(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 117652035 A
(43)申请公布日 2024.03.05

(21)申请号 202280050484.3
(22)申请日 2022.07.14
(30)优先权数据
63/223,292 2021.07.19 US
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2024.01.17
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2022/027741 2022.07.14
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2023/002915 EN 2023.01.26
(71)申请人 株式会社村田制作所
地址 日本京都府
申请人 宾夕法尼亚大学理事会
(72)发明人 藤胁未伽 部田武志 杉浦宏介 布伦丹·博伊斯·墨菲 弗莱维娅·瓦伊塔尔
(74)专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司 11021
专利代理师 韩聪
(51)Int.Cl.
H01M 4/02(2006.01)
A61B 5/263(2006.01)

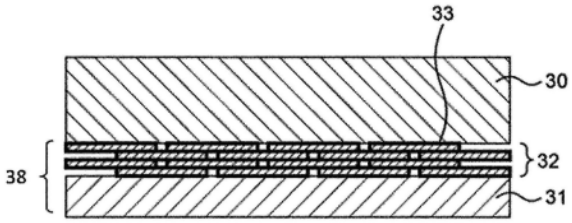
权利要求书2页 说明书18页 附图2页

(54)发明名称

电极及其制造方法

(57)摘要

提供了一种电极,其包括:导电膜,所述导电膜含有附接至π电子共轭化合物并且包括一个或多个层的层状材料的粒子,所述一个或多个层包括由下式表示的层本体:M_mX_n(M是第3、4、5、6或7族的至少一种金属,X是碳原子、氮原子或其组合,n为不小于1且不大于4,并且m为大于n但不大于5),以及在所述层本体的表面上存在的修饰或末端T(其中T是选自由以下各项组成的组中的至少一种:羟基、氟原子、氯原子、氧原子和氢原子),并且所述π电子共轭化合物具有选自由以下各项组成的组中的至少一种:芳族环、杂芳族环、共轭二烯单元、烯丙基和乙烯基。



CN 117652035 A

1.一种电极,所述电极包括导电膜,所述导电膜包含附接至π电子共轭化合物并且包括一个或多个层的层状材料的粒子,

所述一个或多个层包括

由下式表示的层本体:

M_mX_n

其中M是第3、4、5、6或7族的至少一种金属,X是碳原子、氮原子或其组合,n为不小于1且不大于4,并且m为大于n但不大于5,以及

在所述层本体的表面上存在的修饰或末端T,其中T是选自由以下各项组成的组中的至少一种:羟基、氟原子、氯原子、氧原子和氢原子,并且

其中所述π电子共轭化合物具有选自由以下各项组成的组中的至少一种:芳族环、杂芳族环、共轭二烯单元、烯丙基和乙烯基。

2.根据权利要求1所述的电极,其中所述π电子共轭化合物是选自由以下各项组成的组中的至少一种化合物:抗坏血酸、异抗坏血酸、二丁基羟基甲苯、生育酚、丁基羟基茴香醚、儿茶素和儿茶素衍生物。

3.根据权利要求1或2所述的电极,其中包括一个或多个层的所述层状材料的粒子涂布有所述π电子共轭化合物。

4.根据权利要求1至3中任一项所述的电极,其中所述π电子共轭化合物的总量与所述层状材料的粒子的总量的比率为不小于0.001质量%且不大于10质量%。

5.根据权利要求1至4中任一项所述的电极,其中

所述附接至所述π电子共轭化合物的层状材料的粒子中的所述层状材料的粒子的厚度为不小于1nm且不大于30nm,并且

所述附接至所述π电子共轭化合物的层状材料的粒子中的所述π电子共轭化合物的厚度为不小于1nm且不大于1μm。

6.根据权利要求1至5中任一项所述的电极,其中所述层状材料的所述粒子的弗雷特直径的数均值为不小于3μm。

7.根据权利要求1至6中任一项所述的电极,其中所述电极用作生物信号传感电极。

8.一种用于制造电极的方法,所述方法包括

(a)制备导电膜的前体,所述前体由下式表示:

M_mAX_n

其中M是第3、4、5、6或7族的至少一种金属,X是碳原子、氮原子或其组合,A是第12、13、14、15或16族的至少一种元素,n为不小于1且不大于4,并且m为大于n但不大于5;

(b)通过使用刻蚀液从所述前体中去除A原子的至少一部分;

(c)用水洗涤由所述(b)获得的第一中间体;

(d)进行插层,其包括将由所述(c)获得的第二中间体与用于所述第二中间体的层间插入的化合物混合;

(e)搅拌在液体中的由所述(d)获得的第三中间体;

(f)用水洗涤由所述(e)获得的第四中间体以获得层状材料的粒子;

(g)将由所述(f)获得的层状材料的粒子与π电子共轭化合物混合以形成附接至所述π电子共轭化合物的层状材料的粒子,所述π电子共轭化合物具有选自由以下各项组成的组

中的至少一种:芳族环、杂芳族环、共轭二烯单元、烯丙基和乙烯基;以及

(h)在基板上供应附接至所述π电子共轭化合物的所述层状材料的粒子以形成导电膜。

9.根据权利要求8所述的用于制造电极的方法,所述π电子共轭化合物是选自由以下各项组成的组中的至少一种化合物:抗坏血酸、异抗坏血酸、二丁基羟基甲苯、生育酚、丁基羟基茴香醚、儿茶素和儿茶素衍生物。

10.根据权利要求8或9所述的用于制造电极的方法,形成涂布有所述π电子共轭化合物的所述层状材料的粒子。

11.根据权利要求8至10中任一项所述的用于制造电极的方法,所述刻蚀液包含氢氟酸或磷酸中的至少一种。

12.根据权利要求8至11中任一项所述的用于制造电极的方法,其中附接至所述π电子共轭化合物的所述层状材料的粒子通过将包含摩尔浓度为不小于0.001M且不大于5M的所述电子共轭化合物的溶液与包含固体含量浓度为不小于10mg/mL且不大于250mg/mL的所述层状材料的粒子的浆液混合来形成。

电极及其制造方法

技术领域

[0001] 本公开内容涉及电极及其制造方法。

背景技术

[0002] 近年来,MXene作为一种具有导电性的新材料已经引起了关注。MXene是一类所谓的二维材料,并且如将在后文描述的,其是一个或多个层形式的层状材料。通常,MXene是这样的层状材料的粒子形式(其可以包括粉末、薄片、纳米片等)。

[0003] 目前,正针对MXene在各种电气设备中的应用进行各种研究。例如,专利文献1公开了一种电极,该电极具有含有MXene的接触材料并且作为电气设备展现出比Au更低的阻抗。

[0004] 引用列表

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:WO 2019/055784 A

发明内容

[0007] 技术问题

[0008] 然而,由于MXene的导电性可能随着时间推移(例如,在约几天到一个月内)而劣化,所以需要长时间保持优异的电极特性如高导电性。考虑到上述情况,完成了本公开内容,并且本公开内容的一个目的是提供一种能够长时间保持优异电极特性的电极,以及一种用于制造其的方法。

[0009] 问题的解决方案

[0010] 根据本发明的一个方面,

[0011] 提供了一种电极,该电极含有导电膜,该导电膜含有附接至π电子共轭化合物并包括一个或多个层的层状材料的粒子,

[0012] 该一个或多个层包括

[0013] 由下式表示的层本体(层主体,layer body):

[0014] M_mX_n

[0015] 其中M是第3、4、5、6或7族的至少一种金属,X是碳原子、氮原子或其组合,n为不小于1且不大于4,并且m为大于n但不大于5,以及

[0016] 在层本体的表面上存在的修饰或末端T(修饰剂或终端T,modifier or terminal T),其中T是选自由以下各项组成的组中的至少一种:羟基、氟原子、氯原子、氧原子和氢原子,并且

[0017] 其中π电子共轭化合物具有选自由以下各项组成的组中的至少一种:芳族环(芳环,aromatic ring)、杂芳族环(杂芳环,heteroaromatic ring)、共轭二烯单元、烯丙基和乙烯基。

[0018] 根据本发明的另一个方面,

[0019] 提供了一种用于制造电极的方法,该方法包括:

[0020] (a)制备导电膜的前体,该前体由下式表示:

[0021] M_mAX_n

[0022] 其中M是第3、4、5、6或7族的至少一种金属,X是碳原子、氮原子或其组合,A是第12、13、14、15或16族的至少一种元素,n为不小于1且不大于4,并且m为大于n但不大于5;

[0023] (b)通过使用刻蚀液从前体中去除A原子的至少一部分;

[0024] (c)用水洗涤由(b)获得的第一中间体;

[0025] (d)进行插层(插层法,intercalation),其包括将由(c)获得的第二中间体与用于该第二中间体的层间插入的化合物混合;

[0026] (e)搅拌在液体中的由(d)获得的第三中间体;

[0027] (f)用水洗涤由(e)获得的第四中间体以获得层状材料的粒子;

[0028] (g)将由(f)获得的层状材料的粒子与π电子共轭化合物混合以形成附接至该π电子共轭化合物的层状材料的粒子,该π电子共轭化合物具有选自由以下各项组成的组中的至少一种:芳族环、杂芳族环、共轭二烯单元、烯丙基和乙烯基;以及

[0029] (h)在基板(基底,substrate)上供应(提供,supply)附接至π电子共轭化合物的层状材料的粒子以形成导电膜。

[0030] 发明的有益效果

[0031] 根据本发明,电极包含包括一个或多个层并附接至π电子共轭化合物的预定层状材料(在本说明书中也称为“MXene”)的粒子,从而利用MXene长时间保持稳定的电极特性。

附图说明

[0032] [图1]图1是示出了MXene的示意性横截面图,该MXene是可用于在本实施方案中的电极的导电膜的层状材料,其中图1(a)示出了单层的MXene,且图1(b)示出了多层的(示例性地两层的)MXene。

[0033] [图2]图2是用于解释本实施方案的电极的一个实施方案的行为和效果的一个示意性横截面图。

[0034] [图3]图3是用于解释本实施方案的电极的一个实施方案的行为和效果的另一个示意性横截面图。

具体实施方式

[0035] (实施方案1:电极)

[0036] 在下文中,将详细描述在本发明的一个实施方案中的电极,但是本发明不限于这样的实施方案。

[0037] 根据本实施方案的电极包括:

[0038] 导电膜,其含有附接至π电子共轭化合物并且包括一个或多个层的层状材料的粒子,

[0039] 该一个或多个层包括

[0040] 由下式表示的层本体:

[0041] M_mX_n

[0042] 其中M是第3、4、5、6或7族的至少一种金属,X是碳原子、氮原子或其组合,n为不小

于1且不大于4,并且m为大于n但不大于5,以及

[0043] 在层本体的表面上存在的修饰或末端T,其中T是选自由以下各项组成的组中的至少一种:羟基、氟原子、氯原子、氧原子和氢原子,并且

[0044] 其中π电子共轭化合物具有选自由以下各项组成的组中的至少一种:芳族环、杂芳族环、共轭二烯单元、烯丙基和乙烯基。电极可以通过具有该导电膜长时间保持稳定的电极特性。例如,可以获得低的阻抗作为例如电极特性。更具体地,例如,在生物环境下,可以抑制电极的初始阻抗的增加并且抑制阻抗随时间推移的增加。

[0045] 层状材料可以被理解为层状化合物并且也表示为“$M_mX_nT_s$”,其中s是任选的数(optional number),并且在相关领域中,可以使用x或z代替s。典型地,n可以为但不限于1、2、3或4。

[0046] 在MXene的上式中,M优选是选自由以下各项组成的组中的至少一种:Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo和Mn,并且更优选是选自由以下各项组成的组中的至少一种:Ti、V、Cr和Mo。

[0047] MXene已知的是,上式:M_mX_n表示为如下。

[0048] Sc_2C、Ti_2C、Ti_2N、Zr_2C、Zr_2N、Hf_2C、Hf_2N、V_2C、V_2N、Nb_2C、Ta_2C、Cr_2C、Cr_2N、Mo_2C、$Mo_{1.3}C$、$Cr_{1.3}C$、$(Ti,V)_2C$、$(Ti,Nb)_2C$、W_2C、$W_{1.3}C$、Mo_2N、$Nb_{1.3}C$、$Mo_{1.3}Y_{0.6}C$(在上式中,“1.3”和“0.6”分别表示约1.3(=4/3)和约0.6(=2/3)),

[0049] Ti_3C_2、Ti_3N_2、$Ti_3(CN)$、Zr_3C_2、$(Ti,V)_3C_2$、$(Ti_2Nb)C_2$、$(Ti_2Ta)C_2$、$(Ti_2Mn)C_2$、Hf_3C_2、$(Hf_2V)C_2$、$(Hf_2Mn)C_2$、$(V_2Ti)C_2$、$(Cr_2Ti)C_2$、$(Cr_2V)C_2$、$(Cr_2Nb)C_2$、$(Cr_2Ta)C_2$、$(Mo_2Sc)C_2$、$(Mo_2Ti)C_2$、$(Mo_2Zr)C_2$、$(Mo_2Hf)C_2$、$(Mo_2V)C_2$、$(Mo_2Nb)C_2$、$(Mo_2Ta)C_2$、$(W_2Ti)C_2$、$(W_2Zr)C_2$、$(W_2Hf)C_2$,

[0050] Ti_4N_3、V_4C_3、Nb_4C_3、Ta_4C_3、$(Ti,Nb)_4C_3$、$(Nb,Zr)_4C_3$、$(Ti_2Nb_2)C_3$、$(Ti_2Ta_2)C_3$、$(V_2Ti_2)C_3$、$(V_2Nb_2)C_3$、$(V_2Ta_2)C_3$、$(Nb_2Ta_2)C_3$、$(Cr_2Ti_2)C_3$、$(Cr_2V_2)C_3$、$(Cr_2Nb_2)C_3$、$(Cr_2Ta_2)C_3$、$(Mo_2Ti_2)C_3$、$(Mo_2Zr_2)C_3$、$(Mo_2Hf_2)C_3$、$(Mo_2V_2)C_3$、$(Mo_2Nb_2)C_3$、$(Mo_2Ta_2)C_3$、$(W_2Ti_2)C_3$、$(W_2Zr_2)C_3$、$(W_2Hf_2)C_3$、$(Mo_{2.7}V_{1.3})C_3$(在上式中,“2.7”和“1.3”分别表示约2.7(=8/3)和约1.3(=4/3))。

[0051] 典型地,在上式中,M可以是钛或钒并且X可以是碳原子或氮原子。例如,作为MXene的前体的MAX相是Ti_3AlC_2,并且MXene是$Ti_3C_2T_s$(换言之,M是Ti,X是C,n为2,且m为3)。

[0052] 在本实施方案中,MXene可以含有相对小量的剩余A原子,例如,相对于原始A原子为10质量%以下。A原子的残留量可以优选为8质量%以下,并且更优选为6质量%以下。然而,即使A原子的残留量超过10质量%,也可以是没有问题的(这取决于电极的应用和使用条件)。

[0053] 在下文中,将参考图1描述构成根据本实施方案的电极中的导电膜的层状材料的粒子(也称为“MXene粒子”)。在图1中,为了描述用于附接π-电子共轭化合物的层状材料的粒子,没有示出π-电子共轭化合物。

[0054] 构成本实施方案的导电膜的层状材料的粒子是含有在图1(a)中示意性地示出的一个层的MXene 10a(单层MXene)的聚集体。更具体地,MXene10a是这样的MXene层7a,其具有由M_mX_n表示的层本体(M_mX_n层)1a,以及在层本体1a的表面(更具体地,在每个层中彼此相对的两个表面中的至少一个)上存在的修饰或末端T 3a和5a。因此,MXene层7a也表示为“$M_mX_nT_s$”,且s是任选的数。

[0055] 根据本实施方案的层状材料的粒子可以包括一个或多个层。多个层的MXene(多层

MXene)的实例包括但不限于如在图1(b)中示意性地示出的两个层的MXene 10b。图1(b)中的1b、3b、5b和7b与上述的图1(a)中的1a、3a、5a和7a相同。多层MXene的两个相邻的MXene层(例如,7a和7b)不必是必须彼此完全分开,并且可以彼此部分地接触。MXene 10a可以是这样的,其中多层MXene 10b个体地分开并且存在于一个层中。MXene 10可以是单层MXene 10a与多层MXene 10b的混合物,其中保留未分开的多层MXene 10b。即使当包括多层MXene时,多层MXene优选是具有通过分层处理(层离处理,delamination treatment)获得的少数层(few-layer)的MXene。术语"层的数量小"意指,例如,MXene的堆叠的层的数量不大于十。在下文中,"具有少数层的多层MXene"在一些情况下可以被称为"少数层MXene"。少数层MXene在层压方向上的厚度优选为不大于10nm。此外,在一些情况下单层MXene和少数层MXene可以统称为"单层/少数层MXene"。

[0056] 根据本实施方案的层状材料的粒子优选含有大量的单层/少数层MXene。通过含有大量的单层/少数层MXene,可以使MXene的比表面积大于多层MXene的比表面积,并且作为结果,如在后文描述的是实施例中所显示的,可以进一步抑制电极特性随时间推移的劣化。例如,在根据本实施方案的层状材料的粒子中,其中层压的MXene的层的数量为不大于10层并且厚度优选为不大于10nm的单层/少数层MXene占总MXene的优选不小于80体积%、更优选不小于90体积%并且仍更优选不小于95体积%。此外,单层MXene的体积更优选大于少数层MXene的体积。因为这些MXene的真密度并不会根据存在形式而大幅改变,所以可以说更优选的是,单层MXene的质量大于少数层MXene的质量。当满足这些关系时,比表面积可以进一步增加,并且可以进一步抑制电极特性随时间推移的劣化。最优选地,根据本实施方案的层状材料的粒子仅由单层MXene形成。

[0057] 尽管本实施方案没有限制,但是MXene的每个层(其对应于MXene层7a和7b)的厚度可以例如为不小于1nm且不大于30nm,例如,其可以为不小于1nm且不大于5nm,以及不小于1nm且不大于3nm(其可以主要依赖于在每个层中包括的M原子层的数量而变化)。对于可以被包括的多层MXene的个体层压体来说,层间距离(备选地,在图1(b)中由Δd指示的空隙尺寸)例如为不小于0.8nm且不大于10nm、特别是不小于0.8nm且不大于5nm,并且更特别地约1nm,并且层的总数量可以为不小于2且不大于20,000。

[0058] 在本实施方案的电极中,π-电子共轭化合物附着至包含在导电膜中的包括一个或多个层的层状材料的粒子的π-电子共轭化合物(也称为"牺牲氧化剂")。

[0059] 图2是在以下情况中的示意性横截面图,其中作为本实施方案的电极的一个实施方案,包括基板31,并且使用生物组织30作为对象(受试者,subject)。生物组织30中的测量目标的实例包括血管、肌肉、大脑以及除了皮肤(如人体)以外的在皮肤下方的其他器官。测量可以通过将电极与测量目标直接接触来进行,或者例如,在皮肤下方的测量目标可以通过将电极与皮肤接触来间接地测量。图2是以下情况下的示意性横截面图,其中导电膜32由附接π-电子共轭化合物的粒子33(即附接至π-电子共轭化合物35的层状材料的粒子(MXene粒子)34)构成。此外,图3是附接至π-电子共轭化合物35的层状材料的粒子(MXene粒子)34中的一个的放大视图。在图2和3中,层状材料的粒子(MXene粒子)34的横截面的整个外围覆盖有π-电子共轭化合物35,但本发明不限于此,并且π-电子共轭化合物35可以附接至层状材料的粒子(MXene粒子)34的至少一部分。此外,在图3中,出于描述行为和效果的目的,夸张地示出了在构成导电膜32的层状材料的粒子(MXene粒子)34的π电子与π-电子共轭化合

物35的π电子之间的键,并且起初地,图3中的由键36形成的间隙并不是形成在层状材料的粒子(MXene粒子)34与π-电子共轭化合物35之间,并且层状材料的粒子(MXene粒子)34与π-电子共轭化合物35基本上相互接触。

[0060] 如图2和3中所示的,π-电子共轭化合物附接至层状材料的粒子(MXene粒子),以特别地覆盖MXene粒子34的氧化位点(主要是边缘)37,使得氧化被防止。此外,在MXene粒子34和π-电子共轭化合物35之间通过π电子的键接可以获得导电路径,并且此外,π-电子共轭化合物与来自外部的水、氧等反应,即被牺牲氧化,从而防止MXene被来自外部的水、氧等氧化。作为结果,可以实现优异的电极特性如保持高导电性、抑制初始阻抗的增加以及抑制阻抗随时间增加。使生物组织30(例如人体的皮肤)和电极38直接彼此接触(如图2中所示的),并且能够渗透离子的凝胶或多孔膜(未示出)可以存在于生物组织30和电极38之间。

[0061] 根据本实施方案的π-电子共轭化合物具有芳族环、杂芳族环、共轭二烯单元、烯丙基和乙烯基中的一种或多种。π-电子共轭化合物优选是选自由以下各项组成的组中的一种或多种化合物:抗坏血酸、异抗坏血酸(erythorbic acid)、二丁基羟基甲苯、生育酚、丁基羟基茴香醚(butylhydroxyanisole)、儿茶素(catechin)和儿茶素衍生物。这些化合物可以附接至根据本实施方案的MXene粒子中的几乎每一个,并且全都被牺牲氧化,从而通过π电子形成与MXene粒子的键。

[0062] 儿茶素衍生物的实例包括儿茶素没食子酸酯(catechin gallate)、表儿茶素(epicatechin)、表儿茶素没食子酸酯(epicatechin gallate)、没食子儿茶素(gallocatechin)、没食子儿茶素没食子酸酯(gallocatechin gallate)、表没食子儿茶素(epigallocatechin)和表没食子儿茶素没食子酸酯(epigallocatechin gallate)。作为该化合物,从抑制MXene粒子在液体中的聚集和容易形成根据本实施方案的导电膜角度看,例如,不是优选使用抗坏血酸盐和异抗坏血酸盐,它们由于金属离子的存在而可能破坏MXene粒子的电荷平衡,并且优选是使用具有质子的抗坏血酸和具有质子的异抗坏血酸。π-电子共轭化合物更优选是抗坏血酸(L-抗坏血酸)。

[0063] 为了充分展示π-电子共轭化合物的效果,π-电子共轭化合物的总量与层状材料的粒子的总量的比率优选在不小于0.001质量%且不大于10质量%的范围内。该比率可以为例如0.01质量%以上或0.1质量%以上。从充分展示导电膜中固有的导电性的角度看,该比率优选为5质量%以下。

[0064] 附接至π-电子共轭化合物的该层状材料的粒子中的层状材料的粒子的厚度优选为不小于1nm且不大于30μm,并且附接至π-电子共轭化合物的层状材料的粒子中的π-电子共轭化合物的厚度优选为不小于1nm且不大于1μm。

[0065] 层状材料的粒子的表面可以不是完全被π-电子共轭化合物覆盖,并且π-电子共轭化合物优选附接至层状材料的粒子的表面的优选20面积%以上、更优选50面积%以上并且仍更优选80面积%以上。包括一个或多个层的层状材料的粒子优选被π-电子共轭化合物覆盖,并且例如以上述比率被覆盖。

[0066] 在根据本实施方案的导电膜中所含有的层状材料的弗雷特直径(弗雷特径,ferret diameter)的数均值优选为3μm以上。如上所述的,层状材料的粒子的形状具有平面,并且当平面区域越大时,层状材料的粒子的端面(边缘)(其可能形成氧化位点)的数量相对减少,并且可以预期的是,整个涂布膜的面内取向得以改善。作为结果,π-电子共轭化

合物也容易被附接,在MXene粒子和π-电子共轭化合物之间容易形成大量的π键,导电性增加,并且例如,可以进一步抑制电极特性随时间推移的劣化,如阻抗随时间推移的增加。在本说明书中,层状材料的粒子的平面部分的尺寸由弗雷特直径的数均值来定义。弗雷特直径的数均值更优选为4μm以上。从长时间保持优异电极特性的角度看,弗雷特直径的数均值优选仅可能大,但是考虑到生产效率等,弗雷特直径的数均值的上限为约50μm。用于测量弗雷特直径的方法的实例包括一种用于在生产MXene粒子(即使用MXene浆液)的阶段测量弗雷特直径的方法,以及一种用于通过从附接至π-电子共轭化合物的MXene粒子中去除π-电子共轭化合物来测量MXene粒子的弗雷特直径的方法。如后文所述的实施例中所显示的,可以使用扫描电子显微镜(SEM)或原子力显微镜(AFM)来测定弗雷特直径的数均值。

[0067] 本实施方案的电极可以包括导电膜,该导电膜含有附接至π电子共轭化合物的包括一个或多个层的层状材料的粒子,并且不限于特定形式。电极的实例包括处于固态的电极以及处于柔性和柔软状态的电极。可以通过例如借助诸如扫描电子显微镜(SEM)、显微镜或激光显微镜的方法用测微计、横截面观察的测量来测量电极中层状材料的粒子的厚度和π-电子共轭化合物膜的厚度。

[0068] 本实施方案的电极的特性之一是阻抗。初始阻抗优选尽可能小,并且例如根据在后文的实施例中所显示的测量条件,优选是较小的,在10Hz为80kΩcm^{2}以下且在1kHz为10kΩcm^{2}以下的范围内。

[0069] 在本实施方案的电极中,导电膜可以暴露于外部空气,以便与待测量的对象(目标或物体,object)直接接触,或者作为另一个层压体,可以形成能够渗透离子的凝胶、包括多孔膜的膜等。多孔膜可以是具有大量细孔并且能够选择性地传输具有小于孔径的尺寸的离子和分子的膜。对用于这些其他层压体的材料没有特别限制,并且可以由有机材料、无机材料或其混合物形成。可以例举作为有机材料的聚合物如亲水聚合物、作为无机材料的陶瓷或其组合。其他层压体的膜厚度可以例如为不小于0.1μm且不大于300μm。多孔膜可以具有例如不小于1nm且不大于1μm的平均孔径。取决于孔形状,多孔膜可以例如是聚集的微粒多孔膜、网络多孔膜、纤维多孔膜、具有多个孤立和/或连通的管孔的多孔膜、具有蜂窝结构的多孔膜等。

[0070] 当本实施方案的电极包括基板时,可以使导电膜和基板直接彼此接触。对基板的材料没有特别限制。基板可以由导电材料形成。导电材料的实例包括金属材料如金、银、铜、铂、镍、钛、锡、铁、锌、镁、铝、钨和钼以及导电聚合物中的至少一种材料。基板可以包括导电膜,如金属膜,其与在根据本实施方案的导电膜的接触表面上的根据本实施方案的导电膜不相同。备选地,基板可以由有机材料形成。有机材料的实例包括柔性有机材料,如热塑性聚氨酯弹性体(TPU)、PET膜和聚酰亚胺膜。

[0071] (电极的应用)

[0072] 本实施方案的电极可以用于任何适当的应用。例如,它可以用于其中需要保持高导电性(以减少初始导电性的下降和防止氧化)的应用,如在任何合适电气设备中的电极或电磁屏蔽(EMI屏蔽)。

[0073] 对电极没有特别限制,并且可以例如是电容器电极、电池电极、生物信号传感电极、传感器电极,天线电极等。通过使用本实施方案的导电膜,可以获得大容量电容器和电池、低阻抗生物信号传感电极、高度灵敏传感器和天线(即使在更小的体积(设备占用的体

积)的情况下)。

[0074] 电容器可以是电化学电容器。电化学电容器是利用由于在电解液中在电极(电极活性物质)和离子(电解质离子)之间的物理化学反应而形成的电容的电容器,并且可以用作储存电能的设备(功率储存设备)。电池可以是可重复充电和放电的化学电池。电池可以例如是但不限于锂离子电磁、镁离子电池、锂硫电池,钠离子电池等。

[0075] 生物信号传感电极是用于获取生物信号的电极。生物信号传感电极可以例如是但不限于用于测量脑电图(EEG)、心电图(ECG)、肌电图(EMG)、电阻抗断层成像(EIT)的电极。

[0076] 传感器电极是用于检测目标物质、状态、异常等的电极。传感器可以例如是但不限于气体传感器、生物传感器(利用生物起源的分子识别机制的化学传感器)等。

[0077] 天线电极是用于将电磁波发射到空间中和/或接收空间中的电磁波的电极。

[0078] 本实施方案的电极优选用作生物信号传感电极,其中π-电子共轭化合物膜被提供在与对象的接触表面上。

[0079] (实施方案2:用于制造电极的方法)

[0080] 在下文中,将详细描述本发明的该实施方案中的一种用于制造电极的方法,但是本发明不限于这样的实施方案。

[0081] 根据本实施方案的用于制造电极的方法包括:

[0082] (a)制备导电膜的前体,该前体由下式表示:

[0083] M_mAX_n

[0084] 其中M是第3、4、5、6或7族的至少一种金属,X是碳原子、氮原子或其组合,A是第12、13、14、15或16族的至少一种元素,n为不小于1且不大于4,并且m为大于n但不大于5;

[0085] (b)通过使用刻蚀液从前体中去除A原子的至少一部分;

[0086] (c)用水洗涤通过(b)获得的第一中间体;

[0087] (d)进行插层,其包括将由(c)获得的第二中间体与用于第二中间体的层间插入的化合物混合;

[0088] (e)将由(d)获得的第三中间体在液体中搅拌;

[0089] (f)用水洗涤由(e)获得的第四中间体以获得层状材料的粒子;

[0090] (g)将由(f)获得的层状材料的粒子与π电子共轭化合物混合以形成附接至该π电子共轭化合物的层状材料的粒子,该π电子共轭化合物具有选自由以下各项组成的组中的至少一种:芳族环、杂芳族环、共轭二烯单元、烯丙基和乙烯基;以及

[0091] (h)在基板上供应附接至π电子共轭化合物的层状材料的粒子以形成导电膜。通过这种制造方法,可以制造能够长时间保持优异电极特性的电极。

[0092] 在下文中,将详细描述制造方法的各个步骤。

[0093] -步骤(a)

[0094] 首先,制造预定前体。可以在本实施方案中使用的预定前体是作为MXene的前体的MAX相,并且由下式表示:

[0095] M_mAX_n

[0096] 其中M是第3、4、5、6或7族的至少一种金属,X是碳原子、氮原子或其组合,A是第12、13、14、15或16族的至少一种金属,n为不小于1且不大于4,并且m为大于n但不大于5。

[0097] 上述M、X、n和m是如在MXene中所描述的。A是第12、13、14、15或16族的至少一种元

素,通常是主族(Group A)元素,典型地是IIIA族和IVA族元素,更具体地,可以包括选自由以下各项组成的组中的至少一种:Al、Ga、In、Tl、Si、Ge、Sn、Pb、P、As、S和Cd,且优选是Al。

[0098] MAX相具有其中由A原子构成的层位于由M_mX_n(每个X可以具有位于M的八面体阵列中的晶格)表示的两个层之间的晶体结构。典型地,在m=n+1的情况下,MAX相具有这样的重复单元,其中一层X原子布置在n+1个层的M原子的层(这些层也统称为"M_mX_n层")之间,并且A原子的层("A原子层")布置为第(n+1)层M原子的下一层;然而,本发明不限于此。

[0099] MAX相可以通过已知方法制造。例如,将TiC粉末、Ti粉末和Al粉末在球磨机中混合,并将所获得的混合粉末在Ar气氛下烧制以获得烧制体(块状的MAX相)。之后,用端铣刀将所获得的烧制体粉碎,以获得用于下一步骤的粉末状的MAX相。

[0100] -步骤(b)

[0101] 使用刻蚀液进行刻蚀以从前体去除至少一部分的A原子。刻蚀液可以包括例如HF、H_3PO_4、HCl、HI和H_2SO_4中的一种或多种。刻蚀液优选含有HF(氢氟酸)和H_3PO_4(磷酸)中的至少一种。例如,也可以通过所谓的MILD方法进行刻蚀,在该MILD方法中刻蚀液中含有的HCl和LiF在系统中反应而生成HF,但是优选地通过所谓的ACID方法进行刻蚀,在该ACID方法中用含有HF(氢氟酸)的刻蚀液进行刻蚀,或者一种其中用含有磷酸的刻蚀液进行刻蚀的方法是优选的。根据这些方法,与MILD方法相比,可以容易地获得弗雷特直径的数均值优选不小于3μm的具有大的平坦区域的薄片层状材料的粒子(MXene粒子),这是优选的。对于刻蚀的其他条件没有特别限制,并且可以采用已知的条件。作为刻蚀液,可以使用酸和例如纯水(作为溶剂)的混合溶液。作为刻蚀液,可以使用满足选自由以下各项组成的组中的至少一个的刻蚀液:不小于1.5M的HF浓度,不小于5.5M的H_3PO_4浓度,不小于6.0M的HCl浓度,不小于5.5M的H_3PO_4浓度,不小于5.0M的HI浓度和不小于5.0M的H_2SO_4浓度。在A原子的刻蚀中,M原子的一部分可以与A原子一起被选择性地刻蚀。通过刻蚀获得的刻蚀产物的实例包括浆液。

[0102] -步骤(c)

[0103] 将通过刻蚀获得的刻蚀产物(第一中间体)用水洗涤。通过进行水洗涤,在刻蚀中使用的酸等可以被充分地去除。对于与刻蚀产物混合的水的量以及洗涤方法没有特别限制。例如,可以通过添加水来进行搅拌、离心等。搅拌方法的实例包括使用手晃动、自动摇动器、共享混合器、罐磨机等。搅拌的程度如搅拌速度和搅拌时间可以根据待处理的对象的量、浓度等进行调节。用水洗涤可以进行一次或多次。优选地,用水洗涤进行多次。例如,具体地,在不少于2次例如不多于15次的范围内进行以下的步骤(i)至(iii):(i)添加水并搅拌(向刻蚀产物或在后续(iii)中获得的剩余沉淀物中)、(ii)将搅拌后的产物离心和(iii)在离心后丢弃上清液并回收剩余的沉淀物。

[0104] -步骤(d)

[0105] 将通过用水洗涤获得的处理后的产物(第二中间体)和用于该第二中间体的层间插入的化合物混合以进行插层。

[0106] 用于第二中间体的层间插入的化合物可以为任何具体类型,只要它是可以被插入在第二中间体的层之间并且可以在下一步骤(e)中通过分层被分离到相应层中的化合物即可。用于层间插入的化合物优选是碱金属化合物或碱土金属化合物。含Li的化合物是更优选的。作为含Li的化合物,可以使用其中Li离子和阳离子键合的离子化合物。含Li的化合物的实例包括卤化物(包括碘化物、氯化物和氟化物)、磷酸盐、硫化物(包括硫酸盐)、硝酸盐、

乙酸盐和羧酸盐。

[0107] 在插层制剂中用于层间插入的化合物的含量优选为0.001质量%以上。该含量更优选为0.01质量%以上,并且仍更优选为0.1质量%以上。另一方面,从在溶液中的分散性的角度看,用于层间插入的化合物的含量优选为10质量%以下,且更优选为1质量%以下。

[0108] 对插层的具体方法没有特别限制,并且例如,可以将用于层间插入的化合物与MXene的潮湿介质粘土混合并搅拌,或者可以使其静置。例如,可以提及在室温下搅拌。搅拌方法的实例包括使用搅拌棒如搅拌器的方法、使用搅拌刀片的方法、使用混合器的方法和使用离心设备的方法。搅拌时间可以根据电极的制造生产规模设定,并且可以例如设定为12至24小时。

[0109] -步骤(e)

[0110] 进行分层,其包括在液体例诸如例如水中搅拌通过步骤(d)中的插层所获得的经处理的产物(第三中间体)。通过此分层,可以实现单层/少数层MXene。对用于分层的条件没有特别限制,并且分层可以通过已知的方法进行。搅拌方法的实例包括使用手晃动、自动摇动器等搅拌。搅拌的程度如搅拌速度和搅拌时间可以根据待处理的产物(其是待处理的对象)的量、浓度等来调节。例如,将插层之后的浆液离心,以丢弃上清液,然后向剩余的沉淀物添加纯水,然后通过例如手晃动或自动摇动器进行搅拌,以进行层分离。

[0111] 在本实施方案的制造方法中,作为分层,不进行超声处理。如上所述的,由于不进行超声处理,所以几乎不发生粒子破碎,并且作为结果,可以获得作为层状材料粒子的具有大的平行于粒子的层的平面(即大的二维平面)和大的弗雷特直径的数均值的单层/少数层MXene。

[0112] -步骤(f)

[0113] 将通过分层获得的经处理的产物(第四中间体)用水洗涤,以获得层状材料的粒子。对水的量和洗涤方法没有特别限制。例如,可以通过添加水来进行搅拌、离心等。搅拌方法的实例包括使用手晃动、自动摇动器、共享混合器、罐磨机等。搅拌的程度如搅拌速度和搅拌时间可以根据待处理的对象的量、浓度等进行调节。用水洗涤可以进行一次或多次。优选地用水洗涤进行多次。例如,具体地,在不少于2次例如不多于10次的范围内进行以下的步骤(i)至(iii):(i)添加水并搅拌,(ii)将搅拌后的产物离心和(iii)在离心后回收上清液,以获得含有MXene的上清液。其后,将含有MXene的上清液离心以获得含有MXene的粘土。

[0114] -步骤(g)

[0115] 将在以上(f)中获得的层状材料的粒子与π-电子共轭化合物混合,以形成附接至π-电子共轭化合物的层状材料的粒子(附接π-电子共轭化合物的粒子)。作为π-电子共轭化合物,可以使用在对电极的以上描述中描述的化合物。对混合方法没有特别限制。其实例包括这样的一种方法,其中制备含有π-电子共轭化合物的溶液和含有层状材料的粒子的溶液,并将它们混合。含有π-电子共轭化合物的溶液优选是其中π-电子共轭化合物的摩尔浓度为不小于0.001M且不大于5M的溶液。此外,含有层状材料的粒子的水分散体优选是含有层状材料粒子的粒子的浆液,其中层状材料的粒子的固体含量浓度为不小于10mg/mL且不大于250mg/mL。通过将它们混合,可以容易地形成附接至π-电子共轭化合物的层状材料的粒子。对混合方法没有特别限制,并且其实例包括手晃动或用仪器如磁力搅拌器、机械搅拌器、均质混合器或均化器进行搅拌。搅拌的速度和时间可以根据处理量等适当地确定。在混

合后,例如,π-电子共轭化合物可以通过如在实施例中所述的通过留置约3小时来充分地附接至层状材料的粒子。此后,所形成的附接π-电子共轭化合物的粒子通过离心、过滤等来回收。混合和后续的留置可以在室温下进行。优选将混合物在不低于0℃但不高于10℃下(例如优选在冰箱中)静置。

[0116] -步骤(h)

[0117] 将附接至π-电子共轭化合物的层状材料的粒子供应到基板上以形成导电膜。对用于将附接至π-电子共轭化合物的层状材料的粒子供应到基板上的方法没有限制,并且其实例包括涂布、浸渍、过滤等。作为涂布方法,例如,在其中用含有附接π-电子共轭化合物的粒子的浆液涂布基板(例如薄板)的情况下,对涂布方法没有限制。涂布方法的实例包括喷涂法(其中使用喷嘴如一流体喷嘴、二流体喷嘴或气刷进行喷涂)、狭缝涂布法(其使用台式涂布机、逗点涂布机或棒涂机)、丝网印刷法、金属掩模印刷法、旋涂以及通过浸涂、刷涂或滴涂的涂布法。

[0118] 根据需要,涂布和干燥可以重复多次,直至获得具有所需厚度的导电膜。干燥和固化可以例如在400℃以下的温度下使用常压炉或真空炉进行。

[0119] 如上所述的,根据本实施方案的电极可以具有或者可以不具有基板。在具有基板的电极的情况下,可以使用由上述材料形成的基板。例如,在使用柔性有机材料基板的情况下,如在下文的实施例中所述的,可以在涂布之前进行等离子体处理,以进行预处理以改善表面的亲水性。在不具有基板的电极的情况下,在这个步骤中使用的基板可以是用于形成导电膜的基板,并且对材料没有限制。例如,当导电膜通过吸滤形成时,聚合物膜如膜过滤器可以用作基板。

[0120] 尽管上文详细描述了本发明的实施方案中的电极及其制造方法,但是各种更改是可能的。应当注意的是,可以通过不同于在上述实施方案中的制造方法的方法来制造根据本实施方案的电极,而且用于制造根据本实施方案的电极的方法不仅仅限于提供根据上述实施方案的电极的方法。

[0121] 实施例

[0122] (实施例1)

[0123] 在实施例1中,进行实验以比较在由附接至作为π-电子共轭化合物的抗坏血酸的MXene粒子形成的导电膜(附接抗坏血酸的MXene膜)与由未附接至π-电子共轭化合物的MXene粒子(仅MXene粒子)形成的导电膜(未附接抗坏血酸的MXene膜)之间的阻抗的随时间变化。

[0124] (层状材料的粒子(MXene粒子)的制备)

[0125] 通过以下方法制造(使用ACID方法作为MAX刻蚀方法)来制造MXene。

[0126] (使用ACID方法作为MAX刻蚀方法的MXene粒子的制造)

[0127] (1)前体(MAX)的制备

[0128] 将TiC粉末、Ti粉末和Al粉末(全部可得自Kojundo Chemical Laboratory Co., Ltd.)以2:1:1的摩尔比率放入含有氧化锆球的球磨机中,并混合24小时。在Ar气氛下将所获得的混合粉末在1350℃烧制2小时。将这样获得的烧制体(块状MAX相)用端铣刀粉碎至不大于40μm的最大尺寸。以这种方式,获得作为前体的Ti_3AlC_2粒子(粉末状MAX)。

[0129] (2)前体的刻蚀

[0130] 使用通过上述方法制备的Ti_3AlC_2粒子(粉末),在以下刻蚀条件下进行刻蚀(ACID方法),以获得含有源自Ti_3AlC_2粉末的固体组分的固-液混合物(浆液)。

[0131] (刻蚀条件)

[0132] -前体:Ti_3AlC_2(用45μm的筛孔径过筛)

[0133] -刻蚀液组成:6mL的49% HF,

[0134] H_2O 18mL

[0135] HCl(12M)36mL

[0136] -输入的前体的量:3.0g

[0137] -刻蚀容器:100mL IBOY

[0138] -刻蚀温度:35℃

[0139] -刻蚀时间:24h

[0140] -搅拌器旋转速度:400rpm

[0141] (3)刻蚀后的洗涤

[0142] 将浆液分成两部分,将其分别插入到两个50mL离心管中,使用离心机在3500G的条件下进行离心,然后丢弃上清液。将向每个离心管中添加40mL的纯水、再次在3500G进行离心以及分离和去除上清液的操作重复11次。在最后一次离心后,丢弃上清液以获得$Ti_3C_2T_s$-潮湿介质粘土。

[0143] (4)Li插层

[0144] 根据以下Li插层的条件,使用LiCl作为含Li的化合物,将通过上述方法制备的$Ti_3C_2T_s$-潮湿介质粘土在不低于20℃但不高于25℃下搅拌12小时,以进行Li插层。Li插层的详细条件为如下。

[0145] (Li插层的条件)

[0146] -$Ti_3C_2T_s$-潮湿介质粘土(洗涤后的MXene):固体含量0.75g

[0147] -LiCl:0.75g

[0148] -插层容器:100mL IBOY

[0149] -温度:不低于20℃但不高于25℃(室温)

[0150] -时间:10h

[0151] -搅拌器旋转速度:800rpm

[0152] (5)分层

[0153] 将通过Li插层所获得的浆液装入到50mL离心管中,使用离心机在3500G的条件下进行离心,然后丢弃上清液。接着,(i)将40mL的纯水添加到剩余的沉淀物中,并用摇动器将混合物搅拌15分钟,然后(ii)在3500G进行离心,和(iii)回收上清液作为含有单层/少数层MXene的液体。将操作(i)至(iii)重复总共四次,以获得含有单层/少数层MXene的上清液。

[0154] 此外,使用离心机将此上清液在4300G和2小时的条件下进行离心,然后丢弃上清液以获得含有单层/少数层MXene的粘土。

[0155] (电极样品的形成)

[0156] 将抗坏血酸溶解在纯水中,以获得浓度为10mM的水溶液。此外,向含有单层/少数层MXene的粘土添加纯水,以获得固体含量浓度为10mg/mL以下的MXene水分散浆液。将通过混合抗坏血酸的水溶液和MXene水分散浆液而获得的混合物通过手晃动搅拌5分钟,然后静

置3小时。此后,为了从溶液中分离附接抗坏血酸的MXene,进行离心。在离心后,分离并去除上清液,将剩余的附接抗坏血酸的MXene浆液洗涤三次,然后将所获得的附接抗坏血酸的MXene浆液再次分散在DI水中。将附接抗坏血酸的MXene浆液喷涂在已经在先进行了等离子体处理以改善基板表面的亲水性的柔性有机材料基板(聚酰亚胺膜,尺寸:直径为10cm的圆形形状)上。此后,在烘箱中进行干燥,以获得电极样品,其中在柔性有机材料基板上形成了附接抗坏血酸的MXene膜。

[0157] (π-电子共轭化合物的总量与层状材料的粒子的总量的比率的测量)

[0158] 将附接抗坏血酸的MXene膜从电极样品刮掉,并且使用TG-DTA(制造商:热分析仪(设备名:STA 7300,由Hitachi High-Tech Corporation.制造))来测量重量损失量。然后,从称量结果获得π-电子共轭化合物的总量与层状材料的粒子的总量的比率,并且其在不小于0.05质量%且不大于5质量%的范围内。

[0159] (阻抗的初始值和变化率的测量)

[0160] 通过使用Gamry Reference 600恒电位仪/恒流器/ZRA,借助三极法测量电极样品的阻抗。使用由Natus制造的一次性(diposable)粘附电极作为参比电极,且使用由Conmed制造的ECG电极作为对电极。过电压为10mV的瞬时值。记录在10Hz和1kHz的频率的值。用放置在前臂内侧的皮肤上的电极进行测量。用可伸缩带等进行固定。在测量前,将电极附接的部分用浸渍有乙醇的棉花擦拭以进行消毒并干燥,然后用浸渍有PBS(产品名称:1X PBS,pH 7.4,制造商:Quality Biological)的棉花擦拭,并且用干燥的棉花轻轻地去除过量的PBS。

[0161] 为了获得参考值,制备未附接抗坏血酸的MXene膜来代替附接抗坏血酸的MXene膜,并且进行相同的测量。然后,将未附接抗坏血酸的MXene膜的初始阻抗(第0天)设置为1.00,获得每个测得的阻抗值与未附接抗坏血酸的MXene膜的初始阻抗的比率作为阻抗变化率,并且评价阻抗的随时间变化。未附接抗坏血酸的MXene膜和附接抗坏血酸的MXene膜的初始阻抗示于表1中。在表1中,在附接抗坏血酸的MXene膜的测量值中,还在括号中示出了相对于未附接抗坏血酸的MXene膜的初始阻抗的阻抗变化率。此外,作为阻抗的随时间变化,在表2和3中示出了在佩戴4天后每天测量阻抗的结果在表2(在10Hz的情况下)和表3(在1kHz的情况下)中示出。在表2和3中,括号中的数值是每个阻抗相对于附接抗坏血酸的MXene膜的初始阻抗的变化率。

[0162] [表1]

[0163]

	初始阻抗 ($\Omega \cdot cm^2$)	
	@10Hz	@1kHz
未附接抗坏血酸的 MXene 膜	2.80	1.09
附接抗坏血酸的 MXene 膜	3.16 (变化率: 1.13)	1.16 (变化率: 1.06)

[0164] [表2]

[0165]

	阻抗变化率 @10Hz	
经过的日期	未附接抗坏血酸的 MXene 膜	附接抗坏血酸的 MXene 膜
0	1.00	1.13 (1.00)
1	7.54	1.66 (1.47)
2	6.78	8.79 (7.78)
3	33.85	22.99 (20.35)

[0166] [表3]

[0167]

	阻抗变化率 @1kHz	
经过的日期	未附接抗坏血酸的 MXene 膜	附接抗坏血酸的 MXene 膜
0	1.00	0.94 (1.00)
1	7.87	7.39 (7.86)
2	6.28	5.90 (6.27)
3	16.82	14.80 (15.74)

[0168] 如表1中所显示的,与未附接抗坏血酸的MXene膜相比,附接抗坏血酸的MXene膜的初始阻抗的增加被抑制到不大于10%。根据表2和3,在未附接抗坏血酸的MXene膜的情况下,在经过3天(第4天)的阻抗在10Hz为初始阻抗的30倍以上并且在1kHz为初始阻抗的16倍以上。另一方面,附接抗坏血酸的MXene膜的阻抗在10Hz保持为约20倍并且在1kHz保持为约15倍。特别地,当将未附接抗坏血酸的MXene膜和附接抗坏血酸的MXene膜中的每一个的初始阻抗设置为1.00时,在10Hz的情况下,在未附接抗坏血酸的MXene膜中在第4天(经过3天)阻抗增加至约33倍;而在附接抗坏血酸的MXene膜中,变化率为约20倍并且能够被减少-30%。

[0169] 根据以上结果,认为附接抗坏血酸的MXene膜的氧化被抑制。认为为什么通过附接抗坏血酸而获得了上述结果的原因为如下。即,抗坏血酸在酸性溶液中如同乙烯基羧酸起作用,并且具有稳定的共轭碱O^-(因为双键的π电子在羟基和羰基之间转移)。也就是说,在显示弱酸性的MXene水分散体中,O^-基团被强吸附至带正电的MXene片的边缘,其是MXene的氧化位点和MXene片的碳缺陷。因此,认为MXene本身起到保护MXene不受空气等中的氧的影响。此外,由于抗坏血酸也具有碳双键并且具有许多π电子,所以认为MXene的金属原子和抗坏血酸的π电子彼此相互作用,从而导致被称为用于增强导电性的π键的现象。此外,认为可以通过作为还原剂的抗坏血酸的牺牲氧化来防止MXene粒子被来自外部的水、氧等的氧化。

[0170] (实施例2)

[0171] 在实施例2中,考查了层状材料的粒子形状对阻抗的随时间变化的影响。

[0172] 以与实施例1中相同的方式制备水分散MXene粘土(10mM)。此外,向含有单层/少数层MXene的粘土(10mM)中添加纯水,以制备固体含量浓度为不大于10mg/mL的MXene水分散浆液(ACID方法)。

[0173] 与MXene潮湿介质粘土(ACID方法)分开地,通过以下方法(使用MILD方法作为MAX刻蚀方法)来制备MXene潮湿介质粘土。

[0174] (使用MILD方法作为MAX刻蚀方法的MXene粒子的制造)

[0175] (1)前体(MAX)的制备

[0176] 将TiC粉末、Ti粉末和Al粉末(全部可得自Kojundo Chemical Laboratory Co.,Ltd.)以2:1:1的摩尔比率放入含有氧化锆球的球磨机中,并混合24小时。在Ar气氛下将所获得的混合粉末在1350℃烧制2小时。将这样获得的烧制体(块状MAX相)用端铣刀粉碎至不大于40μm的最大尺寸。以此方式,获得Ti_3AlC_2粒子作为前体(粉末状MAX)。

[0177] (2)前体的刻蚀

[0178] 使用通过上述方法制备的Ti_3AlC_2粒子(粉末),在以下刻蚀条件下进行刻蚀,以获得含有源自Ti_3AlC_2粉末的固体组分的固-液混合物(浆液)。

[0179] (刻蚀条件)

[0180] -前体:Ti_3AlC_2(用45μm的筛孔径过筛)

[0181] -刻蚀液组成:LiF 3.0g

[0182] H_2O 7.5mL

[0183] HCl(12M)22.5mL

[0184] -输入的前体的量:3.0g

[0185] -刻蚀容器:100mL IBOY

[0186] -刻蚀温度:35℃

[0187] -刻蚀时间:72h

[0188] -搅拌器旋转速度:400rpm

[0189] (3)刻蚀后的洗涤

[0190] 将浆液分成两部分,将其分别插入到两个50mL离心管中,使用离心机在3500G的条件下进行离心,然后丢弃上清液。将向每个离心管中添加40mL的纯水、再次在3500G下进行离心以及分离和去除上清液的操作重复11次。在最后一次离心后,丢弃上清液,以获得$Ti_3C_2T_s$-潮湿介质粘土。

[0191] (4)分层

[0192] 接着,(i)将40mL的纯水添加至$Ti_3C_2T_s$-潮湿介质粘土中,并将混合物用摇动器搅拌15分钟,然后(ii)在3500G进行离心,以及(iii)回收上清液作为含有单层/少数层MXene的液体。将操作(i)至(iii)重复总共四次,以获得含有单层/少数层MXene的上清液。此外,使用离心机将此上清液在4300G的条件下离心2小时,然后丢弃上清液以获得含有单层/少数层MXene的粘土。

[0193] 向10mM的含有单层/少数层MXene的粘土(MILD方法)添加纯水,以制备固体含量浓度为不大于10mg/mL的MXene水分散浆液(MILD方法)。

[0194] 将MXene水分散浆液(ACID方法)和MXene水分散浆液(MILD方法)中的每一种喷涂在载玻片上并干燥,以制造单层/少数层MXene膜(ACID方法)和单层/少数层MXene膜(MILD方法)。

[0195] (每个MXene薄膜的初始阻抗的测量)

[0196] 使用由单层/少数层MXene膜中的每一个形成的电极,在室温在空气中测量初始阻抗以及放置2周之后的阻抗。其他阻抗测量条件为如下。即,使用饱和的Ag/AgCl参比电极(Sigma-Aldrich Co。LLC;3M氯化钾)和碳对电极的标准三电极体系中,使用Gamry Reference 600恒电位仪/恒流器/ZRA,来进行阻抗测量。电化学阻抗谱(EIS)在0.1至105Hz

的范围内进行,并且驱动电压在10mV的范围内(峰-峰振幅,正弦波)。评价在10Hz和1kHz下的阻抗。

[0197] (构成每个MXene薄膜的层状材料的粒子的弗雷特直径的数均值的测量)

[0198] 在通过利用ACID方法刻蚀MAX所获得的层状材料粒子和通过利用MILD方法刻蚀MAX所获得的层状材料粒子两者中,通过从附接抗坏血酸的MXene膜中去除抗坏血酸来测量弗雷特直径的数均值。具体地,对附接抗坏血酸的MXene膜进行在纯水中的超声清洁,以将未附接抗坏血酸的MXene薄片分散在纯水中。将任选量的其中分散有MXene薄片的纯水滴涂在Si基板上。然后,通过使Si基板在室温静置8小时并去除水分来获得支撑MXene薄片的Si基板。然后,使用由Hitachi High-Technologies Corporation制造的扫描电子显微镜(产品名称:S-4800)以2000倍的放大率对Si基板上支撑的MXene薄片拍照,并且视觉观察和确认所获得的照片。对于弗雷特直径的数均值,从照片中任选地提取50个以上的粒子,测定每个粒子的弗雷特(Feret)恒定方向切线直径,并且测定该数量的平均值作为弗雷特直径的数均值。

[0199] 作为计算弗雷特直径的数均值的结果,当通过MILD方法进行MAX的刻蚀时,弗雷特直径的数均值小于3.00μm,并且当通过ACID方法进行MAX的刻蚀时,弗雷特直径的数均值为3.00μm以上。

[0200] 即使在其中通过以下磷酸刻蚀代替实施例1中描述的ACID方法进行MAX的刻蚀的方法的情况下,认为获得了弗雷特直径的数均值为3.00μm以上的MXene并且获得了抑制阻抗的增加的效果。

[0201] (包括MAX的磷酸刻蚀的方法)

[0202] (样品的制备)

[0203] 通过顺序地进行在下文详细描述的以下五个步骤来制备MXene粒子:(1)前体(MAX)的制备,(2)前体的刻蚀,(3)洗涤,(4)插层,以及(5)分层。

[0204] (1)前体(MAX)的制备

[0205] 将TiC粉末、Ti粉末和Al粉末(全部可得自Kojundo Chemical Laboratory Co.,Ltd.)以2:1:1的摩尔比率放入含有氧化锆球的球磨机中,并混合24小时。在Ar气氛下将所获得的混合粉末在1350℃烧制2小时。将这样获得的烧制体(块)用端铣刀粉碎至不大于40μm的最大尺寸。以此方式,获得作为前体(MAX)的Ti_3AlC_2粒子。

[0206] (2)前体的刻蚀

[0207] 使用通过上述方法制备的Ti_3AlC_2粒子(粉末),在以下刻蚀条件下进行刻蚀,以获得含有源自Ti_3AlC_2粉末的固体组分的固-液混合物(浆液)。

[0208] (刻蚀条件)

[0209] -前体:Ti_3AlC_2(用45μm的筛孔径过筛)

[0210] -刻蚀液组成:具有不小于1.5M的HF浓度和不小于5.5M的H_3PO_4浓度的水溶液

[0211] -输入的前体的量:3.0g

[0212] -刻蚀容器:100mL IBOY

[0213] -刻蚀温度:35℃

[0214] -刻蚀时间:24h

[0215] -搅拌器旋转速度:400rpm

[0216] (3)洗涤

[0217] 将浆液分成两部分,将其分别插入到两个50mL离心管中,使用离心机在3500G的条件下进行离心,然后丢弃上清液。(i)在每个离心管中,向通过离心而沉淀出来的粘土中添加40mL的纯水并混合,以形成浆液,

[0218] (ii)将再次在3500G进行离心并分离和去除上清液的步骤重复11次。在最后一次离心后,丢弃上清液以作为剩余的沉淀物获得$Ti_3C_2T_s$-潮湿介质粘土。

[0219] (4)插层

[0220] 向通过上述方法制备的$Ti_3C_2T_s$-潮湿介质粘土中添加Li_3PO_4、H_3PO_4和纯水,并且在不低于20℃但不高于25℃下将混合物搅拌15小时以进行Li插层。Li插层的详细条件为如下。

[0221] (Li插层的条件)

[0222] -$Ti_3C_2T_s$-潮湿介质粘土(洗涤后的MXene):固体含量0.75g

[0223] -Li_3PO_4:0.68g

[0224] -85质量%的H_3PO_4:3.1mL

[0225] -H_2O:31.9mL

[0226] -插层容器:100mL IBOY

[0227] -温度:不低于20℃但不高于25℃(室温)

[0228] -时间:15h

[0229] -搅拌器旋转速度:800rpm

[0230] (5)分层

[0231] 将Li插层后的浆液装入到50mL离心管,使用离心机在3500G的条件下进行离心,然后丢弃上清液。随后,将以下操作重复4次:向从其中去除了上清液的剩余沉淀物中添加40mL的纯水,用摇动器将混合物搅拌15分钟,然后在3500G下将混合物进行离心并且回收上清液作为含有单层/少数层MXene-的液体,从而获得含有单层/少数层MXene的样品。

[0232] 对于弗雷特直径的数均值中的每一个在10Hz和1kHz下测量初始阻抗的结果示于表4中。对于表4中的括号中的变化率,通过负值指出了由于弗雷特直径从小于3.00μm到不小于3.00μm的增加所导致的初始阻抗的减小比率。此外,对于小于3.00μm和3.00μm以上的弗雷特直径的数均值中的每一个,在被放置在空气中2周的情况下的阻抗随时间的变化在10Hz的情况示于表5并且在1kHz的情况示于表6。

[0233] [表4]

[0234]

弗雷特直径的数均值	初始阻抗 ($\Omega \cdot cm^2$)	
	@10Hz	@1kHz
小于 3.00 μm	11.69	3.36
不小于 3.00 μm	10.37 (变化率: -11.25%)	3.21 (变化率: -4.41%)

[0235] [表5]

[0236]

	阻抗变化率 @10Hz	
经过的日期	弗雷特直径的数均值小于 3.00 μm	弗雷特直径的数均值不小于 3.00 μm
0	1.00	0.89
2	2.20	1.59

[0237] [表6]

[0238]

	阻抗变化率 @1kHz	
经过的日期	弗雷特直径的数均值小于 3.00 μm	弗雷特直径的数均值不小于 3.00 μm
0	1.00	0.96
2	1.60	1.51

[0239] 如表5中所示的,发现通过应用弗雷特直径的数均值为3.00μm以上的MXene,初始阻抗可以减少约-10%至-5%。认为这是由于面内导电性的改善导致的,因为一个MXene片当通过ACID方法制造时很大。此外,如表6中所示的,发现当弗雷特直径的数均值为3.00μm以上时,在2周后的阻抗也逐渐增加(如表6中所示的)。认为这是通过具有3.00μm以上的弗雷特直径的数均值而减少了每单位面积的氧化位点的数量(边缘的数量)的效果。根据在2周后的阻抗变化率的比率,可以说这种抑制效果是大约将阻抗增加率减少了25%。

[0240] 通过进行利用ACID方法的刻蚀来获得表1和2中所示的MXene,并且粒子的弗雷特直径的数均值为3μm以上。根据表1和2,发现通过使用具有大的弗雷特直径的数均值的MXene粒子并且将抗坏血酸附接至MXene粒子,可以充分地抑制阻抗变化率。

[0241] 从这些效果可以言明以下内容。在MXene粒子(层状材料的粒子)中,仅在MXene粒子的X-Y面中可以形成π键,并且因此认为在具有大弗雷特直径的粒子中形成更多的π键。可以说,通过使用具有大弗雷特直径(优选弗雷特直径的数均值为3μm以上)的层状材料的粒子(MXene粒子)(其中容易地形成π键)来形成导电膜,除了在实施例1中描述的通过将抗坏血酸附接至MXene粒子的效果之外,作为MXene膜的面内取向得到改善,有利于与所附接的抗坏血酸的π键的形成,并且抑制阻抗的增加的效果变得更加显著。

[0242] 工业实用性

[0243] 根据本实施方案的电极可以用于任何适当的应用,并且可以优选地用作例如生物信号传感电极等。

[0244] 本申请基于在2021年7月19日在美国专利和商标局提交的美国专利申请号63/223,292并且要求其优先权,将其全部内容通过引用结合于此。

[0245] 标号列表

[0246] 1a、1b 层本体(M_mX_n层)

[0247] 3a、5a、3b、5b 修饰或末端T

[0248] 7a、7b MXene层

[0249] 10a、10b、34 MXene粒子(层状材料的粒子)

[0250] 30 生物组织

[0251] 31 基板

[0252] 32 导电膜

[0253] 33 附接π-电子共轭化合物的粒子

[0254] 35 π-电子共轭化合物

[0255] 36 在MXene粒子的π电子与π-电子共轭化合物的π电子之间的键

[0256] 37 MXene粒子的边缘

[0257] 38 电极

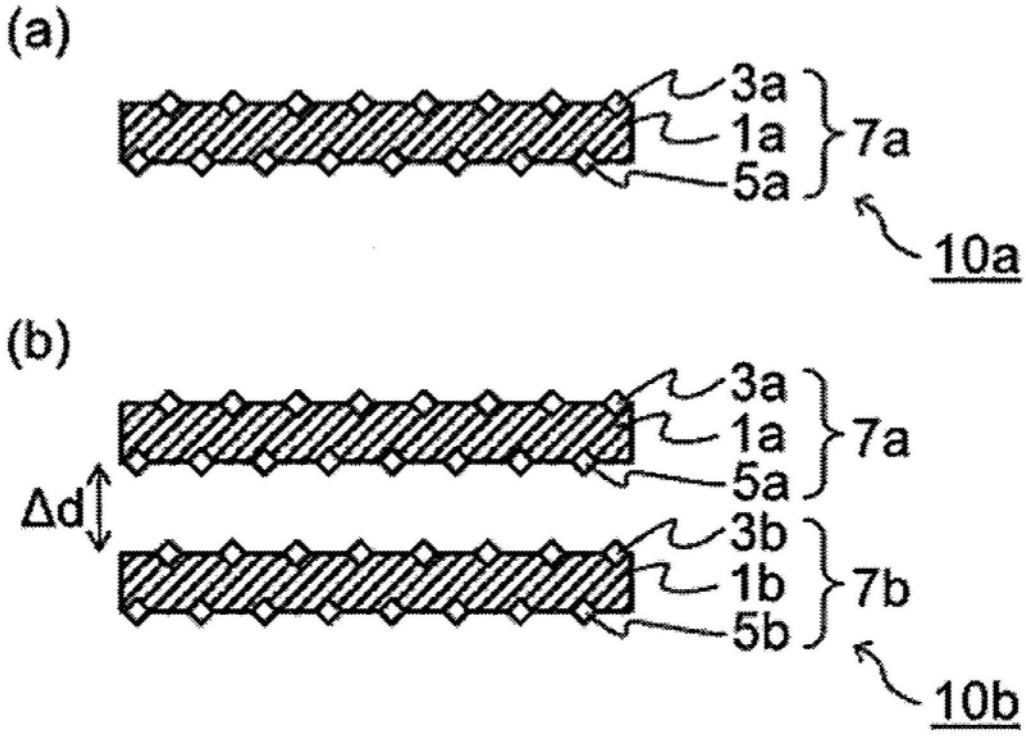


图1

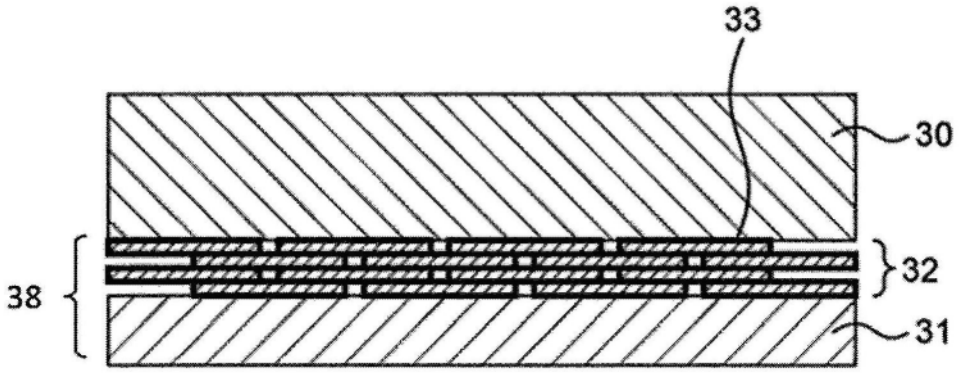


图2

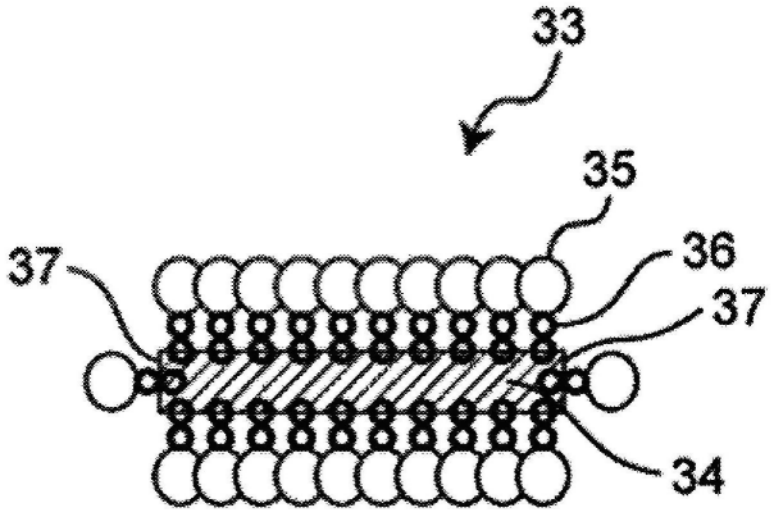


图3