



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 116195007 A

(43) 申请公布日 2023.05.30

(21) 申请号 202180061223.7

(22) 申请日 2021.08.02

(30) 优先权数据

2020-131866 2020.08.03 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.01.16

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2021/028610 2021.08.02

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/030444 JA 2022.02.10

(71) 申请人 株式会社村田制作所

地址 日本京都府

(72) 发明人 森田公之 杉浦宏介 阿部匡矩

濑古朱里

(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.

H01B 1/00 (2006.01)

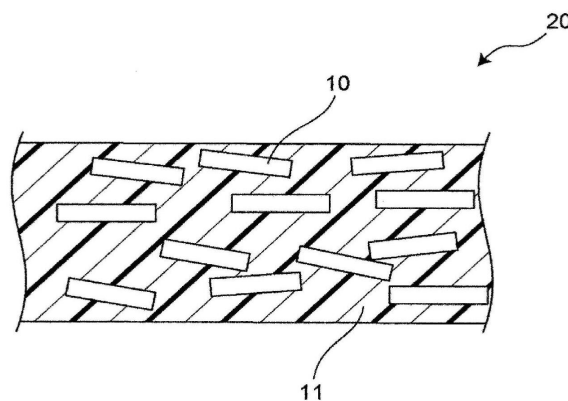
权利要求书1页 说明书12页 附图4页

(54) 发明名称

导电性复合材料

(57) 摘要

提供能够兼顾高电导率和高强度的MXene与聚合物材料的导电性复合材料。所述导电性复合材料,是包含具有1个或多个层的层状材料的粒子和聚合物材料的导电性复合材料,所述层包括:以下式: M_mX_n 表示的层主体(式中,M是至少一种第3、4、5、6、7族金属,X是碳原子、氮原子或其组合,n是1以上且4以下,m大于n且在5以下);存在于该层主体的表面的修饰或末端T(T是从羟基、氟原子、氯原子、氧原子和氢原子所构成的群中选择的至少一种),所述聚合物材料中,作为氢受体具有从氟原子、氯原子、氧原子和氮原子所构成的群中选择的至少一种,和作为氢供体具有羟基和/或仲氨基,所述层状材料的粒子的比例高于19体积%并在95体积%以下。



1. 一种导电性复合材料,是包含具有1个或多个层的层状材料的粒子、和聚合物材料的导电性复合材料,其中,

所述层包括:

由下式: $M_m X_n$ 表示的层主体,

式中,M是至少一种的第3、4、5、6、7族金属,

X是碳原子、氮原子或碳原子和氮原子的组合,

n为1以上且4以下,

m大于n并在5以下;

存在于该层主体的表面的修饰或末端T,

其中,T是从羟基、氟原子、氯原子、氧原子和氢原子所构成的群中选择的至少一种,

所述聚合物材料具有:从氟原子、氯原子、氧原子和氮原子所构成的群中选择的至少一种,作为氢受体;和羟基和/或仲氨基,作为氢供体,

所述层状材料的粒子的比例高于19体积%并在95体积%以下。

2. 根据权利要求1所述的导电性复合材料,其中,

所述修饰或末端T具有:从氟原子、氯原子、和氧原子所构成的群中选择的至少一种,作为氢受体;和羟基和/或氢原子,作为氢供体。

3. 根据权利要求1或2所述的导电性复合材料,其中,

所述聚合物材料具有:

具有氨基甲酸酯键的聚合物、和具有源于(甲基)丙烯酰基的单元的聚合物的1个以上;或者

这些聚合物之中的1个以上、与具有羟基与仲氨基之中的1个以上的添加剂的组合。

4. 根据权利要求1~3中任一项所述的导电性复合材料,其中,

所述M是从Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo和Mn所构成的群中选择的至少1个。

5. 根据权利要求1~4中任一项所述的导电性复合材料,其中,

所述层主体,含有从 Ti_3C_2 、 Ti_3CN 和 Ti_2C 所构成的群中选择的至少1个。

6. 根据权利要求1~5中任一项所述的导电性复合材料,其中,所述聚合物材料,是聚醚系聚氨酯、聚碳酸酯系聚氨酯、和聚酯系聚氨酯之中的1个以上。

7. 根据权利要求1~6中任一项所述的导电性复合材料,其中,具有涂膜的形态。

8. 根据权利要求1~7中任一项所述的导电性复合材料,其中,电导率为280S/cm以上。

导电性复合材料

技术领域

[0001] 本发明涉及导电性复合材料。

背景技术

[0002] 近年来,作为具有导电性的新材料,MXene受到注目。MXene是所谓的二维材料的一种,如后述,是具有1个或多个层的形态的层状材料。一般来说,MXene具有这样的层状材料的粒子(可包括粉末、薄片、纳米片等)的形态。

[0003] 至今为止,以提高强度、柔软性等为目的,进行制作上述MXene与聚合物的复合材料。例如,在非专利文献1中指出,通过成为作为上述MXene的 $Ti_3C_2T_x$ 与聚乙烯醇(PVA)的复合薄膜,能够维持导电性,并确保柔软性和机械强度。在非专利文献2中,以实现薄膜的EMI屏蔽为目的,作为具备高柔软性和导电性的材料,公开了一种作为MXene的 $Ti_3C_2T_x$ 与藻酸钠(SA)的复合薄膜。

[0004] 在非专利文献3中,以确保导电性且确保EMI屏蔽效果为目的,公开有作为上述MXene的 $Ti_3C_2T_x$ 最大15质量%与环氧树脂的EMI屏蔽纳米复合材料。在非专利文献3中指出,通过对于上述纳米复合材料进行退火处理,能够在不产生副产物的情况下,部分除去上述 $Ti_3C_2T_x$ 表面的极性基团,得到较高的电导率、优异的EMI屏蔽效果(SE)和适当的硬度。

[0005] 在非专利文献4中,作为电磁(EM)吸收和屏蔽复合材料,公开有一种使 Ti_3C_2MXene 存在于蜡基质中的材料,并实施了退火处理。

[0006] 在非专利文献5中,公开有一种应用乳液法,在聚氨酯(PU)中填充了二维MXene的复合材料。另外在非专利文献5中公开了通过添加0.5质量%的MXene,聚氨酯的屈服应力、抗拉强度和硬度增加。

[0007] 在非专利文献6中公开有一种以十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)和三(三溴苯氧基)三嗪(TBPC)修饰的 Ti_3C_2 (MXene)的超薄型纳米片与聚氨酯的复合材料作为使用了热塑性聚氨酯(TPU)的阻燃材料。

[0008] 现有技术文献

[0009] 非专利文献

[0010] 非专利文献1:Zheng Ling,et al.,“Flexible and conductive MXene films and nanocomposites with high capacitance”,Proceedings of the National Academy of Sciences,2014,vol.11,pp.16676-16681

[0011] 非专利文献2:Faisal Shahzad,et al.,“Electromagnetic interference shielding with 2D transition metal carbides (MXenes)”,Science,2016,vol.353,pp.1137-1140

[0012] 非专利文献3:Lei Wang,et al.,“Fabrication on the annealed $Ti_3C_2T_x$ MXene/Epoxy nanocomposites for electromagnetic interference shielding application”,Composites Part B,2019,vol.171,pp.111-118

[0013] 非专利文献4:Meikang Han,et al.,“ Ti_3C_2 MXenes with Modified Surface for

High-Performance Electromagnetic Absorption and Shielding in the X-Band”, ACS Applied Materials Interfaces, 2016, vol. 8, pp. 21011-21019 非专利文献5: Weiqiang Zhi, et al., “Study of MXene-filled polyurethane nanocomposites prepared via an emulsion method”, Composites Science and Technology, 2018, vol. 168, pp. 404-411

[0014] 非专利文献6: Bin Yu, et al., “Interface decoration of exfoliated MXene ultra-thin nanosheets for fire and smoke suppressions of thermoplastic polyurethane elastomer”, Journal of Hazardous Materials, 2019, vol. 374, pp. 110-119

发明内容

[0015] 发明所要解决的问题

[0016] 上述非专利文献1~6所示的MXene与聚合物的复合体之中,非专利文献1的 $Ti_3C_2T_x$ 与PVA的复合薄膜,虽然 $Ti_3C_2T_x$ 的含量高达90质量%,但电导率大幅降低至纯 $Ti_3C_2T_x$ 膜的十分之一以下。

[0017] 非专利文献3所示的、最大15质量%的 $Ti_3C_2T_x$ 与环氧树脂的EMI屏蔽纳米复合材料,具有施加载荷时的难以发生变形的适当的硬度。但是,电导率最大为0.38S/cm,与纯MXene膜的数千S/cm的电导率比较明显低。另外非专利文献4的在蜡基质中使 Ti_3C_2 (MXene)存在的复合材料,虽然在电磁(EM)吸收能力方面优异,但电导率即便高也不过0.001S/cm左右,比纯MXene膜的电导率明显低。

[0018] 非专利文献5和非专利文献6的MXene与聚氨酯的复合材料,虽然显示出高屈服应力、抗拉强度和硬度,但是推测该复合材料呈现绝缘性,被认为电导率显著低。

[0019] 另一方面,非专利文献2的MXene与藻酸钠(SA)的复合薄膜,最大显示出2963S/cm($Ti_3C_2T_x$ 90质量%的情况下)的电导率,但认为强度低。

[0020] 如上述,当前的MXene与聚合物的复合体,不能使高电导率与高强度并立。本发明鉴于上述情况而提出,其目的在于,提供一种能够达成高电导率与高强度并立的MXene与聚合物材料的复合材料。

[0021] 解决问题的手段

[0022] 根据本发明的1个要旨,是提供一种包含具有1个或多个层的层状材料的粒子、和聚合物材料的导电性复合材料,其中,

[0023] 所述层包括:以下式: M_mX_n 表示的层主体(式中,M是至少一种的第3、4、5、6、7族金属,X是碳原子、氮原子或其组合,n为1以上且4以下,m大于n且在5以下);

[0024] 存在于该层主体表面的修饰或末端T(T是从羟基、氟原子、氯原子、氧原子和氢原子所构成的群中选择的至少一种),

[0025] 所述聚合物材料,作为氢受体而具有从氟原子、氯原子、氧原子和氮原子所构成的群中选择的至少一种,以及作为氢供体而具有羟基和/或仲氨基,

[0026] 所述层状材料的粒子的比例高于19体积%且在95体积%以下。

[0027] 发明效果

[0028] 根据本发明,导电性复合材料,含有规定的层状材料(在本说明书中也称为“MXene”)的粒子、和聚合物材料,所述聚合物材料,作为氢受体具有从氟原子、氯原子、氧原

子和氮原子所构成的群中选择的至少一种,以及作为氢供体具有羟基和/或仲氨基,所述层状材料的粒子的比例高于19体积%,并在95体积%以下,由此,可提供一种包括MXene,并且能够达成高电导率与高强度并立的复合材料。

附图说明

[0029] 图1是表示本发明的1个实施方式的导电性复合材料的概略示意剖视图。

[0030] 图2是表示可利用于本发明的1个实施方式的导电性复合材料的层状材料即MXene的概略示意剖视图。

[0031] 图3是说明本发明的1个实施方式与现有实施方式的导电性复合材料内有无氢键的状态的示意图。

[0032] 图4是表示各导电性复合材料的MXene含有率与电导率的关系的图。

[0033] 图5是表示各导电性复合材料的MXene含有率与相对于MXene单体的电导率的比例的关系的图。

具体实施方式

[0034] 以下,对于本发明的1个实施方式的导电性复合材料进行详述,但本发明的导电性复合材料不受这样的实施方式限定。

[0035] 参照图1,本实施方式的导电性复合材料20,包含规定的层状材料的粒子10、和聚合物材料11。所述聚合物材料11,具有后述的氢受体和氢供体,由此,在与上述层状材料的粒子10之间形成氢键,层状材料的粒子10与聚合物材料11的亲水性提高,电导率提高。

[0036] 本实施方式中所谓规定的层状材料的粒子,是MXene(粒子),规定如下。

[0037] 一种含有1个或多个层的层状材料的粒子,其中,该层是包含如下的层状材料(其可理解为层状化合物,也表示为“ $M_mX_nT_x$ ”, x 是任意数,以前,有时也用 z 或 s 代替 x):

[0038] 由下式: M_mX_n (式中, M 是至少一种的第3、4、5、6、7族金属,所谓的前期过渡金属,可包括例如从Sc、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo和Mn所构成的群中选择的至少一种, X 是碳原子、氮原子或其组合, n 是1以上且4以下, m 大于 n 并在5以下)表示的层主体(该层主体可以具有各 X 位于 M 的八面体阵列内的晶格);存在于该层主体的表面(更详细地说,是该层主体相互对置的2个表面的至少一方)的修饰或末端 T (T 是从羟基、氟原子、氯原子、氧原子和氢原子所构成的群中选择的至少一种)。代表性的是, n 为1、2、3或4。

[0039] 在MXene的上述式中,优选 M 是从Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo和Mn所构成的群中选择的至少1个,更优选是从Ti、V、Cr和Mo所构成的群中选择的至少1个。

[0040] 在MXene的上述式中,进一步优选 M 是Ti, X 是碳原子,或者是碳原子和氮原子。作为MXene的层主体,更进一步优选为从 Ti_3C_2 、 Ti_3CN 和 Ti_2C 所构成的群中选择的至少1个。特别是优选上述 $Ti_3C_2T_x$ (x 是任意的数)。

[0041] 这样的MXene,能够通过从MAX相选择性地蚀刻(除去和根据情况进行层分离)A原子(以及根据情况M原子的一部分)而合成。

[0042] MAX相由下式: M_mAX_n 表示(式中, M 、 X 、 n 和 m 如上述, A 是至少一种的第12、13、14、15、16族元素,通常是A族元素,代表性的是IIIA族和IVA族,更详细地说,包括从Al、Ga、In、Tl、Si、Ge、Sn、Pb、P、As、S和Cd所构成的群中选择的至少一种,优选为Al),并且,具有由A原子构

成的层位于以 M_mX_n 表示的2个层(各X可以具有位于M的八面体阵列内的晶格)之间的晶体结构。MAX相,典型的是在 $m=n+1$ 的情况下,具有如下的重复单元:在 $n+1$ 层的M原子层各层间,各配置1层X原子层(将其合在一起也称为“ M_mX_n 层”),作为第 $n+1$ 个M原子层的下一层而配置A原子层(“A原子层”),但不限于于此。

[0043] 在MXene的制造过程中,从MAX相A原子(以及根据情况M原子的一部分)被选择性地蚀刻(除去和根据情况进行层分离)。由此,可除去A原子层(以及根据情况M原子的一部分),存在于蚀刻液(通常,使用含氟酸的水溶液,但不限于于此)中的羟基、氟原子、氯原子、氧原子和氢原子等,对在露出的 M_mX_n 层的表面进行修饰,使这样的表面作为末端。蚀刻能够使用含 F^- 的蚀刻液实施,例如,可以是使用氟化锂和盐酸的混合液的方法,或使用氢氟酸的方法等。其后,也可以适宜通过任意恰当的后处理(例如超声波处理或手摇抖动等),促进MXene的层分离(分层,将多层MXene分离成单层MXene)。例如,在取得后述的单层·少层MXene时,优选以如下方法进行。即,可列举对于经由上述蚀刻而得到的蚀刻处理物用水清洗后,进行插层。作为用于插层的层间插入用化合物,优选例如碱金属化合物、碱土类金属化合物,更优选含Li化合物。插层的具体方法没有特别限定,例如,对于上述水清洗后得到的水分介质粘土,混合所述层间插入用化合物,可以进行搅拌,也可以静置。接着,进行包括将通过上述插层而得到的处理物例如在水等液体中搅拌的分层。在得到单层·少层MXene时,作为分层,优选不进行超声波处理。分层后,用水清洗,作为层状材料的粒子能够得到单层·少层MXene。

[0044] MXene,已知可由上述式: M_mX_n 像以下这样表达。

[0045] 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(= $2/3$)。),

[0046] Ti_3C_2 、 Ti_3N_2 、 $Ti_3(CN)$ 、 Zr_3C_2 、 $(Ti,V)_3C_2$ 、 $(Ti_2Nb)_2C_2$ 、 $(Ti_2Ta)_2C_2$ 、 $(Ti_2Mn)_2C_2$ 、 Hf_3C_2 、 $(Hf_2V)_2C_2$ 、 $(Hf_2Mn)_2C_2$ 、 $(V_2Ti)_2C_2$ 、 $(Cr_2Ti)_2C_2$ 、 $(Cr_2V)_2C_2$ 、 $(Cr_2Nb)_2C_2$ 、 $(Cr_2Ta)_2C_2$ 、 $(Mo_2Sc)_2C_2$ 、 $(Mo_2Ti)_2C_2$ 、 $(Mo_2Zr)_2C_2$ 、 $(Mo_2Hf)_2C_2$ 、 $(Mo_2V)_2C_2$ 、 $(Mo_2Nb)_2C_2$ 、 $(Mo_2Ta)_2C_2$ 、 $(W_2Ti)_2C_2$ 、 $(W_2Zr)_2C_2$ 、 $(W_2Hf)_2C_2$ 、

[0047] Ti_4N_3 、 V_4C_3 、 Nb_4C_3 、 Ta_4C_3 、 $(Ti,Nb)_4C_3$ 、 $(Nb,Zr)_4C_3$ 、 $(Ti_2Nb_2)_3C_3$ 、 $(Ti_2Ta_2)_3C_3$ 、 $(V_2Ti_2)_3C_3$ 、 $(V_2Nb_2)_3C_3$ 、 $(V_2Ta_2)_3C_3$ 、 $(Nb_2Ta_2)_3C_3$ 、 $(Cr_2Ti_2)_3C_3$ 、 $(Cr_2V_2)_3C_3$ 、 $(Cr_2Nb_2)_3C_3$ 、 $(Cr_2Ta_2)_3C_3$ 、 $(Mo_2Ti_2)_3C_3$ 、 $(Mo_2Zr_2)_3C_3$ 、 $(Mo_2Hf_2)_3C_3$ 、 $(Mo_2V_2)_3C_3$ 、 $(Mo_2Nb_2)_3C_3$ 、 $(Mo_2Ta_2)_3C_3$ 、 $(W_2Ti_2)_3C_3$ 、 $(W_2Zr_2)_3C_3$ 、 $(W_2Hf_2)_3C_3$ 、 $(Mo_{2.7}V_{1.3})_3C_3$ (上式中,“2.7”和“1.3”,分别意味着大约2.7(= $8/3$)和大约1.3(= $4/3$)。)

[0048] 代表性的是,在上式中,M可以是钛或钒,X可以是碳原子或氮原子。例如,MAX相是 Ti_3AlC_2 ,MXene是 $Ti_3C_2T_x$ (换言之,M是Ti,X是C,n是2,m是3)。

[0049] 还有,在本发明中,MXene可以比较少量地含有残留的A原子,例如相对于本来的A原子为10质量%以下。A原子的残留量,优选为8质量%以下,更优选为6质量%以下。但是,A原子的残留量即使超过10质量%,根据膏体(和由此得到的导电性薄膜)的用途和使用条件,也可能没有问题。

[0050] 这样合成的MXene(粒子)10,如图2示意性地呈现,可以是包含1个或多个MXene层7a、7b的层状材料(作为MXene(粒子)10的例子,在图2(a)中显示1个层的MXene10a,在图2(b)中显示2个层的MXene10b,但并不限于这些示例)。更详细地说,MXene层7a、7b具有:由

M_nX_n 表示的层主体(M_nX_n 层)1a、1b;存在于层主体1a、1b表面(更详细地说,是各层相互对置的2个表面的至少一方)的修饰或末端T3a、5a、3b、5b。因此,MXene层7a、7b也表示为“ $M_nX_nT_x$ ”, x 是任意的数。MXene10可以是这样的MXene层被各自分离而以1个层存在(图2(a)所示的单层结构体,所谓的单层MXene10a),也可以是多个MXene层彼此分离而层叠的层叠体(图2(b)所示的多层结构体,所谓的多层MXene10b),也可以是其混合物。MXene10可以是由单层MXene10a和/或多层MXene10b构成的作为集合体的粒子(也可称为粉末或薄片)。在本实施方式中,MXene10优选为其大部分由单层MXene10a构成的粒子(也可称为纳米片)。在多层MXene的情况下,相邻2个MXene层(例如7a与7b)也不一定完全分离,而是可以部分地接触。在包含上述多层MXene时,优选多层MXene也是经过层间剥离处理而得到的层数少的MXene。所谓所述“层数少”,是指例如MXene的层叠数为10层以下。以下,有时将此“层数少的多层MXene”称为“少层MXene”。少层MXene的层叠方向的厚度,优选为10nm以下。另外在本说明书中,将单层MXene和少层MXene上并称为“单层·少层MXene”。

[0051] 虽然并不限定本实施方式,但MXene的各层(相当于上述的MXene层7a、7b)的厚度,例如为0.8nm以上且5nm以下,特别是在0.8nm以上且3nm以下(主要根据各层所含的M原子层的数量而不同),与层平行的平面(二维展开面)内的最大尺寸,例如为0.1 μ m以上且200 μ m以下,特别是在1 μ m以上且40 μ m以下。MXene为层叠体(多层MXene)时,关于各个层叠体,层间距离(或空隙尺寸,图2(b)中以 Δd 表示),例如为0.8nm以上且10nm以下,特别优选在0.8nm以上且5nm以下,更特优选为大约1nm,层的总数为2以上即可,但例如为50以上且100,000以下,特别是在1,000以上且20,000以下,层叠方向的厚度,例如为0.1 μ m以上且200 μ m以下,特别是在1 μ m以上且40 μ m以下,与层叠方向垂直的平面(二维展开面)内的最大尺寸,例如为0.1 μ m以上且100 μ m以下,特别是在1 μ m以上且20 μ m以下。还有,这些尺寸,可作为基于扫描型电子显微镜(SEM)、透射型电子显微镜(TEM)照片或原子力显微镜(AFM)照片的数字平均尺寸(例如至少40个数字平均),或根据由X射线衍射(XRD)法测量的(002)面的倒易点阵空间上的位置所计算的实空间中的距离而求得。

[0052] 在本实施方式中,与上述层状材料的粒子混合的聚合物材料,作为氢受体,具有从氟原子、氯原子、氧原子和氮原子所构成的群中选择的至少一种,和作为氢供体,具有羟基和/或仲氨基。

[0053] 在本实施方式中,使用图3(a)~(c)即说明导电性复合材料内有无氢键的状态的示意图来进行说明。在图3(a)~(c)中,作为MXene,以 $Ti_3C_2T_x$ 为例进行说明。以前,如图3(a),由于聚合物材料存在,在MXene与聚合物材料之间产生反弹力,MXene彼此的面间距离变大,这可以理解为,由于存在聚合物材料而招致电导率降低。相对于此,根据本实施方式,如上述,由于聚合物材料具有氢受体和氢供体,如图3(b)和图3(c)所例示,在MXene表面与聚合物材料之间形成氢键(图3(b)和图3(c)中以虚线表示),特别是如图3(c),由于聚合物材料具有氢受体和氢供体两方,从而能够在MXene表面与聚合物材料之间形成比以往更多的氢键,其结果认为,能够进一步缩小MXene彼此的面间距离,可以实现膜强度的增加并达成高电导率。更详细地说,因为MXene一定具有从羟基、氟原子、氯原子、氧原子和氢原子所构成的群中选择的至少一种作为末端,所以聚合物材料具有从氟原子、氯原子、氧原子和氮原子所构成的群中选择的至少一种作为氢受体,以及具有羟基和/或仲氨基作为氢供体,若是这样,则能够利用MXene与聚合物材料间的氢键缩短MXene彼此的面间距离,能够实现膜

强度的增加并达成高电导率。在上述MXene与聚合物材料之间的亲和性提高中,除了上述氢键以外,认为其间形成的Ti-N、C-N键也有贡献。

[0054] 所述聚合物材料优选具有:具有氨基甲酸酯键的聚合物、和具有源于(甲基)丙烯酰基的单元的聚合物的1个以上,或者,

[0055] 这些聚合物之中的1个以上、与具有羟基和仲氨基之中的1个以上的添加剂的组合。

[0056] 作为构成上述聚合物材料的聚合物,可列举像聚乙烯亚胺(PEI)、聚吡咯(PPy)、聚苯胺(PANI)、阻燃性聚酰亚胺这样含有仲氨基的聚酰亚胺(PI),作为具有氨基甲酸酯键(—NHCO—)的聚合物种系,可列举聚酰胺酰亚胺(PAI)、聚丙烯酰胺(PMA)、尼龙(聚酰胺系树脂)、DNA(脱氧核糖核酸)、乙酰苯胺、对乙酰氨基酚等。

[0057] 其中,作为构成上述聚合物材料的聚合物,如上述,优选具有氨基甲酸酯键的聚合物、和具有源于(甲基)丙烯酰基的单元的聚合物之中的1个以上。上述具有氨基甲酸酯键的聚合物、和具有源于(甲基)丙烯酰基的单元的聚合物,与上述MXene的亲合性高,能够形成平滑的膜,有助于导电性的提高。其结果是,能够兼顾高电导率和高强度。上述聚合物材料,优选由具有氨基甲酸酯键的聚合物、和具有源于(甲基)丙烯酰基的单元的聚合物之中的1个以上构成,更优选由具有氨基甲酸酯键的聚合物构成。

[0058] 作为上述具有氨基甲酸酯键的聚合物,更优选为聚氨酯,进一步优选为聚醚系聚氨酯、聚碳酸酯系聚氨酯、和聚酯系聚氨酯之中的1个以上。所谓聚醚系聚氨酯,意思是含有来自聚醚的结构单元的聚氨酯,所谓聚碳酸酯系聚氨酯,意思是含有来自聚碳酸酯的结构单元的聚氨酯,所谓聚酯系聚氨酯,意思是含有来自聚酯的结构单元的聚氨酯。所述聚合物材料,更优选由聚醚系聚氨酯、聚碳酸酯系聚氨酯、和聚酯系聚氨酯之中的1个以上构成。

[0059] 具有源于(甲基)丙烯酰基的单元的聚合物,即丙烯酸树脂,是具有源于丙烯酸和甲基丙烯酸的1个以上的结构单元的聚合物。作为所述丙烯酸树脂,更优选阴离子型丙烯酸树脂。进一步优选为具有烷氧基甲基酰胺基与羟基的1个以上的阴离子型丙烯酸树脂。

[0060] 作为其他实施方式,上述聚合物材料,也可以包括上述聚合物、与具有羟基和仲氨基之中的1个以上的添加剂的组合。作为具有上述羟基与仲氨基之中的1个以上的添加剂,可列举具有羟基与仲氨基之中的1个以上的表面活性剂。作为所述表面活性剂,例如,可列举四甘醇等。上述聚合物材料,在含有上述添加剂时,除了聚合物以外,上述添加剂也可成为氢供体。例如,作为上述聚合物材料,可列举具有源于(甲基)丙烯酰基的单元的聚合物、与四甘醇等表面活性剂的组合。

[0061] 所述层状材料的粒子的比例,高于19体积%并在95体积%以下。通过使所述层状材料的粒子的比例高于19体积%,能够确保导电性。从进一步提高电导率的观点出发,所述层状材料的粒子的比例更优选为30体积%以上,进一步优选为35体积%以上,更进一步优选为50体积%以上。另一方面,从确保MXene粒子/聚合物材料的复合材料的膜强度的观点出发,优选使所述层状材料的粒子的比例为95体积%以下,更优选为75体积%以下,进一步优选为50体积%以下。上述层状材料的粒子的比例,是指在导电性复合材料中所占的比例。本发明的导电性复合材料,有时也含有着色剂、抗氧化剂等添加剂,这种情况下,上述层状材料的粒子的比例,是指在包含上述添加剂的导电性复合材料中所占的比例。

[0062] 本实施方式的导电性复合材料,形状无所谓。例如,除了平面状(片状)以外,也可

以是长方体、球体、多面体等具有厚度的形状、膏体、浆料等。本实施方式的导电性复合材料,也可以是形成于基材表面的涂膜。本实施方式的导电性复合材料为涂膜时,也不限于平面状(片状),可列举沿着涂布对象物的形状,附着于其表面的至少一部分或被覆涂布对象物的形态。作为所述导电性复合材料的形状的一个优选方式,可列举平面状(片状)。平面状(片状)的情况下,可以具有相互对置的2个主面。片状的导电性复合材料的厚度、和俯视时的形状和尺寸等,可以根据导电性复合材料的用途适宜选择。本实施方式的导电性复合材料,例如也可以是导电膏等膏体、或浆料。作为该膏体或浆料,例如,可列举规定的层状材料的粒子与聚合物材料,此外根据需要,还与水系介质液、有机类介质液、金属粒子、陶瓷粒子等的混合物。作为所述膏体或浆料,层状材料的粒子的质量比例,可列举例如20%以上,进一步为50%以上。使用上述膏体或浆料,例如,作为用途的一例,可列举涂布于基材等,使之干燥而形成导电性膜等。

[0063] 本实施方式的导电性复合材料形成于基材表面时,该基材的形状、材质无关紧要。基材的形状,例如可以是板状、球状、针状、凹凸形状。基材的材质,可列举金属材料、陶瓷材料、含导电性高分子的高分子材料、或其中2种以上的复合材料。例如,作为所述金属材料,可列举金、银、铜、铂、镍、钛、锡、铁、锌、镁、铝、钨、钼、或含有这些金属50质量%以上的合金等。

[0064] 导电性复合材料为上述片状时,其厚度,例如,能够用测微计、触针式表面形状测量仪、扫描型电子显微镜(SEM)、显微镜,激光显微镜等方法,通过截面观察进行测量。

[0065] 使用如上述这样生成的MXene,制造本实施方式的导电性复合材料的方法没有特别限定。本实施方式的导电性复合材料具有板状的形态时,例如像以下所例示的这样,能够混合所述层状材料和聚合物材料,形成涂膜。

[0066] 首先,将溶剂中存在上述MXene粒子(层状材料的粒子)的MXene水分散体或MXene有机溶剂分散体、或MXene粉末,与聚合物材料混合即可。上述MXene水分散体的溶剂,代表性的是水,根据情况,除了水以外,也可以较少量地(以总体标准计例如为30质量%以下,优选为20质量%以下)包含其他液状物质。

[0067] 上述MXene粒子与聚合物材料的搅拌,能够使用均质器、桨叶搅拌机、薄膜巡回型搅拌机、行星搅拌机、机械式振荡器、涡旋混合器等分散装置进行。

[0068] 将作为上述MXene粒子与聚合物材料的混合物的浆料,涂布在基板这样的对象物上即可,涂布方法没有限定。例如,可列举使用单流体喷嘴、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、逗号刮刀涂布机、刮棒涂布机的狭缝涂布,丝网印刷、金属掩模印刷等的方法,由旋涂、滴落进行的涂布方法。上述对象物,根据用途,适宜采用印刷电路板、金属基板、树脂基板、层叠型电子元件、金属销、金属丝等即可。

[0069] 上述涂布和干燥可以根据需要反复多次进行,直至得到预期厚度的膜。例如,使用常压烘箱或真空烘箱,以400度以下的温度进行干燥和硬化。

[0070] 本实施方式的导电性复合材料,如后述实施例所示,例如作为膜厚5 μ m的片状时,优选维持280S/cm以上的电导率。所述电导率优选能够维持1000S/cm以上,更优选为2000S/cm以上,进一步优选为3000S/cm以上,更进一步优选为6000S/cm以上的电导率。关于导电性膜的电导率,不存在特别上限,例如可以为25000S/cm以下。电导率可以使用电阻率计测量。

[0071] 本实施方式的导电性复合材料,如上述电导率高,且显示高强度,因此能够利用于

任何合适的用途。例如,能够利用于任何合适的电气器件中的电极、电磁屏蔽(EMI屏蔽)等要求维持高电导率(降低初始电导率的下降,防止氧化)这样的用途。

[0072] 以上,对于本发明的1个实施方式的导电性复合材料进行了详述,但可以进行各种改变。还有要注意的是,本发明的导电性复合材料,也可以由不同于上述实施方式的制造方法的方法来制造。

[0073] 实施例

[0074] [实施例1]

[0075] • MAX粒子(MXene粒子的前驱体)的制备

[0076] 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),按2:1:1的摩尔比,投入到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气氛下以1350℃烧成2小时。将由此得到的烧制体(坯体)用端铣刀粉碎至最大尺寸40μm以下。由此,得到 Ti_3AlC_2 粒子作为作为MAX粒子。

[0077] • 前驱体的蚀刻与Li插层

[0078] 使用由上述方法制备的 Ti_3AlC_2 粒子(粉末),以下述蚀刻条件进行蚀刻和Li插层,得到含有来自于 Ti_3AlC_2 粉末的固体成分的固液混合物(浆料)。

[0079] (前驱体的蚀刻和Li插层的条件)

[0080] • 前驱体: Ti_3AlC_2 (通过网眼45μm的筛子)

[0081] • 蚀刻液组成:LiF 3g

[0082] HCl (9M) 30mL

[0083] • 前驱体投入量:3g

[0084] • 蚀刻容器:100mL瓶容器

[0085] • 蚀刻温度:35℃

[0086] • 蚀刻时间:24h

[0087] • 搅拌器转速:400rpm

[0088] • 蚀刻后的清洗

[0089] 将上述浆料分成2份插入到2根50mL离心管中,用离心分离机,以3500G的条件进行离心分离后,丢弃上清液。对于各离心管中剩余的沉淀物,(i)追加纯水40mL,(ii)再度以3500G进行离心分离,(iii)分离除去上清液。此(i)~(iii)的操作合计重复10次,确认第10次的清液的pH值超过5,丢弃上清液,得到 $Ti_3C_2T_x$ -水分介质粘土。

[0090] • 分层

[0091] 对于上述 $Ti_3C_2T_x$ -水分介质粘土,(i)追加纯水40mL之后用混合器搅拌15分钟后,(ii)以3500G进行离心分离,(iii)将上清液作为含单层MXene液回收。此(i)~(iii)的操作合计重复4次,得到含单层MXene上清液。此外,使用离心分离机,再对此上清液以4300G、2小时的条件进行离心分离后,丢弃上清液,作为含单层·少层MXene试料而得到含单层·少层MXene粘土。

[0092] • MXene/聚氨酯复合材料膜的形成

[0093] 调合上述含单层·少层MXene粘土、纯水和聚氨酯(大日精化工业株式会社制,RESAMONED-4080(聚醚/碳酸盐类)),手动搅拌5分钟,得到MXene/聚氨酯复合材料液,以得到MXene/聚氨酯复合材料膜中的MXene($Ti_3C_2T_x$)的比例(成膜干燥后)分别为25、50、75、100

体积%的MXene/聚氨酯复合材料膜。

[0094] 将得到的MXene/聚氨酯复合材料液,喷涂在PET基板(东丽株式会社制“LUMIRROR”(注册商标),15cm见方)上。进行上述喷雾的照射和干燥器中的干燥15次,直至MXene/聚氨酯复合材料的膜厚达到5 μ m。涂布结束后,用常压烘箱,以80 $^{\circ}$ C使之干燥约30分钟,得到MXene/聚氨酯复合材料膜。

[0095] [实施例2]

[0096] • MAX粒子(MXene粒子的前驱体)的制备

[0097] 与实施例1同样地得到MAX粒子。

[0098] • 前驱体的蚀刻

[0099] 使用由上述方法制备的Ti₃AlC₂粒子(粉末),以下述蚀刻条件进行蚀刻,得到含有来自Ti₃AlC₂粉末的固体成分的固液混合物(浆料)。

[0100] (蚀刻条件)

[0101] • 前驱体:Ti₃AlC₂(通过网眼45 μ m筛子)

[0102] • 蚀刻液组成:49%HF 6mL

[0103] H₂O 18mL

[0104] HCl (12M) 36mL

[0105] • 前驱体投入量:3.0g

[0106] • 蚀刻容器:100mL瓶容器

[0107] • 蚀刻温度:35 $^{\circ}$ C

[0108] • 蚀刻时间:24h

[0109] • 搅拌器转速:400rpm

[0110] • 蚀刻后的清洗

[0111] 将上述浆料分成2份,分别插入到2根50mL离心管中,用离心分离机,以3500G的条件进行离心分离后,丢弃上清液。对于各离心管中剩余的沉淀物,追加40mL纯水,再次以3500G进行离心分离,分离除去上清液,以上操作重复11次。在最终离心分离后,丢弃上清液,得到Ti₃C₂T_x-水分介质粘土。

[0112] • Li插层

[0113] 对于由上述方法制备的Ti₃C₂T_x-水分介质粘土,按下述条件,作为含Li化合物使用LiCl,在20 $^{\circ}$ C以上且25 $^{\circ}$ C以下搅拌12小时,进行Li插层。

[0114] (Li的插层的条件)

[0115] • Ti₃C₂T_x-水分介质粘土(清洗后MXene):固体成分0.75g

[0116] • LiCl:0.75g

[0117] • 插层容器:100mL瓶容器

[0118] • 温度:20 $^{\circ}$ C以上且25 $^{\circ}$ C以下(室温)

[0119] • 时间:10h

[0120] • 搅拌器转速:800rpm

[0121] • 分层

[0122] 对于上述Ti₃C₂T_x-水分介质粘土,(i)追加40mL纯水之后用混合器搅拌15分钟后,(ii)以3500G进行离心分离,(iii)将上清液作为含单层MXene液回收。该(i)~(iii)的操作

合计重复4次,得到含单层MXene上清液。使用离心分离机,再对此上清液以4300G、2小时的条件进行离心分离后,丢弃上清液,作为含单层·少层MXene试料得到含单层·少层MXene粘土。

[0123] • MXene/丙烯酸复合材料膜的形成

[0124] 调合上述含单层·少层MXene粘土、纯水和丙烯酸树脂(东亚合成株式会社制,NW-400,以下称为“丙烯酸”),以混合器(FAST&Fluid社制,SK550 1.1)搅拌15分钟,得到MXene/丙烯酸复合材料液,以得到MXene/丙烯酸复合材料膜中的MXene($Ti_3C_2T_x$)的比例(成膜干燥后)分别为25、83体积%的MXene/丙烯酸复合材料膜。

[0125] 将得到的MXene/丙烯酸复合材料液,喷涂在PI基板(ASONE株式会社制,3cm见方)上。重复进行上述喷雾涂布和干燥器中的干燥30次,形成干燥前的涂膜。涂布结束后,用常压烘箱以80℃干燥2小时,再用真空烘箱以150℃使之干燥约15小时,得到MXene/丙烯酸复合材料膜。

[0126] [比较例1]

[0127] 作为聚合物材料使用藻酸钠(SA),得到MXene/藻酸钠(SA)复合材料膜中的MXene($Ti_3C_2T_x$)的比例(成膜干燥后)分别为3、12、24、32、55、73、100体积%的MXene/SA复合材料膜,除此以外,均与上述实施例1同样地得到MXene/SA复合材料膜。

[0128] [比较例2]

[0129] 作为聚合物材料使用聚乙烯醇(PVA),得到MXene/聚乙烯醇(PVA)复合材料膜中的MXene($Ti_3C_2T_x$)的比例(成膜干燥后)分别为1、13、26、48、67、100体积%的MXene/PVA复合材料膜,除此以外,均与上述实施例1同样地得到MXene/PVA复合材料膜。

[0130] [复合材料膜的电导率的测量]

[0131] 求出所得到的MXene/聚氨酯复合材料膜、MXene/丙烯酸复合材料膜、MXene/SA复合材料膜、和MXene/PVA复合材料膜的电导率。电导率是对于1个试样在3个位置测量电阻率(Ω)和厚度(μm),根据这些测量值计算电导率(S/cm),采用由此得到3个电导率的算术平均值。在电阻率测量中,使用低电阻率计(株式会社三菱化学分析制,Loresta AX MCP-T370)。在厚度测量中,使用测微计(株式会社三丰制,MDH-25MB)。其结果显示在图4中。在图4中,由于MXene的制作方法不同,所得到的复合材料膜中是否包含杂质和含有率等,导致MXene单体膜的电导率不同。因此,也求得图4中的各复合材料膜的MXene含有率为100体积%(即聚合物材料为0体积%)时,电导率为100%时的各MXene含有率的电导率的比例。其结果显示在图5中。在图4和图5中,MXene含有率,表示成膜干燥后的复合材料膜中的MXene的比例(体积%)。

[0132] MXene/聚氨酯复合材料膜的情况下,如图4所示,MXene($Ti_3C_2T_x$)的比例为75体积%时,能够得到约4600S/cm的电导率。该电导率如图5所示,相当于纯MXene(即, $Ti_3C_2T_x$ 100体积%)的电导率的68%。另外,如图5所示,即使MXene($Ti_3C_2T_x$)的比例为少量的25体积%时,也能够确保纯MXene(即, $Ti_3C_2T_x$ 100体积%)的电导率的15%。此外虽然图4中未显示,但MXene($Ti_3C_2T_x$)的比例为19体积%时,能够实现约280S/cm的电导率。

[0133] MXene/丙烯酸复合材料膜的情况下,如图4所示,MXene($Ti_3C_2T_x$)的比例为83体积%时,能够得到约15000S/cm的电导率。该电导率如图5所示,相当于纯MXene(即, $Ti_3C_2T_x$ 100体积%)的电导率的79%。另外,如图5所示,即使MXene($Ti_3C_2T_x$)的比例为少量的

25体积%时,也能够确保纯MXene(即, $Ti_3C_2T_x$ 100体积%)的电导率的18%。

[0134] 另一方面,MXene/PVA复合材料膜的情况下,如图4和图5所示,即使MXene($Ti_3C_2T_x$)的比例高达一定程度的67体积%时,电导率也低至220S/cm,电导率降低到纯MXene(即, $Ti_3C_2T_x$ 100体积%)的电导率的1成以下。

[0135] 相比之下,MXene/PVA复合材料膜的电导率明显低。另一方面,MXene/SA复合材料膜能够维持导电性,但如下述的表2所示,膜的强度低,无论SA含有率是什么情况,都会确认到内聚破坏。

[0136] [复合材料膜的强度评价]

[0137] 对于MXene/聚氨酯复合材料膜、MXene/丙烯酸复合材料膜、MXene/SA复合材料膜进行了上述电导率测量后,再如以下所示这样分别进行胶带剥离试验。详细地说,就是在形成于上述PET基板上的复合材料膜的上表面的一部分,粘贴胶带(3M社制,SCOTCH 600TAPE,宽1/2英寸),其后撕掉,目视确认复合材料膜有无内聚破坏,即,是否存在因复合材料膜的一部分转移到胶带粘附面而造成的膜内分离。作为聚合物材料而使用聚氨酯的情况、使用丙烯酸的情况、使用SA的情况下各自的评价结果显示在表1、表2、表3中。

[0138] 【表1】

[0139]	Mxene 含有率[vol%] (作为聚合物使用聚氨酯)	100	75	50	25
	有无内聚破坏	有	无	无	无

[0140] 【表2】

[0141]	MXene 含有率[vol%] (作为聚合物使用丙烯酸)	100	83	25
	有无内聚破坏	有	无	无

[0142] 【表3】

[0143]	Mxene 含有率[vol%] (作为聚合物使用SA)	100	73	55	32	24	12	3
	有无内聚破坏	有	有	有	有	有	有	有

[0144] 由表1、表2和表3的结果能够确认,在MXene单体膜中,撕掉的胶带与基板两方都附着有膜,发生了内聚破坏(膜内部的破坏)。另外作为聚合物材料使用SA时,无论MXene含有率是什么情况,都与MXene单体膜同样地发生内聚破坏。另一方面,作为聚合物材料而混合有聚氨酯或丙烯酸的试样中,则未发生内聚破坏。

[0145] 根据以上的复合材料膜的电导率测量与强度测量的结果,在本实施方式中,作为MXene粒子与聚合物材料的复合材料,通过规定量添加MXene粒子,能够确保导电性,并且能够确保高强度。特别是能够推测通过使层状材料(MXene)的比例高于19体积%,从而显示出约280S/cm以上的导电性,特别是作为含有75体积%的MXene以及聚氨酯的复合材料的电导率,能够确保纯MXene膜的电导率的68%。另外,作为含有83体积%的MXene以及丙烯酸的复合材料的电导率,能够确保纯MXene膜的电导率的79%。作为能够达成上述高电导率与高强度并立的理由,如前述,考虑是因为MXene与聚合物材料间的氢键使面间隔减小,能够维持电容易流动的状态。还有,可以认为实施例中使用的作为丙烯酸原材料的丙烯酸,具有羧基

(羟基),即使合成后仍残留一部分羧基,即丙烯酸具有一定数量的羟基。

[0146] 产业上的可利用性

[0147] 本发明的导电性复合材料,能够利用于任何合适的用途,能够优选作为例如电气器件的电极和电磁屏蔽使用。

[0148] 本申请伴随以日本专利申请的特愿2020-131866号为基础申请的优先权主张。特愿2020-131866号作为参照编入本说明书。

[0149] 符号说明

[0150] 1a、1b 层主体(M_mX_n 层)

[0151] 3a、5a、3b、5b 修饰或末端T

[0152] 7a、7b MXene层

[0153] 10、10a、10b MXene粒子(层状材料的粒子)

[0154] 11 聚合物材料

[0155] 20 导电性复合材料

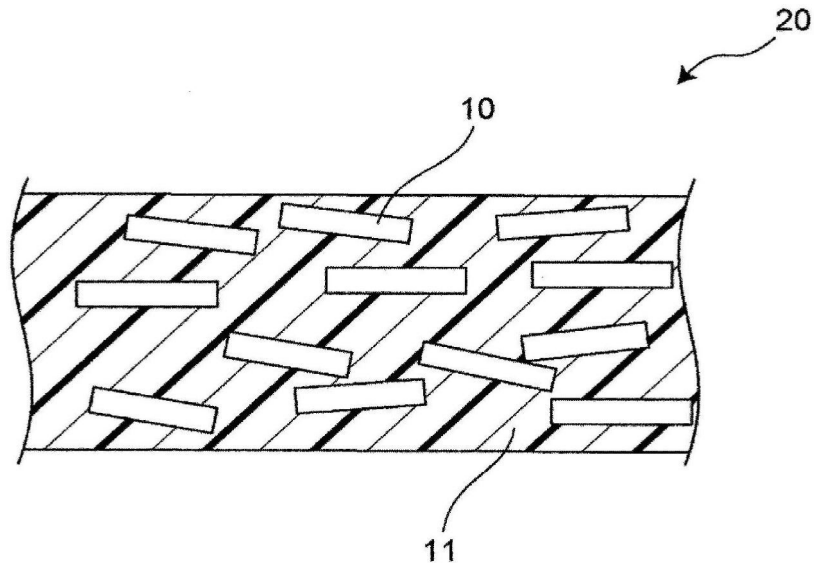


图1

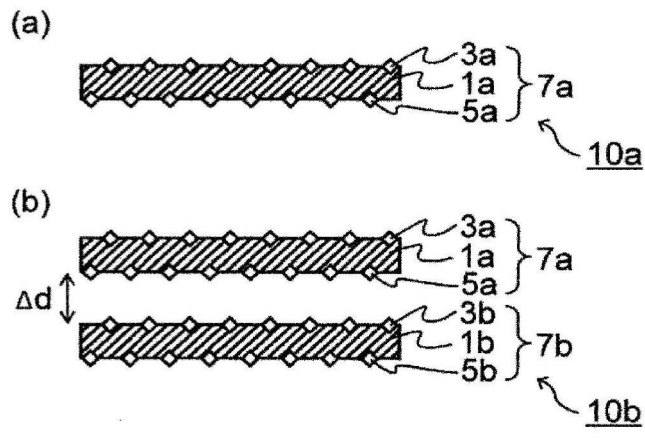


图2

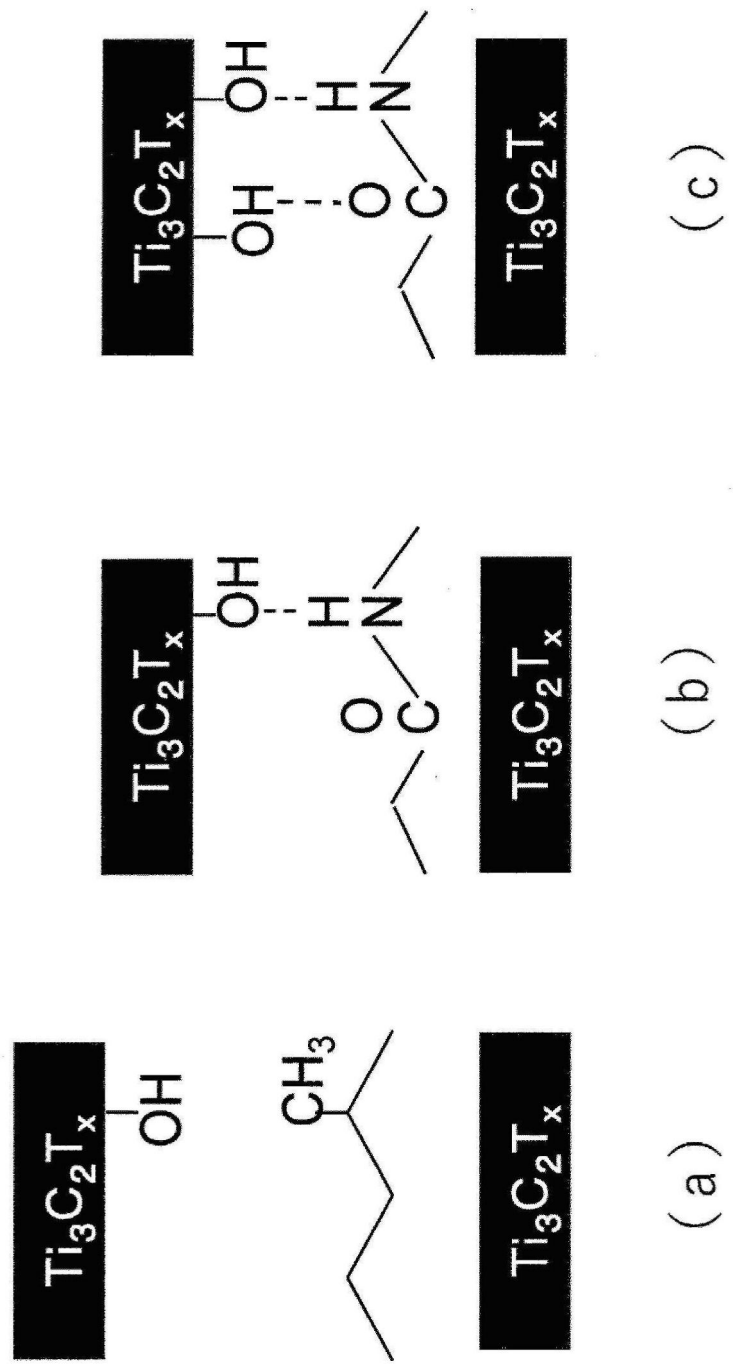


图3

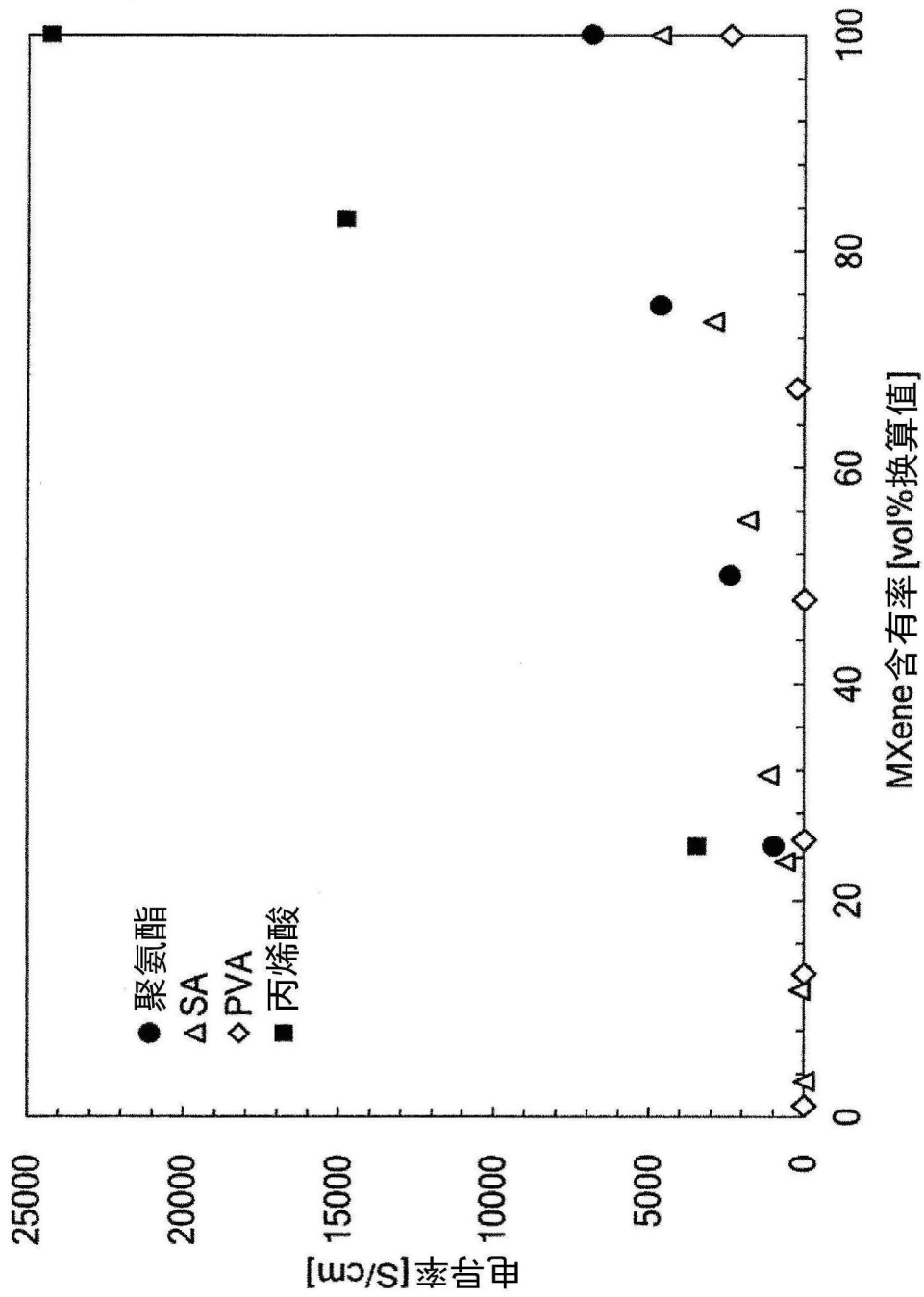


图4

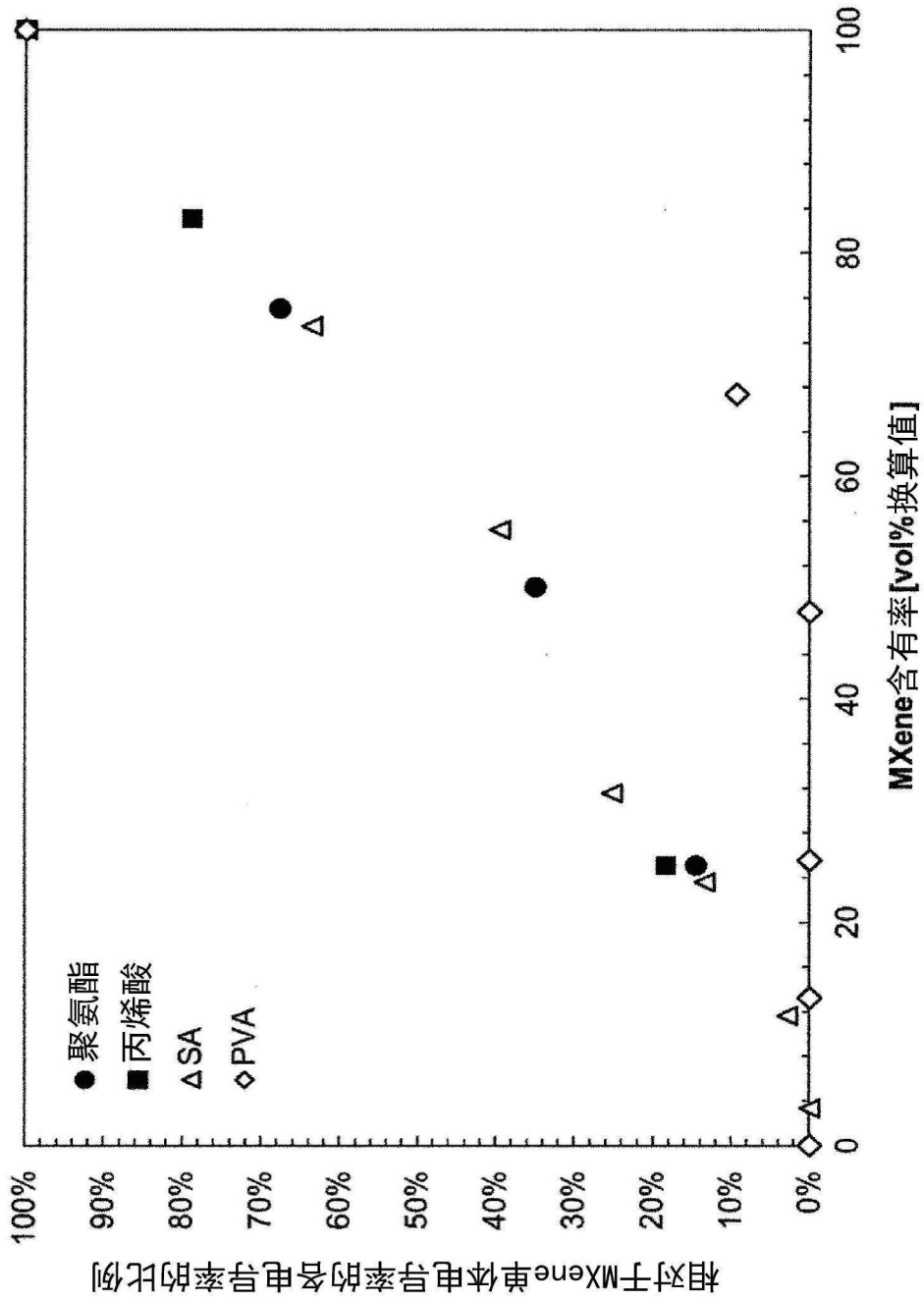


图5