

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号  
特許第7670151号  
(P7670151)

(45)発行日 令和7年4月30日(2025.4.30)

(24)登録日 令和7年4月21日(2025.4.21)

(51)国際特許分類	F I			
H 0 1 B 1/00 (2006.01)	H 0 1 B 1/00	E		
H 0 1 B 1/20 (2006.01)	H 0 1 B 1/20	A		
H 0 1 B 13/00 (2006.01)	H 0 1 B 13/00	Z		
H 0 1 B 5/14 (2006.01)	H 0 1 B 5/14	Z		
C 0 1 G 23/00 (2006.01)	C 0 1 G 23/00	Z		
請求項の数 11 (全23頁) 最終頁に続く				

(21)出願番号	特願2023-549419(P2023-549419)	(73)特許権者	000006231 株式会社村田製作所 京都府長岡京市東神足1丁目10番1号
(86)(22)出願日	令和4年8月19日(2022.8.19)	(74)代理人	100145403 弁理士 山尾 憲人
(86)国際出願番号	PCT/JP2022/031424	(74)代理人	100221501 弁理士 式見 真行
(87)国際公開番号	WO2023/047861	(74)代理人	100136777 弁理士 山田 純子
(87)国際公開日	令和5年3月30日(2023.3.30)	(72)発明者	小柳 雅史 京都府長岡京市東神足1丁目10番1号 株式会社村田製作所内
審査請求日	令和6年3月22日(2024.3.22)	審査官	北嶋 賢二
(31)優先権主張番号	特願2021-156888(P2021-156888)		
(32)優先日	令和3年9月27日(2021.9.27)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		
最終頁に続く			

(54)【発明の名称】 導電性2次元粒子含有組成物、導電性膜、および導電性2次元粒子含有組成物の製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

1つまたは複数の層を含む、層状材料の導電性2次元粒子と、比誘電率が水よりも大きい分散媒とを含み、

前記1つまたは複数の層が、以下の式：

$$M_m X_n$$

(式中、Mは、少なくとも1種の第3、4、5、6、7族金属であり、

Xは、炭素原子、窒素原子またはそれらの組み合わせであり、

nは、1以上4以下であり、

mは、nより大きく、5以下である)

で表される層本体と、該層本体の表面に存在する修飾または終端T (Tは、水酸基、フッ素原子、塩素原子、酸素原子および水素原子からなる群より選択される少なくとも1種である)とを含み、

前記導電性2次元粒子は、フッ素元素と酸素元素を有する、導電性2次元粒子含有組成物。

【請求項2】

前記導電性2次元粒子は、前記修飾または終端Tが塩素原子を含むか、または、前記層のMと、 $PO_4^{3-}$ 、Iおよび $SO_4^{2-}$ からなる群より選択される少なくとも1種とが結合する、請求項1に記載の導電性2次元粒子含有組成物。

【請求項3】

前記比誘電率が水よりも大きい分散媒は、N - メチルホルムアミドとN - メチルアセトアミドのうち少なくとも1以上を含むものである、請求項1または2に記載の導電性2次元粒子含有組成物。

【請求項4】

前記導電性2次元粒子の含有率が1質量%以上である、請求項1または2に記載の導電性2次元粒子含有組成物。

【請求項5】

ポリマーをさらに含む、請求項1または2に記載の導電性2次元粒子含有組成物。

【請求項6】

請求項1または2に記載の導電性2次元粒子含有組成物で形成された、導電率が5000 S / cm以上である導電性膜。

10

【請求項7】

(a) 以下の式：



(式中、Mは、少なくとも1種の第3、4、5、6、7族金属であり、

Xは、炭素原子、窒素原子またはそれらの組み合わせであり、

Aは、少なくとも1種の第12、13、14、15、16族元素であり、

nは、1以上4以下であり、

mは、nより大きく、5以下である)

で表される前駆体を準備すること、

20

(b) エッチング液を用いて、前記前駆体から少なくとも一部のA原子を除去する、エッチング処理を行うこと、

(c) エッチング処理して得られたエッチング処理物を、水で洗浄し、水洗浄物を得ること、

(d) 前記水洗浄物と、該水洗浄物の層間挿入用化合物との混合液を攪拌することを含む、層間挿入用化合物のインターカレーション処理を行うこと、

(e) 前記インターカレーション処理して得られたインターカレーション処理物を用い、デラミネーションと、比誘電率が水よりも大きい分散媒の混合を行うことにより、組成物を形成すること

を含む、導電性2次元粒子含有組成物の製造方法。

30

【請求項8】

前記(d)で、前記水洗浄物と、該水洗浄物の層間挿入用化合物との混合液をアルカリ性とし、かつ、

前記(e)で、インターカレーション処理物と比誘電率が水よりも大きい分散媒とを混合して、デラミネーションと、比誘電率が水よりも大きい分散媒の混合を併せて行う、請求項7に記載の導電性2次元粒子含有組成物の製造方法。

【請求項9】

前記(d)で、前記水洗浄物の層間挿入用化合物として水酸化リチウムを用いる、請求項7または8に記載の導電性2次元粒子含有組成物の製造方法。

【請求項10】

40

前記(d)で、前記水洗浄物と、該水洗浄物の層間挿入用化合物との混合液を酸性とし、かつ、

前記(e)で、インターカレーション処理物のデラミネーションを行った後に、デラミネーションで得られたデラミネーション処理物と、比誘電率が水よりも大きい分散媒とを混合させる、請求項7に記載の導電性2次元粒子含有組成物の製造方法。

【請求項11】

前記(d)で、前記水洗浄物と、該水洗浄物の層間挿入用化合物との混合液を酸性とし、かつ、

前記(e)で、インターカレーション処理物と比誘電率が水よりも大きい分散媒とを混合して、デラミネーションと、比誘電率が水よりも大きい分散媒の混合を併せて行う、請

50

求項 7 に記載の導電性 2 次元粒子含有組成物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、導電性 2 次元粒子含有組成物、導電性膜、および導電性 2 次元粒子含有組成物の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、導電性を有する新規材料として MXene が注目されている。MXene は、いわゆる 2 次元材料の 1 種であり、後述するように、1 つまたは複数の層の形態を有する層状材料である。一般的に、MXene は、かかる層状材料の粒子（粉末、フレーク、ナノシート等を含み得る）の形態を有する。

10

【0003】

現在、種々の電気デバイスへの MXene の応用に向けて様々な研究がなされている。上記応用に向け、MXene を含む材料の導電性をより高めることが求められている。その検討の一環として、MXene の表面官能基を制御することにより、MXene の特性を改善することが試みられている。例えば非特許文献 1 には、MXene の表面官能基を、O, Cl, S, Se, Te のいずれか 1 つとすることで、独自の構造的・電子的特性を有するようになることが示されている。また非特許文献 2 には、(Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub>)MXene を、電気化学エネルギー貯蔵、スマートエレクトロニクス、ヘルスケアなどの、さまざまな分野で使用できる、機能性組成物に応用することが示されている。具体的に、EtOH, DMSO, DMF, または NMP に、上記 (Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub>)MXene を分散させたインクが示されている。

20

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0004】

【文献】Kamysbayev et al., Covalent surface modifications and superconductivity of two-dimensional metal carbide MXenes: Science 369, 979-983 (2020)

【文献】Zhang et al., Additive-free MXene inks and direct printing of micro-supercapacitors NATURE COMMUNICATIONS (2019) 10:1795

30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

非特許文献 1 に示された MXene は、空気中で酸化しやすい構成であると考えられる。よって、例えば導電性膜を形成したときに、該導電性膜が、高い導電率を示し、かつ高い導電率を長期間にわたって維持するには、MXene の構造について更に検討が必要であると考えられる。また非特許文献 2 には、MXene を DMSO 等に分散させた組成物が開示されているが、該組成物を用いて形成された導電性膜は、導電率が 6 か月経過後に著しく低下している。本開示は、上記事情に鑑みてなされたものであって、その目的は、例えば導電性膜を形成したときに、該導電性膜が、高い導電率を示し、かつ高い導電率を長期間にわたって維持できる、導電性 2 次元粒子 (MXene) を含有する組成物と、該組成物で形成された高い導電率を示す導電性膜と、導電性 2 次元粒子含有組成物の製造方法を提供することにある。

40

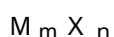
【課題を解決するための手段】

【0006】

本開示の 1 つの要旨によれば、

1 つまたは複数の層を含む、層状材料の導電性 2 次元粒子と、比誘電率が水よりも大きい分散媒とを含み、

前記 1 つまたは複数の層が、以下の式：



50

(式中、Mは、少なくとも1種の第3、4、5、6、7族金属であり、  
Xは、炭素原子、窒素原子またはそれらの組み合わせであり、  
nは、1以上4以下であり、  
mは、nより大きく、5以下である)

で表される層本体と、該層本体の表面に存在する修飾または終端T (Tは、水酸基、フッ素原子、塩素原子、酸素原子および水素原子からなる群より選択される少なくとも1種である)とを含み、

前記導電性2次元粒子は、フッ素元素と酸素元素を有する、導電性2次元粒子含有組成物が提供される。

#### 【0007】

本開示のもう1つの要旨によれば、

(a)以下の式：



(式中、Mは、少なくとも1種の第3、4、5、6、7族金属であり、  
Xは、炭素原子、窒素原子またはそれらの組み合わせであり、  
Aは、少なくとも1種の第12、13、14、15、16族元素であり、  
nは、1以上4以下であり、  
mは、nより大きく、5以下である)

で表される前駆体を準備すること、

(b)エッチング液を用いて、前記前駆体から少なくとも一部のA原子を除去する、エッチング処理を行うこと、

(c)エッチング処理して得られたエッチング処理物を、水で洗浄し、水洗浄物を得ること、

(d)前記水洗浄物と、該水洗浄物の層間挿入用化合物との混合液を攪拌することを含む、層間挿入用化合物のインターカレーション処理を行うこと、

(e)前記インターカレーション処理して得られたインターカレーション処理物を用い、デラミネーションと、比誘電率が水よりも大きい分散媒を混合させることにより、組成物を形成すること

を含む、導電性2次元粒子含有組成物の製造方法が提供される。

#### 【発明の効果】

#### 【0008】

本開示によれば、導電性2次元粒子含有組成物が、所定の層状材料(本明細書において「MXene」とも言う)で形成され、フッ素元素と酸素元素を有する、導電性2次元粒子と、比誘電率が水よりも大きい分散媒とを含んでおり、これにより、MXeneを含み、高導電率を示し、かつ高導電率を長期間にわたって維持できる、例えば導電性膜の形成に有用な、導電性2次元粒子含有組成物が提供される。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0009】

【図1】本開示の1つの実施形態における導電性2次元粒子含有組成物に利用可能な層状材料であるMXeneを示す概略模式断面図であって、(a)は単層MXeneを示し、(b)は多層(例示的に二層)MXeneを示す。

#### 【発明を実施するための形態】

#### 【0010】

(実施形態1：導電性2次元粒子含有組成物)

以下、本開示の1つの実施形態における導電性2次元粒子含有組成物について詳述するが、本開示はかかる実施形態に限定されるものではない。

#### 【0011】

本実施形態における導電性2次元粒子含有組成物は、

1つまたは複数の層を含む、層状材料の導電性2次元粒子と、比誘電率が水よりも大きい分散媒とを含み、

10

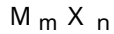
20

30

40

50

前記1つまたは複数の層が、以下の式：



(式中、Mは、少なくとも1種の第3、4、5、6、7族金属であり、  
Xは、炭素原子、窒素原子またはそれらの組み合わせであり、  
nは、1以上4以下であり、  
mは、nより大きく、5以下である)

で表される層本体と、該層本体の表面に存在する修飾または終端T (Tは、水酸基、フッ素原子、塩素原子、酸素原子および水素原子からなる群より選択される少なくとも1種である)とを含み、前記導電性2次元粒子は、フッ素元素と酸素元素を有する。前記導電性2次元粒子含有組成物は、上記導電性2次元粒子と、比誘電率が水よりも大きい分散媒とを有することにより、例えば、初期導電率が高く、かつ導電率の経時劣化が抑制された導電性膜を形成することができる。

10

【0012】

上記層状材料は、層状化合物として理解され得、「 $M_m X_n T_s$ 」とも表され、sは任意の数であり、従来、sに代えてxまたはzが使用されることもある。代表的には、nは、1、2、3または4であり得るが、これに限定されない。

【0013】

$MXene$ の上記式中、Mは、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、MoおよびMnからなる群より選択される少なくとも1つであることが好ましく、Ti、V、CrおよびMoからなる群より選択される少なくとも1つであることがより好ましい。

20

【0014】

$MXene$ は、上記の式： $M_m X_n$ が、以下のように表現されるものが知られている。

$Sc_2C$ 、 $Ti_2C$ 、 $Ti_2N$ 、 $Zr_2C$ 、 $Zr_2N$ 、 $Hf_2C$ 、 $Hf_2N$ 、 $V_2C$ 、 $V_2N$ 、 $Nb_2C$ 、 $Ta_2C$ 、 $Cr_2C$ 、 $Cr_2N$ 、 $Mo_2C$ 、 $Mo_{1.3}C$ 、 $Cr_{1.3}C$ 、 $(Ti, V)_2C$ 、 $(Ti, Nb)_2C$ 、 $W_2C$ 、 $W_{1.3}C$ 、 $Mo_2N$ 、 $Nb_{1.3}C$ 、 $Mo_{1.3}Y_{0.6}C$  (上記式中、「1.3」および「0.6」は、それぞれ約1.3 (= 4/3) および約0.6 (= 2/3) を意味する。)、

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

30

$Ti_4N_3$ 、 $V_4C_3$ 、 $Nb_4C_3$ 、 $Ta_4C_3$ 、 $(Ti, Nb)_4C_3$ 、 $(Nb, Zr)_4C_3$ 、 $(Ti_2Nb_2)_2C_3$ 、 $(Ti_2Ta_2)_2C_3$ 、 $(V_2Ti_2)_2C_3$ 、 $(V_2Nb_2)_2C_3$ 、 $(V_2Ta_2)_2C_3$ 、 $(Nb_2Ta_2)_2C_3$ 、 $(Cr_2Ti_2)_2C_3$ 、 $(Cr_2V_2)_2C_3$ 、 $(Cr_2Nb_2)_2C_3$ 、 $(Cr_2Ta_2)_2C_3$ 、 $(Mo_2Ti_2)_2C_3$ 、 $(Mo_2Zr_2)_2C_3$ 、 $(Mo_2Hf_2)_2C_3$ 、 $(Mo_2V_2)_2C_3$ 、 $(Mo_2Nb_2)_2C_3$ 、 $(Mo_2Ta_2)_2C_3$ 、 $(W_2Ti_2)_2C_3$ 、 $(W_2Zr_2)_2C_3$ 、 $(W_2Hf_2)_2C_3$ 、 $(Mo_2.7V_{1.3})_2C_3$  (上記式中、「2.7」および「1.3」は、それぞれ約2.7 (= 8/3) および約1.3 (= 4/3) を意味する。)

40

【0015】

代表的には、上記の式において、Mがチタンまたはバナジウムであり、Xが炭素原子または窒素原子であり得る。例えば、 $MXene$ の前駆体であるMAX相は、 $Ti_3AlC_2$ であり、 $MXene$ は、 $Ti_3C_2T_s$ である (換言すれば、MがTiであり、XがCであり、nが2であり、mが3である)。

【0016】

なお、本実施形態において、 $MXene$ は、残留するA原子を比較的少量、例えば元のA原子に対して10質量%以下で含んでいてもよい。A原子の残留量は、好ましくは8質量%以下、より好ましくは6質量%以下であり得る。しかしながら、A原子の残留量は、

50

10質量%を超えていたとしても、電極の用途や使用条件によっては問題がない場合もあり得る。

【0017】

以下では、本実施形態に係る導電性2次元粒子含有組成物における導電性2次元粒子(「MXene粒子」ともいう)について図1を用いて説明する。

【0018】

本実施形態の導電性2次元粒子は、図1(a)に模式的に例示する1つの層のMXene 10a(単層MXene)を含む集合体である。MXene 10aは、より詳細には、 $M_mX_n$ で表される層本体( $M_mX_n$ 層)1aと、層本体1aの表面(より詳細には、各層にて互いに対向する2つの表面の少なくとも一方)に存在する修飾または終端T3a、5aとを有するMXene層7aである。よって、MXene層7aは、「 $M_mX_nT_s$ 」とも表され、sは任意の数である。

10

【0019】

本実施形態に係る層状材料の粒子は、1つの層と共に複数の層を含みうる。複数の層のMXene(多層MXene)として、図1(b)に模式的に示す通り、2つの層のMXene 10bが挙げられるが、これらの例に限定されない。図1(b)中の、1b、3b、5b、7bは、前述の図1(a)の1a、3a、5a、7aと同じである。多層MXeneの、隣接する2つのMXene層(例えば7aと7b)は、必ずしも完全に離間していなくてもよく、部分的に接触していてもよい。前記MXene 10aは、上記多層MXene 10bが個々に分離されて1つの層で存在するものであり、分離されていない多層MXene 10bが、残存し、上記単層MXene 10aと多層MXene 10bの混合物である場合がある。上記多層MXeneを含む場合であっても、多層MXeneは、層間剥離処理を経て得られた、層数の少ないMXeneであることが好ましい。前記「層数が少ない」とは、例えばMXeneの積層数が10層以下であることをいう。以下、この「層数の少ない多層MXene」を「少層MXene」ということがある。少層MXeneの積層方向の厚みは、15nm以下であることが好ましく、さらに10nm以下であることが好ましい。また、単層MXeneと少層MXeneを併せて「単層・少層MXene」ということがある。

20

【0020】

本実施形態に係る層状材料の粒子として、単層・少層MXeneを多く含むことが好ましい。単層・少層MXeneを多く含むことによって、MXeneの比表面積を多層MXeneよりも大きくすることができ、その結果、後述する実施例に示す通り、電極特性の経時劣化を更に抑制することができる。例えば本実施形態に係る層状材料の粒子は、MXeneの積層数が10層以下かつ厚みが15nm以下、好ましくは10nm以下である、単層・少層MXeneが、全MXeneに占める割合で、80体積%以上であることが好ましく、90体積%以上であることがより好ましく、更に好ましくは95体積%以上である。また、単層MXeneの体積が、少層MXeneの体積よりも多いことがより好ましい。これらのMXeneの真密度は、存在形態により大きく変動はしないため、単層MXeneの質量が、少層MXeneの質量よりも多いことがより好ましいともいえる。これらの関係にある場合、比表面積を更に増大させることができ、導電性の経時劣化をより更に抑制することができる。最も好ましくは、本実施形態に係る層状材料の粒子が単層MXeneのみで形成されていることである。

30

40

【0021】

本実施形態を限定するものではないが、MXeneの各層(上記のMXene層7a、7bに相当する)の厚さは、例えば1nm以上、30 $\mu$ m以下とすることができ、例えば1nm以上、5nm以下、更には1nm以上、3nm以下としてもよい(主に、各層に含まれるM原子層の数により異なり得る)。含まれる多層MXeneの、個々の積層体について、層間距離(または空隙寸法、図1(b)中にdにて示す)は、例えば0.8nm以上、10nm以下、特に0.8nm以上、5nm以下、より特に約1nmであり、層の総数は、2以上、20,000以下でありうる。

50

## 【0022】

(フッ素元素と酸素元素)

前記導電性2次元粒子は、表面にフッ素元素と酸素元素を有する。フッ素元素と酸素元素を有するとは、これらの元素がMXeneの表面に例えばイオンの形態で結合、吸着していることをいう。導電性2次元粒子が、原子半径の小さいフッ素元素と酸素元素を有する、例えば、MXeneを構成する層本体の表面に、原子半径の小さい酸素元素とフッ素元素が存在することで、層間距離が狭くなり、構造が安定して耐酸化性が高まり、かつ層間に水分子が挿入することによる吸湿が抑制され、高い耐吸湿性を実現できる。導電性2次元粒子に上記フッ素原子と酸素原子が存在することは、後述の通り、XPS法で確認することができる。

10

## 【0023】

(塩素、リン酸イオン、ヨウ素および硫酸イオン)

前記導電性2次元粒子は、前記修飾または終端Tが塩素原子を含むか、または、前記層のMと、 $PO_4^{3-}$ 、Iおよび $SO_4^{2-}$ からなる群より選択される少なくとも1種とが結合していてもよい。上記塩素原子、 $PO_4^{3-}$ 、Iおよび $SO_4^{2-}$ は、導電性2次元粒子の製造工程で使用する原料に由来していてもよい。塩素原子、Iは、イオンの形態で存在していてもよい。上記の通り、修飾または終端Tが塩素原子を含むか、または、前記層のMと、 $PO_4^{3-}$ 、Iおよび $SO_4^{2-}$ からなる群より選択される少なくとも1種とが結合することで、導電性2次元粒子の製造過程で、単層化が生じやすく、導電性2次元粒子として単層・少層MXeneのより多く含まれた組成物が得られる。該組成物を用いて形成される導電性膜として、より導電率の高い導電性膜が得られるため好ましい。導電性2次元粒子の表面における、これら塩素原子等の存在は、後述の通り、XPS法で確認することができる。

20

## 【0024】

導電性2次元粒子含有組成物に含まれる導電性2次元粒子の割合(MXene含有率)は特に限定されない、例えば、厚い導電性膜を形成するため、組成物中のMXene含有率が固形分で1質量%以上でありうる。上記導電性2次元粒子は分散し難く、組成物を形成することは難しいが、本実施形態に係る導電性2次元粒子含有組成物によれば、導電性2次元粒子が、比誘電率が水よりも大きい分散媒に容易に分散するため、導電性2次元粒子が高分散率の組成物を形成することができる。この様に高分散率の組成物を例えば膜形成に用いることによって、例えば電極用途のように厚みの必要な導電性膜を、生産性よく製造することができる。前記導電性2次元粒子の割合は、更に固形分で0.01質量%以上とすることもできる。前記導電性2次元粒子の割合は、更に固形分で1.5質量%以上でありうる。なお、導電性2次元粒子の分散性を考慮すれば、上記割合の上限は、例えば固形分で10質量%となる。

30

## 【0025】

(分散媒)

本実施形態に係る導電性2次元粒子含有組成物は、導電性2次元粒子を分散させる分散媒として、比誘電率が水よりも大きい分散媒を用いる。比誘電率が水よりも大きい分散媒中では、導電性2次元粒子(MXene粒子)の電荷がより安定になるために分散性が高くなる。そして、高い分散安定性のために、導電性2次元粒子(MXene粒子)が凝集することなく、高い含有率で分散した導電性2次元粒子含有組成物を実現できる。この高分散状態の導電性2次元粒子含有組成物を使用して、例えば成膜することで、配向性が高く、高導電率を示す導電性膜を実現できる。水の比誘電率は20で80.4であり、導電性2次元粒子を分散させる分散媒は、この20での水の比誘電率と比較して大きければよい。例えば比誘電率が80超、更には100以上の分散媒を用いることができる。以下では、比誘電率が水よりも大きい分散媒を「高比誘電率分散媒」ということがある。

40

## 【0026】

比誘電率が水よりも大きい分散媒として、例えば、N-メチルホルムアミド(NMF、比誘電率：171)とN-メチルアセトアミド(NMAc、比誘電率：179)が挙げら

50

れ、これらの1以上を用いることができる。

【0027】

本実施形態では、比誘電率が水よりも大きければ、高比誘電率分散媒と、他の分散媒との混合分散媒を用いてもよい。好ましい分散媒として、高比誘電率分散媒であるN-メチルホルムアミドとN-メチルアセトアミドのうちの少なくとも1以上を含むものが挙げられる。より好ましくは分散媒が、N-メチルホルムアミドとN-メチルアセトアミドのうちの少なくとも1以上を、50体積%以上含むことである。他の分散媒として、比誘電率が10以上の分散媒が挙げられ、例えば水系分散媒、有機系分散媒が挙げられる。水系分散媒として、代表的には水であり、場合により、水に加えて他の液状物質を比較的少量(全体基準で例えば30質量%以下、好ましくは20質量%以下)含む水溶液が挙げられる。また有機系分散媒として、アセトニトリル(比誘電率:38)、N,Nジメチルアセトアミド(比誘電率:38)、N,Nジメチルホルムアミド(比誘電率:37)、DMF(比誘電率:47)、DMF(比誘電率:37)、NMP(比誘電率:32)、アセトン(比誘電率:20)、2-メチル2-プロパノール(比誘電率:10)、イソプロピルアルコール(比誘電率:18)、エタノール(比誘電率:25)とメタノール(比誘電率:33)を含むアルコールが挙げられる。比誘電率が水よりも大きい分散媒として、比誘電率の高いNMFを含むことが好ましく、最も好ましくは分散媒がNMFで構成されていることである。

10

【0028】

(添加剤)

本実施形態に係る導電性2次元粒子含有組成物は、上記導電性2次元粒子と分散媒以外に、水酸化テトラメチルアンモニウム、ヘキシルアミン、オクチルアミン等のアミン類、ポリリン酸、アスコルビン酸ナトリウム等の添加剤が含まれていてもよい。組成物に占める添加剤の割合は特に限定されないが、導電性2次元粒子の濃度を高める観点等からは、組成物に占める添加剤の割合は、例えば10質量%以下に抑えることが挙げられる。

20

【0029】

(組成物の形態)

本実施形態に係る導電性2次元粒子含有組成物として、例えば、インク、ペースト、スラリー等が挙げられる。

【0030】

前記ペーストとして、ポリマーを含む複合材料の導電性ペーストが一つの実施形態として挙げられる。導電性ペーストに占める導電性2次元粒子(層状材料の粒子)の質量割合は、例えば50%以上であることが挙げられる。前記ポリマーとして、例えば、親水性ポリマー(疎水性ポリマーに親水性助剤が配合されて親水性を呈するものと、疎水性ポリマー等の表面を親水処理したものを含む)が挙げられ、親水性ポリマーとして、ポリスルホン、セルロースアセテート、再生セルロース、ポリエーテルスルホン、水溶性ポリウレタン、ポリビニルアルコール、アルギン酸ナトリウム、アクリル酸系水溶性ポリマー、ポリアクリルアミド、ポリアニリンスルホン酸、およびナイロンからなる群より選択される1以上をより好ましくは含むことが挙げられる。

30

【0031】

前記親水性ポリマーとして、極性基を有する親水性ポリマーであって、前記極性基が、前記層の修飾または末端Tと水素結合を形成する基であるものがより好ましい。該ポリマーとして例えば、水溶性ポリウレタン、ポリビニルアルコール、アルギン酸ナトリウム、アクリル酸系水溶性ポリマー、ポリアクリルアミド、ポリアニリンスルホン酸、およびナイロンよりなる群から選択される1種類以上のポリマーが好ましく用いられる。

40

【0032】

これらの中でも、水溶性ポリウレタン、ポリビニルアルコール、およびアルギン酸ナトリウムよりなる群から選択される1種類以上のポリマーがより好ましい。前記ポリマーとして、水素結合ドナー性と水素結合アクセプター性の両方の性質を持つウレタン結合を有するポリマーが好ましく、その観点から、前記水溶性ポリウレタンが特に好ましい。

50

## 【0033】

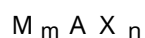
(実施形態2：導電性2次元粒子含有組成物の製造方法)

以下、本発明の実施形態における導電性2次元粒子含有組成物の製造方法について詳述するが、本開示はかかる実施形態に限定されるものではない。

## 【0034】

本実施形態の導電性2次元粒子含有組成物の製造方法は、

(a) 以下の式：



(式中、Mは、少なくとも1種の第3、4、5、6、7族金属であり、

Xは、炭素原子、窒素原子またはそれらの組み合わせであり、

Aは、少なくとも1種の第12、13、14、15、16族元素であり、

nは、1以上4以下であり、

mは、nより大きく、5以下である)

で表される前駆体を準備すること、

(b) エッチング液を用いて、前記前駆体から少なくとも一部のA原子を除去する、エッチング処理を行うこと、

(c) エッチング処理して得られたエッチング処理物を、水で洗浄し、水洗浄物を得ること、

(d) 前記水洗浄物と、該水洗浄物の層間挿入用化合物との混合液を攪拌することを含む、層間挿入用化合物のインターカレーション処理を行うこと、

(e) 前記インターカレーション処理して得られたインターカレーション処理物を用い、デラミネーションと、比誘電率が水よりも大きい分散媒の混合を行うことにより、組成物を形成すること

を含む。この製造方法により、高い導電率を長期的に維持できる導電性膜等の製造に最適な、導電性2次元粒子含有組成物を製造することができる。

## 【0035】

以下、上記製造方法の各工程について詳述する。

## ・工程(a)

まず、所定の前駆体を準備する。本実施形態において使用可能な所定の前駆体は、 $M X e n e$ の前駆体であるMAX相であり、

以下の式：



(式中、Mは、少なくとも1種の第3、4、5、6、7族金属であり、

Xは、炭素原子、窒素原子またはそれらの組み合わせであり、

Aは、少なくとも1種の第12、13、14、15、16族元素であり、

nは、1以上4以下であり、

mは、nより大きく、5以下である)

で表される。

## 【0036】

上記M、X、nおよびmは、 $M X e n e$ で説明した通りである。Aは、少なくとも1種の第12、13、14、15、16族元素であり、通常はA族元素、代表的にはIIIA族およびIVA族であり、より詳細にはAl、Ga、In、Tl、Si、Ge、Sn、Pb、P、As、SおよびCdからなる群より選択される少なくとも1種を含み得、好ましくはAlである。

## 【0037】

MAX相は、 $M_m X_n$ で表される2つの層(各XがMの八面体アレイ内に位置する結晶格子を有し得る)の間に、A原子により構成される層が位置した結晶構造を有する。MAX相は、代表的に $m = n + 1$ の場合、 $n + 1$ 層のM原子の層の各間にX原子の層が1層ずつ配置され(これらを合わせて「 $M_m X_n$ 層」とも称する)、 $n + 1$ 番目のM原子の層の次の層としてA原子の層(「A原子層」)が配置された繰り返し単位を有するが、これに

限定されない。

【0038】

上記MAX相は、既知の方法で製造することができる。例えばTiC粉末、Ti粉末およびAl粉末を、ボールミルで混合し、得られた混合粉末をAr雰囲気下で焼成し、焼成体（ブロック状のMAX相）を得る。その後、得られた焼成体をエンドミルで粉砕して次工程用の粉末状MAX相を得ることができる。

【0039】

・工程（b）

エッチング液を用いて、前記前駆体から少なくとも一部のA原子を除去する、エッチングを行う。エッチング液は、HF、H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>、HCl、HIおよびH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>のうちの1種以上を含むことが好ましい。エッチング液は、HF（フッ酸）とH<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>（リン酸）の少なくとも一つを含むことがより好ましい。例えばエッチング液に含まれるHClとLiFを系中で反応させてHFを発生させる、いわゆるMILD法でエッチングを行うことも可能であるが、好ましくは、HF（フッ酸）を含むエッチング液でエッチングする、いわゆるACID法か、リン酸を含むエッチング液でエッチングすることが好ましい。これらの方法によれば、前記MILD法よりも、数平均フェレー径が好ましくは3μm以上の平面領域の大きいフレーク状の層状材料の粒子（MXene粒子）を容易に得られるため好ましい。エッチングのその他の条件は、特に限定されず、既知の条件を採用することができる。エッチング液として、上記酸と溶媒として例えば純水との混合液を用いることが挙げられる。上記エッチング液として、HF濃度が1.5M以上、14M以下、H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>濃度が5.5M以上、HCl濃度が6.0M以上、HI濃度が5.0M以上、およびH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>濃度が5.0M以上からなる群より選択される少なくとも一つを満たすエッチング液を用いることができる。前記A原子のエッチングでは、A原子と共に、場合によりM原子の一部も選択的にエッチングされうる。上記エッチングにより得られたエッチング処理物として例えばスラリーが挙げられる。

【0040】

・工程（c）

前記エッチングにより得られたエッチング処理物を、水洗浄する。水洗浄を行うことによって、上記エッチングで用いた酸等を十分に除去できる。エッチング処理物と混合させる水の量や洗浄方法は特に限定されない。例えば水を加えて攪拌、遠心分離等を行うことが挙げられる。攪拌方法として、ハンドシェイク、オートマチックシェイカー、シェアミキサー、ポットミルなどを用いた攪拌が挙げられる。攪拌速度、攪拌時間等の攪拌の程度は、処理対象物の量や濃度等に応じて調整すればよい。前記水での洗浄は1回以上行えばよい。好ましくは水での洗浄を複数回行う。例えば具体的に、(i)（エッチング処理物または下記(iii)で得られた残りの沈殿物に）水を加え、(ii)攪拌し、(iii)攪拌物を遠心分離し、(iv)遠心分離後に上澄み液を廃棄し、残りの沈殿物を回収する、の工程(i)～(iv)を2回以上、例えば15回以下の範囲内で行うことが挙げられる。

【0041】

・工程（d）

前記水洗浄により得られた処理物（水洗浄物）と、該水洗浄物の層間挿入用化合物とを混合した混合液を攪拌する工程を含む、層間挿入用化合物のインターカレーションを行う。

【0042】

水処理物の層間挿入用化合物は、水処理物の層間に挿入でき、次工程である工程（e）のデラミネーションで各層に分離できる化合物であれば、具体的な種類は問わない。前記層間挿入用化合物として、アルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物が好ましい。より好ましくはLi含有化合物である。Li含有化合物として、Liイオンと陽イオンが結合したイオン性化合物を用いることができる。例えばLiイオンの、ヨウ化物、塩化物およびフッ化物等を含むハロゲン化物、水酸化物、リン酸塩、硫酸塩を含む硫化物塩、硝酸塩、酢酸塩、カルボン酸塩等が挙げられる。

【0043】

10

20

30

40

50

インターカレーション用配合物に占める、前記層間挿入用化合物の含有率は、0.001質量%以上とすることが好ましい。上記含有率は、より好ましくは0.01質量%以上、更に好ましくは0.1質量%以上である。一方、溶液中の分散性の観点からは、前記層間挿入用化合物の含有率を、10質量%以下とすることが好ましく、より好ましくは1質量%以下である。

【0044】

インターカレーションの具体的な方法は特に限定されず、例えば、上記M X e n eの水分媒体クレイに対して、前記層間挿入用化合物を混合し、攪拌を行ってもよいし、静置してもよい。例えば室温で攪拌することが挙げられる。上記攪拌の方法は、例えば、スターラー等の攪拌子を用いる方法、攪拌翼を用いる方法、ミキサーを用いる方法、及び遠心装置を用いる方法等が挙げられる。攪拌時間は、電極の製造規模に応じて設定することができ、例えば12～24時間の間で設定することが挙げられる。

10

【0045】

・工程(e)

工程(d)のインターカレーション処理により得られたインターカレーション処理物を用い、デラミネーションと、比誘電率が水よりも大きい分散媒の混合を行うことにより、組成物を形成する。

【0046】

上記デラミネーションにより、M X e n eの単層・少層化を図ることができる。例えば攪拌方法として、ハンドシェイク、オートマチックシェイカーなどを用いた攪拌が挙げられる。攪拌速度、攪拌時間等の攪拌の程度は、処理対象となる処理物の量や濃度等に応じて調整すればよい。本実施形態の製造方法では、デラミネーションとして超音波処理を行わない。前述の通り、超音波処理を行わないため粒子破壊が生じ難く、その結果、層状材料の粒子として、粒子の層に平行な平面、すなわち2次元面が大きく、数平均フェレー径の大きい単層・少層M X e n eを得ることができる。

20

【0047】

混合に用いる比誘電率が水よりも大きい分散媒は、前述の、導電性2次元粒子含有組成物に含まれる比誘電率が水よりも大きい分散媒について説明した通りである。

【0048】

本実施形態に係る導電性2次元粒子含有組成物の製造方法は、工程(d)および工程(e)の具体的な実施形態が、複数の態様として、以下の態様(I)、(II)または(III)をとる。態様(I)、(II)、(III)について以下に説明する。

30

(I) 工程(d)における、水洗浄物と、該水洗浄物の層間挿入用化合物との混合液をアルカリ性とし、かつ、工程(e)で、インターカレーション処理物と比誘電率が水よりも大きい分散媒とを混合して、デラミネーションと、比誘電率が水よりも大きい分散媒の混合とを併せて行う。

(II) 工程(d)における、水洗浄物と、該水洗浄物の層間挿入用化合物との混合液を酸性とし、かつ、工程(e)で、インターカレーション処理物のデラミネーションを行った後に、デラミネーションで得られたデラミネーション処理物と比誘電率が水よりも大きい分散媒とを混合して組成物を形成する。

40

(III) 工程(d)における、水洗浄物と、該水洗浄物の層間挿入用化合物との混合液を酸性とし、かつ、工程(e)で、インターカレーション処理物と比誘電率が水よりも大きい分散媒とを混合して、デラミネーションと、比誘電率が水よりも大きい分散媒の混合とを併せて行う。

【0049】

上記態様(I)では、工程(d)における、水洗浄物と、該水洗浄物の層間挿入用化合物との混合液がアルカリ性であればよい。例えばpHが8～14の範囲であればよい。混合液をアルカリ性にする方法は限定されない。例えば、層間挿入用化合物として、水酸化物、好ましくはLi含有化合物として水酸化リチウムを含む混合液とすることが挙げられる。または、層間挿入用化合物と、pH調整剤として例えば、アンモニア、水酸化カリウム

50

、水酸化ナトリウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム等の水酸化物とを含む混合液とすること等が挙げられる。

【0050】

上記態様(I)および態様(III)では、工程(e)において、インターカレーション処理物と比誘電率が水よりも大きい分散媒とを混合して、デラミネーションと比誘電率が水よりも大きい分散媒の混合とを併せて行う。例えば後述する実施例に示す通り、インターカレーション処理物と比誘電率が水よりも大きい分散媒とを混合し、攪拌用混合物を得る。攪拌用混合物は、1 mL以上、100 mL以下の分散媒に対し、インターカレーション処理物が固形分で0.1 g以上、10 g以下の割合(製造スケールでは、この割合で、分散媒とインターカレーション処理物の固形分をいずれも増量)含まれていればよい。攪拌用混合物を20~25(室温)で攪拌することが挙げられる。攪拌して得られた攪拌処理物は、例えば更に、ハンドシェイク、オートマチックシェイカー、スターラー、攪拌羽根などを用いた攪拌を行ってから、遠心分離機で遠心分離して上澄み液を回収し、次いで、得られた上澄み液を遠心分離してから、上澄み液を廃棄し、残りの沈殿物を、高分散率の導電性2次元粒子を含む組成物として得ることが挙げられる。

10

【0051】

上記態様(II)および態様(III)では、工程(d)における、水洗浄物と、該水洗浄物の層間挿入用化合物との混合液が酸性であればよい。例えばpHが0以上、6以下の範囲であればよい。混合液を酸性にする方法は限定されない。例えば、層間挿入用化合物として、塩化物、好ましくはLi含有化合物として、塩化リチウムを含む混合液とすることが挙げられる。または、層間挿入用化合物と、pH調整剤として例えば、塩酸、リン酸、硫酸等の無機酸とを含む混合液とすること等が挙げられる。

20

【0052】

上記態様(II)では、工程(e)において、水系分散媒を用いてインターカレーション処理物のデラミネーションを行った後に、デラミネーションで得られたデラミネーション処理物と、比誘電率が水よりも大きい分散媒とを混合して組成物を形成する。

【0053】

上記デラミネーションは、工程(d)のインターカレーションにより得られた処理物を、純水等の水系分散媒中で攪拌することを含む。例えば、上記インターカレーション後のスラリーを、遠心分離して上澄み液を廃棄した後に、残りの沈殿物に純水添加し、次いで、例えばハンドシェイクまたはオートマチックシェイカーによる攪拌を行ってから、遠心分離を行って、上澄み液を回収することを繰り返し、次いで、集めた上澄み液を遠心分離してから、生じた上澄み液を廃棄し、デラミネーション処理物として、クレイ状の単層・少層MXeneを得ることが挙げられる。

30

【0054】

上記デラミネーション後は、デラミネーション処理物を、比誘電率が水よりも大きい分散媒中で攪拌する。攪拌して得られた攪拌処理物は、例えば更に、ハンドシェイク、オートマチックシェイカー、湿式分散機、超音波などを用いた攪拌を行ってから、遠心分離機で遠心分離して上澄み液を回収し、次いで、得られた上澄み液を遠心分離してから、上澄み液を廃棄し、残りの沈殿物を、高分散率の導電性2次元粒子含有組成物として得ることが挙げられる。

40

【0055】

(実施形態3：導電性2次元粒子含有組成物で形成された導電性膜)

本実施形態は、導電性2次元粒子含有組成物を用いて得られる導電性膜を含む。導電性2次元粒子含有組成物で形成された導電性膜は配向性が高く、高導電率を示す。本実施形態の導電性2次元粒子含有組成物で形成された導電性膜は、マイクロメーターで測定するか、走査型電子顕微鏡(SEM)で測定するか、または触針式表面形状測定器で測定した前記導電性膜の厚みと、4探針法で測定した前記導電性膜の表面抵抗率を、下記式に代入して求めた導電率が、例えば5000 S/cm以上を達成しうるものである。

導電率 [ S / cm ] = 1 / ( 導電性膜の厚み [ cm ] × 導電性膜の表面抵抗率 [ /

50

]

【0056】

導電性膜を形成する方法は限定されず、ろ過、塗布、浸漬等が挙げられる。ろ過の方法として、例えば、組成物を吸引ろ過することが挙げられる。吸引ろ過のフィルターには、例えばメンブレンフィルター（メルク株式会社製、デュラポア、孔径 $0.45\mu\text{m}$ ）を用いることができる。塗布の方法としては、例えば、1流体ノズル、2流体ノズル、エアブラシ等のノズルを用いて、スプレー塗布を行うスプレーコート、テーブルコーター、コンマコーター、バーコーターを用いたスリットコート、スクリーン印刷、メタルマスク印刷、スピコート、浸漬、刷毛、滴下による塗布方法が挙げられる。

【0057】

上記塗布および乾燥は、所望の厚みの導電性膜が得られるまで、必要に応じて複数回繰り返して行ってもよい。乾燥および硬化は、例えば、常圧オープンあるいは真空オープンを用いて、 $80$  以上、 $400$  以下の温度で行うことができる。

【0058】

得られた導電性膜は、例えば、任意の適切な電気デバイスにおける電極や電磁シールド（EMIシールド）など、高い導電率を維持すること（初期導電率の低下を低減し、酸化を防止すること）が要求されるような用途に利用され得る。電極は、特に限定されないが、例えばキャパシタ用電極、バッテリー用電極、生体信号センシング電極、センサ用電極、アンテナ用電極などであり得る。本実施形態の導電性膜を使用することにより、より小さい容積（装置占有体積）でも、大容量のキャパシタおよびバッテリー、低インピーダンスの生体信号センシング電極、高感度のセンサおよびアンテナを得ることができる。

【実施例】

【0059】

〔単層MXeneの作製〕

〔実施例1～5〕

実施例1～5では、以下に詳述する、(1)前駆体(MAX)の準備、(2)前駆体のエッチング、(3)エッチング後の洗浄、(4)Liのインターカレーション、(5)デラミネーション兼高比誘電率分散媒の混合を順に実施して、MXene含有組成物を作製した。すなわち、実施例1～5では、MXeneの単層化の前に分散媒を水から規定の分散媒に置換した。

【0060】

(1)前駆体(MAX)の準備

TiC粉末、Ti粉末およびAl粉末（いずれも株式会社高純度化学研究所製）を2:1:1のモル比で、ジルコニアボールを入れたボールミルに投入して24時間混合した。得られた混合粉末をAr雰囲気下にて $1350$  で2時間焼成した。これにより得られた焼成体（ブロック状MAX）をエンドミルで最大寸法 $40\mu\text{m}$ 以下まで粉碎した。これにより、前駆体（粉末状MAX）として $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$ 粒子を得た。

【0061】

(2)前駆体のエッチング

上記方法で調製した $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$ 粒子（粉末）を用い、下記エッチング条件でエッチングを行って、 $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$ 粉末に由来する固体成分を含む固液混合物（スラリー）を得た。

（エッチング条件）

- ・前駆体： $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$ （目開き $45\mu\text{m}$ ふるい通し）
- ・エッチング液組成：下記表1に示す量の49%HFと $\text{H}_2\text{O}$
- ・前駆体投入量： $3.0\text{g}$
- ・反応容器： $100\text{mL}$ アイボリー
- ・エッチング温度： $35$
- ・エッチング時間： $24\text{h}$
- ・スターラー回転数： $400\text{rpm}$

10

20

30

40

50

【 0 0 6 2 】

【表 1】

	HF(mL)	H <sub>2</sub> O(mL)
実施例 1	6	54
実施例 2	18	42
実施例 3	30	30
実施例 4	60	0
実施例 5	6	54

10

【 0 0 6 3 】

( 3 ) エッチング後の洗浄

上記スラリーを均等に 2 分割して、50 mL 遠沈管 2 本にそれぞれ挿入した。そして、遠心分離機を用いて 3500 G、5 分間の条件で遠心分離を行った後、上澄み液を廃棄した。その後、( i ) 各遠沈管中の残りの沈殿物に純水 35 mL を追加し、( ii ) ハンドシェイクにより攪拌し、( iii ) 3500 G、5 分間の条件で遠心分離し、( iv ) 上澄み液を除去した。この ( i ) から ( iv ) の工程を合計 10 回繰り返した。そして最後に、遠心分離機を用いて 3500 G、5 分間の条件で遠心分離を行った後、上澄み液を廃棄して T i <sub>3</sub> C<sub>2</sub> T<sub>s</sub> - 水分媒体クレイを得た。

20

【 0 0 6 4 】

( 4 ) L i インターカレーション

上記方法で調製した T i <sub>3</sub> C<sub>2</sub> T<sub>s</sub> - 水分媒体クレイに対し、以下の条件で攪拌を行い、L i イオンをインターカレーションした。

( L i インターカレーションの条件 )

- ・ T i <sub>3</sub> C<sub>2</sub> T<sub>s</sub> - 水分媒体クレイ ( 洗浄後 M X e n e ) : 固形分 0 . 7 5 g
- ・ 純水 : 2 0 m L
- ・ L i イオン源 : 純水 1 5 m L + L i O H 0 . 7 5 g
- ・ 反応容器 : 1 0 0 m L アイボーイ
- ・ 温度 : 2 0 ~ 2 5 ( 室温 )
- ・ 攪拌時間 : 1 8 時間
- ・ 攪拌回転数 : 7 0 0 r p m

30

【 0 0 6 5 】

上記攪拌終了後、攪拌処理物を 50 mL 遠沈管に移し替え、遠心分離機を用いて 3500 G、5 min の条件で遠心分離を行った後、上澄み液を廃棄した。その後、( i ) 残りの沈殿物に純水 35 mL を追加してから、( ii ) ハンドシェイクにより攪拌し、( iii ) 3500 G、5 分間の条件で遠心分離し、( iv ) 上澄み液を除去する。この ( i ) から ( iv ) の工程を合計 5 回繰り返した。そして最後に、遠心分離機を用いて 3500 G、5 分間の条件で遠心分離を行った後、上澄み液を廃棄して水洗浄物を得た。

【 0 0 6 6 】

( 5 ) デラミネーション兼高比誘電率分散媒の混合

下記の条件で攪拌を行うことによって、デラミネーション兼高比誘電率分散媒の混合を行った。

( デラミネーション兼高比誘電率分散媒の混合の条件 )

- ・ 前記水洗浄物 ( インターカレーション後 M X e n e ) : 固形分 0 . 7 5 g
- ・ 分散媒 : 実施例 1 ~ 4 は N M F、実施例 5 は N M A c をそれぞれ 3 0 m L
- ・ 反応容器 : 1 0 0 m L アイボーイ
- ・ 温度 : 2 0 ~ 2 5 ( 室温 )
- ・ 攪拌時間 : 1 8 時間
- ・ 攪拌回転数 : 7 0 0 r p m

50

## 【 0 0 6 7 】

上記攪拌終了後、シェーカーで15分間攪拌後に、遠心分離機を用いて3500G、5分間の条件で遠心分離を行って、単層化したM X e n eを含む上澄み液を回収した。その後、得られた上澄み液を、遠心分離機を用いて10000G、2時間の条件で遠心分離を行って、上澄み液を廃棄し、残りの沈殿物を高分散率の導電性2次元粒子含有組成物として得た。

## 【 0 0 6 8 】

[ 実施例 6 ~ 9 ]

実施例 6 ~ 9 では、以下に詳述する、( 1 ) 前駆体 ( M A X ) の準備、( 2 ) 前駆体のエッチング、( 3 ) エッチング後の洗浄、( 4 ) L i イオンカーレーション、( 5 ) デラミネーション、( 6 ) 高比誘電率分散媒の混合を順に実施して、M X e n e 含有組成物を作製した。すなわち、実施例 6 ~ 9 では、M X e n e の単層化の後に分散媒を水から規定の分散媒に置換した。

10

## 【 0 0 6 9 】

( 1 ) 前駆体 ( M A X ) の準備

T i C 粉末、T i 粉末およびA l 粉末(いずれも株式会社高純度化学研究所製)を2 : 1 : 1 のモル比で、ジルコニアボールを入れたボールミルに投入して24時間混合した。得られた混合粉末をA r 雰囲気下にて1350 で2時間焼成した。これにより得られた焼成体(ブロック状M A X )をエンドミルで最大寸法40 μ m以下まで粉碎した。これにより、前駆体(粉末状M A X )としてT i <sub>3</sub> A l C <sub>2</sub> 粒子を得た。

20

## 【 0 0 7 0 】

( 2 ) 前駆体のエッチング

上記方法で調製したT i <sub>3</sub> A l C <sub>2</sub> 粒子(粉末)を用い、下記エッチング条件でエッチングを行って、T i <sub>3</sub> A l C <sub>2</sub> 粉末に由来する固体成分を含む固液混合物(スラリー)を得た。

(エッチング条件)

- ・前駆体：T i <sub>3</sub> A l C <sub>2</sub> (目開き45 μ mふるい通し)
- ・エッチング液組成：下記表2に示す種類・量の酸、下記表2に示す量の49% H F、およびH <sub>2</sub> O

(酸として、H C l は濃度が35 ~ 37%、H I は濃度が55 ~ 57%、H <sub>3</sub> P O <sub>4</sub> は濃度が85%、H <sub>2</sub> S O <sub>4</sub> は濃度が98%の試薬を使用)

30

- ・前駆体投入量：3.0 g
- ・反応容器：100 mL アイボリー
- ・エッチング温度：35
- ・エッチング時間：24 h
- ・スターラー回転数：400 r p m

## 【 0 0 7 1 】

## 【表2】

	酸の種類	酸の量(mL)	HF(mL)	H <sub>2</sub> O(mL)
実施例6	HCl	54	6	0
実施例7	HI	32	6	6
実施例8	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	15	15	30
実施例9	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	24	6	30

40

## 【 0 0 7 2 】

( 3 ) エッチング後の洗浄

上記スラリーを均等に2分割して、50 mL 遠沈管2本にそれぞれ挿入した。そして、遠心分離機を用いて3500G、5分間の条件で遠心分離を行った後、上澄み液を廃棄し

50

た。その後、(i) 各遠沈管中の残りの沈殿物に純水 35 mL を追加し、(ii) ハンドシェイクにより攪拌し、(iii) 3500 G、5 分間の条件で遠心分離し、(iv) 上澄み液を除去した。この(i) から(iv) の工程を合計 10 回繰り返した。そして最後に、遠心分離機を用いて 3500 G、5 分間の条件で遠心分離を行った後、上澄み液を廃棄して  $Ti_3C_2T_s$  - 水分媒体クレイを得た。

【0073】

(4) Li インターカレーション

上記方法で調製した  $Ti_3C_2T_s$  - 水分媒体クレイに対し、以下の条件で攪拌を行い、Li イオンをインターカレーションした。

(Li インターカレーションの条件)

・  $Ti_3C_2T_s$  - 水分媒体クレイ (洗浄後 M X e n e) : 固形分 0.75 g

・ 純水 : 20 mL

・ Li イオン源 : 下記表 3 に示す量の純水 ( $H_2O$ )、下記表 3 に示す種類・量の Li 塩と酸

・ 反応容器 : 100 mL アイボリー

・ 温度 : 20 ~ 25 (室温)

・ 攪拌時間 : 18 時間

・ 攪拌回転数 : 700 rpm

【0074】

【表 3】

	$H_2O$ (mL)	Li 塩の種類	Li 塩の量(g)	酸の種類	酸の量(mL)
実施例 6	35	LiCl	0.75	—	—
実施例 7	35	LiCl	0.75	—	—
実施例 8	35	$Li_3PO_4 \cdot 3H_2O$	0.68	$H_3PO_4$	5.4
実施例 9	35	$Li_2SO_4 \cdot H_2O$	2.3	$H_2SO_4$	0.3

【0075】

上記攪拌終了後、攪拌処理物を 50 mL 遠沈管に移し替え、遠心分離機を用いて 3500 G、5 min の条件で遠心分離を行った後、上澄み液を廃棄して Li インターカレーション処理物 (M X e n e クレイ) を得た。

【0076】

(5) デラミネーション

Li インターカレーション処理物 (M X e n e クレイ) に純水 35 mL を加えた。次いで、シェーカーで 15 分間攪拌後に、遠心分離機を用いて 3500 G、5 分間の条件で遠心分離を行った。上澄みは単層 M X e n e 含有液として回収した。そして(i) 残りの沈殿物に、再度、純水 35 mL を追加してから、(ii) シェーカーで 15 分間攪拌後に、遠心分離機を用いて 3500 G、5 分間の条件で遠心分離を行って上澄み液を再度回収した。この(i) と(ii) の操作を合計 5 回実施した。そして得られた上澄み液を、遠心分離機を用いて 4300 G、2 時間の条件で遠心分離を行い、沈殿物を単層化 M X e n e 含有クレイとして回収した。

【0077】

(6) 高比誘電率分散媒の混合

上記方法で調製した単層化 M X e n e 含有クレイに対し、以下の条件で、高比誘電率分散媒として NMF を加え、攪拌を行って組成物を得た。

・ 単層化 M X e n e 含有クレイ : 固形分 0.75 g

・ 分散媒 : NMF 30 mL

・ 反応容器 : 100 mL アイボリー

・ 温度 : 20 ~ 25 (室温)

- ・ 攪拌時間：18時間
- ・ 攪拌：700rpm

## 【0078】

上記攪拌終了後、シェーカーで15分間攪拌後に、遠心分離機を用いて3500G、5分間の条件で遠心分離を行って、単層化したMXeneを含む上澄み液を回収した。その後、得られた上澄み液を、遠心分離機を用いて10000G、2時間の条件で遠心分離を行って、上澄み液を廃棄し、残りの沈殿物を高分散率の導電性2次元粒子含有組成物として得た。

## 【0079】

## [比較例1、2]

比較例1および2では、以下に詳述する、非特許文献2に記載の製造条件を参考にして、(1)前駆体(MAX)の準備、(2)前駆体のエッチング、(3)エッチング後の洗浄、(4)分散媒の置換を順に実施して、MXene含有組成物を作製した。

## 【0080】

## (1)前駆体(MAX)の準備

TiC粉末、Ti粉末およびAl粉末(いずれも株式会社高純度化学研究所製)を2:1:1のモル比で、ジルコニアボールを入れたボールミルに投入して24時間混合した。得られた混合粉末をAr雰囲気下にて1350℃で2時間焼成した。これにより得られた焼成体(ブロック状MAX)をエンドミルで最大寸法40μm以下まで粉碎した。これにより、前駆体(粉末状MAX)としてTi<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub>粒子を得た。

## 【0081】

## (2)前駆体のエッチング

上記方法で調製したTi<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub>粒子(粉末)を用い、下記エッチング条件でエッチングを行って、Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub>粉末に由来する固体成分を含む固液混合物(スラリー)を得た。

## (エッチング条件)

- ・ 前駆体：Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub>(目開き45μmふるい通し)
- ・ エッチング液組成：HCl(濃度：35~37%)23mL, LiF3.0g, H<sub>2</sub>O7mL
- ・ 前駆体投入量：3.0g
- ・ 反応容器：100mLアイボリー
- ・ エッチング温度：35
- ・ エッチング時間：24h
- ・ スターラー回転数：400rpm

## 【0082】

## (3)エッチング後の洗浄

上記スラリーを均等に2分割して、50mL遠沈管2本にそれぞれ挿入した。そして、遠心分離機を用いて3500G、5分間の条件で遠心分離を行った後、上澄み液を廃棄した。その後、(i)各遠沈管中の残りの沈殿物に純水35mLを追加し、(ii)ハンドシェイクにより攪拌し、上澄みを廃棄した。この(i)と(ii)を10回繰り返した。そして最後に、遠心分離機を用いて3500G、5分間の条件で遠心分離を行った後、上澄み液を廃棄してTi<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>s</sub>-水分媒体クレイを得た。

## 【0083】

## (4)分散媒の置換

固形分0.1gのTi<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>s</sub>-水分媒体クレイに20mLの分散媒(比較例1ではDMSO、比較例2ではDMF)を加えて、ハンドシェイクにより攪拌し、上澄みを廃棄した。その後、遠心分離機を用いて10000G、1時間の条件で遠心分離を行った。再度、(i)上記分散媒35mL加えて同様の操作を合計3回繰り返した。その後、分散媒を20mL加えて超音波を30分かけた。次いで、遠心分離機を用いて1500G、30分間の条件で遠心分離を行った後、上澄み液を回収した。そして最後に、得られた上澄み液を

10

20

30

40

50

、遠心分離機を用いて10000G、1時間の条件で遠心分離を行って、上澄み液を廃棄し、残りの沈殿物として、MXene分散組成物を得た。

【0084】

〔比較例3〕

比較例3では、実施例6における(1)前駆体(MAX)の準備、(2)前駆体のエッチング、(3)エッチング後の洗浄、(4)Liインターカレーション、および(5)デラミネーションまでを実施して、水分散媒の単層化MXene含有クレイを得た。後述するMXeneフィルムの作製には、この水分散媒の単層化MXene含有クレイを用いた。

【0085】

〔評価〕

上記実施例1~9および比較例1~3で得られた組成物試料を用い、組成物中のMXene含有率(固形分量)の測定、表面基の組成分析を行った。また、組成物試料を用いてMXene膜を形成し、初期導電率と、導電率の経時変化を求めた。各測定方法の詳細について下記に示す。

【0086】

(組成物中のMXene含有率の測定)

得られた溶剤組成物を200で24時間真空乾燥し、乾燥前後の重量で固形分(MXene)を算出した。その結果を、表4に「MXene含有率」として示す。

【0087】

(MXene粒子の表面基の組成分析)

MXene粒子の表面基の組成を、アルバック・ファイ社製VersaProbeX線光電子分光装置を用いて、下記の条件でXPS測定を行って求めた。その結果を表4に示す。

(XPS測定条件)

入射X線：単色化AlK

X線出力：25.6W

測定面積：直径100μm

光電子取込角度：45.0度

パスエネルギー：23.50eV

【0088】

〔MXeneフィルムの作製〕

各例で得られた組成物を吸引ろ過した。ろ過後は200で24時間の真空乾燥を行ってMXeneフィルムを作製した。吸引ろ過のフィルターには、メンブレンフィルター(メルク株式会社製、デュラポア、孔径0.45μm)を用いた。上澄み液中には、MXene2次元粒子の固形分で0.05g、純水40mL含まれていた。得られたMXeneフィルムの密度と導電率を、以下の通り測定した。

【0089】

(MXeneフィルムの初期導電率および $\rho_0$ の測定)

得られたMXeneフィルムの初期導電率を求めた。1サンプルにつき3箇所、まず表面抵抗率を測定し、これを $R_0$ ( $\Omega$ )とした。表面抵抗率の測定には、簡易型低抵抗率計(株式会社三菱ケミカルアナリティック製、ロレスタAX MCP-T370)を用いてフィルムの表面抵抗を4端子法にて測定した。また1サンプルにつき3箇所、厚み( $\mu\text{m}$ )を測定した。厚み測定には、マイクロメーター(株式会社ミットヨ製、MDH-25MB)を用いた。上記表面抵抗率とフィルム厚みから体積抵抗率を求め、その値の逆数を取ることで初期導電率( $S/\text{cm}$ )を算出した。上記3箇所の初期導電率の平均値( $\rho_0$ )を採用した。その結果を表4に示す。

【0090】

また、上記MXeneフィルムを、文献:Pristine Titanium Carbide MXene Films with Environmentally Stable Conductivity and Superior Mechanical Strength (Adv. Funct. Mater. 2020, 30, 1906996)の図5cに示された試験装置と同様に、密閉

10

20

30

40

50

されたデシケータの底部に少量の水を入れ、該水と直接接触させないよう上記MXeneフィルムを載置し、室温かつ湿度が飽和した湿潤環境下で7日間保持し、その後、上記と同様に、1サンプルにつき3箇所、表面抵抗率を測定し、フィルム厚みから、導電率( $S/cm$ )を算出した。上記3箇所の7日後の導電率の平均値( )を採用した。そして、初期導電率の平均値(  $\sigma_0$  )に対する7日後の導電率の平均値(  $\sigma$  )の割合として、 $(\sigma / \sigma_0) \times 100$  (%)を求めた。その結果を表4に示す。本実施例では $(\sigma / \sigma_0) \times 100$  (%)が70%以上の場合を、耐吸湿性が高く、高信頼性を備えていると評価した。前記 $(\sigma / \sigma_0) \times 100$  (%)は、好ましくは80%以上である。

【0091】

【表4】

	分散媒	Mxene含有率 (質量%)	MXene 表面基	初期導電率 (S/cm)	7日後の導電率変化 ( $\sigma/\sigma_0$ ) $\times 100$
実施例1	NMF	1.7	O,OH,F	5900	85%
実施例2	NMF	2.1	O,OH,F	5100	81%
実施例3	NMF	1.8	O,OH,F	5400	75%
実施例4	NMF	1.0	O,OH,F	5200	79%
実施例5	NMAc	1.1	O,OH,F	5000	74%
実施例6	NMF	3.2	Cl,O,OH,F	6200	86%
実施例7	NMF	2.3	I,O,OH,F	6100	87%
実施例8	NMF	2.0	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> ,O,OH,F	6500	90%
実施例9	NMF	1.8	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ,O,OH,F	6000	86%
比較例1	DMSO	1.1	OH, O, F, Cl	2800	54%
比較例2	DMF	0.3	OH, O, F, Cl	1300	43%
比較例3	H2O	3.0	OH, O, F, Cl	5000	49%

【0092】

表4から次のことがわかる。すなわち、本実施形態に係る、実施例1~5の組成物は、MXene含有率が1.0質量%以上であって高分散率であり、かつこの組成物を用いて得られた導電性膜は、初期導電率が5000S/cm以上であって、かつ7日後の導電率変化が70%以上であり、初期導電率をほぼ維持することができた。更に、好ましくは修飾または末端Tが塩素原子を含むか、または、前記層のMと、PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>、IおよびSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>からなる群より選択される少なくとも1種とが結合する実施例6~9は、初期導電率がより高く、6000S/cm以上であり、かつ7日後の導電率変化もいずれも85%以上であり高く、耐吸湿性のより高い導電性膜が得られた。

【0093】

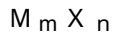
一方、比較例1と比較例2は、DMSO、DMFを分散媒に用いた例であるが、これらの例では、MXene粒子の分散性が悪く凝集状態となった。形成した導電性膜の初期導電率がかなり低く、かつ7日後の導電率も初期導電率の半分程度まで低下した。その理由として、上記分散性の悪い組成物を用いて形成された導電性膜が緻密でなく、水分が侵入して著しい経時劣化が生じたことが考えられる。一方、比較例3は、水を分散媒に用いた例である。この例では、初期導電率は高かったが、7日後の導電率は大きく低下した。比較例1と比較例2で用いた分散媒DMSO、DMFは、NMFと同じ有機系分散媒であるが、MXene粒子の分散性が明らかに異なり、また、この分散性の違いが、各組成物で形成した導電性膜の導電性と耐吸湿性(信頼性)にも大きく影響を与え、本実施形態に係る分散媒を含む組成物とすることによって、優れた導電性と優れた耐吸湿性(信頼性)を兼備する導電性膜が得られることを見出した。

## 【 0 0 9 4 】

本明細書の開示内容は、以下の態様を含み得る。

< 1 > 1つまたは複数の層を含む、層状材料の導電性2次元粒子と、比誘電率が水よりも大きい分散媒とを含み、

前記1つまたは複数の層が、以下の式：



(式中、Mは、少なくとも1種の第3、4、5、6、7族金属であり、

Xは、炭素原子、窒素原子またはそれらの組み合わせであり、

nは、1以上4以下であり、

mは、nより大きく、5以下である)

で表される層本体と、該層本体の表面に存在する修飾または終端T (Tは、水酸基、フッ素原子、塩素原子、酸素原子および水素原子からなる群より選択される少なくとも1種である)とを含み、

前記導電性2次元粒子は、フッ素元素と酸素元素を有する、導電性2次元粒子含有組成物。

< 2 > 前記導電性2次元粒子は、前記修飾または終端Tが塩素原子を含むか、または、前記層のMと、 $PO_4^{3-}$ 、Iおよび $SO_4^{2-}$ からなる群より選択される少なくとも1種とが結合する、< 1 >に記載の導電性2次元粒子含有組成物。

< 3 > 前記比誘電率が水よりも大きい分散媒は、N-メチルホルムアミドとN-メチルアセトアミドのうちの少なくとも1以上を含むものである、< 1 >または< 2 >に記載の導電性2次元粒子含有組成物。

< 4 > 前記導電性2次元粒子の含有率が1質量%以上である、< 1 > ~ < 3 >のいずれかに記載の導電性2次元粒子含有組成物。

< 5 > ポリマーをさらに含む、< 1 > ~ < 4 >のいずれかに記載の導電性2次元粒子含有組成物。

< 6 > < 1 > ~ < 5 >のいずれかに記載の導電性2次元粒子含有組成物で形成された、導電率が $5000 S/cm$ 以上である導電性膜。

< 7 > (a)以下の式：



(式中、Mは、少なくとも1種の第3、4、5、6、7族金属であり、

Xは、炭素原子、窒素原子またはそれらの組み合わせであり、

Aは、少なくとも1種の第12、13、14、15、16族元素であり、

nは、1以上4以下であり、

mは、nより大きく、5以下である)

で表される前駆体を準備すること、

(b) エッチング液を用いて、前記前駆体から少なくとも一部のA原子を除去する、エッチング処理を行うこと、

(c) エッチング処理して得られたエッチング処理物を、水で洗浄し、水洗浄物を得ること、

(d) 前記水洗浄物と、該水洗浄物の層間挿入用化合物との混合液を攪拌することを含む、層間挿入用化合物のインターカレーション処理を行うこと、

(e) 前記インターカレーション処理して得られたインターカレーション処理物を用い、デラミネーションと、比誘電率が水よりも大きい分散媒の混合を行うことにより、組成物を形成すること

を含む、導電性2次元粒子含有組成物の製造方法。

< 8 > 前記(d)で、前記水洗浄物と、該水洗浄物の層間挿入用化合物との混合液をアルカリ性とし、かつ、

前記(e)で、インターカレーション処理物と比誘電率が水よりも大きい分散媒とを混合して、デラミネーションと、比誘電率が水よりも大きい分散媒の混合を併せて行う、< 7 >に記載の導電性2次元粒子含有組成物の製造方法。

10

20

30

40

50

< 9 > 前記 ( d ) で、前記水洗浄物の層間挿入用化合物として水酸化リチウムを用いる、< 7 > または < 8 > に記載の導電性 2 次元粒子含有組成物の製造方法。

< 10 > 前記 ( d ) で、前記水洗浄物と、該水洗浄物の層間挿入用化合物との混合液を酸性とし、かつ、

前記 ( e ) で、インターカレーション処理物のデラミネーションを行った後に、デラミネーションで得られたデラミネーション処理物と、比誘電率が水よりも大きい分散媒とを混合させる、< 7 > に記載の導電性 2 次元粒子含有組成物の製造方法。

< 11 > 前記 ( d ) で、前記水洗浄物と、該水洗浄物の層間挿入用化合物との混合液を酸性とし、かつ、

前記 ( e ) で、インターカレーション処理物と比誘電率が水よりも大きい分散媒とを混合して、デラミネーションと、比誘電率が水よりも大きい分散媒の混合を併せて行う、< 7 > に記載の導電性 2 次元粒子含有組成物の製造方法。

10

【 0 0 9 5 】

本出願は、日本国特許出願である特願 2 0 2 1 - 1 5 6 8 8 8 号を基礎出願とする優先権主張を伴う。特願 2 0 2 1 - 1 5 6 8 8 8 号は参照することにより本明細書に取り込まれる。

【 産業上の利用可能性 】

【 0 0 9 6 】

本開示の導電性 2 次元粒子含有組成物は、初期導電率が高く、かつ導電率の経時劣化の抑制された導電性膜の形成に有用である。前記導電性 2 次元粒子含有組成物を用いて形成された導電性膜は、任意の適切な用途に利用され得、例えば電磁シールド ( E M I シールド )、キャパシタ用電極、バッテリー用電極、生体信号センシング電極、センサ用電極、アンテナ用電極などの電極等として好ましく使用され得る。

20

【 符号の説明 】

【 0 0 9 7 】

1 a、1 b 層本体 (  $M_m X_n$  層 )

3 a、5 a、3 b、5 b 修飾または終端 T

7 a、7 b  $M X e n e$  層

1 0、1 0 a、1 0 b  $M X e n e$  粒子 ( 導電性 2 次元粒子、層状材料の粒子 )

30

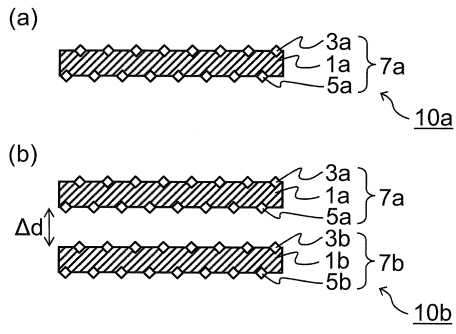
40

50

【図面】

【図 1】

図1



10

20

30

40

50

## フロントページの続き

- (51)国際特許分類 F I  
H 0 1 G 9/042(2006.01) H 0 1 G 9/042
- (56)参考文献 国際公開第 2 0 2 1 / 1 3 1 6 4 3 ( W O , A 1 )  
国際公開第 2 0 1 8 / 0 6 6 5 4 9 ( W O , A 1 )
- (58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)  
H 0 1 B 1 / 0 0  
H 0 1 B 1 / 2 0  
H 0 1 B 1 3 / 0 0  
H 0 1 B 5 / 1 4  
C 0 1 G 2 3 / 0 0  
H 0 1 G 9 / 0 4 2