(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2025年2月13日(13.02.2025)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2025/033465 A1

(51) 国際特許分類:
*C01B 32/921* (2017.01) *H01B 1/06* (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2024/028266

(22) 国際出願日： 2024年8月7日(07.08.2024)

(25) 国際出願の言語： 日本語

(26) 国際公開の言語： 日本語

(30) 優先権データ：
特願 2023-131268 2023年8月10日(10.08.2023) JP

(71) 出願人: 株式会社村田製作所 (**MURATA MANUFACTURING CO., LTD.**) [JP/JP]; 〒6178555 京都府長岡京市東神足１丁目１０番１号 Kyoto (JP).

(72) 発明者: 山本 真輝 (**YAMAMOTO, Masaki**); 〒6178555 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 Kyoto (JP).

(74) 代理人: 山尾 憲人, 外(**YAMAO, Norihito** et al.); 〒5300017 大阪府大阪市北区角田町８番１号 大阪梅田ツインタワーズ・ノース 青山特許事務所 Osaka (JP).

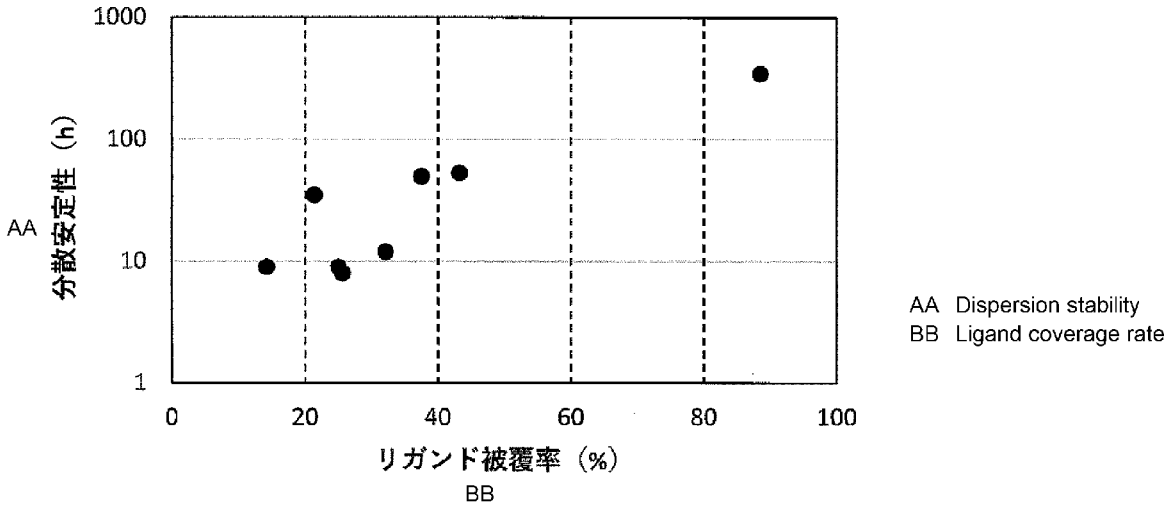
(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU,

WO 2025/033465 A1

(54) **Title:** TWO-DIMENSIONAL PARTICLE, TWO-DIMENSIONAL PARTICLE-CONTAINING DISPERSION LIQUID, TWO-DIMENSIONAL PARTICLE-CONTAINING COMPOSITE, TWO-DIMENSIONAL PARTICLE-CONTAINING FILM, AND TWO-DIMENSIONAL PARTICLE PRODUCTION METHOD

(54) 発明の名称： ２次元粒子、２次元粒子含有分散液、２次元粒子含有コンポジット、２次元粒子含有膜、および２次元粒子の製造方法

図７




(57) **Abstract:** Two-dimensional particles according to the present invention each include one or more layers. Each of the layers includes: a layer body represented by formula $M_mX_n$ (in the formula, M represents at least one group 3, 4, 5, 6, or 7 metal, X represents a carbon atom, a nitrogen atom, or a combination thereof, n represents 1-4, and

[続葉有]

LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能):ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

m is greater than n but not greater than 5); and modifications or terminals T existing on the surface of the layer body. Each of said T is at least one selected from the group consisting of a hydroxyl group, a fluorine atom, a chlorine atom, an oxygen atom, and a hydrogen atom. A structure exists in which an ionic bond or a covalent bond is formed, via an oxygen atom derived from a hydroxyl group of the layer body, between the M atom of the layer body and a heteroatom of a heteroatom-containing compound having a saturated hydrocarbon group or an unsaturated hydrocarbon group. The rate of substitution, to the structure, of hydroxyl groups existing on the surface of the layer body is 37.5% or more.

(57) 要約:１つまたは複数の層を含む２次元粒子であって、前記層が以下の式:$M_mX_n$(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とを含み、前記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種であって、層本体のＭ原子と、飽和炭化水素基または不飽和炭化水素基を有するヘテロ原子含有化合物のヘテロ原子が、層本体の水酸基に由来の酸素原子を介して共有結合またはイオン結合した構造を有し、層本体の表面に存在する水酸基の前記構造への置換率が３７．５％以上である２次元粒子。

# 明　細　書

## 発明の名称 ：

## ２次元粒子、２次元粒子含有分散液、２次元粒子含有コンポジット、２次元粒子含有膜、および２次元粒子の製造方法

## 技術分野

[0001] 本開示は、２次元粒子、２次元粒子含有分散液、２次元粒子含有コンポジット、２次元粒子含有膜、および２次元粒子の製造方法に関する。

## 背景技術

[0002] 近年、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、１つまたは複数の層の形態を有する層状材料である。またＭＸｅｎｅは、詳細には、$M_mX_nT_s$の組成で表される層状化合物であり、前駆体のＭＡＸをエッチング処理することで得られる。上記ＭＡＸのエッチングに起因して、ＭＸｅｎｅの表面には－ＯＨ、＝Ｏ、－Ｆなどの修飾または終端が生成される。これらの修飾または終端はＭＸｅｎｅに親水性の特性を付与する。よって、ＭＸｅｎｅは、優れた水分散特性を有する。またＭＸｅｎｅは、優れた導電性も示す。

[0003] しかし、水に分散されたＭＸｅｎｅは、水分子及び溶存酸素によって容易に酸化されて金属酸化物（酸化チタン）に変化し、本来の優れた特性を失ってしまうとの課題がある。またＭＸｅｎｅは、親水性表面を有するため、疎水性を有する材料（高分子、有機溶媒など）との引力が低く、疎水性を有する材料と混合して均質な複合材料を形成することが困難であるとの課題がある。更に、スプレーコーティングなどの液状工程でＭＸｅｎｅ膜を形成する場合、水を除去するために高エネルギーを消費する必要がある等の課題もある。

[0004] 上記課題に対し、特許文献１では、飽和または不飽和炭化水素を含む官能基で表面改質された２次元マキシン（ＭＸｅｎｅ）粒子；及び前記表面改質された２次元マキシン粒子の表面に形成された有機保護膜を含有し、前記官

能基がホスホネート（phosphonate）、及びアミン（amine）で構成された群から選択され、飽和または不飽和炭化水素を含む官能基で表面改質された２次元マキシン粒子が、保護膜を形成する有機溶媒に分散されていることが特徴である、不動態化（passivation）された２次元マキシン粒子が開示されている。特許文献１には、上記２次元マキシン粒子が、有機溶媒に分散が容易であって、これを含有する高分子複合体の製造が容易なだけでなく、さまざまな性能のフィルム、コーティング製品の応用に有利な特性を有する、との効果を奏すると示されている。

[0005] また非特許文献１には、例えば伸縮性電極の実現を目的として、有機媒体に可溶な非極性高分子マトリックスとの混合のため、有機溶媒中で安定した$Ti_3C_2T_x$ ＭＸｅｎｅ粒子含有分散液を調製することが示されている。詳細には、アルキルホスホン酸（Ｒ－Ｐ（＝Ｏ）（ＯＨ）$_2$を表面に吸着した$Ti_3C_2T_x$フレークが示されている。この$Ti_3C_2T_x$フレークは、ＨＣｌにＬｉＦを溶解したエッチング液を用い、$Ti_3AlC_2$をエッチングして作製しており、$Ti_3C_2$の表面には、－Ｆ、－Ｃｌ、－Ｏ、－ＯＨが存在している。

## 先行技術文献

## 特許文献

[0006] 特許文献1：特開２０２０－９３９７１号公報

## 非特許文献

[0007] 非特許文献1：Nonpolar Organic Dispersion of 2D Ti3C2Tx MXene Flakes via Simultaneous Interfacial Chemical Grafting and Phase Transfer Method. ACS Nano 2019, 13, 12, 13818-13828

## 発明の概要

## 発明が解決しようとする課題

[0008] 特許文献１と非特許文献１のＭＸｅｎｅ粒子は、水と混ざらない有機系分散媒（ｓｏｌｕｂｉｌｉｔｙ ｉｎ ｗａｔｅｒ＜１０％ｗ／ｗ）にしか分

散できず、分散可能な有機系分散媒に制限があった。また、特許文献１と非特許文献１のＭＸｅｎｅ粒子は、有機系分散媒への分散安定性が低いという課題があった。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、種々の有機系分散媒に分散可能であって、分散液における分散安定性の高い２次元粒子と、該２次元粒子を含む、２次元粒子含有分散液、２次元粒子含有コンポジット、および２次元粒子含有膜と、前記２次元粒子の製造方法とを提供することにある。

## 課題を解決するための手段

[0009] 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２次元粒子であって、

前記層が、以下の式：

$M_mX_n$

（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とを含み、

前記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種であって、

層本体のＭ原子と、飽和炭化水素基または不飽和炭化水素基を有するヘテロ原子含有化合物のヘテロ原子とが、層本体の水酸基に由来の酸素原子を介して共有結合またはイオン結合した構造を有し、

層本体の表面に存在する水酸基の前記構造への置換率が３７．５％以上である、２次元粒子が提供される。

## 発明の効果

[0010] 本開示によれば、種々の有機系分散媒に分散可能であって、分散液における分散安定性の高い２次元粒子と、該２次元粒子を含む、２次元粒子含有分

散液、２次元粒子含有コンポジット、および２次元粒子含有膜と、前記２次元粒子の製造方法とを提供できる。

## 図面の簡単な説明

[0011] [図1]本実施形態の２次元粒子を構成するＭＸｅｎｅ（または本実施形態の２次元粒子の製造に用いる前駆体粒子）を説明する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。

[図2]実施例１－１におけるリガンド置換ＭＸｅｎｅ粒子の示差熱分析による重量変化を示した図である。

[図3]リガンド被覆率の算出の前提条件を説明する図である。

[図4]実施例１－１の紫外可視分光光度測定結果（紫外可視吸収スペクトル）を示した図である。

[図5]実施例１－１における、静置時間別の紫外可視分光光度測定結果（紫外可視吸収スペクトル）を示した図である。

[図6]実施例１－１における、静置時間と初期吸光度に対する吸光度の比率（図６では「吸光度（規格化後）」と表示）の関係を示した図である。

[図7]実施例１におけるリガンド被覆率と分散安定性の関係を示した図である。

[図8]実施例２におけるリガンド被覆率とリガンド置換ＭＸｅｎｅ膜の導電率の関係を示した図である。

## 発明を実施するための形態

[0012] ＭＸｅｎｅを含み、種々の有機系分散媒に分散可能な２次元粒子が求められている。しかし前述の通り、特許文献１と非特許文献１のＭＸｅｎｅ粒子は、分散可能な有機系分散媒に制限があり、かつ有機系分散媒への分散安定性が低いとの課題がある。この課題に対し、本発明者が検討したところ、特許文献１と非特許文献１のＭＸｅｎｅ粒子の製造方法に上記課題の原因があることをまず見出した。特許文献１と非特許文献１の製造方法では、置換反応前の段階で、ＭＸｅｎｅ粒子を分散させた水分散液に塩酸を添加しｐＨを

低下（２．５程度）させる必要がある。これは、ＭＸｅｎｅ上の水酸基をプロトン化させて、相分離型界面反応の反応速度を速めることを目的としている。しかしながら、ｐＨ２．５程度の強酸条件ではＭＸｅｎｅが凝集し、ＭＸｅｎｅ凝集体が形成されてしまう。その理由として、ＭＸｅｎｅのゼータ電位が負から０付近となり、フレーク同士の静電反発がなくなることが考えられる。置換反応前にＭＸｅｎｅ凝集体が形成されると、置換反応では、ＭＸｅｎｅ凝集体の周りのみで、ＭＸｅｎｅ層本体の表面に存在する水酸基の、飽和炭化水素基または不飽和炭化水素基を有するヘテロ原子含有化合物（以下「リガンド」ということがある）への置換（以下「リガンド置換」ということがある）が生じ、層本体の表面に存在する水酸基の前記ヘテロ原子含有化合物への置換率（以下「リガンド被覆率」ということがある）が低下すると考えられる。低いリガンド被覆率は、ＭＸｅｎｅの表面改質による疎水化が不十分であることを意味しており、その結果、有機系分散媒への分散安定性が低いと考えられる。

[0013] そこで本発明者は、鋭意検討した結果、上記課題を解決するにあたり、ＭＸｅｎｅ粒子の製造工程において、ＭＸｅｎｅ粒子の凝集体を生じさせずに、各ＭＸｅｎｅ粒子（例えば単層または少層のＭＸｅｎｅフレーク）に対してリガンド置換を行い、リガンド被覆率を向上させること、そのためには、置換反応前の段階でＭＸｅｎｅ粒子を分散させた水分散液を酸性状態とすることなく、リガンド置換を行うことが必要であることを見出した。

[0014] 以下、本開示に係る、２次元粒子、２次元粒子含有分散液、２次元粒子含有コンポジット、２次元粒子含有膜、および２次元粒子の製造方法のそれぞれについて説明する。

[0015] （実施形態１：２次元粒子）

以下、本発明の１つの実施形態における２次元粒子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ない。

[0016] 本実施形態における２次元粒子は、

１つまたは複数の層を含む２次元粒子であって、

前記層が、以下の式：

$M_mX_n$

（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とを含み、

前記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種であって、

層本体のＭ原子と、飽和炭化水素基または不飽和炭化水素基を有するヘテロ原子含有化合物のヘテロ原子とが、層本体の水酸基に由来の酸素原子を介して共有結合またはイオン結合した構造を有し、

層本体の表面に存在する水酸基の前記構造への置換率が３７．５％以上である。本実施形態における２次元粒子は、前記層本体の表面に存在する複数の水酸基の前記リン酸化合物への置換率が高い、すなわち、層本体のＭ原子と、飽和炭化水素基または不飽和炭化水素基を有するヘテロ原子含有化合物のヘテロ原子とが、層本体の水酸基に由来の酸素原子を介して共有結合またはイオン結合した構造を多く有している。それにより、本実施形態における２次元粒子は、有機系分散媒における分散安定性に優れている。

[0017] 本明細書において、ある元素について「原子」という場合、その元素の酸化数は０に限られず、その元素の取りうる酸化数の範囲内において、任意の数でありうる。

[0018] まず、本実施形態の２次元粒子を構成するＭＸｅｎｅ（または本実施形態の２次元粒子の製造に用いる前駆体粒子）について説明する。

[0019] 上記１つまたは複数の層は、層状化合物として理解され得、「$M_mX_nT_s$」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でありうるが、これ

に限定されない。

[0020] 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。最も好ましくはＭがＴｉを含んでいることである。ＭはＴｉのみであってもよい。

[0021] ＭＸｅｎｅは、上記の式：$M_mX_n$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。）、

$Ti_3C_2$、$Ti_3N_2$、$Ti_3(CN)$、$Zr_3C_2$、$(Ti,V)_3C_2$、$(Ti_2Nb)C_2$、$(Ti_2Ta)C_2$、$(Ti_2Mn)C_2$、$Hf_3C_2$、$(Hf_2V)C_2$、$(Hf_2Mn)C_2$、$(V_2Ti)C_2$、$(Cr_2Ti)C_2$、$(Cr_2V)C_2$、$(Cr_2Nb)C_2$、$(Cr_2Ta)C_2$、$(Mo_2Sc)C_2$、$(Mo_2Ti)C_2$、$(Mo_2Zr)C_2$、$(Mo_2Hf)C_2$、$(Mo_2V)C_2$、$(Mo_2Nb)C_2$、$(Mo_2Ta)C_2$、$(W_2Ti)C_2$、$(W_2Zr)C_2$、$(W_2Hf)C_2$、

$Ti_4N_3$、$V_4C_3$、$Nb_4C_3$、$Ta_4C_3$、$(Ti,Nb)_4C_3$、$(Nb,Zr)_4C_3$、$(Ti_2Nb_2)C_3$、$(Ti_2Ta_2)C_3$、$(V_2Ti_2)C_3$、$(V_2Nb_2)C_3$、$(V_2Ta_2)C_3$、$(Nb_2Ta_2)C_3$、$(Cr_2Ti_2)C_3$、$(Cr_2V_2)C_3$、$(Cr_2Nb_2)C_3$、$(Cr_2Ta_2)C_3$、$(Mo_2Ti_2)C_3$、$(Mo_2Zr_2)C_3$、$(Mo_2Hf_2)C_3$、$(Mo_2V_2)C_3$、$(Mo_2Nb_2)C_3$、$(Mo_2Ta_2)C_3$、$(W_2Ti_2)C_3$、$(W_2Zr_2)C_3$、$(W_2Hf_2)C_3$、$(Mo_{2.7}V_{1.3})C_3$（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。）

[0022] 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うる。例えば、ＭＡＸ相は、$Ti_3AlC_2$であり、ＭＸｅｎｅは、$Ti_3C_2T_s$でありうる（換言すれば、層本体が$Ti_3C_2$であって、ＭがＴｉであり、ＸがＣであり、ｎが２であり、ｍが３である）。前記層本体が$Ti_3C_2$である場合、リガンド被覆率の高い２次元粒子を提供することができる。また、前記層本体が$Ti_3C_2$であって、層本体の表面が、飽和炭化水素基または不飽和炭化水素基を有するヘテロ原子含有化合物で置換、好ましくはアルキルホスホン酸で置換された２次元粒子は、有機系分散媒への分散安定性が極めて高いため好ましい。

[0023] なお本実施形態において、ＭＸｅｎｅは、前駆体相であるＭＡＸ相に由来する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％以下でありうる。しかしながら、Ａ原子の残留量は、１０質量％を超えていたとしても、２次元粒子の用途や使用条件によっては問題がない場合もありうる。

[0024] 以下では、本実施形態の２次元粒子を構成するＭＸｅｎｅ（または本実施形態の２次元粒子の製造に用いる前駆体粒子）について図１を用いて説明する。なお、下記の図１（ａ）（ｂ）には、層本体の表面の、飽和炭化水素基または不飽和炭化水素基を有するヘテロ原子含有化合物に由来の置換基は示していない。

[0025] 本実施形態の２次元粒子を構成するＭＸｅｎｅは、図１（ａ）に模式的に例示する１つの層のＭＸｅｎｅの粒子（以下、単に「ＭＸｅｎｅ粒子」という）１０ａ（単層ＭＸｅｎｅ粒子）を含む集合物である。ＭＸｅｎｅ粒子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。

[0026] 本実施形態の２次元粒子は、１つまたは複数の層を含みうる。複数の層のＭＸｅｎｅ粒子（多層ＭＸｅｎｅ粒子）として、図１（ｂ）に模式的に示す通り、２つの層のＭＸｅｎｅ粒子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粒子の、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。上記ＭＸｅｎｅ粒子１０ａは、上記多層ＭＸｅｎｅ粒子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粒子１０ｂが残存し、上記単層ＭＸｅｎｅ粒子１０ａと多層ＭＸｅｎｅ粒子１０ｂの混合物である場合がある。

[0027] 本実施形態を限定するものではないが、ＭＸｅｎｅ粒子に含まれる各層（上記のＭＸｅｎｅ層７ａ、７ｂに相当する）の厚さは、例えば０．８ｎｍ以上５ｎｍ以下、特に０．８ｎｍ以上３ｎｍ以下である（主に、各層に含まれるＭ原子層の数により異なりうる）。含まれうる多層ＭＸｅｎｅ粒子の、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Δｄ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。

[0028] 本実施形態の２次元粒子を構成するＭＸｅｎｅは、上記含みうる多層ＭＸｅｎｅ粒子が、デラミネーション処理を経て得られた、層数の少ないＭＸｅｎｅ粒子であることが好ましい。上記「層数が少ない」とは、例えばＭＸｅｎｅ層の積層数が６層以下であることをいう。また、層数の少ない多層ＭＸｅｎｅ粒子の積層方向の厚さは、１５ｎｍ以下であることが好ましく、さらに好ましくは１０ｎｍ以下である。以下、この「層数の少ない多層ＭＸｅｎｅ粒子」を「少層ＭＸｅｎｅ粒子」ということがある。また、単層ＭＸｅｎ

ｅ粒子と少層ＭＸｅｎｅ粒子を併せて「単層・少層ＭＸｅｎｅ粒子」ということがある。

[0029] 本実施形態の２次元粒子を構成するＭＸｅｎｅ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、置換反応においてリガンドとの接触面積が増え、リガンド被覆率を高めることができると考えられる。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、その結果、例えば分散安定性をより高めることができ、また、例えば本実施形態の２次元粒子を電極に用いた場合に導電性の経時劣化を十分抑制することができる。最も好ましくは、本実施形態の２次元粒子を構成するＭＸｅｎｅが単層ＭＸｅｎｅのみで形成されていることである。

[0030] 本実施形態に係る２次元粒子は、その製造工程において、層本体の表面に存在する修飾または終端Ｔのうち、少なくとも一部の水酸基が、飽和炭化水素基または不飽和炭化水素基を有するヘテロ原子含有化合物で置換され、層本体の表面に存在する水酸基の前記ヘテロ原子含有化合物への置換率（リガンド被覆率）が３７．５％以上である。

[0031] 本実施形態に係る２次元粒子の製造工程において、ＭＸｅｎｅ粒子（前駆体粒子）の層本体の表面に存在する水酸基と、リガンドである飽和炭化水素基または不飽和炭化水素基を有するヘテロ原子含有化合物との間で脱水縮合反応が生じる。前記反応は、ＭＸｅｎｅ粒子（前駆体粒子）の層本体の表面

に存在する水酸基（の特に水素）が、飽和炭化水素基または不飽和炭化水素基を有するヘテロ原子含有化合物（好ましくはアルキルホスホン酸）で置換される反応ともいうことができる。該反応を、以下では「リガンド置換」ということがある。

[0032] 本実施形態に係る２次元粒子は、上記反応により、層本体のＭ原子（好ましくはチタン原子）と、ヘテロ原子含有化合物のヘテロ原子（好ましくはリン、窒素、硫黄、およびケイ素よりなる群から選択される１種以上の原子、より好ましくはリン原子）とが、酸素原子を介して共有結合またはイオン結合した構造（Ｍ－Ｏ－ヘテロ原子の共有結合またはイオン結合、好ましくはＴｉ－Ｏ－ヘテロ原子の共有結合またはイオン結合、より好ましくはＴｉ－Ｏ－Ｐの共有結合）を有している。該構造を介して、疎水性を示すリガンドがＭＸｅｎｅに接続される。上記Ｍ－Ｏ－ヘテロ原子の共有結合またはイオン結合は、例えばＥＤＸ、ＮＭＲ等により確認することができる。

[0033] 本実施形態に係る２次元粒子は、その製造工程において、ＭＸｅｎｅ粒子（前駆体粒子）の層本体の表面に存在する複数の水酸基の、上記化合物への置換反応が進行し、上記Ｍ－Ｏ－ヘテロ原子の共有結合またはイオン結合が増加し、ＭＸｅｎｅ上に存在するリガンドの量が増える、すなわちリガンド被覆率が高くなることで、ＭＸｅｎｅ表面に疎水性官能基が多く導入され、その結果、ＭＸｅｎｅ表面の疎水性が高まり、有機系分散媒に容易に分散可能な２次元粒子を得ることができる。

[0034] 前記ヘテロ原子含有化合物として、リン酸化合物、アミン等の窒素含有化合物、シラン等のケイ素含有化合物、硫黄含有化合物等が挙げられる。好ましくはリン酸化合物である。リン酸化合物として、好ましくは、飽和炭化水素基または不飽和炭化水素基を有するホスホン酸である。前記飽和炭化水素基、不飽和炭化水素基は、炭素数が１以上、更には２以上、更には３以上であって、例えば炭素数が２５以下、更には２０以下の、脂肪族炭化水素、脂肪族環状炭化水素、芳香族炭化水素でありうる。前記炭化水素の一部の水素が－ＯＨ、$NH_2$、－ＣＯＯＨ、－ＣＨ＝ＣＨ－等の官能基で置換されていて

もよい。前記飽和炭化水素基または不飽和炭化水素基を有するホスホン酸として、アルキルホスホン酸が挙げられる。アルキルホスホン酸のアルキル鎖長に制限はなく、例えばアルキル鎖がＣ１～Ｃ１５、更にはＣ１～Ｃ１２であるアルキルホスホン酸が挙げられる。例えば、メチルホスホン酸（Ｃ１）、プロピルホスホン酸（Ｃ３）、ヘキシルホスホン酸（Ｃ６）、オクチルホスホン酸（Ｃ８）、デシルホスホン酸（Ｃ１０）、ドデシルホスホン酸（Ｃ１２）などが挙げられる。

[0035] 上記リガンド被覆率は、３７．５％以上、好ましくは５０％以上である。リガンド被覆率が高まることで、有機系分散媒に分散させたときの分散安定性が飛躍的に高まる。考えられうるメカニズムとして、ＭＸｅｎｅと結合した疎水性リガンドにより、表面が疎水性となったこと、また疎水性の度合いが大きくなったことによると考えられる。更に、これまで分散しえなかったような、水と相溶可能な（ｓｏｌｕｂｉｌｉｔｙ　ｉｎ　ｗａｔｅｒ＞１０％ｗ／ｗ）有機系分散媒にも分散可能となった。その理由の１つとして、本実施形態に係る２次元粒子が、凝集体ではなく単層または少層の形態で存在することが考えられる。

[0036] リガンド被覆率は、有機系分散媒に分散させたときの分散安定性を高める観点から、高いほど好ましい。なおリガンド被覆率の上限は、分散安定性確保の観点から、例えば好ましくは９５％、より好ましくは９０％程度でありうる。上記リガンド被覆率は、後述する実施例における実施例１－１の（リガンド被覆率の算出）で示した通り、算出すればよい。

[0037] 上記２次元粒子は、例えば後述する推奨される製造方法で製造して得ることができる。

[0038] （実施形態２：２次元粒子含有分散液）

本実施形態に係る２次元粒子含有分散液は、前記２次元粒子と、有機系分散媒とを含む。本実施形態に係る２次元粒子含有分散液は、含まれる２次元粒子のリガンド被覆率が高く、ＭＸｅｎｅ表面に疎水性官能基が多く導入されているため、分散安定性に優れている。また本実施形態に係る２次元粒子

含有分散液によれば、有機系分散媒を用いているため、水や酸素との接触を低減してＭＸｅｎｅの酸化を抑制でき、また、成膜の際の分散媒除去のためのエネルギー消費の低減を図ることができる。

[0039] ２次元粒子含有分散液に含まれる２次元粒子については、前記（実施形態１：２次元粒子）で説明した通りである。有機系分散媒は限定されない。有機系分散媒として、水と相溶可能な（ｓｏｌｕｂｉｌｉｔｙ ｉｎ ｗａｔｅｒ＞１０％ｗ／ｗ）有機系分散媒を用いてもよいし、水との相溶性を示さない有機系分散媒を用いてもよい。本実施形態によれば、特許文献１等と異なり、水と相溶可能な（ｓｏｌｕｂｉｌｉｔｙ ｉｎ ｗａｔｅｒ＞１０％ｗ／ｗ）有機系分散媒にも分散可能であるため、有機系分散媒の選択枝は従来よりも広い。有機系分散媒として、例えばエタノール、２－プロパノール、エチレングリコール、メタノール、アセトン、アセトニトリル、ＤＭＦ、ＮＭＦ、ＤＭＳＯ、およびＮＭＰからなる群から選択される１種以上を用いることができる。水との相溶性を示さない有機系分散媒として、１－ヘキサノール、クロロホルム、トルエン等が挙げられる。前記有機系分散媒は、好ましくは、エタノール、２－プロパノール、および１－ヘキサノールからなる群より選択される１以上である。これらを有機系分散媒とする２次元粒子含有分散液は、後述する実施例における、２次元粒子の分散安定性（紫外可視吸収スペクトルの吸光度を用い、初期吸光度から半減するまでの時間）の評価で５０時間以上を達成することができる。

[0040] （実施形態３：２次元粒子含有コンポジット）

本実施形態に係る２次元粒子含有コンポジットは、前記２次元粒子含有分散液と、高分子材料とを含む。高分子材料は、粒子等の固体、例えば２次元粒子含有分散液に２次元粒子とともに分散可能な粒子状物であってもよいし、分散液に溶解可能な水溶性ポリマー、すなわち分散液に溶解した状態のものであってもよい。粒子等の固体である場合、例えばポリスチレン、ポリウレタン、ナイロンのうちの１以上の粒子が挙げられる。また、水溶性ポリマーとして、例えば、水溶性ウレタン、アクリルポリマー、ポリエチレングリ

コール、カルボキシメチルセルロース（ＣＭＣ）、アルギン酸ポリマー、ポリエーテル、ポリビニルアルコール、水溶性ポリエステル、ジカルボキシル化多糖類等が挙げられる。これらのうちの１以上を用いることができる。高分子材料として、ウレタン、ナイロンおよびカルボキシメチルセルロース（ＣＭＣ）よりなる群から選択される１以上が含まれていることが好ましい。高分子材料を含む場合、２次元粒子含有コンポジットに占める該高分子材料の割合は、例えば０．０１質量％以上、５０質量％以下とすることが挙げられる。

[0041] ２次元粒子含有コンポジットに含まれる２次元粒子含有分散液と、該分散液に含まれる２次元粒子については、前述の（実施形態１：２次元粒子）と（実施形態２：２次元粒子含有分散液）に示した通りである。

[0042] 本実施形態に係る２次元粒子含有コンポジットは、好ましくは前記２次元粒子含有分散液と、高分子材料とで構成され、例えば、本実施形態に係る２次元粒子と共に、高分子材料で構成された粒子が分散した２次元粒子含有分散液でありうる。

[0043] 特許文献１と非特許文献１のＭＸｅｎｅ粒子は、水と混ざらない有機系分散媒（ｓｏｌｕｂｉｌｉｔｙ　ｉｎ　ｗａｔｅｒ＜１０％ｗ／ｗ）にしか分散できないため、ＭＸｅｎｅ粒子と樹脂とのコンポジットを作製する際、適用可能な樹脂に制限があるなどの課題があった。それに対して、本実施形態の２次元粒子含有コンポジットは、含まれる２次元粒子が種々の有機系分散媒に分散可能であるため、使用可能な樹脂の種類の範囲が広がり、本実施形態の２次元粒子と様々な樹脂とのコンポジットを製造することができる。

[0044] （実施形態４：２次元粒子含有膜）

本実施形態に係る２次元粒子含有膜は、前記（実施形態１：２次元粒子）で説明した２次元粒子のうち、層本体の表面に存在する水酸基の置換率（リガンド被覆率）が７５．４％以上である２次元粒子を含む。リガンド被覆率の高い２次元粒子を含む２次元粒子含有膜、好ましくは、上記リガンド被覆率の高い２次元粒子から実質的に構成されている（残存する分散媒等の不可

避不純物は許容される）２次元粒子含有膜は、後述する実施例に示す通り、高い導電性を示す。

[0045] ２次元粒子含有膜に含まれる２次元粒子のリガンド被覆率は、更には７５．４％超、更には７８％以上、更には８０％以上、より更には８３％以上でありうる。上記特許文献１、非特許文献１のＭＸｅｎｅ粒子は有機系分散媒への分散安定性が低いことに起因し、該ＭＸｅｎｅ粒子を用いて作製した濾過膜やスプレー膜は、膜質が低く、ＭＸｅｎｅの特徴の一つである優れた導電性を発揮できないとの課題があった。それに対して、本実施形態に係る２次元粒子含有膜は、含まれる２次元粒子のリガンド被覆率が高く、有機系分散媒への分散安定性がより更に向上し、その結果、２次元粒子含有分散液を用いて得られた、例えば濾過膜、スプレー膜などの２次元粒子含有膜の膜質がより向上する。そしてその結果として、導電率が飛躍的に高まる。例えば２次元粒子含有膜は、後述する実施例に記載の方法で測定した導電率が、好ましくは１０Ｓ／ｃｍ以上、２００００Ｓ／ｃｍ以下を達成しうる。本実施形態に係る２次元粒子含有膜は、この様に導電率が高く、例えば電極等に好適に用いられる。

[0046] 次に２次元粒子含有膜の製造方法について述べる。例えば、基材にリガンド被覆率が７５．４％以上の２次元粒子を適用して、基材表面に該２次元粒子を含む膜を形成することができる。基材に前記２次元粒子を適用する方法として、例えば、前述した２次元粒子含有分散液を用いることができる。２次元粒子含有分散液は懸濁液であってもよい。２次元粒子含有分散液を用いた２次元粒子含有膜の形成方法は特に限定されない。２次元粒子含有分散液をそのままで、または適宜調整（例えば媒体液で希釈、またはバインダーを添加）して、基材に塗布してもよい。塗布方法として、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方法、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、メタルマスク印刷等の方法、スピンコート、ディップコート、滴下等が挙げられる。上記分散液を構成する分散媒として、有機

系分散媒が挙げられる。有機系分散媒は限定されない。本実施形態によれば、有機系分散媒として、前記（実施形態２：２次元粒子含有分散液）で説明した、水と相溶可能な（ｓｏｌｕｂｉｌｉｔｙ　ｉｎ　ｗａｔｅｒ＞１０％ｗ／ｗ）有機系分散媒を用いてもよいし、水との相溶性を示さない有機系分散媒を用いてもよい。

[0047] スプレーすることにより２次元粒子含有膜を得る場合、まず、２次元粒子を有機系分散媒中に含むスラリーを調製することが挙げられる。このようにして調製したスラリーを用いてスプレーを実施し、２次元粒子含有膜を製造することができる。２次元粒子含有膜は、スラリーの有機系分散媒に由来する液体成分が残留していても、実質的に存在していなくてもよい。２次元粒子含有膜は、いわゆるバインダーを含まなくてもよい。

[0048] 基材は、特に限定されず、任意の適切な材料から成り得る。基材は、例えば樹脂フィルム、金属箔、プリント配線基板、実装型電子部品、金属ピン、金属配線、金属ワイヤなどであってよい。例えば電極に適した金属材料、樹脂等で形成された基板を適宜採用することができる。任意の適切な基材（２次元粒子含有膜と共に所定の部材を構成するものであっても、最終的に２次元粒子含有膜から分離されてもよい）上に塗工することにより、該基材上に２次元粒子含有膜を形成することができる。

[0049] 上記塗布の代わりに、吸引ろ過によれば、バインダーを含むことなく、２次元粒子含有膜を形成できる。また基材を用いずに２次元粒子含有膜を形成することができる。吸引ろ過の場合も、２次元粒子含有膜には、スラリーの液状媒体に由来する液体成分が残留していても、実質的に存在していなくてもよい。

[0050] 乾燥は、自然乾燥（代表的には常温常圧下にて、空気雰囲気中に配置する）や空気乾燥（空気を吹き付ける）などのマイルドな条件で行っても、温風乾燥（加熱した空気を吹き付ける）、加熱乾燥、および／または真空乾燥などの比較的アクティブな条件で行ってもよい。本実施形態において「乾燥」は、膜中に存在し得る有機系分散媒を除去することを意味する。前記乾燥は

、例えば、常圧オーブンあるいは真空オーブンを用いて４００度以下の温度で行ってもよい。

[0051] ２次元粒子含有膜の形成および乾燥は、所望の２次元粒子含有膜の厚さが得られるまで適宜繰り返してもよい。例えば、スプレーと乾燥との組み合わせを複数回繰り返して実施してもよい。

[0052] （実施形態５：２次元粒子の製造方法）

以下、本発明の１つの実施形態における２次元粒子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。

[0053] 本実施形態に係る２次元粒子の製造方法は、

（ａ）１つまたは複数の層を含む前駆体粒子であって、

前記層が、以下の式：

$M_mX_n$

（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種であって、少なくとも水酸基を含む）とを含む、前駆体粒子を準備すること、

（ｂ）前記前駆体粒子を含む水分散液と、

飽和炭化水素基または不飽和炭化水素基を有するヘテロ原子含有化合物が、前記水分散液と相溶性のある有機溶媒に溶解した、化合物含有有機溶液とを準備すること、

および

（ｃ）前記前駆体粒子を含む水分散液と、前記化合物含有有機溶液とを混合および撹拌して、

層本体のＭ原子と、飽和炭化水素基または不飽和炭化水素基を有するヘテ

ロ原子含有化合物のヘテロ原子とが、層本体の水酸基に由来の酸素原子を介して共有結合またはイオン結合した構造を得ること
を含む。該方法によれば、前駆体粒子（ＭＸｅｎｅ粒子）の凝集が抑制されて、リガンド被覆率の高い２次元粒子を得ることができる。

[0054] 以下、上記製造方法の各工程について詳述する。

・工程（ａ）

所定のＭＸｅｎｅ粒子（前駆体粒子）を準備する。ＭＸｅｎｅ粒子（前駆体粒子）の製造は限定されず、例えば次の方法で製造することができる。

[0055] ［ＭＡＸ相のエッチング］

所定の層状材料の粒子（ＭＸｅｎｅ粒子、前駆体粒子）は、ＭＡＸ相からＡ原子（および場合によりＭ原子の一部）を選択的にエッチング（除去および場合により層分離）することにより合成することができる。ＭＡＸ相は、以下の式：

$M_mAX_n$

（式中、Ｍ、Ｘ、ｎおよびｍは、上記の通りであり、Ａは、少なくとも１種の第１２、１３、１４、１５、１６族元素であり、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）
で表され、かつ、$M_mX_n$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「$M_mX_n$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。

[0056] 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、$H_3PO_4$、ＨＣｌ、ＨＩお

よび$H_2SO_4$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$H_3PO_4$（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、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、$H_3PO_4$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$H_2SO_4$濃度が５．０Ｍ以上からなる群より選択される少なくとも１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。

[0057] 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。

[0058] ＭＡＸ相からＡ原子（および場合によりＭ原子の一部）が選択的にエッチング（除去および場合により層分離）されることにより、Ａ原子層（および場合によりＭ原子の一部）が除去されて、露出した$M_mX_n$層の表面にエッチング液（通常、含フッ素酸の水溶液が使用されるがこれに限定されない）中に存在する水酸基、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から選択される少なくとも１種等（ただし、少なくとも水酸基を含む）

が修飾して、かかる表面を終端する。

[0059] 上記エッチング液に、１価の金属イオンを含む金属化合物が含まれ、上記エッチングと同時に１価の金属イオンのインターカレーション処理を行ってもよい。１価の金属イオンを含む金属化合物として例えば下記のインターカレーション処理で用いるものが挙げられる。エッチング液中の１価の金属イオンを含む金属化合物の含有率は、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、エッチング液中の１価の金属イオンを含む金属化合物の含有率を、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。

[0060] （水洗浄）

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。例えば水を加えて撹拌、遠心分離等を行うことが挙げられる。撹拌方法として、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撹拌が挙げられる。撹拌速度、撹拌時間等の撹拌の程度は、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（ｉｖ）で得られた残りの沈殿物に）水を加え、（ｉｉ）撹拌し、（ｉｉｉ）撹拌物を遠心分離し、（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。

[0061] ［ＭＸｅｎｅの層分離］

前記水洗浄により得られた処理物（水洗浄物）を用い、適宜、任意の適切な後処理（例えば超音波処理、ハンドシェイクまたはオートマチックシェイカーなど）により、ＭＸｅｎｅの層分離（デラミネーション、多層ＭＸｅｎｅを単層ＭＸｅｎｅに分離すること）を促進してもよい。なお、超音波処理

は、せん断力が大きすぎてＭＸｅｎｅが破壊され得るので、アスペクト比がより大きい２次元形状のＭＸｅｎｅ粒子（好ましくは単層ＭＸｅｎｅ）を得ることが望まれる場合には、ハンドシェイクまたはオートマチックシェイカーなどにより適切なせん断力を付与することが好ましい。以下では、インターカレーション処理とデラミネーションについて説明する。

[0062] （インターカレーション処理）

例えば、前記エッチング処理により得られたエッチング処理物と、１価の金属イオンを含む金属化合物とを混合する工程を含む、１価の金属イオンのインターカレーション処理を行ってもよい。１価の金属イオンを含む金属化合物を構成する１価の金属イオンとして、リチウムイオン、ナトリウムイオン及びカリウムイオン等のアルカリ金属イオン、銅イオン、銀イオン、金イオン等が挙げられる。前記１価の金属イオンを含む金属化合物として、上記金属イオンと陽イオンが結合したイオン性化合物が挙げられる。例えば上記金属イオンの、ヨウ化物、リン酸塩、硫酸塩を含む硫化物塩、硝酸塩、酢酸塩、カルボン酸塩が挙げられる。前記１価の金属イオンとして、前述の通りリチウムイオンが好ましく、１価の金属イオンを含む金属化合物として、リチウムイオンを含む金属化合物が好ましく、リチウムイオンのイオン性化合物がより好ましく、リチウムイオンのヨウ化物、リン酸塩、硫化物塩のうちの１以上が更に好ましい。金属イオンとしてリチウムイオンを用いれば、リチウムイオンに水和している水が最も負の誘電率を有するため、単層化しやすくなると考えられる。

[0063] １価の金属イオンのインターカレーション処理用配合物に占める、１価の金属イオンを含む金属化合物の含有率は、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、１価の金属イオンを含む金属化合物の含有率を、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。

[0064] 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

Ｘｅｎｅの水分媒体クレイに対して、１価の金属イオンを含む金属化合物を混合し、撹拌を行ってもよいし、静置してもよい。例えば室温で撹拌することが挙げられる。上記撹拌の方法は、例えば、スターラー等の撹拌子を用いる方法、撹拌翼を用いる方法、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。撹拌時間は、２次元粒子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。

[0065] （デラミネーション）

インターカレーションにより得られたインターカレーション処理物を用い、デラミネーションを行うことが挙げられる。例えば、インターカレーション処理物を、遠心分離し、上澄みを廃棄後に残りの沈殿物を水で洗浄する工程を含む、デラミネーションが挙げられる。デラミネーション処理の条件は特に限定されない。デラミネーションに用いる分散媒も特に限定されず、例えば、極性有機分散媒および水系分散媒のうちの１以上を用いて行うことが挙げられる。該極性有機分散媒および水系分散媒のうちの１以上を加えて撹拌し、遠心分離して上澄み液を回収することを、１回以上、好ましくは２回以上、１０回以下繰り返し、単層・少層ＭＸｅｎｅを含む上澄み液を、デラミネーション処理物として得ることが挙げられる。または、この上澄み液を遠心分離し、遠心分離後の上澄み液を廃棄して、単層・少層ＭＸｅｎｅ含有クレイをデラミネーション処理物として得てもよい。得られたデラミネーション処理物を、前駆体粒子を含有する水分散液として用いてもよい。

[0066] デラミネーション処理物である、上記単層・少層ＭＸｅｎｅを含む上澄み液または単層・少層ＭＸｅｎｅ含有クレイに含まれる、分散媒を除去する等して、前駆体粒子の乾燥物を得てもよい。

[0067] ・工程（ｂ）

前記前駆体粒子を含む水分散液と；

飽和炭化水素基または不飽和炭化水素基を有するヘテロ原子含有化合物が、前記水分散液と相溶性のある有機溶媒に溶解した、化合物含有有機溶液と；を準備する。

[0068] 前記前駆体粒子を含有する水分散液は、上記デラミネーションにより得られた単層・少層ＭＸｅｎｅ含有クレイをそのまま用いてもよいし、または、該水分散液の水分量を調整したものであってもよい。または、上記方法により得られた前駆体粒子（乾燥物）を水に分散させたものであってもよい。前記前駆体粒子を含有する水分散液に含まれる前駆体粒子の割合は、例えば０．０１質量％～１質量％（固形分）の範囲でありうる。

[0069] 前記前駆体粒子を含有する水分散液は、特許文献１等と異なり、化合物含有有機溶液と混合する際、酸性でなく、中性である。前記前駆体粒子を含む水分散液は、好ましくはｐＨが６～８の範囲にある。すなわち、化合物含有有機溶液と混合する前に、前駆体粒子（ＭＸｅｎｅ粒子）を含む水分散液に塩酸等の酸が添加されない点で、特許文献１および非特許文献１と異なる。

[0070] 飽和炭化水素基または不飽和炭化水素基を有するヘテロ原子含有化合物が、前記水分散液と相溶性のある有機溶媒に溶解した、化合物含有有機溶液を準備する。飽和炭化水素基または不飽和炭化水素基を有するヘテロ原子含有化合物として、前述した化合物を用いることができる。化合物含有有機溶液の調製に用いる有機溶媒は前記水分散液と相溶性があればよく（ｓｏｌｕｂｉｌｉｔｙ　ｉｎ　ｗａｔｅｒ＞１０％ｗ／ｗ）、特に限定されない。水と相溶可能な（ｓｏｌｕｂｉｌｉｔｙ　ｉｎ　ｗａｔｅｒ＞１０％ｗ／ｗ）有機溶媒として、例えば、エタノール、２－プロパノール、エチレングリコール、メタノール、アセトン、アセトニトリル、ＤＭＦ、ＮＭＦ、ＤＭＳＯ、およびＮＭＰからなる群より選択される１種以上を用いることができる。

[0071] 化合物含有有機溶液に含まれる飽和炭化水素基または不飽和炭化水素基を有するヘテロ原子含有化合物の割合は、例えば０．０１ｍｏｌ／Ｌ～１ｍｏｌ／Ｌの範囲でありうる。

[0072] ・工程（ｃ）

前駆体粒子を含有する水分散液と、前記化合物含有有機溶液とを混合および撹拌して、層本体のＭ原子と、飽和炭化水素基または不飽和炭化水素基を有するヘテロ原子含有化合物のヘテロ原子とが、層本体の水酸基に由来の酸

素原子を介して共有結合またはイオン結合した構造を得る。

[0073] 前駆体粒子を含有する水分散液と前記化合物含有有機溶液を、混合し撹拌する方法は特に限定されない。前記撹拌は、例えば６時間以上、２４時間以下の範囲で行うことができる。本実施形態によれば、前駆体粒子を含有する水分散液と、該水分散液と相溶性のある有機溶媒に溶解させた化合物とを混合し、撹拌するため、特許文献１等の様な相分離型界面反応ではなく、前駆体粒子（ＭＸｅｎｅ粒子）とリガンドが同一系中に含まれる反応様式である。よって、ＭＸｅｎｅ上の水酸基とリガンドの接触頻度が、上記相分離型界面反応よりも高まり、特許文献１等の様に塩酸を添加せずとも置換反応を促進させることができる。その結果、前駆体粒子（ＭＸｅｎｅ粒子）の表面におけるリガンドへの置換率（リガンド被覆率）を向上できる。

[0074] 前駆体粒子に対するヘテロ原子含有化合物の配合の割合は多い方が好ましく、前駆体粒子：ヘテロ原子含有化合物＝１：（３以上）であることが挙げられる。例えば前駆体粒子が$Ti_3C_2(OH)_2$であって、ヘテロ原子含有化合物がドデシルホスホン酸である場合、配合の割合は、前駆体粒子：ヘテロ原子含有化合物（モル比）＝１：（３～２０）であることが挙げられ、更には前駆体粒子：ヘテロ原子含有化合物（モル比）＝１：（６～１０）でありうる。

[0075] 本実施形態に係る２次元粒子の製造方法は、上記工程（ａ）～（ｃ）が少なくともこの順に含まれていればよく、その他の工程は限定されない。例えば上記工程（ｃ）の後に、反応で得られたリガンド置換ＭＸｅｎｅ粒子を洗浄する工程等が含まれていてもよい。

## 実施例

[0076] 以下、実施例を挙げて本開示をより具体的に説明する。本開示は以下の実施例によって制限を受けるものではなく、前述および後述する趣旨に合致し得る範囲で、適宜変更を加えて実施することも可能であり、それらはいずれも本開示の技術的範囲に包含される。

[0077] 〔実施例１－１〕

本実施例では、リガンド（ヘテロ原子含有化合物、表面修飾剤）としてドデシルホスホン酸（アルキル鎖長が１２（Ｃ１２）のホスホン酸）を用い、２次元粒子（リガンド置換ＭＸｅｎｅ粒子）として、アルキルホスホン酸置換ＭＸｅｎｅ粒子を作製した。しかし、アルキルホスホン酸の種類は限定されず、種々のアルキルホスホン酸を用いることができる。なお、アルキルホスホン酸等の原料を変更した場合、それぞれの分子量を考慮して、添加する重量などが変わりうる。

[0078] （ＭＸｅｎｅ粒子（前駆体粒子）の調製）

まず、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インターカレーション、〔５〕デラミネーションを順に実施して、リガンド置換等の処理に供する、前駆体粒子（単層・少層ＭＸｅｎｅ含有試料、ＭＸｅｎｅ粒子）を得た。

[0079] 〔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以下まで粉砕した。これにより、前駆体（粉末状ＭＡＸ）として$Ti_3AlC_2$粒子を得た。

[0080] 〔２〕前駆体（ＭＡＸ）のエッチング

上記方法で調製した$Ti_3AlC_2$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、$Ti_3AlC_2$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：$Ti_3AlC_2$（目開き４５μｍふるい通し）

・エッチング液組成：４９％ＨＦ　６ｍＬ

$H_2O$　１８ｍＬ

ＨＣｌ（１２Ｍ）　３６ｍＬ

・前駆体投入量：３．０ｇ

・エッチング容器：１００ｍＬアイボーイ

・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

[0081] 〔３〕エッチング後の洗浄

上記スラリーを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４０ｍＬを追加し、（ｉｉ）再度３５００Ｇ、５分間の条件で遠心分離を行し、（ｉｉｉ）上澄み液を分離除去した。この（ｉ）から（ｉｉｉ）の操作を１１回繰り返した。そして最終遠心分離後に、上澄み液を廃棄し、$Ti_3AlC_2T_x$－水分媒体クレイを得た。

[0082] 〔４〕Ｌｉインターカレーション

上記方法で調製した$Ti_3AlC_2T_x$－水分媒体クレイに対し、下記条件の通り、Ｌｉ含有化合物としてＬｉＣｌを用い、２０℃以上２５℃以下で１２時間撹拌して、Ｌｉインターカレーションを行った。

（Ｌｉインターカレーションの条件）

・$Ti_3AlC_2T_x$－水分媒体クレイ（洗浄後ＭＸｅｎｅ）：固形分０．７５ｇ

・ＬｉＣｌ：０．７５ｇ

・インターカレーション容器：１００ｍＬアイボーイ

・温度：２０℃以上２５℃以下（室温）

・時間：１２時間

・スターラー回転数：８００ｒｐｍ

[0083] 〔５〕デラミネーション

Ｌｉインターカレーションを行って得られたスラリーを、５０ｍＬ遠沈管に投入し、遠心分離機を用いて３５００Ｇの条件で遠心分離を行った後、上

澄み液を廃棄した。次いで、（ｉ）残りの沈殿物に純水４０ｍＬを追加してからシェーカーで１５分間撹拌後に、（ｉｉ）３５００Ｇで遠心分離し、（ｉｉｉ）上澄み液を単層・少層ＭＸｅｎｅ含有液として回収した。この（ｉ）～（ｉｉｉ）の操作を、合計４回繰り返して、単層・少層ＭＸｅｎｅ含有上澄み液を得た。さらに、この上澄み液を、遠心分離機を用いて４３００Ｇ、２時間の条件で遠心分離を行った後、上澄み液を廃棄し、残りの沈殿物として単層・少層ＭＸｅｎｅ含有クレイ（以下、単にＭＸｅｎｅクレイと省略する）を、ＭＸｅｎｅ粒子（前駆体粒子）を含むクレイとして得た。

[0084] 本実施例では、上記ＭＸｅｎｅ粒子（前駆体粒子）の調製で得られたＭＸｅｎｅ粒子（前駆体粒子）を含むクレイ（ＭＸｅｎｅクレイ）を用い、以下に詳述する、（１）リガンド置換ＭＸｅｎｅ粒子の合成、（２）リガンド置換ＭＸｅｎｅ粒子の洗浄、（３）リガンド置換ＭＸｅｎｅ粒子含有分散液の調製を順に実施して、リガンド置換ＭＸｅｎｅ粒子含有分散液を得た。そして、該リガンド置換ＭＸｅｎｅ粒子含有分散液を用い、（４）ＴＧ－ＤＴＡによるリガンド被覆率評価と、（５）分散安定性の評価を行った。

[0085] （１）リガンド置換ＭＸｅｎｅ粒子の合成

ＭＸｅｎｅクレイを純水で分散させ、ＭＸｅｎｅ固形分濃度で１ｍｇ／ｍＬとなるように調製したＭＸｅｎｅ粒子含有水分散液を用意した。該ＭＸｅｎｅ粒子含有水分散液を２０ｍＬ用意し、撹拌子を入れた５０ｍＬバイアル瓶に移した。別のバイアル瓶にドデシルホスホン酸（東京化成工業製）を１６５．２ｍｇ（０．６６０ｍｍｏｌ）秤量し、５ｍＬのエタノール（富士フィルム和光純薬製）で上記ドデシルホスホン酸を完全に溶解させた。ドデシルホスホン酸の溶解に使用する有機溶媒は、水と相溶可能であればよくエタノールに限定されない。

[0086] ＭＸｅｎｅ粒子含有分散液の入ったバイアル瓶に、エタノールで溶解させたドデシルホスホン酸を５ｍＬ添加し、２０～２５℃の室温でマグネチックスターラーを用いて８００ｒｐｍの撹拌速度で２４時間撹拌を行って混合溶液を得た。該混合溶液は、撹拌中や撹拌を止めても相分離しておらず、均一

系での様式となっていることが分かった。上記混合溶液のｐＨを測定すると、６．１であった。本実施形態に係る方法で製造することにより、ＭＸｅｎｅ粒子とドデシルホスホン酸が同一系中に含まれる状態で置換反応を実施でき、その結果、置換反応の高効率化とＭＸｅｎｅへのリガンド被覆率の向上につながると考えられる。

[0087] （２）リガンド置換ＭＸｅｎｅ粒子の洗浄

攪拌を終了したサンプル液を５０ｍＬ遠沈管に移し、室温、５０００ｒｐｍ、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。次いで、沈殿物にエタノール２０ｍＬを追加して再分散させた。上記沈殿物にエタノールを追加して遠心分離し、上澄み液を廃棄する操作を、更に２回（合計３回）繰り返して、未反応のドデシルホスホン酸と置換反応の生じていないＭＸｅｎｅとを除去した。

[0088] （３）リガンド置換ＭＸｅｎｅ粒子含有分散液の調製

上記（２）の３回目の遠心分離で生じた上澄み液を廃棄後、有機系分散媒としてエタノールを２０ｍＬ沈殿物に添加し分散させて、リガンド置換ＭＸｅｎｅ粒子を有機系分散媒に分散させた分散液を調製した。なお、リガンド置換ＭＸｅｎｅ粒子を分散させる有機系分散媒に制限はなく、上記以外の任意の有機系分散媒を使用できる。

[0089] （４）リガンド被覆率の評価

上記（２）で遠心分離後のリガンド置換ＭＸｅｎｅ粒子含有分散液を１０ｍＬシャーレに移し、分散媒であるエタノールを自然乾燥により除去して、リガンド置換ＭＸｅｎｅ粒子を得た。リガンド置換ＭＸｅｎｅ粒子が得られれば上記手法に限定されず、吸引濾過等により分散媒を除去することができる。

[0090] 得られたリガンド置換ＭＸｅｎｅ粒子の熱分解挙動を、ＴＧ－ＤＴＡ（Ｂｒｕｋｅｒ製：２０００ＳＡ）を用い、室温～６００℃、$N_2$雰囲気、昇温速度１０℃／ｍｉｎの条件で確認した。その結果として重量減少の結果を図２に示す。図２から、リガンド由来の重量減少が５００℃付近で確認され、６

００℃での重量減少率は１９．３３％であった。

[0091] （リガンド置換量の算出）

リガンド置換量の算出について述べる。リガンド置換ＭＸｅｎｅ粒子はわずかながら水分や残留有機系分散媒（エタノール）を含んでいるため、１００℃付近までででも重量減少が確認された。しかしながら、１００℃付近までの重量減少はリガンド置換によるものとは無関係であるため、６００℃での重量減少率の絶対値から１００℃での重量減少率の絶対値を差し引いた値の絶対値を、リガンド置換による重量減少率とした。今回の例では、６００℃での重量減少率の絶対値（２０．４３％）から、１００℃での重量減少率の絶対値（１．１０％）を引き算した１９．３３％を、リガンド置換による重量減少率（「リガンド置換量」ともいう）とした。

[0092] （リガンド被覆率の算出）

次に、リガンド被覆率の算出について述べる。上記（リガンド置換量の算出）で算出したリガンド置換量はあくまでも、リガンドとしてドデシルホスホン酸を用いた場合にのみ用いることのできる数字である。ドデシルホスホン酸以外のリガンドも使用した場合を想定し、リガンドを一般化した概念でとらえたリガンド被覆率を求める。

リガンド被覆率を考える上で、まず以下の［ａ］～［ｃ］を前提とした。

［ａ］３つのＴｉ－ＯＨに対して１つのリガンドが置換し、図３の模式図の特に左側に示される通り、「$(Ti-O)_3$－リガンド」を形成する。

［ｂ］ＭＸｅｎｅ上の置換基は全てＴｉ－ＯＨであり、この全てのＴｉ－ＯＨにおける全ての－ＯＨはリガンドで置換される。

［ｃ］ＴＧ－ＤＴＡでは、図３に示す通り、リガンドのアルキル鎖部分のみが熱分解し、重量減少する。

[0093] 熱分解前後のユニットセル分子量を計算し、上記［ａ］～［ｃ］を前提とした重量減少率を概算すると３３．６２％であった。

[0094] 実際のところ、ＭＸｅｎｅ上の置換基には－ＯＨだけではなく－Ｃｌや－Ｆも存在する。よって、－ＯＨ以外の置換基の割合を次の通り考慮した。Ｍ

Ｘｅｎｅの燃焼ＩＣ（Ｉｏｎ　Ｃｈｒｏｍａｔｏｇｒａｐｈ）分析を行い、ＭＸｅｎｅのＦとＣｌの重量割合をまず測定した。そして、これらの測定値からＭＸｅｎｅ上の置換基における－ＯＨ，－Ｆ，－Ｃｌの割合を概算した。その概算の結果、ＭＸｅｎｅの置換基の割合はＯＨ：Ｃｌ：Ｆ＝６５：５：３０となった。ＭＸｅｎｅ上の置換基を－ＯＨのみと想定した重量減少率３３．６２％に対し、ＭＸｅｎｅ上の置換基に占める上記－ＯＨの比率０．６５をかけて、リガンド置換による重量減少率（理論値）である２１．８５％を算出した。この数値は、ＭＸｅｎｅ上の置換基に占める－ＯＨの全てがリガンドで置換された場合の数値である。

[0095] リガンド被覆率は、上記の通り算出したリガンド置換による重量減少率（理論値）を用い、［リガンド置換による重量減少率（測定値）／リガンド置換による重量減少率（理論値）］×１００（％）から求めた。本実施例の場合、リガンド置換による重量減少率（測定値）が１９．３３％、リガンド置換による重量減少率（理論値）が２１．８５％であり、これらの値を用いて、リガンド被覆率は、（１９．３３％／２１．８５％）×１００＝８８．５％と求められた。

[0096] （５）分散安定性の評価

上記（３）にて調製したリガンド置換ＭＸｅｎｅ粒子含有分散液を用いて、分散安定性を評価した。

[0097] ５０ｍＬのバイアル瓶に、リガンド置換ＭＸｅｎｅ粒子含有分散液３０ｍＬを添加した。この際、図４に示す通り、紫外可視分光光度計（島津製作所製：ＵＶ１８００）を用いてＭＸｅｎｅに特有の８００ｎｍでの吸光度が０．５程度（この操作はおおよそのリガンド置換ＭＸｅｎｅ粒子濃度を揃えるために実施）となるよう調整した。以下、リガンド置換ＭＸｅｎｅ粒子における吸光度として、８００ｎｍでの数値を用いる。

[0098] 上記分散液を１０分間超音波処理してリガンド置換ＭＸｅｎｅ粒子を十分分散させ、静置させた。そして、分散液の上澄み液を抜き取り、紫外可視分光光度計により吸光度を確認した。上澄み溶液を採取する際、沈殿物を巻き

上げないように静かに採取した。この分散液の上澄み液を抜き取って吸光度を測定する操作を、一定時間おきに行い、時間経過に対するリガンド置換ＭＸｅｎｅ粒子の沈降速度（＝分散安定性）を評価した。その結果を図５と図６に示す。図５は、波長２００～９００ｎｍにおける、静置時間が０時間、５時間、２４時間、１４４時間の各吸光度を測定した結果である。図６は、図５における波長８００ｎｍにおける静置時間が０時間（超音波処理直後）の吸光度（初期吸光度）を１．０とし、初期吸光度に対する、静置時間が５時間、２４時間、１４４時間の各吸光度の比率（初期吸光度に対する吸光度の比率、「吸光度（規格化後）」ともいう）を示したグラフである。本実施例では、上記測定結果から、測定した静置時間と初期吸光度に対する吸光度の比率（吸光度（規格化後））の関係式を求めるか、グラフから直接読み取ることにより求められる、初期吸光度に対する吸光度の比率が０．５となる時間で、分散安定性を評価した。該時間が長いほど、分散安定性に優れていることを示す。実施例１－１では、測定した静置時間と初期吸光度に対する吸光度の比率（吸光度（規格化後））の関係式を求め、該関係式から、初期吸光度に対する吸光度の比率が０．５となる時間を算出したところ、３４７時間であった。

[0099] 〔実施例１－２〕

実施例１－１の（１）において、ドデシルホスホン酸の秤量値を１６５．２ｍｇから、９９．１ｍｇまたは１３２．２ｍｇに変更した以外は、実施例１－１と同様の手順でリガンド置換ＭＸｅｎｅ粒子を作製した。

[0100] （リガンド被覆率の評価）

実施例１－１の（４）と同様にしてリガンド被覆率の評価を行った。その結果を、実施例１－１の結果と共に表１に示す。

[0101] 表１の結果から、合成の際のドデシルホスホン酸量とリガンド被覆率には相関があり、ドデシルホスホン酸の量が少ないとリガンド被覆率も低くなる傾向にあることが分かった。

[0102] （分散安定性の評価）

実施例１－１の（５）と同様にしてリガンド置換ＭＸｅｎｅ粒子含有分散液の分散安定性を評価した。その結果を、実施例１－１の結果と共に表１に併記する。

[0103] [表1]

| | ドデシルホスホン酸量（ｍｇ） | | |
|---|---|---|---|
| | 99.1 | 132.2 | 165.2 |
| リガンド置換量（%） | 8.2 | 9.4 | 19.3 |
| リガンド被覆率（%） | 37.5 | 43.2 | 88.5 |
| 分散安定性（時間） | 50 | 53 | 347 |

[0104] 表１に示す通り、リガンド被覆率が高くなるほど、リガンド置換ＭＸｅｎｅ粒子含有分散液の分散安定性は高くなった。そして、リガンド被覆率が３７．５％以上であるリガンド置換ＭＸｅｎｅ粒子はいずれも分散安定性が５０時間以上となることが分かった。

[0105] 〔実施例１－３〕

実施例１－１の（３）において、リガンド置換ＭＸｅｎｅ粒子含有分散液の調製に用いる有機系分散媒を、エタノールの代わりに、２－プロパノール、または１－ヘキサノールに変更した以外は、実施例１－１と同様の手順でリガンド置換ＭＸｅｎｅ粒子を作製した。

[0106] （リガンド被覆率の評価）

実施例１－１の（４）と同様にしてリガンド被覆率の評価を行った。その結果を、実施例１－１の結果と共に表２に示す。

[0107] （分散安定性の評価）

実施例１－１の（５）と同様にしてリガンド置換ＭＸｅｎｅ粒子含有分散液の分散安定性を評価した。その結果を、実施例１－１の結果と共に表２に併記する。

[0108] [表2]

| | 有機系分散媒の種類 | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | ２－プロパノール | | １－ヘキサノール | | エタノール |
| リガンド被覆率（%） | 37.5 | 88.5 | 37.5 | 88.5 | 88.5 |
| 分散安定性（時間） | 87 | 347 | 116 | 693 | 347 |

[0109] 表２の結果から、リガンド被覆率が３７．５％以上であるリガンド置換ＭＸｅｎｅ粒子はいずれも、分散安定性が５０時間以上となることを確認した。

[0110] 〔比較例１－１〕

（１）リガンド置換ＭＸｅｎｅ粒子の合成

ＭＸｅｎｅクレイを純水で分散させ、ＭＸｅｎｅ固形分濃度で１ｍｇ／ｍＬとなるように調製したＭＸｅｎｅ粒子含有分散液を用意した。該ＭＸｅｎｅ粒子含有分散液を２０ｍＬ用意し、撹拌子を入れた５０ｍＬバイアル瓶に移した。その後、上記ＭＸｅｎｅ粒子含有分散液に塩酸（富士フィルム和光純薬製）を１０μＬ添加して、上記ＭＸｅｎｅ粒子含有分散液のｐＨを７付近から２．５へと酸性にした。別のバイアル瓶にドデシルホスホン酸（東京化成工業製）を３３．０ｍｇ（０．１３ｍｍｏｌ）秤量し、２０ｍＬの１－ヘキサノール（富士フィルム和光純薬製）で上記ドデシルホスホン酸を完全に溶解させた。

[0111] ＭＸｅｎｅ粒子含有分散液の入ったバイアル瓶に、１－ヘキサノールで溶解させたドデシルホスホン酸を２０ｍＬ添加し、２０～２５℃の室温でマグネチックスターラーを用いて１５００ｒｐｍの撹拌速度で２４時間撹拌を行って混合溶液を得た。該混合溶液は、実施例１－１で得られた混合溶液と異なり、水相と１－ヘキサノールの相の２相に分離していた。またＭＸｅｎｅ粒子含有分散液に塩酸を添加することで、ＭＸｅｎｅが凝集していた。

[0112] （２）リガンド置換ＭＸｅｎｅ粒子の洗浄

攪拌を終了したサンプル液における１－ヘキサノールの相を５０ｍＬ遠沈管に移し、室温、８０００ｒｐｍ、８分間の条件で遠心分離を行った後、上澄み液を廃棄した。次いで、沈殿物にエタノール２０ｍＬを追加して再分散させた。上記沈殿物にエタノールを追加して遠心分離し、上澄み液を廃棄する操作を、更に２回（合計３回）繰り返して、未反応のドデシルホスホン酸を除去した。

[0113] （３）リガンド置換ＭＸｅｎｅ粒子含有分散液の調製と（４）リガンド被

覆率評価

実施例１－１の（３）と同様にして、リガンド置換ＭＸｅｎｅ粒子含有分散液を調製した後、リガンド置換ＭＸｅｎｅ粒子を得た。そして実施例１－１の（４）と同様にして、上記リガンド置換ＭＸｅｎｅ粒子の熱分解挙動を確認した。

[0114] （リガンド置換量の算出）

リガンド置換量の算出について述べる。リガンド置換ＭＸｅｎｅ粒子はわずかながら水分や残留有機系分散媒（１－ヘキサノール）を含んでいるため、１００℃付近と２００℃付近でも重量減少が確認された。しかしながら、上記温度での重量減少はリガンド置換によるものとは無関係であるため、６００℃での重量減少率の絶対値から２００℃での重量減少率の絶対値を差し引いた値を、リガンド置換による重量減少率とした。今回の例では、６００℃での重量減少率の絶対値（５．７４％）から、２００℃での重量減少率の絶対値（２．６２％）を引き算した３．１２％を、リガンド置換による重量減少率（リガンド置換量）とした。次いで実施例１－１の（４）と同様にして、リガンド被覆率の算出を行い、リガンド被覆率は１４．２％であることが分かった。

（５）分散安定性の評価

実施例１－１の（５）と同様にしてリガンド置換ＭＸｅｎｅ粒子含有分散液の分散安定性を評価した。その結果、初期吸光度に対する吸光度の比率が０．５となる時間は、９時間であった。

[0115] 〔比較例１－２〕

比較例１－１の（１）において、ドデシルホスホン酸の秤量値を、３３．０ｍｇから９９．１ｍｇ、１３２．２ｍｇ、または１６５．２ｍｇに変更した以外は、比較例１－１と同様の手順でリガンド置換ＭＸｅｎｅ粒子を作製した。

[0116] （リガンド被覆率の評価）

実施例１－１の（４）と同様にしてリガンド被覆率の評価を行った。その

結果を、比較例１－１の結果と共に表３に示す。

[0117] （分散安定性の評価）

実施例１－１の（５）と同様にしてリガンド置換ＭＸｅｎｅ粒子含有分散液の分散安定性を評価した。その結果を、比較例１－１の結果と共に表３に併記する。

[0118] [表3]

| | ドデシルホスホン酸量（ｍｇ） | | | |
|---|---|---|---|---|
| | 33.0 | 99.1 | 132.2 | 165.2 |
| リガンド置換量（%） | 3.1 | 5.6 | 5.5 | 7.0 |
| リガンド被覆率（%） | 14.2 | 25.6 | 25.0 | 32.1 |
| 分散安定性（時間） | 9 | 9 | 8 | 12 |

[0119] 表３に示す通り、比較例に係る方法では、リガンド置換ＭＸｅｎｅ粒子の合成に用いるドデシルホスホン酸量を３３．０ｍｇから１６５．２ｍｇに増やしても、リガンド被覆率は３２％程度であり、リガンド被覆率を高めることはできなかった。また、リガンド被覆率が３７．５％未満のリガンド置換ＭＸｅｎｅ粒子はいずれも、分散安定性が５０時間を下回ることが分かった。

[0120] 〔比較例１－３〕

比較例１－１の（１）において、ドデシルホスホン酸の秤量値を、３３．０ｍｇ（０．１３ｍｍｏｌ）（比較例１－１と同じ）または１６５．２ｍｇとし、かつ比較例１－１の（３）において、リガンド置換ＭＸｅｎｅ粒子含有分散液の調製に用いる分散媒を、エタノールの代わりに、２－プロパノール、または１－ヘキサノールに変更した以外は、比較例１－１と同様の手順でリガンド置換ＭＸｅｎｅ粒子を作製した。

[0121] （リガンド被覆率の評価）

実施例１－１の（４）と同様にしてリガンド置換ＭＸｅｎｅ粒子の熱分解挙動を確認した。その結果を表４に示す。

[0122] （分散安定性の評価）

実施例１－１の（５）と同様にしてリガンド置換ＭＸｅｎｅ粒子含有分散

液の分散安定性を評価した。その結果を表４に併記する。

[0123] [表4]

| | 有機系分散媒の種類 | | | |
|---|---|---|---|---|
| | ２－プロパノール | | １－ヘキサノール | |
| ドデシルホスホン酸量（ｍｇ） | 33.0 | 165.2 | 33.0 | 165.2 |
| リガンド被覆率（%） | 14.2 | 32.1 | 14.2 | 32.1 |
| 分散安定性（時間） | 22 | 29 | 39 | 43 |

[0124] 表４より、リガンド被覆率が３７．５％未満のリガンド置換ＭＸｅｎｅ粒子はいずれも、分散安定性が５０時間を下回ることが分かった。

[0125] 実施例１－１～１－３及び比較例１－１～１－３の対比により、リガンド置換ＭＸｅｎｅ粒子の製造プロセスを、塩酸を用いず、かつ、二層分離系ではなく混合均一系としリガンドとＭＸｅｎｅの接触頻度を高めたことにより、ＭＸｅｎｅへのリガンド被覆率が約１４％から約８９％へと飛躍的に向上した。

[0126] 図７は、実施例１－１～１－３及び比較例１－１～１－３の結果を用いて、リガンド被覆率と分散安定性の関係を示した図である。この図７から、ＭＸｅｎｅへのリガンド被覆率が約１４％から約８９％へ飛躍的に向上することで、分散安定性も９時間から３４７時間に飛躍的に向上した。特にリガンド被覆率が３７．５％以上であると、分散安定性は５０時間以上となり、高い分散安定性を示した。

[0127] 〔実施例２〕

実施例２では、リガンド置換ＭＸｅｎｅ粒子の分散液を用いて成膜し、得られたリガンド置換ＭＸｅｎｅ膜の導電率評価を行った。詳細には実施例２では、上記ＭＸｅｎｅ粒子（前駆体粒子）の調製で得られたＭＸｅｎｅ粒子（前駆体粒子）を含むクレイ（ＭＸｅｎｅクレイ）を用い、以下に詳述する、（１）リガンド置換ＭＸｅｎｅ粒子の合成、（２）リガンド置換ＭＸｅｎｅ粒子の洗浄、（３）リガンド置換ＭＸｅｎｅ粒子含有分散液の調製、（４）リガンド置換ＭＸｅｎｅ粒子含有分散液を用いた成膜、（５）リガンド置換ＭＸｅｎｅ膜の導電率評価を行った。

[0128] （１）リガンド置換ＭＸｅｎｅ粒子の合成

ＭＸｅｎｅクレイを純水で分散させ、ＭＸｅｎｅ固形分濃度で１ｍｇ／ｍＬとなるように調製したＭＸｅｎｅ粒子含有分散液を用意した。該ＭＸｅｎｅ粒子含有分散液を２０ｍＬ用意し、撹拌子を入れた５０ｍＬバイアル瓶に移した。別のバイアル瓶にメチルホスホン酸（東京化成工業製）を６３．４ｍｇ（０．６５ｍｍｏｌ）秤量し、５ｍＬのエタノール（富士フィルム和光純薬製）で上記メチルホスホン酸を完全に溶解させた。メチルホスホン酸の溶解に使用する有機溶媒は、水と相溶可能であればよくエタノールに限定されない。

[0129] ＭＸｅｎｅ粒子含有分散液の入ったバイアル瓶に、エタノールで溶解させたメチルホスホン酸を５ｍＬ添加し、２０～２５℃の室温でマグネチックスターラーを用いて８００ｒｐｍの撹拌速度で２４時間撹拌を行って混合溶液を得た。該混合溶液は、撹拌中や撹拌を止めても相分離しておらず、均一系での様式となっていることが分かった。上記混合溶液のｐＨを測定すると、６．５であった。本実施形態に係る方法で製造することにより、ＭＸｅｎｅとメチルホスホン酸が同一系中に含まれる状態で置換反応を実施でき、その結果、置換反応の高効率化とＭＸｅｎｅへのリガンド被覆率の向上につながると考えられる。

[0130] （２）リガンド置換ＭＸｅｎｅ粒子の洗浄

攪拌を終了したサンプル液を５０ｍＬ遠沈管に移し、室温、５０００ｒｐｍ、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。次いで、沈殿物にエタノール２０ｍＬを追加して再分散させた。上記沈殿物にエタノールを追加して遠心分離し、上澄み液を廃棄する操作を、更に２回（合計３回）繰り返して、未反応のメチルホスホン酸を除去した。

[0131] （３）リガンド置換ＭＸｅｎｅ粒子含有分散液の調製

上記（２）の３回目の遠心分離で生じた上澄み液を廃棄後、有機系分散媒としてエタノールを２０ｍＬ沈殿物に添加し分散させて、リガンド置換ＭＸｅｎｅ粒子が有機系分散媒に分散した分散液を調製した。なお、リガンド置

換ＭＸｅｎｅ粒子を分散させる有機系分散媒に制限はなく、上記以外の任意の有機系分散媒を使用できる。

[0132] （４）リガンド置換ＭＸｅｎｅ粒子含有分散液を用いた成膜

上記（３）で調製したリガンド置換ＭＸｅｎｅ粒子含有分散液を８０ｍＬ用意した。スプレーコーター（ムラマツ製：Ｍ１８２２Ｊ）を用い、次の通り、該リガンド置換ＭＸｅｎｅ粒子含有分散液を、ガラス基板に塗布した。まず、３ｃｍ角のガラス基板（ＳＣＨＯＴＴ製：テンパックス）を酸素プラズマで１分間洗浄し、スプレーコーターのステージにセットした。次いで、以下のスプレーコート条件で、リガンド置換ＭＸｅｎｅ粒子含有分散液をガラス基板上に塗布して、成膜した。得られたスプレー膜（リガンド置換ＭＸｅｎｅ膜）を、真空乾燥機を用いて８０℃，１６時間の条件で乾燥させて、リガンド置換ＭＸｅｎｅ膜を得た。また上記「（１）リガンド置換ＭＸｅｎｅ粒子の合成」に用いるメチルホスホン酸の量を変えて、下記表５に示す通り、リガンド被覆率の異なる複数のリガンド置換ＭＸｅｎｅ膜を得た。リガンド被覆率は、実施例１－１の（４）と同様にして求めた。

（スプレーコート条件）

・シリンジ流量：５．０ｍＬ／ｍｉｎ

・霧化圧：０．５ＭＰａ

・ノズル先端と基板の距離：１５ｃｍ

・掃引速度：１５ｃｍ／ｓ

・ステージ温度：２５℃

[0133] （５）リガンド置換ＭＸｅｎｅ膜の導電率評価

上記（４）で作製したリガンド置換ＭＸｅｎｅ膜の導電率（σ）を、次に詳述する通り、リガンド置換ＭＸｅｎｅ膜の表面抵抗測定と膜厚測定を用い、以下の式（１）にしたがって算出した。リガンド置換ＭＸｅｎｅ膜の表面抵抗は、ロレスタ（日東精工製：ＭＣＰ－Ｔ３７０）を用いて測定し、リガンド置換ＭＸｅｎｅ膜の膜厚は、触針式表面形状測定装置（アルバック製：Ｄｅｋｔａｋ８）を用いて測定した。膜厚は１サンプルに対して３か所測定

をし、その平均値を用いた。下記式（１）を用いて算出したリガンド置換ＭＸｅｎｅ膜の導電率（σ）を、リガンド被覆率とともに下記表５に示す。また図８は、表５の結果に基づいて作成した、リガンド被覆率とリガンド置換ＭＸｅｎｅ膜の導電率の関係を示す図である。

σ＝１／ρ＝１／（Ｒｓ・ｔ）　　・・・（１）

式（１）において、σ［Ｓ／ｃｍ］は膜の導電率、ρ［Ω・ｍ］は抵抗率、Ｒｓ［Ω／ｓｑｕａｒｅ］は表面抵抗、ｔ［ｍ］は膜厚を意味する。

[0134] [表5]

| | メチルホスホン酸量（ｍｇ） | | | |
|---|---|---|---|---|
| | 31.7 | 38.0 | 57.1 | 63.4 |
| リガンド被覆率（%） | 51.0 | 51.6 | 75.4 | 85.3 |
| 表面抵抗値（Ω／square） | 210000 | 216000 | 44.5 | 41.7 |
| 膜厚（μm） | 2.42 | 2.95 | 2.63 | 2.51 |
| 導電率（Ｓ／ｃｍ） | 0.020 | 0.016 | 85.3 | 95.6 |

[0135] 上記表５のいずれのサンプルも、リガンド被覆率が３７．５％以上、更には３７．５％を超えているため、リガンド置換ＭＸｅｎｅ粒子はいずれも分散安定性が５０時間以上となることを別途確認している。

[0136] 上記表５から、リガンド被覆率が７５．４％以上である場合、エタノールへの分散安定性が更に向上し、その結果、得られたスプレー膜の膜質が向上し、導電率が飛躍的に高まった。リガンド被覆率が７５．４％を超えて８５．３％の場合、エタノールへの分散安定性がより更に向上して、得られたスプレー膜の膜質がより向上し、リガンド被覆率が５１．６％で０．０１６Ｓ／ｃｍであった導電率が、約６０００倍の９５．６Ｓ／ｃｍにまで向上した。

[0137] 〔比較例２〕

比較例１－１の（１）において、ドデシルホスホン酸の代わりに、メチルホスホン酸（東京化成工業製）を６３．４ｍｇ（０．６５ｍｍｏｌ）用いた以外は、比較例１－１と同様の手順でリガンド置換ＭＸｅｎｅ粒子を作製した。それから、実施例２の（２）（３）と同様に、リガンド置換ＭＸｅｎｅ

粒子の洗浄と、リガンド置換ＭＸｅｎｅ粒子含有分散液の調製とを行った。

[0138] 次いで、実施例２の（４）と同様にして、リガンド置換ＭＸｅｎｅ粒子含有分散液を用いた成膜を行い、リガンド置換ＭＸｅｎｅ膜を得た。

[0139] 得られたリガンド置換ＭＸｅｎｅ膜について、実施例２の（５）と同様にリガンド置換ＭＸｅｎｅ膜の導電率の評価を行った。またリガンド被覆率は、実施例１－１の（４）と同様にして求めた。その結果、リガンド被覆率は３０．５％、表面抵抗率は３９２０００００Ω／ｓｑｕａｒｅ、膜厚は２．５５μｍで、これらの値から求められる導電率は０．００１０Ｓ／ｃｍであった。

[0140] 実施例２と比較例２の対比から、本実施形態に係るリガンド置換ＭＸｅｎｅ膜（２次元粒子含有膜）は、十分に高い導電率を示すことがわかる。これは、比較例２ではリガンド置換ＭＸｅｎｅ粒子含有分散液中でリガンド置換ＭＸｅｎｅ粒子が凝集しているのに対し、実施例２では、リガンド置換ＭＸｅｎｅ粒子含有分散液中でリガンド置換ＭＸｅｎｅ粒子が良好に分散し、その結果、上述の通り、得られたスプレー膜の膜質が向上したことによると考えられる。

## 産業上の利用可能性

[0141] 本開示の２次元粒子、２次元粒子含有分散液、２次元粒子含有コンポジット、２次元粒子含有膜は、任意の適切な用途に利用され得、例えば電気デバイスにおける電極として特に好ましく使用され得る。

[0142] 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２次元粒子であって、

前記層が、以下の式：

$M_mX_n$

（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とを含み、

前記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種であって、

層本体のＭ原子と、飽和炭化水素基または不飽和炭化水素基を有するヘテロ原子含有化合物のヘテロ原子とが、層本体の水酸基に由来の酸素原子を介して共有結合またはイオン結合した構造を有し、

層本体の表面に存在する水酸基の前記構造への置換率が３７．５％以上である、２次元粒子。

＜２＞前記層本体が$Ｔｉ_{3}Ｃ_{2}$である、＜１＞に記載の２次元粒子。

＜３＞前記飽和炭化水素基または不飽和炭化水素基を有する化合物は、飽和炭化水素基または不飽和炭化水素基を有するホスホン酸である、＜１＞または＜２＞に記載の２次元粒子。

＜４＞＜１＞～＜３＞のいずれか一つに記載の２次元粒子と、有機系分散媒とを含む、２次元粒子含有分散液。

＜５＞前記有機系分散媒は、エタノール、２－プロパノール、および１－ヘキサノールからなる群より選択される１以上である、＜４＞に記載の２次元粒子含有分散液。

＜６＞＜４＞または＜５＞に記載の２次元粒子含有分散液と、高分子材料とを含む、２次元粒子含有コンポジット。

＜７＞＜１＞～＜３＞のいずれか一つに記載の２次元粒子であって、前記置換率が７５．４％以上である２次元粒子を含む、２次元粒子含有膜。

＜８＞（ａ）１つまたは複数の層を含む前駆体粒子であって、

前記層が、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種であって、少なくとも水酸基を含む）とを含む、前駆体粒子を準備すること、

（ｂ）前記前駆体粒子を含む水分散液と、

飽和炭化水素基または不飽和炭化水素基を有するヘテロ原子含有化合物が、前記水分散液と相溶性のある有機溶媒に溶解した、化合物含有有機溶液とを準備すること、

および

（ｃ）前記前駆体粒子を含む水分散液と、前記化合物含有有機溶液とを混合および撹拌し、

層本体のＭ原子と、飽和炭化水素基または不飽和炭化水素基を有するヘテロ原子含有化合物のヘテロ原子とが、層本体の水酸基に由来の酸素原子を介して共有結合またはイオン結合した構造を得ること

を含む、２次元粒子の製造方法。

＜９＞前記前駆体粒子を含む水分散液は、ｐＨが６～８の範囲にある、＜８＞に記載の２次元粒子の製造方法。

[0143] 本出願は、日本国特許出願である特願２０２３－１３１２６８号を基礎出願とする優先権主張を伴う。特願２０２３－１３１２６８号は参照することにより本明細書に取り込まれる。

## 符号の説明

[0144] １ａ、１ｂ　層本体（$M_mX_n$層）

３ａ、５ａ、３ｂ、５ｂ　修飾または終端Ｔ

７ａ、７ｂ　ＭＸｅｎｅ層

１０ａ、１０ｂ　ＭＸｅｎｅ粒子

# 請求の範囲

[請求項1] １つまたは複数の層を含む２次元粒子であって、

前記層が、以下の式：

$M_mX_n$

（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とを含み、

前記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種であって、

層本体のＭ原子と、飽和炭化水素基または不飽和炭化水素基を有するヘテロ原子含有化合物のヘテロ原子とが、層本体の水酸基に由来の酸素原子を介して共有結合またはイオン結合した構造を有し、

層本体の表面に存在する水酸基の前記構造への置換率が３７．５％以上である、２次元粒子。

[請求項2] 前記層本体が$Ti_3C_2$である、請求項１に記載の２次元粒子。

[請求項3] 前記飽和炭化水素基または不飽和炭化水素基を有する化合物は、飽和炭化水素基または不飽和炭化水素基を有するホスホン酸である、請求項１または２に記載の２次元粒子。

[請求項4] 請求項１～３のいずれか１項に記載の２次元粒子と、有機系分散媒とを含む、２次元粒子含有分散液。

[請求項5] 前記有機系分散媒は、エタノール、２－プロパノール、および１－ヘキサノールからなる群より選択される１以上である、請求項４に記載の２次元粒子含有分散液。

[請求項6] 請求項４または５に記載の２次元粒子含有分散液と、高分子材料と

を含む、２次元粒子含有コンポジット。

[請求項7] 請求項１～３のいずれか１項に記載の２次元粒子であって、前記置換率が７５．４％以上である２次元粒子を含む、２次元粒子含有膜。

[請求項8] （ａ）１つまたは複数の層を含む前駆体粒子であって、

前記層が、以下の式：

$M_mX_n$

（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種であって、少なくとも水酸基を含む）とを含む、前駆体粒子を準備すること、

（ｂ）前記前駆体粒子を含む水分散液と、

飽和炭化水素基または不飽和炭化水素基を有するヘテロ原子含有化合物が、前記水分散液と相溶性のある有機溶媒に溶解した、化合物含有有機溶液とを準備すること、

および

（ｃ）前記前駆体粒子を含む水分散液と、前記化合物含有有機溶液とを混合および撹拌し、

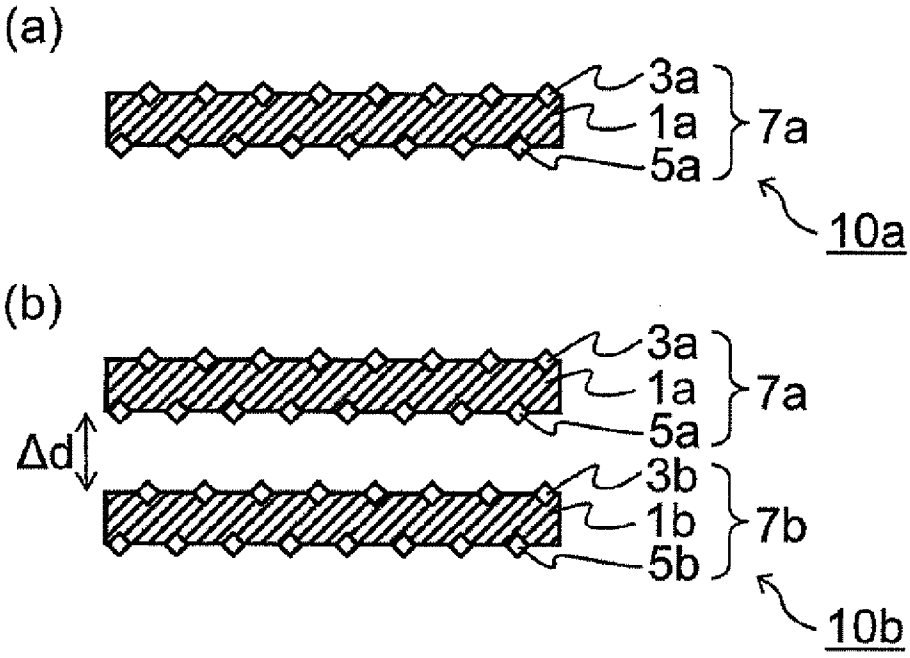
層本体のＭ原子と、飽和炭化水素基または不飽和炭化水素基を有するヘテロ原子含有化合物のヘテロ原子とが、層本体の水酸基に由来の酸素原子を介して共有結合またはイオン結合した構造を得ること

を含む、２次元粒子の製造方法。

[請求項9] 前記前駆体粒子を含む水分散液は、ｐＨが６～８の範囲にある、請求項８に記載の２次元粒子の製造方法。

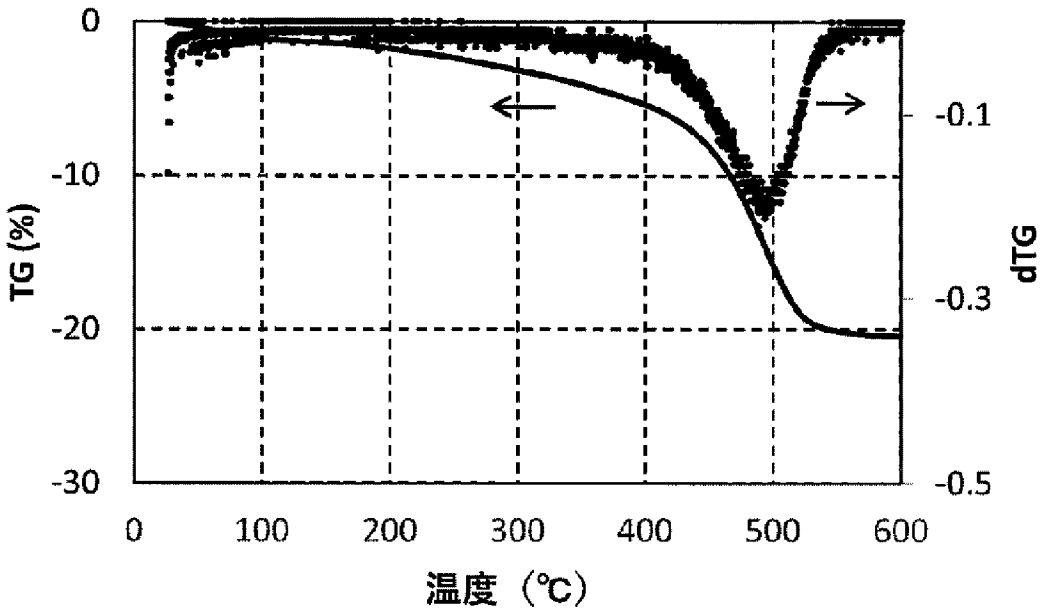
[図1]

図1



[図2]

図 2



[図3]

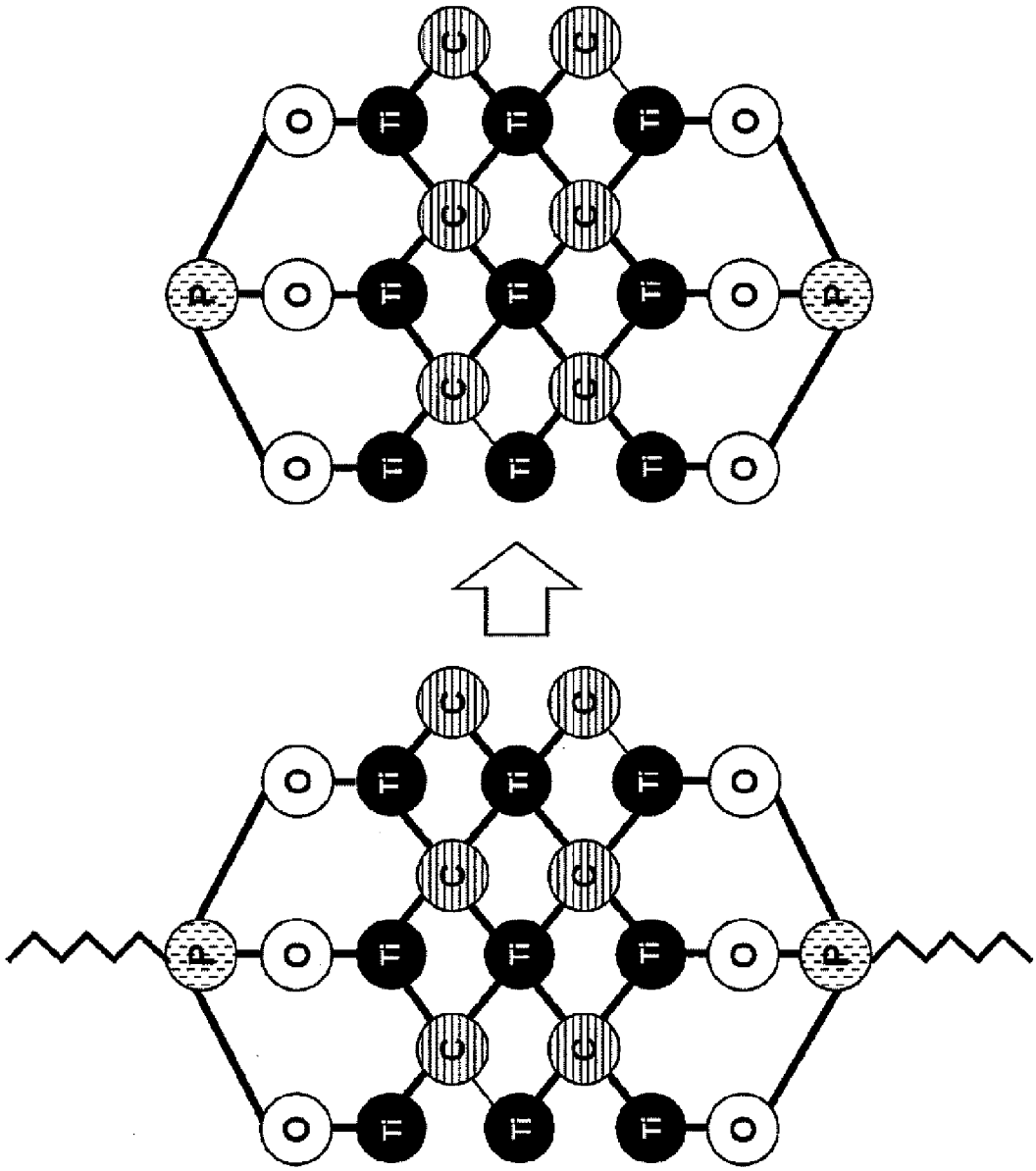



図3

[図4]

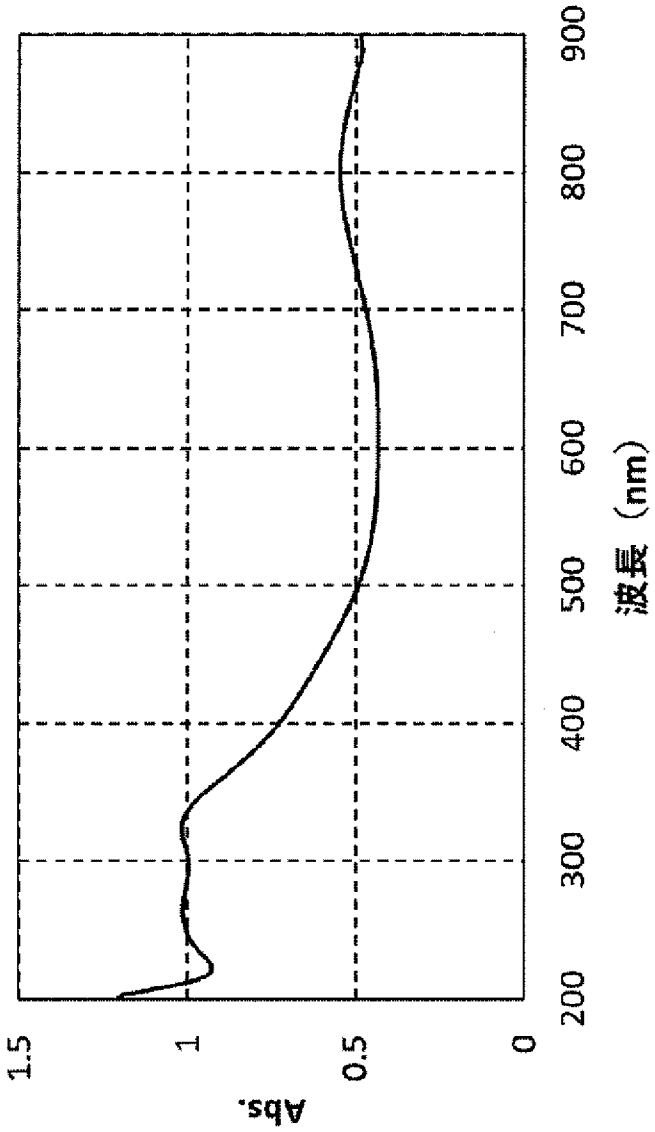



図4

[図5]

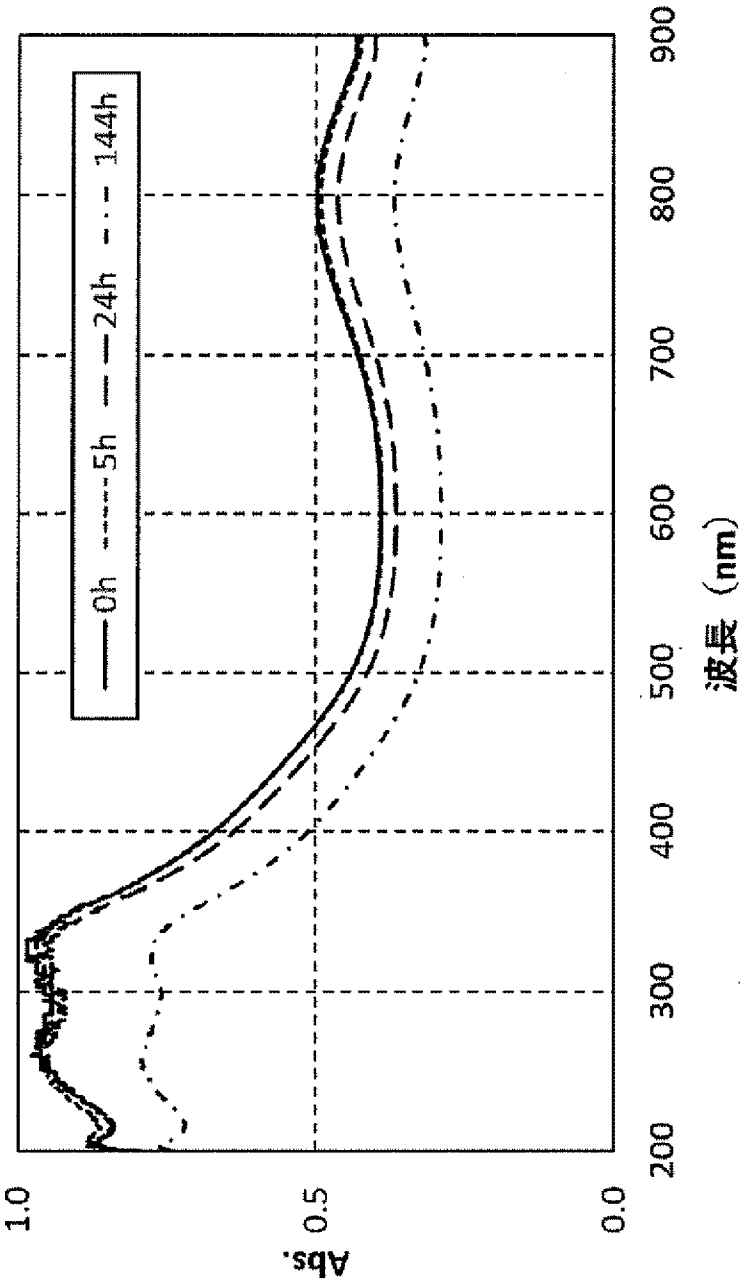



図5

[図6]

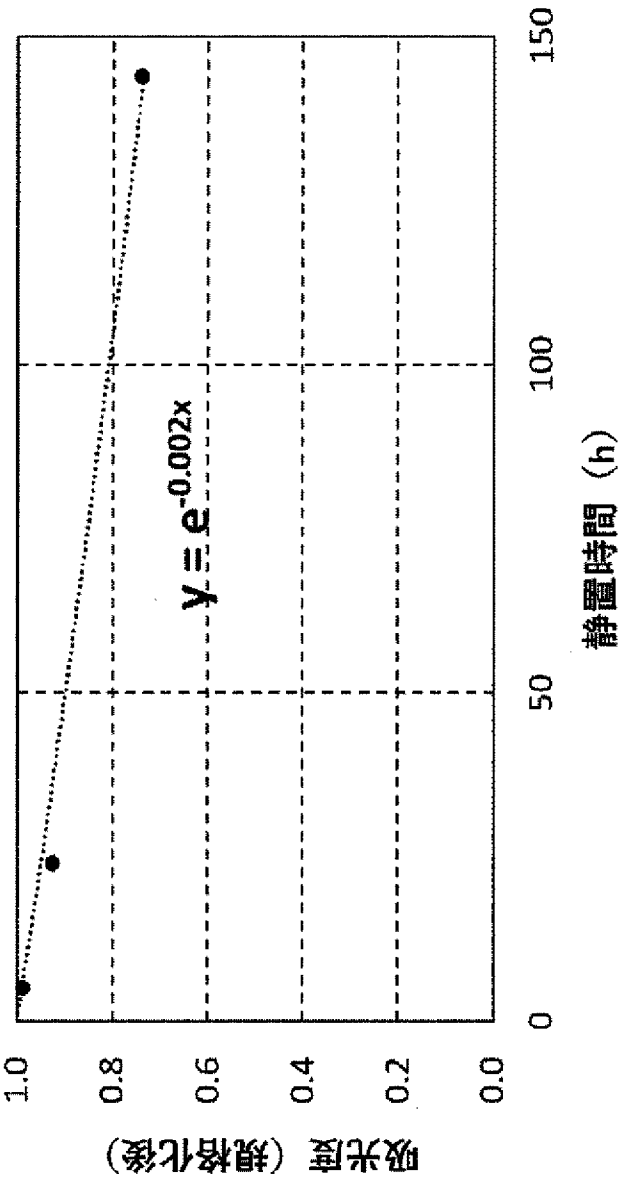



図6

[図7]

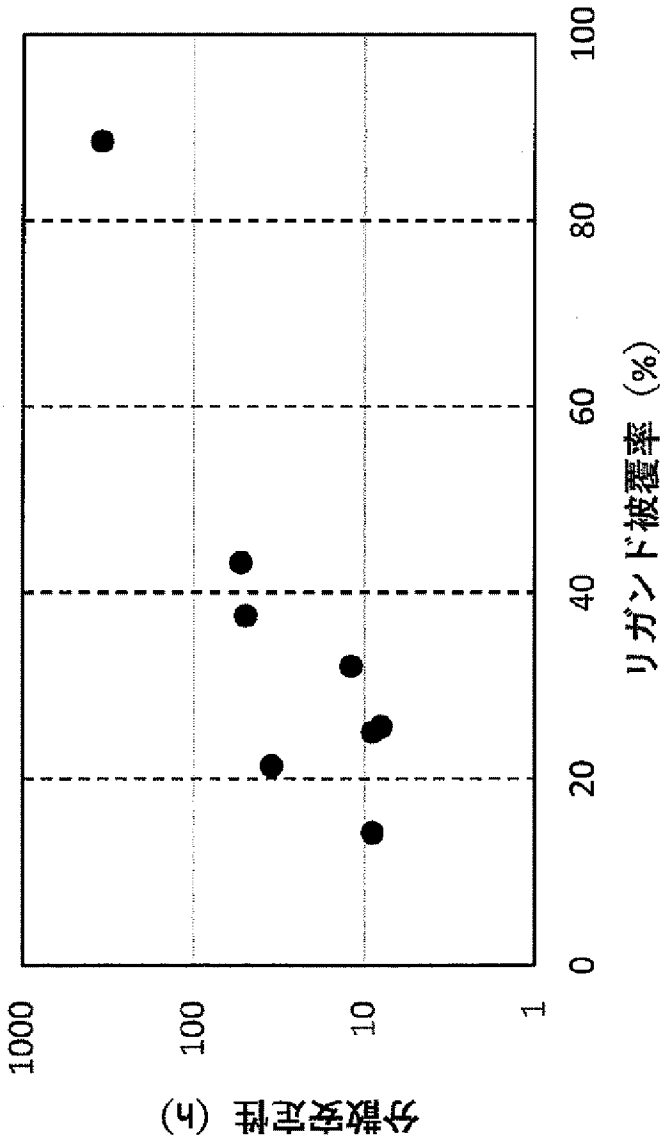



図7

[図8]

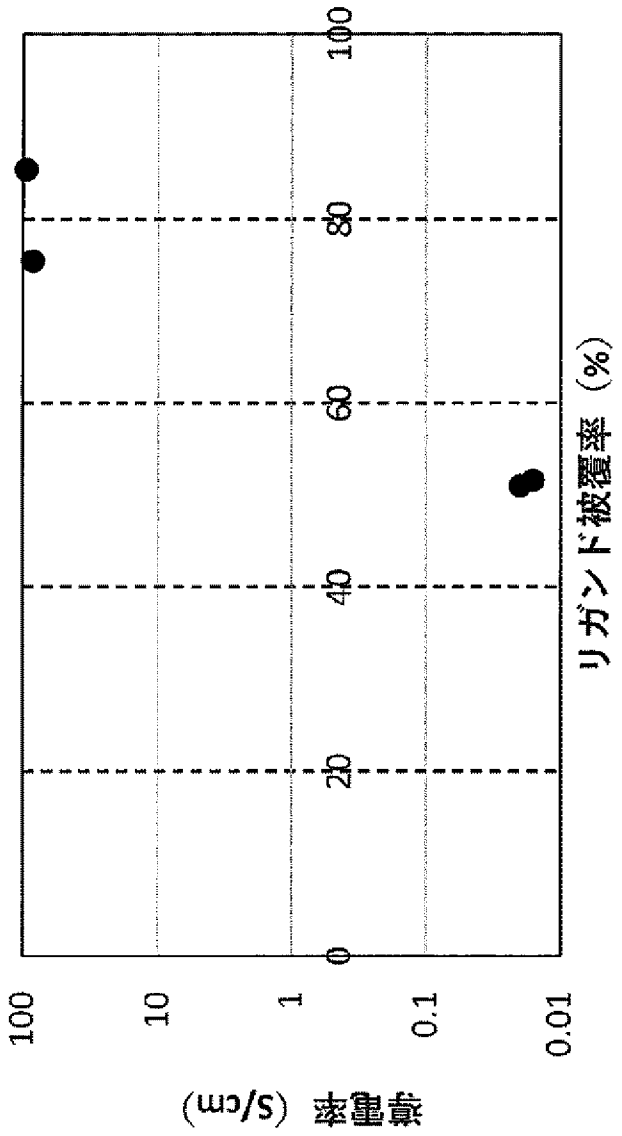



図8

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
**PCT/JP2024/028266**

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

***C01B 32/921***(2017.01)i; ***H01B 1/06***(2006.01)i
FI: C01B32/921; H01B1/06 Z

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C01B32/921; H01B1/06

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024
Registered utility model specifications of Japan 1996-2024
Published registered utility model applications of Japan 1994-2024

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|---|---|---|
| X | JP 2020-093971 A (KOREA INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 18 June 2020 (2020-06-18)<br>claims, paragraphs [0026], [0054]-[0055], examples | 1-9 |
| A | CN 110783456 A (SUZHOU UNIVERSITY) 11 February 2020 (2020-02-11)<br>entire text | 1-9 |
| P, A | KR 2024-0066308 A (KOREA NATIONAL UNIVERSITY OF TRANSPORTATION INDUSTRY-ACADEMIC COOPERATION FOUNDATION) 14 May 2024 (2024-05-14)<br>entire text | 1-9 |
| P, A | KR 2024-0037616 A (IUCF-HYU (INDUSTRY-UNIVERSITY COOPERATION FOUNDATION HANYANG UNIVERSITY)) 22 March 2024 (2024-03-22)<br>entire text | 1-9 |
| P, A | KR 2024-0006997 A (KOREA NATIONAL UNIVERSITY OF TRANSPORTATION INDUSTRY-ACADEMIC COOPERATION FOUNDATION) 16 January 2024 (2024-01-16)<br>entire text | 1-9 |

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☑ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"D" document cited by the applicant in the international application
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

| Date of the actual completion of the international search | Date of mailing of the international search report |
|---|---|
| **21 October 2024** | **29 October 2024** |

| Name and mailing address of the ISA/JP | Authorized officer |
|---|---|
| **Japan Patent Office (ISA/JP)**<br>**3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915**<br>**Japan** | Telephone No. |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**
**Information on patent family members**

International application No.
**PCT/JP2024/028266**

| Patent document cited in search report | Publication date (day/month/year) | Patent family member(s) | Publication date (day/month/year) |
|---|---|---|---|
| JP 2020-093971 A | 18 June 2020 | US 2020/0102444 A1<br>claims, paragraphs [0041], [0077]-[0078], examples<br>KR 10-2020-0118650 A<br>CN 110980711 A<br>KR 10-2079728 B1 | |
| CN 110783456 A | 11 February 2020 | (Family: none) | |
| KR 2024-0066308 A | 14 May 2024 | (Family: none) | |
| KR 2024-0037616 A | 22 March 2024 | (Family: none) | |
| KR 2024-0006997 A | 16 January 2024 | (Family: none) | |

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2024/028266

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C01B 32/921(2017.01)i; H01B 1/06(2006.01)i
FI: C01B32/921; H01B1/06 Z

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

C01B32/921; H01B1/06

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

| | |
|---|---|
| 日本国実用新案公報 | １９２２－１９９６年 |
| 日本国公開実用新案公報 | １９７１－２０２４年 |
| 日本国実用新案登録公報 | １９９６－２０２４年 |
| 日本国登録実用新案公報 | １９９４－２０２４年 |

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献のカテゴリー* | 引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する請求項の番号 |
|---|---|---|
| X | JP 2020-093971 A (コリア・インスティテュート・オブ・サイエンス・アンド・テクノロジー) 18.06.2020 (2020-06-18)<br>特許請求の範囲，段落0026,0054-0055，実施例 | 1-9 |
| A | CN 110783456 A (SUZHOU UNIVERSITY) 11.02.2020 (2020-02-11)<br>全文 | 1-9 |
| P, A | KR 2024-0066308 A (KOREA NATIONAL UNIVERSITY OF TRANSPORTATION INDUSTRY-ACADEMIC COOPERATION FOUNDATION) 14.05.2024 (2024-05-14)<br>全文 | 1-9 |
| P, A | KR 2024-0037616 A (IUCF-HYU (INDUSTRY-UNIVERSITY COOPERATION FOUNDATION HANYANG UNIVERSITY)) 22.03.2024 (2024-03-22)<br>全文 | 1-9 |
| P, A | KR 2024-0006997 A (KOREA NATIONAL UNIVERSITY OF TRANSPORTATION INDUSTRY-ACADEMIC COOPERATION FOUNDATION) 16.01.2024 (2024-01-16)<br>全文 | 1-9 |

☐ Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☑ パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊ 引用文献のカテゴリー
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献
“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
“&” 同一パテントファミリー文献

| 国際調査を完了した日 | 国際調査報告の発送日 |
|---|---|
| 21.10.2024 | 29.10.2024 |

名称及びあて先

日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）

玉井　一輝 4G 2560

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2024/028266

| 引用文献 | 公表日 | パテントファミリー文献 | 公表日 |
|---|---|---|---|
| JP 2020-093971 A | 18.06.2020 | US 2020/0102444 A1<br>特許請求の範囲，段落0041，0077-0078，実施例<br>KR 10-2020-0118650 A<br>CN 110980711 A<br>KR 10-2079728 B1 | |
| CN 110783456 A | 11.02.2020 | （ファミリーなし） | |
| KR 2024-0066308 A | 14.05.2024 | （ファミリーなし） | |
| KR 2024-0037616 A | 22.03.2024 | （ファミリーなし） | |
| KR 2024-0006997 A | 16.01.2024 | （ファミリーなし） | |