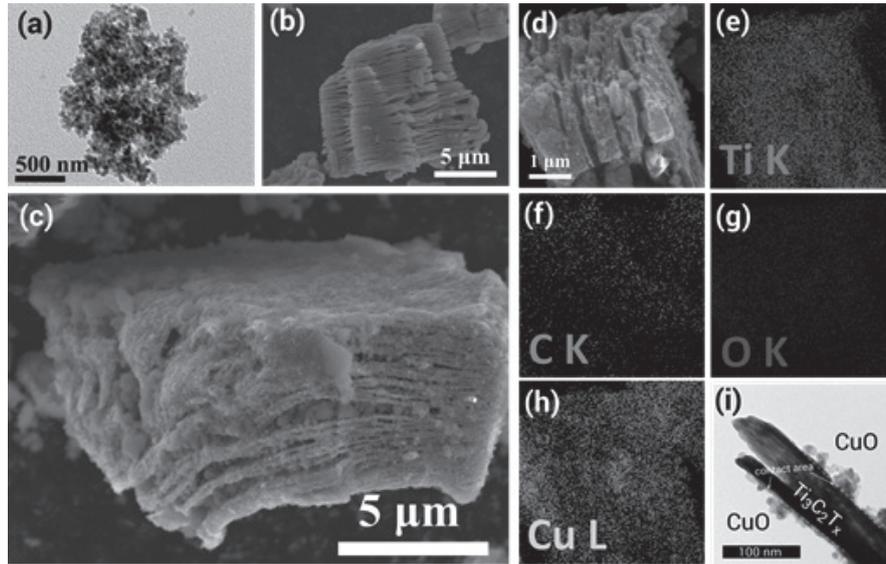


Fig. 3. TEM images of (a) CuO nanoparticles; SEM images of (b) $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene and (c) $\text{CuO}/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$; (d) SEM images of $\text{CuO}/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ and (e-h) its corresponding elemental mapping. (i) TEM image of $\text{CuO}/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$

二次元構造を示し、 Ti_3AlC_2 のAl層が完全に除去されたことを示唆した。Fig.3は合成されたナノ粒子、 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 及びそのコンポジットのSEMやTEMイメージ、EDX元素マッピングデータを示す。ソルボサーマル反応で合成したCuOは、平均サイズが7nmであり、剥離した $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ の層間は約10~50nmであり、CuOナノ粒子はMXeneの表面及び層間の両方に均一に分布していることが確認できる。また、 $\text{CuO}/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ コンポジットには、Ti, C, O, Cuなどの元素が均等に分布し、均一な組成で形成されていることを示唆した。TEMイメージもSEM同様に、層間にナノ粒子の存在を確認できる^[2]。

得られた $\text{CuO}/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 粉体サンプルをエタノールに分散し、櫛状電極上に均一に塗布し、電気抵抗の評価によりガスセンシング機能評価を行った。コンポジット中に含まれる $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ の量を変化させ、Fig.4(a)に示すように、還元性トルエンガスを流す時、 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ の担持量に関係なく抵抗が増加し、p型半導体の挙動を示した。添加された $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ の量が多いほど、トルエン検知応答が増加し、30wt%添加では、最大抵抗と応答値を示した。尚、 $\text{CuO}/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ -40 (40wt%添加)のみが明らかな応答を示されてなく、これは $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ の過剰な添加によりセンサー抵抗が低下したためと思われる。また、Fig.4-(c)に示すように、 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 単独では、トルエンガスに対して、殆ど応答を示さなかったことに対し、CuOナノ粒子のトルエン検知応答は300°Cでピークを示し、温度が100°Cから300°Cに上昇すると応答値が1.12から4.8に増加し、温度が350°C達すると、応答値が2.3に減少した。一方、CuOナノ粒子は $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 相とのコンポジット形成により、そのトルエンガス検知応答は大幅に増加した。 $\text{CuO}/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ の最適な動作温度を示せなかったが、250°Cでの検知応答値は11.4に達し、CuOの300°Cでの応答(4.8)を上回り、 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ の添加によりトルエン検知応答が大幅に改善されたことを示した。尚、Fig.4-(d,e)から分かるように、50ppmのトルエンを導入される際に、 $\text{CuO}/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ の応答時間は270秒と良好で、

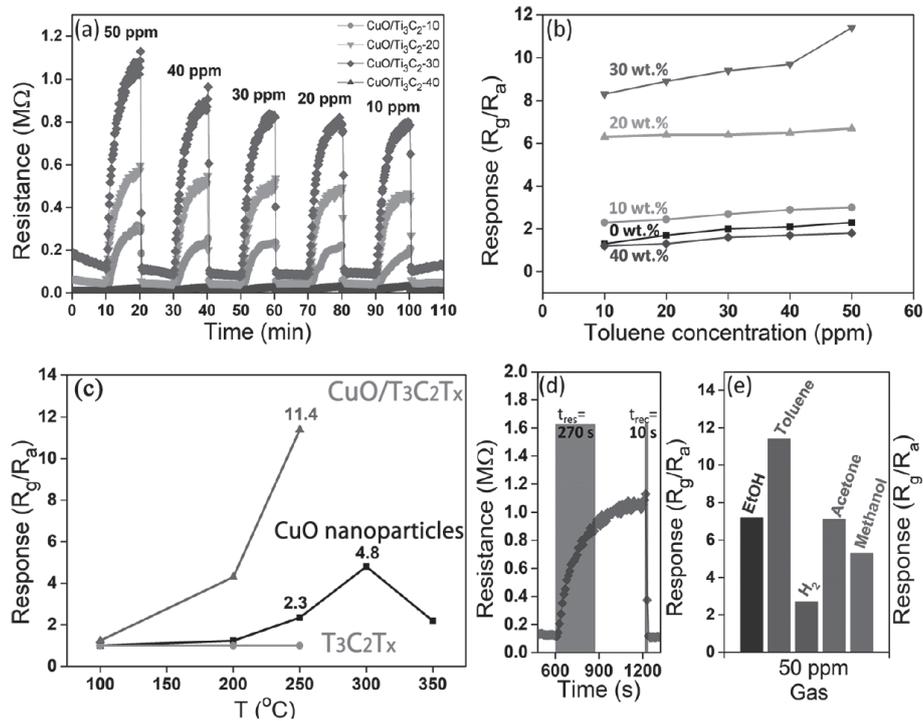


Fig. 4. (a) Transient response/recovery curves with various toluene concentrations and (b) response values of CuO/Ti₃C₂T_x with different Ti₃C₂T_x amount; (c) Gas sensing response of CuO, Ti₃C₂T_x and CuO/Ti₃C₂T_x tested at different working temperatures, (d) response/recovery times, and (e) selectivity of CuO/Ti₃C₂T_x-30 wt.% to 50 ppm of tested gas.

回復時間は僅か 10 秒である。また、トルエンと同じ濃度のエタノール (C₂H₅OH)、アセトン (C₃H₆O)、メタノール (CH₃OH)、水素 (H₂) ガスなどにも優れた応答を示し、トルエンガスに対し、最も高い応答性と選択性を有することを示唆した [2]。

CuO/Ti₃C₂T_x の優れたガス検知特性を精査するため、CuO/Ti₃C₂T_x と同様の組成を有する (30 wt.% 2D 化合物) の CuO/MoS₂ や CuO/rGO など、他の二次元化合物とのコンポジットとの機能比較を行った。Fig.5 にはそれぞれのサンプルの応答 / 回復特性を示す。Fig.5-(b) に示すように、CuO/MoS₂ の抵抗が僅かに低下し、ほぼ同様の応答・回復挙動

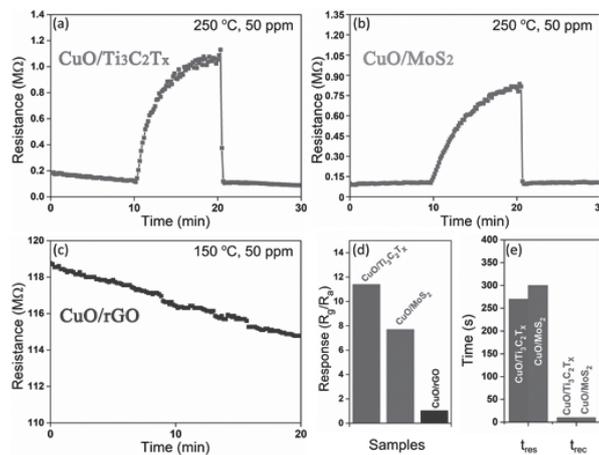


Fig. 5. Transient response/recovery curves of (a) CuO/Ti₃C₂T_x, (b) CuO/MoS₂, (c) CuO/rGO, (d) Corresponding response value and (e) response/recovery time of CuO/Ti₃C₂T_x and CuO/MoS₂.

を示したことに對し、CuO / rGO は、不安定なベース抵抗に加えて、50ppm のトルエンに對してまったく応答を示さなかった。Fig.5-(d,e)に示したように、CuO/Ti₃C₂T_xがCuO /MoS₂及びCuO /rGO より、優れたトルエン応答値を有することが分かった。また、CuO/Ti₃C₂T_xはCuO /MoS₂とほぼ同様な応答・回復速度を有することが示され、MXene層状化合物の利用によるセンシング機能向上の有効性を伺える^[2]。

3.2 SnO-SnO₂/Ti₃C₂T_xの合成とアセトンガス室温センシング機能

様々な金属酸化物半導体の中、酸化スズは、優れたガス感度・応答速度及び高い安定性を有し、最も重要なセンシング材料の一つである。層状化合物MXeneを用いた二次元複合イオン化合物のさらなる環境応答機能を向上させるため、CuO ナノ粒子の代わりに、SnO-SnO₂ ナノ粒子を担持させ、SnO-SnO₂/Ti₃C₂T_x ナノコンポジットを調製し、材料のガスセンシング機能を評価した。一般的に、酸化スズのガスセンシング機能を向上するため、ナノ粒子の形態制御が有効とされ、例えば、0次元ナノ粒子、1次元SnO₂ナノロッド・ナノファイバー、2次元SnO₂ナノシート、3次元中空多孔質構造の形成が良く利用されており、異元素ドーピングや金属担持及び二次元化合物との複合化も有効とされる。さらに、SnO-SnO₂ ナノコンポジットの形成によりNO₂ガスセンサー機能の向上も報告されている^[3]。高価な貴金属の利用や有毒ガスでの動作不安定性などの問題を避けるため、p-nヘテロ接合の形成により電荷移動速度を向上させ、高抵抗、高動作温度、及び長い応答時間などの課題が克服され、ガス感度と検出速度が効果的に向上することが可能である^[4]。本研究では、ワンステップ水熱反応条件下では、p型SnOの一部が酸化されてn型SnO₂になり、p-n接合が形成された。SnO-SnO₂からなるp-n接合の形成及びTi₃C₂T_xとのナノコンポジットの合成ができ、SnO-SnO₂がTi₃C₂T_xの表面や層間に均一に分布し、より優れたガス応答の低温化、ガス応答機能の高度化を実現できた。

Fig.6には10~100ppmのエタノール、メタノール、トルエン、及びアセトンガス中におけるTi₃C₂T_x、SnO-SnO₂ナノ粒子及びSnO-SnO₂/Ti₃C₂T_xコンポジットの室温ガスセンシング機能を示す。ガス濃度が増加すると、Ti₃C₂T_x、SnO-SnO₂ナノ粒子からなるセ

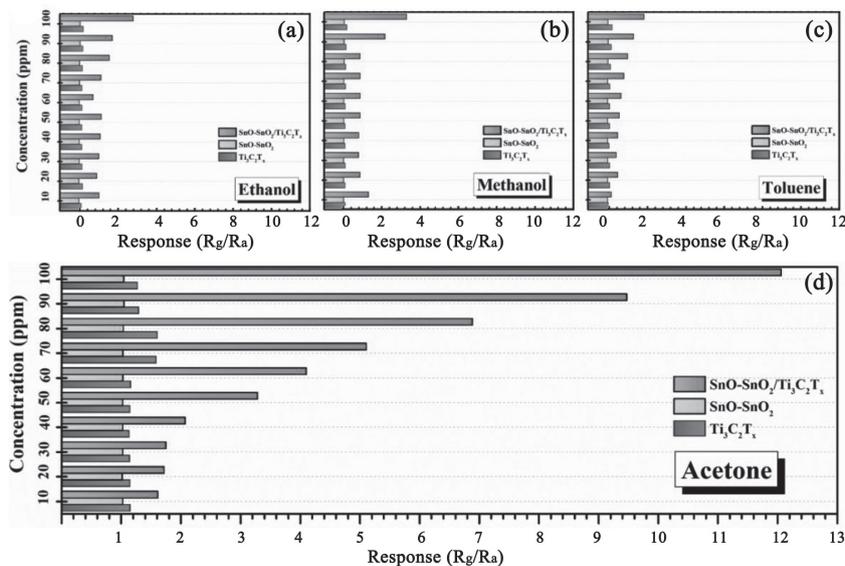


Fig. 6. The average room temperature gas response of Ti₃C₂T_x, SnO-SnO₂ nanoparticles and SnO-SnO₂/Ti₃C₂T_x sensors at 10-100 ppm of (a) ethanol, (b) methanol, (c) toluene and (d) acetone gas.

ンサーの応答性は殆ど増加しなかったことに対し、SnO-SnO₂/Ti₃C₂T_xの場合、エタノール、メタノール、トルエン、アセトンなどの4つの異なるVOCガスに対し、ガス濃度の増加に伴って顕著な応答変化が現れ、ガス濃度が高くなると、応答性が急速に高まり、アセトンガスに対して最も優れた選択性を示した。同時にSnO-SnO₂/Ti₃C₂T_xは優れたガス応答安定性・ガス応答速度を有することが分かった。サンドイッチ構造SnO-SnO₂/Ti₃C₂T_xコンポジットは、室温における優れたアセトンガス検知特性を示し、SnO-SnO₂とTi₃C₂T_x単体よりガス応答値はそれぞれ約11倍と3倍程度に向上した。さらに、アセトンガスセンシングにおける優れた再現性と早い回復時間も実現した^[5]。

4. 結論

本研究は層状化合物MXeneを前駆体として利用し、酸化物ナノ粒子とのコンポジットを形成させ、組成と電子構造制御を通して、二次元層状複合イオン化合物の優れたガスセンシング機能の発現と機能性向上について検証した。MXeneベース材料のユニークなマイクロ・ナノ構造及び優れた電気導電性を活かして、MXeneとその派生物は、高い比表面積と特異的な微細構造を維持しながら、組成やバンドギャップ制御による環境応答機能の実現及び高度化を実現でき、従来の半導体酸化物を凌駕する新規機能性材料として期待される。MXeneとそのナノコンポジットは、室温で作動できる新規呼気バイオマーカー、フレキシブルセンサーデバイス^[6]及び窒素と水分子を利用した環境に優しいNH₃の合成等^[7]、多くの分野での応用が期待され、材料のさらなる機能性発現と機能性の高度化が期待される。

5. 謝辞

本研究は、2019年度(第41回)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致します。

6. 参考文献：

- 1) H. An, T. Habib, S. Shan, H. Gao, M. Radovic, M.J. Green, and J.L. Lutkenhau, Surface-agnostic highly stretchable and bendable conductive MXene multilayers, *Sci. Adv.*, **4**, eaaq0118, 2018.
- 2) A.Hermawan, B.Zhao, A.Taufik, Y.Asakura, T.Hasegawa, J.Zhu, P.Shi, and S.Yin, CuO nanoparticles/Ti₃C₂T_x MXene hybrid Nanocomposites for Detection of Toluene Gas, *ACS, Appl. Nano Mater.*, **3**, 5, 4755–4766, 2020.
- 3) H. Yu, T. Yang, Z. Wang, Z. Li, Q. Zhao, M. Zhang, p-n heterostructural sensor with SnO-SnO₂ for fast NO₂ sensing response properties at room temperature, *Sens. Actuators B: Chem.*, **258**, 517-526, 2018
- 4) F. Shao, M.W. Hoffmann, J.D. Prades, R. Zamani, J. Arbiol, J.R. Morante, E.Varechkina, M. Rumyantseva, A. Gaskov, I. Giebelhaus, Heterostructured p-CuO (nanoparticle)/n-SnO₂ (nanowire) devices for selective H₂S detection, *Sens. Actuators B: Chem.*, **181**, 130–135, 2013.
- 5) Z.Wang, F. Wang, A. Hermawan, Y. Asakura, T. Hasegawa, H. Kumagai, H. Kato, M. Kakihana, J. Zhu and S. Yin, SnO-SnO₂ Modified Two-Dimensional MXene Ti₃C₂T_x for

Acetone Gas Sensor Working at Room Temperature, *J. Mater. Sci. Technol.*, **73**, 128-138, 2021.

- 6) T.Amrillah, A. Hermawan, V. N. Alviani, Z. W. Seh, S. Yin, MXenes and their derivatives as nitrogen reduction reaction catalysts: Recent progress and perspectives, *Mater. Today Energy*, **22**, 100864 (22 pages), 2021.
- 7) A. Hermawan, T. Amrillah, A. Riapanitra, W.-J. Ong and S. Yin, Prospects and challenges of MXenes as emerging sensing materials for flexible and wearable breath-based biomarker diagnosis, *Adv. Healthcare Mater.* **10**, 2100970, 2021.