



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 119110976 A

(43) 申请公布日 2024. 12. 10

(21) 申请号 202380040029.X

(22) 申请日 2023.04.25

(30) 优先权数据

2022-080357 2022.05.16 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.11.12

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/016244 2023.04.25

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/223780 JA 2023.11.23

(71) 申请人 株式会社村田制作所

地址 日本

(72) 发明人 坂本宙树

(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 5/00 (2006.01)

C01B 32/921 (2006.01)

H01B 1/00 (2006.01)

H01B 1/22 (2006.01)

H01B 13/00 (2006.01)

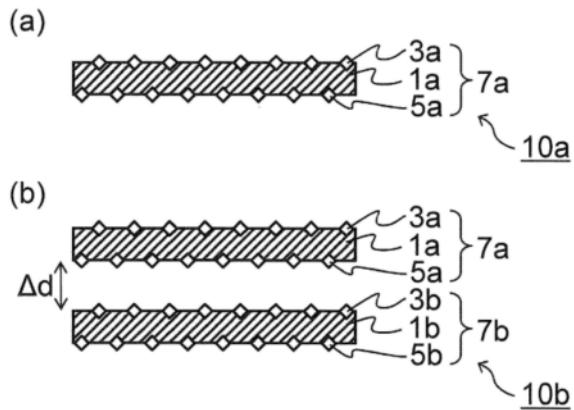
权利要求书2页 说明书15页 附图3页

(54) 发明名称

导电性二维粒子及其制造方法、导电性膜、导电性糊剂、以及导电性复合材料

(57) 摘要

一种导电性二维粒子,其为包含1个或多个层的层状材料的导电性二维粒子,上述层包含下式:Ti_mX_n(式中,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、以及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),进而,A1相对于Ti的原子比(A1/Ti)为0原子%以上且0.10原子%以下。



1. 一种导电性二维粒子,其为包含1个或多个层的层状材料的导电性二维粒子,所述层包含下式:



所示的层主体、以及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 Ti_mX_n 中,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,

进而,A1相对于Ti的原子比A1/Ti为0原子%以上且0.10原子%以下。

2. 根据权利要求1所述的导电性二维粒子,其中,所述导电性二维粒子的厚度的平均值为15nm以下。

3. 根据权利要求1或2所述的导电性二维粒子,其中,所述 Ti_mX_n 为 Ti_3C_2 。

4. 一种导电性二维粒子的制造方法,其包括:

(a) 准备下式:



所示的前驱体,

式 Ti_mAlX_n 中,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;

(b1) 使所述前驱体接触蚀刻液来进行从所述前驱体除去至少一部分的Al的蚀刻;

(c) 清洗进行蚀刻而得到的蚀刻处理物,得到清洗物;

(d) 进行层间插入用化合物的插层处理,所述插层处理包括搅拌包含所述清洗物和该清洗物的层间插入用化合物的混合液的步骤;以及

(e1) 使用进行所述插层处理而得到的插层处理物并进行层离,得到导电性二维粒子,

所述导电性二维粒子中的Al相对于Ti的原子比A1/Ti为0原子%以上且0.10原子%以下。

5. 一种导电性二维粒子的制造方法,其包括:

(a) 准备下式:



所示的前驱体,

式 Ti_mAlX_n 中,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;

(b2) 使所述前驱体接触包含层间插入用化合物的蚀刻液来进行从所述前驱体除去至少一部分的Al的蚀刻,并且进行层间插入用化合物的插层处理;

(e2) 使用进行所述蚀刻和插层处理而得到的“蚀刻+插层”处理物进行层离,得到导电性二维粒子,

所述导电性二维粒子中的Al相对于Ti的原子比A1/Ti为0原子%以上且0.10原子%以下。

6. 根据权利要求4或5所述的导电性二维粒子的制造方法,其中,所述蚀刻液的HF浓度为7.0M以上,使所述前驱体与蚀刻液接触的时间为8小时以下。

7. 根据权利要求4~6中任一项所述的导电性二维粒子的制造方法,其中,使所述前驱体与所述蚀刻液接触的时间为0.5小时以上。

8. 根据权利要求4~7中任一项所述的导电性二维粒子的制造方法,其中,所述 Ti_mAlX_n 为 Ti_3AlC_2 。

9. 一种导电性膜,其含有权利要求1~3中任一项所述的导电性二维粒子。

10. 根据权利要求9所述的导电性膜,其为由所述导电性二维粒子形成的导电性膜,其由下式求得的电导率为7000S/cm以上,

电导率[S/cm]=1/(导电性膜的厚度[cm]×导电性膜的表面电阻率[Ω/\square])。

11. 一种导电性糊剂,其含有权利要求1~3中任一项所述的导电性二维粒子。

12. 一种导电性复合材料,其包含权利要求1~3中任一项所述的导电性二维粒子和聚合物。

导电性二维粒子及其制造方法、导电性膜、导电性糊剂、以及导电性复合材料

技术领域

[0001] 本公开涉及一种导电性二维粒子及其制造方法、导电性膜、导电性糊剂、以及导电性复合材料。

背景技术

[0002] 近年来, MXene作为具有导电性的新材料而受到关注。MXene是所谓的二维材料的1种, 如后所述, 是具有1个或多个层的形态的层状材料。一般而言, MXene具有这样的层状材料的粒子(可包含粉末、薄片、纳米片等)的形态。

[0003] 目前, 正在进行各式各样的面向MXene在各种电气设备中的应用的研究。例如, 在非专利文献1中示出了鉴于二维碳化钛MXene基本上没有被大量生产这点, 对于改变单次反应的量来合成二维碳化钛MXene、并且进行大量生产的情况, 使用扫描电子显微镜、X射线衍射、动态光散射、拉曼光谱、X射线光电子能谱、紫外可见光分光、电导率测定等, 对该情况是否对于二维碳化钛MXene薄片的结构、组成造成影响进行了确认。另外, 在非专利文献2中示出了通过作为在薄型且轻量的柔性天线的制作中有用的材料的二次元(2D)碳化钛(MXene)形成的MXene天线的反射率小, 并且能够进一步确保电导率、水分散性。

[0004] 现有技术文献

[0005] 非专利文献

[0006] 非专利文献1: Scalable Synthesis of Ti₃C₂T_x MXene, Christopher E. Shuck et al., ADVANCED ENGINEERING MATERIALS 2020

[0007] 非专利文献2: 2D Titanium carbide (MXene) for wireless communication, SCIENCE ADVANCES, 21 Sep 2018, Vol 4, Issue 9

发明内容

[0008] 发明要解决的课题

[0009] 然而, 对于非专利文献1和非专利文献2中公开的MXene天线等而言, 其电导率不能说高, 为了实现导电性更高的导电性膜, 需要对其进行改善。本公开是鉴于上述情况而完成的, 其目的在于提供一种能够形成高导电性的导电性膜等的导电性二维粒子、该导电性二维粒子的制造方法、以及使用该导电性二维粒子的导电性膜、导电性糊剂和导电性复合材料。

[0010] 用于解决课题的手段

[0011] 根据本公开的一个要旨, 提供:

[0012] 一种导电性二维粒子, 其为包含1个或多个层的层状材料的导电性二维粒子,

[0013] 上述层包含下式:

[0014] $Ti_m X_n$

[0015] (式中, X为碳原子、氮原子或它们的组合,

[0016] n为1以上且4以下,

[0017] m大于n且为5以下)

[0018] 所示的层主体、以及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),

[0019] 进而,A1相对于Ti的原子比(A1/Ti)为0原子%以上且0.10原子%以下。

[0020] 根据本公开的另一个要旨,提供:

[0021] 一种导电性二维粒子的制造方法,其包括:

[0022] (a)准备下式:

[0023] Ti_mAlX_n

[0024] (式中,X为碳原子、氮原子或它们的组合,

[0025] n为1以上且4以下,

[0026] m大于n且为5以下)

[0027] 所示的前驱体;

[0028] (b1)使上述前驱体接触蚀刻液来进行从上述前驱体除去至少一部分的A1的蚀刻;

[0029] (c)清洗进行蚀刻而得到的蚀刻处理物,得到清洗物;

[0030] (d)进行层间插入用化合物的插层处理,上述插层处理包括搅拌包含上述清洗物和该清洗物的层间插入用化合物的混合液的步骤;以及

[0031] (e1)使用进行上述插层处理而得到的插层处理物进行层离,得到导电性二维粒子,

[0032] 上述导电性二维粒子中的A1相对于Ti的原子比(A1/Ti)为0原子%以上且0.10原子%以下。

[0033] 发明效果

[0034] 根据本公开,导电性二维粒子由规定的层状材料(在本说明书中也称作“MXene”)形成,进而,A1相对于Ti的原子比(A1/Ti)为0原子%以上且0.10原子%以下,由此,可提供包含MXene、并且能够形成表现出高导电性的导电性膜等的导电性二维粒子。

[0035] 另外根据本公开,可以通过以下方法制造导电性二维粒子:(a)准备规定的前驱体;(b1)使上述前驱体接触蚀刻液来进行从上述前驱体除去至少一部分的A1的蚀刻;(c)清洗进行蚀刻而得到的蚀刻处理物,得到清洗物;(d)进行层间插入用化合物的插层处理,上述插层处理包括搅拌包含上述清洗物和该清洗物的层间插入用化合物的混合液的步骤;以及(e1)使用进行上述插层处理而得到的插层处理物进行层离,由此可以制造A1相对于Ti的原子比(A1/Ti)为0原子%以上且0.10原子%以下的导电性二维粒子。

附图说明

[0036] 图1是示出作为可利用于本公开的1个实施方式中的导电性膜的层状材料的MXene的概略示意截面图,(a)示出单层的MXene、(b)示出多层(例示为二层)的MXene。

[0037] 图2是对本公开的1个实施方式中的导电性膜进行说明的图,(a)示出导电性膜的概略示意截面图、(b)示出导电性膜中的MXene粒子的概略示意立体图。

[0038] 图3是示出实施例中的析出物($AlF_3 \cdot 3H_2O$)的XRD测定结果的图。

具体实施方式

[0039] (实施方式1:导电性二维粒子)

[0040] 以下,对于本公开的1个实施方式中的导电性二维粒子进行详细叙述,但本公开不受这样的实施方式限定。

[0041] 本实施方式中的导电性二维粒子为

[0042] 包含1个或多个层的层状材料的导电性二维粒子,

[0043] 上述层包含下式:

[0044] $Ti_m X_n$

[0045] (式中,X为碳原子、氮原子或它们的组合,

[0046] n为1以上且4以下,

[0047] m大于n且为5以下)

[0048] 所示的层主体、以及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),

[0049] 进而,A1相对于Ti的原子比(A1/Ti)为0原子%以上且0.10原子%以下。

[0050] 上述层状材料可理解为层状化合物,也可以表示为“ $Ti_m X_n T_s$ ”,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,但不限定于此。

[0051] 对于MXene,已知可以将上述的式: $Ti_m X_n$ 表现为以下的形式。

[0052] Ti_2C 、 Ti_2N 、 Ti_3C_2 、 Ti_3N_2 、 $Ti_3(CN)$ 、 Ti_4N_3

[0053] 代表性地,例如,MAX相为 Ti_3AlC_2 ,MXene为 $Ti_3C_2T_s$ (换言之,X为C、n为2、m为3)。

[0054] 需要说明的是,在本实施方式中,MXene也可以以比较少的量包含残留的A1,例如相对于原有的A1为6质量%以下。A1的残留量可优选为5质量%以下。然而,即使A1的残留量超过了6质量%,根据导电性二维粒子的用途、使用条件,有时也没有问题。

[0055] 本实施方式的导电性二维粒子是包含图1(a)中示意性地例示出的1个层的MXene10a(单层MXene)的集合体。更详细而言,MXene10a是具有 $Ti_m X_n$ 所示的层主体($Ti_m X_n$ 层)1a、以及存在于层主体1a的表面(更详细而言,各层中的彼此对置的2个表面中的至少一者)的修饰或末端T3a、5a的MXene层7a。因此,MXene层7a也表示为“ $Ti_m X_n T_s$ ”,s为任意的数。

[0056] 本实施方式的导电性二维粒子可以在包含1个层的同时包含多个层。作为多个层的MXene(多层MXene),如图1(b)中示意性地示出的那样,可举出2个层的MXene10b,但不限定于这些例子。图1(b)中的1b、3b、5b、7b与前述的图1(a)的1a、3a、5a、7a相同。多层MXene的相邻的2个MXene层(例如7a和7b)不一定完全分离,也可以部分地接触。上述MXene10a是将上述多层MXene10b各自分离从而以1个层的形式存在的,有时是未被分离的多层MXene10b残留的、上述单层MXene10a与多层MXene10b的混合物。

[0057] 并非限定本实施方式,但MXene的各层(相当于上述的MXene层7a、7b)的厚度例如可以为0.8nm以上且10nm以下,进一步可以为0.8nm以上且5nm以下,特别是可以为0.8nm以上且3nm以下(主要可根据各层所含的Ti层的个数而有所不同)。对于可包含的多层MXene的各个层叠体,层间距离(或空隙尺寸,在图1(b)中以 Δd 来表示)例如可以为0.8nm以上且10nm以下,特别是可以为0.8nm以上且5nm以下,尤其是可以为约1nm,层的总数可以为2以上且20000以下。

[0058] 本实施方式的导电性二维粒子可以是上述可包含的多层MXene经层间剥离处理而

得到的层数少的MXene。上述“层数少”是指例如MXene的层叠数为10层以下,进而也可以为6层以下。以下,有时将该“层数少的多层MXene”称作“少层MXene”。另外,有时将单层MXene与少层MXene合并称作“单层·少层MXene”。

[0059] 本实施方式的导电性二维粒子优选包含单层MXene和少层MXene,即单层·少层MXene。上述导电性二维粒子中,单层·少层MXene的比例可以为50体积%以上,或者,多层MXene的比例可以为50体积%以上。优选单层·少层MXene的比例为50体积%以上的情况。本实施方式的导电性二维粒子中,更优选厚度为10nm以下的单层·少层MXene的比例占全部MXene的比例为90体积%以上,进一步优选为95体积%以上。

[0060] 上述导电性二维粒子中,优选单层·少层MXene的体积比例大,优选上述导电性二维粒子的厚度的平均值为15nm以下。更优选上述厚度的平均值为10nm以下。另一方面,导电性二维粒子的厚度的平均值的下限例如可以为0.5nm。

[0061] 上述导电性二维粒子的厚度的平均值是基于原子力显微镜 (AFM) 照片,以数均尺寸(例如至少40个的数量平均)的形式而求出的。

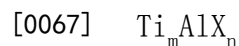
[0062] 本实施方式的导电性二维粒子是Al相对于Ti的原子比 (Al/Ti) 为0原子%以上且0.10原子%以下的低Al浓度的MXene二维粒子。即,也可以不含Al,另外,即使在含Al的情况下,也可以将其抑制在上述原子比的范围内。本实施方式的导电性二维粒子在作为前驱体的例如MAX相的蚀刻中,通过将蚀刻条件例如如后述那样进行控制而充分地除去Al,经过之后的工序可以得到的MXene二维粒子中,Al相对于Ti的原子比 (Al/Ti) 足够低。Al相对于Ti的原子比 (Al/Ti) 可以如后述的实施例所示的那样,通过用ICP发射光谱分析法对Al和Ti的含量进行分析而求得。

[0063] (实施方式2:导电性二维粒子的制造方法)

[0064] 以下,对本实施方式中的导电性二维粒子的制造方法进行详细叙述,但本公开不受该实施方式限定。

[0065] 本实施方式的1个导电性二维粒子的制造方法(第1制造方法)为包括以下工序的导电性二维粒子的制造方法:

[0066] (a) 准备下式:



[0068] (式中,X为碳原子、氮原子或它们的组合,

[0069] n为1以上且4以下,

[0070] m大于n且为5以下)

[0071] 所示的前驱体;

[0072] (b1) 使上述前驱体接触蚀刻液来进行从上述前驱体除去至少一部分的Al的蚀刻;

[0073] (c) 清洗进行蚀刻而得到的蚀刻处理物,得到清洗物;

[0074] (d) 进行层间插入用化合物的插层处理,上述插层处理包括搅拌包含上述清洗物和该清洗物的层间插入用化合物的混合液的步骤;以及

[0075] (e1) 使用进行上述插层处理而得到的插层处理物进行层离,得到导电性二维粒子,

[0076] 上述导电性二维粒子中的Al相对于Ti的原子比 (Al/Ti) 为0原子%以上且0.10原子%以下。

[0077] 本实施方式的另1个导电性二维粒子的制造方法(第2制造方法)为包括以下工序的导电性二维粒子的制造方法:

[0078] (a)准备下式:

[0079] Ti_mAlX_n

[0080] (式中,X为碳原子、氮原子或它们的组合,

[0081] n为1以上且4以下,

[0082] m大于n且为5以下)

[0083] 所示的前驱体;

[0084] (b2)使上述前驱体接触包含层间插入用化合物的蚀刻液来进行从上述前驱体除去至少一部分的Al的蚀刻,并且进行层间插入用化合物的插层处理;

[0085] (e2)使用进行上述蚀刻和插层处理而得到的(蚀刻+插层)处理物进行层离,得到导电性二维粒子,

[0086] 上述导电性二维粒子中的Al相对于Ti的原子比(Al/Ti)为0原子%以上且0.10原子%以下。

[0087] 以下,对于第1制造方法和第2制造方法的各工序进行详细叙述。

[0088] • 工序(a)

[0089] 在第1制造方法和第2制造方法中,首先,均准备规定的前驱体。本实施方式中可以使用的规定的前驱体为作为MXene的前驱体的MAX相,由下式:

[0090] Ti_mAlX_n

[0091] (式中,X为碳原子、氮原子或它们的组合,

[0092] n为1以上且4以下,

[0093] m大于n且为5以下)

[0094] 所示。上述X、n和m如在MXene处说明过的那样。

[0095] MAX相具有由Al构成的层位于 Ti_mX_n 所示的2个层(可以具有各X位于Ti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Ti的层的各层之间各配置1层X原子的层(也将它们合在一起称为“ Ti_mX_n 层”),并配置有Al的层(“Al层”)作为第 $n+1$ 层的Ti的层的下一层,但不限于于此。

[0096] 上述MAX相能够通过已知的方法进行制造。例如将TiC粉末、Ti粉末和Al粉末通过球磨机进行混合,将得到的混合粉末在Ar气氛下进行烧制,得到烧制体(块状的MAX相)。其后,将得到的烧制体用立铣刀进行粉碎,能够得到用于后续工序的粉末状MAX相。

[0097] • 工序(b1)

[0098] 在第1制造方法中,使上述前驱体接触蚀刻液来进行从上述前驱体除去至少一部分的Al的蚀刻。蚀刻的条件没有限定,只要最终得到的导电性二维粒子中的Al相对于Ti的原子比(Al/Ti)成为0原子%以上且0.10原子%以下即可。优选使用包含HF的蚀刻液。也可以将HF与作为辅助酸的其他酸进行混合。作为其他的酸,可举出盐酸、磷酸、氢碘酸等。例如,也可以混合纯水作为溶剂。上述蚀刻液优选包含HF、并且HF浓度为7.0M以上。上述HF浓度更优选为8.0M以上。需要说明的是,HF浓度的上限例如可以为30M。从以短时间实施蚀刻、导电性二维粒子的收率高的观点出发,优选提高上述蚀刻液的HF浓度。

[0099] 与蚀刻液接触的时间(以下,称作“蚀刻时间”)优选为8小时以下。通过将蚀刻时间

缩短至优选的8小时以下,能够抑制MXene中作为Al杂质的、主要是绝缘性的 $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的形成,能够得到适于电导率高的膜的形成的MXene二维粒子。蚀刻时间更优选为6小时以下。另一方面,从将Al充分地MAX相除去观点出发,蚀刻时间优选设例如0.5小时以上。

[0100] 作为使前驱体接触蚀刻液的方法,可举出使前驱体浸渍于蚀刻液等。蚀刻处理的其他的优选条件没有特别限定,可以采用已知的条件。作为通过上述蚀刻处理而得到的蚀刻处理物,可举出例如浆料。

[0101] • 工序(c)

[0102] 在第1制造方法中,清洗通过上述蚀刻而得到的蚀刻处理物。通过进行清洗,能够充分除去在上述蚀刻中使用的酸等。需要说明的是,另行确认了即使上述蚀刻条件不适当、在蚀刻时Al杂质以析出物的形式形成,通过该清洗也无法充分除去该析出物。与蚀刻处理物混合的清洗用介质只要能够充分地除去上述酸等,就没有限定。例如,除水了(纯水)以外,也可以通过稀盐酸等包含除水以外的物质的溶液进行清洗。清洗用介质的量、清洗方法没有特别限定。可举出例如进行加水搅拌、离心分离等。作为搅拌方法,可举出使用手摇晃动、自动摇床、剪切混合器、罐磨机等进行搅拌。搅拌速度、搅拌时间等搅拌的程度根据处理对象物的量、浓度等进行调整即可。上述清洗进行1次以上即可。优选进行多次清洗。例如,具体而言,可举出在2次以上、可举出例如15次以下的范围内进行以下工序(i)~(iv):(i)(向蚀刻处理物或下述(iv)中得到的残留的沉淀物)添加清洗用介质,(ii)进行搅拌,(iii)将搅拌物进行离心分离,(iv)离心分离后废弃上清液,回收残留的沉淀物。

[0103] • 工序(d)

[0104] 在第1制造方法中,进行层间插入用化合物的插层处理,该处理包括将包含上述清洗物和该清洗物的层间插入用的化合物(简称为“层间插入用化合物”)的混合液进行搅拌的步骤。

[0105] 层间插入用化合物可以插入清洗物的层间,只要是在作为后续工序的工序(e1)的层离中各层能够分离的化合物,则具体的种类没有限制。作为上述层间插入用化合物,优选为碱金属化合物、碱土金属化合物。更优选为含Li化合物。作为含Li化合物,能够使用Li离子与阳离子键合而成的离子性化合物。可举出例如Li的氯化物、Li的磷酸盐、Li的硫酸盐、Li的硝酸盐、Li的羧酸盐。优选为作为Li的氯化物的LiCl。

[0106] 插层处理的其他条件没有特别限定。包含清洗物和该清洗物的层间插入用化合物的混合液的液性也没有限制。包含清洗物和该清洗物的层间插入用化合物的混合液例如优选为pH为6以下的酸性。

[0107] 上述层间插入用化合物在插层用配合物中所占的含有率优选设为0.001质量%以上。上述含有率更优选为0.01质量%以上,进一步优选为0.1质量%以上。另一方面,从溶液中的分散性的观点出发,优选将上述层间插入用化合物的含有率设为10质量%以下,更优选为1质量%以下。

[0108] 插层的具体方法没有特别限定,例如,对于作为水处理物的上述MXene的水分介质粘土,可以混合上述层间插入用化合物并进行搅拌,也可以进行静置。可举出例如在室温下进行搅拌。对于上述搅拌的方法,可举出例如使用搅拌器等的搅拌子的方法、使用搅拌叶片的方法、使用混合器的方法、以及使用离心装置的方法等。搅拌时间可以根据导电性二维粒子的制造规模进行设定,可举出例如设置在12~24小时之间。

[0109] • 工序(b2)

[0110] 在第2制造方法中,使上述前驱体接触包含层间插入用化合物的蚀刻液来进行从上述前驱体除去至少一部分的Al的蚀刻(除去和根据情况进行的层分离),同时进行层间插入用化合物的插层处理。

[0111] 在本实施方式中,在进行从MAX相除去至少一部分的Al的蚀刻(除去和根据情况进行的层分离)时,进行在 $Ti_m X_n$ 层(也可包含Al部分残留的情况)的层间插入例如包含Li等的层间插入用化合物的插层处理。作为层间插入用化合物,可以使用与工序(b1)中示出的层间插入用化合物相同的化合物。作为层间插入用化合物,可以使用氟化锂。

[0112] 蚀刻液中的上述层间插入用化合物的含有率优选设为0.001质量%以上。上述含有率更优选为0.01质量%以上,进一步优选为0.1质量%以上。另一方面,从确保溶液中的分散性的观点出发,优选将蚀刻液中的上述层间插入用化合物的含有率设为10质量%以下,更优选为1质量%以下。

[0113] 对于工序(b2)中的蚀刻液,只要包含上述层间插入用化合物,并且最终得到的导电性二维粒子中的Al相对于Ti的原子比(Al/Ti)成为0原子%以上且0.10原子%以下即可,没有限定。优选使用包含HF的蚀刻液。更优选如上述工序(b1)中示出的那样,与HF浓度为7.0M以上的蚀刻液接触8小时以下。其他的优选条件没有限定,可举出例如使用氟化锂和盐酸的混合液的方法。在这些方法中,可举出使用与作为溶剂的例如纯水的混合液的方法。作为通过上述蚀刻处理而得到的蚀刻处理物,可举出例如浆料。

[0114] 第1制造方法与第2制造方法之中,像第1制造方法那样,根据分为工序(b1)蚀刻处理的工序、以及工序(c)插层处理的制造方法,更容易将MXene单层化,故而优选。

[0115] • 工序(e1)、工序(e2)

[0116] 在第1制造方法中使用进行上述插层处理而得到的插层处理物,在第2制造方法中使用进行上述蚀刻和插层处理而得到的(蚀刻+插层)处理物,分别进行层离,得到粒子中的Al相对于Ti的原子比(Al/Ti)为0原子%以上且0.10原子%以下的导电性二维粒子。层离处理的条件没有特别限定,可以通过已知的方法来进行。可举出例如通过下述所示的方法来进行。

[0117] 例如,可以进行如下层离处理,该处理包括在将上述插层处理物进行离心分离并废弃上清液后,清洗残留的沉淀物的工序。例如,将浆料状的插层处理物或(蚀刻+插层)处理物进行离心分离并废弃上清液后,作为将残留的沉淀物用作为清洗用介质的例如水或包含除水以外的物质的溶液进行清洗的工序,可举出:(i)向废弃上清液后的残留的沉淀物追加清洗用介质并进行搅拌;(ii)进行离心分离;(iii)回收上清液。可举出将该(i)~(iii)的操作反复进行1次以上、优选2次以上且10次以下,以层离处理物的形式得到导电性二维粒子。或者,也可以将该上清液进行离心分离,废弃离心分离后的上清液,以层离处理物的形式得到导电性二维粒子。

[0118] 在本实施方式的制造方法中,在蚀刻后没有进行作为层离的超声波处理。如前述那样,由于没有进行超声波处理,粒子难以发生破坏,能够得到包含二维面大的单层·少层MXene的导电性二维粒子。包含二维面大的单层·少层MXene的导电性二维粒子能够不使用粘合剂地形成膜,得到的膜表现出高的电导率。

[0119] (实施方式3:导电性膜(导电性膜))

[0120] 作为本实施方式的导电性膜,可举出含有本实施方式的导电性二维粒子的导电性膜。参照图2,本实施方式的导电性膜30包含如图2(a)中示出的那样的规定的层状材料的导电性二维粒子10。图2(b)是导电性膜30中包含的MXene粒子的概略示意立体图。本实施方式的导电性膜也可以是仅由导电性二维粒子10层叠而得到的膜。

[0121] 导电性膜也可以为进一步包含聚合物(树脂)的导电性复合材料膜(导电性复合材料薄膜)。对于上述聚合物,例如,可以是作为在形成膜时所添加的粘合剂等添加物而被包含,也可以是用于使膜具备强度或柔性而被添加。对于上述导电性复合材料膜的情况,上述聚合物在导电性复合材料膜(干燥时)中所占的比例可以超过0体积%,可以优选设为30体积%以下。上述聚合物的比例也可以进一步设为10体积%以下,还可以更进一步设为5体积%以下。换言之,导电性二维粒子(层状材料的粒子)在导电性复合材料膜(干燥时)中所占的比例优选设为70体积%以上,也可以进一步设为90体积%以上,还可以更进一步设为95体积%以上。导电性膜也可以为上述导电性二维粒子的比例不同的2种以上的导电性复合材料膜的层叠膜。

[0122] 作为上述聚合物,可举出例如亲水性聚合物(包括在疏水性聚合物中配合有亲水性助剂而呈现出亲水性的聚合物、以及将疏水性聚合物等的表面进行了亲水化处理的聚合物),作为亲水性聚合物,更优选包含选自聚砜、乙酸纤维素、再生纤维素、聚醚砜、水溶性聚氨酯、聚乙烯醇、海藻酸钠、丙烯酸系水溶性聚合物、聚丙烯酰胺、聚苯胺磺酸以及尼龙中的1种以上的聚合物。

[0123] 作为上述亲水性聚合物,为具有极性基团的亲水性聚合物,上述极性基团更优选为与上述层的修饰或末端T形成氢键的基团。作为上述聚合物,例如可以优选使用选自水溶性聚氨酯、聚乙烯醇、海藻酸钠、丙烯酸系水溶性聚合物、聚丙烯酰胺、聚苯胺磺酸以及尼龙中的1种以上的聚合物。

[0124] 其中,更优选选自水溶性聚氨酯、聚乙烯醇、以及海藻酸钠中的1种以上的聚合物。作为上述聚合物,优选具有兼具氢键供体性与氢键受体性二者的性质的氨基甲酸酯键的聚合物,从该观点出发,特别优选上述水溶性聚氨酯。

[0125] 上述导电性膜的膜厚优选为0.5 μm 以上且20 μm 以下。由于通过增厚上述导电性膜的膜厚,晶界的接触电阻变小,电导率容易变高,因此优选设为0.5 μm 以上。上述膜厚更优选为1.0 μm 以上。从导电性的观点出发膜厚越厚越优选,但当寻求柔性等时,上述膜厚优选为20 μm 以下,更优选为15 μm 以下。上述导电性膜的膜厚可以通过例如:利用测微计的测定、基于扫描电子显微镜(SEM)、显微镜、或激光显微镜等方法的截面观察来进行测定。

[0126] 对于由本实施方式的导电性二维粒子形成的导电性膜,将通过前述的方法测定的上述导电性膜的厚度、例如通过实施例中记载的方法测定的上述导电性膜的厚度、以及上述导电性膜的表面电阻率代入下式中而求出的电导率优选可以达到7000S/cm以上。

[0127] 电导率[S/cm]=1/(导电性膜的厚度[cm]×导电性膜的表面电阻率[Ω/\square])

[0128] (导电性膜(导电性膜)的制造方法)

[0129] 使用如上述那样生成的MXene粒子(导电性二维粒子)制造本实施方式的导电性膜的方法没有特别限定。例如可以如以下例示出的那样形成导电性膜。

[0130] 首先,准备使如前述那样制备的MXene粒子存在于介质液中的MXene分散体。作为上述介质液,可举出水系介质液、有机系介质液。上述MXene分散体的介质液代表性地为水,

根据情况,除了水以外也可以较少量地包含其他的液状物质(以整体为基准,例如为30质量%以下,优选为20质量%以下)。

[0131] 在干燥前,也可以使用上述MXene分散体形成导电性膜的前驱体(也称作“前驱体膜”)。前驱体膜的形成方法没有特别限定,例如可以利用抽滤、涂敷、喷涂等。

[0132] 更详细而言,作为MXene分散体,例如可以是包含导电性二维粒子的上清液进行适当调整(例如用水系介质液稀释),并通过设置于吸滤器(Nutsche)等的滤器(可以与导电性膜一起构成规定的部件,也可以最终从导电性膜分离)进行抽滤,除去水系介质液的至少一部分,由此在该滤器上形成前驱体膜。滤器(filter)没有特别限定,可使用膜滤器(membrane filter)等。通过进行上述抽滤,能够制作导电性膜而不使用上述粘合剂等。若使用本实施方式的导电性二维粒子,则能够像这样制作导电性膜而不使用粘合剂等。

[0133] 或者,也可以将MXene分散体直接涂布于基材,或进行适当调整(例如用水系介质液稀释或添加粘合剂)而涂布于基材。作为涂布方法,可举出例如:使用单流体喷嘴、双流体喷嘴、喷枪等的喷嘴进行喷涂的方法;使用台式涂布机、逗点涂布机、棒涂机的狭缝涂布、丝网印刷、金属掩模印刷等方法;旋涂、浸涂、滴加等。作为上述基材,例如可以适当采用由适合于生物信号感应电极的金属材料、树脂等形成的基板。通过在任意合适的基材(可以与导电性膜一起构成规定的部件,也可以最终从导电性膜分离)上进行涂敷,能够在该基材上形成前驱体膜。

[0134] 接着,使上述中形成的前驱体膜干燥,可以得到例如像在上述图2中示意性地示出那样的导电性膜30。在本实施方式中,“干燥”的意思是除去可能存在于前驱体中的水系介质液。

[0135] 对于干燥,可以在自然干燥(代表性地,在常温常压下配置于空气气氛中)、空气干燥(吹空气)等温和的条件下进行,也可以在暖风干燥(吹加热过的空气)、加热干燥、和/或真空干燥等比较激烈的条件下进行。上述干燥例如可以使用常压烘箱或真空烘箱在400度以下的温度进行。

[0136] 前驱体膜的形成和干燥也可以适当反复进行直至得到期望的厚度的导电性膜为止。例如,可以反复实施多次喷涂与干燥的组合。

[0137] 当本实施方式的导电性复合材料具有片状的形态时,例如像以下例示出的那样,可以将上述导电性二维粒子与聚合物混合,形成涂膜。

[0138] 首先,将上述导电性二维粒子(MXene粒子)与存在于介质液(水系介质液或有机系介质液)中的MXene分散体或MXene粉末、以及聚合物进行混合即可。上述MXene分散体的介质液代表性地为水,根据情况,除了水以外也可以较少量地包含其他的液状物质(以整体为基准,例如为30质量%以下,优选为20质量%以下)。

[0139] 上述导电性二维粒子(MXene粒子)和聚合物的搅拌可以使用均质器、螺旋桨搅拌机、薄膜旋回型搅拌机、行星式搅拌机、机械式振荡器、涡旋混合器等分散装置来进行。

[0140] 将作为上述MXene粒子与聚合物的混合物的浆料涂布于基材(例如基板)即可,涂布方法没有限定。可举出例如:使用单流体喷嘴、双流体喷嘴、喷枪等的喷嘴进行喷涂的方法;使用台式涂布机、逗点涂布机、棒涂机的狭缝涂布、丝网印刷、金属掩模印刷等方法;基于旋涂、浸涂、滴加的涂布方法。上述基材如前述那样,例如可以适当地采用由适合于生物信号感应电极的金属材料、树脂等形成的基板。

[0141] 对于上述涂布和干燥,可以根据需要反复进行多次直至得到期望的厚度的膜为止。干燥和固化例如可以使用常压烘箱或真空烘箱在400度以下的温度进行。

[0142] (实施方式4:导电性糊剂)

[0143] 作为使用本实施方式的导电性二维粒子的其他用途,可举出含有上述导电性二维粒子的导电性糊剂。作为该导电性糊剂,例如,可举出导电性二维粒子(规定的层状材料的粒子)与介质的混合物。作为上述介质,可举出水系介质液、有机系介质液、聚合物、金属粒子、陶瓷粒子等,也可举出包含它们之中的1种以上的介质。导电性二维粒子(层状材料的粒子)在导电性糊剂中所占的质量比例,可举出例如50%以上。

[0144] 可举出使用上述导电性糊剂,例如,涂布于基材等并使之干燥而形成导电性膜等作为用途的一个例子。

[0145] (实施方式5:导电性复合材料)

[0146] 作为使用本实施方式的导电性二维粒子的其他用途,可举出含有上述导电性二维粒子和聚合物的导电性复合材料。该导电性复合材料不限于上述的导电性复合材料膜(导电性复合材料薄膜)的形状。该导电性复合材料的形状除了上述膜形状以外,也可以是具有厚度的长方体、球体、多边形体等。

[0147] 作为上述聚合物,可以使用与上述导电性复合材料膜(导电性复合材料薄膜)中使用的聚合物相同的聚合物。例如,可以作为用于成形的粘合剂等添加物而被包含,也可以为了具备强度或柔性而被添加。上述聚合物以在导电性复合材料(干燥时)中所占的比例计,可以设为超过0体积%,且优选设为30体积%以下。上述聚合物的比例也可以进一步设为10体积%以下,还可以更进一步设为5体积%以下。换言之,层状材料的粒子在导电性复合材料(干燥时)中所占的比例优选设为70体积%以上,也可以进一步设为90体积%以上,还可以更进一步设为95体积%以上。

[0148] 作为上述聚合物,可举出例如亲水性聚合物(包括在疏水性聚合物中配合有亲水性助剂而呈现出亲水性的聚合物、以及将疏水性聚合物等的表面进行了亲水化处理的聚合物),作为亲水性聚合物,可举出更优选包含选自聚砒、乙酸纤维素、再生纤维素、聚醚砒、水溶性聚氨酯、聚乙烯醇、海藻酸钠、丙烯酸系水溶性聚合物、聚丙烯酰胺、聚苯胺磺酸以及尼龙中的1种以上的聚合物。

[0149] 作为上述亲水性聚合物,为具有极性基团的亲水性聚合物,更优选上述极性基团为与上述层的修饰或末端T形成氢键的基团的亲水性聚合物。作为该聚合物,例如可优选使用选自水溶性聚氨酯、聚乙烯醇、海藻酸钠、丙烯酸系水溶性聚合物、聚丙烯酰胺、聚苯胺磺酸以及尼龙中的1种以上的聚合物。

[0150] 其中,更优选选自水溶性聚氨酯、聚乙烯醇、以及海藻酸钠中的1种以上的聚合物。作为上述聚合物,优选具有兼具氢键供体性与氢键受体性二者的性质的氨基甲酸酯键的聚合物,从该观点出发,特别优选上述水溶性聚氨酯。

[0151] 以上,对于本实施方式中的导电性二维粒子、该导电性二维粒子的制造方法、导电性膜、导电性糊剂以及导电性复合材料进行了详细叙述,但可以进行各种改变。需要说明的是,本实施方式的导电性二维粒子也可以通过与上述的实施方式中的制造方法不同的方法来进行制造,还需要留意的是,本实施方式的导电性二维粒子的制造方法不仅限于提供上述的实施方式中的导电性二维粒子。

[0152] 实施例

[0153] (单层·少层MXene的制作)

[0154] [实施例1~3、比较例1~3]

[0155] 在实施例1~4中,依次实施在以下详细叙述的:(1)前驱体(MAX)的准备、(2)前驱体的蚀刻、(3)蚀刻后的清洗、(4)Li插层、以及(5)层离,制作含有单层·少层MXene的试样。

[0156] (1)前驱体(MAX)的准备

[0157] 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的摩尔比投入至加入有氧化锆球的球磨机中混合24小时。将得到的混合粉末在Ar气氛下于1350℃烧制2小时。将由此得到的烧制体(块状MAX)用立铣刀粉碎至最大尺寸40 μm 以下。由此,得到作为前驱体(粉末状MAX)的 Ti_3AlC_2 粒子。

[0158] (2)前驱体的蚀刻

[0159] 使用通过上述方法制备的 Ti_3AlC_2 粒子(粉末),以下述蚀刻条件进行蚀刻,得到包含源自 Ti_3AlC_2 粉末的固体成分的固液混合物(浆料)。

[0160] (蚀刻条件)

[0161] • 前驱体: Ti_3AlC_2 (筛孔45 μm 过筛)

[0162] • 蚀刻液组成:HF浓度如下述表1所示

[0163] HCl浓度:7.4M

[0164] • 蚀刻液量:60mL

[0165] • 前驱体(Ti_3AlC_2)投入量:3.0g

[0166] • 蚀刻容器:100mL Iboy

[0167] • 蚀刻温度:35℃

[0168] • 蚀刻时间:如下述表1所示

[0169] • 搅拌器转速:400rpm

[0170] (3)蚀刻后的清洗

[0171] 将上述浆料分成2份,分别投入2根50mL离心管中,使用离心分离机以3500G的条件进行离心分离后,废弃上清液。向各离心管中残留的沉淀物追加纯水40mL,再次进行以3500G进行离心分离并分离除去上清液的操作,该操作重复进行11次。最终进行离心分离后,废弃上清液,得到 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_s$ -水分介质粘土。需要说明的是,在本实施例中,尽管用纯水进行了清洗,但不限于于此,例如也可以用稀盐酸等进行清洗。

[0172] (4)Li插层

[0173] 对于通过上述方法制备的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_s$ -水分介质粘土,如下述条件那样进行Li插层。

[0174] (Li插层的条件)

[0175] • $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_s$ -水分介质粘土(清洗后MXene):固体成分0.75g

[0176] • LiCl:0.75g

[0177] • 插层容器:100mL Iboy

[0178] • 温度:20℃以上且25℃以下(室温)

[0179] • 时间:18h

[0180] • 搅拌器转速:800rpm

[0181] (5)层离

[0182] 将进行Li的插层而得到的浆料投入50mL离心管中,用离心分离机以3500G的条件进行离心分离后,废弃上清液。接着,(i)向残留的沉淀物追加纯水40mL,然后利用摇床搅拌15分钟后,(ii)以3500G进行离心分离,(iii)将上清液作为含有单层·少层MXene的液体进行回收。将该(i)~(iii)的操作合计反复进行4次,得到含有单层·少层MXene的上清液。进而,用离心分离机将该上清液以4500G、2小时的条件进行离心分离后,废弃上清液,得到含有单层·少层MXene的粘土。

[0183] [表1]

	蚀刻液 HF浓度 (M)	蚀刻 时间 (h r)	Al / Ti (a t %)	膜导 电率 (S / c m)
[0184] 比较例1	2.8	24	0.134	6982
比较例2	5.6	24	0.142	6569
比较例3	9.9	24	0.180	5565
实施例1	7.6	6	0.096	7687
实施例2	8.0	6	0.083	7665
实施例3	9.9	6	0.042	7688

[0185] (评价)

[0186] [Al相对于Ti的原子比(Al/Ti)]

[0187] 使用将上述实施例1~3和比较例1~3中得到的含有单层·少层MXene的试样(含有单层·少层MXene的粘土)进行冷冻干燥而制作的粉末,通过碱熔法进行溶液化,利用ICP发射光谱分析法分析Al和Ti的含量,求出Al相对于Ti的原子比。对于上述分析,使用Thermo Fisher Scientific Inc.制的iCAP6300。将其结果一并记于上述表1。

[0188] [膜的电导率]

[0189] (膜的制作方法)

[0190] 将通过层离而得到的含有单层·少层MXene的粘土(固体成分0.0375g)与纯水25mL混合而进行浆料化并进行抽滤,由此制作MXene膜(MXene Film)。对于抽滤的滤器,使用膜滤器(默克株式会社制,Durapore,孔径0.65 μ m)。过滤后,于80 $^{\circ}$ C进行8小时以上的真空干燥,得到MXene膜。

[0191] (膜密度的测定方法)

[0192] 将膜用冲床冲裁成直径12mm的圆盘状,用电子天平测定重量,用测高仪测定厚度。然后,根据这些测定值算出膜密度。

[0193] (膜电导率的测定方法)

[0194] 求出得到的MXene膜的电导率。电导率采用通过以下方式而得到的3个电导率的平均值:对1个样品的3个位置测定电阻率(Ω)和厚度(μ m),根据这些测定值算出电导率(S/cm)。使用简易型低电阻率计Loresta AX MCP-T370(三菱化学分析制),利用4端子法测定膜的表面电阻。然后,根据得到的表面电阻和利用测微计而测定的膜厚求出体积电阻率,通过取该值的倒数而求出电导率。电导率是将上述中求出的膜密度标准化为:2g/cm³时的值。将其结果一并记于上述表1。

[0195] 根据上述表1可以得出以下的结论。在实施例1~3中,在蚀刻液的HF浓度较高、并

且时间比以往更短的条件下进行蚀刻,得到MXene膜。得到的MXene膜是Al/Ti被抑制在0.10原子%以下、并且表现出7000S/cm以上的高电导率的导电性膜。另一方面,在比较例1~3中,通过以往的方法,即在蚀刻液的HF浓度各种各样、蚀刻时间长达24小时的条件下进行蚀刻,得到MXene膜。得到的MXene膜的Al/Ti超过0.10原子%,并且电导率低于7000S/cm。本实施方式不受任何理论约束,但可认为实施例1~3的MXene膜表现出高于比较例1~3的MXene膜的电导率的理由如下。即,可认为:当蚀刻时间变长时,蚀刻中 $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 析出,由于该 $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 不溶于水,因此即使用例如纯水等进行清洗也不会减少,从而残留在MXene的表面、层间等。其结果,可认为由于MXene中所含的作为绝缘体的 AlF_3 的存在,MXene膜的电导率变低。另一方面,可认为在实施例1~3中,通过使用包含一定浓度以上的HF的蚀刻液、并且将蚀刻时间缩短至一定时间以下,上述绝缘体 AlF_3 减少、膜的电导率提高。需要说明的是,另行确认了上述 AlF_3 为三水合物,但水合水的有无、水合水的数量没有限定。

[0196] 为了验证上述实施例,还进行了下述的实验1和实验2。

[0197] (实验1)

[0198] 在蚀刻液(HF:2.8M,HCl:7.4M)60mL中,投入纯铝粉末0.42g并使之溶解,然后以下述表2所示的各种放置时间进行放置,其后,求出在蚀刻液中析出的析出物的量。将其结果一并记于表2。

[0199] [表2]

放置时间 (h r)	析出物量 (g)
5	0.0049
24	1.6054
48	1.6432

[0201] 另外,以下述的条件进行上述析出物的XRD测定。将作为其测定结果的XRD曲线形示于图3。根据该图3,确认了上述析出物为 $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 。

[0202] (XRD测定条件)

[0203] • 使用装置:理学株式会社制 MiniFlex600

[0204] • 测定条件

[0205] 光源:Cu灯管

[0206] 特征X射线: $\text{CuK}\alpha = 1.54 \text{ \AA}$

[0207] 测定范围:3度-20度

[0208] 步长:50步/度

[0209] 根据上述表2以及XRD测定的结果,确认了相当于放置时间的蚀刻时间越长,则作为析出物的 $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 可析出得越多。

[0210] (实验2)

[0211] 使用HF浓度不同的蚀刻液(除了HF以外,与实施例1中使用的蚀刻液相同),进行蚀刻时间为1、3或6小时的蚀刻。然后,对于得到的蚀刻处理物求出蚀刻率。对于蚀刻率,在进行上述蚀刻后进行水洗,再通过ICP发射光谱分析法进行分析,求出Al量(原子%)。然后,假定检测出的Al源自 Ti_3AlC_2 ,根据[(构成 Ti_3AlC_2 的Al—检测出的Al)/(构成 Ti_3AlC_2 的Al)] $\times 100$ (原子比),求出蚀刻率(%)。将其结果示于表3。

[0212] [表3]

蚀刻时间 (hr)	蚀刻率 (%)	
	蚀刻液的HF浓度: 2.8M	蚀刻液的HF浓度: 9.9M
1	10.8	50.0
3	22.0	77.3
6	32.1	89.3

[0214] 根据表3的结果,可认为当蚀刻液的HF浓度低于2.8M时,即使蚀刻时间为6小时,蚀刻率也仅有32.1%,在蚀刻后进一步经插层等而得到的MXene粒子的收率原本就低。因此,可认为当蚀刻液的HF浓度低时,难以缩短蚀刻时间。另一方面,已知当蚀刻液的HF浓度为9.9M时,在蚀刻时间为6小时的条件下的蚀刻率为89.3%,在短时间内能够进行蚀刻,可以缩短蚀刻时间。另外,可认为如果蚀刻时间短,则 $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的析出量少,检测出的Al的量大部分源自 Ti_3AlC_2 。

[0215] 产业上的可利用性

[0216] 本公开的导电性二维粒子、导电性膜、导电性糊剂、以及导电性复合材料可利用在任意的合适的用途,例如,可优选用作电气设备中的电极等。

[0217] 本说明书的公开内容可以包含以下的方式。

[0218] <1>一种导电性二维粒子,其为包含1个或多个层的层状材料的导电性二维粒子,

[0219] 上述层包含下式:

[0220] Ti_mX_n

[0221] (式中,X为碳原子、氮原子或它们的组合,

[0222] n为1以上且4以下,

[0223] m大于n且为5以下)

[0224] 所示的层主体、以及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),

[0225] 进而,Al相对于Ti的原子比(Al/Ti)为0原子%以上且0.10原子%以下。

[0226] <2>根据<1>所述的导电性二维粒子,其中,上述导电性二维粒子的厚度的平均值为15nm以下。

[0227] <3>根据<1>或<2>所述的导电性二维粒子,其中,上述 Ti_mX_n 为 Ti_3C_2 。

[0228] <4>一种导电性二维粒子的制造方法,其包括:

[0229] (a)准备下式:

[0230] Ti_mAlX_n

[0231] (式中,X为碳原子、氮原子或它们的组合,

[0232] n为1以上且4以下,

[0233] m大于n且为5以下)

[0234] 所示的前驱体;

[0235] (b1)使上述前驱体接触蚀刻液来进行从上述前驱体除去至少一部分的Al的蚀刻;

[0236] (c)清洗进行蚀刻而得到的蚀刻处理物,得到清洗物;

[0237] (d)进行层间插入用化合物的插层处理,上述插层处理包括搅拌包含上述清洗物和该清洗物的层间插入用化合物的混合液的步骤;以及

- [0238] (e1) 使用进行上述插层处理而得到的插层处理物进行层离, 得到导电性二维粒子,
- [0239] 上述导电性二维粒子中的Al相对于Ti的原子比 (Al/Ti) 为0原子%以上且0.10原子%以下。
- [0240] <5>一种导电性二维粒子的制造方法, 其包括:
- [0241] (a) 准备下式:
- [0242] $Ti_m AlX_n$
- [0243] (式中, X为碳原子、氮原子或它们的组合,
- [0244] n为1以上且4以下,
- [0245] m大于n且为5以下)
- [0246] 所示的前驱体;
- [0247] (b2) 使上述前驱体接触包含层间插入用化合物的蚀刻液来进行从上述前驱体除去至少一部分的Al的蚀刻, 并且进行层间插入用化合物的插层处理;
- [0248] (e2) 使用进行上述蚀刻和插层处理而得到的(蚀刻+插层)处理物进行层离, 得到导电性二维粒子,
- [0249] 上述导电性二维粒子中的Al相对于Ti的原子比 (Al/Ti) 为0原子%以上且0.10原子%以下。
- [0250] <6>根据<4>或<5>所述的导电性二维粒子的制造方法, 其中, 上述蚀刻液的HF浓度为7.0M以上, 使上述前驱体与蚀刻液接触的时间为8小时以下。
- [0251] <7>根据<4>~<6>中任一项所述的导电性二维粒子的制造方法, 其中, 使上述前驱体与上述蚀刻液接触的时间为0.5小时以上。
- [0252] <8>根据<4>~<7>中任一项所述的导电性二维粒子的制造方法, 其中, 上述 $Ti_m AlX_n$ 为 $Ti_3 AlC_2$ 。
- [0253] <9>一种导电性膜, 其含有<1>~<3>中任一项所述的导电性二维粒子。
- [0254] <10>根据<9>所述的导电性膜, 其为由上述导电性二维粒子形成的导电性膜, 其由下式求得电导率为7000S/cm以上。
- [0255] 电导率[S/cm]=1/(导电性膜的厚度[cm]×导电性膜的表面电阻率[Ω/\square])
- [0256] <11>一种导电性糊剂, 其含有<1>~<3>中任一项所述的导电性二维粒子。
- [0257] <12>一种导电性复合材料, 其包含<1>~<3>中任一项所述的导电性二维粒子和聚合物。
- [0258] 本申请伴随以作为日本专利申请的日本特愿2022-080357号为基础申请的优先权主张。日本特愿2022-080357号通过参照而被并入到本说明书中。
- [0259] 附图标记说明
- [0260] 1a、1b 层主体 ($M_m X_n$ 层)
- [0261] 3a、5a、3b、5b 修饰或末端T
- [0262] 7a、7b MXene层
- [0263] 10、10a、10b MXene粒子(导电性二维粒子、层状材料的粒子)
- [0264] 30 导电性膜(导电性薄膜)

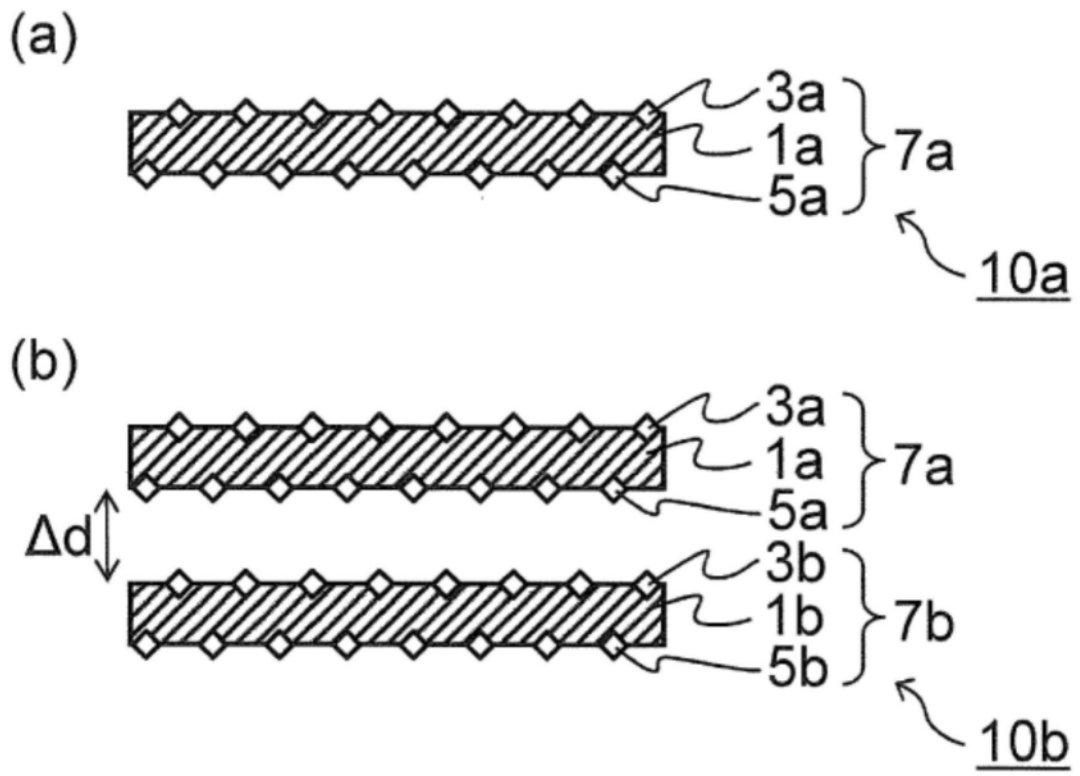
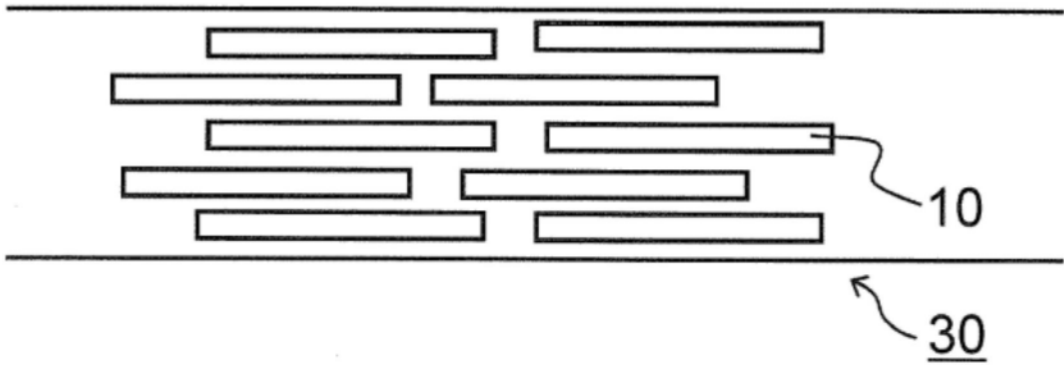


图1

(a)



(b)

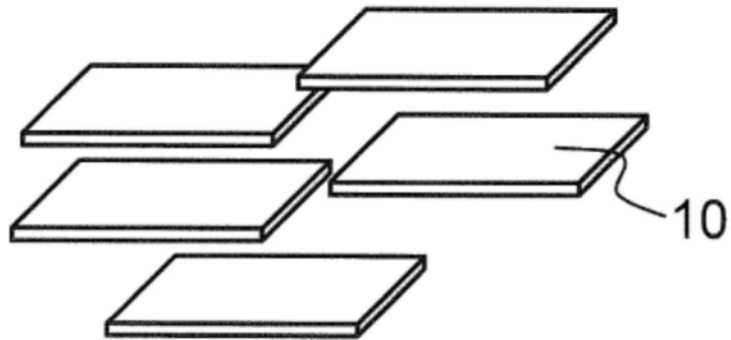


图2

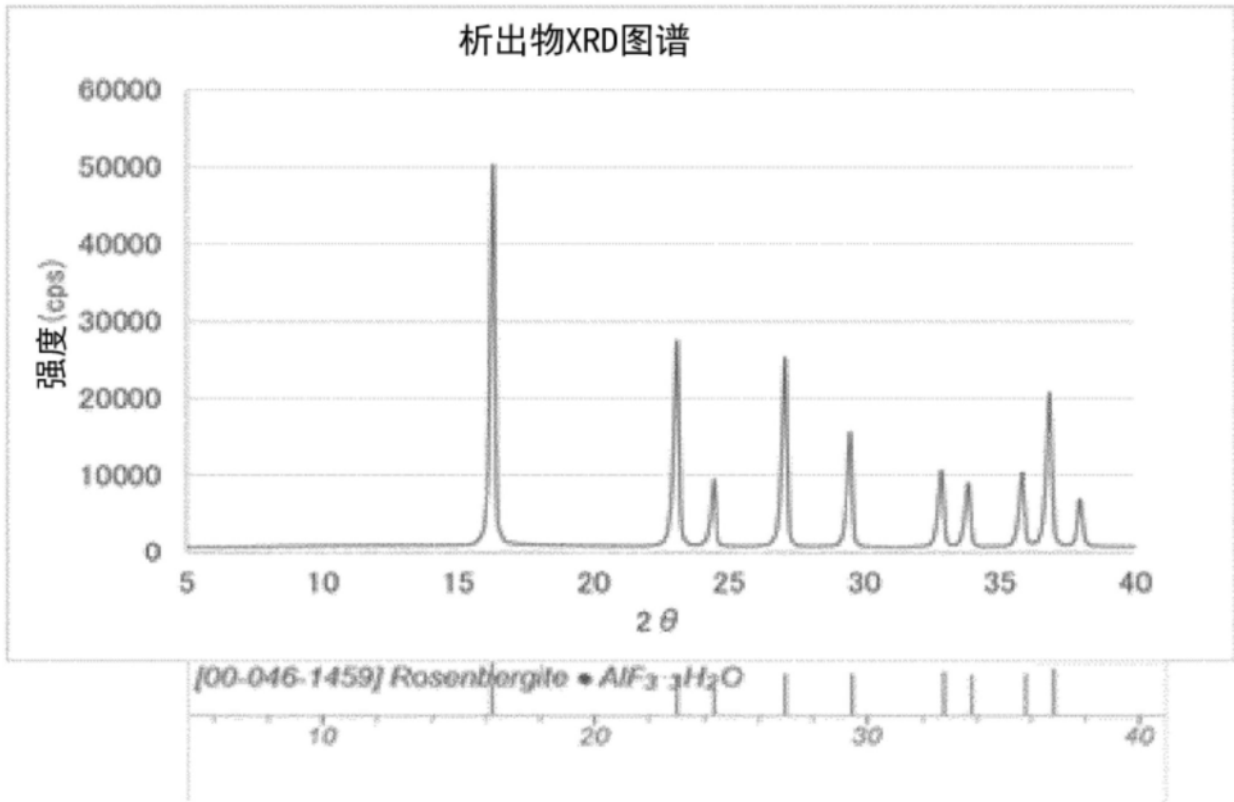


图3