



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 117751460 A

(43) 申请公布日 2024.03.22

(21) 申请号 202280050553.0

部田武志 杉浦宏介 岛崎淑子

(22) 申请日 2022.07.14

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任
公司 11021

(30) 优先权数据

63/223,306 2021.07.19 US

专利代理师 韩聪

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.01.17

(51) Int.Cl.

H01M 4/02 (2006.01)

A61B 5/263 (2006.01)

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/027742 2022.07.14

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/002916 EN 2023.01.26

(71) 申请人 株式会社村田制作所

地址 日本京都府

申请人 宾夕法尼亚大学理事会

(72) 发明人 布伦丹·博伊斯·墨菲

弗莱维娅·瓦伊塔尔 藤胁未伽

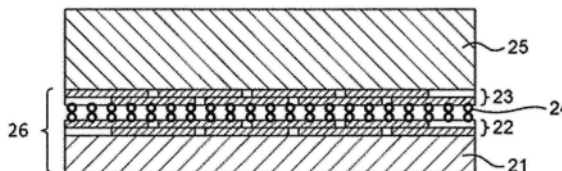
权利要求书2页 说明书19页 附图1页

(54) 发明名称

电极及其制造方法

(57) 摘要

提供了一种电极,其包括 π 电子共轭化合物膜与导电膜的层压体,所述导电膜包含包括一个或多个层的层状材料的粒子,所述一个或多个层包括:由下式 $M_m X_n$ 表示的层本体,其中M是第3、4、5、6或7族的至少一种金属,X是碳原子、氮原子或其组合,n为不小于1且不大于4,并且m为大于n但不大于5;和在所述层本体的表面上存在的修饰或末端T,其中T是选自由以下各项组成的组中的至少一种:羟基、氟原子、氯原子、氧原子和氢原子,并且其中所述 π 电子共轭化合物膜包含具有选自由以下各项组成的组中的至少一种的 π 电子共轭化合物:芳族环、杂芳族环、碳-碳双键、碳-碳三键和碳-磷双键。



1. 一种电极,所述电极包括 π 电子共轭化合物膜与导电膜的层压体,所述导电膜包含包括一个或多个层的层状材料的粒子,

所述一个或多个层包括

由下式表示的层本体:



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

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

其中所述 π 电子共轭化合物膜包含具有选自由以下各项组成的组中的至少一种的 π 电子共轭化合物:芳族环、杂芳族环、碳-碳双键、碳-碳三键和碳-磷双键。

2. 根据权利要求1所述的电极,其中所述 π 电子共轭化合物是选自由以下各项组成的组中的至少一种化合物:石墨烯、氧化石墨烯、还原氧化石墨烯、碳纳米管、聚乙炔、聚对亚苯基、聚对亚苯基亚乙烯基、聚吡咯、聚噻吩、聚亚乙基二氧噻吩、聚苯胺和聚亚噻吩基亚乙烯基。

3. 根据权利要求1或2所述的电极,其中所述 π 电子共轭化合物膜的量与所述导电膜和所述 π 电子共轭化合物膜的总量的比率为不小于5质量%且不大于80质量%。

4. 根据权利要求1至3中任一项所述的电极,其中所述层状材料的所述粒子的弗雷特直径的数均值为不小于 $3\mu\text{m}$ 。

5. 根据权利要求1至4中任一项所述的电极,其中所述导电膜的在所述 π 电子共轭化合物膜一侧上的表面的至少80%的面积被所述 π 电子共轭化合物膜覆盖。

6. 根据权利要求1至5中任一项所述的电极,其中所述电极用作生物信号传感电极。

7. 一种用于制造电极的方法,所述方法包括

(a) 制备导电膜的前体,所述前体由下式表示:



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

(b) 通过使用刻蚀液从所述前体中去除A原子的至少一部分;

(c) 用水洗涤由所述(b)获得的第一中间体;

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

(e) 搅拌在液体中的由所述(d)获得的第三中间体;

(f) 用水洗涤由所述(e)获得的第四中间体以获得层状材料的粒子;

(g) 在基板上形成包含所述层状材料的所述粒子的导电膜;以及

(h) 在所述导电膜上形成 π 电子共轭化合物膜,所述 π 电子共轭化合物膜包含具有选自由以下各项组成的组中的至少一种的 π 电子共轭化合物:芳族环、杂芳族环、碳-碳双键、碳-碳三键和碳-磷双键。

8. 根据权利要求7所述的用于制造电极的方法,所述刻蚀液包含氢氟酸或磷酸中的至少一种。

9. 根据权利要求7或8所述的用于制造电极的方法,所述 π 电子共轭化合物是选自由以下各项组成的组中的至少一种化合物:石墨烯、氧化石墨烯、还原氧化石墨烯、碳纳米管、聚乙炔、聚对亚苯基、聚对亚苯基亚乙烯基、聚吡咯、聚噻吩、聚亚乙基二氧噻吩、聚苯胺和聚亚噻吩基亚乙烯基。

10. 根据权利要求7至9中任一项所述的用于制造电极的方法,其中

所述导电膜通过用包含固体含量浓度为不小于10mg/mL且不大于250mg/mL的所述层状材料的所述粒子的第一浆液涂布所述基板来形成,并且

所述 π 电子共轭化合物膜通过用包含固体含量浓度为不小于10mg/mL且不大于250mg/mL的所述 π 电子共轭化合物的第二浆液涂布所述导电膜的表面来形成。

11. 根据权利要求10所述的用于制造电极的方法,其中所述第二浆液的涂布量与所述第一浆液和所述第二浆液的总涂布量的比率为不小于5体积%且不大于80体积%。

电极及其制造方法

技术领域

[0001] 本公开内容涉及电极及其制造方法。

背景技术

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

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

[0004] 引用列表

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1: WO 2019/055784 A

发明内容

[0007] 技术问题

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

[0009] 问题的解决方案

[0010] 根据本发明的一个方面,

[0011] 提供了一种电极, 其包括 π 电子共轭化合物膜与导电膜的层压体, 该导电膜包含包括一个或多个层的层状材料的粒子,

[0012] 该一个或多个层包括

[0013] 由下式表示的层本体(层主体, layer body):

[0014] $M_m X_n$

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

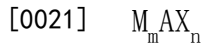
[0016] 在层本体的表面上存在的修饰或末端T(修饰剂或终端T, modifier or terminal T), 其中T是选自由以下各项组成的组中的至少一种: 羟基、氟原子、氯原子、氧原子和氢原子, 并且

[0017] 其中 π 电子共轭化合物膜包含具有选自由以下各项组成的组中的至少一种的 π 电子共轭化合物: 芳族环(芳环, aromatic ring)、杂芳族环(杂芳环, heteroaromatic ring)、碳-碳双键、碳-碳三键和碳-磷双键。

[0018] 根据本发明的另一个方面,

[0019] 提供了一种用于制造电极的方法, 该方法包括

[0020] (a) 制备导电膜的前体,该前体由下式表示:



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

[0023] (b) 使用刻蚀液从前体中去除A原子的至少一部分;

[0024] (c) 用水洗涤由所述(b)获得的第一中间体;

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

[0026] (e) 搅拌在液体中的由所述(d)获得的第三中间体;

[0027] (f) 用水洗涤由所述(e)获得的第四中间体以获得层状材料的粒子;

[0028] (g) 在基板(基底,substrate)上形成包含层状材料的粒子的导电膜;以及

[0029] (h) 在导电膜上形成 π 电子共轭化合物膜,该 π 电子共轭化合物膜包含具有选自以下各项组成的组中的至少一种的 π 电子共轭化合物:芳族环、杂芳族环、碳-碳双键、碳-碳三键和碳-磷双键。

[0030] 发明的有益效果

[0031] 根据本发明,电极包括导电膜与 π -电子共轭化合物膜的层压体,该导电膜含有包括一个或多个层的预定层状材料(在本说明书中也称为“MXene”)的粒子,从而利用MXene长时间保持稳定的电极特性。

附图说明

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

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

具体实施方式

[0034] (实施方案1:电极)

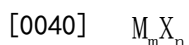
[0035] 在下文中,将详细描述在本发明的一个实施方案中的电极,但是本发明不限于这样的实施方案。

[0036] 根据本实施方案,一种电极包括:

[0037] π 电子共轭化合物膜与导电膜的层压体,该导电膜含有包括一个或多个层的层状材料的粒子,

[0038] 其中一个或多个层包括

[0039] 由下式表示的层本体:



[0041] 其中M是第3、4、5、6或7族的至少一种金属,X是碳原子、氮原子或其组合,n为不小于1且不大于4,并且m为大于n但不大于5,以及

[0042] 在层本体的表面上存在的修饰或末端T,其中T是选自以下各项组成的组中的至

少一种:羟基、氟原子、氯原子、氧原子和氢原子,并且

[0043] 其中 π 电子共轭化合物膜含有具有选自由以下各项组成的组中的一种或多种的 π 电子共轭化合物:芳族环、杂芳族环、碳-碳双键、碳-碳三键和碳-磷双键。电极可以通过具有该导电膜长时间保持稳定的电极特性。例如,可以获得低的阻抗作为例如电极特性。更具体地,例如,在生物环境下,可以抑制电极的初始阻抗的增加并且抑制阻抗随时间推移的增加。

[0044] 层状材料可以被理解为层状化合物并且也表示为“ $M_mX_nT_s$ ”,其中s是任选的数(optional number),并且在相关领域中,可以使用x或z代替s。典型地,n可以为但不限于1、2、3或4。

[0045] 在MXene的上式中,M优选是选自由以下各项组成的组中的至少一种:Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo和Mn,并且更优选是选自由以下各项组成的组中的至少一种:Ti、V、Cr和Mo。

[0046] MXene已知的是,上式: M_mX_n 表示为如下。

[0047] Sc_2C 、 Ti_2C 、 Ti_2N 、 Zr_2C 、 Zr_2N 、 Hf_2C 、 Hf_2N 、 V_2C 、 V_2N 、 Nb_2C 、 Ta_2C 、 Cr_2C 、 Cr_2N 、 Mo_2C 、 $Mo_{1.3}C$ 、 $Cr_{1.3}C$ 、 $(Ti,V)_2C$ 、 $(Ti,Nb)_2C$ 、 W_2C 、 $W_{1.3}C$ 、 Mo_2N 、 $Nb_{1.3}C$ 、 $Mo_{1.3}Y_{0.6}C$ (在上式中,“1.3”和“0.6”分别表示约1.3(=4/3)和约0.6(=2/3)),

[0048] 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 、 $(Hf_2V)_2C_2$ 、 $(Hf_2Mn)_2C_2$ 、 $(V_2Ti)_2C_2$ 、 $(Cr_2Ti)_2C_2$ 、 $(Cr_2V)_2C_2$ 、 $(Cr_2Nb)_2C_2$ 、 $(Cr_2Ta)_2C_2$ 、 $(Mo_2Sc)_2C_2$ 、 $(Mo_2Ti)_2C_2$ 、 $(Mo_2Zr)_2C_2$ 、 $(Mo_2Hf)_2C_2$ 、 $(Mo_2V)_2C_2$ 、 $(Mo_2Nb)_2C_2$ 、 $(Mo_2Ta)_2C_2$ 、 $(W_2Ti)_2C_2$ 、 $(W_2Zr)_2C_2$ 、 $(W_2Hf)_2C_2$,

[0049] Ti_4N_3 、 V_4C_3 、 Nb_4C_3 、 Ta_4C_3 、 $(Ti,Nb)_4C_3$ 、 $(Nb,Zr)_4C_3$ 、 $(Ti_2Nb_2)_3C_3$ 、 $(Ti_2Ta_2)_3C_3$ 、 $(V_2Ti_2)_3C_3$ 、 $(V_2Nb_2)_3C_3$ 、 $(V_2Ta_2)_3C_3$ 、 $(Nb_2Ta_2)_3C_3$ 、 $(Cr_2Ti_2)_3C_3$ 、 $(Cr_2V_2)_3C_3$ 、 $(Cr_2Nb_2)_3C_3$ 、 $(Cr_2Ta_2)_3C_3$ 、 $(Mo_2Ti_2)_3C_3$ 、 $(Mo_2Zr_2)_3C_3$ 、 $(Mo_2Hf_2)_3C_3$ 、 $(Mo_2V_2)_3C_3$ 、 $(Mo_2Nb_2)_3C_3$ 、 $(Mo_2Ta_2)_3C_3$ 、 $(W_2Ti_2)_3C_3$ 、 $(W_2Zr_2)_3C_3$ 、 $(W_2Hf_2)_3C_3$ 、 $(Mo_{2.7}V_{1.3})_3C_3$ (在上式中,“2.7”和“1.3”分别表示约2.7(=8/3)和约1.3(=4/3))。

[0050] 典型地,在上式中,M可以是钛或钒并且X可以是碳原子或氮原子。例如,作为MXene的前体的MAX相是 Ti_3AlC_2 ,并且MXene是 $Ti_3C_2T_s$ (换言之,M是Ti,X是C,n为2,且m为3)。

[0051] 在本实施方案中,MXene可以含有相对小量的剩余A原子,例如,相对于原始A原子为10质量%以下。A原子的残留量可以优选为8质量%以下,并且更优选为6质量%以下。然而,即使A原子的残留量超过10质量%,也可以是没有问题的(这取决于电极的应用和使用条件)。

[0052] 在下文中,将参考图1描述构成根据本实施方案的电极中的导电膜的层状材料的粒子(也称为“MXene粒子”)。

[0053] 本实施方案的电极是一种含有在图1(a)中示意性地示出的一个层的MXene 10a(单层MXene)的聚集体。更具体地,MXene 10a是这样的MXene层7a,其具有由 M_mX_n 表示的层本体(M_mX_n 层)1a,以及在层本体1a的表面(更具体地,在每个层中彼此相对的两个表面中的至少一个)上存在的修饰或末端T 3a和5a。因此,MXene层7a也表示为“ $M_mX_nT_s$ ”,且s是任选的数。

[0054] 根据本实施方案的导电膜可以包括一个或多个层。多个层的MXene(多层MXene)的实例包括但不限于如在图1(b)中示意性地示出的两个层的MXene 10b。图1(b)中的1b、3b、5b和7b与上述的图1(a)中的1a、3a、5a和7a相同。多层MXene的两个相邻的MXene层(例如,7a

和7b)不必是必须彼此完全分开,并且可以彼此部分地接触。

[0055] MXene 10a可以是这样的,其中多层MXene 10b个体地分开并且存在于一个层中。MXene 10可以是单层MXene 10a与多层MXene 10b的混合物,其中保留未分开的多层MXene 10b。即使当包括多层MXene时,多层MXene优选是具有通过分层处理(层离处理, delamination treatment)获得的少数层(few-layer)的MXene。术语“层的数量小”意指,例如, MXene的堆叠的层的数量不大于十。在下文中,“具有少数层的多层MXene”在一些情况下可以被称为“少数层MXene”。少数层MXene在层压方向上的厚度优选为不大于10nm。此外,在一些情况下单层MXene和少数层MXene可以统称为“单层/少数层MXene”。

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

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

[0058] 在本实施方案的电极中,将导电膜与 π -电子共轭化合物膜堆叠以形成堆叠膜。图2是在以下情况中的示意性横截面图,其中作为本实施方案的电极的一个实施方案,包括基板21,并且使用生物组织25作为对象(受试者, subject)。生物组织25中的测量目标的实例包括血管、肌肉、大脑以及除了皮肤(如人体)以外的在皮肤下方的其他器官。测量可以通过将电极与测量目标直接接触来进行,或者例如,在皮肤下方的测量目标可以通过将电极与皮肤接触来间接地测量。特别是,在图2中,在构成导电膜22的MXene粒子的 π 电子与 π -电子共轭化合物膜23的 π 电子之间的键24是夸张显示的以对行为和效果进行描述,并且最初地,在图2中由键24形成的间隙并不形成在导电膜22与 π -电子共轭化合物膜23之间,并且导电膜22与 π -电子共轭化合物膜23基本上彼此接触。如图2中所示的,通过提供和覆盖 π -电子共轭化合物膜23以便与导电膜22接触, π -电子共轭化合物膜23可以通过 π 电子而在导电膜22之间形成键以获得导电路径,并且防止导电膜22的氧化。作为结果,可以实现优异的电极特性如保持高导电性、抑制初始阻抗的增加以及抑制阻抗随时间推移的增加。使生物组织25(例如人体的皮肤)和电极26直接彼此接触(如图2中所示的),并且能够渗透离子的凝胶或膜(未示出)可以存在于生物组织25和电极26之间。

[0059] π -电子共轭化合物膜含有具有选自以下各项组成的组中的一种或多种的 π -电

子共轭化合物:芳族环、杂芳族环、碳-碳双键、碳-碳三键和碳-磷双键。该化合物具有其中 π 电子离域的结构,并且键合至构成导电膜的MXene粒子的 π 电子以展现上述的行为和效果。杂芳族环具有作为环的组成元素的杂原子如氮、氧、硫、磷、氯、碘或溴。 π -电子共轭化合物膜可以具有化合物的微观连续形式,或者可以是具有板形状、颗粒形状、粉末形状、圆柱形状和圆筒形状的化合物的聚集体。

[0060] π -电子共轭化合物优选是选自以下各项组成的组中的一种或多种化合物:石墨烯、氧化石墨烯、还原氧化石墨烯(reduced graphene oxide)、碳纳米管、聚乙炔(polyacetylene)、聚对亚苯基(聚对亚苯或聚对苯撑,polyparaphenylene)、聚对亚苯基亚乙烯基(聚对苯撑亚乙烯或聚对苯乙炔,polyparaphenylene vinylene)、聚吡咯、聚噻吩、聚亚乙基二氧噻吩(聚乙烯二氧噻吩,polyethylenedioxythiophene)、聚苯胺和聚亚噻吩基亚乙烯基(聚噻吩乙炔或聚噻吩乙炔,polythienylene vinylene)。更优选地, π -电子共轭化合物是选自以下各项组成的组中的一种或多种化合物:石墨烯、氧化石墨烯、还原氧化石墨烯和碳纳米管。

[0061] π -电子共轭化合物膜的厚度可以例如在不小于 $0.03\mu\text{m}$ 且不大于 $30\mu\text{m}$ 的范围内。

[0062] 为了增强通过堆叠导电膜和 π -电子共轭化合物膜的效果,优选将导电膜在 π -电子共轭化合物膜侧上的面(表面,face)以80面积%以上、更优选90面积%以上并且最优选100面积%以上的量用 π -电子共轭化合物膜覆盖。导电膜的侧表面可以用 π -电子共轭化合物膜覆盖。导电膜的氧化通常容易从导电膜的边缘(接近导电膜的外廓形的部分)进行。因此,优选的是, π -电子共轭化合物膜还覆盖导电膜的边缘和侧表面。

[0063] 此外,从可靠地获得导电膜固有的电极特性并充分地抑制初始阻抗的增加和阻抗随时间推移的增加的角度看,例如,如在后文的实施例中所显示的, π -电子共轭化合物膜的量与导电膜和 π -电子共轭化合物膜的总量的比率优选为80质量%以下。该比率更优选为75质量%以下,且仍更优选为70质量%以下。另一方面,为了充分地展现出上述通过形成 π -电子共轭化合物膜的效果,该比率优选为5质量%以上,更优选为15质量%以上,且仍更优选为30质量%以上。

[0064] 在根据本实施方案的导电膜中所含有的层状材料的弗雷特直径(弗雷特径,ferret diameter)的数均值优选为 $3\mu\text{m}$ 以上。如上所述的,层状材料的粒子的形状具有平面,并且当平面区域越大时,层状材料的粒子的端面(边缘)(其可能形成氧化位点)的数量相对减少,并且可以预期的是,整个涂布膜的面内取向得以改善。作为结果,与 π -电子共轭化合物膜的接触面积增加,在导电膜与 π -电子共轭化合物膜之间的大量 π 键容易形成,导电性增加,并且例如,可以进一步抑制电极特性随时间推移的劣化,如阻抗随时间推移的增加。在本说明书中,层状材料的粒子的平面部分的尺寸由弗雷特直径的数均值来定义。弗雷特直径的数均值更优选为 $4\mu\text{m}$ 以上。从长时间保持优异电极特性的角度看,弗雷特直径的数均值优选仅可能大,但是考虑到生产效率等,弗雷特直径的数均值的上限为约 $50\mu\text{m}$ 。用于测量弗雷特直径的方法的实例包括一种用于在生产MXene粒子(即使用MXene浆液)的阶段测量弗雷特直径的方法,和一种用于通过将 π -电子共轭化合物膜从带有该 π -电子共轭化合物膜的堆叠膜中去除来测量构成电极的导电膜的MXene粒子的弗雷特直径的方法。如后文所述的实施例中所显示的,可以使用扫描电子显微镜(SEM)或原子力显微镜(AFM)来测定弗雷特直径的数均值。

[0065] 本实施方案的电极不限于特定形式,只要至少堆叠了导电膜和 π -电子共轭化合物膜即可。电极的实例包括处于固态的电极以及处于柔性和柔软状态的电极。可以通过例如借助诸如扫描电子显微镜(SEM)、显微镜或激光显微镜的方法用测微计、横截面观察的测量,来测量导电膜和 π -电子共轭化合物膜的厚度。

[0066] 本实施方案的电极的特性之一是阻抗。初始阻抗优选尽可能小,并且例如根据在后文的实施例中所显示的测量条件,优选是较小的,在10Hz为 $80\text{k}\Omega\text{cm}^2$ 以下且在1kHz为 $10\text{k}\Omega\text{cm}^2$ 以下的范围内。

[0067] 在本实施方案的电极中,使导电膜与 π -电子共轭化合物膜直接接触。在本实施方案的电极中, π -电子共轭化合物膜在与导电膜侧相反的侧上的面可以暴露于外部空气,以便与待测量的对象(目标或物体,object)直接接触,或者作为另一个层压体,可以形成能够渗透离子的凝胶、包括多孔膜的膜等。多孔膜可以是具有大量细孔并且能够选择性地传输具有小于孔径的尺寸的离子和分子的膜。对用于这些其他层压体的材料没有特别限制,并且可以由有机材料、无机材料或其混合物形成。可以例举作为有机材料的聚合物如亲水聚合物、作为无机材料的陶瓷或其组合。其他层压体的膜厚度可以例如为不小于 $0.1\mu\text{m}$ 且不大于 $300\mu\text{m}$ 。多孔膜可以具有例如不小于 1nm 且不大于 $1\mu\text{m}$ 的平均孔径。取决于孔形状,多孔膜可以例如是聚集的微粒多孔膜、网络多孔膜、纤维多孔膜、具有多个孤立和/或连通的管孔的多孔膜、具有蜂窝结构的多孔膜等。

[0068] 当本实施方案的电极包括基板时,可以使导电膜和基板直接彼此接触。对基板的材料没有特别限制。基板可以由导电材料形成。导电材料的实例包括金属材料如金、银、铜、铂、镍、钛、锡、铁、锌、镁、铝、钨和钼以及导电聚合物中的至少一种材料。基板可以包括导电膜,如金属膜,其与在根据本实施方案的导电膜的接触表面上的根据本实施方案的导电膜不相同。备选地,基板可以由有机材料形成。有机材料的实例包括柔性有机材料,如热塑性聚氨酯弹性体(TPU)、PET膜和聚酰亚胺膜。

[0069] (电极的应用)

[0070] 本实施方案的电极可以用于任何适当的应用。例如,它可以用于其中需要保持高导电性(以减少初始导电性的下降和防止氧化)的应用,如在任何合适电气设备中的电极或电磁屏蔽(EMI屏蔽)。

[0071] 对电极没有特别限制,并且可以例如是电容器电极、电池电极、生物信号传感电极、传感器电极,天线电极等。通过使用本实施方案的导电膜,可以获得大容量电容器和电池、低阻抗生物信号传感电极、高度灵敏传感器和天线(即使在更小的体积(设备占用的体积)的情况下)。

[0072] 电容器可以是电化学电容器。电化学电容器是利用由于在电解液中在电极(电极活性物质)和离子(电解质离子)之间的物理化学反应而形成的电容的电容器,并且可以用作储存电能的设备(功率储存设备)。电池可以是可重复充电和放电的化学电池。电池可以例如是但不限于锂离子电磁、镁离子电池、锂硫电池,钠离子电池等。

[0073] 生物信号传感电极是用于获取生物信号的电极。生物信号传感电极可以例如是但不限于用于测量脑电图(EEG)、心电图(ECG)、肌电图(EMG)、电阻抗断层成像(EIT)的电极。

[0074] 传感器电极是用于检测目标物质、状态、异常等的电极。传感器可以例如是但不限于气体传感器、生物传感器(利用生物起源的分子识别机制的化学传感器)等。

[0075] 天线电极是用于将电磁波发射到空间中和/或接收空间中的电磁波的电极。

[0076] 本实施方案的电极优选用作生物信号传感电极,其中 π -电子共轭化合物膜被提供在与对象的接触表面上。

[0077] (实施方案2:用于制造电极的方法)

[0078] 在下文中,将详细描述本发明的该实施方案中的一种用于制造电极的方法,但是本发明不限于这样的实施方案。

[0079] 根据本实施方案,一种用于制造电极的方法包括

[0080] (a) 制备由下式表示的导电膜的前体:

[0081] M_mAX_n

[0082] 其中M是第3、4、5、6或7族的至少一种金属,X是碳原子、氮原子或其组合,A是第12、13、14、15或16族的至少一种元素,n为不小于1且不大于4,并且m为大于n但不大于5;

[0083] (b) 通过使用刻蚀液从前体去除A原子的至少一部分;

[0084] (c) 用水洗涤从上述(b)获得的第一中间体;

[0085] (d) 进行插层,其包括将由上述(c)获得的第二中间体与用于该第二中间体的层间插入的化合物混合;

[0086] (e) 搅拌在液体中的由上述(d)获得的第三中间体;

[0087] (f) 用水洗涤由上述(e)获得的第四中间体,以获得层状材料的粒子;

[0088] (g) 在基板上形成含有层状材料的粒子的导电膜;以及

[0089] (h) 在导电膜上形成 π 电子共轭化合物膜,该 π 电子共轭化合物膜含有具有选自以下各项组成的组中的一种或多种的 π 电子共轭化合物:芳族环、杂芳族环、碳-碳双键、碳-碳三键和碳-磷双键。通过此制造方法,可以制造能够长时间保持优异电极特性的电极。

[0090] 在下文中,将详细描述制造方法的各个步骤。

[0091] -步骤(a)

[0092] 首先,制造预定前体。可以在本实施方案中使用的预定前体是作为MXene的前体的MAX相,并且由下式表示:

[0093] M_mAX_n

[0094] 其中M是第3、4、5、6或7族的至少一种金属,X是碳原子、氮原子或其组合,A是第12、13、14、15或16族的至少一种元素,n为不小于1且不大于4,并且m为大于n但不大于5。

[0095] 上述M、X、n和m是如在MXene中所描述的。A是第12、13、14、15或16族的至少一种元素,通常是主族(Group A)元素,典型地是IIIA族和IVA族元素,更具体地,可以包括选自以下各项组成的组中的至少一种:Al、Ga、In、Tl、Si、Ge、Sn、Pb、P、As、S和Cd,且优选是Al。

[0096] MAX相具有其中由A原子构成的层位于由 M_mX_n (每个X可以具有位于M的八面体阵列中的晶格)表示的两个层之间的晶体结构。典型地,在 $m=n+1$ 的情况下,MAX相具有这样的重复单元,其中一层X原子布置在 $n+1$ 个层的M原子的层(这些层也统称为“ M_mX_n 层”)之间,并且A原子的层(“A原子层”)布置为第 $(n+1)$ 层M原子的下一层;然而,本发明不限于此。

[0097] MAX相可以通过已知方法制造。例如,将TiC粉末、Ti粉末和Al粉末在球磨机中混合,并将所获得的混合粉末在Ar气氛下烧制以获得烧制体(块状的MAX相)。之后,用端铣刀将所获得的烧制体粉碎,以获得用于下一步骤的粉末状的MAX相。

[0098] -步骤(b)

[0099] 使用刻蚀液进行刻蚀以从前体中去除至少一部分的A原子。刻蚀液可以包括例如HF、 H_3PO_4 、HCl、HI和 H_2SO_4 中的一种或多种。刻蚀液优选含有HF(氢氟酸)和 H_3PO_4 (磷酸)中的至少一种。例如,也可以通过所谓的MILD方法进行刻蚀,在该MILD方法中刻蚀液中含有的HCl和LiF在系统中反应而生成HF,但是优选地通过所谓的ACID方法进行刻蚀,在该ACID方法中用含有HF(氢氟酸)的刻蚀液进行刻蚀,或者一种其中用含有磷酸的刻蚀液进行刻蚀的方法是优选的。根据这些方法,与MILD方法相比,可以容易地获得弗雷特直径的数均值优选不小于 $3\mu m$ 的具有大的平坦区域的薄片层状材料的粒子(MXene粒子),这是优选的。对于刻蚀的其他条件没有特别限制,并且可以采用已知的条件。作为刻蚀液,可以使用酸和例如纯水(作为溶剂)的混合溶液。作为刻蚀液,可以使用满足选自以下各项组成的组中的至少一个的刻蚀液:不小于1.5M的HF浓度,不小于5.5M的 H_3PO_4 浓度,不小于6.0M的HCl浓度,不小于5.5M的 H_3PO_4 浓度,不小于5.0M的HI浓度和不小于5.0M的 H_2SO_4 浓度。在A原子的刻蚀中,M原子的一部分可以与A原子一起被选择性地刻蚀。通过刻蚀获得的刻蚀产物的实例包括浆液。

[0100] -步骤(c)

[0101] 将通过刻蚀获得的刻蚀产物(第一中间体)用水洗涤。通过进行水洗涤,在刻蚀中使用的酸等可以被充分地去除。对于与刻蚀产物混合的水的量以及洗涤方法没有特别限制。例如,可以通过添加水来进行搅拌、离心等。搅拌方法的实例包括使用手晃动、自动摇荡器、共享混合器、罐磨机等。搅拌的程度如搅拌速度和搅拌时间可以根据待处理的对象的量、浓度等进行调节。用水洗涤可以进行一次或多次。优选地,用水洗涤进行多次。例如,具体地,在不少于2次例如不多于15次的范围内进行以下的步骤(i)至(iii):(i)添加水并搅拌(向刻蚀产物或在后续(iii)中获得的剩余沉淀物中)、(ii)将搅拌后的产物离心和(iii)在离心后丢弃上清液并回收剩余的沉淀物。

[0102] -步骤(d)

[0103] 将通过用水洗涤获得的处理后的产物(第二中间体)和用于该第二中间体的层间插入的化合物混合以进行插层。

[0104] 用于第二中间体的层间插入的化合物可以为任何具体类型,只要它是可以被插入在第二中间体的层之间并且可以在下一步骤(e)中通过分层处理被分离到相应层中的化合物即可。用于层间插入的化合物优选是碱金属化合物或碱土金属化合物。含Li的化合物是更优选的。作为含Li的化合物,可以使用其中Li离子和阳离子键合的离子化合物。含Li的化合物的实例包括卤化物(包括碘化物、氯化物和氟化物)、磷酸盐、硫化物(包括硫酸盐)、硝酸盐、乙酸盐和羧酸盐。

[0105] 在插层制剂中用于层间插入的化合物的含量优选为0.001质量%以上。该含量更优选为0.01质量%以上,并且仍更优选为0.1质量%以上。另一方面,从在溶液中的分散性的角度看,用于层间插入的化合物的含量优选为10质量%以下,且更优选为1质量%以下。

[0106] 对插层的具体方法没有特别限制,并且例如,可以将用于层间插入的化合物与MXene的潮湿介质粘土混合并搅拌,或者可以使其静置。例如,可以提及在室温下搅拌。搅拌方法的实例包括使用搅拌棒如搅拌器的方法、使用搅拌刀片的方法、使用混合器的方法和使用离心设备的方法。搅拌时间可以根据电极的制造生产规模设定,并且可以例如设定为12至24小时。

[0107] -步骤(e)

[0108] 进行分层,其包括搅拌在液体例诸如例如水中的通过步骤(d)中的插层所获得的经处理的产物(第三中间体)。通过此分层,可以实现单层/少数层MXene。对于分层的条件没有特别限制,并且分层可以通过已知的方法进行。搅拌方法的实例包括使用手晃动、自动摇动器等搅拌。搅拌的程度如搅拌速度和搅拌时间可以根据待处理的产物(其是待处理的对象)的量、浓度等来调节。例如,将插层之后的浆液离心,以丢弃上清液,然后向剩余的沉淀物添加纯水,然后通过例如手晃动或自动摇动器进行搅拌,以进行层分离。

[0109] 在本实施方案的制造方法中,作为分层,不进行超声处理。如上所述的,由于不进行超声处理,所以几乎不发生粒子破碎,并且作为结果,可以获得作为层状材料粒子的具有大的平行于粒子的层的平面(即大的二维平面)和大的弗雷特直径的数均值的单层/少数层MXene。

[0110] -步骤(f)

[0111] 将通过分层获得的经处理的产物(第四中间体)用水洗涤,以获得层状材料的粒子。对水的量和洗涤方法没有特别限制。例如,可以通过添加水来进行搅拌、离心等。搅拌方法的实例包括使用手晃动、自动摇动器、共享混合器、罐磨机等。搅拌的程度如搅拌速度和搅拌时间可以根据待处理的对象的量、浓度等进行调节。用水洗涤可以进行一次或多次。优选地用水洗涤进行多次。例如,具体地,在不少于2次例如不多于10次的范围内进行以下的步骤(i)至(iii): (i) 添加水并搅拌, (ii) 将搅拌后的产物离心和 (iii) 在离心后回收上清液,以获得含有MXene的上清液。其后,将含有MXene的上清液离心以获得含有MXene的粘土。

[0112] -步骤(g)

[0113] 在基板上形成含有层状材料的粒子的导电膜。对于用于在基板上形成到点膜的方法没有限制,并且其实例包括涂布和过滤如吸滤。作为涂布方法,例如,在其中将基板(例如薄板)用含有层状材料粒子的第一浆液(含有层状材料粒子的浆液)涂布的情况下,对于涂布方法没有限制。涂布方法的实例包括喷涂法(其中使用喷嘴如一流体喷嘴、二流体喷嘴或气刷进行喷涂)、狭缝涂布法(其使用台式涂布机、逗点涂布机或棒涂机)、丝网印刷法、金属掩模印刷法、旋涂以及通过浸涂、刷涂或滴涂的涂布法。

[0114] 根据需要,涂布和干燥可以重复多次,直至获得具有所需厚度的导电膜。干燥和固化可以例如在400°C以下的温度下使用常压炉或真空炉进行。

[0115] 如上所述的,根据本实施方案的电极可以具有或者可以不具有基板。在具有基板的电极的情况下,可以使用由上述材料形成的基板。例如,在使用柔性有机材料基板的情况下,可以在涂布之前进行等离子体处理,以进行预处理以改善表面的亲水性。在不具有基板的电极的情况下,在这个步骤中使用的基板可以是用于形成导电膜的基板,并且对材料没有限制。例如,当导电膜通过吸滤形成时,聚合物膜如膜过滤器可以用作基板。

[0116] -步骤(h)

[0117] 在导电膜上形成 π -电子共轭化合物膜,其含有具有选自以下各项组成的组中的一种或多种的 π -电子共轭化合物:芳族环、杂芳族环、碳-碳双键、碳-碳三键和碳-磷双键。作为 π -电子共轭化合物,可以使用上文对电极的描述中所描述的化合物。例如,在导电膜上涂敷其中 π -电子共轭化合物分散在水中的第二浆液(含有 π -电子共轭化合物的浆液或 π -电子共轭化合物的水分散体)。

[0118] 在其中使用第一浆液(含有层状材料粒子的浆液)来形成导电膜并且使用第二浆液(含有 π -电子共轭化合物的浆液)来形成 π -电子共轭化合物膜的情况下,优选的是,通过将含有固体含量浓度为不小于10mg/mL且不大于250mg/mL的层状材料的粒子的第一浆液涂敷到基板上形成导电膜,并且通过将含有固体含量浓度为不小于10mg/mL且不大于250mg/mL的 π -电子共轭化合物的第二浆液涂敷到导电膜的表面上形成 π -电子共轭化合物膜。

[0119] 此外,在其中使用具有上述浓度的第一浆液(含有层状材料粒子的浆液)和第二浆液(含有 π -电子共轭化合物的浆液)来制造电极制造的情况下,第二浆液的涂布量与第一浆液和第二浆液的总涂布量的比率优选为不小于5体积%且不大于80体积%。当第一浆液和第二浆液满足该固体含量浓度和该比率的范围时,易于获得可以长时间保持优异电极特性的导电膜和 π -电子共轭化合物膜的堆叠膜,这是优选的。

[0120] 对含有 π -电子共轭化合物的浆液的涂布方法没有限制,并且其实例包括喷涂法(其中使用喷嘴如一流体喷嘴、二流体喷嘴或气刷进行喷涂)、狭缝涂布法(其使用台式涂布机、逗点涂布机或棒涂机)、丝网印刷法、金属掩模印刷法、旋涂或者通过浸涂、刷涂或滴涂的涂布法。

[0121] 此外,在 π -电子共轭化合物膜的形成中,如果必要,涂布和干燥可以重复多次,直至获得具有所需厚度的 π -电子共轭化合物膜。干燥和固化可以例如在400°C以下的温度下使用常压炉或真空炉进行。

[0122] 尽管上文详细描述了本发明的实施方案中的电极及其制造方法,但是各种更改是可能的。应当注意的是,可以通过不同于在上述实施方案中的制造方法的方法来制造根据本实施方案的电极,而且用于制造根据本实施方案的电极的方法不仅仅限于提供根据上述本实施方案的电极的方法。

[0123] 实施例

[0124] (实施例1)

[0125] 在实施例1中,进行实验以比较在rGO-MXene层压体(层状复合体)(其中rGO(还原氧化石墨烯)堆叠为 π -电子共轭化合物膜)和未堆叠rGO的MXene层之间的阻抗的随时间变化。

[0126] (层状材料的粒子的制备)

[0127] 通过以下方法制造(使用ACID方法作为MAX刻蚀方法)来制造MXene。

[0128] (使用ACID方法作为MAX刻蚀方法的MXene粒子的制造)

[0129] (1) 前体(MAX)的制备

[0130] 将TiC粉末、Ti粉末和Al粉末(全部可得自Kojundo Chemical Laboratory Co., Ltd.)以2:1:1的摩尔比率放入含有氧化锆球的球磨机中,并混合24小时。在Ar气氛下将所获得的混合粉末在1350°C烧制2小时。将这样获得的烧制体(块状MAX相)用端铣刀粉碎至不大于40 μ m的最大尺寸。以这种方式,获得作为前体的Ti₃AlC₂粒子(粉末状MAX)。

[0131] (2) 前体的刻蚀

[0132] 使用通过上述方法制备的Ti₃AlC₂粒子(粉末),在以下刻蚀条件下进行刻蚀,以获得含有源自Ti₃AlC₂粉末的固体组分的固-液混合物(浆液)。

[0133] (刻蚀条件)

[0134] -前体: Ti_3AlC_2 (用 $45\mu\text{m}$ 的筛孔径过筛)

[0135] -刻蚀液组成: 6mL的49% HF,

[0136] H_2O 18mL

[0137] HCl (12M) 36mL

[0138] -输入的前体的量: 3.0g

[0139] -刻蚀容器: 100mL IBOY

[0140] -刻蚀温度: 35°C

[0141] -刻蚀时间: 24h

[0142] -搅拌器旋转速度: 400rpm

[0143] (3) 刻蚀后的洗涤

[0144] 将浆液分成两部分, 将其分别插入到两个50mL离心管中, 使用离心机在3500G的条件下进行离心, 然后丢弃上清液。将向每个离心管中添加40mL的纯水、再次在3500G进行离心以及分离和去除上清液的操作重复11次。在最后一次离心后, 丢弃上清液以作为剩余沉淀物获得 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_s$ -潮湿介质粘土。

[0145] (4) Li插层

[0146] 根据以下Li插层的条件, 使用LiCl作为含Li的化合物, 将通过上述方法制备的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_s$ -潮湿介质粘土在不低于 20°C 但不高于 25°C 下搅拌12小时, 以进行Li插层。Li插层的详细条件为如下。

[0147] (Li插层的条件)

[0148] - $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_s$ -潮湿介质粘土 (洗涤后的MXene): 固体含量0.75g

[0149] -LiCl: 0.75g

[0150] -插层容器: 100mL IBOY

[0151] -温度: 不低于 20°C 但不高于 25°C (室温)

[0152] -时间: 10h

[0153] -搅拌器旋转速度: 800rpm

[0154] (5) 分层和用水洗涤

[0155] 将通过Li插层所获得的浆液装入到50mL离心管中, 使用离心机在3500G的条件下进行离心, 然后丢弃上清液。接着, (i) 将40mL的纯水添加到剩余的沉淀物中, 并用摇荡器将混合物搅拌15分钟, 然后 (ii) 在3500G进行离心, 和 (iii) 回收上清液作为含有单层/少数层MXene的液体。将操作 (i) 至 (iii) 重复总共四次, 以获得含有单层/少数层MXene的上清液。

[0156] 此外, 使用离心机将此上清液在4300G和2小时的条件下进行离心, 然后丢弃上清液以作为剩余沉淀物获得含有单层/少数层MXene的粘土。

[0157] (电极样品的形成)

[0158] 向含有单层/少数层MXene的粘土中添加纯水, 以获得其中层状材料的粒子的固体含量浓度为约 10mg/mL 的MXene浆液 (MXene水分散体)。将MXene浆液在载玻片上喷涂一次并干燥, 以制备厚度为 $0.1\mu\text{m}$ 的MXene薄膜。

[0159] 随后, 将固体含量浓度为约 15mg/mL 的还原氧化石墨烯 (rGO) 的水分散体在MXene薄膜上喷涂两次, 然后干燥, 以形成厚度为 $0.2\mu\text{m}$ 的rGO膜作为 π -电子共轭化合物膜, 并制备rGO-MXene堆叠膜作为电极样品。

[0160] (初始阻抗和变化率的测量)

[0161] 将由rGO-MXene堆叠膜形成的电极浸入在烧杯中的加热至73℃的磷酸盐缓冲盐水(PBS)达24天,并且定期地测量阻抗。在浸入时(第0天)以及在表2和3中所示的浸入经过的天数测量阻抗。在使用饱和的Ag/AgCl参比电极(Sigma-Aldrich Co.LLC;3M氯化钾)和碳对电极的标准三电极体系中,使用Gamry Reference 600恒电位仪/恒流器/ZRA,来进行阻抗测量。电化学阻抗谱(EIS)在0.1至105Hz的范围内并且驱动电压为10mV(峰-峰振幅,正弦波)。在10Hz和1kHz的每一个处测定阻抗。

[0162] 为了获得参考值,代替rGO-MXene堆叠膜,还制备了其中如上所述的仅形成MXene层(即未堆叠rGO的MXene层)的样品,并进行相同的测量。随后,将未堆叠rGO的MXene层的初始阻抗(第0天)设置为1.00,获得每个测得的阻抗值与未堆叠rGO的MXene层的初始阻抗的比率作为阻抗变化率,并且评价阻抗的随时间变化。未堆叠rGO的MXene层和rGO-MXene堆叠膜的初始阻抗值示于表1中。在表1中,在rGO-MXene堆叠膜的测量值中,还在括号中示出了相对于未堆叠rGO的MXene层的初始阻抗的阻抗变化率。此外,作为阻抗的随时间变化,在表2和3中所示的经过的天数测量的阻抗的结果在表2中(在10Hz的情况下)和在表3中(在1kHz的情况下)示出。在表2和3中,括号中的数值是每个阻抗相对于rGO-MXene堆叠膜的初始阻抗的变化率。

[0163] [表1]

	初始阻抗 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	
	@10Hz	@1kHz
[0164] 未堆叠 rGO 的 MXene 层	17.82	15.25
rGO-XMene 层压体	40.87 (变化率: 2.29)	34.6 (变化率: 2.27)

[0165] [表2]

经过的日期	阻抗变化率 @10Hz	
	未堆叠 rGO 的 MXene 层	rGO-XMene 层压体
0	1.00	2.29 (1.00)
3	6.01	3.95 (1.72)
[0166] 6	7.23	8.75 (3.82)
9	14.03	8.27 (3.61)
12	7.41	8.06 (3.52)
15	9.98	9.38 (4.10)
18	15.21	9.36 (4.09)
22	19.08	10.98 (4.79)
24	12.68	8.37 (3.66)

[0167] [表3]

经过的日期	阻抗变化率 @1kHz	
	未堆叠 rGO 的 MXene 层	rGO-MXene 层压体
0	1.00	2.27 (1.00)
3	2.14	3.63 (1.60)
6	2.67	4.77 (2.10)
9	4.28	4.49 (1.98)
12	3.46	3.76 (1.66)
15	2.93	4.31 (1.90)
18	3.58	3.21 (1.41)
22	4.12	5.27 (2.32)
24	3.99	3.78 (1.67)

[0169] 如表1中所显示的,rGO-MXene堆叠膜的初始阻抗为未堆叠rGO的MXene层的初始阻抗的约两倍大,但是未堆叠rGO的MXene层的阻抗比rGO-MXene堆叠膜的阻抗随时间和日期的推移更快速地增加。作为结果,在10Hz的情况下,在未堆叠rGO的MXene层中在第24个经过日的阻抗为初始阻抗的12倍大;而在rGO-MXene堆叠膜的情况下其为约8倍大,并且与未堆叠rGO的MXene层相比,增加被抑制。此外,在1kHz的情况下,未堆叠rGO的MXene层增加为初始阻抗的约4倍;而rGO-MXene堆叠膜增加为初始阻抗的小于4倍。在这种情况下,与未堆叠rGO的MXene层相比,增加被抑制。此外,当将未堆叠rGO的MXene层和rGO-MXene堆叠膜中的每一个的初始阻抗设定为1.00时,在10Hz的情况下,在未堆叠rGO的MXene层中在24天后,阻抗变化率为约12倍;而在rGO-MXene堆叠膜中,该变化率为约4倍,并且被抑制至约1/3。此外,在1kHz的情况下,在rGO-MXene堆叠膜中,阻抗变化率被抑制至未堆叠rGO的MXene层的阻抗变化率的一半以下。根据这些结果,发现在rGO-MXene堆叠膜中,阻抗的随时间变化被充分地抑制。

[0170] 关于为什么rGO-MXene堆叠膜与未堆叠rGO的MXene层相比能够抑制阻抗的随时间变化的原因,认为是由于rGO具有大量的 π 电子,所以MXene的金属原子和rGO的 π 电子彼此相互作用而引起增强导电性的被称为 π 键的现象,并且认为涂布有rGO的MXene的氧化被rGO的氧化抗性阻止,并且通过借助与MXene的 π 键来获得导电路径而展示出保持导电性的效果。

[0171] (实施例2)

[0172] 在实施例2中,考查了层状材料的粒度对阻抗的随时间变化的影响。

[0173] 以与实施例1中的相同方式制备MXene潮湿介质粘土。与此分开地,通过以下方法制备MXene潮湿介质粘土(使用MILD方法作为MAX刻蚀方法的MXene粒子的制造)。

[0174] (使用MILD方法作为MAX刻蚀方法的MXene粒子的制造)

[0175] (1) 前体(MAX)的制备

[0176] 将TiC粉末、Ti粉末和Al粉末(全部可得自Kojundo Chemical Laboratory Co., Ltd.)以2:1:1的摩尔比率放入含有氧化锆球的球磨机中,并混合24小时。在Ar气氛下将所获得的混合粉末在1350℃烧制2小时。将这样获得的烧制体(块状MAX相)用端铣刀粉碎至不大于40 μ m的最大尺寸。以此方式,获得Ti₃AlC₂粒子作为前体(粉末状MAX)。

[0177] (2) 前体的刻蚀

[0178] 使用通过上述方法制备的Ti₃AlC₂粒子(粉末),在以下刻蚀条件下进行刻蚀,以获

得含有源自 Ti_3AlC_2 粉末的固体组分的固-液混合物(浆液)。

[0179] (刻蚀条件)

[0180] -前体: Ti_3AlC_2 (用 $45\mu m$ 的筛孔径过筛)

[0181] -刻蚀液组成:LiF 3.0g

[0182] H_2O 7.5mL

[0183] HCl (12M) 22.5mL

[0184] -输入的前体的量:3.0g

[0185] -刻蚀容器:100mL IBOY

[0186] -刻蚀温度: $35^\circ C$

[0187] -刻蚀时间:72h

[0188] -搅拌器旋转速度:400rpm

[0189] (3) 刻蚀后的洗涤

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

[0191] (4) 分层

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

[0193] 向10mM的含有单层/少数层MXene的粘土中添加纯水以制备固体含量浓度为不大于10mg/mL的MXene潮湿介质粘土(MILD方法)。

[0194] 将通过用纯水稀释两种MXene潮湿介质粘土所获得的MXene浆液喷涂在载玻片上并且干燥,以制备MXene薄膜。

[0195] (每个MXene薄膜的初始阻抗的测量)

[0196] 使由通过每种方法制造的MXene薄膜形成的电极在空气中在室温下静置直至经过12周,并在第2、4、6、7、10和12周测量阻抗。在表5中所示的经过的周中测量阻抗。阻抗测量条件与实施例1中相同。

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

[0198] 在通过利用ACID方法刻蚀MAX所获得的层状材料粒子和通过利用MILD方法刻蚀MAX所获得的层状材料粒子两者中,通过从rGO-MXene堆叠膜中去除rGO层来测量弗雷特直径的数均值。具体地,通过从rGO-MXene堆叠膜抛光来使rGO层破碎,并且使剩余的膜经过在纯水中的超声清洁,以将MXene薄片分散在纯水中。将任选量的其中分散有MXene薄片的纯水滴涂在Si基板上。然后,通过使Si基板在室温静置8小时并去除水分来获得支撑MXene薄片的Si基板。然后,使用由Hitachi High-Technologies Corporation制造的扫描电子显微镜(产品名称:S-4800)以2000倍的放大率对Si基板上支撑的MXene薄片拍照,并且视觉观察和确认所获得的照片。对于弗雷特直径的数均值,从照片中任选地提取50个以上的粒子,测

定每个粒子的弗雷特 (Ferret) 恒定方向切线直径, 并且测定该数量的平均值作为弗雷特直径的数均值。

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

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

[0201] (包括MAX的磷酸刻蚀的方法)

[0202] (样品的制备)

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

[0204] (1) 前体 (MAX) 的制备

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

[0206] (2) 前体的刻蚀

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

[0208] (刻蚀条件)

[0209] -前体: Ti_3AlC_2 (用 $45\mu\text{m}$ 的筛孔径过筛)

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

[0211] -输入的前体的量: 3.0g

[0212] -刻蚀容器: 100mL IBOY

[0213] -刻蚀温度: 35°C

[0214] -刻蚀时间: 24h

[0215] -搅拌器旋转速度: 400rpm

[0216] (3) 洗涤

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

[0218] (ii) 将再次在3500G进行离心以分离和去除上清液的步骤重复11次。在最后一次离心后, 丢弃上清液以作为剩余的沉淀物获得 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_s$ -潮湿介质粘土。

[0219] (4) 插层

[0220] 向通过上述方法制备的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_s$ -潮湿介质粘土中添加 Li_3PO_4 、 H_3PO_4 和纯水, 并且在不低于 20°C 但不高于 25°C 下将混合物搅拌15小时以进行Li插层。Li插层的详细条件为如下。

[0221] (Li插层的条件)

[0222] -Ti₃C₂T_s-潮湿介质粘土(洗涤后的MXene):固体含量0.75g

[0223] -Li₃PO₄:0.68g

[0224] -85质量%的H₃PO₄:3.1mL

[0225] -H₂O:31.9mL

[0226] -插层容器:100mL IBOY

[0227] -温度:不低于20°C但不高于25°C(室温)

[0228] -时间:15h

[0229] -搅拌器旋转速度:800rpm

[0230] (5) 分层

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

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

[0233] [表4]

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

[0235] [表5]

经过的日期	阻抗变化率 @10Hz	
	弗雷特直径的数均值小于 3.00 μm	弗雷特直径的数均值不小于 3.00 μm
0	1.00	0.89
2	2.20	1.59
4	4.50	2.61
6	5.90	3.07
7	6.76	3.94
10	6.73	4.34
12	7.23	4.25

[0237] [表6]

经过的日期	阻抗变化率 @1kHz	
	弗雷特直径的数均值小于 3.00 μm	弗雷特直径的数均值不小于 3.00 μm
0	1.00	0.96
2	1.60	1.51
4	2.07	1.91
6	2.49	1.97
7	2.55	2.15
10	2.71	2.20
12	2.92	2.30

[0239] 如表4中所示的,发现通过应用弗雷特直径的数均值为3.00 μm 以上的MXene,初始阻抗可以减少约-10%至-5%。认为这是由于面内导电性的改善导致的,因为一个MXene片当通过ACID方法制造时很大。如表5中所示的,当粒子的弗雷特直径的数均值为3.00 μm 以上时,在12周后(在10Hz下)的阻抗也适中地增加。具体地,根据表5中的在其中弗雷特直径的数均值为3.00 μm 以上的情况与弗雷特直径的数均值为小于3.00 μm 的情况之间的经过12周的阻抗变化率的比较,阻抗变化率能够被抑制至约一半。认为这种效果是由于当弗雷特直径的数均值为3.00 μm 以上时粒子的每单位面积的氧化位点的数量(边缘的数量)减少所致。

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

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

[0242] (实施例3)

[0243] 在实施例3中,考查rGO的存在形式的不同对初始阻抗的影响。

[0244] (rGO-MXene堆叠膜的制造)

[0245] 以与实施例1的rGO-MXene堆叠膜中的相同方式来获得rGO-MXene堆叠膜,不同之处在于使用了rGO的固体含量浓度为约10mg/mL的rGO水分散体,并且MXene浆液(MXene水分散体)和rGO水分散体中的每一个的喷涂进行三次。

[0246] (rGO-MXene混合膜的制造)

[0247] 如下制造rGO与MXene的混合膜。即,称取10mL的MXene的固体含量浓度为约10mg/mL的MXene潮湿介质粘土和rGO的固体含量浓度为约10mg/mL的rGO水分散体中的每一种并混合,以制造混合溶液。将其喷涂六次,以制造rGO-MXene混合膜。与rGO-MXene堆叠膜不同,rGO-MXene混合膜是一种其中rGO和MXene随机混合的膜。(初始阻抗的测量)

[0248] 将由rGO-MXene堆叠膜和rGO-MXene混合膜的每种结构形成的电极在室温浸入PBS中,以测量初始阻抗。其他阻抗测量条件与实施例1中相同。在PBS中的每种结构的初始阻抗

示于表7中。

[0249] [表7]

	初始阻抗 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	
	@10Hz	@1kHz
[0250] rGO-MXene 堆叠膜	11.68	3.3
rGO-MXene 混合膜	19.59 (rGO-MXene 堆叠膜的 1.68 倍)	3.49 (rGO-MXene 堆叠膜的 1.06 倍)

[0251] 如表7中所示的,rGO-MXene混合膜的初始阻抗增加至rGO-MXene堆叠膜的初始阻抗的1.7倍。认为这是因为在rGO-MXene堆叠膜(覆盖类型)的情况下,对MXene特定的在层之间的离子传导未被抑制,MXene的导电性得以保持,并且由于氧化导致的随时间推移的劣化可以被抑制;而在rGO-MXene混合膜的情况下,对MXene特定的在层之间的离子传导被大大地抑制,并且初始阻抗增加。

[0252] (实施例4)

[0253] 在实施例4中,考查rGO层与MXene层的比率对初始阻抗的影响。

[0254] (具有不同rGO体积比的rGO-MXene堆叠膜的制造)

[0255] 首先,以与实施例1相同的方式,将rGO水分散体喷涂两次,以获得rGO-MXene堆叠膜。此外,还获得以与实施例1相同的方式(除了将rGO水分散体的喷涂次数改变为六次)制造的rGO-MXene堆叠膜。

[0256] (初始阻抗的测量)

[0257] 在室温在烧杯中,分别将由具有两次和六次喷涂的rGO水分散体的rGO-MXene堆叠膜形成的电极浸入PBS中,并且分别测量在10Hz和1kHz下的初始阻抗。其他阻抗测量条件与实施例1中的那些相同。使用每种rGO-MXene堆叠膜的测量结果示于表8中。

[0258] [表8]

	初始阻抗 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	
	@10Hz	@1kHz
[0259] rGO -- 67 质量% -- MXene 堆叠膜(用 rGO 潮湿介质涂布两次)	61	3.96
rGO -- 85 质量% -- MXene 堆叠膜(用 rGO 潮湿介质涂布六次)	165.2 (上述值的 2.71 倍)	51.2 (上述值的 12.93 倍)

[0260] 如表8中所示的,其中rGO的比例为67质量%的rGO-MXene堆叠膜的初始阻抗被抑制至足够地低于其中rGO的比例为85质量%的rGO-MXene堆叠膜的初始阻抗。根据这个结果,认为当rGO在rGO-MXene堆叠膜中的比率优选为80质量%以下时,展示出由于MXene所致的优异导电性,初始阻抗的增加被抑制,并且可以抑制由于MXene的氧化导致的随时间推移的劣化。

[0261] 工业实用性

[0262] 根据本实施方案的电极可以用于任何适当的应用,并且可以优选地用作例如生物信号传感电极等。

[0263] 本申请基于在2021年7月19日在美国专利和商标局提交的美国专利申请号63/223,306并且要求其优先权,将其全部内容通过引用结合于此。

[0264] 标号列表

[0265] 1a、1b层本体 (M_mX_n 层)

[0266] 3a、5a、3b、5b修饰或末端T

[0267] 7a、7b MXene层

[0268] 10a、10b MXene粒子(层状材料的粒子)

[0269] 21基板

[0270] 22导电膜(含有MXene粒子的膜)

[0271] 23 π -电子共轭化合物膜

[0272] 24在MXene粒子的 π 电子与 π -电子共轭化合物膜的 π 电子之间的键

[0273] 25生物组织

[0274] 26电极

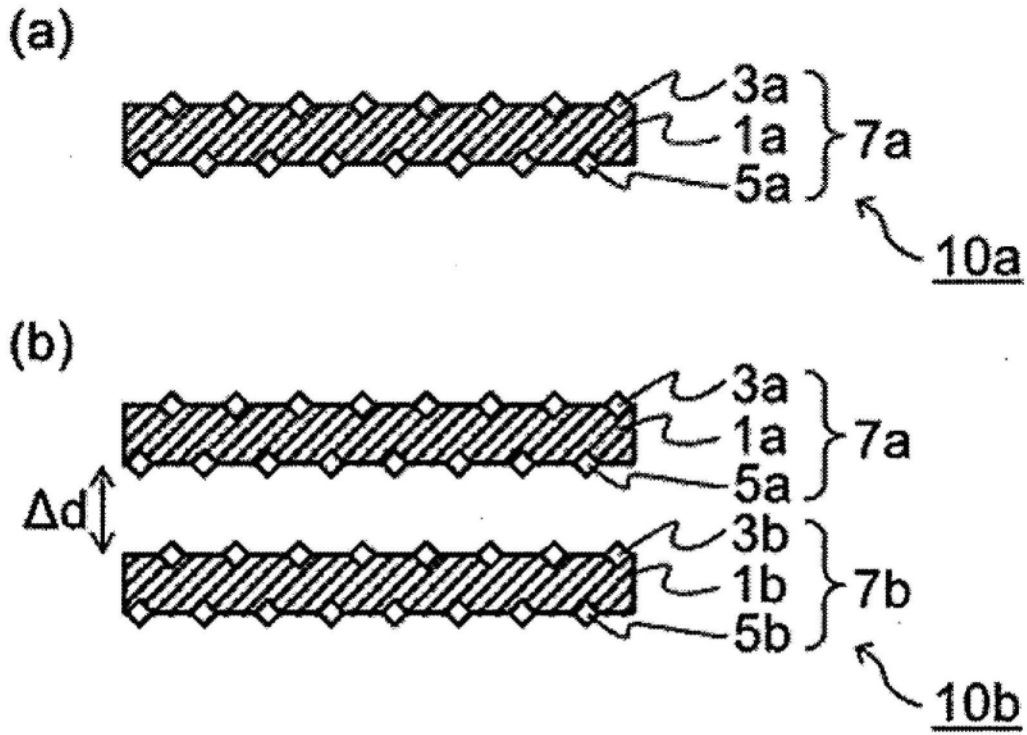


图1

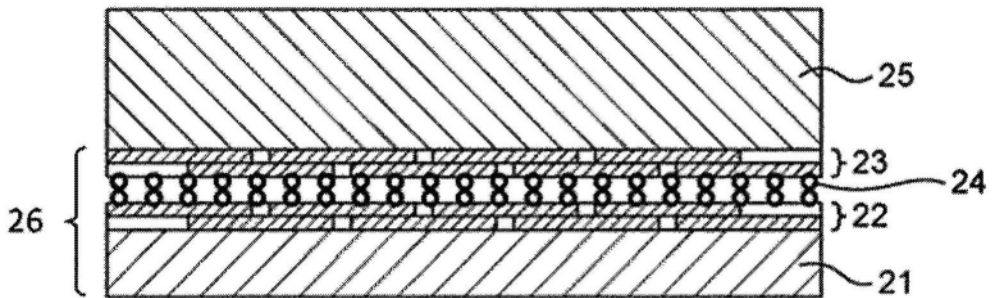


图2