

跨領域永續研究整合型計畫:

臺灣國立大學系統年輕學者創新性合作計畫執行報告格式

申請單位	國立高雄大學電機工程學系
總計畫主持人	馮瑞陽
總計畫名稱 (中文)	開發下世代新穎二維奈米材料之綠色合成製備技術及其應用於環境感知與提升光電元件能源效率之研究
總計畫名稱 (英文)	Development of green technology in synthesis of next-generation novel 2D nanomaterials and the study of its application in environmental sensing and in enhancement of the energy efficiency of photonic components
子計畫主持人	子計畫 1. 馮瑞陽/林宏殷 子計畫 2. 林士弘/廖哲浩 子計畫 3. 高柏青
中文摘要	<p>鑑於高科技半導體材料之合成製備，常伴隨著高耗能與高排放的議題，配合全球 2050 年淨零碳排放政策，未來在公司治理的規範中，製造程序的節能、減排與減廢將日益重要。</p> <p>隨著半導體產業的進步，電子元件的尺寸愈做愈小逼近極限的此刻，石墨稀(Graphene)以及過渡金屬二硫屬化物(TMDs)等二維材料的發展與應用受到矚目。近年來一種新穎的二維材料備受矚目——過渡金屬碳/氮化物(MXenes)，因其多樣的材料組合，具有高導電、可調節能帶及嵌入離子的能力，使其在光電子學、生物醫學、能量儲存領域有著廣泛應用。</p> <p>本計畫旨在透過製備開發下世代新穎二維奈米材料的過程中，導入直接利用 CO₂ 的綠色製造程序，突破以往大多數材料製備時常伴隨的能耗、廢材與廢液的問題；除此之外，更希望此革新技術能帶來更優的材料品質與特性，當其應用於相關元件的開發製作上，可以提供更佳感測能力與能源效率。</p>

<p>英文摘要</p>	<p>In light of the synthesis and preparation of high-tech semiconductor materials, the issues of high energy consumption and emissions have become prevalent. In alignment with the global 2050 net-zero carbon emission policies, energy efficiency, emission reduction, and waste reduction in manufacturing processes are becoming more and more important in future corporate governance regulations.</p> <p>As the semiconductor industry advances and electronic devices approach their size limits, attention is drawn to the development and application of 2D materials such as graphene and transition metal dichalcogenides (TMDs). In recent years, a novel 2D materials, Transition Metal Carbides/Nitrides (MXenes), has garnered significant attention. With diverse material compositions, high conductivity, tunable bandgaps, and ion intercalation capabilities, MXenes find extensive applications in optoelectronics, biomedicine, and energy storage.</p> <p>This project aims to introduce a green manufacturing process that directly utilizes CO₂ in the preparation and development of next-generation novel 2D nanomaterials. The goal is to overcome the challenges of energy consumption and waste, commonly associated with traditional preparation. Furthermore, the innovative technology is anticipated to bring about superior material quality and properties. When applied in the development and production of related components, it is expected to provide enhanced sensing capabilities and energy efficiency.</p>
<p>執行方法及步驟</p>	<p>子計畫 (一)</p> <p>至今已有超過百種以上的 MXene 材料被報導，其中 Ti₃C₂ 是最早也是研究最廣的材料。在 2011 年，Y. Gogotsi 等人首度使用 Ti₃AlC₂，利用高濃度氫氟酸(HF)水溶液，成功合成出手風琴狀的 Ti₃C₂T_x。但此程序需要配合大量的氫氟酸和長時間的浸泡與攪拌，爾後還要進行長時間的清洗及烘乾程序，導致 MXene 的製備耗能且效率極低。</p>

本研究利用傳統高濃度氫氟酸(HF)水溶液製備 $Ti_3C_2 - MXene$ 做為比較對照之程序與方法如下說明：

在裝有 33 毫升氫氟酸(49.5wt%)的聚四氟乙烯(PTFE)容器中，慢慢倒入 200 毫克的前驅物(Ti_3AlC_2)粉末，並將其加熱至 $60^\circ C$ 並維持 24 小時。接著利用 3500rpm 的離心機搭配乙醇中和殘餘的氫氟酸溶液，在透過真空輔助過濾得到 $Ti_3C_2T_x$ 粉末，最終置入 $60^\circ C$ 烤箱中乾燥。

本計畫核心技術，乃利用獨立開發建置的「高抗腐水浴溫控超臨界流體蝕刻系統」，將少量的高濃度氫氟酸(HF)水溶液與 $MAX(Ti_3AlC_2)$ 混合後，將其移入 CO_2 中，將 CO_2 操作於超臨界狀態，利用超臨界 CO_2 具高擴散及高效率攜帶溶質的能力，來突破傳統利用高濃度氫氟酸(HF)來製備 MXene 材料的種種限制。

關於導入超臨界流體技術來製備 MXene 之相關程序及特性檢測，簡述如下：

- a. 在超臨界蝕刻反應開始前，在一經特別設計的 PTFE 容器中，放入一磁石並倒入 2 毫升氫氟酸(49.5wt%)，並慢慢加入前驅物(Ti_3AlC_2)粉末，接著在 PTFE 容器頂部蓋上 PTFE 材質的過濾膜，隨後將密封好的 PTFE 容器移入高抗腐水浴溫控超臨界流體蝕刻系統。
- b. 使用二氧化碳鋼瓶在室溫下，使槽體在 5 分鐘內增壓至 800psi，緊接著在水浴中加熱至 60 攝氏度，再透過針筒式高壓幫浦將槽體升壓至 3000psi，當槽體內部溫度及壓力達到 $60^\circ C$ 、3000psi 後，開啟磁控攪拌器，並維持在該狀態下 2~6 小時。蝕刻時間結束後，對槽體進行持續約 1 小時的洩壓及降溫，接著利用大量的乙醇搭配真空輔助過濾洗滌蝕刻好的粉末，直到粉末的 PH 值回復至中性，最終將收集到的粉末置入 $60^\circ C$ 烤箱中乾燥。
- c. 為了得到單層或少層的 MXene 材料，本研究進一步將前述製備好的 $Ti_3C_2T_x$ 浸泡於 DMSO 中，並進行超音波震盪 1 小時。
- d. 爾後，分別透過 SEM、EDS、XRD、拉曼光譜、XPS、粒徑分析等量測方法，對 $Ti_3C_2T_x$ 之樣貌、晶向、成分、鍵結組成、粒徑大小等材料特性進行研究。

	<p>如上所述，本計畫中後期，開始遞交利用超臨界流體技術製備之 MXene ($Ti_3C_2T_x$) 材料給予「子計畫(二)」及「子計畫(三)」之研究團隊，將其應用於濕度感測器及 OLED 元件的製作與分析。</p>
<p>成果與績效</p>	<p>子計畫 (一)</p> <p>根據 SEM 結果，我們可以觀察到，經過 HF 蝕刻後，原本塊狀的前驅物(Ti_3AlC_2)，變成了手風琴狀的結構。重要的是，輔以超臨界流體技術，其手風琴狀的分層結構更為清晰顯著，且根據其 EDS 分析結果，蝕刻時間為 4 小時時，Ti/Al 的元素比值最高，為本研究最佳條件。</p> <p>研究上可藉由 Raman 光譜及 XRD 分析來確認 $Ti_3C_2T_x$ 的品質。根據 Raman 光譜，相較於濕式蝕刻，超臨界蝕刻有著最少的銳鈦礦含量，證實了超臨界流體可以提供強效的蝕刻能力；另一方面，在 XRD 圖譜中，前驅物在 2θ 角接近 38 度處，有著代表 Al 的晶向，經過蝕刻後，可以發現此晶向已消失，此外在 9 度左右的位置，存在 MXene 的特徵峰，可以注意到經過超臨界蝕刻的特徵峰明顯較濕式蝕刻尖銳，這代表超臨界蝕刻可以提供更好的材料品質。</p> <p>透過 XPS 可以得到材料的鍵結成分級比例。從 Ti_{2p} 的擬合圖中可以看到，超臨界蝕刻的產物有著更高的 Ti^{3+} 的含量，這可以使材料表面與更多官能基結合，進而帶來更有利的應用；另一方面，從 O_{1s} 的擬合圖中可以看到，超臨界蝕刻的產物有著較低的 TiO_2 含量，與 Raman 圖中較少的銳鈦礦含量呼應，代表超臨界蝕刻可以帶來更乾淨的表面，減少氧化物的汙染。</p> <p>子計畫 (二)</p> <p>在表面聲波元件(SAW)的製作中，首先以旋轉塗佈的方式製備 $Ti_3C_2T_x$ 薄膜，並於真空中進行熱退火處理，之後使其自組成緻密的薄膜層。利用 AFM、SEM 觀察薄膜表面粗糙度及樣貌，以霍爾效應量測其電性，包括電阻率及載子濃度和移動率，以 UV/VIS 量測薄膜穿透率及光學間隙。</p> <p>將 $Ti_3C_2T_x$ 導入的表面聲波(SAW)濕度感測元件開發製作上，其靈敏度增加了 7.2 倍，與未摻入 MXene 的元件</p>

相比，MXene 可以為感測器延長反應時間達到 190 秒之多，代表 MXene 可以提升 AlN SAW 濕度感測的效能。

子計畫 (三)

在有機發光二極體(OLED)的製作中，使用高真空熱蒸鍍技術，將 $Ti_3C_2T_x$ 薄膜作為底層透明電極使用，分別製備 OLED 以及 OSC 等光電元件。接著對元件進行電壓-電流量測，並配合光譜儀，得到 OLED 的起始電壓、最大輝度、發光效率、電激發光光譜、元件半衰期等特性參數。

將 $Ti_3C_2T_x$ 導入的 OLED 元件的開發製作上，具 MoO_3 電洞注入層元件特性優於無電洞注入層元件；具 MXene 電洞注入層元件特性儘管表現不佳，但在適當濃度下製備 MXene 薄膜，仍可獲得良好之光電特性表現，其中包含：6.2 V 可點亮元件(1 cd/m^2 輝度表現)、電流效率可達 0.61 cd/A、電激發光峰值位置為綠光放射。

相關成果

論文：1

國際研討會發表：3

國內研討會發表：2

專利申請：1

相關計畫：1

1. I-Chi Lee, Yi-Chen Ethan Li, James L. Thomas, M.-H. Lee and Hung-Yin Lin (林宏殷), “**Recent Advances Using MXenes in Biomedical Applications,**” *Mater. Horiz.*, 2024, DOI: 10.1039/D3MH01588B.
2. Zhong-Hong Yen, Chien-Sheng Huang, Shih-Hung Lin (林士弘), David Jui-Yang Feng (馮瑞陽), Hung-Yin Lin (林宏殷), Po-Ching Kao (高柏青), and Che-Hao Liao*(廖哲浩), “**AlN SAW Humidity Sensing Enhancement with MXenes**”, 2024 *IEEE 19th International Conference on Nano/Micro Engineered and Molecular Systems (IEEE-NEMS 2024)*, Kyoto, Japan, May 2 - 5, 2024.
3. Chun-Hung Wang, David J.Y. Feng* (馮瑞陽), Xi-Jun Fang, Hung-Yin Lin (林宏殷), and Mei-Hwa Lee, “**Synthesis of 2D Ti_3C_2 -MXenes in supercritical CO_2 ,**” *International Symposium on Supercritical Fluid*

	<p><i>Technologies 2023 (ISSFT 2023)</i>, South Korea, Oct. 16 – 20, 2023.</p> <p>4. Chun-Hung Wang, David J.Y. Feng* (馮瑞陽), Xi-Jun Fang, Hung-Yin Lin (林宏殷), and Mei-Hwa Lee, “Demonstration of synthesis of MXenes (Ti₃C₂) by using HF-etchant mixed in supercritical CO₂,” <i>2023 Fall Meeting, European Materials Research Society (E-MRS)</i>, Warsaw, Poland, Sep. 18 – 21, 2023.</p> <p>5. Xi-Jun Fang, Chun-Hung Wang, David Jui-Yang Feng* (馮瑞陽) and Hung-Yin Lin (林宏殷), “Study of Synthesis of MXenes (Ti₃C₂T_x) from MAX (Ti₃SiC₂) by using HF-etchant in Supercritical CO₂,” <i>International Electron Devices & Materials Symposium (IEDMS 2023)</i>, Kaohsiung, Taiwan, Oct. 19 – 20, 2023.</p> <p>6. 王俊閔、方璽竣、馮瑞陽*、林宏殷、連培榮、邱永和，展演以超臨界 CO₂ 技術合成製備 Ti₃C₂ 二維過渡金屬碳化物 (MXenes)之程序及其材料特性之研究，2023 年第 22 屆超臨界流體技術研討會，10/27，臺中，臺灣。(論文優良獎)</p> <p>7. 馮瑞陽、林宏殷、李枚樺、王俊閔、方璽竣。利用超臨界流體合成製備二維無機化合物構造及其方法。中華民國發明專利(案號：112146935)</p> <p>8. 馮瑞陽「二維金屬碳化物結合奈米光學之特性分析與應用探討」國科會 112 年度補助科學與技術人員國外短期研究計畫 @ Leibniz Institute of Photonic Technology (Leibniz-IPHT)，耶拿 (Jena)，德國。(112/6/21 ~ 112/9/23)</p>
<p>對永續議題之貢獻</p>	<p>傳統 MXene 製備方法通常要使用大量氫氟酸水溶液，進而產生大量廢液，不僅對環境也對實驗者的健康構成潛在危險，相較之下，本研究在水浴中，利用超臨界二氧化碳攜帶極少量氫氟酸，便達到蝕刻的效果，且超臨界二氧化碳有著無毒、無害等特點，因此能夠減少對環境的負擔。本技術還可以進一步輔以超臨界二氧化碳循環回收技術，成為綠色製程的典範。</p> <p>以超臨界二氧化碳製備 MXene 材料的新穎方法，不僅確保了 MXene 材料的優越性能，更在製備過程中考慮</p>

	<p>了環境、能源和資源的可持續性。本研究為 MXene 材料的製備方法與程序，提供了節能環保的途徑</p>
<p>結論與建議</p>	<p><u>總結</u></p> <ul style="list-style-type: none"> ✓ 子計畫(一)，已成功開發利用超臨界流體(CO₂)技術製備二維過渡金屬碳化物奈米材料 MXene 所需之相關系統與技術細節，展演此綠色程序可為高效率製備高品質 MXene 材料提供一新的路徑。 ✓ 子計畫(二)，將 MXene 材料導入 AlN 表面聲波元件 (SAW)的製作，證實透過相關製程參數的調整，可以提高 SAW 濕度感測器的靈敏度。 ✓ 子計畫(三)，將 MXene 材料導入有機發光二極體 (OLED)的製作，已經可以點亮 OLED，未來將繼續研究如何將相關製程及參數優化，使 MXene 發揮預期的效果，藉以提升 OLED 的效率。 <p><u>建議</u></p> <p>本計畫皆屬整合型計畫，在預算有限的狀況下，建議採多年期補助，鼓勵長期合作，提高各校教師申請意願。</p>
<p>附件</p>	<p>期末成果報告 PDF 簡報檔</p>

備註：

1. 本報告內容以5至10頁為限。
2. 報告繳交時請提供電子檔各1份至總計畫主持人所屬學校之研發處承辦人及本案承辦學校承辦人。