



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 118382599 A

(43) 申请公布日 2024. 07. 23

(21) 申请号 202280082647.6

(22) 申请日 2022.12.06

(30) 优先权数据

2021-204423 2021.12.16 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.06.13

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/044947 2022.12.06

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/112778 JA 2023.06.22

(71) 申请人 株式会社村田制作所

地址 日本

(72) 发明人 柳町章磨 阿部匡矩 一条直规

(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.

C01B 32/90 (2006.01)

H01B 1/22 (2006.01)

H01B 5/16 (2006.01)

H01G 11/30 (2006.01)

权利要求书1页 说明书19页 附图1页

(54) 发明名称

二维粒子、导电性膜、导电性糊剂和复合材料

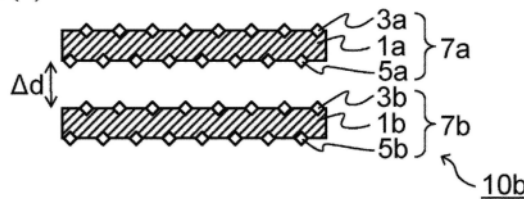
(57) 摘要

本发明的目的在于提供能够实现导电性高且具有耐湿性的导电性膜的二维粒子。本发明的二维粒子是具有1个或多个层的二维粒子,所述二维粒子包含Li原子,上述层包含式: $M_m X_n$ 所示的层主体和存在于该层主体的表面的修饰或末端T(T为选自羟基、氟原子、氯原子、氧原子和氢原子中的至少1种),M为至少1种第3、4、5、6、7族金属,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,Li原子包含第1成分和通过⁷Li NMR测定的化学位移比上述第1成分大的第2成分,上述第1成分与上述第2成分的合计中的上述第1成分的比例为17原子%以上且70原子%以下。

图1(a)



图1(b)



1. 一种二维粒子,其是具有1个或多个层的二维粒子,
所述二维粒子包含Li原子,
所述层包含下式: M_mX_n 所示的层主体和存在于该层主体的表面的修饰或末端T,其中,T
为选自羟基、氟原子、氯原子、氧原子和氢原子中的至少1种,
式 M_mX_n 中,M为至少1种第3、4、5、6、7族金属,
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,
Li原子包含第1成分和通过 ^7Li NMR测定的化学位移比所述第1成分大的第2成分,
所述第1成分与所述第2成分的合计中的所述第1成分的比例为17原子%以上且70原
子%以下。
2. 根据权利要求1所述的二维粒子,其中,通过所述 ^7Li NMR测定的第1成分的化学位移小
于0.6ppm,通过所述 ^7Li NMR测定的第2成分的化学位移为0.6ppm以上且2.0ppm以下。
3. 根据权利要求1或2所述的二维粒子,其包含磷原子。
4. 根据权利要求1~3中任一项所述的二维粒子,其中,所述磷原子的含有率为0.1质
量%以上且14质量%以下。
5. 根据权利要求1~4中任一项所述的二维粒子,其中,所述磷原子为 PO_4^{3-} 的形态。
6. 根据权利要求1~5中任一项所述的二维粒子,其平均厚度为1nm以上且10nm以下。
7. 一种导电性膜,其包含权利要求1~6中任一项所述的二维粒子。
8. 一种导电性糊剂,其包含权利要求1~6中任一项所述的二维粒子。
9. 一种导电性复合材料,其包含权利要求1~6中任一项所述的二维粒子和树脂。

二维粒子、导电性膜、导电性糊剂和复合材料

技术领域

[0001] 本发明涉及二维粒子、导电性膜、导电性糊剂和复合材料。

背景技术

[0002] 近年来,作为具有导电性的新型材料,MXene备受关注。MXene是一种所谓的二维材料,如后所述,是具有1个或多个层的形态的层状材料。通常,MXene具有该层状材料的粒子(可以包括粉末、薄片、纳米片等)的形态。

[0003] 目前,关于MXene在各种电气设备中的应用,正在进行各种研究。面向上述应用,要求进一步提高包含MXene的材料的导电性和耐湿性。作为该研究的一环,正在对MXene的清洗处理法进行研究。

[0004] 在非专利文献1中记载了通过在酸的存在下对MXene进行清洗处理而能够除去Li⁺的内容。

[0005] 现有技术文献

[0006] 非专利文献

[0007] 非专利文献1:Hongwu Chen, et al., "Pristine Titanium Carbide MXene Films with Environmentally Stable Conductivity and Superior Mechanical Strength" Adv. Mater. 2020, 30, 1906996

发明内容

[0008] 发明要解决的课题

[0009] 在非专利文献1所记载的MXene中,虽然除去了Li⁺,但由于吸湿,从而电导率降低20%左右。另外,在非专利文献1所记载的MXene中,无法充分满足薄膜(film)的电导率。

[0010] 本发明的目的在于提供一种能够实现导电性高且具有耐湿性的导电性膜的二维粒子。另外,本发明的目的在于提供使用了该二维粒子的导电性膜、导电性糊剂和导电性复合材料。

[0011] 用于解决课题的手段

[0012] 本发明包括以下内容。

[0013] [1]一种二维粒子,其是具有1个或多个层的二维粒子,

[0014] 所述二维粒子包含Li原子,

[0015] 上述层包含下式: $M_m X_n$ 所示的层主体和存在于该层主体的表面的修饰或末端T(T为选自羟基、氟原子、氯原子、氧原子和氢原子中的至少1种),

[0016] (式 $M_m X_n$ 中,M为至少1种第3、4、5、6、7族金属,

[0017] X为碳原子、氮原子或它们的组合,

[0018] n为1以上且4以下,

[0019] m大于n且为5以下),

[0020] Li原子包含第1成分和通过⁷Li NMR测定的化学位移比上述第1成分大的第2成分,

[0021] 上述第1成分与上述第2成分的合计中的上述第1成分的比例为17原子%以上且70原子%以下。

[0022] [2]根据[1]中记载的二维粒子,其中,上述通过 ^7Li NMR测定的第1成分的化学位移小于0.6ppm,上述通过 ^7Li NMR测定的第2成分的化学位移为0.6ppm以上且2.0ppm以下。

[0023] [3]根据[1]或[2]中记载的二维粒子,其包含磷原子。

[0024] [4]根据[1]~[3]中任一项记载的二维粒子,其中,上述磷原子的含有率为0.1质量%以上且14质量%以下。

[0025] [5]根据[1]~[4]中任一项记载的二维粒子,其中,上述磷原子为 PO_4^{3-} 的形态。

[0026] [6]根据[1]~[5]中任一项记载的二维粒子,其平均厚度为1nm以上且10nm以下。

[0027] [7]一种导电性膜,其包含[1]~[6]中任一项记载的二维粒子。

[0028] [8]一种导电性糊剂,其包含[1]~[6]中任一项记载的二维粒子。

[0029] [9]一种导电性复合材料,其包含[1]~[6]中任一项记载的二维粒子和树脂。

[0030] 发明效果

[0031] 根据本发明,能够提供能够实现导电性高且具有耐湿性的导电性膜的二维粒子。另外,本发明能够提供使用了该二维粒子的导电性膜、导电性糊剂和导电性复合材料。

附图说明

[0032] 图1是表示本发明的1个实施方式中的层状材料的MXene粒子的概略示意剖视图,图1的(a)表示单层MXene粒子,图1的(b)表示多层(例示为两层)MXene粒子。

[0033] 图2是表示本发明的1个实施方式中的导电性膜的概略示意剖视图。

具体实施方式

[0034] (实施方式1:二维粒子)

[0035] 以下,对本发明的1个实施方式中的二维粒子进行详述,但本发明并不限定于该实施方式。

[0036] 本实施方式中的二维粒子是具有1个或多个层的层状材料的二维粒子,包含Li原子。

[0037] 上述层包含下式: M_mX_n 所示的层主体(该层主体可以具有各X位于M的八面体阵列内的晶格)和存在于该层主体的表面(更详细而言,该层主体的彼此相对的2个表面中的至少一者)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),

[0038] (式 M_mX_n 中,M为至少1种第3、4、5、6、7族金属,

[0039] X为碳原子、氮原子或它们的组合,

[0040] n为1以上且4以下,

[0041] m大于n且为5以下),

[0042] Li原子包含第1成分和通过 ^7Li NMR(核磁共振)测定的化学位移比上述第1成分大的第2成分,

[0043] 上述第1成分与上述第2成分的合计中的上述第1成分的比例为17原子%以上且70原子%以下。

[0044] 由此,使用本发明的二维粒子得到的导电性膜具有高电导率,耐湿性良好。在本发

明中,耐湿性是指即使在高湿条件下长时间放置的情况下也能够维持导电率。此外,包含该导电性膜的电极可以用作要求高电导率和高耐湿性的用途、例如天线用电极、特别是RFID(无线识别装置:radio frequency identifier)用的电极。

[0045] 在本发明中,在将某一元素称为“原子”的情况下,该元素的氧化数不限于0,在该元素可取的氧化数的范围内,可以为任意的数。

[0046] 上述层状材料可以理解为层状化合物,也表示为“ $M_mX_nT_s$ ”,s为任意的数,以往,有时也使用x或z来代替s。代表性的是,n可以为1、2、3或4,但不限于此。

[0047] MXene的上述式中,M优选为选自Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo和Mn中的至少1个,更优选为选自Ti、V、Cr和Mo中的至少1个。

[0048] 关于MXene,已知上述式: M_mX_n 可由以下表示的MXene。

[0049] Sc_2C 、 Ti_2C 、 Ti_2N 、 Zr_2C 、 Zr_2N 、 Hf_2C 、 Hf_2N 、 V_2C 、 V_2N 、 Nb_2C 、 Ta_2C 、 Cr_2C 、 Cr_2N 、 Mo_2C 、 $Mo_{1.3}C$ 、 $Cr_{1.3}C$ 、 $(Ti,V)_2C$ 、 $(Ti,Nb)_2C$ 、 W_2C 、 $W_{1.3}C$ 、 Mo_2N 、 $Nb_{1.3}C$ 、 $Mo_{1.3}Y_{0.6}C$ (上述式中,“1.3”和“0.6”分别是指约1.3(=4/3)和约0.6(=2/3)。 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 、 $(Hf_2V)_2C_2$ 、 $(Hf_2Mn)_2C_2$ 、 $(V_2Ti)_2C_2$ 、 $(Cr_2Ti)_2C_2$ 、 $(Cr_2V)_2C_2$ 、 $(Cr_2Nb)_2C_2$ 、 $(Cr_2Ta)_2C_2$ 、 $(Mo_2Sc)_2C_2$ 、 $(Mo_2Ti)_2C_2$ 、 $(Mo_2Zr)_2C_2$ 、 $(Mo_2Hf)_2C_2$ 、 $(Mo_2V)_2C_2$ 、 $(Mo_2Nb)_2C_2$ 、 $(Mo_2Ta)_2C_2$ 、 $(W_2Ti)_2C_2$ 、 $(W_2Zr)_2C_2$ 、 $(W_2Hf)_2C_2$ 、

[0050] Ti_4N_3 、 V_4C_3 、 Nb_4C_3 、 Ta_4C_3 、 $(Ti,Nb)_4C_3$ 、 $(Nb,Zr)_4C_3$ 、 $(Ti_2Nb_2)_3C_3$ 、 $(Ti_2Ta_2)_3C_3$ 、 $(V_2Ti_2)_3C_3$ 、 $(V_2Nb_2)_3C_3$ 、 $(V_2Ta_2)_3C_3$ 、 $(Nb_2Ta_2)_3C_3$ 、 $(Cr_2Ti_2)_3C_3$ 、 $(Cr_2V_2)_3C_3$ 、 $(Cr_2Nb_2)_3C_3$ 、 $(Cr_2Ta_2)_3C_3$ 、 $(Mo_2Ti_2)_3C_3$ 、 $(Mo_2Zr_2)_3C_3$ 、 $(Mo_2Hf_2)_3C_3$ 、 $(Mo_2V_2)_3C_3$ 、 $(Mo_2Nb_2)_3C_3$ 、 $(Mo_2Ta_2)_3C_3$ 、 $(W_2Ti_2)_3C_3$ 、 $(W_2Zr_2)_3C_3$ 、 $(W_2Hf_2)_3C_3$ 、 $(Mo_{2.7}V_{1.3})_3C_3$ (上述式中,“2.7”和“1.3”分别是指约2.7(=8/3)和约1.3(=4/3)。

[0051] 代表性的是,在上述式中,M可以为钛或钒,X可以为碳原子或氮原子。例如,MAX相为 Ti_3AlC_2 ,MXene为 $Ti_3C_2T_s$ (换言之,M为Ti,X为C,n为2,m为3)。

[0052] 需要说明的是,在本发明中,MXene可以包含比较少量的来自于前体的MAX相的A原子,例如相对于原来的A原子为10质量%以下。A原子的残留量可以优选为8质量%以下,更优选为6质量%以下。然而,即使A原子的残留量超过10质量%,根据二维粒子的用途、使用条件,也可能有没有问题的情况。

[0053] 在本发明中,有时将上述层称为MXene层,有时将上述二维粒子称为MXene二维粒子或MXene粒子。

[0054] 本实施方式的二维粒子是包含图1的(a)中示意性地例示的1个层的MXene的粒子(以下,简称为“MXene粒子”)10a(单层MXene粒子)的集合物。更详细而言,MXene粒子10a为MXene层7a,所述MXene层7a具有 M_mX_n 所示的层主体(M_mX_n 层)1a、和存在于层主体1a的表面(更详细而言,各层中彼此相对的2个表面中的至少一者)的修饰或末端T3a、5a。因此,MXene层7a也表示为“ $M_mX_nT_s$ ”,s为任意的数。

[0055] 本实施方式的二维粒子可以包含1个或多个层。作为多个层的MXene粒子(多层MXene粒子),如图1的(b)中示意性地所示,可举出2个层的MXene粒子10b,但并不限于这些例子。图1的(b)中的1b、3b、5b、7b与上述的图1的(a)的1a、3a、5a、7a相同。多层MXene粒子的相邻的2个MXene层(例如7a和7b)不必完全间隔开,而是可以部分接触。上述MXene粒子10a是上述多层MXene粒子10b各自分离而以单层存在的粒子,有未分离的多层MXene粒子10b残留,作为上述单层MXene粒子10a与多层MXene粒子10b的混合物的情况。

[0056] 不限定本实施方式, MXene粒子中所含的各层(相当于上述MXene层7a、7b)的厚度例如为0.8nm以上且5nm以下,特别是0.8nm以上且3nm以下(主要可以根据各层中所含的M原子层的数量而不同)。对于可以包括的多层MXene粒子的各个层叠体,层间距离(或空隙尺寸、在图1的(b)中由 Δd 表示)例如可以为0.8nm以上且10nm以下,特别是0.8nm以上且5nm以下,更特别是约1nm,层的总数可以为2以上且20,000以下。

[0057] 本实施方式的二维粒子优选为上述可包含的多层MXene粒子经过分层处理而得到的层数少的MXene粒子。上述“层数少”是指例如MXene层的层叠数为6层以下。另外,层数少的多层MXene粒子的层叠方向的厚度优选为15nm以下,进一步优选为10nm以下。以下,有时将该“层数少的多层MXene粒子”称为“少层MXene粒子”。另外,有时将单层MXene粒子和少层MXene粒子一并称为“单层·少层MXene粒子”。

[0058] 本实施方式的二维粒子优选包含单层MXene粒子和少层MXene粒子、即单层·少层MXene粒子。本实施方式的二维粒子中,厚度为15nm以下的单层·少层MXene粒子的比例优选为90体积%以上,更优选为95体积%以上。

[0059] 上述Li原子包含第1成分和通过 ^7Li NMR测定的化学位移比第1成分大的第2成分,上述第1成分与上述第2成分的合计中的上述第1成分的比例为17原子%以上且70原子%以下。由此,能够实现导电性高且具有耐湿性的导电性膜。

[0060] 第1成分与第2成分的合计中的第1成分的比例可以通过 ^7Li NMR进行测定。例如,在 ^7Li NMR谱图中,在将归属于第1成分的峰的相对面积设为 S_1 、将归属于第2成分的峰的相对面积设为 S_2 时,第1成分与第2成分的合计中的第1成分的比例可以以 $S_1/(S_1+S_2)$ 的形式算出。在一个方式中, ^7Li NMR测定时的累计延迟时间设为4秒。

[0061] 虽然不受特定的理论约束,但认为第1成分被水束缚,以自由度低的状态存在,认为第2成分松散地吸附于二维粒子的层表面,以自由度比较高的状态存在。并且,认为通过第1成分和第2成分以特定的存在比共存,能够实现单层·少层化,并且防止水分的吸附,能够发挥高电导率和高耐湿性。

[0062] 第1成分与第2成分的自由度例如可以通过T2弛豫时间(自旋-自旋弛豫时间)的比较来确认。虽然不受特定的理论约束,但认为T2弛豫时间与各成分的运动性有关,认为T2弛豫时间越短,则与物质的相互作用越强。在一个方式中,第1成分的T2弛豫时间比第2成分的T2弛豫时间短,例如,第1成分的T2弛豫时间为0.6ms以下,第2成分的T2弛豫时间为1.2ms以上。根据第1成分与第2成分的T2弛豫时间的比较,认为与第2成分相比,第1成分与物质更强烈地进行相互作用。

[0063] 在一个方式中,通过 ^7Li NMR测定的第1成分的化学位移例如可以小于0.6ppm,进一步可以为-0.2ppm以上且0.55ppm以下,尤其可以为-0.15ppm以上且0.5ppm以下。另外,通过 ^7Li NMR测定的第2成分的化学位移例如可以为0.6ppm以上且2.0ppm以下,进一步可以为0.7ppm以上且1.7ppm以下。在一个方式中, ^7Li NMR测定时的基准物质为1mol/L的LiCl水溶液中的Li。

[0064] 在本发明中,通过 ^7Li NMR测定的第1成分的化学位移表示在 ^7Li NMR谱图中归属于第1成分的峰的化学位移值。同样地,通过 ^7Li NMR测定的第2成分的化学位移表示在 ^7Li NMR谱图中归属于第2成分的峰的化学位移值。第2成分的化学位移大于通过 ^7Li NMR测定的第1成分的化学位移,归属于第2成分的峰相对于归属于第1成分的峰位于 ^7Li NMR谱图的低磁

场侧。在 ^7Li NMR中,在归属于第1成分的峰与归属于第2成分的峰重叠的情况下,可以通过用洛伦兹曲线回归来进行峰分离。

[0065] 上述Li原子代表性地存在于上述层上。即,可以与上述层接触,也可以隔着其他元素存在于上述层上。

[0066] 上述二维粒子(例如上述层和上述金属阳离子的合计)中的Li原子的含有率例如可以为0.1质量%以上且20质量%以下,进一步可以为0.1质量%以上且10质量%以下,尤其可以为0.2质量%以上且5质量%以下,特别可以为0.2质量%以上且3质量%以下。

[0067] 上述Li原子的含有率例如可以通过电感耦合等离子体发射光谱分析法(ICP-AES)等进行测定。

[0068] 在一个方式中,上述二维粒子包含磷原子。认为通过包含磷原子,第2成分的Li原子变得容易存在,变得容易发挥高电导率和高耐湿性。磷原子的含有率例如可以为0.1质量%以上且14质量%以下,进一步可以为0.15质量%以上且5质量%以下,尤其可以为0.15质量%以上且1质量%以下。

[0069] 上述磷原子例如可以以包含磷原子的阴离子的形态存在,尤其可以以 PO_4^{3-} 的形态存在。包含磷原子的阴离子可以与上述层的M键合。另外,虽然不受特定的理论约束,但认为松散地吸附于包含磷原子的阴离子的Li原子相当于上述第2成分。

[0070] 在一个方式中,(二维粒子的二维面的长径的平均值)/(二维粒子的厚度的平均值)的比率为1.2以上,优选为1.5以上,更优选为2以上。上述二维粒子的二维面的长径的平均值和上述二维粒子的厚度的平均值通过后述的方法求出即可。

[0071] (二维粒子的二维面的长径的平均值)

[0072] 本实施方式的二维粒子的二维面的长径的平均值为 $1\mu\text{m}$ 以上且 $20\mu\text{m}$ 以下。以下,有时将二维面的长径的平均值称为“平均薄片尺寸”。

[0073] 上述平均薄片尺寸越大,则导电性膜的电导率越大。本实施方式的二维粒子的平均薄片尺寸大至 $1.0\mu\text{m}$ 以上,因此使用该二维粒子形成的膜、例如使该二维粒子层叠而得到的膜能够实现 $2,000\text{S/cm}$ 以上的电导率。二维面的长径的平均值优选为 $1.5\mu\text{m}$ 以上,更优选为 $2.5\mu\text{m}$ 以上。在通过对MXene实施超声波处理来进行MXene的分层处理的情况下,通过超声波处理,大部分的MXene小径化至长径约数百nm,因此可以认为,由通过超声波处理分层的单层MXene形成的膜的电导率较低。

[0074] 从分散介质中的分散性的观点出发,二维面的长径的平均值为 $20\mu\text{m}$ 以下,优选为 $15\mu\text{m}$ 以下,更优选为 $10\mu\text{m}$ 以下。

[0075] 如后述的实施例所示,上述二维面的长径是指在电子显微镜照片中将各MXene粒子近似为椭圆形状时的长径,上述二维面的长径的平均值是指80个粒子以上的上述长径的个数平均。作为电子显微镜,可以使用扫描型电子显微镜(SEM)、透射型电子显微镜(TEM)照片。

[0076] 本实施方式的二维粒子的长径的平均值可以通过使包含该二维粒子的导电性膜溶解于溶剂中,使上述二维粒子分散于该溶剂中进行测定。或者,也可以根据上述导电性膜的SEM图像进行测定。

[0077] (二维粒子的厚度的平均值)

[0078] 本实施方式的二维粒子的厚度的平均值优选为 1nm 以上且 15nm 以下。上述厚度优

选为10nm以下,更优选为7nm以下,进一步优选为5nm以下。另一方面,考虑到单层MXene粒子的厚度,二维粒子的厚度的下限可以为1nm。

[0079] 上述二维粒子的厚度的平均值以基于原子力显微镜 (AFM) 照片或透射型电子显微镜 (TEM) 照片的数均尺寸 (例如至少40个的数字平均) 的形式求出。

[0080] (实施方式2:二维粒子的制造方法)

[0081] 以下,对本发明的1个实施方式中的二维粒子的制造方法进行详述,但本发明并不限于该实施方式。

[0082] 本实施方式的二维粒子的制造方法包括:

[0083] (a) 准备规定的前体,

[0084] (b) 进行蚀刻处理,其使用蚀刻液从上述前体中除去至少一部分A原子,

[0085] (c) 进行水清洗处理,其包括对通过上述蚀刻处理而得到的蚀刻处理物进行水清洗的工序,

[0086] (d) 进行插层处理,其包括将通过上述水清洗得到的水清洗处理物和含金属的化合物混合的工序,

[0087] (e) 进行分层处理而得到二维粒子,所述分层处理包括对进行上述插层处理而得到的插层处理物进行搅拌的工序,

[0088] 上述蚀刻液包含磷原子,

[0089] 上述含金属的化合物至少包含Li原子。

[0090] 以下,对各工序进行详述。

[0091] • 工序(a)

[0092] 首先,准备规定的前体。在本实施方式中能够使用的规定的前体是作为MXene的前体的MAX相,

[0093] 由下式: M_mX_n 表示,

[0094] (式中,M为至少1种第3、4、5、6、7族金属,

[0095] X为碳原子、氮原子或它们的组合,

[0096] A为至少1种第12、13、14、15、16族元素,

[0097] n为1以上且4以下,

[0098] m大于n且为5以下)。

[0099] 上述M、X、n和m如第1实施方式中说明的那样。A为至少1种第12、13、14、15、16族元素,通常为A族元素,代表性的是IIIA族和IVA族,更详细而言,可以包含选自Al、Ga、In、Tl、Si、Ge、Sn、Pb、P、As、S和Cd中的至少1种,优选为Al。

[0100] MAX相具有由A原子构成的层位于 M_mX_n 所示的2个层(可以具有各X位于M的八面体阵列内的晶格)之间的晶体结构。MAX相代表性的是,在 $m=n+1$ 的情况下,具有在n+1层的M原子的层的各层之间各配置1层X原子的层(也将它们统称为“ M_mX_n 层”)、作为第n+1个M原子的层的下一层而配置A原子的层(“A原子层”)的重复单元,但并不限于此。

[0101] 上述MAX相可以通过已知的方法制造。例如将TiC粉末、Ti粉末和Al粉末用球磨机混合,将所得到的混合粉末在Ar气氛下烧成,得到烧成体(块状的MAX相)。然后,将所得到的烧成体用立铣刀粉碎,能够得到下一工序用的粉末状MAX相。

[0102] • 工序(b)

- [0103] 在工序(b)中,使用蚀刻液,进行从上述前体中除去至少一部分A原子的蚀刻处理。
- [0104] 上述蚀刻液包含磷原子,尤其包含含有磷原子的阴离子。由此,磷原子、例如磷原子、尤其是包含磷原子的阴离子可以与M原子键合。另外,虽然不受特定的理论约束,但认为通过使上述蚀刻液包含磷原子,第2成分的Li原子变得容易存在。此外,能够进行充分的蚀刻处理,在之后的插层处理中,容易插入Li原子。上述包含磷原子的阴离子的存在形态没有特别限定,可以以离子的形式存在,也可以与H⁺键合而以酸的形式存在,还可以与阳离子键合而以盐的形式存在。
- [0105] 作为包含磷原子的阴离子,可举出PO₄³⁻。
- [0106] 上述蚀刻液优选包含H₃PO₄,可以进一步包含HF。作为上述蚀刻液的具体例,可举出HF的水溶液与H₃PO₄的水溶液的混合液。上述蚀刻液可以进一步包含HCl、LiF。
- [0107] 在上述蚀刻液中,包含磷原子的阴离子、尤其是PO₄³⁻的浓度例如可以为2mol/L以上且20mol/L以下,进一步可以为2.5mol/L以上且18mol/L以下,尤其可以为3mol/L以上且15mol/L以下。
- [0108] 在上述蚀刻液中,HF的浓度例如可以为2mol/L以上且20mol/L以下,进一步可以为2.5mol/L以上且18mol/L以下,尤其可以为2.5mol/L以上且15mol/L以下。
- [0109] 另外,在上述蚀刻液中,包含磷原子的阴离子的浓度与HF的浓度的合计例如可以为7mol/L以上且30mol/L以下,进一步可以为7.5mol/L以上且27mol/L以下,尤其可以为8mol/L以上且25mol/L以下。
- [0110] 使用了上述蚀刻液的蚀刻的操作和其他条件可以采用以往实施的条件。
- [0111] • 工序(c)
- [0112] 对通过上述蚀刻处理得到的蚀刻处理物进行水清洗。通过进行水清洗,能够充分地除去上述蚀刻处理中使用的酸等。与蚀刻处理物混合的水的量、清洗方法没有特别限定。例如可举出加入水进行搅拌、离心分离等。作为搅拌方法,可举出使用手摇、自动摇动器、剪切混合器、罐磨机等的搅拌。搅拌速度、搅拌时间等的搅拌程度,根据作为处理对象的酸处理物的量或浓度等调整即可。上述用水的清洗进行1次以上即可。优选用水进行多次清洗。例如,具体而言,可举出在2次以上、例如15次以下的范围内进行如下工序(i)~(iii):(i)(向蚀刻处理物或下述(iii)中得到的剩余沉淀物中)加入水进行搅拌,(ii)对搅拌物进行离心分离,(iii)在离心分离后废弃上清液。
- [0113] • 工序(d)
- [0114] 进行插层处理,其包括将通过上述水清洗得到的水清洗处理物与包含金属离子的含金属的化合物混合的工序。由此,金属离子被插入到层间。
- [0115] 作为上述金属离子,可举出1价金属离子,具体而言,可举出锂离子、钠离子和钾离子等碱金属离子、铜离子、银离子、金离子。作为上述包含金属离子的含金属的化合物,可举出上述金属离子的碘化物、磷酸盐、包含硫酸盐的硫化物盐、硝酸盐、乙酸盐、羧酸盐。
- [0116] 上述金属离子至少包含锂离子。另外,作为含金属的化合物,优选包含含有锂离子的金属化合物,更优选包含锂离子的离子性化合物,进一步优选包含锂离子的碘化物、磷酸盐、硫化物盐中的1种以上,尤其优选包含锂离子的磷酸盐。通过使用锂离子作为金属离子,从而所得到的二维粒子能够成为包含Li原子的粒子。
- [0117] 在将上述水清洗处理物与含金属的化合物混合时的插层处理用配合物中,含金属

的化合物的含有率例如可以为0.001质量%以上且10质量%以下,进一步可以为0.01质量%以上且1质量%以下,尤其可以为0.1质量%以上且1质量%以下。如果含金属的化合物的含有率为上述范围,则插层处理用配合物中的分散性良好。

[0118] 插层处理的具体方法没有特别限定,例如可以对上述水清洗处理物混合含金属的化合物并进行搅拌,也可以静置。例如可举出在室温下搅拌。上述搅拌的方法例如可举出使用搅拌器等搅拌子的方法、使用搅拌叶片的方法、使用混合器的方法、和使用离心装置的方法等,搅拌时间可以根据单层·少层MXene粒子的制造规模设定,例如可以设定在12~24小时之间。

[0119] • 工序(e)

[0120] 在工序(e)中,进行分层处理,所述分层处理包括对进行插层处理而得到的插层处理物进行搅拌的工序。通过分层处理,能够实现MXene粒子的单层·少层化。

[0121] 分层处理的条件没有特别限定,可以通过已知的方法进行。例如,作为搅拌方法,可举出使用超声波处理、手摇(handshake)、自动摇动器等搅拌。搅拌速度、搅拌时间等搅拌的程度根据成为处理对象的处理物的量、浓度等进行调整即可。例如,可举出对上述插层后的浆料进行离心分离并废弃上清液后,向剩余沉淀物中添加纯水,例如通过手摇或用自动摇动器进行搅拌来进行层分离。未剥离物的除去可举出进行离心分离并废弃上清后,用水清洗剩余沉淀物的工序。例如,可举出(i)在废弃上清后的剩余沉淀物中追加纯水进行搅拌,(ii)进行离心分离,(iii)回收上清液。将该(i)~(ii)的操作重复1次以上,优选为2次以上且10次以下,作为分层处理物,能够得到包含酸处理前的单层·少层MXene粒子的上清液。或者,也可以将该上清液离心分离,废弃离心分离后的上清液,作为分层处理物,得到包含酸处理前的单层·少层MXene粒子的粘土。

[0122] 在本实施方式的制造方法中,在分层时,可以使磷原子共存。该磷原子可以以包含磷原子的阴离子的形态存在,也可以以 PO_4^{3-} 的形态存在。在该情况下,可以将添加到沉淀物中的纯水设为磷酸水溶液。该磷酸水溶液的pH例如可以为2~5,也可以为2.5~4.5。

[0123] 在一个方式中,可以仅在层分离时使磷原子共存,在清洗时不使磷原子共存。例如,可以在将上述插层后的浆料离心分离并废弃上清液后,使用磷酸水溶液来代替向剩余沉淀物中添加的纯水,在(i)的操作中追加纯水。另外,在另一方式中,可以在层分离和清洗时使磷原子共存。例如,可以在将上述插层后的浆料离心分离并废弃上清液后,使用磷酸水溶液来代替向剩余沉淀物中添加的纯水,使用磷酸水溶液来代替在(i)的操作中追加的纯水。

[0124] 在本实施方式的制造方法中,在分层处理时,可以不进行超声波处理。在不进行超声波处理的情况下,难以产生粒子破坏,容易得到与粒子的层平行的平面、即二维面大的单层·少层MXene粒子。

[0125] 经搅拌而得到的分层处理物可以直接以包含单层·少层MXene粒子的二维粒子的形式使用,也可以根据需要用水清洗。

[0126] (实施方式3:导电性膜)

[0127] 作为本实施方式的二维粒子的用途,可举出含有二维粒子的导电性膜。该导电性膜具有高电导率和高耐湿性,并且具有高平滑性。参照图2对本实施方式的导电性膜进行说明。在图2中例示了仅层叠二维粒子10而得到的导电性膜30,但不限于此。导电性膜也可以

根据需要包含在形成膜时添加的粘结剂等添加物。上述添加物在导电性膜(干燥时)中所占的比例优选为30体积%以下,进一步优选为10体积%以下,更进一步优选为5体积%以下,最优选为0体积%。

[0128] 作为不使用上述粘合剂等而制作导电性膜的方法,通过对于经由上述分层而得到的、含有二维粒子的上清液进行抽滤,或者,进行1次或多次以将二维粒子与分散介质混合并成为适度浓度的浆料的形态进行喷雾之后通过干燥等除去分散介质的工序,从而能够制作导电性膜。上述喷雾的方法例如可以为无气喷雾法或空气喷雾法,具体而言,可举出使用单流体喷嘴、双流体喷嘴、喷枪等喷嘴而进行喷雾的方法。作为浆料中能够包含的分散介质,可举出水;N-甲基吡咯烷酮、N-甲基甲酰胺、N,N-二甲基甲酰胺、甲醇、乙醇、二甲基亚砷、乙二醇、乙酸等有机系介质等。

[0129] 作为上述粘结剂,可举出丙烯酸树脂、聚酯树脂、聚酰胺树脂、聚烯烃树脂、聚碳酸酯树脂、聚氨酯树脂、聚苯乙烯树脂、聚醚树脂、聚乳酸等。

[0130] 上述导电性膜的电导率优选为2,000S/cm以上,更优选为5,000S/m以上,进一步优选为10,000S/cm以上,例如可以为100,000S/cm以下,进一步可以为50,000S/cm以下。

[0131] 本实施方式的导电性膜的电导率通过将导电性膜的厚度和以4探针法测定的导电性膜的表面电阻率代入到下述式中而求出。

[0132] 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/sq.])

[0133] (实施方式4:导电性糊剂和导电性复合材料)

[0134] 作为使用了本实施方式的二维粒子的其他用途,可举出包含上述二维粒子和根据需要使用树脂、添加剂(分散介质、粘度调节剂等)的导电性糊剂、包含上述二维粒子和树脂的导电性复合材料。它们也适合于要求即使在高温条件下也能够维持高电导率的用途。

[0135] 作为上述导电性糊剂、导电性复合材料中可包含的树脂,可举出与导电性膜中可包含的树脂同样的树脂。另外,作为导电性糊剂中可包含的分散介质,可举出水;N-甲基吡咯烷酮、N-甲基甲酰胺、N,N-二甲基甲酰胺、甲醇、乙醇、二甲基亚砷、乙二醇、乙酸等有机系介质等。

[0136] (实施方式5:电极)

[0137] 本实施方式的电极包含上述导电性膜。该电极可以仅由上述导电性膜形成,也可以包含上述导电性膜和例如基材。

[0138] 本实施方式的电极只要包含上述导电性膜即可,对具体的形态没有限定。电极可举出从固体状态的电极到具有柔性的软质状态的电极。

[0139] 在本实施方式的电极中,上述导电性膜可以以与测定对象物直接接触的方式暴露于外部空气中,也可以被基材等覆盖。

[0140] 在本实施方式的电极具有基材的情况下,上述导电性膜与基材可以直接接触。基材的材质没有特别限定,例如可以为陶瓷、玻璃等无机材料,也可以为有机材料。作为该有机材料,例如可举出柔性有机材料,具体而言,可举出热塑性聚氨酯弹性体(TPU)、PET薄膜、聚酰亚胺薄膜等。另外,基材的材质可以为纸、布等纤维材料(例如片状纤维材料)。

[0141] (电极的用途)

[0142] 本实施方式的电极可以用于任意适当的用途。例如,可举出进行电化学测定时的对电极、参比电极、电化学电容器用电极、电池用电极、生物体电极、传感器用电极、天线用

电极等。也可以用于电磁屏蔽(EMI屏蔽)等要求维持高电导率(减少初始电导率的降低、防止氧化)的用途。以下,对这些用途的详细情况进行说明。

[0143] 电极没有特别限定,例如可以为电容器用电极、电池用电极、生物信号传感电极、传感器用电极、天线用电极等。通过使用上述导电性膜,即使是更小的容积(装置占有体积),也能够得到大容量的电容器和电池、低阻抗的生物信号传感电极、高灵敏度的传感器和天线。

[0144] 电容器可以为电化学电容器。电化学电容器为利用了起因于电极(电极活性物质)与电解液中的离子(电解质离子)之间的物理化学反应而显现的容量的电容器,能够作为蓄积电能的设备(蓄电设备)使用。电池可以为能够反复充放电的化学电池。电池例如可以为锂离子电池、镁离子电池、锂硫电池、钠离子电池等,但不限于这些。

[0145] 生物信号传感电极是用于获得生物信号的电极。生物信号传感电极例如可以为用于测定EEG(脑电图)、ECG(心电图)、EMG(肌电图)、EIT(电阻抗断层扫描)的电极,但不限于这些。

[0146] 传感器用电极是用于检查目标物质、状态、异常等的电极。传感器例如可以为气体传感器、生物传感器(利用生物起源的分子识别机制的化学传感器)等,但不限于这些。

[0147] 天线用电极是用于向空间辐射电磁波和/或接收空间中的电磁波的电极。天线用电极所构成的天线是以移动电话为代表的移动通信用的天线(所谓的3G、4G、5G用的天线)、RFID用的天线、或NFC(Near Field Communication:近场通信)用的天线等,没有特别限定。

[0148] 本实施方式的电极优选用作天线用电极。包含上述导电性膜的电极具有高电导率和高耐湿性,并且作为导电性膜具有高平滑性。具有这样的特性的电极在延长通信距离方面能够有利地使用。

[0149] 以上,对本发明的1个实施方式中的二维粒子进行了详细叙述,但可以进行各种改变。需要说明的是,本发明的二维粒子也可以通过与上述实施方式中的制造方法不同的方法来制造,另外,应留意的是,本发明的二维粒子的制造方法并不仅限于提供上述实施方式中的二维粒子。

[0150] 【实施例】

[0151] 通过以下的实施例更具体地说明本发明,但本发明并不限于这些实施例。

[0152] [实施例1~8、比较例1~2]

[0153] (二维粒子的制作)

[0154] 在实施例1~8、比较例1~2中,依次实施以下详述的(1)前体(MAX)的准备、(2)前体的蚀刻、(3)清洗、(4)插层、(5)分层、(6)水清洗,制作二维粒子。

[0155] (1)前体(MAX)的准备

[0156] 将TiC粉末、Ti粉末和Al粉末(均为株式会社高纯度化学研究所制)以2:1:1的摩尔比投入到装有氧化锆球的球磨机中并混合了24小时。将所得到的混合粉末在Ar气氛下以1,350℃烧成2小时。将所得到的烧成体(块)以立铣刀粉碎至最大尺寸40μm以下。由此,得到了作为前体(MAX)的Ti₃AlC₂粒子。

[0157] (2)前体的蚀刻

[0158] 使用通过上述方法制备的Ti₃AlC₂粒子(粉末),在下述蚀刻条件下进行蚀刻,得到了包含来自Ti₃AlC₂粉末的固体成分的固液混合物(浆料)。

[0159] (蚀刻条件)

[0160] • 前体: Ti_3AlC_2 (通过网眼 $45\mu\text{m}$ 的筛子)

[0161] • 蚀刻液组成参照表1

[0162] • 前体投入量: 3.0g

[0163] • 蚀刻容器: 100mL 瓶容器 (Aiboy)

[0164] • 蚀刻温度: 35°C

[0165] • 蚀刻时间: 24小时

[0166] • 搅拌器转速: 400rpm

[0167] (3) 清洗

[0168] 将上述浆料分成2份, 分别插入到2根50mL离心管中, 使用离心分离机在3500G的条件下进行5分钟离心分离后, 废弃上清液。在各离心管中追加纯水35mL, 再次以3500G进行5分钟离心分离, 分离除去上清液, 将该操作重复11次。最终离心分离后, 废弃上清液, 得到了 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_s$ -水分介质粘土。

[0169] (4) 插层

[0170] 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, 添加85质量%磷酸水溶液5.3g、0.68g的 Li_3PO_4 和纯水31.9g, 在 20°C 以上且 25°C 以下搅拌24小时, 进行以锂离子作为插层剂进行插层。插层的详细条件如下所述。

[0171] (插层的条件)

[0172] • $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_s$ -水分介质粘土 (清洗后MXene): 固体成分0.5g

[0173] • 含金属的化合物: 0.68g的 Li_3PO_4

[0174] • 插层容器: 100mL 瓶容器

[0175] • 温度: 20°C 以上且 25°C 以下 (室温)

[0176] • 时间: 24小时

[0177] • 搅拌器转速: 700rpm

[0178] (5) 分层

[0179] 将进行插层而得到的浆料投入到50mL离心管中, 使用离心分离机在3,500G的条件下进行5分钟离心分离后, 回收上清液。此外, 追加调整为pH3.5的磷酸水溶液35mL之后, 用振荡器搅拌15分钟后, 以3,500G离心分离5分钟, 将上清液作为含单层MXene粒子的液体回收, 将该操作重复4次, 得到了含单层MXene粒子的上清液。此外, 对于该上清液, 使用离心分离机在4,300G、2小时的条件下进行离心分离后, 废弃上清液, 得到了包含二维粒子 (单层MXene粒子) 的粘土。

[0180] [实施例9]

[0181] 与实施例1同样地进行前体 (MAX) 的准备、蚀刻工序、清洗工序和分层工序后, 实施下述 (5) 的工序, 制作包含了二维粒子 (单层MXene粒子) 的粘土。

[0182] (1) 前体 (MAX) 的准备: 与实施例1~8相同

[0183] (2) 前体的蚀刻: 与实施例1~8相同

[0184] (3) 清洗: 与实施例1相同

[0185] (4) 插层: 与实施例1~8相同

[0186] (5) 分层

[0187] 将进行插层而得到的浆料投入到50mL离心管中,使用离心分离机在3500G的条件下进行5分钟离心分离后,得到了上清液。此外,对于该上清液,使用离心分离机在4,300G、2小时的条件下进行离心分离后,废弃上清液,得到了包含二维粒子(单层MXene粒子)的粘土。

[0188] [实施例10]

[0189] 与实施例1同样地进行前体(MAX)的准备、蚀刻工序、清洗工序和分层工序后,实施下述(5)的工序,制作了包含二维粒子(单层MXene粒子)的粘土。

[0190] (1) 前体(MAX)的准备:与实施例1~8相同

[0191] (2) 前体的蚀刻:与实施例1~8相同

[0192] (3) 清洗:与实施例1相同

[0193] (4) 插层:与实施例1~8相同

[0194] (5) 分层

[0195] 将进行插层而得到的浆料投入到50mL离心管中,使用离心分离机在3,500G的条件下进行5分钟离心分离后,回收上清液,得到了包含二维粒子(单层MXene粒子)的粘土。此外,追加纯水35mL之后,用振荡器搅拌15分钟后,以3,500G离心分离5分钟,进行将上清液作为含单层MXene粒子的液体回收的操作,得到了含单层MXene粒子的上清液。此外,对于该上清液,使用离心分离机在4,300G、2小时的条件下进行离心分离后,废弃上清液,得到了包含二维粒子(单层MXene粒子)的粘土。

[0196] [实施例11]

[0197] 与实施例1同样地进行前体(MAX)的准备、蚀刻工序、清洗工序和分层工序后,实施下述(5)的工序,制作了包含二维粒子(单层MXene粒子)的粘土。

[0198] (1) 前体(MAX)的准备:与实施例1~8相同

[0199] (2) 前体的蚀刻:与实施例1~8相同

[0200] (3) 清洗:与实施例1相同

[0201] (4) 插层:与实施例1~8相同

[0202] (5) 分层

[0203] 将进行插层而得到的浆料投入到50mL离心管中,使用离心分离机在3,500G的条件下进行5分钟离心分离后,回收上清液,得到了包含二维粒子(单层MXene粒子)的粘土。此外,追加纯水35mL之后,用振荡器搅拌15分钟后,以3,500G离心分离5分钟,将上清液作为含单层MXene粒子的液体回收,将该操作重复2次,得到了含单层MXene粒子的上清液。此外,对于该上清液,使用离心分离机在4,300G、2小时的条件下进行离心分离后,废弃上清液,得到了包含二维粒子(单层MXene粒子)的粘土。

[0204] [实施例1 2]

[0205] 与实施例1同样地进行前体(MAX)的准备、蚀刻工序、清洗工序和分层工序后,实施下述(5)的工序,制作了包含二维粒子(单层MXene粒子)的粘土。

[0206] (1) 前体(MAX)的准备:与实施例1~8相同

[0207] (2) 前体的蚀刻:与实施例1~8相同

[0208] (3) 清洗:与实施例1相同

[0209] (4) 插层:与实施例1~8相同

[0210] (5) 分层

[0211] 将进行插层而得到的浆料投入到50mL离心管中,使用离心分离机在3,500G的条件下进行5分钟离心分离后,回收上清液,得到了包含二维粒子(单层MXene粒子)的粘土。此外,追加纯水35mL之后,用振荡器搅拌15分钟后,以3,500G离心分离5分钟,将上清液作为含单层MXene粒子的液体回收,将该操作重复3次,得到了含单层MXene粒子的上清液。此外,对于该上清液,使用离心分离机在4,300G、2小时的条件下进行离心分离后,废弃上清液,得到了包含二维粒子(单层MXene粒子)的粘土。

[0212] [实施例13]

[0213] 与实施例1同样地进行前体(MAX)的准备、蚀刻工序、清洗工序和分层工序后,实施下述(5)的工序,制作了包含二维粒子(单层MXene粒子)的粘土。

[0214] (1) 前体(MAX)的准备:与实施例1~8相同

[0215] (2) 前体的蚀刻:与实施例1~8相同

[0216] (3) 清洗:与实施例1相同

[0217] (4) 插层:与实施例1~8相同

[0218] (5) 分层

[0219] 将进行插层而得到的浆料投入到50mL离心管中,使用离心分离机在3,500G的条件下进行5分钟离心分离后,回收上清液,得到了包含二维粒子(单层MXene粒子)的粘土。此外,追加纯水35mL之后,用振荡器搅拌15分钟后,以3,500G离心分离5分钟,将上清液作为含单层MXene粒子的液体回收,将该操作重复4次,得到了含单层MXene粒子的上清液。此外,对于该上清液,使用离心分离机在4,300G、2小时的条件下进行离心分离后,废弃上清液,得到了包含二维粒子(单层MXene粒子)的粘土。

[0220] [比较例3]

[0221] 与实施例1同样地进行前体(MAX)的准备后,实施下述(2)的工序,清洗工序与实施例同样地进行,进一步实施下述(4)和(5)的工序,制作了包含二维粒子(单层MXene粒子)的粘土。

[0222] (1) 前体(MAX)的准备:与实施例1相同

[0223] (2) 前体的蚀刻

[0224] 使用上述(1)的工序中制备的 Ti_3AlC_2 粒子(粉末),在下述蚀刻条件下进行蚀刻,得到了包含来自 Ti_3AlC_2 粉末的固体成分的固液混合物(浆料)。

[0225] (蚀刻条件)

[0226] • 前体: Ti_3AlC_2 (通过网眼 $45\mu m$ 的筛子)

[0227] • 蚀刻液组成:49%HF 6mL

[0228] H_2O 18mL

[0229] HCl(12M) 36mL

[0230] • 前体投入量:3.0g

[0231] • 蚀刻容器:100mL瓶容器

[0232] • 蚀刻温度:35°C

[0233] • 蚀刻时间:24h

[0234] • 搅拌器转速:400rpm

[0235] (3) 清洗:与实施例1相同

[0236] (4) 插层

[0237] 对于通过上述方法制备的 $Ti_3C_2T_s$ -水分介质粘土,添加0.75g的LiCl和纯水37.2g,在20°C以上且25°C以下搅拌24小时,进行以锂离子为插层剂的插层。插层的详细条件如下所述。

[0238] (插层的条件)

[0239] • $Ti_3C_2T_s$ -水分介质粘土(清洗后MXene):固体成分0.5g

[0240] • 含金属的化合物:0.75g的LiCl

[0241] • 插层容器:100mL瓶容器

[0242] • 温度:20°C以上且25°C以下(室温)

[0243] • 时间:24小时

[0244] • 搅拌器转速:700rpm

[0245] (5) 分层

[0246] 将进行插层而得到的浆料投入到50mL离心管中,使用离心分离机在3,500G的条件下进行5分钟离心分离后,回收上清液,得到了包含二维粒子(单层MXene粒子)的粘土。此外,追加纯水35mL之后,用振荡器搅拌15分钟后,以3,500G离心分离5分钟,将上清液作为含单层MXene粒子的液体回收,将该操作重复4次,得到了含单层MXene粒子的上清液。此外,对于该上清液,使用离心分离机在4,300G、2小时的条件下进行离心分离后,废弃上清液,得到了包含二维粒子(单层MXene粒子)的粘土。

[0247] [比较例4]

[0248] 与实施例1同样地进行前体(MAX)的准备后,实施下述(2)的工序,并实施清洗工序后,实施下述(5)的工序,制作包含二维粒子(单层MXene粒子)的粘土。

[0249] (1) 前体(MAX)的准备:与实施例1相同

[0250] (2) 前体的蚀刻和插层

[0251] 使用上述(1)的工序中制备的 Ti_3AlC_2 粒子(粉末),在下述蚀刻条件下进行蚀刻,得到了包含来自 Ti_3AlC_2 粉末的固体成分的固液混合物(浆料)。

[0252] (蚀刻和插层条件)

[0253] • 前体: Ti_3AlC_2 (通过网眼45 μ m的筛子)

[0254] • 蚀刻液组成:LiF 3g

[0255] HCl(9M) 30mL

[0256] • 前体投入量:3.0g

[0257] • 蚀刻容器:100mL瓶容器

[0258] • 蚀刻温度:35°C

[0259] • 蚀刻时间:24h

[0260] • 搅拌器转速:400rpm

[0261] (3) 清洗:与实施例1相同

[0262] (5) 分层

[0263] 将进行插层而得到的浆料投入到50mL离心管中,使用离心分离机在3,500G的条件下进行5分钟离心分离后,回收上清液,得到了包含二维粒子(单层MXene粒子)的粘土。此

外,追加纯水35mL之后,用振荡器搅拌15分钟后,以3,500G离心分离5分钟,将上清液作为含单层MXene粒子的液体回收,将该操作重复4次,得到了含单层MXene粒子的上清液。此外,对于该上清液,使用离心分离机在4,300G、2小时的条件下进行离心分离后,废弃上清液,得到了包含二维粒子(单层MXene粒子)的粘土。

[0264] [比较例5,6]

[0265] 与实施例1同样地进行前体(MAX)的准备、蚀刻工序、清洗工序和分层工序后,实施下述(5)的工序,制作了包含二维粒子(单层MXene粒子)的粘土。

[0266] (1) 前体(MAX)的准备:与实施例1~8相同

[0267] (2) 前体的蚀刻:与实施例1~8相同

[0268] (3) 清洗:与实施例1相同

[0269] (4) 插层:与实施例1~8相同

[0270] (5) 分层

[0271] 将进行插层而得到的浆料投入到50mL离心管中,使用离心分离机在3,500G的条件下进行5分钟离心分离后,回收上清液,得到了包含二维粒子(单层MXene粒子)的粘土。此外,追加纯水35mL之后,用振荡器搅拌15分钟后,以3,500G离心分离5分钟,将上清液作为含单层MXene粒子的液体回收,将该操作重复4次,得到了含单层MXene粒子的上清液。此外,对于该上清液,使用离心分离机在4,300G、2小时的条件下进行离心分离后,废弃上清液,得到了包含二维粒子(单层MXene粒子)的粘土。

[0272] (磷原子含有率的测定方法)

[0273] 对实施例1~13、比较例1~6中得到的包含二维粒子(单层MXene粒子)的粘土进行抽滤。过滤后在80℃下进行24小时的真空干燥,制作了包含二维粒子的导电性膜。抽滤的过滤器使用膜滤器(Merck株式会社制,Durapore,孔径0.45 μ m)。上述上清液中包含以二维粒子的固体成分计为0.05g、纯水40mL。

[0274] 利用X射线光电子能谱法(XPS)对所得到的包含二维粒子的导电性膜进行测定,测定二维粒子中所含的磷原子的含有率。XPS测定使用ULVAC-PHI公司制Quantum2000。

[0275] 二维粒子中所含的磷原子的含有率在实施例1中为0.20质量%,在实施例2中为0.25质量%,在实施例3中为0.32质量%,在实施例4中为0.34质量%,在比较例1中为0.14质量%,在比较例2中为0.18质量%,在比较例5中为0.20质量%,在比较例6中为0.34质量%。

[0276] (Li原子含有率的测定方法)

[0277] 通过电感耦合等离子体发射光谱分析法(ICP-AES)测定将实施例1~13、比较例1~6中得到的二维粒子(单层MXene粒子)利用碱熔融法溶液化而得到的溶液,来检测二维粒子中所含的金属阳离子。ICP-AES测定使用Thermo Fisher Scientific公司制的iCAP7400。

[0278] 二维粒子中所含的Li原子的含有率在实施例1中为0.30质量%。

[0279] [表1]

			实施例						
			1	2	3	4	5	6	7
蚀刻条件	HF浓度	mol/L	2.8	2.8	2.8	2.8	6.9	6.9	6.9
	H ₃ PO ₄ 浓度	mol/L	5.5	7.4	11	13.2	3.7	7.4	11

[0280]

			8	9	10	11	12	13
			蚀刻条件	HF浓度	mol/L	13.9	6.9	6.9
H ₃ PO ₄ 浓度	mol/L	7.4		7.4	7.4	7.4	7.4	7.4

			比较例			
			1	2	5	6
蚀刻条件	HF浓度	mol/L	2.8	2.8	2.8	2.8
	H ₃ PO ₄ 浓度	mol/L	1.9	3.7	5.5	13.2

[0281] (⁷Li NMR测定方法:第1成分和第2成分的定量)

[0282] 在Ar气氛(露点小于-60℃)的手套箱内,将二维粒子(单层MXene粒子)和干燥后的Al₂O₃粉以质量比1:9混合,用玛瑙研钵粉碎,得到了混合粉。在上述手套箱内,将混合粉填充到外径4mm的固体NMR用氧化锆制试样管中,盖上Ke1-F制盖,作为NMR测定试样。使二维粒子(单层MXene粒子)和Al₂O₃粉合起来的试样的量为200mg。

[0283] 作为⁷Li NMR装置(分光计),使用Bruker公司制的AVANCE III 400(磁场强度9.4T、⁷Li核的共振频率155.455MHz)。作为探测器,使用Bruker公司制的PH MAS 400S1 BL4 N-P/H VTN。

[0284] 在以下的条件下实施⁷Li NMR测定,得到了1维的⁷Li NMR谱图。

[0285] 测定法:魔角旋转+单脉冲法

[0286] 魔角旋转速度:15kHz

[0287] 脉冲强度:28~56kHz(输出功率固定为100W)

[0288] 脉冲翻转角:90°

[0289] 累计延迟时间:4秒

[0290] 累计次数:1,024次

[0291] 对于所得到的⁷Li NMR谱图,用2成分的洛伦兹曲线进行回归,求出各峰的化学位移值和相对面积。基准物质设为1mol/L的LiCl水溶液中的Li。Li的回归计算、化学位移值和相对面积的计算使用Bruker公司制NMR控制台软件附带的光谱拟合功能。根据化学位移值确定分别归属于第1成分、第2成分的峰,根据归属于第1成分的峰的相对面积S₁和归属于第2成分的峰的相对面积S₂,以S₁/(S₁+S₂)的形式算出第1成分的比例(原子基准)。将结果示于表2。

[0292] [表2]

			实施例						
			4	5	9	10	11	12	13
第1成分	相对面积 S_1		0.17	0.37	0.7	0.61	0.44	0.45	0.64
	化学位移	ppm	0.23	-0.1	0.5	0.5	0	-0.1	0.3
	半峰宽	ppm	1.75	2.38	1.90	1.97	2.39	2.41	1.80
第2成分	相对面积 S_2		0.83	0.63	0.30	0.39	0.56	0.55	0.36
	化学位移	ppm	1.08	1.3	1.4	1.4	1.3	1.3	1.4
	半峰宽	ppm	0.34	0.50	0.50	0.45	0.55	0.50	0.52
第1成分/(第1成分+第2成分)			0.17	0.37	0.7	0.61	0.44	0.45	0.64

[0293]

			比较例			
			3	4	5	6
第1成分	相对面积 S_1		0.8	0.89	-	-
	化学位移	ppm	-0.1	-0.7	-	-
	半峰宽	ppm	3.26	2.97	-	-
第2成分	相对面积 S_2		0.20	0.11	1.00	1.00
	化学位移	ppm	1.2	1.3	0.77	0.99
	半峰宽	ppm	0.55	0.59	0.78	0.40
第1成分/(第1成分+第2成分)			0.8	0.89	0	0

[0294] 在实施例的二维粒子中,第1成分与第2成分的合计中的第1成分的比例为17原子%以上且70原子%以下的范围。特别是,在实施例4、5中,在分层时使用磷酸水溶液,另一方面,在实施例9~13中,在分层时不使用磷酸水溶液,仅使用纯水。在实施例4、5和实施例9~13中,蚀刻条件不同,因此MXene层的表面基的状态不同,认为在实施例9~13中,通过仅纯水的分层,得到了第1成分与第2成分的合计中的第1成分的比例为17原子%以上且70原子%以下的二维粒子。另一方面,在比较例3、4的二维粒子中,第1成分与第2成分的合计中的第1成分的比例超过70原子%,在比较例5、6的二维粒子中,未检测到第1成分。

[0295] (^7Li NMR测定方法:T2弛豫时间的测定)

[0296] 对于实施例5和比较例2~4的二维粒子,与第1成分和第2成分的定量同样地制备NMR测定试样,使用与第1成分和第2成分的定量相同的 ^7Li NMR装置。

[0297] 在以下的条件下实施 ^7Li NMR测定,得到了1维的 ^7Li NMR谱图。

[0298] 测定法:魔角旋转+CPMG法

[0299] 魔角旋转速度:12.5kHz

[0300] 脉冲强度:28~56kHz(输出功率固定为100W)

[0301] 回波时间:160 μ 秒

[0302] 回波次数:48次

[0303] 累计延迟时间:4秒

[0304] 累计次数:1,024次

[0305] 针对对所得到的时域数据实施相位校正后的实际成分,将各回波的相对面积相对于重聚焦时刻(日文:リフオカス時刻)进行绘制。对于该回波衰减曲线,利用将上述定量测定中得到的第1成分和第2成分的相对面积作为系数比而固定的指数函数之和进行回归,求出各时间常数(T2弛豫时间)。

[0306] 实施例5的二维粒子中的第1成分的T2弛豫时间为0.47ms,第2成分的T2弛豫时间

为1.7ms。比较例2的二维粒子中的第1成分的T2弛豫时间为0.36ms,第2成分的T2弛豫时间为2ms。比较例3的二维粒子中的第1成分的T2弛豫时间为0.56ms,第2成分的T2弛豫时间为1.5ms。比较例4的二维粒子中的第1成分的T2弛豫时间为0.44ms,第2成分的T2弛豫时间为1.2ms。在这些二维粒子中,第1成分的T2弛豫时间比第1成分的T2弛豫时间短,认为第1成分与物质强烈地相互作用。

[0307] (导电性复合膜制作方法1)

[0308] 向实施例5的二维粒子的分散液(二维粒子(MXene固体成分)浓度:6.4质量%)50g中加入将聚氨酯溶液(大日精化工株式会社制,不挥发成分浓度35质量%)用纯水稀释100倍而成的溶液52.750g,制成复合物。然后,使用自动振荡器(F&FM公司制SK550)将复合物搅拌15分钟。准备聚酰亚胺薄膜(DU PONT-TORAY株式会社制Kapton薄膜),通过氧等离子体处理(Samco株式会社制PC-1000)使聚酰亚胺薄膜表面亲水化后,将上述复合物喷涂于薄膜30次。需要说明的是,每1次喷涂涂布用干燥机干燥2分钟。喷涂喷嘴使用ATOMAX公司制喷嘴。

[0309] 涂布后,在80℃的常压烘箱中干燥2小时,然后在150℃的真空烘箱中干燥一晚,得到了喷涂膜。所得到的复合喷涂膜的膜厚为4.4 μm ,通过后述的电导率测定方法测定的初始电导率为17,668S/cm。另外,在常温且湿度99%下实施14天耐湿性试验后,同样地测定的电导率为8,127S/cm,相对于初始电导率的变化率为46%。

[0310] 向比较例3的二维粒子的分散液(二维粒子(MXene固体成分)浓度:3.25质量%)25.221g中加入将聚氨酯溶液(大日精化工株式会社制,不挥发成分浓度35质量%)用纯水稀释100倍而成的溶液14.779g,制成复合物。然后,使用自动振荡器(F&FM公司制SK550)将复合物搅拌15分钟。准备聚酰亚胺薄膜(DU PONT-TORAY株式会社制Kapton薄膜),通过氧等离子体处理(Samco株式会社制PC-1000)使聚酰亚胺薄膜表面亲水化后,将上述复合物喷涂于薄膜30次。需要说明的是,每1次喷涂涂布用干燥机干燥2分钟。喷涂喷嘴使用ATOMAX公司制喷嘴。

[0311] 涂布后,在80℃的常压烘箱中干燥2小时,然后在150℃的真空烘箱中干燥一晚,得到了喷涂膜。所得到的复合喷涂膜的膜厚为3.2 μm ,通过后述的电导率测定方法测定的初始电导率为10,269S/cm,成为比使用实施例5的二维粒子的情况低的结果。另外,在常温湿度99%下实施14天耐湿性试验后,同样地测定的电导率为3,081S/cm,相对于初始电导率的变化率为30%。

[0312] 由以上确认了,在实施例5的包含二维粒子的导电性复合膜中,初始电导率高,耐湿性也良好。另一方面,在比较例3的二维粒子中,第1成分与第2成分的合计中的第1成分的比例超过70原子%,无法充分满足初始电导率、耐湿性。

[0313] (导电性膜的制造方法1)

[0314] 在实施例4、6、7、比较例3、4中得到的包含二维粒子(单层MXene粒子)的粘土0.5g中加入纯水15mL后,使用布氏漏斗(日文:ヌツチエ)进行抽滤。过滤后,在80℃下进行24小时的真空干燥,制作了包含二维粒子的导电性膜。抽滤的过滤器使用膜滤器(孔径0.22 μm)。

[0315] 包含实施例4中得到的二维粒子的导电性膜的薄膜密度为3.6g/cm³,电导率为14,000S/cm。包含实施例6中得到的二维粒子的导电性膜的薄膜密度为3.7g/cm³,电导率为15,700S/cm,电导率变化率为95%。包含实施例7中得到的二维粒子的导电性膜的薄膜密度为

3.2g/cm³,电导率为13,600S/cm,电导率变化率为94%。包含比较例3中得到的二维粒子的导电性膜的薄膜密度为2g/cm³,电导率为9,000S/cm,电导率变化率为78%。包含比较例4中得到的二维粒子的导电性膜的薄膜密度为2g/cm³,电导率为6,000S/cm,电导率变化率为23。

[0316] 由以上确认到,包含实施例得到的二维粒子的导电性膜具有高电导率,耐湿性也良好。另一方面,在比较例3、4中,第1成分与第2成分的合计中的第1成分的比例超过70原子%,所得到的导电性膜的电导率、电导率变化率均无法充分满足。

[0317] (导电性膜的制造方法2)

[0318] 将包含实施例1~13中得到的二维粒子(单层MXene粒子)的粘土以成为120μm以下的厚度的方式涂敷于聚对苯二甲酸乙二醇酯薄膜(TORAY公司制,Lumirror)上。然后,进行空气干燥,得到了通过涂敷而成的导电性膜。所得到的导电性膜的膜厚为1μm。

[0319] (导电性膜的制造方法3)

[0320] 在实施例1~13中得到的包含二维粒子(单层MXene粒子)的粘土0.5g中加入纯水4mL。然后,用喷枪(Tamiya制气刷)在聚对苯二甲酸乙二醇酯薄膜(TORAY公司制,Lumirror)上喷涂涂布1~30次。需要说明的是,每1次喷涂涂布用干燥机干燥2分钟。涂布后,在80℃的常压烘箱中干燥2小时,然后,在150℃的真空烘箱中干燥一晚,得到了喷涂膜。

[0321] 导电性膜的薄膜密度、电导率、电导率变化率通过以下方法进行测定。

[0322] (薄膜密度测定方法)

[0323] 用冲头将膜冲裁成直径12mm φ,用电子天平测定重量,用高度计测定厚度。根据所得到的值计算薄膜密度。

[0324] (导电性膜的电导率测定方法)

[0325] 求出所得到的包含二维粒子的导电性膜的电导率。关于电导率,对1个样品在3个部位测定电阻率(Ω)和厚度(μm),根据这些测定值算出电导率(S/cm),采用由此得到的3个电导率的平均值。在电阻率测定中,使用简易型低电阻率计(株式会社Mitsubishi Chemical Analytech制,Loresta AX MCP-T370),通过四端子法测定导电性膜的表面电阻。厚度测定使用千分尺(株式会社Mitutoyo制,MDH-25MB)。然后,根据所得到的表面电阻和导电性膜的厚度求出体积电阻率,取该值的倒数,由此求出电导率,设为E₀。

[0326] (电导率变化率测定方法)

[0327] 在相对湿度99%、温度25℃的恒温恒湿槽内设置导电性膜。静置7天后,测定电导率,设为E。E除以E₀,作为电导率变化率。

[0328] 附图标记说明

[0329] 1a、1b 层主体(M_mX_n层)

[0330] 3a、5a、3b、5b 修饰或末端T

[0331] 7a、7b MXene层

[0332] 10、10a、10b MXene粒子(层状材料的二维粒子)

图 1(a)

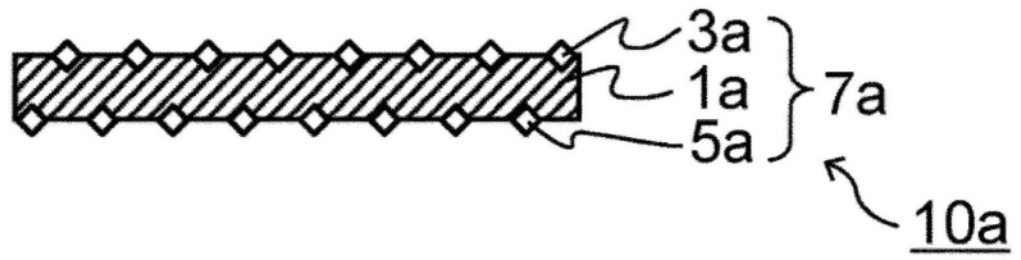


图 1(b)

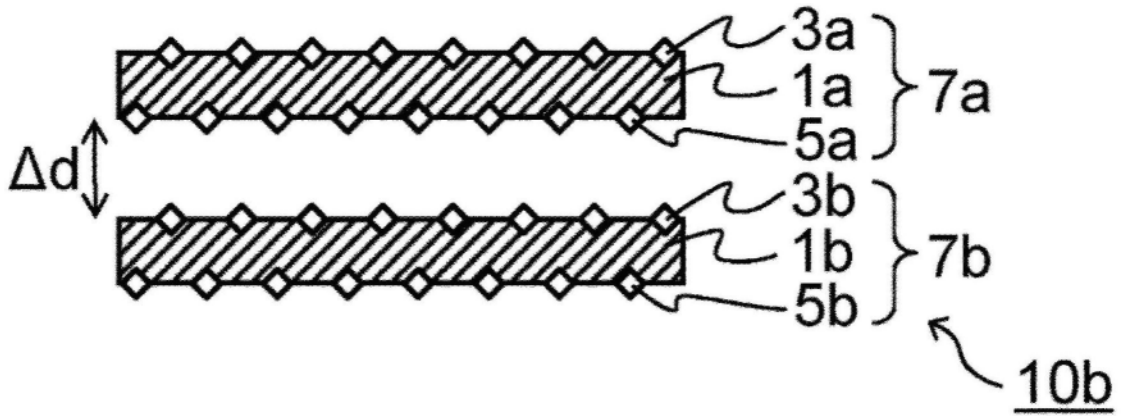


图1

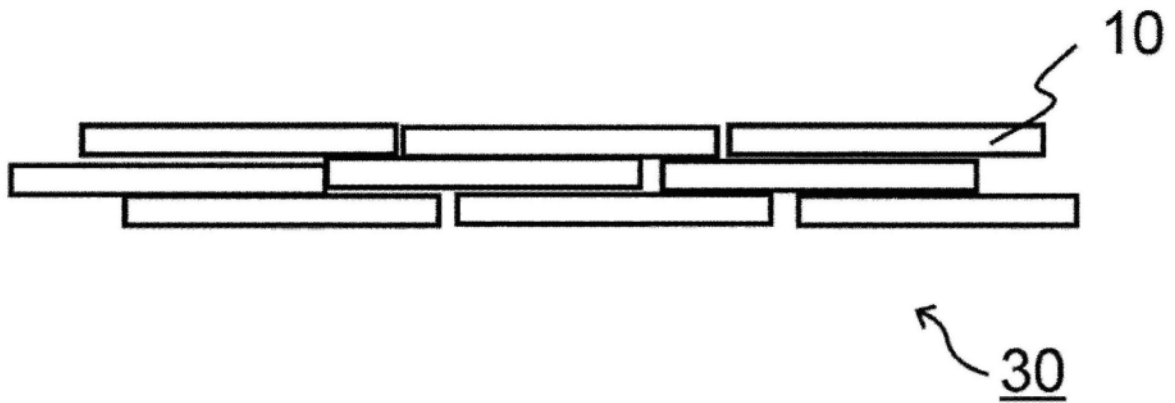


图2