



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 119256373 A

(43) 申请公布日 2025. 01. 03

(21) 申请号 202380042279.7

(22) 申请日 2023.03.28

(30) 优先权数据

2022-089861 2022.06.01 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.11.22

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/012598 2023.03.28

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/233783 JA 2023.12.07

(71) 申请人 株式会社村田制作所

地址 日本

(72) 发明人 平山真优 藤胁未伽 岛崎淑子

部田武志

(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 任静文

(51) Int.Cl.

H01B 1/16 (2006.01)

A61B 5/263 (2006.01)

H01B 13/00 (2006.01)

H01G 11/22 (2006.01)

H01G 11/86 (2006.01)

H01M 4/136 (2006.01)

H01M 4/1397 (2006.01)

权利要求书2页 说明书16页 附图1页

(54) 发明名称

电极和电极的制造方法

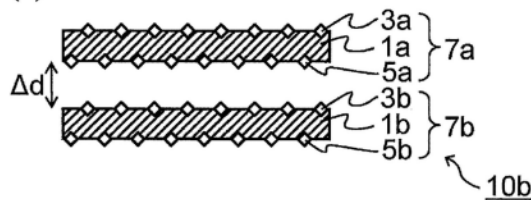
(57) 摘要

本发明的目的在于提供阻抗低的电极,优选目的在于提供表面阻抗低的电极。本发明的电极具备包含二维粒子的膜,上述二维粒子至少具有金属阳离子以及1个或多个层,上述层包含下式: M_mX_n (式中,M为至少1种第3、4、5、6、7族金属,且至少包含Ti原子,X为碳原子、氮原子或它们的组合,n为1以上且4以下,m大于n且为5以下)所示的层主体和存在于该层主体的表面的修饰或末端T(T为选自羟基、氟原子、氯原子、氧原子和氢原子中的至少1种),上述金属阳离子包含Li阳离子,上述二维粒子中的Li阳离子的含量相对于Ti原子100摩尔为5.4摩尔以上。

图1(a)



图1(b)



1. 一种电极,其具备包含二维粒子的膜,
所述二维粒子至少具有金属阳离子以及1个或多个层,
所述层包含下式: $M_m X_n$ 所示的层主体和存在于该层主体的表面的修饰或末端T,其中,T为选自羟基、氟原子、氯原子、氧原子和氢原子中的至少1种,
式 $M_m X_n$ 中,
M为至少1种第3、4、5、6、7族金属,且至少包含Ti原子,
X为碳原子、氮原子或它们的组合,
n为1以上且4以下,
m大于n且为5以下,
所述金属阳离子包含Li阳离子,
所述二维粒子中的Li阳离子的含量相对于Ti原子100摩尔为5.4摩尔以上。
2. 根据权利要求1所述的电极,其中,所述二维粒子中的所述Li阳离子的含量相对于Ti原子100摩尔为5.4摩尔以上且9.7摩尔以下。
3. 根据权利要求1或2所述的电极,其为生物信号传感电极。
4. 一种电极的制造方法,其包括使用二维粒子形成膜的步骤,
所述二维粒子至少包含插层处理物,所述插层处理物通过如下制造方法制造,所述制造方法包括:
 - (a) 准备下式: $M_m A X_n$ 所示的前驱体的步骤,
式 $M_m A X_n$ 中,
M为至少1种第3、4、5、6、7族金属,且至少包含Ti原子,
X为碳原子、氮原子或它们的组合,
A为至少1种第12、13、14、15、16族元素,
n为1以上且4以下,
m大于n且为5以下;
 - (b) 使用蚀刻液从所述前驱体中除去至少一部分A原子,由此得到蚀刻处理物的步骤;
 - (c) 对所述蚀刻处理物进行清洗,得到蚀刻清洗处理物的步骤;以及
 - (d) 将所述蚀刻清洗处理物与包含金属阳离子的金属化合物混合,得到在所述蚀刻清洗处理物中插入有所述金属阳离子的插层处理物的步骤,
所述金属阳离子包含Li阳离子。
5. 根据权利要求4所述的电极的制造方法,其中,所述二维粒子还包含层离处理物,所述层离处理物通过如下制造方法制造,所述制造方法包括:
 - (e) 进行对所述插层处理物进行搅拌而将所述插层处理物分层的层离处理,得到层离处理物的步骤。
6. 根据权利要求4或5所述的电极的制造方法,其中,所述二维粒子还包含层离清洗处理物,所述层离清洗处理物通过如下制造方法制造,所述制造方法包括:
 - (e) 对所述插层处理物进行搅拌,得到所述插层处理物被分层的层离处理物的步骤;
 - (f) 对所述层离处理物进行清洗,得到层离清洗处理物的步骤。
7. 根据权利要求4~6中任一项所述的电极的制造方法,其中,所述二维粒子至少具有所述金属阳离子以及1个或多个层,

所述层包含下式： M_nX_m 所示的层主体和存在于该层主体的表面的修饰或末端T，其中，T为选自羟基、氟原子、氯原子、氧原子和氢原子中的至少1种，

式 M_nX_m 中，M、X、n和m与上文含义相同，

所述金属阳离子包含Li阳离子，

在所述二维粒子中，Li阳离子的含量相对于Ti原子100摩尔为5.4摩尔以上。

电极和电极的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及电极和电极的制造方法。

背景技术

[0002] 近年来,作为具有导电性的新型材料,MXene备受关注。MXene是所谓的二维材料的一种,如后所述,是具有1个或多个层的形态的层状材料。通常,MXene具有该层状材料的粒子(可包括粉末、薄片、纳米片等)的形态。

[0003] 目前,关于MXene在各种电气器件中的应用,正在进行各种研究。例如,在专利文献1、2中记载了MXene可以以膜的形态用作神经信号测量用的电极(专利文献1)。

[0004] 现有技术文献

[0005] 非专利文献

[0006] 非专利文献1:Nicolette Driscoll, et al., “Two-Dimensional Ti₃C₂ MXene for High Resolution Neural Interfaces,” ACS Nano, 2018, Vol. 12, Issue 10, pp. 10419-10429

[0007] 非专利文献2:Nicolette Driscoll, et al., “MXene-infused bioelectronic interfaces for multiscale electrophysiology and stimulation,” Science Translational Medicine, 2021, Vol. 13, Issue 612, article abf8629

发明内容

[0008] 发明要解决的课题

[0009] 本发明的目的在于提供阻抗低的电极,优选目的在于提供表面阻抗低的电极。另外,本发明的目的还在于提供该电极的制造方法。

[0010] 用于解决课题的手段

[0011] 本发明的电极具备包含二维粒子的膜,

[0012] 上述二维粒子至少具有金属阳离子以及1个或多个层,

[0013] 上述层包含下式: $M_m X_n$ 所示的层主体和存在于该层主体的表面的修饰或末端T(T为选自羟基、氟原子、氯原子、氧原子和氢原子中的至少1种),

[0014] (式 $M_m X_n$ 中,

[0015] M为至少1种第3、4、5、6、7族金属,且至少包含Ti原子,

[0016] X为碳原子、氮原子或它们的组合,

[0017] n为1以上且4以下,

[0018] m大于n且为5以下),

[0019] 上述金属阳离子包含Li阳离子,

[0020] 上述二维粒子中的Li阳离子的含量相对于Ti原子100摩尔为5.4摩尔以上。

[0021] 另外,本发明的电极的制造方法包括使用二维粒子形成膜的步骤,

[0022] 上述二维粒子至少包含插层处理物,所述插层处理物通过如下制造方法制造,所

述制造方法包括：

- [0023] (a) 准备下式： M_mAX_n 所示的前驱体的步骤，
- [0024] (式 M_mAX_n 中，
- [0025] M为至少1种第3、4、5、6、7族金属，且至少包含Ti原子，
- [0026] X为碳原子、氮原子或它们的组合，
- [0027] A为至少1种第12、13、14、15、16族元素，
- [0028] n为1以上且4以下，
- [0029] m大于n且为5以下)；
- [0030] (b) 使用蚀刻液从上述前驱体中除去至少一部分A原子，由此得到蚀刻处理物的步骤；
- [0031] (c) 对上述蚀刻处理物进行清洗，得到蚀刻清洗处理物的步骤；以及
- [0032] (d) 将上述蚀刻清洗处理物与包含金属阳离子的金属化合物混合，得到在上述蚀刻清洗处理物中插入有上述金属阳离子的插层处理物的步骤，
- [0033] 上述金属阳离子包含Li阳离子。
- [0034] 发明效果
- [0035] 根据本发明，能够提供阻抗低的电极，优选能够提供表面阻抗低的电极。另外，本发明还能够提供该电极的制造方法。

附图说明

- [0036] 图1是表示本发明的1个实施方式中的层状材料的MXene粒子的概略示意截面图，图1的(a)表示单层MXene粒子，图1的(b)表示多层(例示为两层)MXene粒子。
- [0037] 图2是表示本发明的1个实施方式中的导电性膜的概略示意截面图。

具体实施方式

- [0038] 以下，对本发明的1个实施方式中的电极及其制造方法进行说明。
- [0039] 本发明的电极具备包含二维粒子的膜，
- [0040] 上述二维粒子至少具有金属阳离子以及1个或多个层，
- [0041] 上述层包含下式：所示的层主体和存在于该层主体的表面的修饰或末端T(T为选自羟基、氟原子、氯原子、氧原子和氢原子中的至少1种)，
- [0042] (式中，M为至少1种第3、4、5、6、7族金属，至少包含Ti原子，
- [0043] X为碳原子、氮原子或它们的组合，
- [0044] n为1以上且4以下，
- [0045] m大于n且为5以下)，
- [0046] 上述金属阳离子包含Li阳离子，
- [0047] 上述Li阳离子的含量相对于Ti原子100摩尔为5.4摩尔以上。
- [0048] 本发明的电极通过具有上述构成，能够显示低阻抗。虽然不应限定性地解释为特定的理论，但可认为上述膜中所含的二维粒子虽然是层状材料，但包含一定量的Li阳离子，所以容易发生电荷的授受，电导率高。因此，可认为通过使电极具备这样的膜，从而阻抗被抑制得较低，特别是表面阻抗被抑制得较低。

[0049] 上述二维粒子可理解为层状材料或层状化合物,也表示为“ $M_mX_nT_s$ ”,s为任意的数,以往,有时也使用x或z来代替s。代表性地,n可以为1、2、3或4,但不限于此。

[0050] 另外,在本发明中,有时将上述层称为MXene层,有时将上述二维粒子称为MXene二维粒子或MXene粒子。

[0051] MXene的上述式中,M优选为选自Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo和Mn中的至少1种且至少包含Ti,更优选为选自Ti、V、Cr和Mo中的至少1种且至少包含Ti。

[0052] M中的Ti原子的比例可优选为50原子%以上且100原子%以下,更优选为70原子%以上且100原子%以下,进一步优选为90原子%以上且100原子%以下。

[0053] 已知MXene由上述式: M_mX_n 以如下方式表达。

[0054] 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 、 $Nb_{1.3}C$ 、 $Mo_{1.3}Y_{0.6}C$ (上述式中,“1.3”和“0.6”分别意味着大约1.3(=4/3)和大约0.6(=2/3))、

[0055] 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 、 $(Hf_2V)C_2$ 、 $(Hf_2Mn)C_2$ 、 $(V_2Ti)C_2$ 、 $(Cr_2Ti)C_2$ 、 $(Cr_2V)C_2$ 、 $(Cr_2Nb)C_2$ 、 $(Cr_2Ta)C_2$ 、 $(Mo_2Sc)C_2$ 、 $(Mo_2Ti)C_2$ 、 $(Mo_2Zr)C_2$ 、 $(Mo_2Hf)C_2$ 、 $(Mo_2V)C_2$ 、 $(Mo_2Nb)C_2$ 、 $(Mo_2Ta)C_2$ 、 $(W_2Ti)C_2$ 、 $(W_2Zr)C_2$ 、 $(W_2Hf)C_2$ 、

[0056] Ti_4N_3 、 V_4C_3 、 Nb_4C_3 、 Ta_4C_3 、 $(Ti,Nb)_4C_3$ 、 $(Nb,Zr)_4C_3$ 、 $(Ti_2Nb_2)C_3$ 、 $(Ti_2Ta_2)C_3$ 、 $(V_2Ti_2)C_3$ 、 $(V_2Nb_2)C_3$ 、 $(V_2Ta_2)C_3$ 、 $(Nb_2Ta_2)C_3$ 、 $(Cr_2Ti_2)C_3$ 、 $(Cr_2V_2)C_3$ 、 $(Cr_2Nb_2)C_3$ 、 $(Cr_2Ta_2)C_3$ 、 $(Mo_2Ti_2)C_3$ 、 $(Mo_2Zr_2)C_3$ 、 $(Mo_2Hf_2)C_3$ 、 $(Mo_2V_2)C_3$ 、 $(Mo_2Nb_2)C_3$ 、 $(Mo_2Ta_2)C_3$ 、 $(W_2Ti_2)C_3$ 、 $(W_2Zr_2)C_3$ 、 $(W_2Hf_2)C_3$ 、 $(Mo_{2.7}V_{1.3})C_3$ (上述式中,“2.7”和“1.3”分别意味着大约2.7(=8/3)和大约1.3(=4/3))

[0057] 代表性地,在上述式中,M包含Ti,X可以为碳原子或氮原子,优选M可以为Ti,X可以为碳原子。例如,MAX相为 Ti_3AlC_2 ,MXene为 $Ti_3C_2T_s$ (换言之,M为Ti,X为C,n为2,m为3)。

[0058] 需要说明的是,在本发明中,MXene可以包含比较少量的来自于前驱体的MAX相的A原子,例如相对于原来的A原子为10质量%以下。A原子的残留量可优选为8质量%以下,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%,根据二维粒子的用途、使用条件,有时也没有问题。

[0059] 上述二维粒子是包含图1的(a)中示意性地例示的1个层的MXene的粒子(以下,简称为“MXene粒子”)10a(单层MXene粒子)的集合体。更详细而言,MXene粒子10a为具有 M_mX_n 所示的层主体(M_mX_n 层)1a和存在于层主体1a的表面(更详细而言,为各层中彼此相对的2个表面中的至少一者)的修饰或末端T 3a、5a的MXene层7a。因此,MXene层7a也表示为“ $M_mX_nT_s$ ”,s为任意的数。

[0060] 上述二维粒子可包含1个或多个层。作为多个层的MXene粒子(多层MXene粒子),如图1的(b)中示意性所示,可举出2个层的MXene粒子10b,但并不限于这些例子。图1的(b)中的1b、3b、5b、7b与上述的图1的(a)的1a、3a、5a、7a相同。多层MXene粒子的相邻的2个MXene层(例如7a和7b)不必完全分离开,也可以部分接触。上述MXene粒子10a是上述多层MXene粒子10b各自分离而以单层存在的粒子,有未分离的多层MXene粒子10b残留而成为上述单层MXene粒子10a与多层MXene粒子10b的混合物的情况。

[0061] 不限定本实施方式,MXene粒子中所含的各层(相当于上述MXene层7a、7b)的厚度可以为例如0.8nm以上且5nm以下,特别是0.8nm以上且3nm以下(主要可以根据各层中所含

的M原子层的数量而不同)。对于可包括的多层MXene粒子的各个层叠体,层间距离(或空隙尺寸,在图1的(b)中由 Δd 表示)例如可以为0.8nm以上且10nm以下,特别是0.8nm以上且5nm以下,更特别是约1nm,层的总数可以为2以上且20,000以下。

[0062] 在一个方式中,(二维粒子的二维面的长径的平均值)/(二维粒子的厚度的平均值)的比率为1.2以上,优选为1.5以上,更优选为2以上。上述二维粒子的二维面的长径的平均值和上述二维粒子的厚度的平均值通过后述的方法求出即可。

[0063] 本实施方式的二维粒子优选包含层数多的MXene粒子。上述“层数多”是指例如MXene层的层叠数为7层以上。另外,层数多的MXene粒子的层叠方向的厚度优选超过15nm,更优选为18nm以上且50nm以下,进一步优选为18nm以上且30nm以下。另外,在上述层数多的MXene粒子中,(二维粒子的二维面的长径的平均值)/(二维粒子的厚度的平均值)的比率例如超过5且为50以下,优选为10以上且30以下,更优选为11以上且20以下。由此,通过包含层数多的MXene粒子,能够容易地包含大量金属阳离子。

[0064] 作为上述层数多的MXene粒子,可举出例如不经过层离处理而得到的二维粒子等。

[0065] 本实施方式的二维粒子还优选包含层数少的多层MXene粒子。上述“层数少”是指例如MXene层的层叠数为6层以下。另外,层数少的多层MXene粒子的层叠方向的厚度优选为15nm以下,进一步优选为10nm以下。另外,在层数少的多层MXene粒子中,(二维粒子的二维面的长径的平均值)/(二维粒子的厚度的平均值)的比率为1.2以上,优选为1.5以上且10以下,更优选为2以上且5以下。以下,有时将该“层数少的MXene粒子”称为“少层MXene粒子”。另外,有时将单层MXene粒子和少层MXene粒子一并称为“单层·少层MXene粒子”。由此,包含二维粒子的膜的成膜性能够变得良好。

[0066] 作为上述单层·少层MXene粒子,可举出例如经过层离处理而得到的二维粒子等。

[0067] 在一个方式中,本实施方式的二维粒子优选包含上述层数多的MXene粒子和单层·少层MXene粒子。本实施方式的二维粒子中的层数多的MXene粒子的比例可以优选为20体积%以上且100体积%以下,更优选为30体积%以上且100体积%以下,进一步优选为60体积%以上且100体积%以下。由此,能够容易地得到包含大量金属阳离子的二维粒子。

[0068] 在一个方式中,本实施方式的二维粒子优选包含单层MXene粒子和少层MXene粒子,即单层·少层MXene粒子。本实施方式的二维粒子中的厚度为15nm以下的单层·少层MXene粒子的比例可优选为0体积%以上且70体积%以下,更优选为0体积%以上且60体积%以下,进一步优选为0体积%以上且25体积%以下。由此,包含二维粒子的膜的成膜性能够变得良好。

[0069] (二维粒子的二维面的长径的平均值)

[0070] 本实施方式的二维粒子的二维面的长径的平均值优选为 $1\mu\text{m}$ 以上且 $20\mu\text{m}$ 以下。以下,有时将二维面的长径的平均值称为“平均薄片尺寸”。

[0071] 上述平均薄片尺寸越大,则在包含二维粒子的材料中,二维粒子的取向性变得越好。二维粒子的取向性例如可通过包含二维粒子的材料的电导率来评价。

[0072] 二维面的长径的平均值优选为 $1.5\mu\text{m}$ 以上,更优选为 $2.5\mu\text{m}$ 以上。在通过对MXene实施超声波处理来进行MXene的层离处理的情况下,通过超声波处理,大部分的MXene小径化至长径约数百nm,因此可认为通过超声波处理而分层的单层MXene所形成的膜的二维粒子的取向性低。

[0073] 从分散介质中的分散性的观点出发,二维面的长径的平均值例如为20 μm 以下,优选为15 μm 以下,更优选为10 μm 以下。

[0074] 如后述的实施例所示,上述二维面的长径是指在电子显微镜照片中将各MXene粒子近似为椭圆形状时的长径,上述二维面的长径的平均值是指80个粒子以上的上述长径的数均值。作为电子显微镜,可以使用扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)照片。

[0075] 本实施方式的二维粒子的长径的平均值可以通过使包含该二维粒子的材料溶解于溶剂中,使上述二维粒子分散于该溶剂中进行测定。或者,也可以根据上述材料的SEM图像进行测定。

[0076] (二维粒子的厚度的平均值)

[0077] 本实施方式的二维粒子的厚度的平均值优选为1nm以上且15nm以下。上述厚度优选为10nm以下,更优选为7nm以下,进一步优选为5nm以下。另一方面,考虑到单层MXene粒子的厚度时,二维粒子的厚度的下限可以为1nm。

[0078] 上述二维粒子的厚度的平均值以基于原子力显微镜(AFM)照片或透射电子显微镜(TEM)照片的数均尺寸(例如至少40个的数均)的形式求出。

[0079] 上述二维粒子还优选包含空隙。通过使二维粒子包含空隙,从而更容易包含大量金属阳离子,能够更容易得到电导率高、阻抗低的电极。

[0080] 上述金属阳离子包含1价Li阳离子,也可以进一步包含其他金属阳离子。

[0081] 其中,上述金属阳离子的金属与上述M原子不同。另外,上述金属阳离子的金属与后述的前驱体中所含的A原子不同。

[0082] 在一个方式中,上述二维粒子中的Li阳离子的含量相对于Ti原子100摩尔可以为5.4摩尔以上,优选为5.4摩尔以上且67摩尔以下,更优选为5.4摩尔以上且20摩尔以下,进一步优选为5.4摩尔以上且9.7摩尔以下。由此,包含上述二维粒子的膜的导电性提高,能够容易地得到阻抗低的电极。

[0083] 上述二维粒子中的Li原子的含有率例如可以为0.1质量%以上且20质量%以下,进一步可以为0.1质量%以上且10质量%以下,尤其可以为0.2质量%以上且3质量%以下,特别是可以为0.2质量%以上且0.5质量%以下。由此,能够进一步提高包含二维粒子的膜的导电性,能够更容易得到阻抗低的电极。

[0084] 二维粒子中的Ti原子、Li原子、金属阳离子和Li阳离子的含量例如可以通过电感耦合等离子体发光分光分析法(ICP-AES)等进行测定。

[0085] 上述金属阳离子中的Li阳离子的含有率例如可以为1摩尔%以上且100摩尔%以下,优选为70摩尔%以上且100摩尔%以下,更优选为80摩尔%以上且100摩尔%以下,进一步优选为90摩尔%以上且100摩尔%以下。

[0086] 上述金属阳离子代表性地存在于上述层上。即,可以与上述层接触,也可以在上述层上隔着其它元素而存在。

[0087] 在一个方式中,上述二维粒子优选包含层数多、且Li阳离子的含量相对于Ti原子100摩尔为5.4摩尔以上的第1成分。通过包含第1成分的二维粒子,能够容易地形成在维持成膜性的同时包含大量金属阳离子的膜。

[0088] 该第1成分的二维粒子的厚度可优选超过15nm,更优选为18nm以上且50nm以下,进一步优选为18nm以上且30nm以下,层数可优选超过5且为50以下,优选超过10以上且为30以

下,更优选为11以上且20以下。另外,在第1成分的二维粒子中,Li阳离子的含量相对于Ti原子100摩尔可优选为5.4摩尔以上且69摩尔以下,更优选为5.4摩尔以上且9.7摩尔以下,进一步优选为6摩尔以上且9.7摩尔以下。此外,上述第1成分的二维粒子优选包含空隙。

[0089] 上述二维粒子中所含的第1成分的含有率可以优选为20体积%以上且100体积%以下,更优选为30体积%以上且100体积%以下,进一步优选为60体积%以上且100体积%以下。由此,能够容易地形成在维持成膜性的同时包含大量金属阳离子的膜。

[0090] 该第1成分代表性地可以以后述的插层处理物的形式制造,但并不限定于通过该制造方法来制造。

[0091] 在一个方式中,上述二维粒子优选包含层数少、且Li阳离子的含量相对于Ti原子100摩尔超过0摩尔且小于5.4摩尔的第2成分。由此,包含二维粒子的膜的成膜性能够变得良好。

[0092] 上述第2成分的二维粒子的厚度可优选为15nm以下,进一步优选为10nm以下,层数可优选为1以上且6以下。另外,在第2成分的二维粒子中,Li阳离子的含量相对于Ti原子100摩尔可优选为1摩尔以上且小于5.4摩尔,特别是可以为5.3摩尔以下。

[0093] 在上述二维粒子中,相对于第1成分100体积份,第2成分的含量可优选为0体积%以上且70体积%以下,更优选为0体积%以上且60体积%以下,进一步优选为0体积%以上且25体积%以下。

[0094] 该第2成分代表性地可以以后述的层离处理物的形式制造,但并不限定于通过该制造方法来制造。

[0095] 在本发明的电极中,膜中所含的二维粒子的含有率可优选为70体积%以上且100体积%以下,更优选为80体积%以上且100体积%以下,进一步优选为90体积%以上且100体积%以下。由此,能够容易地得到电导率高、阻抗低的电极。

[0096] 以下,对二维粒子的制造方法进行详述,但本发明并不限定于该实施方式。

[0097] 上述二维粒子的制造方法包括:

[0098] (a) 准备下式: M_mAX_n 所示的前驱体的步骤

[0099] (式 M_mAX_n 中,

[0100] M为至少1种第3、4、5、6、7族金属,且至少包含Ti,

[0101] X为碳原子、氮原子或它们的组合,

[0102] A为至少1种第12、13、14、15、16族元素,

[0103] n为1以上且4以下,

[0104] m大于n且为5以下);以及

[0105] (b) 使用蚀刻液从上述前驱体中除去至少一部分A原子,由此得到蚀刻处理物的步骤,

[0106] 可以进一步包括:

[0107] (c) 对上述蚀刻处理物进行清洗,得到蚀刻清洗处理物的步骤;

[0108] (d) 将上述蚀刻清洗处理物与包含金属阳离子的金属化合物混合,得到在上述蚀刻清洗处理物中插入有上述金属阳离子的插层处理物的步骤;

[0109] (e) 对上述插层处理物进行搅拌,得到上述插层处理物被分层的层离处理物的步骤;

[0110] (f)对上述层离处理物进行清洗,得到层离清洗处理物的步骤。其中,上述工序(d)中的金属阳离子包含Li阳离子。

[0111] 在本发明中,蚀刻处理物、蚀刻清洗处理物、插层处理物、层离处理物和层离清洗处理物均可包含在二维粒子的技术范围内。

[0112] 以下,对各工序进行详述。

[0113] • 工序(a)

[0114] 首先,准备规定的前驱体。在本实施方式中能够使用的规定的前驱体是作为MXene的前驱体的MAX相,

[0115] 由下式: M_mAX_n 表示

[0116] (式 M_mAX_n 中,

[0117] M为至少1种第3、4、5、6、7族金属,且至少包含Ti,

[0118] X为碳原子、氮原子或它们的组合,

[0119] A为至少1种第12、13、14、15、16族元素,

[0120] n为1以上且4以下,

[0121] m大于n且为5以下)。

[0122] 上述M、X、n和m如上所说明。

[0123] A为至少1种第12、13、14、15、16族元素,通常为A族元素,代表性的是IIIA族和IVA族,更详细而言,可包含选自Al、Ga、In、Tl、Si、Ge、Sn、Pb、P、As、S和Cd中的至少1种,优选为Al。

[0124] MAX相具有由A原子构成的层位于 M_mX_n 所示的2个层(可具有各X位于M的八面体阵列内的晶格)之间的晶体结构。MAX相代表性地在 $m=n+1$ 的情况下具有如下重复单元,即在 $n+1$ 层的M原子的层的各层之间各配置1层X原子的层(也将它们统称为“ M_mX_n 层”)、并配置A原子的层(“A原子层”)作为第 $n+1$ 个M原子的层的下一层,但并不限于此。

[0125] 上述MAX相可以通过已知的方法制造。例如将TiC粉末、Ti粉末和Al粉末用球磨机混合,将所得到的混合粉末在Ar气氛下烧制,得到烧制体(块状的MAX相)。然后,将所得到的烧制体用立铣刀粉碎,从而能够得到下一工序用的粉末状MAX相。

[0126] • 工序(b)

[0127] 在工序(b)中,使用蚀刻液,进行通过蚀刻从上述前驱体的 M_mAX_n 中除去A原子的至少一部分的蚀刻处理。由此,在维持前驱体中的 M_mX_n 所示的层的状态下,能够得到除去了由A原子构成的层的至少一部分的处理物。

[0128] 上述蚀刻液可包含HF、HCl、HBr、HI、硫酸、磷酸、硝酸等酸,代表性地,可以使用包含F原子的蚀刻液。作为该蚀刻液,可举出LiF与盐酸的混合液;氢氟酸与盐酸的混合液;包含氢氟酸的混合液等,这些混合液可以进一步包含磷酸等。上述蚀刻液代表性地可以为水溶液。

[0129] 作为使用了上述蚀刻液的蚀刻的操作和其他条件,可以采用以往实施的条件。

[0130] • 工序(c)

[0131] 在工序(c)中,对通过蚀刻处理而得到的处理物进行清洗,得到蚀刻清洗处理物。通过进行清洗,能够充分除去蚀刻处理中使用的酸等。

[0132] 清洗可以使用清洗液来实施,代表性地,可通过将蚀刻处理物与清洗液混合来实

施。该清洗液代表性地包含水,优选纯水。另一方面,除了纯水以外还可以进一步包含少量的盐酸等。与蚀刻处理物混合的清洗液的量、蚀刻处理物与清洗液的混合方法没有特别限定。例如,作为该混合方法,可举出使蚀刻处理物与清洗液共存,进行搅拌、离心分离等。作为搅拌方法,可举出使用了手摇、自动摇动器、剪切混合器、罐磨机等搅拌方法。搅拌速度、搅拌时间等搅拌的程度根据成为处理对象的蚀刻处理物的量、浓度等进行调整即可。上述用清洗液的清洗进行1次以上即可,优选进行多次利用清洗的清洗。例如,具体而言,上述用清洗液的清洗可以通过依次进行工序(i)(向处理物或下述(iii)中得到的剩余的沉淀物中)加入清洗液并搅拌、工序(ii)对搅拌物进行离心分离、工序(iii)在离心分离后废弃上清液来实施,可举出在2次以上、例如15次以下的范围内反复进行工序(i)~(iii)。

[0133] • 工序(d)

[0134] 在工序(d)中,使用包含金属阳离子的金属化合物,进行对上述蚀刻清洗处理物插入金属阳离子的插层处理,得到插层处理物。由此,能够得到上述金属阳离子插入到2个相邻的 M_mX_n 层之间的插层处理物。该插层处理可以在分散介质中进行。

[0135] 上述金属阳离子可以与上述二维粒子中所含的金属阳离子相同,包含Li阳离子,也可以包含其他金属阳离子。

[0136] 其中,上述金属阳离子的金属与上述M原子不同。另外,上述金属阳离子的金属与前驱体中所含的A原子不同。

[0137] 作为上述金属化合物,可举出上述金属阳离子与阴离子键合而成的离子性化合物。可举出例如上述金属阳离子的碘化物、磷酸盐、包括硫酸盐的硫化物盐、硝酸盐、乙酸盐、羧酸盐。作为上述金属阳离子,优选锂离子,作为金属化合物,优选包含锂离子的金属化合物,更优选锂离子的离子性化合物,进一步优选锂离子的碘化物、磷酸盐、硫化物盐中的1种以上。可认为如果使用锂离子作为金属离子,则与锂离子水合的水具有最负的介电常数,因此容易单层化。

[0138] 插层处理的具体方法没有特别限定,例如可以将蚀刻清洗处理物和金属化合物混合,并进行搅拌或者静置。可举出例如在室温下进行搅拌。上述搅拌的方法可举出例如使用搅拌器等的搅拌棒的方法、使用搅拌叶片的方法、使用混合器的方法、和使用离心装置的方法等,搅拌时间可以根据单层·少层 MX_n 粒子的制造规模来设定,例如可以设定在12~24小时之间。

[0139] 插层处理可以在分散介质的存在下实施。作为分散介质,可举出例如水;N-甲基吡咯烷酮、N-甲基甲酰胺、N,N-二甲基甲酰胺、甲醇、乙醇、二甲基亚砷、乙二醇、乙酸等有机系介质等。

[0140] 分散介质、蚀刻清洗处理物和金属化合物的混合顺序没有特别限定,在一个方式中,可以将分散介质和蚀刻清洗处理物混合之后,再混合金属化合物。代表性地,可以将进行蚀刻处理后的蚀刻液作为分散介质。

[0141] 插层处理代表性地可以对蚀刻清洗处理物实施,但在另一方式中,也可以与蚀刻处理同时对上述前驱体实施。具体而言,该蚀刻和插层处理包括如下步骤:将前驱体、蚀刻液和包含金属阳离子的金属化合物混合,从上述前驱体中除去至少一部分A原子,并且在经除去A原子的前驱体中插入金属阳离子,由此得到插层处理物。由此,能够得到从前驱体(MAX)中除去A原子的至少一部分,并且前驱体中的 M_mX_n 层残留,在相邻的多个 M_mX_n 层之间插

入有金属阳离子的插层处理物。

[0142] 作为上述蚀刻和插层处理中使用的蚀刻液和金属化合物,分别可以使用与工序(b)中使用的蚀刻液和上述金属化合物相同的蚀刻液和金属化合物。

[0143] 上述插层处理物可以在供于电极的制造之前进行清洗从而制成插层清洗处理物,该插层清洗处理物也包含在插层处理物的范围中。通过对插层处理物进行清洗,能够除去过量的金属化合物。

[0144] 插层处理物的清洗可以使用清洗液来实施,代表性地,可通过将插层处理物与清洗液来实施。作为该清洗液,可以使用与工序(c)中的清洗液相同的清洗液,混合可通过与工序(c)中的混合方法相同的方法来实施。例如,具体而言,作为清洗液,可以使用水。另外,上述用清洗液的清洗可以通过依次进行工序(i)(向处理物或下述(iii)中得到的剩余的沉淀物中)加入清洗液并搅拌、工序(ii)对搅拌物进行离心分离、工序(iii)在离心分离后废弃上清液来实施,可举出在2次以上、例如15次以下的范围内反复进行工序(i)~(iii)。

[0145] • 工序(e)

[0146] 在工序(e)中,进行对上述插层处理物进行搅拌而将上述插层处理物分层的层离处理,得到层离处理物。通过该搅拌,对插层处理物施加剪切应力,相邻的2个 M_nX_n 层之间的至少一部分能够被剥离,MXene粒子能够被单层·少层化。

[0147] 层离处理的条件没有特别限定,可以通过已知的方法进行。例如,作为对插层处理物施加剪切应力的方法,可举出使插层处理物分散于分散介质中并进行搅拌的方法。作为搅拌方法,可举出使用了机械式震荡器、涡旋混合器、均质机、超声波处理、手摇、自动摇动器等搅拌。搅拌速度、搅拌时间等搅拌的程度根据成为处理对象的处理物的量、浓度等进行调整即可。例如,可举出对上述插层后的浆料进行离心分离并废弃上清液后,向剩余沉淀物中添加纯水,例如通过手摇或用自动摇动器进行搅拌来进行层分离。未剥离物的除去可举出进行离心分离并废弃上清后,用水清洗剩余沉淀物的工序。例如,可举出(i)在废弃上清后的剩余沉淀物中追加纯水进行搅拌,(ii)进行离心分离,(iii)回收上清液。将该(i)~(ii)的操作重复1次以上,优选为2次以上且10次以下,得到包含单层·少层MXene粒子的上清液作为层离处理物。或者,也可以将该上清液离心分离,废弃离心分离后的上清液,得到包含单层·少层MXene粒子的粘土作为层离处理物。

[0148] • 工序(f)

[0149] 在工序(f)中,对上述层离处理物进行清洗,得到层离清洗处理物。该上述清洗,能够除去杂质等。

[0150] 在一个方式中,上述清洗可使用清洗液来实施,代表性地,可通过将层离处理物与清洗液混合来实施。在另一方式中,上述清洗可以通过对上述层离处理物进行酸处理后,将该酸处理物与清洗液混合来实施。作为上述酸,可以适当使用盐酸、硫酸、硝酸、磷酸、高氯酸、氢碘酸、氢溴酸、氢氟酸等无机酸;乙酸、柠檬酸、草酸、苯甲酸、山梨酸等有机酸,酸溶液中的酸的浓度可以根据层离处理物而适当调整。另外,上述用清洗液的清洗可以通过依次进行工序(i)(向处理物或下述(iii)中得到的剩余的沉淀物中)加入清洗液并搅拌、工序(ii)对搅拌物进行离心分离、工序(iii)在离心分离后废弃上清液来实施,可举出在2次以上、例如15次以下的范围内反复进行工序(i)~(iii)。上述搅拌可使用手摇、自动摇动器、剪切混合器、罐磨机等来实施。酸处理进行1次以上即可,根据需要,可以在2次以上、例如10

次以下的范围内进行与新鲜的酸溶液(未在酸处理中使用过的酸溶液)混合并搅拌的操作。作为上述清洗液,可以使用与工序(c)中的清洗液相同的清洗液,上述混合可通过与工序(c)中的混合方法相同的方法来实施。例如,具体而言,作为清洗液,可以使用水。

[0151] 上述说明的制造方法中的中间体和目标物、例如上述插层处理物和层离处理物可以通过抽滤、加热干燥、冷冻干燥、真空干燥等进行干燥。

[0152] 在一个方式中,上述膜可以为无粘结剂。在另一方式中,上述膜除了二维粒子以外,还可以包含树脂。作为该树脂,可举出丙烯酸系树脂、聚酯树脂、聚酰胺树脂、聚酰亚胺树脂、聚酰胺酰亚胺树脂、聚烯烃树脂、聚碳酸酯树脂、聚氨酯树脂、聚苯乙烯树脂、聚醚树脂、聚乳酸、聚乙烯醇等。

[0153] 另外,上述膜可以进一步包含其他添加剂。

[0154] 在一个方式中,本发明的电极可以仅由上述膜形成。在另一方式中,本发明的电极可以包含上述膜、以及选自基材和保护层中的1种以上。另外,上述电极可以为固体状态,也可以为具有柔性的软质状态。

[0155] 在本实施方式的电极包含选自基材和保护层中的1种以上的情况下,上述膜与选自基材和保护层中的1种以上可以直接接触。

[0156] 上述基材例如可以为陶瓷、玻璃等无机材料,也可以为有机材料。作为该有机材料,可举出例如柔性有机材料,具体而言,可举出热塑性聚氨酯弹性体(TPU)、PET膜、聚酰亚胺膜等。另外,上述基材可以为纸、布等纤维材料(例如,片状纤维材料)。

[0157] 上述保护层可以为覆盖上述膜的至少一部分或全部的层,优选可以为覆盖上述膜的至少一部分的层。上述保护层可以为有机材料,具体而言,可以为丙烯酸系树脂、聚酯树脂、聚酰胺树脂、聚酰亚胺树脂、聚酰胺酰亚胺树脂、聚烯烃树脂、聚碳酸酯树脂、聚氨酯树脂、聚苯乙烯树脂、聚醚树脂、聚乳酸、聚乙烯醇等树脂。

[0158] 在本实施方式的电极中,上述膜可以以与测定对象物直接接触的方式暴露于外部空气中,也可以被基材、保护层等覆盖。

[0159] 本发明的电极的制造方法包括使用上述二维粒子而形成膜的步骤,该二维粒子至少包含上述插层处理物,也可以包含插层处理物、以及上述层离处理物和/或层离清洗处理物。在一个方式中,优选可包含上述插层处理物和层离处理物,在另一方式中,优选可包含插层处理物和层离清洗处理物。

[0160] 虽然不应限定性地解释为特定的理论,但可认为上述插层处理物包含金属阳离子,与上述蚀刻处理物、蚀刻清洗处理物相比,层间的密合性适度地受到了抑制。另外,与上述层离处理物、层离清洗处理物相比,上述插层处理物包含大量金属阳离子。因此,可认为通过使用包含插层处理物的二维粒子,能够得到包含金属阳离子且成膜性良好的膜。

[0161] 另外,本发明的电极的制造方法中使用的二维粒子包含上述插层处理物,可认为插层处理物在成膜过程中由于剪切应力而使得层间能够某种程度地剥离。因此,即使在二维粒子不含上述层离处理物、层离清洗处理物的情况下也能够成膜。

[0162] 上述膜的形成例如可通过进行1次或2次以上的如下步骤来实施:对包含二维粒子、分散介质和根据需要使用的上述树脂的混合液进行抽滤,或者涂敷包含二维粒子、分散介质和根据需要使用的上述树脂的混合液,并使分散介质干燥。

[0163] 例如,可以将包含通过上述层离处理而得到的二维粒子(层离处理物)的上清液与

插层处理物混合,以上述混合液的形式使用。

[0164] 作为涂敷上述混合液的方法,可举出例如通过喷雾进行涂敷的方法。上述喷雾的方法例如可以为无气喷雾法或空气喷雾法,具体而言,可举出使用单流体喷嘴、双流体喷嘴、喷枪等的喷嘴来进行喷雾的方法。

[0165] 作为上述分散介质,可以使用与上述分散介质相同的介质,可举出例如水;N-甲基吡咯烷酮、N-甲基甲酰胺、N,N-二甲基甲酰胺、甲醇、乙醇、二甲基亚砷、乙二醇、乙酸等有机系介质等。

[0166] 关于上述二维粒子中的插层处理物的比例,在二维粒子100体积%中可优选为20体积%以上且100体积%以下,更优选为30体积%以上且100体积%以下,进一步优选为60体积%以上且100体积%以下。由此,能够容易地形成在维持成膜性的同时包含大量金属阳离子的膜。

[0167] 另外,关于上述二维粒子中的插层处理物与层离处理物和层离清洗处理物的合计比例,在二维粒子100体积%中可优选为0体积%以上且70体积%以下,更优选为0体积%以上且60体积%以下,进一步优选为0体积%以上且25体积%以下。

[0168] 插层处理物、层离处理物、层离清洗处理物可以通过上述制造方法来制造,但不限于于此。

[0169] (电极的用途)

[0170] 本实施方式的电极可用于任意适当的用途。例如,可举出进行电化学测定时的对电极、参比电极、电化学电容器用电极、电池用电极、生物电极、传感器用电极、天线用电极、电刺激电极等。也可用于电磁屏蔽(EMI屏蔽)等要求高耐湿性(例如,减少初始电导率的降低、防止氧化)的用途。以下,对这些用途的详细情况进行说明。

[0171] 电极没有特别限定,例如可以为电容器用电极、电池用电极、生物信号传感电极、传感器用电极、天线用电极、电刺激电极等。根据本发明的电极,即使是更小的容积(装置占有体积),也能够得到大容量的电容器和电池、低阻抗的生物信号传感电极、高灵敏度的传感器和天线。

[0172] 电容器可以为电化学电容器。电化学电容器为利用了起因于电极(电极活性物质)与电解液中的离子(电解质离子)之间的物理化学反应而显现的容量的电容器,能够作为蓄积电能的器件(蓄电器件)使用。电池可以为能够反复充放电的化学电池。电池例如可以为锂离子电池、镁离子电池、锂硫电池、钠离子电池等,但不限于这些。

[0173] 生物信号传感电极是用于获得生物信号的电极。生物信号传感电极例如可以为用于测定EEG(脑电图)、ECG(心电图)、EMG(肌电图)、EIT(电阻抗断层扫描)的电极,但不限于这些。

[0174] 传感器用电极是用于检查目标物质、状态、异常等的电极。传感器例如可以为气体传感器、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,但不限于这些。

[0175] 天线用电极是用于向空间辐射电磁波和/或接收空间中的电磁波的电极。天线用电极所构成的天线如果是以移动电话为代表的移动通信用的天线(所谓的3G、4G、5G用的天线)、RFID用的天线、或NFC(Near Field Communication:近场通信)用的天线等则没有特别限定。

[0176] 电刺激电极是用于对生物赋予电刺激的电极。该电刺激可赋予生物、特别是生物组织中的例如脊髓、脑、神经组织、肌组织等,但不限于这些。

[0177] 优选本实施方式的电极可用作生物信号传感电极。由于本发明的电极的阻抗低，所以期待能够有助于空间分辨率更高的传感，能够有利地用于测定EEG(脑电图)、ECG(心电图)、EMG(肌电图)、EIT(电阻抗断层扫描)等生物信号。

[0178] 以上，对本发明的1个实施方式中的电极和该电极中使用的二维粒子进行了详细叙述，但可以进行各种改变。需要说明的是，本发明中的电极和二维粒子也可以通过与上述实施方式中的制造方法不同的方法来制造，另外，应留意的是，本发明的电极和二维粒子的制造方法并不仅限于提供上述实施方式中的电极和二维粒子。

[0179] 本发明包括以下内容。

[0180] [1]

[0181] 一种电极，其具备包含二维粒子的膜，

[0182] 上述二维粒子至少具有金属阳离子以及1个或多个层，

[0183] 上述层包含下式： M_mX_n 所示的层主体和存在于该层主体的表面的修饰或末端T(T为选自羟基、氟原子、氯原子、氧原子和氢原子中的至少1种)，

[0184] (式 M_mX_n 中，

[0185] M为至少1种第3、4、5、6、7族金属，且至少包含Ti原子，

[0186] X为碳原子、氮原子或它们的组合，

[0187] n为1以上且4以下，

[0188] m大于n且为5以下)，

[0189] 上述金属阳离子包含Li阳离子，

[0190] 上述二维粒子中的Li阳离子的含量相对于Ti原子100摩尔为5.4摩尔以上。

[0191] [2]

[0192] 根据[1]中记载的电极，其中，上述二维粒子中的上述Li阳离子的含量相对于Ti原子100摩尔为5.4摩尔以上且9.7摩尔以下。

[0193] [3]

[0194] 根据[1]或[2]中记载的电极，其为生物信号传感电极。

[0195] [4]

[0196] 一种电极的制造方法，其包括使用二维粒子形成膜的步骤，

[0197] 上述二维粒子至少包含插层处理物，所述插层处理物通过如下制造方法制造，所述制造方法包括：

[0198] (a) 准备下式： M_mAX_n 所示的前驱体的步骤

[0199] (式 M_mAX_n 中，

[0200] M为至少1种第3、4、5、6、7族金属，且至少包含Ti原子，

[0201] X为碳原子、氮原子或它们的组合，

[0202] A为至少1种第12、13、14、15、16族元素，

[0203] n为1以上且4以下，

[0204] m大于n且为5以下)；

[0205] (b) 使用蚀刻液从上述前驱体中除去至少一部分A原子，由此得到蚀刻处理物的步骤；

[0206] (c) 对上述蚀刻处理物进行清洗，得到蚀刻清洗处理物的步骤；以及

[0207] (d) 将上述蚀刻清洗处理物与包含金属阳离子的金属化合物混合,得到在上述蚀刻清洗处理物中插入有上述金属阳离子的插层处理物的步骤,

[0208] 上述金属阳离子包含Li阳离子。

[0209] [5]

[0210] 根据[4]中记载的电极的制造方法,其中,上述二维粒子还包含层离处理物,所述层离处理物通过如下制造方法制造,所述制造方法包括:

[0211] (e) 进行对上述插层处理物进行搅拌而将上述插层处理物分层的层离处理,得到层离处理物的步骤。

[0212] [6]

[0213] 根据[4]或[5]中记载的电极的制造方法,其中,上述二维粒子还包含层离清洗处理物,所述层离清洗处理物通过如下制造方法制造,所述制造方法包括:

[0214] (e) 对上述插层处理物进行搅拌,得到上述插层处理物被分层的层离处理物的步骤;

[0215] (f) 对上述层离处理物进行清洗,得到层离清洗处理物的步骤。

[0216] [7]

[0217] 根据[4]~[6]中任一项记载的电极的制造方法,其中,上述二维粒子至少具有上述金属阳离子以及1个或多个层,

[0218] 上述层包含下式: $M_m X_n$ 所示的层主体和存在于该层主体的表面的修饰或末端T(T为选自羟基、氟原子、氯原子、氧原子和氢原子中的至少1种),

[0219] (式 $M_m X_n$ 中,M、X、n和m与上文含义相同),

[0220] 上述金属阳离子包含Li阳离子,

[0221] 在上述二维粒子中,Li阳离子的含量相对于Ti原子100摩尔,为5.4摩尔以上。

[0222] 实施例

[0223] 通过以下的实施例更具体地说明本发明,但本发明并不限于这些实施例。

[0224] [实验例1~6]

[0225] (二维粒子的制作)

[0226] 在实验例1~6中,依次实施以下详述的(1)前驱体(MAX)的准备、(2)前驱体的蚀刻、(3)清洗、(4)插层、(5)层离和清洗,制作了插层处理物、层离处理物。

[0227] (1)前驱体的准备

[0228] 将TiC粉末、Ti粉末和Al粉末(均为株式会社高纯度化学研究所制)以2:1:1的摩尔比投入到装有氧化锆球的球磨机中并混合了24小时。将所得到的混合粉末在Ar气氛下以1,350℃烧制2小时。将所得到的烧制体(块)用立铣刀粉碎至最大尺寸40 μm 以下。由此,得到了作为前驱体(MAX)的 Ti_3AlC_2 粒子。

[0229] (2)前驱体的蚀刻

[0230] 使用通过上述方法制备的 Ti_3AlC_2 粒子(粉末),在下述蚀刻条件下进行蚀刻,得到了包含来自于 Ti_3AlC_2 粉末的固体成分(蚀刻处理物)的固液混合物(浆料)。

[0231] (蚀刻条件)

[0232] • 前驱体: Ti_3AlC_2 (筛孔45 μm 过筛)

[0233] • 蚀刻液组成:49%HF 6mL

[0234] H₂O 18mL

[0235] HCl (12M) 36mL

[0236] • 前驱体投入量:3.0g

[0237] • 蚀刻容器:100mL IBOY

[0238] • 蚀刻温度:35℃

[0239] • 蚀刻时间:24h

[0240] • 搅拌器转速:400rpm

[0241] (3) 清洗

[0242] 将上述浆料分成2份,分别插入到2根50mL离心管中,使用离心分离机在3500G的条件下进行5分钟离心分离后,废弃上清液。在各离心管中追加纯水35mL,再次进行以3500G进行5分钟离心分离并分离除去上清液的操作,该操作重复进行11次。最终离心分离后,废弃上清液,得到了Ti₃C₂T_s(蚀刻清洗处理物,以下,也称为“二维粒子(c)”)与水分介质的粘土。

[0243] (4) 插层

[0244] 对于上述Ti₃C₂T_s(蚀刻清洗处理物)与水分介质的粘土,添加0.75g的LiCl和37.2g的纯水,在20℃以上且25℃以下搅拌24小时,进行以锂离子为插层剂的插层,得到了插层处理物(以下,也称为“二维粒子(d)”)。插层的详细条件如下所述。

[0245] (插层的条件)

[0246] • Ti₃C₂T_s-水分介质粘土(蚀刻清洗处理物):固体成分0.5g

[0247] • 金属化合物:0.75g的LiCl

[0248] • 插层容器:100mL IBOY

[0249] • 温度:20℃以上且25℃以下(室温)

[0250] • 时间:24小时

[0251] • 搅拌器转速:700rpm

[0252] (5) 分层和清洗

[0253] 将进行插层而得到的浆料投入到50mL离心管中,使用离心分离机在3,500G的条件下进行5分钟离心分离后,回收上清液,得到了包含二维粒子(层离处理物)的粘土。进而,追加纯水35mL之后,用振荡器搅拌15分钟后,以3,500G离心分离5分钟,将上清液作为含单层MXene粒子的液体回收,将该操作重复4次,得到了含单层MXene粒子的上清液。进而,对于该上清液,使用离心分离机在4,300G、2小时的条件下进行离心分离后,废弃上清液,得到了包含层离清洗处理物(以下,也称为“二维粒子(f)”)的粘土。

[0254] (浆料的制作)

[0255] 以表1所示的比例将上述蚀刻清洗处理物、插层处理物、层离清洗处理物加入到50mL离心管中,添加纯水以使得合并了插层处理物和层离清洗处理物的二维粒子的比例成为1.5质量%。接下来,用振荡器搅拌15分钟,得到了浆料。

[0256] (电极的制作)

[0257] 向25mL的注射器中加入上述浆料,将该注射器设置在喷涂机上。接下来,将3cm见方的聚酰亚胺基板设置在喷涂机的带吸引的载物台上,通过涂布15次上述浆料而形成膜,得到了具备聚酰亚胺基板和配置在该聚酰亚胺基板上的未干燥的膜的层叠体。喷涂时的条件如下所述。

[0258] (喷涂的条件)

[0259] • 雾化压力:0.5MPa

[0260] • 喷嘴前端与基板的距离:15cm

[0261] • 送液量:5mL/s

[0262] • 扫描速度:150mm/s

[0263] • 载物台加热器:45℃

[0264] 使用常压烘箱,在80℃下干燥2小时,接下来,在真空下于150℃整夜的条件下使上述层叠体干燥,形成了具备聚酰亚胺基板和配置于该聚酰亚胺基板上的膜的电极。

[0265] (阻抗的测定方法)

[0266] 用Kapton(注册商标)胶带覆盖上述电极,使其具有10mm φ的开口部,作为工作电极。使用铂电极作为对电极,使用银氯化银电极作为参比电极来组装烧杯电池(日文:ビーカーセル)。需要说明的是,关于上述对电极,使用了面积比上述工作电极的开口部大的对电极。

[0267] 接下来,将频率设为10Hz的范围,将电压设为开路电压,或者相对于参比电极设定为1mVrms~20mVrms,将绘制数设为71点,将每1个绘制点的N数设为1~10,在恒电位仪模式下进行电化学测定。作为电化学测定装置,使用了Bio-Logic Science Instruments公司的VMP-300高性能电化学测定系统(16ch·Advanced model)。

[0268] (通过电感耦合等离子体发光分光分析法(ICP)进行的Li原子含有率的测定)

[0269] 通过碱熔融法将上述电极溶液化,通过电感耦合等离子体发光分光分析法(ICP-AES)对所得到的溶液进行测定从而检测二维粒子中所含的金属阳离子。ICP-AES测定使用iCAP6300(Thermo Fisher Scientific公司制)。

[0270] 将结果示于表1。对相当于本发明的比较例的实验例标注符号“*”来表示,除此以外,相当于本发明的实施例。

[0271] 【表1】

	二维粒子			阻抗	Li/Ti
	(c)	(d)	(f)		
	(体积%)	(体积%)	(体积%)	(Ω)	(摩尔%)
1	—	100	—	320.812	6.4
2	—	75	25	423.625	6.2
3	—	50	50	513.044	5.9
4*	100	—	—	10000	ND
5*	50	—	50	1322.84	3
6*	0	—	100	541.816	5.3

[0272] 实验例1~3为本发明的实施例,能够得到阻抗低的电极。实验例4~6是金属阳离子的含量相对于Ti原子100摩尔不满足5.4摩尔的例子,阻抗不能充分满足。

[0274] 附图标记说明

- [0275] 1a、1b:层主体 (M_mX_n 层)
- [0276] 3a、5a、3b、5b:修饰或末端T
- [0277] 7a、7b:MXene层
- [0278] 10、10a、10b:MXene粒子(层状材料的二维粒子)

图 1(a)

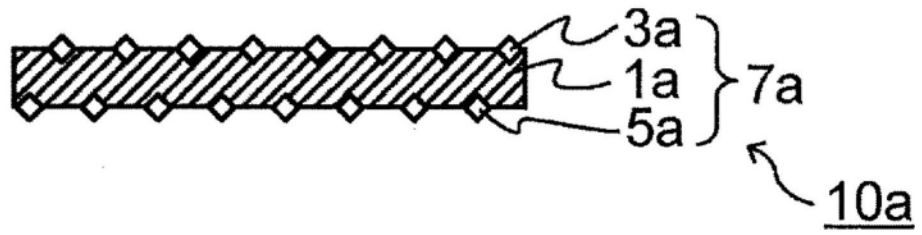


图 1(b)

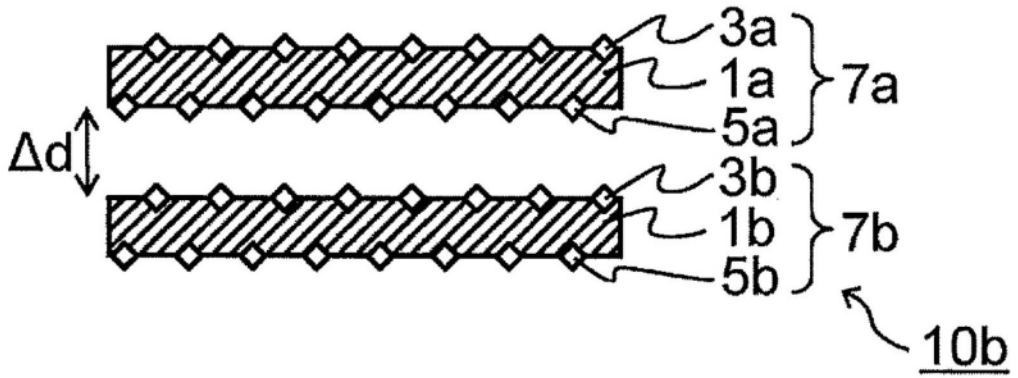


图1

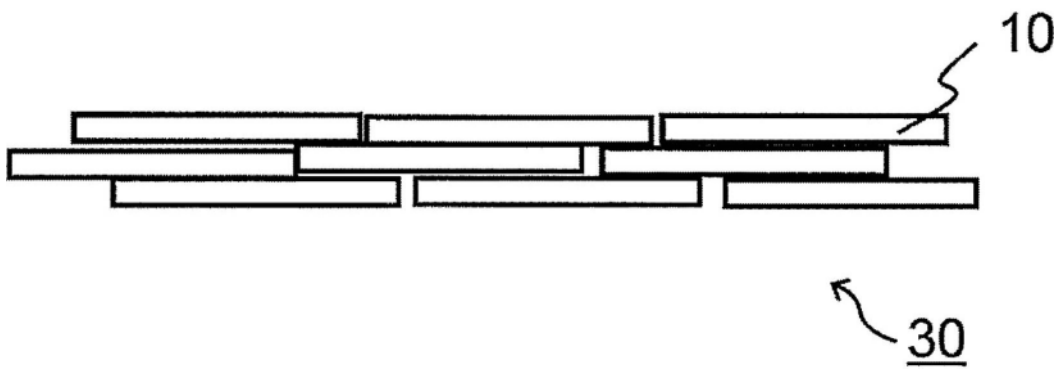


图2