



(21) 申请号 202280081154.0

(22) 申请日 2022.11.28

(30) 优先权数据

2021-199517 2021.12.08 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.06.06

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/043779 2022.11.28

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/106153 JA 2023.06.15

(71) 申请人 株式会社村田制作所

地址 日本

(72) 发明人 杉浦宏介 部田武志

(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 朴云龙

(51) Int.Cl.

H01B 1/20 (2006.01)

C01G 23/00 (2006.01)

H01B 13/00 (2006.01)

H01G 11/36 (2006.01)

H01G 11/42 (2006.01)

H01G 11/46 (2006.01)

H01G 11/86 (2006.01)

H01M 4/02 (2006.01)

H01M 4/13 (2006.01)

H01M 4/62 (2006.01)

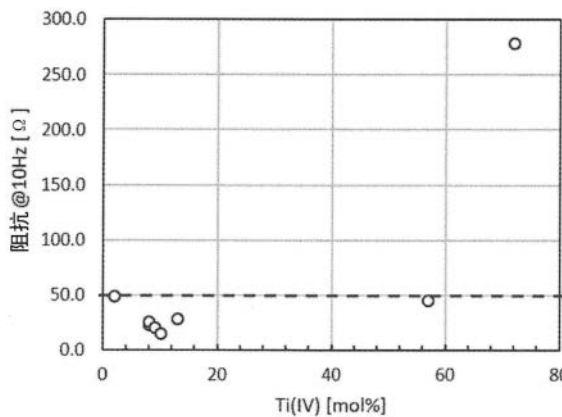
权利要求书2页 说明书14页 附图3页

(54) 发明名称

导电性膜、电极以及导电性膜的制造方法

(57) 摘要

本发明提供一种包含MXene并且充分地降低了阻抗的导电性膜。所述导电性膜包含：膜，包含层状材料的粒子，所述层状材料包含一个或多个层；以及氧化钛，所述层包含层主体和存在于该层主体的表面的修饰或封端T，层主体由以下的式子表示： $M_mX_n$ ，在式子中，M为至少一种第3族金属、第4族金属、第5族金属、第6族金属、第7族金属，且包含Ti，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，T为从由羟基、氟原子、氯原子、氧原子以及氢原子构成的组选择的至少一种，根据通过X射线光电子谱法得到的谱求出的四价钛在二价钛、三价钛以及四价钛中所占的比例超过2摩尔%且为57摩尔%以下。



1. 一种导电性膜, 包含:  
膜, 包含层状材料的粒子, 所述层状材料包含一个或多个层; 以及  
氧化钛,  
所述层包含层主体和存在于该层主体的表面的修饰或封端T,  
所述层主体由以下的式子表示:  
 $M_mX_n$ ,  
在式子中,  
M为至少一种第3族金属、第4族金属、第5族金属、第6族金属、第7族金属, 且包含Ti,  
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,  
T为从由羟基、氟原子、氯原子、氧原子以及氢原子构成的组选择的至少一种,  
根据通过X射线光电子谱法得到的谱求出的四价钛在二价钛、三价钛以及四价钛中所占的比例超过2摩尔%且为57摩尔%以下。

2. 一种电极, 包含权利要求1所述的导电性膜。

3. 根据权利要求2所述的电极, 其中,  
所述电极为生物体信号感测电极。

4. 一种导电性膜的制造方法, 包括:

(a) 准备层状材料的粒子, 所述层状材料包含一个或多个层,  
所述层包含层主体和存在于该层主体的表面的修饰或封端T,  
所述层主体由以下的式子表示:



在式子中,

M为至少一种第3族金属、第4族金属、第5族金属、第6族金属、第7族金属, 且包含Ti,  
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,

T为从由羟基、氟原子、氯原子、氧原子以及氢原子构成的组选择的至少一种;

(b) 使用所述层状材料的粒子, 形成包含该层状材料的粒子的前体膜; 以及

(c) 对所述前体膜实施老化而得到导电性膜,

在所述导电性膜中, 根据通过X射线光电子谱法得到的谱求出的四价钛在二价钛、三价钛以及四价钛中所占的比例超过2摩尔%且为57摩尔%以下。

5. 根据权利要求4所述的导电性膜的制造方法, 其中,

在所述老化中, 将所述前体膜在温度为30°C以上且200°C以下并且湿度为45RH%以上且99RH%以下的条件下放置24小时以上且30天以下。

6. 一种导电性膜的制造方法, 包括:

(A) 准备层状材料的粒子, 所述层状材料包含一个或多个层,  
所述层包含层主体和存在于该层主体的表面的修饰或封端T,  
所述层主体由以下的式子表示:

$M_mX_n$ ,

在式子中,

M为至少一种第3族金属、第4族金属、第5族金属、第6族金属、第7族金属,且包含Ti,

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,

T为从由羟基、氟原子、氯原子、氧原子以及氢原子构成的组选择的至少一种;

(B) 对包含所述层状材料的粒子的分散液实施老化;以及

(C) 使用实施了所述老化的包含层状材料的粒子的分散液,形成包含该层状材料的粒子的导电性膜,

在所述导电性膜中,根据通过X射线光电子谱法得到的谱求出的四价钛在二价钛、三价钛以及四价钛中所占的比例超过2摩尔%且为57摩尔%以下。

7. 根据权利要求6所述的导电性膜的制造方法,其中,

在所述老化中,将包含所述层状材料的粒子的分散液在30°C以上且200°C以下的温度下放置24小时以上且30天以下。

## 导电性膜、电极以及导电性膜的制造方法

### 技术领域

[0001] 本公开涉及导电性膜、电极以及导电性膜的制造方法。

### 背景技术

[0002] 近年来,作为新材料,MXene正在受到关注。MXene是所谓的二维材料的一种,如后所述,是具有一个或多个层的形态的层状材料。一般来说,MXene具有这样的层状材料的粒子(可以包含粉末、薄片、纳米片等)的形态。

[0003] 当前,针对MXene向各种领域的应用,正在进行各种各样的研究。例如,正在研究向电器件中的电极、电磁屏蔽(EMI屏蔽)等要求维持高导电率那样的用途的应用。例如,在非专利文献1中,记载了如下内容,即,作为二维材料的 $Ti_3C_2MXene$ 是与碳基的纳米材料明显不同的材料, $Ti_3C_2MXene$ 微电极适合于来自生物体(例如,脑)的神经信号的记录。此外,在非专利文献2中,也示出了MXene可能在生物体的领域(例如,从人的大范围神经肌肉网络的绘制到小动物模型中的皮质微小刺激的许多应用)中是有效的。

[0004] 在先技术文献

[0005] 非专利文献

[0006] 非专利文献1:Driscoll,Nicolette,et al.“Two-dimensional  $Ti_3C_2$  MXene for high-resolution neural interfaces”ACS nano 12.10(2018):10419-10429

[0007] 非专利文献2:Driscoll,Nicolette,et al.“MXtrodes:MXene-infused bioelectronic interfaces for multiscale electrophysiology and stimulation” bioRxiv(2021)

### 发明内容

[0008] 发明要解决的问题

[0009] 例如,为了在生物体领域中进行高分辨率的感测,使界面阻抗的降低尽可能低是重要的,但是在非专利文献1和非专利文献2所示的包含MXene的电极中,认为需要为此进行改善。本公开是鉴于上述情形而完成的,其目的在于,提供充分地降低了阻抗的导电性膜、包含该导电性膜的电极、以及所述导电性膜的制造方法。

[0010] 用于解决问题的技术方案

[0011] 根据本发明的一个主旨,提供一种导电性膜,包含:

[0012] 膜,包含层状材料的粒子,所述层状材料包含一个或多个层;以及

[0013] 氧化钛,

[0014] 所述层包含层主体和存在于该层主体的表面的修饰或封端T,

[0015] 所述层主体由以下的式子表示:

[0016]  $M_m X_n$ ,

[0017] 在式子中,

[0018] M为至少一种第3族金属、第4族金属、第5族金属、第6族金属、第7族金属,且包含

Ti,

[0019] X为碳原子、氮原子或它们的组合,

[0020] n为1以上且4以下,

[0021] m大于n且为5以下,

[0022] T为从由羟基、氟原子、氯原子、氧原子以及氢原子构成的组选择的至少一种,

[0023] 根据通过X射线光电子谱法得到的谱求出的四价钛在二价钛、三价钛以及四价钛中所占的比例超过2摩尔%且为57摩尔%以下。

[0024] 发明效果

[0025] 根据本公开,导电性膜包含:膜,包含给定的层状材料(在本说明书中,也称为“MXene”)的粒子;以及氧化钛,根据通过X射线光电子谱法得到的谱求出的四价钛在二价钛、三价钛以及四价钛中所占的比例超过2摩尔%且为57摩尔%以下,由此,可提供包含MXene并且充分地降低了阻抗的导电性膜。此外,可提供包含该导电性膜的电极和能够容易地制造所述导电性膜的制造方法。

### 附图说明

[0026] 图1是说明构成本实施方式的导电性膜的MXene的示意性剖视图。

[0027] 图2是用于说明以往的导电性膜的示意性剖视图。

[0028] 图3是用于说明本实施方式的导电性膜的示意性剖视图。

[0029] 图4是实施例中的扫描型电子显微镜照片。

[0030] 图5是示出实施例中的四价钛的比例和直径为10mm的电极在10Hz下的阻抗的关系的图。

### 具体实施方式

[0031] (实施方式1:导电性膜)

[0032] 以下,对本发明的一个实施方式中的导电性膜进行详细叙述,但是本发明并不限定于这样的实施方式。

[0033] 本实施方式中的导电性膜包含:

[0034] 膜,包含层状材料的粒子,所述层状材料包含一个或多个层;以及

[0035] 氧化钛,

[0036] 所述层包含层主体和存在于该层主体的表面的修饰或封端T,

[0037] 所述层主体由以下的式子表示:

[0038]  $M_m X_n$ ,

[0039] 在式子中,

[0040] M为至少一种第3族金属、第4族金属、第5族金属、第6族金属、第7族金属,且包含Ti,

[0041] X为碳原子、氮原子或它们的组合,

[0042] n为1以上且4以下,

[0043] m大于n且为5以下,

[0044] T为从由羟基、氟原子、氯原子、氧原子以及氢原子构成的组选择的至少一种,

[0045] 根据通过X射线光电子谱法得到的谱求出的四价钛在二价钛、三价钛以及四价钛中所占的比例超过2摩尔%且为57摩尔%以下。由此,能够实现包含MXene并且充分地降低了阻抗的导电性膜。

[0046] 以下,对构成本实施方式的导电性膜的、包含层状材料的粒子的膜进行说明,该层状材料包含一个或多个层。上述层状材料可以理解为层状化合物,也可表示为“ $M_mX_nT_s$ ”,s为任意的数,以往,有时也代替s而使用x或z。代表性地,n可以为1、2、3或4,但是并不限定于此。

[0047] 在MXene的上述式子中,M也可以仅为Ti,或者也可以是,具有Ti,并且还从由Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo以及Mn构成的组选择的至少一者。在M包含Ti以外的元素的情况下,Ti以外的元素更优选为从由V、Cr以及Mo构成的组选择的至少一者。

[0048] 关于MXene,已知有可将上述的式子 $M_mX_n$ 表示如下的MXene。

[0049]  $Ti_2C$ 、 $Ti_2N$ 、 $(Ti,V)_2C$ 、 $(Ti,Nb)_2C$ ;

[0050]  $Ti_3C_2$ 、 $Ti_3N_2$ 、 $Ti_3(CN)$ 、 $(Ti,V)_3C_2$ 、 $(Ti_2Nb)_2C_2$ 、 $(Ti_2Ta)_2C_2$ 、 $(Ti_2Mn)_2C_2$ 、 $(V_2Ti)_2C_2$ 、 $(Cr_2Ti)_2C_2$ 、 $(Mo_2Ti)_2C_2$ 、 $(W_2Ti)_2C_2$ ;

[0051]  $Ti_4N_3$ 、 $(Ti,Nb)_4C_3$ 、 $(Ti_2Nb_2)_2C_3$ 、 $(Ti_2Ta_2)_2C_3$ 、 $(V_2Ti_2)_2C_3$ 、 $(Cr_2Ti_2)_2C_3$ 、 $(Mo_2Ti_2)_2C_3$ 、 $(W_2Ti_2)_2C_3$ 。

[0052] 代表性地,在上述的式子中,可以是,M为钛或者钛和钒,X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)。

[0053] 另外,在本实施方式中,MXene也可以包含比较少的量(例如,相对于原来的A原子为10质量%以下)的残留的A原子。也可以是,A原子的残留量优选为8质量%以下,更优选为6质量%以下。然而,即便A原子的残留量超过了10质量%,根据导电性膜和电极的用途、使用条件,有时也可能没有问题。

[0054] 以下,使用图1对构成本实施方式涉及的MXene粒子的MXene进行说明。关于本实施方式涉及的包含氧化钛的MXene粒子,相当于其骨架的构造与构成前体膜的MXene粒子大致相同。在图1中,对包含氧化钛的MXene粒子的、相当于骨架的构造进行说明,在图1并未图示氧化钛。

[0055] 本实施方式涉及的MXene粒子是包含多个在图1的(a)中示意性地例示的一个层的MXene10a(单层MXene)的集合体。更详细地,MXene10a是具有可通过 $M_mX_n$ 来表示的层主体( $M_mX_n$ 层)1a和存在于层主体1a的表面(更详细地,层主体1a的两个表面中的至少一者)的修饰或封端T 3a、5a的MXene层7a。因而,MXene层7a也可表示为“ $M_mX_nT_s$ ”,s为任意的数。

[0056] 关于本实施方式涉及的MXene粒子,MXene可以为一个层或多个层。作为多个层的MXene(多层MXene),像在图1的(b)示意性地示出的那样,可列举两个层的MXene10b,但是并不限定于这些例子。图1的(b)中的1b、3b、5b、7b与前述的图1的(a)的1a、3a、5a、7a相同。多层MXene的相邻的两个MXene层(例如7a和7b)未必一定要完全分开,也可以部分地接触。所述MXene10a是上述多层MXene10b分离为一个一个而以一层存在的MXene,有时残存有未分离的多层MXene10b,是上述单层MXene10a和多层MXene10b的混合物。即使在包含上述多层MXene的情况下,多层MXene也优选为经过层间剥离处理而得到的层数少的MXene。所谓所述“层数少”,例如是指MXene的层叠数为10层以下。以下,有时将该“层数少的多层MXene”称为“少层MXene”。少层MXene的层叠方向上的厚度可以为15nm以下,进而,也可以为10nm以下。

此外,有时将单层MXene和少层MXene合起来称为“单层-少层MXene”。

[0057] 关于上述MXene,也可以是其大多数为单层-少层MXene。通过使MXene的大多数为单层-少层MXene,从而与多层MXene相比能够增大MXene的比表面积,其结果是,例如在将层叠体用于要求导电性的用途的情况下,能够抑制导电性的经时劣化。例如,MXene的层叠数为10层以下并且厚度为15nm以下(优选为10nm以下)的单层-少层MXene在全部MXene中所占的比例例如可以为80体积%以上,进而,也可以为90体积%以上,进而,还可以为95体积%以上。此外,也可以是,单层MXene的体积比少层MXene的体积多。这些MXene的真密度不会根据存在形态而大幅变动,因此也可以说单层MXene的质量比少层MXene的质量多。在处于这些关系的情况下,能够使MXene的比表面积增大,在用于上述要求导电性的用途的情况下,能够抑制导电性的经时劣化。例如,也可以仅由单层MXene形成膜。

[0058] 虽然不是限定本实施方式,但是MXene的各层(相当于上述的MXene层7a、7b)的厚度例如能够设为1nm以上且30 $\mu$ m以下,例如可以设为1nm以上且5nm以下,进而,也可以设为1nm以上且3nm以下(主要根据各层所包含的M原子层的数量而有可能不同)。关于可以包含的多层MXene的各个层叠体,层间距离(或者空隙尺寸,在图1的(b)中用 $\Delta d$ 示出)例如可以为0.8nm以上且10nm以下,尤其可以为0.8nm以上且5nm以下,尤其更可以为大约1nm,层的总数可以为2以上且20000以下。

[0059] 本实施方式的导电性膜包含氧化钛。在本实施方式中,用构成氧化钛的四价钛的比例对导电性膜包含的氧化钛的比例进行评价。即,关于钛,除了构成氧化钛的四价钛以外,例如还存在形成MXene的构造的二价钛和三价钛。在本实施方式中,根据通过X射线光电子谱法(XPS,X-ray photoelectron spectroscopy)得到的谱求出的四价钛在二价钛、三价钛以及四价钛中所占的比例在超过2摩尔%且为57摩尔%以下的范围内。可认为,通过处于上述范围内,从而氧化钛不会使MXene膜原本具有的导电性下降,能够像以下说明的那样部分地改变MXene膜的构造,从而提高导电性。

[0060] 图2是示意性地示出以往的导电性膜的剖视图。另一方面,图3是示意性地示出本实施方式涉及的导电性膜的剖视图。另外,图3只是为了便于说明而使用的示意图,氧化钛的晶体的形状、尺寸等形态、MXene膜中的配置、MXene粒子的配置等是为了使说明变得容易而示出的,并不限定于图3所示的形态。本实施方式不被任何理论所束缚,但是对于本实施方式涉及的导电性膜示出优异的导电性的理由,可推测如下。即,可认为,如图3所示,通过实现在MXene10d的表面附近存在钛氧化物51的状态,从而该钛氧化物51进入到MXene10d的层间而使层间扩张。在该状态下,例如在应用于电极时,可认为,如果是上述图2的以往的导电性膜,则电解液中的离子仅与导电性膜的最表面相接,相对于此,如果是上述图3的导电性膜,则电解液进入至导电性膜的膜厚方向上的深度浅的表层区域53,电解液中的离子与内部的MXene的层的表面也相接。由此,可认为,不仅是导电性膜的最表面,该内部的MXene的层也作为电极而发挥作用,从而阻抗下降。另一方面,可认为,在距导电性膜的最表面更深的内部区域55中,MXene的层层叠,发挥出MXene原本具有的作为引出电极的效果。其结果是,可认为,可抑制氧化钛引起的阻抗的上升,并且上述效果所带来的阻抗的下降得以充分体现,发挥出高导电性。

[0061] 所述氧化钛优选为通过后述的老化对构成MXene的钛进行氧化而得到的氧化钛。

[0062] (实施方式2:电极)

[0063] 本实施方式涉及的电极包含所述导电性膜。所述电极可以仅由所述导电性膜形成,也可以包含所述导电性膜和例如基材。

[0064] 本实施方式的电极只要包含所述导电性膜即可,并不限定具体的形态。关于电极,可从固体状态的电极列举至具有柔性的软质状态的电极。

[0065] 作为本实施方式的电极的特性之一,可列举阻抗。根据后述的实施例所示的测定条件,例如,优选在10Hz下为 $49.0\Omega$ 以下,更优选为 $45.0\Omega$ 以下,进一步优选为 $30.0\Omega$ 以下。

[0066] 在本实施方式的电极中,所述导电性膜也可以暴露于外部空气,使得与测定对象物直接相接,或者也可以作为其它层叠物而形成有能够透过离子的凝胶或包含多孔膜的薄膜等。所述多孔膜可以是如下的膜,即,具有许多微细的孔,选择性地透过尺寸比孔的直径小的离子、分子。这些其它层叠物的材质没有特别限定,可以由有机材料、无机材料、或其混合物形成。例如,作为有机材料,可列举亲水性聚合物等聚合物,作为无机材料,可列举陶瓷,或者可列举将它们组合而得到的材料。这些其它层叠物的膜厚例如能够设为 $0.1\mu\text{m}$ 以上且 $300\mu\text{m}$ 以下。关于所述多孔膜,例如,平均孔径可以为 $1\text{nm}$ 以上且 $1\mu\text{m}$ 以下。所述多孔膜按照孔形状例如可列举凝聚粒子状多孔膜、网眼状多孔膜、纤维状多孔膜、具有多个孤立和/或连通的管孔的多孔膜、蜂窝构造的多孔膜等。

[0067] 在本实施方式的电极具有基材的情况下,可列举所述导电性膜和基材直接接触。基材的材质没有特别限制。可列举,基材由导电材料形成。作为导电材料,可列举作为金属材料的金、银、铜、铂、镍、钛、锡、铁、锌、镁、铝、钨、钼和导电性高分子中的至少一种材料。基材也可以在与本实施方式涉及的导电性膜的接触面具有与本实施方式涉及的导电性膜不同的例如金属膜等具有导电性的膜。或者,所述基材也可以由有机材料形成。作为所述有机材料,例如可列举柔性有机材料,例如,可列举热塑性聚氨酯弹性体(TPU)、PET薄膜、聚酰亚胺薄膜等。

[0068] (电极的用途)

[0069] 本实施方式的电极能够利用于任意的合适的用途。例如,可列举生物体电极、电池用电极、进行电化学测定时的对电极、参考电极、电化学电容器用电极等。还能够利用于像电磁屏蔽(EMI屏蔽)等要求维持高导电率(降低初始导电率的下降、防止氧化)那样的用途。以下,对这些用途进行详细说明。

[0070] 电极没有特别限定,但是例如可以为电容器用电极、电池用电极、生物体信号感测电极、传感器用电极、天线用电极等。通过使用本实施方式的导电性膜,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以及电池、低阻抗的生物体信号感测电极、高灵敏度的传感器以及天线。

[0071] 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体现出的电容的电容器,能够作为蓄积电能的器件(蓄电器件)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,但是并不限定于这些。

[0072] 生物体信号感测电极是用于获取生物体信号的电极。生物体信号感测电极例如可以为用于测定EEG(脑波)、ECG(心电图)、EMG(肌电图)、EIT(电阻抗成像)的电极,但是并不限定于这些。

[0073] 传感器用电极是用于探测目标的物质、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(利用了生物体来源的分子识别机制的化学传感器)等,但是并不限定于这些。

[0074] 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。

[0075] 本实施方式的电极优选用作生物体信号感测电极。如上所述,可认为,由适度地包含钛氧化物的MXene构成的导电性膜几乎不会由于氧化钛而造成阻抗的上升,并且表层区域的MXene的薄片间的距离扩大,由此阻抗下降。其结果是,可认为,在用作生物体信号感测电极时灵敏度变高。

[0076] (实施方式3:导电性膜的制造方法)

[0077] 以下,对本公开涉及的导电性膜的制造方法进行详细叙述,但是本公开并不限定于这样的实施方式。

[0078] 本实施方式的一个导电性膜的制造方法(第1制造方法)包括:

[0079] (a) 准备层状材料的粒子,所述层状材料包含一个或多个层,

[0080] 所述层包含层主体和存在于该层主体的表面的修饰或封端T,

[0081] 所述层主体由以下的式子表示:

[0082]  $M_mX_n$ ,

[0083] 在式子中,

[0084] M为至少一种第3族金属、第4族金属、第5族金属、第6族金属、第7族金属,且包含Ti,

[0085] X为碳原子、氮原子或它们的组合,

[0086] n为1以上且4以下,

[0087] m大于n且为5以下,

[0088] T为从由羟基、氟原子、氯原子、氧原子以及氢原子构成的组选择的至少一种;

[0089] (b) 使用所述层状材料的粒子,形成包含该层状材料的粒子的前体膜;以及

[0090] (c) 对所述前体膜实施老化而得到导电性膜,

[0091] 在所述导电性膜中,根据通过X射线光电子谱法得到的谱求出的四价钛在二价钛、三价钛以及四价钛中所占的比例超过2摩尔%且为57摩尔%以下。

[0092] 本实施方式的另一个导电性膜的制造方法(第2制造方法)包括:

[0093] (A) 准备层状材料的粒子,所述层状材料包含一个或多个层,

[0094] 所述层包含层主体和存在于该层主体的表面的修饰或封端T,

[0095] 所述层主体由以下的式子表示:

[0096]  $M_mX_n$ ,

[0097] 在式子中,

[0098] M为至少一种第3族金属、第4族金属、第5族金属、第6族金属、第7族金属,且包含Ti,

[0099] X为碳原子、氮原子或它们的组合,

[0100] n为1以上且4以下,

[0101] m大于n且为5以下,

[0102] T为从由羟基、氟原子、氯原子、氧原子以及氢原子构成的组选择的至少一种;

[0103] (B) 对包含所述层状材料的粒子的分散液实施老化;以及

[0104] (C) 使用实施了所述老化的包含层状材料的粒子的分散液,形成包含该层状材料的粒子的导电性膜,在所述导电性膜中,根据通过X射线光电子谱法得到的谱求出的四价钛在二价钛、三价钛以及四价钛中所占的比例超过2摩尔%且为57摩尔%以下。以下,对第1制造方法和第2制造方法的各工序进行详细叙述。在这两个制造方法中共同的工序(a)和工序(A)将统一进行说明。

[0105] • 工序(a)和工序(A)

[0106] 首先,准备给定的前体。在本实施方式中能够使用的给定的前体是作为MXene的前体的MAX相,可通过以下的式子来表示:

[0107]  $M_mAX_n$ ,

[0108] 在式子中,

[0109] M为至少一种第3族金属、第4族金属、第5族金属、第6族金属、第7族金属,且包含Ti,

[0110] X为碳原子、氮原子或它们的组合,

[0111] A为至少一种第12族元素、第13族元素、第14族元素、第15族元素、第16族元素,

[0112] n为1以上且4以下,

[0113] m大于n且为5以下。

[0114] 上述M、X、n以及m像在MXene中说明的那样。A为至少一种第12族元素、第13族元素、第14族元素、第15族元素、第16族元素,通常为A族元素,代表性地为IIIA族以及IVA族,更详细地,可以包含从由Al、Ga、In、Tl、Si、Ge、Sn、Pb、P、As、S以及Cd构成的组选择的至少一种,优选为Al。

[0115] MAX相具有如下的晶体构造,即,由A原子构成的层位于由可通过 $M_mX_n$ 来表示的两个层(可以具有各X位于M的八面体阵列内的晶格)之间。代表性地,在 $m=n+1$ 的情况下,MAX相具有如下的重复单位,即,在 $n+1$ 层的M原子的层的各层之间各配置有一层X原子的层(也将它们合起来称为“ $M_mX_n$ 层”),并且作为第 $n+1$ 个M原子的层的下一层而配置有A原子的层(“A原子层”),但是并不限于此。

[0116] 上述MAX相能够通过已知的方法来制造。例如,用球磨机将TiC粉末、Ti粉末以及Al粉末混合,并将得到的混合粉末在Ar气氛下烧成,得到烧成体(块状的MAX相)。然后,能够将得到的烧成体用立铣刀粉碎而得到下一个工序用的粉末状MAX相。

[0117] 从MAX相将A原子(以及根据情况将M原子的一部分)选择性地蚀刻(除去以及根据情况进行层分离),由此除去A原子层(以及根据情况除去M原子的一部分),蚀刻液(通常,使用含氟酸的水溶液,但是并不限于此)中存在的羟基、氟原子、氯原子、氧原子以及氢原子等对露出的 $M_mX_n$ 层的表面进行修饰,从而对这样的表面进行封端。

[0118] 上述蚀刻可以使用包含F<sup>-</sup>的蚀刻液来实施,例如,可以是使用了氟化锂以及盐酸的混合液的方法、使用了氢氟酸的方法等。也可以是,在蚀刻液中含有包含一价金属离子的金属化合物,与上述蚀刻同时进行一价金属离子的嵌入处理。作为包含一价金属离子的金属化合物,例如可列举在下述的嵌入处理中使用的金属化合物。蚀刻液中的包含一价金属离子的金属化合物的含有率优选设为0.001质量%以上。上述含有率更优选为0.01质量%以上,进一步优选为0.1质量%以上。另一方面,从溶液中的分散性的观点出发,优选将蚀刻液中的包含一价金属离子的金属化合物的含有率设为10质量%以下,更优选为1质量%以

下。

[0119] 在上述蚀刻后,也可以适当地通过任意的合适的后处理(例如,超声波处理、手动摇晃或自动摇动器等)来促进MXene的层分离(分层,将多层MXene分离为单层MXene)。另外,在超声波处理中,剪切力过大,从而MXene有可能被破坏,因此在希望得到纵横比更大的二维形状的MXene(优选为单层MXene)的情况下,优选通过手动摇晃或自动摇动器等来赋予合适的剪切力。

[0120] 为了所述MXene的层分离,也可以进行下述的嵌入处理和分层。

[0121] (嵌入处理)

[0122] 例如,也可以进行包括将通过所述蚀刻处理得到的蚀刻处理物和包含一价金属离子的金属化合物混合的工序的一价金属离子的嵌入处理。作为构成包含一价金属离子的金属化合物的一价金属离子,可列举锂离子、钠离子以及钾离子等碱金属离子、铜离子、银离子、金离子等。作为所述包含一价金属离子的金属化合物,可列举上述金属离子和阳离子键合的离子性化合物。例如,可列举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、醋酸盐、羧酸盐。作为所述一价金属离子,优选为锂离子,作为包含一价金属离子的金属化合物,优选为包含锂离子的金属化合物,更优选为锂离子的离子性化合物,进一步优选为锂离子的碘化物、磷酸盐、硫化物盐中的一者以上。可认为,如果作为金属离子而使用锂离子,则与锂离子进行了水合的水具有最负的介电常数,因此变得容易进行单层化。

[0123] 包含一价金属离子的金属化合物在一价金属离子的嵌入处理用调配物中所占的含有率优选设为0.001质量%以上。上述含有率更优选为0.01质量%以上,进一步优选为0.1质量%以上。另一方面,从溶液中的分散性的观点出发,优选将包含一价金属离子的金属化合物的含有率设为10质量%以下,更优选为1质量%以下。

[0124] (分层)

[0125] 可列举使用通过嵌入得到的嵌入处理物进行分层。例如,可列举包含如下的工序的分层,即,对嵌入处理物进行离心分离,并将废弃上清液后剩余的沉淀物用水进行清洗。分层处理的条件没有特别限定。分层所使用的分散介质也没有特别限定,例如,可列举使用极性有机分散介质以及水系分散介质中的一种以上来进行。可列举,将添加该极性有机分散介质以及水系分散介质中的一种以上进行搅拌并进行离心分离而回收上清液的操作重复1次以上(优选为2次以上)且10次以下,得到包含单层-少层MXene的上清液作为分层处理物。或者,也可以对该上清液进行离心分离,并将离心分离后的上清液废弃,从而得到含有单层-少层MXene的粘土作为分层处理物。

[0126] • 工序(b)

[0127] 在第1制造方法中,使用所述层状材料的粒子,形成包含该层状材料的粒子的前体膜。对于所述前体膜的形成,能够使用将上述含有单层-少层MXene的粘土用介质液进行了稀释的MXene浆料等层状材料的粒子(MXene粒子)的分散体。分散体也可以是悬浮液。使用了MXene粒子的分散体的MXene膜的形成方法没有特别限定。也可以将MXene粒子的分散体直接或适当地调整(例如,用介质液进行稀释或者添加粘合剂)后涂敷于基材。作为涂敷方法,例如,可列举使用单流体喷嘴、双流体喷嘴、喷枪等喷嘴进行喷射涂敷的方法(使用喷涂机的方法)、使用了台式涂敷机、缺角轮涂敷机、棒式涂敷机的狭缝涂敷、丝网印刷、金属掩模印刷、旋涂、浸涂、滴下等。作为上述介质液,可列举水系介质液、有机系介质液。关于构成

上述MXene粒子的分散体的介质液,代表性地为水,根据情况,也可以除了水以外还较少量(以整体为基准,例如为30质量%以下,优选为20质量%以下)地包含其它液状物质。作为所述有机系介质液,例如,可列举N-甲基吡咯烷酮、N-甲基甲酰胺、N,N-二甲基甲酰胺、乙醇、甲醇、二甲基亚砷、乙二醇、醋酸等。

[0128] 在使用喷涂机形成的情况下,可列举,针对PET、聚酰亚胺等的基板,例如,将雾化压力设置为0.1MPa以上且0.5MPa以下,将喷嘴前端与基板的距离设置为10cm以上且25cm以下,将液体输送量设置为0.1mL/s以上且10mL/s以下,将扫描速度设置为1mm/s以上且30mm/s以下,以及将工作台加热器设置为30°C以上且60°C以下,从而涂敷一次或多次MXene浆料来形成干燥前的膜(电极)。

[0129] 除了利用上述喷射来制作MXene膜以外,还可以通过对上述浆料或通过上述分层得到的包含MXene粒子的上清液进行抽吸过滤来制作MXene膜。更详细地,作为MXene粒子的分散体,例如将包含MXene粒子的上清液适当地进行调整(例如,用水系介质液进行稀释),并通过设置于吸滤器(nutsche)等的滤除器(既可以与MXene膜一起构成给定的构件,也可以最终从MXene膜分离)进行抽吸过滤,从而至少部分地除去水系介质液,由此能够在该滤除器上形成MXene膜。滤除器没有特别限定,但是可以使用膜滤器等。通过上述抽吸过滤,能够不使用所述粘合剂等而制作MXene膜。如果使用本实施方式的MXene粒子,则能够像这样不使用粘合剂等而制作MXene膜。

[0130] 可以具有所述基材,也可以不具有所述基材。在具有基材的情况下,构成基材的材料没有特别限定,可以由任意的合适的材料构成。基材例如也可以是树脂薄膜、金属箔、印刷电路板、安装型电子部件、金属销、金属布线、金属线等。例如,能够适当地采用由适合于生物体信号感测电极的金属材料、树脂等形成的基板。通过涂抹在任意的合适的基材(既可以与MXene膜一起构成给定的构件,也可以最终从MXene膜分离)上,从而能够在该基材上形成MXene膜。

[0131] 关于干燥,可以在自然干燥(代表性地,在常温常压下配置于空气气氛中)、空气干燥(吹喷空气)等温和的条件下进行,也可以在暖风干燥(吹喷进行了加热的空气)、加热干燥、和/或真空干燥等比较活跃的条件下进行。在本实施方式中,“干燥”意味着将前体中有可能存在的介质液除去。所述干燥例如也可以使用常压干燥箱或者真空干燥箱在400°C以下的温度下进行。例如,可列举在30°C以上且200°C以下并且在30分钟以上且24小时以下的范围内进行干燥。

[0132] 也可以直到得到所希望的MXene膜厚度为止适当地重复MXene膜的形成以及干燥。例如,也可以多次重复实施喷射和干燥的组合。通过上述抽吸过滤,能够不包含粘合剂而形成MXene膜。在MXene膜可以残留有来源于浆料的液状介质的液体成分,也可以实质上不存在该液体成分。

[0133] • 工序(c)

[0134] 对所述前体膜实施老化,从而得到导电性膜,其中,根据通过X射线光电子谱法得到的谱求出的四价钛在二价钛、三价钛以及四价钛中所占的比例超过2摩尔%且为57摩尔%以下。

[0135] 只要能够通过上述老化得到四价钛在二价钛、三价钛以及四价钛中所占的比例超过2摩尔%且为57摩尔%以下的导电性膜,上述老化的条件就没有特别限定。可列举,将所

述前体膜在温度为30°C以上且200°C以下并且湿度为45RH%以上且99RH%以下的条件下,在24小时以上且30天以下的范围内进行放置,只要在该条件的范围内适当地设定上述四价钛的比例成为超过2摩尔%且为57摩尔%以下的范围的条件即可。在上述条件的范围内,若降低温度,则氧化需要时间,因此老化所需时间设得稍长为佳,另一方面,若提高温度,则可促进氧化,因此老化所需时间设得稍短为佳。例如,可列举,在温度为作为下限值的30°C的情况下,老化时间设为30天以下的稍长的所需时间。另一方面,例如,在温度像后述的实施例那样为80°C以上的情况下,老化时间的上限可以为7天以下。在本实施方式中,出于使上述膜在膜厚方向上仅表层区域部分地氧化的目的,优选在比较低的温度下长时间保持。从这个观点出发,上述温度更优选为150°C以下,进一步优选为100°C以下。老化时间例如能够设为不足14天。另外,从促进老化的观点出发,也可以将温度设为例如40°C以上。此外,从促进老化的观点出发,也可以将湿度设为例如50RH%以上,进而设为60RH%以上。老化的上述以外的气氛没有限定,例如,只要为大气等含氧气氛即可。

[0136] 根据第1制造方法,例如,在作为电极而制造多个导电性膜后,针对一部分电极(导电性膜),能够根据用途而进行老化等,从而同时制造各种电极,例如能够降低制造成本。

[0137] • 工序(B)

[0138] 在第2制造方法中,对包含所述层状材料的粒子的分散液实施老化。作为所述老化的条件,可列举,将包含所述层状材料的粒子的分散液在30°C以上且200°C以下的温度下放置24小时以上且1个月以下(例如,30天以下)。在本实施方式中,出于使上述膜部分地氧化的目的,优选在比较低的温度下长时间保持。从这个观点出发,上述温度更优选为150°C以下,进一步优选为100°C以下,更进一步优选为80°C以下,尤其优选为60°C以下。老化时间例如能够设为不足14天。

[0139] • 工序(C)

[0140] 在第2制造方法中,使用实施了所述老化的包含层状材料的粒子的分散液,形成包含该层状材料的粒子的导电性膜,其中,根据通过X射线光电子谱法得到的谱求出的四价钛在二价钛、三价钛以及四价钛中所占的比例超过2摩尔%且为57摩尔%以下。使用实施了上述老化的包含层状材料的粒子的分散液来形成膜的方法只要设为与第1制造方法中的工序(b)相同即可。

[0141] 根据第2制造方法,例如能够通过以浆料的状态进行老化,从而一次大量地制作实施了老化的电极(导电性膜),实现制造成本的削减。另外,用第2制造方法得到的导电性膜也示出与用第1制造方法得到的导电性膜同样的氧化程度和阻抗的值。据此,可认为,用第2制造方法得到的导电性膜也具有与用第1制造方法得到的导电性膜同样的氧化钛的形态。此外,本实施方式不被任何理论所束缚,但是可推测如下。即,可推测,虽然可认为在所述工序(B)中所述分散液中的层状材料的粒子大致均匀地被实施了老化,但是在所述工序(C)中将实施了所述老化的包含层状材料的粒子的分散液例如进行喷射涂敷而形成导电性膜时,氧化钛例如由于剪切力而移动到导电性膜的最表面。可认为,这样的推测在上述喷射以外的形成方法中也同样产生。

[0142] 实施例

[0143] 以下,列举实施例来更具体地说明本发明。本公开不受以下的实施例限制,还能够在能够符合前述以及后述的主旨的范围内适当地施加变更而实施,它们均包含在本发明的

技术范围内。

[0144] (实施例1)

[0145] 1.层状材料的粒子的制备

[0146] 首先,依次实施以下详细叙述的(1)前体(MAX)的准备、(2)前体的蚀刻、(3)蚀刻后的清洗、(4)Li的嵌入、(5)分层,从而得到MXene粒子。

[0147] (1)前体(MAX)的准备

[0148] 将TiC粉末、Ti粉末以及Al粉末(均由株式会社高纯度化学研究所制造)以2:1:1的摩尔比投入到放入了氧化锆球的球磨机并混合24小时。将得到的混合粉末在Ar气氛下并且在1350°C下烧成2小时。将由此得到的烧成体(块状MAX)用立铣刀粉碎至最大尺寸为40 $\mu\text{m}$ 以下。由此,作为前体(粉末状MAX)而得到 $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$ 粒子。

[0149] (2)前体(MAX)的蚀刻

[0150] 使用通过上述方法制备的 $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$ 粒子(粉末),在下述蚀刻条件下进行蚀刻,得到包含来源于 $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$ 粉末的固体成分的固液混合物(浆料)。

[0151] (蚀刻条件)

[0152] • 前体: $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$ (通过网眼为45 $\mu\text{m}$ 的筛子)

[0153] • 蚀刻液组成:49%HF 6mL,

[0154]  $\text{H}_2\text{O}$ 18mL

[0155] HCl(12M)36mL

[0156] • 前体投入量:3.0g

[0157] • 蚀刻容器:100mL试剂瓶

[0158] • 蚀刻温度:35°C

[0159] • 蚀刻时间:24小时

[0160] • 搅拌器转速:400rpm

[0161] (3)蚀刻后的清洗

[0162] 将上述浆料均等地分割为2份,并分别装入到两根50mL离心管。然后,在使用离心分离机在3500G、5分钟的条件下进行离心分离之后,废弃上清液。然后,(i)向各离心管中的剩余的沉淀物追加35mL的纯净水,(ii)通过手动摇晃而进行搅拌,(iii)在3500G、5分钟的条件下进行离心分离,(iv)除去上清液。将从该(i)到(iv)的工序重复10次。然后,在3500G、5分钟的条件下进行离心分离,最后得到 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_s$ -水分介质粘土。

[0163] (4)Li嵌入

[0164] 针对用上述方法制备的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_s$ -水分介质粘土,像下述Li嵌入的条件那样,作为含Li化合物而使用LiCl,在20°C以上且25°C以下搅拌12小时,从而进行Li嵌入。Li嵌入的详细条件如下。

[0165] (Li嵌入的条件)

[0166] •  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_s$ -水分介质粘土(清洗后MXene):固体成分0.75g

[0167] • LiCl:0.75g

[0168] • 嵌入容器:100mL试剂瓶

[0169] • 温度:20°C以上且25°C以下(室温)

[0170] • 时间:12小时

[0171] • 搅拌器转速:800rpm

[0172] (5) 分层以及水清洗

[0173] 将进行Li嵌入而得到的浆料投入到50mL离心管,使用离心分离机在3500G的条件下进行离心分离,然后,废弃上清液。接着,(i)向剩余的沉淀物追加纯净水40mL,然后用摇动器搅拌15分钟,然后,(ii)以3500G进行离心分离,(iii)回收上清液作为单层-少层MXene含有液。将该(i)~(iii)的操作合计重复4次,从而得到含有单层-少层MXene的上清液。进而,使用离心分离机将该上清液在4300G、2小时的条件下进行离心分离,然后废弃上清液,作为剩余的沉淀物而得到含有单层-少层MXene的MXene粘土。

[0174] 2. MXene浆料的制作

[0175] 取给定量的通过所述1得到的MXene粘土到50mL离心管,加入纯净水,使得MXene的浓度成为1.5wt%。然后,用摇动器搅拌15分钟而得到MXene浆料。

[0176] 3. MXene浆料的老化(表1的No.2~No.5)

[0177] 在表1的No.2~No.5中,以浆料的状态进行了老化。详细地,将通过所述2得到的浆料装入到树脂制容器,并配置在常压干燥箱中,在40°C的温度下放置1天、2天、3天或6天,从而进行老化。另外,表1的No.6~No.8在浆料的状态下并未进行老化。

[0178] 4. 电极样本的制作

[0179] 使用通过所述2得到的表1的No.6~No.8的MXene浆料或通过所述3得到的表1的No.2~No.5的进行了老化的MXene浆料,按以下的顺序实施而制作电极样本。

[0180] (a) 将浆料装入到25mL的注射器。

[0181] (b) 将所述(a)的注射器设置于喷涂机。

[0182] (c) 将给定张数的边长为3cm的方形的PET基板设置于喷涂机的带抽吸的工作台。

[0183] (d) 将雾化压力设置为0.5MPa,将喷嘴前端和基板的距离设置为15cm,将液体输送量设置为5mL/s,将扫描速度设置为150mm/s,将工作台加热器设置为45°C。

[0184] (e) 针对基板进行12次涂敷,由此形成电极。

[0185] (f) 使用常压干燥箱,在80°C、2小时的条件下进行干燥,得到电极样本。在No.6~No.8中得到的电极样本相当于前体膜。

[0186] 5. 电极样本的老化(表1的No.6~No.8)

[0187] 在表1的No.6~No.8中,进行了相当于前体膜的电极样本的老化。详细地,将通过所述4得到的No.6~No.8的电极样本配置在常压干燥箱中,在温度为85°C并且湿度为85RH%的条件下,放置1天、7天、或14天,从而进行老化。另外,作为比较例,在表1的No.1中,完全不进行老化而制作电极样本。

[0188] 6. 样本的评价

[0189] (1) 阻抗的测定

[0190] 像以下那样进行阻抗的测定。

[0191] (a) 分别对工作电极使用得到的电极样本,对对电极使用铂电极或碳电极,对参考电极使用银-氯化银电极,从而组装烧杯电池。

[0192] (b) 所述(a)的工作电极设为在得到的电极样本用Kapton(注册商标)胶带设置了直径为10mm的开口部的电极。

[0193] (c) 所述(a)的对电极使用面积比工作电极大的电极。

[0194] (d) 作为测定条件,在0.1Hz~106Hz的频率范围内,分别将电压设定为开路电压或者针对参考电极设定为1mVrms~20mVrms,将标绘数设定为71个点,将每一个标绘的N数设定为1~10,在恒电位模式下进行测定。使用的装置为Bio-Logic Science Instruments公司的VMP-300高性能电化学测定系统(16ch高级机型)。作为测定结果,在表1示出直径为10mm的电极在10Hz下的阻抗。

[0195] (2) 利用XPS进行的氧化程度的测定

[0196] 像以下那样,进行利用了XPS的氧化程度的测定。

[0197] (a) 用剪刀将得到的电极样本连同基板一起剪切成边长为大约5mm的方形。

[0198] (b) 对表面和剥离面的双方进行XPS的分析。关于露出剥离面的方法,首先,将形成在薄膜上的MXene膜转印到玻璃纸胶带的具有粘合性的面,并在被转印的MXene膜粘贴新的玻璃纸胶带,将彼此剥开。将此时露出的MXene膜内部定义为剥离面。

[0199] (c) 使用ULVAC-PHI株式会社的多功能扫描型X射线光电子谱分析装置(XPS) PHI 5000VersaProbe III,对电极样本的表面和剥离面的双方获取450eV以上且470eV以下的窄谱。而且,在二价Ti、三价Ti、四价Ti之中,四价Ti是来源于氧化钛的成分,因此,将得到的谱分离为二价Ti、三价Ti、以及四价Ti,计算在将这些谱峰值的面积合计设为100时的四价Ti的谱峰值的比例,作为四价Ti的比例,将该计算值定义为“氧化程度”。XPS的膜的厚度方向上的检测深度为大约5nm,检测最表面的信息。此外,不是得到特定的点的信息,而是通过扫描直径为100 $\mu$ m的X射线而得到1000 $\mu$ m $\times$ 200 $\mu$ m的范围的信息。在表1示出测定结果。

[0200] (3) SEM观察

[0201] 使用扫描型电子显微镜(株式会社日立高新技术制造的场发射型扫描电子显微镜(FE-SEM)S-4800),进行表1的No.7的电极样本的表面的显微镜观察,得到显微镜照片。在图4示出该显微镜照片。在图4中,确认到析出了看起来为白色的粒状的氧化钛的晶体。另外,根据充电成白色、XPS的结果、以及在用EDX观察的范围内氧的检测高这三个信息,综合判断出看起来为白色的粒状的晶体是氧化钛。

[0202] [表1]

No.	老化			氧化程度		阻抗 @10Hz [ $\Omega$ ]
	老化对象	恒温槽条件	放置时间	表面的Ti(IV)的比例 [mol%]	剥离面的Ti(IV)的比例 [mol%]	
1	不进行老化			2	2	49.1
2	浆料	40 $^{\circ}$ C	1天	8	5	22.7
3	浆料	40 $^{\circ}$ C	2天	8	5	25.7
4	浆料	40 $^{\circ}$ C	3天	9	4	20.1
5	浆料	40 $^{\circ}$ C	6天	10	4	14.8
6	电极样本	85 $^{\circ}$ C, 85RH%	1天	13	8	28.4
7	电极样本	85 $^{\circ}$ C, 86RH%	7天	57	13	45.4
8	电极样本	85 $^{\circ}$ C, 87RH%	14天	72	7	279.3

[0204] 使用上述表1中的表面的四价Ti的比例(氧化程度)和直径为10mm的电极在10Hz下的阻抗的值,示出它们的关系,作为图5。根据图5可知,从四价钛的比例超过2摩尔%起,阻抗下降,在达到57摩尔%之前,示出比初始低的阻抗,示出高导电性。即,可认为,虽然MXene

的氧化导致导电性的下降,但是如果是在给定的范围内稍微氧化的状态,则几乎不会由于氧化钛而造成阻抗的上升,由于存在氧化钛,从而MXene的薄片间的距离变大,由此阻抗下降的效果变大,示出了高导电性。另一方面,若表面的四价Ti的比例(氧化程度)超过57摩尔%而达到72摩尔%,则阻抗显著升高。另外,本实施例中的电极样本的老化在85°C的稍高的温度下进行,因此用于得到四价钛的比例为57摩尔%以下的MXene膜的老化的所需时间的上限为7天。此外,在表1中,在全部的样本中,剥离面的氧化程度都比表面的氧化程度低。关于膜的剥离面的四价钛的比例,例如,在样本No.8中为7摩尔%,抑制了氧化。

[0205] 本申请同时以作为日本专利申请的特愿2021-199517号为基础申请而主张优先权。通过参照,从而将特愿2021-199517号加入到本说明书中。

[0206] 产业上的可利用性

[0207] 本实施方式涉及的导电性膜能够利用于任意的合适的用途,优选地,能够利用于要求高导电性的用途,特别优选地,例如能够作为电极使用。

[0208] 附图标记说明

[0209] 1a、1b:层主体( $M_nX_n$ 层)

[0210] 3a、5a、3b、5b:修饰或封端T

[0211] 7a、7b:MXene层

[0212] 10a、10b、10c、10d:MXene(粒子)

[0213] 30:以往的MXene膜

[0214] 31:本实施方式涉及的MXene膜

[0215] 51:氧化钛的晶体

[0216] 53:MXene膜的表层区域

[0217] 55:MXene膜的内部区域。

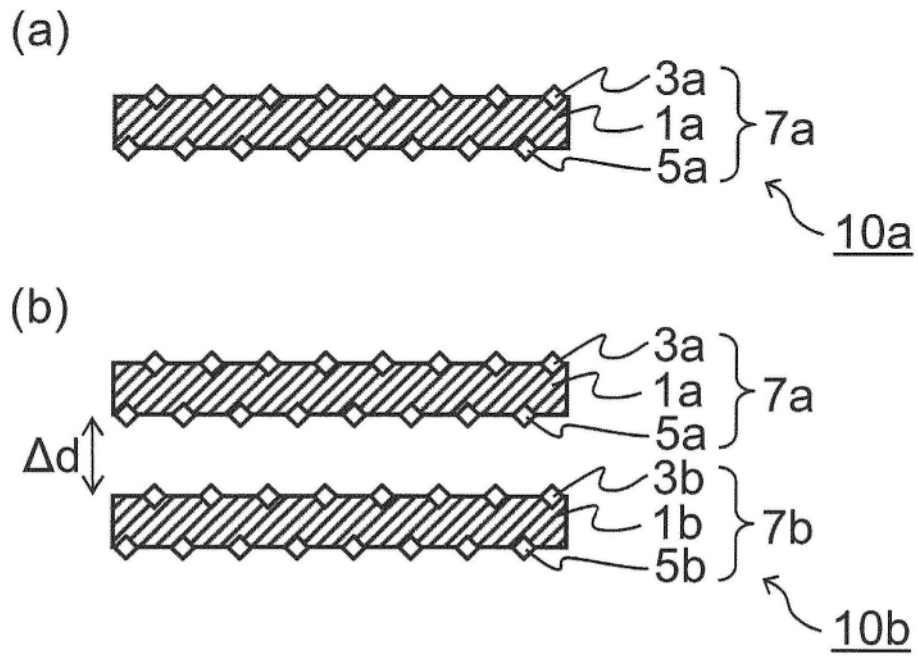


图1

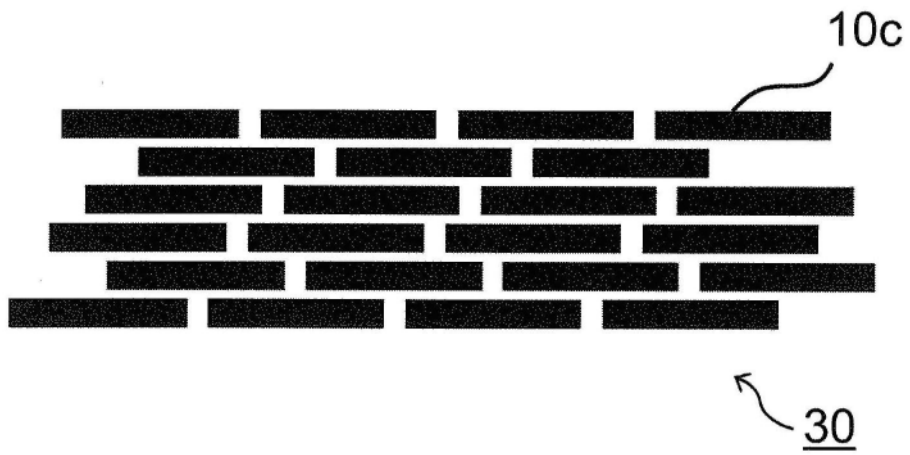


图2

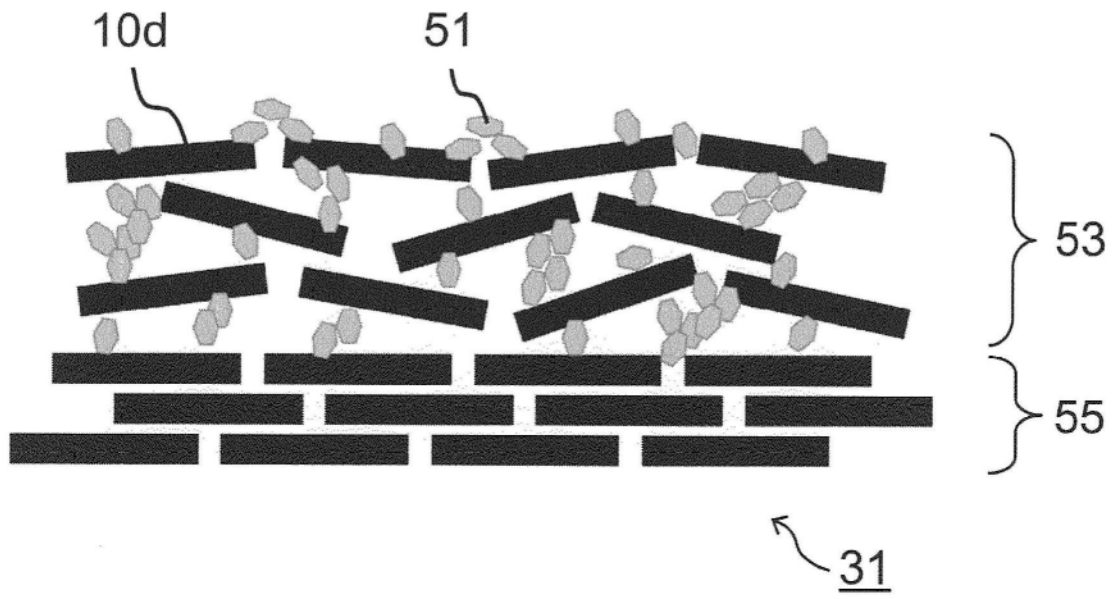


图3

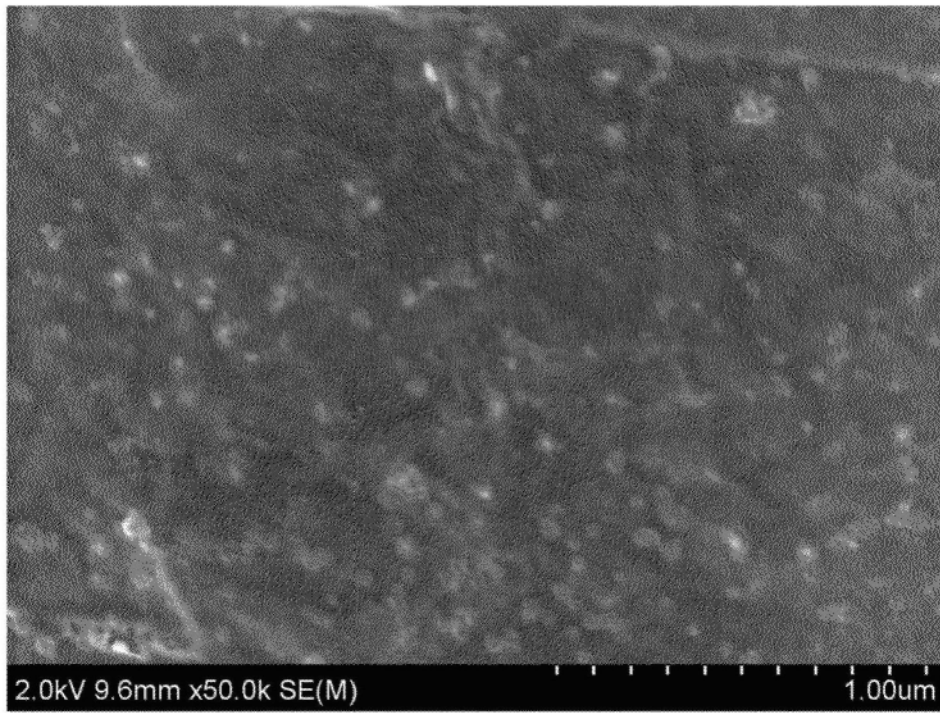


图4

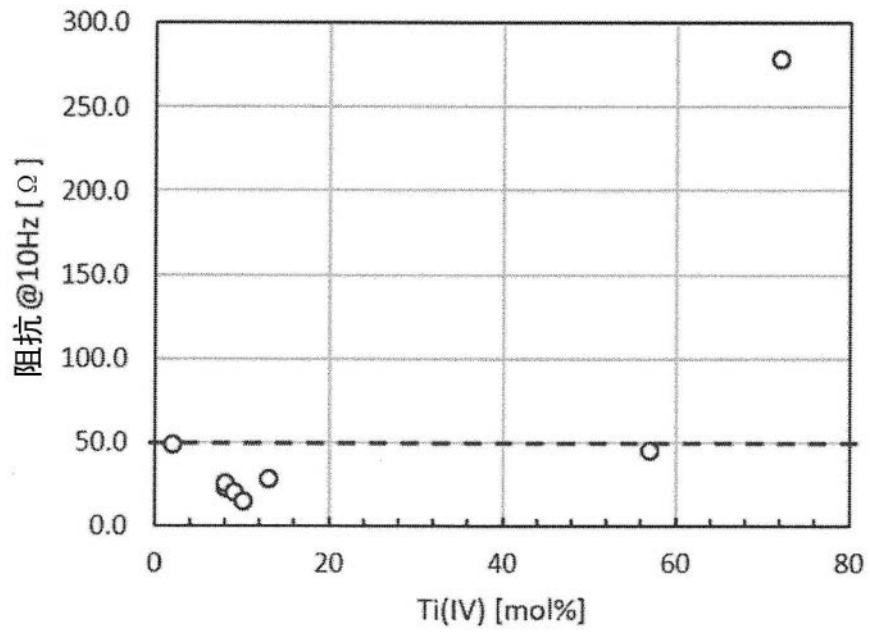


图5