

2 次元物質 MXene における低温物性の解明

中川裕治, 森川裕介

Abstract – グラフェンの登場を契機に、様々な 2 次元物質が注目を集めるようになってきている。2011 年に発見された MXene は各層が官能基によって修飾された特徴的な構造を有しており、組成・官能基に応じて超伝導・磁性等の発現が期待されているが、未だに観測されていない。本研究ではインターカレーションによるドーピングを行いながら MXene の電気抵抗を低温まで測定した。相転移は観測されなかったが、インターカレーションに伴い電気抵抗が大きく減少し、MXene の物性発現に向けて効果的な手法である可能性を示した。

1. 著者紹介

中川裕治 – 5 期生(博士課程 1 年)。物理工学専攻 岩佐・中野研究室所属。層状物質の電気化学制御と抵抗測定を専門とする。

森川裕介 – 5 期生(博士課程 1 年)。化学システム工学専攻山田・大久保研究室所属。二次電池電極材料の合成と反応機構解析を専門とする。

2. 背景と目的

グラフェン単離の報告[1]以降、層状の結晶構造を有する 2 次元物質が広く注目されるようになった。MoS₂[2,3,4], NbSe₂[5], WTe₂[6]等の遷移金属ダイカルコゲナイド、六方晶窒化ホウ素 hBN[7], 黒リン S[8], 遷移金属塩化窒化物 ZrNCl および HfNCl[9], セレン化鉄 FeSe[10], 銅酸化物 Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+x}[11]といった多様な 2 次元物質を対象に、超伝導[3-5,9-11]のような低温物性からトランジスタ[2,8]のようなデバイス応用まで幅広い研究がなされている。ごく最近では Cr₂Ge₂Te₆[12], CrI₃[13]という 2 次元磁性体が大きく取り上げられているように、新物質・新物性の開拓は 2 次元物質研究を推進する原動力となっている。

本研究の対象である MXene は 2011 年に初めて合成された 2 次元物質である[14]。層状の遷移金属炭化物(または窒化物、炭化窒化物)であり、組成式 $M_{n+1}X_nT_x$ と表記される。MXene は MAX 相と呼ばれる物質群 $M_{n+1}AX_n$ から A に対応する原子(Al, Si, P, S 等)を選択的にエッチングすることで得られるため、60 種

を超える MAX 相に対応して MXene も豊富な組成が存在すると考えられ、 $n = 1, 2, 3$; $M = \text{Sc, Ti, V, Cr, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta}$; $X = \text{C, N}$ であるものがこれまで報告されている[15]。大きな特徴は官能基 $T = \text{O, OH, Cl, F, ...}$ が各層の両面についていることであり、この組み合わせが MXene の自由度をさらに大きくしている。実際に、組成や官能基に応じて超伝導体、トポロジカル絶縁体、磁性体となることが理論的に予想されている[15]。しかし MXene の測定例は未だに少なく、これらの物性の実験的な観測はなされていない。

一方で MXene はイオン電池の電極としての機能も注目されている。官能基によって層間が押し広げられている MXene はイオンの層間への挿入(インターカレーション)が容易になっており、Li⁺, Na⁺, K⁺, NH₄⁺, Mg²⁺, Al³⁺といった種々のカチオンのインターカレーションが可能で[16]、Li イオン電池だけでなく、Na イオン電池などの次世代型二次電池における活用も目指されている [17]。

インターカレーションはエネルギー貯蔵に用いられるだけでなく、層状物質一般に適用可能なドーピング手法でもあり、物性制御の観点からも重要である。遷移金属ダイカルコゲナイド[18, 19]、黒リン[20]、遷移金属塩化窒化物[9]においてはインターカレーションによる電子ドーピングで超伝導相が出現することが知られている。インターカレーションが MXene に対しても適用可能であることは、組成・官能基・インターカレーションという複数の自由度を組み合わせた物性・機能探

素が可能であるということを示唆している。インターカレートされた MXene の低温測定は $n=2$ の $Ti_3C_2T_x$ において報告されているが[21]、1 価の NH_4^+ 及び中性の NH_3 のインターカレートによって抵抗率が上昇しており、伝導層へのキャリア移動よりも層間が広がる効果の方が大きいものと考えられる。超伝導のような物性を探究するにあたっては、金属原子をインターカレートすることが不可欠であろう。また n が小さく各層が薄いほどインターカレーションによるドーピングに敏感であると考えられるため、 $n=1$ の M_2XT_x における探索が重要である。

以上の背景のもと、本研究ではインターカレーションを行った MXene の低温物性を解明し、MXene における物性研究の先駆けとなることを目指し実験を行った。MXene の組成としては、 $n=1$ の MXene の中で最も一般的な $M = Ti, X = C$ の MXene、すなわち Ti_2CT_x を選択した。官能基の評価は行わなかったが、同条件で合成した先行研究では $T_x = (OH)_{0.3}O_{0.7}F_{0.6}Cl_{0.4}$ であることが報告されている[22]。インターカレントとしてはリチウムを用いた。

著者の 1 人である中川は 2 次元物質に対しインターカレーションを行い、その電気抵抗を低温で測定する技術を有している。一方で森川は二次電池の電極物質の合成経験が豊富であり、MXene を合成することが可能である。したがって中川と森川の融合研究により上記の目的を達成できると考えた。

3. 実験手法

本研究では MXene の合成を森川が、インターカレーション及び電気抵抗測定を中川が担当した。

3.1 MXene の合成

MXene は層状化合物である MAX 相から A 層を選択的にエッチングすることで合成される[14, 22]。

MAX 相 Ti_2AlC は固相法により合成した。 TiC (>99%, 高純度化学)、 Ti (>99%, 高純度化学)、 Al (>99.9%, 高純度化学)を遊星型ボールミルにて混合し、アルゴン雰囲気のもと、1673 K で 1 時間焼成した。得られた Ti_2AlC は、再び遊星型ボールミルにて粉砕

した後、0.9 M の濃度で LiF を溶解させた 6 M HCl 水溶液中に加え、313 K で 20 時間攪拌し、 $Ti_2CT_x \cdot nH_2O$ への転換を行った。その後、473 K で 20 時間真空乾燥し、層間に含まれる水を脱離させ、目的の MXene (Ti_2CT_x) 粉末を得た。

3.2 測定準備

上記の手法で得られた MXene は μm サイズの粉末である。1 つの結晶を単離して測定するために、スコッチテープに粉末を接着させ、それを基板に貼りつけ、剥がした。大部分の結晶はテープに残るが、一部の結晶が基板へと転写され、単離された MXene が得られる。グラフェンの劈開に用いられる手法と同様の行程である[1]。基板には表面が酸化された Si 基板を用いた。

続いて電子線リソグラフィーによって、ホールバー形状の電極を作製する。後述のインターカレーション行程で用いるゲート電極も同時に蒸着する。電極完成後、電子線リソグラフィー用のレジストを再塗布し試料のソースドレイン電極よりも外側の部分とゲート電極を描画・現像する。現像されていない電極やチャンネル表面はレジストにより保護される。金線を配線した後、Li 電解液を滴下し、Quantum Design 社製 Physical Properties Measurement System (PPMS) にセットする。Li 電解質は、 $LiClO_4$ を PEO (分子量 600) に溶かしたものをを用いた。なお試料の膜厚は原子間力顕微鏡 AFM を用いて測定してある。

3.3 インターカレーション

インターカレーションはイオンゲート法と呼ばれる手法を用いて行う[18,19]。ゲート電極と試料を Li 電解液で覆い、ゲート電極に正の電圧を印加していくと Li イオンが試料表面に集まり、やがてインターカレートされていく。インターカレーションによるドーピングに伴い試料の抵抗は減少するためトランジスタ動作とみなせる一方、イオン電池における反応と同様でもある。この動作は室温 300 K, 高真空化で行った。

3.4 電気抵抗測定

インターカレーションによる抵抗変化、および抵抗の温度依存性は4端子低周波交流測定を用いて測定する。インターカレーションの際に印加するゲート電圧 V_G は数 V であるのに対し、ソースドレイン電圧 V_{DS} は 1 mV 程度であるため、 V_G に対する V_{DS} の影響は無視できる。

4. 結果と考察

4.1 MXene の評価

図 1a, b に前駆体 Ti_2AlC および MXene (Ti_2CT_x) の結晶構造と XRD パターンをそれぞれ示す。LiF/HCl エッチングにより、積層構造に起因する 10° 付近の(00l)ピークのブロード化と、低角側へのシフトが生じており、MXene への転換が確認できた。(00l)ピークの角度を基に、Bragg の式を用いて Ti_2AlC および Ti_2CT_x の層間距離を算出したところ、それぞれ 6.8 \AA と 9.2 \AA であった。この層間距離の増加は、MXene 表面への官能基付加によるものである。先行研究の値 8.7 \AA よりも更に大きいため、官能基における Cl の割合がやや大きいものと予想される[22]。また Ti_2CT_x 粉末中にはわずかに未転換の Ti_2AlC が残存しているが、単粒子測定を行うため、残存物による影響は除外できる。

Ti_2CT_x の走査型電子顕微鏡(SEM)像を図 1c に示す。今回得られた Ti_2CT_x の粒径は $5\text{-}20 \text{ \mu m}$ 程度であった。また、前駆体 Ti_2AlC の層状構造を反映した積層型の構造と、Al 層の選択的脱離に伴う層剥離が確認できる。

前述の工程で1つの粒を単離し、電極を作製した(図 2a)。室温での抵抗率は、試料に応じて $3\text{-}50 \text{ m}\Omega\text{cm}$ であった。異なる合成法で得られた(すなわち、官能基が異なる) Ti_2CT_x では $280 \text{ }\Omega\text{/sq}$ という値が報告されている[23]。厚みを 100 nm と仮定すると $2.8 \text{ m}\Omega\text{cm}$ である。また $Ti_3C_2T_x$ は、 $0.2\text{-}40 \text{ m}\Omega\text{cm}$ である[21]。

官能基の違いは層間距離に影響することが知られている[22]。本研究で用いた試料は Cl を官能基

に含んでおり、層間距離が広がっている。また n の値は各層の厚さに相当し、 $n=1$ の Ti_2CT_x は $n=2$ の $Ti_3C_2T_x$ よりも薄い層で構成されている。従って抵抗率が比較的大きいのは妥当な結果であると考えられる。特に $n=2$ の $Ti_3C_2T_x$ との差が大きいが、層が厚い場合には、各層表面に乱雑に位置する官能基の影響を受けづらいことも関係していると理解できる。

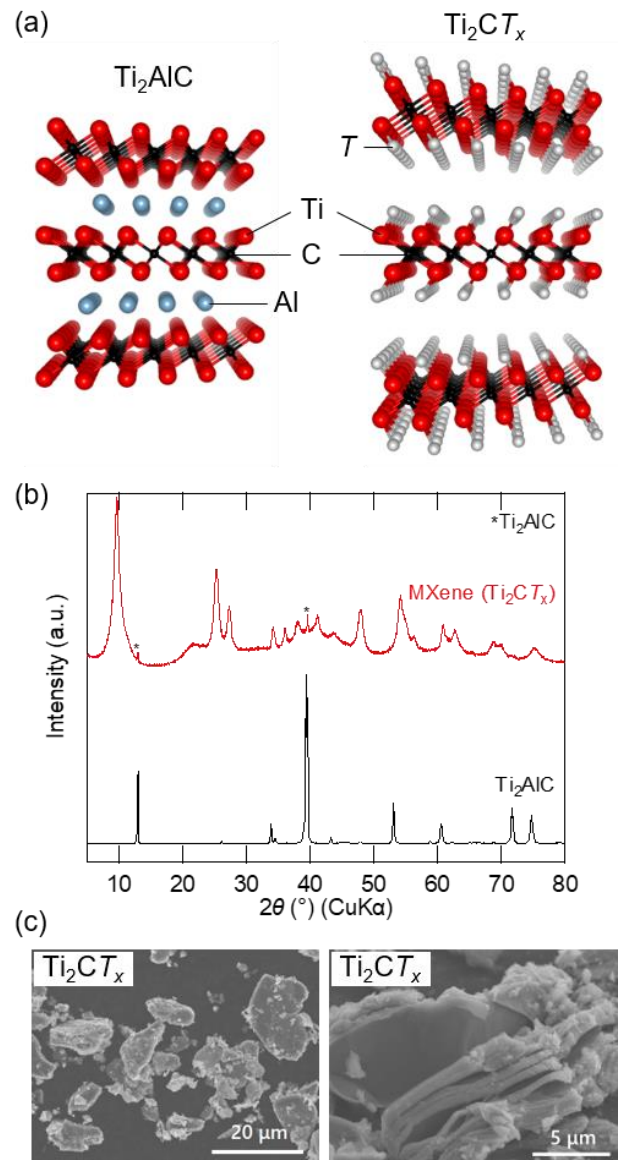


図 1: 前駆体 Ti_2AlC および MXene Ti_2CT_x の(a) 結晶構造, (b) XRD パターン Ti_2CT_x では、官能基 $T = OH, O, F, Cl$ によって層間が押し広げられている。(c) Ti_2CT_x の SEM 像 積層構造が確認できる。

4.2 インターカレーション動作

リチウム電解液を滴下し、ゲート電圧 V_G を正方向に印加すると、電解液に含まれる Li イオンが層間に挿入され、電子ドープによって試料の抵抗が下がる(図 2c)。

図 2c には、典型的なインターカレーション動作を示した。3 種類の V_G 掃引速度で測定しており、それぞれの掃引の間には V_G を印加しない状態で 10 時間以上の間隔を設けた。この試料において、 V_G を印加しない場合の抵抗は $8.4 \text{ m}\Omega \text{ cm}$ であったが、インターカレーションによって最低で $1.7 \text{ m}\Omega \text{ cm}$ まで抵抗が減少している。

掃引は $0.5, 5, 25 \text{ mV/sec}$ で行った。すなわち往復にそれぞれ 200, 20, 4 分かかっている。いずれの場合も電圧印加に伴って抵抗が減少しているが、抵抗が下がり始める V_G は掃引速度に依存しており、掃引が速いものほど高電圧側にシフトしている。最も掃引の遅い 0.5 mV/sec の場合には $V_G = 3 \text{ V}$ で飽和しているが、掃引の早い $5, 25 \text{ mV/sec}$ の場合は飽和しておらず、 $V_G = 3 \text{ V}$ で折り返した後も高 V_G 領域で引き続き抵抗が下がっている。以上のことから、 Ti_2CT_x へのインターカレーションにはある程度の時間を要することがわかる。実際に、リチウムイオン電池を作製してサイクリックボルタンメトリー (CV) 測定を行った際にも、掃引速度の低下に伴いインターカレーション由来の容量が増加しており [22]、時間をかけてインターカレーションが進行していることが確認できる。

また、掃引が十分遅く $V_G = 3 \text{ V}$ で飽和している 0.5 mV/sec の場合も、負方向に掃引した場合のヒステリシスは大きい。マイクロスケールの単結晶へのインターカレーションには時間がかかるように思われるが、イオンゲート法を用いたインターカレーションでは TaS_2 においても 1 mV/sec の掃引速度で大きなヒステリシスが観測されている [18]。イオンゲート法においては、試料に実際にかかっている電圧と、ゲート電圧 V_G との間に差があ

ることが知られており、これが大きなヒステリシスの一因になっていると考えられる。

以上の動作は複数の試料で確認され、リチウムイオンのインターカレーションによって抵抗値を大きく制御できることがわかった。なお $V_G = 15 \text{ V}$ まで掃引した場合もこれ以上の抵抗変化は見られなかった。

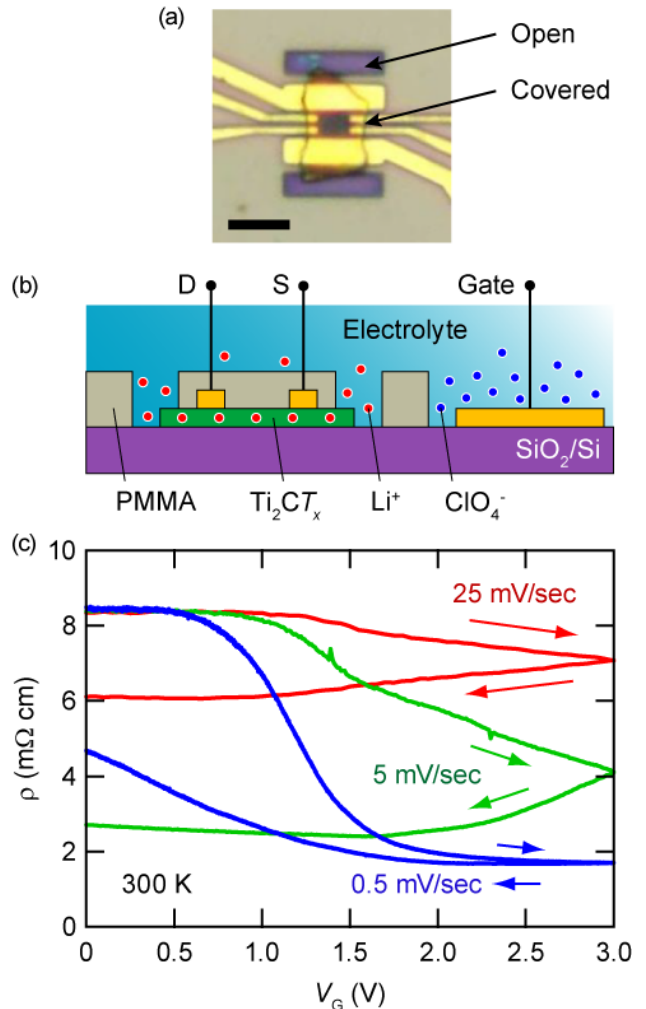


図 2: デバイス構造とインターカレーション動作 (a) 試料の光学顕微鏡写真 ホールバー形状の電極が作製され、試料末端以外は PMMA レジストでカバーされている。この後、電解液を滴下する。スケールバーは $5 \mu\text{m}$ 。 (b) 試料断面のイメージ図 ゲート電圧を印加してインターカレーションを行うと同時に、ソースドレイン電圧も印加して電気抵抗測定を行う。 (c) ゲート電圧印加に伴う抵抗変化 インターカレーシ

ンに起因する抵抗の減少は掃引速度に依存している。

4.3 抵抗の温度依存性

イオンゲート法によるインターカレーションは Ti_2CT_x においても有効であることがわかった。続いて、それぞれのゲート電圧における抵抗の温度依存性を測定した。300 K でゲート電圧を固定し、抵抗値が安定するまで 1 時間以上待機してから冷却を開始した。

測定結果を図 3 に示す。 $V_G = 0, 3, 2, 4, 1 \text{ V}$ の順に測定を行った。電圧印加前 ($V_G = 0 \text{ V}$) では抵抗率は低いものの絶縁的な振る舞いを示す。 V_G 印加に伴い抵抗が減少すると、1 V ではおなじく絶縁的であるが、2 V 以上では 100 K まで抵抗が減少する金属的な振る舞いが観測された。低温では抵抗が上昇するが、電圧印加前ほど鋭い上昇ではない。低温での振る舞いを効果的に制御することに成功した。

$V_G = 3, 4 \text{ V}$ の抵抗値はほとんど変わらず、電圧掃引時に 3 V で飽和していた結果と一致している。4 V の方がやや抵抗が高いが、必要以上に電圧をかけ続けたこと、冷却を繰り返したことによって試料に欠陥が生じた影響だと考えられる。

低温における超伝導の兆候は観測されなかったが、 $V_G = 0 \text{ V}$ の場合において、250 K 程度の比較的高温で抵抗曲線が屈曲することが複数の試料で観測された。この屈曲は V_G 印加によって消失する。何らかの相転移を示唆するものと考えられるが、その起源は明らかではない。

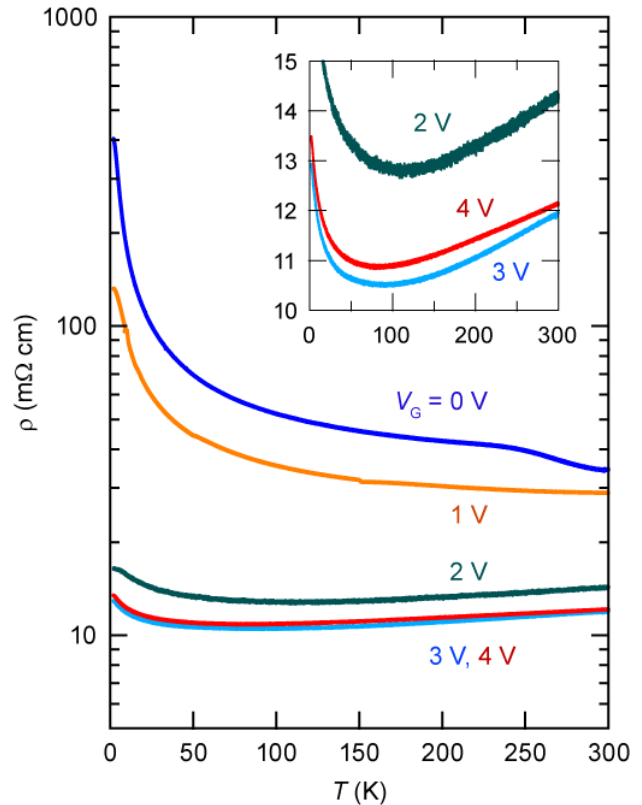


図 3: $\text{Li}_y\text{Ti}_2\text{CT}_x$ の抵抗の温度依存性 ゲート電圧印加に伴い抵抗が減少し、金属的に振る舞う。Inset: 低抵抗領域の線形プロット。

4.4 ホール効果の測定

インターカレートされた Li 原子は Ti_2C 層に電子を供給する。Li が 1 価になって電子 1 個を供給する完全なキャリア移動を仮定すると、キャリア数の変化からインターカレートされた Li 量も計算できる。キャリア数の情報を得るために、各ゲート電圧 V_G においてホール効果の測定を行った。電解液が凝固してインターカレーション反応が止まった状態で行うため、150 K まで冷却した状態で測定した。

図 4 に $V_G = 0 \text{ V}$ の結果、1-4 V の結果、ホール係数の逆数を示した。ホール抵抗の値は磁場に対して反対称化してある。0 V では雑音が多いものの、磁場の掃引方向に依存しない再現性のあるホール抵抗が得られた。電圧印加に伴い磁場に対する傾きは小さくなったが、より明瞭になった。これらを 1 次関数でフィッティングし、ホール係数を求

めた。

ホール抵抗の逆数は電圧印加に伴って増加し、抵抗と同様に 3 V で飽和している。これはインターカレーションによるキャリア数変化を反映したものであると予想される。

電気伝導を記述する Drude モデルにおいては $1/eR_H$ の値がキャリア密度に相当している。本研究でもこの値を計算した結果、電圧印加前では $4.7 \times 10^{21} / \text{cm}^3$ となり、Ti 原子 1 個当たり 0.36 個の電子が存在する状況に相当する。一方で 3 V での値はその 10 倍の $4.5 \times 10^{22} / \text{cm}^3$ である。Ti 原子 1 個当たり 3.4 個の電子が存在する状況に相当し、Li インターカレーションによっておよそ 3 個の電子がそれぞれの Ti 原子に供給されていることになる。これは実際の状況とは対応していないと考えられ、 Ti_2CT_x に Drude モデルは適応できないことがわかる。 Ti_2CT_x の複雑なバンド構造が、シングルバンドモデルである Drude モデルとの乖離を生んでいると考えられる。

以上のように、 Ti_2CT_x においてはホール係数からキャリア数・ドーパ量を直接算出することはできそうにない。しかし値はゲート電圧に対応して系統的に変化しており、抵抗と同様に電子状態の変化を反映していると考えられる。

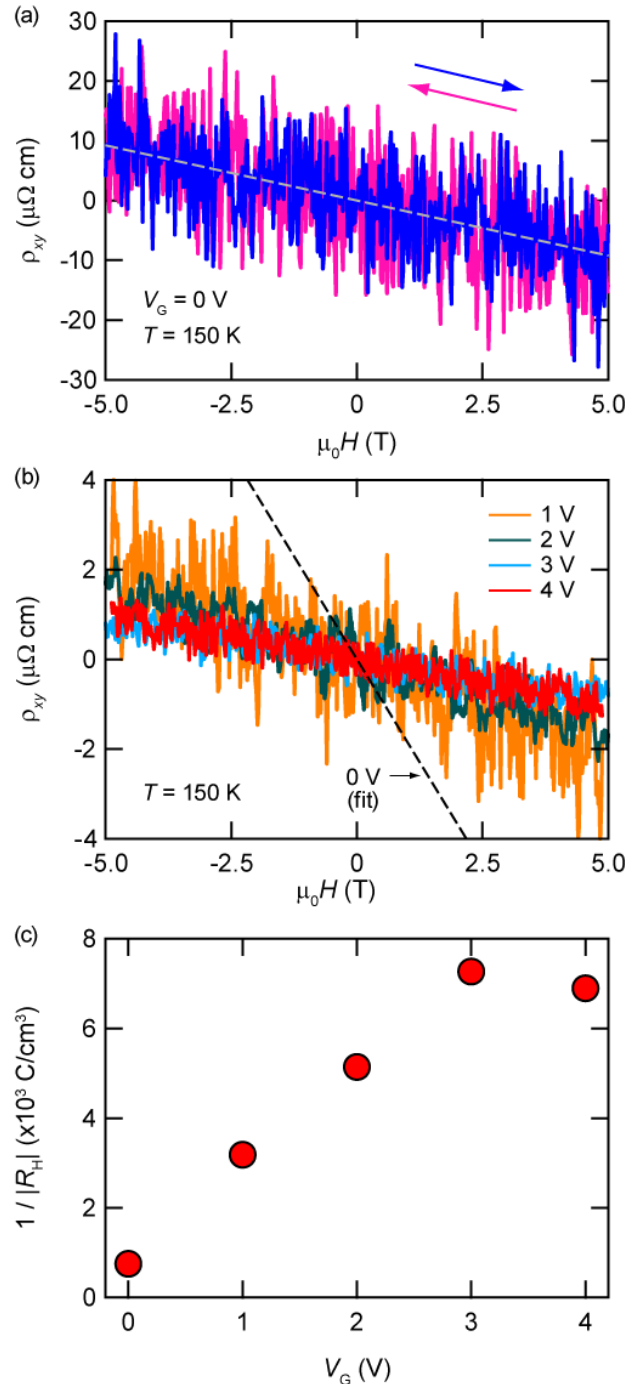


図 4: $\text{Li}_y\text{Ti}_2\text{CT}_x$ における Hall 測定 (a) $V_G = 0 \text{ V}$, (b) $V_G = 1\text{--}4 \text{ V}$ における測定結果。(c) ホール係数の逆数の V_G 依存性。 V_G の上昇に伴いホール係数が小さくなり、 $V_G = 3 \text{ V}$ で飽和している。測定は 150 K で行った。

5. まとめと展望

本研究では、MXene の 1 つである Ti_2CT_x に対して Li インターカレーションを行い、その場測定に

において抵抗やホール係数の変化を調べた。インターカレーションによる電子ドーピングは、抵抗を絶縁的な振る舞いから金属的な振る舞いへと変え、MXeneにおいて期待されている物性を発現させるために効果的であると期待される。

当自発融合研究は、今後も共同研究として継続する。磁化測定を行って 250 K で見られた抵抗の屈曲を詳細に調べる他、参照電極を用いて V_G 掃引に伴う正味のポテンシャル変化を明らかにし、第一原理計算に基づくバンド計算によってバンドフィリングの状態を求めることを予定している。続いて MXene の組成や官能基、インターカラントを変えながら、今回は見いだせなかった低温での相

転移を探究していく予定である。

6. 謝辞

指導教員及び副指導教員である岩佐義宏教授、山田淳夫教授、川崎雅司教授には本自発融合研究の実施を承認していただくとともに、内容について議論していただきました。感謝致します。

統合物質科学リーダー養成プログラム MERIT には、本研究を行う機会を与えていただき、研究費用についてもご支援賜りましたこと、御礼申し上げます。

7. 参考文献

1. K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I. V. Grigorieva & A. A. Firsov, Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science* **306**, 666 (2004).
2. B. Radisavljevic, A. Radenovic, J. Brivio, I. V. Giacometti & A. Kis, Single-layer MoS₂ transistors. *Nature Nanotechnology* **6**, 147 (2011).
3. J. T. Ye, Y. J. Zhang, R. Akashi, M. S. Bahramy, R. Arita & Y. Iwasa, Superconducting dome in a gate-tuned band insulator. *Science* **338**, 1193 (2012).
4. Y. Saito, Y. Nakamura, M. S. Bahramy, Y. Kohama, J. T. Ye, Y. Kasahara, Y. Nakagawa, M. Onga, M. Tokunaga, T. Nojima, Y. Yanase & Y. Iwasa, Superconductivity protected by spin-valley locking in ion-gated MoS₂. *Nature Physics* **12**, 144 (2015).
5. X. Xi, Z. Wang, W. Zhao, J. H. Park, K. T. Law, H. Berger, L. Forro, J. Shan & K. F. Mak, Evidence of Ising pairing in superconducting NbSe₂ atomic layers. *Nature Physics* **12**, 139 (2015).
6. A. A. Soluyanov, D. Gresch, Z. Wang, Q. Wu, M. Troyer, X. Dai & B. A. Bernevig, Type-II Weyl semimetals. *Nature* **527**, 495 (2015).
7. K. Watanabe, T. Taniguchi & H. Kanda, Direct-bandgap properties and evidence for ultraviolet lasing of hexagonal boron nitride single crystal. *Nature Materials* **3**, 404 (2004).
8. L. Li, Y. Yu, G. J. Ye, Q. Ge, X. Ou, H. Wu, D. Feng, X. H. Chen & Y. Zhang, Black phosphorus field-effect transistors. *Nature Nanotechnology* **9**, 372 (2014).
9. Y. Kasahara, K. Kuroki, S. Yamanaka & Y. Taguchi, Unconventional superconductivity in electron-doped layered metal nitride halides MNX ($M=$ Ti, Zr, Hf; $X=$ Cl, Br, I). *Physica C* **514**, 354 (2015).
10. J. F. Ge, Z. L. Liu, C. Liu, C. L. Gao, D. Qian, Q. K. Xue & J. F. Jia, Superconductivity above 100 K in single-layer FeSe films on doped SrTiO₃. *Nature Materials* **14**, 285 (2015).

11. D. Jiang, T. Hu, L. You, Q. Li, A. Li, H. Wang, G. Mu, Z. Chen, H. Zhang, G. Yu, J. Zhu, Q. Sun, C. Lin, H. Xiao, X. Xie & M. Jiang, High- T_c superconductivity in ultrathin $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ down to half-unit-cell thickness by protection with graphene. *Nature Communications* **5**, 5708 (2014).
12. C. Gong, L. Li, Z. Li, H. Ji, A. Stern, Y. Xia, T. Cao, W. Bao, C. Wang, Y. Wang, Z. Q. Qiu, R. J. Cava, S. G. Louie, J. Xia. & X. Zhang, Discovery of intrinsic ferromagnetism in two-dimensional van der Waals crystals. *Nature* **546**, 265 (2017).
13. B. Huang, G. Clark, E. Navarro-Moratalla, D. R. Klein, R. Cheng, K. L. Seyler, D. Zhong, E. Schmidgall, M. A. McGuire, D. H. Cobden, W. Yao, D. Xiao, P. Jarillo-Herrero & X. Xu, Layer-dependent ferromagnetism in a van der Waals crystal down to the monolayer limit. *Nature* **546**, 270 (2017).
14. 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**, 4248 (2011).
15. M. Khazaei, A. Ranjbar, M. Arai, T. Sasaki & S. Yunoki, Electronic properties and applications of MXenes: a theoretical review. *Journal of Materials Chemistry C* **5**, 2488 (2017).
16. M. R. Lukatskaya, O. Mashtalir, C. E. Ren, Y. Dall'Agnese, P. Rozier, P. L. Taberna, M. Naguib, P. Simon, M. W. Barsoum & Y. Gogotsi, Cation Intercalation and High Volumetric Capacitance of Two-Dimensional Titanium Carbide. *Science* **341**, 1502 (2013).
17. X. Wang, S. Kajiyama, H. Iinuma, E. Hosono, S. Oro, I. Moriguchi, M. Okubo & A. Yamada, Pseudocapacitance of MXene nanosheets for high-power sodium-ion hybrid capacitors. *Nature Communications* **6**, 6544 (2015).
18. Y. Yu, F. Yang, X. F. Lu, Y. J. Yan, Y. H. Cho, L. Ma, X. Niu, S. Kim, Y. W. Son, D. Feng, S. Li, S. W. Cheong, X. H. Chen & Y. Zhang, Gate-tunable phase transitions in thin flakes of 1T-TaS₂. *Nature Nanotechnology* **10**, 270 (2015).
19. W. Shi, J. T. Ye, Y. J. Zhang, R. Suzuki, M. Yoshida, J. Miyazaki, N. Ionue, Y. Saito & Y. Iwasa, Superconductivity series in transition metal dichalcogenides by ionic gating. *Scientific Reports* **5**, 12534 (2015).
20. R. Zhang, J. Waters, A. K. Geim & I. V. Grigorieva, Intercalant-independent transition temperature in superconducting black phosphorus. *Nature Communications* **8**, 15036 (2017).
21. J. Halim, M. R. Lukatskaya, K. M. Cook, J. Lu, C. R. Smith, C. R., L. Å. Näslund, S. J. May, L. Hultman, Y. Gogotsi, P. Eklund & M. W. Barsoum, Transparent conductive two-dimensional titanium carbide epitaxial thin films. *Chemistry of Materials* **26**, 2374 (2014).
22. S. Kajiyama, L. Szabova, H. Iinuma, A. Sugahara, K. Gotoh, K. Sodeyama, Y. Tateyama, M. Okubo & A. Yamada, Enhanced Li-Ion Accessibility in MXene Titanium Carbide by Steric Chloride Termination. *Advanced Energy Materials* **7**, 1601873 (2017).
23. S. Lai, J. Jeon, S. K. Jang, J. Xu, Y. J. Choi, J. H. Park, E. Hwang & S. Lee, Surface group modification and carrier transport properties of layered transition metal carbides (Ti_2CT_x , T: -OH, -F and -O). *Nanoscale* **7**, 19390 (2015).

