



(10) 申请公布号 CN 118633137 A

(43) 申请公布日 2024.09.10

(21) 申请号 202280090699.8

(22) 申请日 2022.12.16

(30) 优先权数据

2022-014920 2022.02.02 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.07.31

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/046433 2022.12.16

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/149103 JA 2023.08.10

(71) 申请人 株式会社村田制作所

地址 日本

(72) 发明人 阿部匡矩 濑古朱里

(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 韩聪

(51) Int.Cl.

H01G 11/30 (2006.01)

H01M 4/136 (2006.01)

H01M 4/1397 (2006.01)

H01M 4/58 (2006.01)

H01M 4/62 (2006.01)

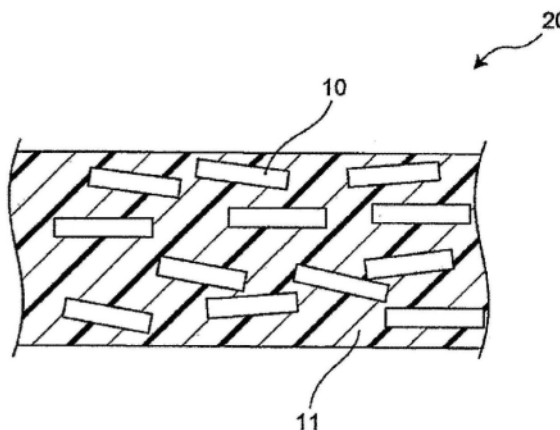
权利要求书2页 说明书20页 附图3页

(54) 发明名称

复合材料和复合材料结构体的制造方法

(57) 摘要

本发明提供一种包含MXene和树脂材料的新型复合材料,与以往的复合材料相比,耐环境性(特别是耐湿性)提高。所述复合材料包含含有1个或多个层的二维材料的粒子和树脂材料,上述层包括:由 M_mX_n (M为至少1种的第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)表示的层主体;以及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),上述树脂材料为阴离子性树脂材料(其中,不包括包含聚乙烯醇的树脂材料),所述阴离子性树脂材料包含具有羧酸基和羧酸盐基中的至少一者且不具有NH基的阴离子性聚合物。



1. 一种复合材料,其包含树脂材料和含有1个或多个层的二维材料的粒子,所述层包括由下式: $M_m X_n$ 表示的层主体和存在于该层主体的表面的修饰或末端T,式 $M_m X_n$ 中,M为至少1种的第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,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,所述树脂材料为阴离子性树脂材料,所述阴离子性树脂材料包含具有羧酸基和羧酸盐基中的至少一者且不具有NH基的阴离子性聚合物,所述阴离子性树脂材料并非包含聚乙烯醇的树脂材料。
2. 根据权利要求1所述的复合材料,其具有结构体的形态。
3. 根据权利要求2所述的复合材料,其中,所述结构体为膜。
4. 根据权利要求1~3中任一项所述的复合材料,其中,所述树脂材料为丙烯酸系树脂材料。
5. 根据权利要求1~4中任一项所述的复合材料,其中,所述树脂材料为自交联型的树脂材料。
6. 根据权利要求1~5中任一项所述的复合材料,其中,所述复合材料中的、所述树脂材料的固体成分相对于二维材料的粒子和所述树脂材料的固体成分的合计的比例为0.1质量%以上且99.9质量%以下。
7. 根据权利要求1~6中任一项所述的复合材料,其中,所述 $M_m X_n$ 为 $Ti_3 C_2$ 。
8. 一种复合材料结构体的制造方法,其包括:
 - (a) 制备液态组合物的步骤,所述液态组合物包含树脂材料、含有1个或多个层的二维材料的粒子、和液态介质,所述层包括由下式: $M_m X_n$ 表示的层主体和存在于该层主体的表面的修饰或末端T,式 $M_m X_n$ 中,M为至少1种的第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,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,所述树脂材料阴离子性树脂材料,所述阴离子性树脂材料包含具有羧酸基和羧酸盐基中的至少一者且不具有NH基的阴离子性聚合物,所述阴离子性树脂材料并非包含聚乙烯醇的树脂材料;以及
 - (b) 使用所述液态组合物在基材上形成前驱结构体,至少使该前驱结构体干燥从而得到复合材料结构体的步骤。
9. 根据权利要求8所述的复合材料结构体的制造方法,其中,所述复合材料结构体为复合材料膜。
10. 根据权利要求8或9所述的复合材料结构体的制造方法,其中,所述树脂材料为丙烯酸系树脂材料。
11. 根据权利要求8~10中任一项所述的复合材料结构体的制造方法,其中,在所述(a)

中,所述树脂材料为自交联型的树脂材料。

12. 根据权利要求8~11中任一项所述的复合材料结构体的制造方法,其中,在所述(a)中,所述液态组合物中的、所述树脂材料的固体成分相对于所述二维材料的粒子和所述树脂材料的固体成分的合计的比例为0.1质量%以上且99.9质量%以下。

13. 根据权利要求8~12中任一项所述的复合材料结构体的制造方法,其中,在所述(a)之前还包括:

通过包括用包含氢氟酸的蚀刻液对由下式: $M_m AX_n$ 表示的原料进行蚀刻的方法,得到所述二维材料的粒子的步骤,

式 $M_m AX_n$ 中,M、X、n和m如上所述,

A为至少1种的第12、13、14、15、16族元素。

14. 根据权利要求8~12中任一项所述的复合材料结构体的制造方法,其中,在所述(a)之前还包括:

通过包括用包含氟化物和除了氢氟酸以外的酸的蚀刻液对由下式: $M_m AX_n$ 表示的原料进行蚀刻的方法,得到所述二维材料的粒子的步骤,

式 $M_m AX_n$ 中,M、X、n和m如上所述,

A为至少1种的第12、13、14、15、16族元素。

15. 根据权利要求8~14中任一项所述的复合材料结构体的制造方法,其中,在所述(b)中,通过将所述液态组合物喷涂到所述基材上而形成所述前驱结构体。

16. 根据权利要求8~15中任一项所述的复合材料结构体的制造方法,其中,所述 $M_m X_n$ 为 Ti_3C_2 。

复合材料和复合材料结构体的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及复合材料,更详细而言,涉及包含无机粒子和树脂材料的复合(composite)材料、以及复合材料结构体的制造方法。

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是所谓的二维材料的一种,更详细而言,如后所述,是具有1个或多个层的形态的二维材料(层状材料)。通常来说,MXene具有这种二维材料(层状材料)的粒子(可以包括粉末、薄片、纳米片等)的形态。

[0003] 以往,已知有MXene与树脂材料(聚合物材料)的复合材料。例如,在非专利文献1中记载了应用乳液法将MXene填充于聚氨酯而成的复合材料。

[0004] 现有技术文献

[0005] 非专利文献

[0006] 非专利文献1:Weiqiang Zhi,et al.,“Study of MXene-filled polyurethane nanocomposites prepared via an emulsion method”,Composites Science and Technology,2018,vol.168,pp.404-411

发明内容

[0007] 发明要解决的课题

[0008] 已知仅由MXene构成的物体(例如膜等)的物性随时间变化(代表性的是导电性随时间降低)。据认为这是由MXene吸湿而引起的。

[0009] 根据本发明人等的研究,明确了如果由包含MXene、以及在该技术领域以往使用的树脂材料(聚氨酯等,参照非专利文献1)的复合材料(以下,也简称为“以往的复合材料”)来构成物体,则与仅由MXene(MXene单体材料)构成的物体相比,由以往的复合材料构成的物体的物性随时间大幅变化(代表性的是导电性随时间大幅降低)。确认到该趋势在高湿环境(例如相对湿度85%)下更加显著。即,根据本发明人等的研究,明确了包含MXene和树脂材料(聚氨酯等)的上述以往的复合材料存在耐环境性(特别是耐湿性)比MXene单体材料低的问题。

[0010] 本发明的目的在于提供一种包含MXene和树脂材料的新型复合材料,该复合材料的耐环境性(特别是耐湿性)与以往的复合材料相比得到了提高。本发明的另一目的在于提供包含MXene和树脂材料的复合材料结构体的新型制造方法。

[0011] 用于解决课题的手段

[0012] [1]

[0013] 一种复合材料,其包含含有1个或多个层的二维材料的粒子和树脂材料,

[0014] 上述层包括:

[0015] 由下式: M_nX_n 表示的层主体和存在于该层主体的表面的修饰或末端T,

[0016] (式中,M为至少1种的第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),

[0017] (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),

[0018] 上述树脂材料为阴离子性树脂材料(其中,不包括包含聚乙烯醇的树脂材料),所述阴离子性树脂材料包含具有羧酸基和羧酸盐基中的至少一者且不具有NH基的阴离子性聚合物。

[0019] [2]

[0020] 根据上述[1]中记载的复合材料,其具有结构体的形态。

[0021] [3]

[0022] 根据上述[2]中记载的复合材料,其中,上述结构体为膜。

[0023] [4]

[0024] 根据上述[1]~[3]中任一项记载的复合材料,其中,上述树脂材料为丙烯酸系树脂材料。

[0025] [5]

[0026] 根据上述[1]~[4]中任一项记载的复合材料,其中,上述树脂材料为自交联型的树脂材料。

[0027] [6]

[0028] 根据上述[1]~[5]中任一项记载的复合材料,其中,上述复合材料中的、上述树脂材料的固体成分相对于二维材料的粒子和上述树脂材料的固体成分的合计的比例为0.1质量%以上且99.9质量%以下。

[0029] [7]

[0030] 根据上述[1]~[6]中任一项记载的复合材料,其中,上述 M_mX_n 为 Ti_3C_2 。

[0031] [8]

[0032] 一种复合材料结构体的制造方法,其包括:

[0033] (a) 制备液态组合物的步骤,所述液态组合物包含含有1个或多个层的二维材料的粒子、树脂材料和液态介质,

[0034] 上述层包括:

[0035] 由下式: M_mX_n 表示的层主体和存在于该层主体的表面的修饰或末端T,

[0036] (式中,M为至少1种的第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),

[0037] (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] 上述树脂材料为阴离子性树脂材料(其中,不包括包含聚乙烯醇的树脂材料),所述阴离子性树脂材料包含具有羧酸基和羧酸盐基中的至少一者且不具有NH基的阴离子性聚合物;以及

[0039] (b) 使用上述液态组合物在基材上形成前驱结构体,至少使该前驱结构体干燥从而得到复合材料结构体的步骤。

[0040] [9]

[0041] 根据上述[8]中记载的复合材料结构体的制造方法,其中,上述复合材料结构体为复合材料膜。

[0042] [10]

[0043] 根据上述[8]或[9]中记载的复合材料结构体的制造方法,其中,上述树脂材料为丙烯酸系树脂材料。

[0044] [11]

[0045] 根据上述[8]~[10]中任一项记载的复合材料结构体的制造方法,其中,在上述(a)中,上述树脂材料为自交联型的树脂材料。

[0046] [12]

[0047] 根据上述[8]~[11]中任一项记载的复合材料结构体的制造方法,其中,在上述(a)中,上述液态组合物中的、上述树脂材料的固体成分相对于上述二维材料的粒子和上述树脂材料的固体成分的合计的比例为0.1质量%以上且99.9质量%以下。

[0048] [13]

[0049] 根据上述[8]~[12]中任一项记载的复合材料结构体的制造方法,其中,在上述(a)之前还包括:

[0050] 通过包括用包含氢氟酸的蚀刻液对由下式: M_mAX_n 表示的原料进行蚀刻的方法,得到上述二维材料的粒子的步骤,

[0051] (式中,M、X、n和m如上所述,

[0052] A为至少1种的第12、13、14、15、16族元素)。

[0053] [14]

[0054] 根据上述[8]~[12]中任一项记载的复合材料结构体的制造方法,其中,在上述(a)之前还包括:

[0055] 通过包括用包含氟化物和酸(其中,不包括氢氟酸)的蚀刻液对由下式: M_mAX_n 表示的原料进行蚀刻的方法,得到上述二维材料的粒子的步骤,

[0056] (式中,M、X、n和m如上所述,

[0057] A为至少1种的第12、13、14、15、16族元素)。

[0058] [15]

[0059] 根据上述[8]~[14]中任一项记载的复合材料结构体的制造方法,其中,在上述(b)中,通过将上述液态组合物喷涂到上述基材上而形成上述前驱结构体。

[0060] [16]

[0061] 根据上述[8]~[15]中任一项记载的复合材料结构体的制造方法,其中,上述 M_mX_n 为 Ti_3C_2 。

[0062] 发明效果

[0063] 根据本发明,在包含规定的二维材料(在本说明书中也称为“MXene”)的粒子和树脂材料的复合材料中,使用包含具有羧酸基和羧酸盐基中的至少一者且不具有NH基的阴离子性聚合物的阴离子性树脂材料(其中,不包括包含聚乙烯醇的树脂材料),由此,可提供与以往的复合材料相比耐环境性(特别是耐湿性)提高了的复合材料。另外,根据本发明,可提供包含MXene和上述树脂材料的复合材料结构体的新型制造方法。

附图说明

[0064] 图1是表示本发明的1个实施方式中的复合材料的概略示意截面图。

[0065] 图2是表示可以在本发明的1个实施方式中利用的二维材料(MXene)的粒子的概略

示意截面图,图2的(a)表示单层MXene粒子,图2的(b)表示多层(例示为二层)MXene粒子。

[0066] 图3是表示在实施例1和比较例1~2中制造的膜的电导率的经时变化的图表。

[0067] 图4是表示在实施例2和比较例3~4中制造的膜的电导率的经时变化的图表。

[0068] 图5是表示在实施例3和比较例5~6中制造的膜的电导率的经时变化的图表。

具体实施方式

[0069] 以下,对本发明的1个实施方式中的复合材料和复合材料结构体(例如,具有膜的形态的复合材料)的制造方法进行详细叙述,但本发明并不限于该实施方式。

[0070] 参照图1,本实施方式的复合材料20包含:规定的二维材料(层状材料)的粒子10、以及包含具有羧酸基和羧酸盐基中的至少一者且不具有NH基的阴离子性聚合物的阴离子性树脂材料(其中,不包括包含聚乙烯醇的树脂材料)(以下,也将具有该限定的阴离子性树脂材料简称为“阴离子性树脂材料”)11。通过将该阴离子性树脂材料11与规定的二维材料(层状材料)的粒子10组合使用,从而与使用了聚氨酯等的以往的复合材料相比,能够提高耐环境性(特别是耐湿性)。

[0071] 本实施方式的复合材料20以具有任意适当的结构和/或形态。例如,本实施方式的复合材料20可以为固体状或非流动性的结构体(实质上不含有液态介质)。复合材料结构体可以成形或成型为规定的形状。作为该复合材料结构体,例如可举出具有膜的形态的复合材料20,换言之,可举出复合材料膜(在图1中表示为复合材料20)。然而,本实施方式的复合材料20并不限于此,例如也可以是进一步包含后述的液态介质(在图1中未示出)的液态组合物(例如浆料、糊剂等)。

[0072] 以下,通过复合材料结构体(例如复合材料膜)的制造方法对本实施方式的复合材料20进行详细叙述。只要没有特别说明,则复合材料结构体的制造方法中的说明也可以适用于复合材料。

[0073] 本实施方式的复合材料结构体的制造方法包括:

[0074] (a) 制备液态组合物的步骤,所述液态组合物包含规定的二维材料(层状材料)的粒子、阴离子性树脂材料和液态介质;以及

[0075] (b) 使用上述液态组合物在基材上形成前驱结构体,至少使该前驱结构体干燥从而得到复合材料结构体的步骤。

[0076] • 工序(a)

[0077] <MXene粒子>

[0078] 首先,准备规定的二维材料(层状材料)的粒子。可以在本实施方式中使用的规定的二维材料为MXene,规定如下:

[0079] 所述二维材料(其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来代替s)为包含1个或多个层的二维材料(层状材料),

[0080] 该层包括:

[0081] 由下式: M_mX_n (式中,M为至少1种的第3、4、5、6、7族金属,可以包含所谓的前期过渡金属、例如选自Sc、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo和Mn中的至少1种,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)表示的层主体(该层主体可以具有各X位于M的八面体阵列内的晶格);以及

[0082] 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)。

[0083] 代表性的是,n可以为1、2、3或4,但不限于此。

[0084] 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种,更优选为选自Ti、V、Cr和Mo中的至少1种。

[0085] 已知MXene由上述式: M_mX_n 以如下方式表达。

[0086] 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”分别意味着大约1.3(=4/3)和大约0.6(=2/3)。

[0087] 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 、 $(Hf_2V)_2C_2$ 、 $(Hf_2Mn)_2C_2$ 、 $(V_2Ti)_2C_2$ 、 $(Cr_2Ti)_2C_2$ 、 $(Cr_2V)_2C_2$ 、 $(Cr_2Nb)_2C_2$ 、 $(Cr_2Ta)_2C_2$ 、 $(Mo_2Sc)_2C_2$ 、 $(Mo_2Ti)_2C_2$ 、 $(Mo_2Zr)_2C_2$ 、 $(Mo_2Hf)_2C_2$ 、 $(Mo_2V)_2C_2$ 、 $(Mo_2Nb)_2C_2$ 、 $(Mo_2Ta)_2C_2$ 、 $(W_2Ti)_2C_2$ 、 $(W_2Zr)_2C_2$ 、 $(W_2Hf)_2C_2$ 、

[0088] 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”分别意味着大约2.7(=8/3)和大约1.3(=4/3)。

[0089] 代表性的是, M_mX_n 由选自 Ti_2C 、 Ti_3C_2 、 $Ti_3(CN)$ 、 $(Cr_2Ti)_2C_2$ 、 $(Mo_2Ti)_2C_2$ 、 $(Mo_2Ti_2)_3C_3$ 和 $(Mo_{2.7}V_{1.3})_3C_3$ 中的至少1种表示。

[0090] 特别是, M_mX_n 可以为 Ti_3C_2 。

[0091] 该MXene的粒子(以下,简称为“MXene粒子”)可以通过从作为原料的MAX相选择性地蚀刻(除去和根据情况进行层分离)A原子(和根据情况M原子的一部分)来合成。

[0092] 换言之,本实施方式的复合材料结构体的制造方法可以在工序(a)之前进一步包括得到MXene粒子的工序,得到MXene粒子的工序包括用蚀刻液对作为原料的MAX相进行蚀刻的步骤(蚀刻处理)。

[0093] 作为原料的MAX相(以下,也简称为“MAX原料”)由下式: M_mAX_n 表示,

[0094] (式中,M、X、n和m如上所述,A为至少1种的第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)。

[0095] MAX相具有由A原子构成的层位于由 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相代表性地在 $m=n+1$ 的情况下具有如下重复单元,即在 $n+1$ 层的M原子的层各层之间各配置1层X原子的层(也将它们合在一起称为“ 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”),但不限于此。通过从MAX相中选择性地蚀刻(除去和根据情况进行层分离)A原子(和根据情况M原子的一部分),从而A原子层(和根据情况M原子的一部分)被除去,存在于蚀刻液(通常使用包含氢氟酸的水溶液,但不限于此)中的羟基、氟原子、氯原子、氧原子和氢原子等修饰于露出的 M_mX_n 层的表面,将这样的表面作为末端。

[0096] 蚀刻液可以包含任意合适的酸(HF、HCl、HBr、HI、硫酸、磷酸、硝酸等)。

[0097] 例如,可以用包含氢氟酸的蚀刻液对MAX原料进行蚀刻。通过将氢氟酸(日文:フッ

酸)用于蚀刻液,从而蚀刻液中存在氢氟酸(HF)(日文:フッ化水素酸)。利用包含氢氟酸的蚀刻液进行的蚀刻处理也可以被称为ACID法。蚀刻液除了氢氟酸以外,还可以进一步包含其他酸,例如盐酸、氢溴酸、氢碘酸、硝酸、硫酸、乙酸、甲酸、次氯酸、氟磺酸等。

[0098] 或者,例如,可以用包含氟化物和酸(其中,不包括氢氟酸)的蚀刻液对MAX原料进行蚀刻。通过在蚀刻液中使用氟化物和酸(其中,不包括氢氟酸),从而氢氟酸(HF)原位(日文:イン・サイチュ)存在于蚀刻液中。利用包含氟化物和酸(其中,不包括氢氟酸)的蚀刻液进行的蚀刻处理也可以被称为MILD法。作为氟化物,可以使用金属氟化物,例如氟化锂、氟化钠、氟化钾等,特别是氟化锂。在使用金属氟化物的情况下,在蚀刻处理中,可以与MAX原料的蚀刻一起向MXene粒子中插层金属(金属离子)。作为酸(其中,不包括氢氟酸),例如使用盐酸、氢溴酸、氢碘酸、硝酸、硫酸、乙酸、甲酸、次氯酸、氟磺酸等,特别是可以为盐酸。作为氟化物和酸(其中,不包括氢氟酸),可以使用氟化氢铵。

[0099] 在本实施方式中,与利用包含氟化物和酸(其中,不包括氢氟酸)的蚀刻液进行的蚀刻处理(MILD法)相比,更优选利用包含氢氟酸的蚀刻液进行的蚀刻处理(ACID法)(参照后述的实施例)。

[0100] 得到MXene粒子的工序可以在蚀刻处理之后适当包括任意适当的处理。作为该处理,例如可举出清洗、插层、层离等。清洗可以应用水清洗,然后,可以进行离心分离/倾析。插层可以将金属(金属离子)插入MXene粒子。层离可以通过施加例如振动和/或超声波等冲击来促进MXene粒子的层剥离(将多层MXene粒子制成层数更少的MXene粒子,例如单层MXene粒子)。例如,可以通过手摇抖动、自动摇动器、机械式振荡器、涡旋混合器、均化器、超声波浴等进行规定时间的层离处理。

[0101] 需要说明的是,在本发明中,MXene粒子可以包含少量的残留的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%,根据复合材料的用途、使用条件,有时也没有问题。

[0102] 以这种方式合成的MXene粒子10如图2示意性所示,可以是包含1个或多个MXene层7a、7b的层状材料的粒子(作为MXene粒子10的例子,在图2的(a)中示出1个层的MXene粒子10a,在图2的(b)中示出2个层的MXene粒子10b,但不限于这些例子)。更详细而言,MXene层7a、7b具有由 M_nX_n 所示的层主体(M_nX_n 层)1a、1b和存在于层主体1a、1b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T 3a、5a、3b、5b。因此,MXene层7a、7b也表示为“ $M_nX_nT_s$ ”,s为任意的数。MXene粒子10可以是这样的MXene层各自分离而以1个层存在的粒子(图2的(a)所示的单层结构体,所谓的单层MXene粒子10a),也可以是多个MXene层彼此分离地层叠而成的层叠体(图2的(b)所示的多层结构体,所谓的多层MXene粒子10b),还可以是它们的混合物。MXene粒子10也可以是作为由单层MXene粒子10a和/或多层MXene粒子10b构成的集合体的粒子(也可以被称为粉末或薄片)。在多层MXene粒子的情况下,相邻的2个MXene层(例如7a和7b)也不一定完全分离,也可以部分地接触。

[0103] 虽然并不限定本实施方式,但MXene的各层(相当于上述的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(主要可以根据各层所含的M原子层的数量而不同),与层平行的平面(二维展开面)内的最大尺寸(可以与粒子的“面内尺寸”相对应)例如为0.1 μm 以上,特别是1 μm 以上,例如为200 μm 以下,特别是40 μm 以下。

[0104] 在MXene粒子为层叠体(多层MXene)粒子的情况下,各个层叠体粒子的内部的层间距离(或空隙尺寸,在图2的(b)中由 Δd 表示)没有特别限定,例如为0.8nm以上且小于10nm,特别是0.8nm以上且5nm以下,更特别是大约1nm,与层叠方向垂直的平面(二维展开面)内的最大尺寸(可以与粒子的“面内尺寸”相对应)例如为0.1 μm 以上,特别是1 μm 以上,例如为100 μm 以下,特别是20 μm 以下。

[0105] MXene粒子中的层的总数只要为1或2以上即可,例如为1以上且20以下,层叠方向的厚度(可以与粒子的“厚度”相对应)例如为0.8nm以上且20nm以下。

[0106] 在MXene粒子为层叠体(多层MXene)粒子的情况下,可以为层数少的MXene。术语“层数少”是指例如MXene的层叠数为6层以下。另外,层数少的多层MXene的层叠方向的厚度可以小于10nm。在本说明书中,将该“层数少的多层MXene”也称为“少层MXene”。

[0107] 虽然并不限定本实施方式,但MXene粒子其大部分可以由单层MXene和/或少层MXene构成的粒子(也可以被称为纳米片)。在本说明书中,有时将单层MXene和少层MXene一并称为“单层·少层MXene”。

[0108] 需要说明的是,上述的各尺寸可以作为基于扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)照片或原子力显微镜(AFM)照片的数均尺寸(例如至少40个的数量平均)、或者根据由X射线衍射(XRD)法测定的(002)面的倒易点阵空间(日文:逆格子空間)上的位置计算出的实际空间中的距离而求出。

[0109] <阴离子性树脂材料>

[0110] 另外,准备阴离子性树脂材料。在本发明中,“阴离子性树脂材料”是包含具有羧酸基和羧酸盐基中的至少一者且不具有NH基的阴离子性聚合物的阴离子性树脂材料(其中,不包括包含聚乙烯醇的树脂材料)。

[0111] 阴离子性聚合物是具有阴离子性官能团、在液态介质中显示负电荷(显示负的Zeta电位)的聚合物(高分子量的聚合物)。关于阴离子性聚合物中的具有阴离子性官能团的单体单元的比例,只要在液态介质中阴离子性聚合物显示负电荷(显示负的Zeta电位)就没有特别限定。阴离子性树脂材料包含阴离子性聚合物即可。阴离子性树脂材料除了包含阴离子性聚合物以外,还可以包含任意适当的其他成分。阴离子性树脂材料可以包含1种或2种以上的阴离子性聚合物,但优选不包含阴离子性聚合物以外的高分子量的聚合物。

[0112] 阴离子性聚合物具有羧酸基和羧酸盐基中的至少一者是指具有-COOH和/或-COOX'(X'为例如钠、钾、铵等一价离子)。羧酸基和羧酸盐基是在液态介质中形成-COO⁻的阴离子性官能团。阴离子性聚合物可以进一步包含其他阴离子性官能团,例如磺酸基、磺酸盐基、磷酸基和磷酸盐基等中的至少1种以上,也可以不包含。

[0113] 在本发明中,阴离子性聚合物需要不具有NH基。NH基可以是存在于聚合物的主链和/或侧链的-N(H)-,NH基的H可以形成氢键。因此,阴离子性聚合物例如不具有氨基甲酸酯键(-NHC(=O)-)。

[0114] 其中,能够在本发明中使用的阴离子性树脂材料不包括包含聚乙烯醇(PVA)的树脂材料(以下,也简称为“含PVA的树脂材料”)。在本发明中,被排除的含PVA的树脂材料是除了阴离子性聚合物以外还包含PVA的树脂材料。PVA(聚乙烯醇)是指包含来自乙烯醇的单体单元作为主成分的聚合物(polymer)。PVA例如可以是乙烯醇的均聚物、乙烯醇与乙酸乙烯酯的共聚物等。PVA可以理解为将羟基作为非离子性官能团的非离子性聚合物。换言之,本

发明中被排除的含PVA的树脂材料包括阴离子性聚合物和作为非离子性聚合物的PVA,因此可以理解为阴离子-非离子混合性树脂材料。需要说明的是,作为非离子性官能团的例子,已知有羟基、环氧烷基等。

[0115] 在本实施方式中,阴离子性树脂材料可以为丙烯酸系树脂材料。换言之,阴离子性树脂材料可以包含阴离子性的丙烯酸系聚合物作为阴离子性聚合物。该阴离子性的丙烯酸系聚合物具有羧酸基和羧酸盐基中的至少一者,且不具有NH基。丙烯酸系聚合物是指包含来自(甲基)丙烯酰基的单体单元作为主成分的聚合物(polymer)。“(甲基)丙烯酰基”是指丙烯酰基和/或甲基丙烯酰基。主成分是指占聚合物的50质量%以上的成分。

[0116] 在本实施方式中,阴离子性树脂材料优选为自交联型的树脂材料。就自交联型的阴离子性树脂材料而言,可以将自交联性的官能团导入到阴离子性聚合物(例如阴离子性的丙烯酸系聚合物)内,使得阴离子性聚合物能够单独交联,或者可以将反应性官能团导入到阴离子性聚合物内,使得阴离子性聚合物能够通过交联剂反应而交联,还可以是上述两种方式。

[0117] 例如,交联可以通过导入有羧酸基、磺酸基、羰基、羟基等反应性官能团的聚合物与具有交联性官能团的交联剂之间的交联反应来进行。和/或,也可以通过在1分子中具有2个以上乙烯基的交联性单体(例如,乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二乙烯基苯等)的共聚、或者导入具有能够自交联的官能团的单体(例如,含羟甲基的单体、含水解性甲硅烷基的单体等)来进行交联。

[0118] 阴离子性树脂材料中可包含的其他成分可以为添加剂。作为添加剂,例如可举出表面活性剂、固化剂和/或交联剂、粘度调节剂(例如增稠剂)等,但不限于这些。表面活性剂例如可举出四乙二醇等。

[0119] 作为能够以市售品获得的阴离子性树脂材料,可举出ARON(注册商标)NW-400(东亚合成株式会社制,自交联型,包含具有羧酸基和羧酸盐基中的至少一者且不具有NH基的阴离子性丙烯酸系聚合物,包含四乙二醇作为表面活性剂,不包含PVA)、Lipidure(注册商标)-A(日油株式会社制)等。需要说明的是,作为原料的市售的阴离子性树脂材料可以适当进一步包含液态介质。在本发明中,作为从阴离子性树脂材料中排除的含PVA的树脂材料,可举出ARON(注册商标)AS-2000(东亚合成株式会社制,非反应型,包含阴离子性丙烯酸系(丙烯酸系)聚合物和PVA)等。

[0120] <液态组合物>

[0121] 制备在液态介质中包含上述分别准备的MXene粒子和阴离子性树脂材料的液态组合物。

[0122] 液态介质可以为水性介质和有机系介质中的任一种,优选为水性介质。水性介质代表性的是水,根据情况,除了水以外,还可以以较少的量(以水性介质整体为基准计例如为30质量%以下,优选为20质量%以下)包含其他液态物质。有机系介质没有特别限定,例如可以是以醇为代表的质子性溶剂、或非质子性溶剂等,或者也可以是它们中的2种以上的混合溶剂。

[0123] 在所得到的液态组合物中,可以通过阴离子性树脂材料使MXene粒子良好地分散在液态介质中。如后所述,通过使用MXene粒子的分散性良好的液态组合物,(与以往的复合材料相比)能够提高最终得到的复合材料(在该制造例中为复合材料结构体,但不限于此)

的耐环境性(特别是耐湿性)。

[0124] 液态组合物中的、阴离子性树脂材料的固体成分相对于MXene粒子和阴离子性树脂材料的固体成分的合计的比例可以为0.1质量%以上且99.9质量%以下,在该范围内能够发挥耐环境性(特别是耐湿性)提高的效果。液态组合物中的上述比例可以与最终得到的复合材料(在该制造例中为复合材料结构体,但不限于此)中的阴离子性树脂材料的固体成分相对于MXene粒子和阴离子性树脂材料的固体成分的合计的比例实质上相同。

[0125] 根据包含MXene粒子和阴离子性树脂材料的固体成分的总固体成分浓度等,液态组合物可以为浆料或糊剂等形态。

[0126] • 工序(b)

[0127] <前驱结构体>

[0128] 然后,使用上述制备的液态组合物在基材上形成前驱结构体,至少使前驱结构体干燥从而得到复合材料结构体。在复合材料结构体为复合材料膜的情况下,前驱结构体为前驱体膜。

[0129] 基材没有特别限定,可以由任意适当的材料构成,可以具有任意适当的结构和/或形态。基材的表面中,形成前驱结构体的区域可以平坦,也可以不平坦,例如可以具有曲面状、凹凸状、不定形状等表面形状。基材代表性地可以为基板、膜等,但不限于这些。

[0130] 为了在最终形成的复合体材料膜与基材之间得到更高的密合性,基材表面(形成前驱结构体的表面)优选具有能够与MXene粒子进行氢键键合的官能团(例如OH基等)。该官能团可以是基材本来就具有的官能团,也可以是通过实施前处理(例如等离子体处理)而显现的官能团。前处理可以出于清洗、亲水化等目的而进行。

[0131] 在基材上形成前驱结构体的方法没有特别限定,例如,可以通过将液态组合物喷涂于基材上而形成前驱结构体。然而,也可以通过喷涂以外的方法,例如使用多孔性构件(例如膜滤器)作为基材,使液态组合物通过多孔性构件(过滤),从而在多孔性构件上形成前驱结构体。喷涂能够使MXene粒子在基材上取向(以MXene粒子的二维展开面相对于基材的表面大致平行(例如 $\pm 20^\circ$ 以内)的方式进行排列)而配置,能够使最终得到的复合材料结构体比过滤膜更致密,因此能够得到更高的耐环境性(耐湿性)。此外,也可以应用棒涂、旋涂、浸渍等任意的的方法。

[0132] 如果使前驱结构体干燥,则不必要的液态介质被除去(不一定是全部的液态介质被除去,也可以残留一部分),形成复合材料结构体。为了得到所期望厚度的复合材料结构体,可以反复进行上述喷涂和干燥。

[0133] 在使用自交联型的阴离子性树脂材料的情况下,可以在形成复合材料结构体的期间进行交联反应。例如,可以通过干燥至少部分地除去液态介质来进行交联反应。例如,根据所使用的自交联型的阴离子性树脂材料,除了干燥以外,还可以在适当的条件下进行加热、放射线(光、紫外线等)照射等,从而进行交联反应。

[0134] <复合材料结构体>

[0135] 如上那样得到的复合材料结构体使用MXene粒子的分散性良好的液态组合物制作,因此(与由以往的复合材料形成的膜相比)能够提高耐环境性(特别是耐湿性)。

[0136] 本发明不受任何理论约束,可认为通过使用MXene粒子的分散性良好的液态组合物,(与以往的复合材料相比)能够提高最终得到的复合材料(在该制造例中为复合材料结

构体,但不限于此)的耐环境性(特别是耐湿性)的理由如下所述。

[0137] MXene粒子在由 M_nX_n 所示的层主体的表面具有修饰或末端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),通过该构成而存在带电荷的位点。占据MXene粒子的大部分表面的二维展开面(与MXene粒子的层平行的平面)通常带负电荷。如果将MXene粒子与液态介质(代表性的是水)混合,则MXene粒子可以通过分子间力、氢键力在液态介质中彼此吸引而凝聚。在本实施方式中,除了MXene粒子和液态介质以外,还使用包含阴离子性聚合物的阴离子性树脂材料,所述阴离子性聚合物具有羧基和羧酸盐基中的至少一者且不具有NH基。阴离子性聚合物的羧基和/或羧酸盐基在液态介质中能够产生 $-C(=O)O^-$ 。另外,阴离子性聚合物的羧基和/或羧酸盐基中的=O可以作为氢受体发挥功能,阴离子性聚合物的羧基中的H可以作为氢键的氢供体发挥功能,可以与MXene粒子形成(相对松散的)氢键。在MXene粒子的修饰或末端T中,氟原子、氯原子和氧原子可以作为氢受体发挥功能,羟基和氢原子可以作为氢供体发挥功能。因此,在液态介质中,MXene粒子的表面的负电荷和阴离子性聚合物的 $-C(=O)O^-$ 可以发生强烈静电排斥,同时MXene粒子与阴离子性聚合物之间可以形成松散的氢键(需要说明的是,需要留意阴离子性聚合物中存在多个具有羧基和/或羧酸盐基的单体单元)。该静电排斥与氢键适当地平衡,其结果是,通过阴离子性聚合物的空间排斥而有效地防止MXene粒子彼此的凝聚,能够使MXene粒子良好地分散。MXene粒子对聚合物的官能团极其敏感,通过使用阴离子性官能团中能够形成松散的氢键、并且具有阴离子性且能够静电排斥的羧基和/或羧酸盐基的阴离子性聚合物,能够使MXene粒子良好地分散。

[0138] 这样的良好的MXene粒子的分散性可以通过阴离子性聚合物不具有NH基来确保。NH基可以作为阳离子性官能团发挥功能。另外,NH基可以作为氢供体发挥功能,MXene粒子可以与NH基形成强氢键。如果阴离子性聚合物具有NH基,则在液态介质中,MXene粒子的表面的负电荷与阴离子性聚合物的NH基之间产生静电引力,或者在MXene粒子与阴离子性聚合物的NH基之间产生过强的氢键从而MXene粒子彼此经由阴离子性聚合物而连接,可能发生MXene粒子的凝聚。在本实施方式中,由于阴离子性聚合物不具有NH基,所以能够避免该问题。

[0139] 此外,本发明中能够使用的阴离子性树脂材料不包括含PVA的树脂材料。通过本发明人等确认了PVA使MXene粒子凝聚的作用极强。即使含PVA的树脂材料包含阴离子性聚合物,PVA带来的凝聚作用也比液态介质中的MXene粒子的表面的负电荷与阴离子性聚合物的 $-C(=O)O^-$ 之间的静电排斥的效果强,其结果是,无法有效地防止MXene粒子彼此的凝聚,有可能无法使MXene粒子良好地分散。

[0140] 并且,通过像这样使用MXene粒子的分散性良好的液态组合物,能够使MXene粒子致密地存在于最终得到的复合材料(在该制造例中为复合材料结构体,下同)中。在MXene粒子的分散性良好的液态组合物中,可认为MXene粒子均等地分散在液态介质中。在使用该液态组合物形成的前驱结构体中,也可认为MXene粒子均等地分散在液态介质中,在干燥后的复合材料中,可以使MXene粒子以取向性高的状态存在。如本制造例那样,在基材上形成复合材料结构体的情况下,能够将MXene粒子以MXene粒子的二维展开面相对于基材的表面大致平行(例如 $\pm 20^\circ$ 以内)的方式进行排列而配置。其结果是,能够得到MXene粒子密度高的复合材料。MXene粒子的密度高的复合材料不易受到周围环境的影响,因此,(与以往的复合

材料相比)能够提高耐环境性。例如,在高湿条件下,对MXene粒子的密度更高的复合材料而言,水分子难以浸入(水分子的浸入路径更少),因此能够提高耐湿性。

[0141] 与此相对,与本实施方式不同,在MXene粒子的分散性差的液态组合物中,可认为MXene粒子在液态介质中不均匀地存在,一部分凝聚而存在。在使用该液态组合物形成的先驱结构体中,也可认为MXene粒子在液态介质中不均匀地存在,一部分凝聚而存在,在干燥时(成膜时),凝聚的MXene粒子会产生妨碍,扰乱MXene粒子的取向性。其结果是,在凝聚的MXene粒子的附近产生空隙,得到MXene粒子的密度低的复合材料。MXene粒子的密度低的复合材料容易受到周围环境的影响,因此,耐环境性(像以往的复合材料那样)降低。例如,在高湿条件下,对MXene粒子的密度更低的复合材料而言,水分子容易浸入(水分子的浸入路径更多),因此,耐湿性变差。

[0142] 根据以上可以理解,在本实施方式中,通过使用MXene粒子的分散性良好的液态组合物,能够得到MXene粒子的密度高的复合材料(在该制造例中为复合材料结构体),因此,能够使耐环境性(特别是耐湿性)比以往的复合材料提高,优选能够实现与MXene单体材料(实质上仅由MXene粒子构成,不含树脂材料)相同程度的耐环境性(特别是耐湿性)。

[0143] 此外,虽然在本实施方式中不是必须的,但阴离子性树脂材料优选为自交联型的树脂材料。由此,能够进一步提高耐环境性(特别是耐湿性)。本发明不受任何理论约束,其理由可以认为如下所述。

[0144] 自交联型的树脂材料可以是在阴离子性聚合物内导入了自交联性的官能团和/或(能够与交联剂反应的)反应性官能团的树脂材料。MXene粒子可以具有羟基等作为修饰或末端T,这样的修饰或末端T可以与阴离子性聚合物的自交联性和/或反应性的官能团发生交联反应。如果与MXene粒子交联而成的阴离子性聚合物进一步与其他MXene粒子交联,则阴离子性聚合物将多个MXene粒子之间交联。这样交联的MXene粒子成为相互化学键合的状态,不易受到周围环境的影响,因此,能够进一步提高耐环境性。例如,在高湿条件下,MXene粒子之间不易被水分子打开,因此,能够进一步提高耐湿性。

[0145] 耐环境性可以基于规定环境下的复合材料的物性的经时变化率来判断,变化率越小,则耐环境性(特别是耐湿性)越高。更详细而言,耐湿性可以基于高湿环境(例如相对湿度85%)下、特别是高温高湿环境(例如温度60℃和相对湿度85%)下的复合材料的物性的经时变化率来判断,变化率越小,则耐湿性越高。复合材料的物性可以是电特性,代表性地可以是电导率。换言之,根据本实施方式,(与以往的复合材料相比)能够提高最终得到的复合材料(在该制造例中为复合材料结构体)的电导率的经时降低率。

[0146] 最终得到的复合材料(在该制造例中为复合材料结构体)中的、阴离子性树脂材料的固体成分相对于MXene粒子和阴离子性树脂材料的固体成分的合计的比例与液态组合物中的比例同样地可以为0.1质量%以上且99.9质量%以下。在需要导电性的复合材料的情况下,尽管取决于所使用的阴离子性树脂材料,但相对于MXene粒子和阴离子性树脂材料的固体成分的合计,MXene粒子的比例例如可以为50质量%以上且99.9质量%以下。

[0147] 此外,根据本实施方式,与由MXene单体材料形成的膜的情况相比,能够在复合材料结构体与基材之间得到高密合性。由MXene单体材料形成的膜在胶带剥离(依据JIS K5600-5-6中规定的划格法)中简单地发生凝聚剥离。与此相对,在本实施方式中,由于使用了包含MXene粒子和阴离子性树脂材料的复合材料,所以能够防止凝聚剥离,确保膜强度和

密合性。

[0148] 本实施方式的复合材料(结构体,例如膜)可以用于任意适当的用途。例如,可以用于任意适当的电气器件中的电极、电磁屏蔽体(EMI屏蔽体)等要求维持高电导率(减少初始电导率的降低)那样的用途。

[0149] 电极没有特别限定,例如可以为电容器用电极、电池用电极、生物电极、传感器用电极、天线用电极等。通过使用本实施方式的复合材料(结构体,例如膜),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、低阻抗的生物电极、高灵敏度的传感器和天线。

[0150] 电容器可以为电化学电容器。电化学电容器是利用了起因于电极(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器件(蓄电器件)使用。电池可以是能够反复充放电的化学电池。电池例如可以是锂离子电池、镁离子电池、锂硫电池、钠离子电池等,但不限于这些。

[0151] 生物电极是用于获得生物信号的电极。生物电极例如可以是用于测定EEG(脑电波)、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。

[0152] 传感器用电极是用于检查目标物质、状态、异常等的电极。传感器例如可以是气体传感器、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。

[0153] 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。

[0154] 特别是,通过使用本实施方式的复合材料(结构体,例如膜),能够得到高遮蔽率(EMI屏蔽性)的电磁屏蔽体。

[0155] 以上,对本发明的1个实施方式中的复合材料和复合材料结构体的制造方法进行了详细叙述,但本发明能够进行各种改变。需要说明的是,需要注意本发明的复合材料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。

[0156] 实施例

[0157] (实施例1)

[0158] • MAX粒子(MXene粒子的前驱体)的制备

[0159] 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的摩尔比投入到加入有氧化锆球的球磨机中并混合24小时。将所得到的混合粉末在Ar气氛下于1350℃烧制2小时。将由此得到的烧制体(块)用立铣刀粉碎至最大尺寸40 μ m以下。由此,作为MAX粒子,得到了Ti₃AlC₂粒子。

[0160] • 前驱体的蚀刻(ACID法)

[0161] 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)。

[0162] (蚀刻条件)

[0163] • 前驱体:Ti₃AlC₂(筛孔45 μ m过筛)

[0164] • 蚀刻液组成:49%HF 6mL

[0165] H₂O 18mL

[0166] HCl(12M) 36mL

[0167] • 前驱体投入量:3.0g

[0168] • 蚀刻容器:100mL IBOY(日文:アイボーイ)

[0169] • 蚀刻温度:35℃

[0170] • 蚀刻时间:24h

[0171] • 搅拌器转速:400rpm

[0172] • 蚀刻后的清洗

[0173] 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的条件下进行离心分离后,废弃上清液。在各离心管中的剩余的沉淀物中追加纯水40mL,再次以3500G进行离心分离,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 $Ti_3C_2T_x$ -水介质粘土。

[0174] • Li插层

[0175] 对于通过上述方法制备的 $Ti_3C_2T_x$ -水介质粘土,按照下述条件,使用LiCl作为含Li的化合物,在20℃以上且25℃以下搅拌12小时,进行Li插层。

[0176] (Li的插层的条件)

[0177] • $Ti_3C_2T_x$ -水介质粘土(清洗后MXene):固体成分0.75g

[0178] • LiCl:0.75g

[0179] • 插层容器:100mL IBOY

[0180] • 温度:20℃以上且25℃以下(室温)

[0181] • 时间:10h

[0182] • 搅拌器转速:800rpm

[0183] • 层离

[0184] 向上述 $Ti_3C_2T_x$ -水介质粘土中(i)追加纯水40mL之后,用振荡器搅拌15分钟后,(ii)以3500G进行离心分离,(iii)将上清液作为含单层MXene的液体回收。重复该(i)~(iii)的操作合计4次,得到了含单层MXene的上清液。此外,使用离心分离机在4300G、2小时的条件下对该上清液进行离心分离后,废弃上清液,作为含有单层·少层MXene的试样,得到了含有单层·少层MXene的粘土。

[0185] • MXene-水分散体的制备

[0186] 将该含有MXene的粘土与纯水以适当的量进行混合,准备了固体成分浓度(MXene粒子浓度)为34mg/mL的MXene-水分散体(MXene浆料)。

[0187] • 膜(复合材料膜)的形成

[0188] 在50mL的离心管中加入作为树脂材料的阴离子性的丙烯酸系树脂材料(ARON(注册商标)NW-400,东亚合成株式会社制)0.069g,然后,加入纯水22.284g,将树脂材料稀释。向稀释的树脂材料加入如上准备的MXene-水分散体(MXene粒子:固体成分浓度34mg/mL)17.647g,使总量为40.00g。然后,使用自动振荡器(SK5501.1,FAST&Fluid公司制)振摇搅拌15分钟,制备包含MXene粒子和树脂材料的液态组合物。该液态组合物中,未确认到MXene粒子的凝聚。

[0189] 使用喷涂机将所得到的液态组合物喷涂到预先用氧等离子体清洗了表面的3cm见方的玻璃基板(TEMPAX,SCHOTT公司制)上,形成包含液态组合物的前驱体膜。喷涂后,利用热风使其干燥。反复进行合计20次上述喷涂和干燥。然后,将前驱体膜在常压烘箱中于80℃干燥2小时,进一步在真空烘箱中于150℃干燥15小时左右,得到了复合材料膜(喷涂法)。

[0190] 关于复合材料膜中的MXene粒子与树脂材料的固体成分的质量比,根据所使用的

液态组合物的组成,可以认为是95质量%:5质量%。

[0191] (比较例1)

[0192] • 膜(MXene单体材料膜)的形成

[0193] 与实施例1同样地准备了MXene-水分散体(MXene粒子:固体成分浓度34mg/mL)。

[0194] 向50mL的离心管中加入纯水22.353g,向其中加入像上述那样准备的MXene-水分散体(MXene粒子:固体成分浓度34mg/mL)17.647g,使总量为40.00g。然后,使用自动振荡器(SK5501.1,FAST&Fluid公司制)振摇搅拌15分钟,制备包含MXene粒子且不含树脂材料的液态组合物。

[0195] 除了使用所得到的液态组合物以外,与实施例1同样地操作,得到了MXene单体材料膜。

[0196] (比较例2)

[0197] • 膜(复合材料膜)的形成

[0198] 与实施例1同样地准备了MXene-水分散体(MXene粒子:固体成分浓度34mg/mL)。

[0199] 在50mL的离心管中加入作为树脂材料的阴离子性的聚氨酯系树脂材料(RESAMINE D-4090,大日精化工工业株式会社制)0.108g,然后,加入纯水22.245g,将树脂材料稀释。向稀释的树脂材料中加入像上述那样准备的MXene-水分散体(MXene粒子:固体成分浓度34mg/mL)17.647g,使总量为40.00g。然后,使用自动振荡器(SK5501.1,FAST&Fluid公司制)振摇搅拌15分钟,制备包含MXene粒子和树脂材料的液态组合物。

[0200] 除了使用所得到的液态组合物以外,与实施例1同样地操作,得到了复合材料膜。需要说明的是,上述得到的液态组合物中,MXene粒子稍微凝聚,但能够形成膜。

[0201] 关于复合材料膜中的MXene粒子与树脂材料的固体成分的质量比,根据所使用的液态组合物的组成,可以认为是95质量%:5质量%。

[0202] (实施例2)

[0203] • MAX粒子(MXene粒子的前驱体)的制备

[0204] 与实施例1同样地操作,得到了MAX粒子。

[0205] • 前驱体的蚀刻(MILD法)和Li插层

[0206] 使用通过上述方法制备的 Ti_3AlC_2 粒子(粉末),在下述蚀刻条件下进行蚀刻和Li插层,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)。

[0207] (前驱体的蚀刻和Li插层的条件)

[0208] • 前驱体: Ti_3AlC_2 (筛孔 $45\mu m$ 过筛)

[0209] • 蚀刻液组成:LiF 3g

[0210] HCl(9M) 30mL

[0211] • 前驱体投入量:3g

[0212] • 蚀刻容器:100mL IBOY

[0213] • 蚀刻温度:35°C

[0214] • 蚀刻时间:24h

[0215] • 搅拌器转速:400rpm

[0216] • 蚀刻后的清洗

[0217] 将上述浆料分成2份并插入到2根50mL离心管中,使用离心分离机在3500G的条件

下进行离心分离后,废弃上清液。向各离心管中的剩余的沉淀物中(i)追加纯水40mL,(ii)再次以3500G进行离心分离,(iii)分离除去上清液。重复该(i)~(iii)的操作合计10次,确认第10次的上清的pH超过5,废弃上清液,得到了 $Ti_3C_2T_x$ -水介质粘土。

[0218] • 层离

[0219] 在向上述 $Ti_3C_2T_x$ -水介质粘土中(i)追加纯水40mL之后用振荡器搅拌15分钟后,(ii)以3500G进行离心分离,(iii)将上清液作为含单层MXene的液体回收。重复该(i)~(iii)的操作合计4次,得到了含单层MXene的上清液。此外,使用离心分离机在4300G、2小时的条件对该上清液进行离心分离后,废弃上清液,作为含单层·少层MXene的试样,得到了含单层·少层MXene的粘土。

[0220] • MXene-水分散体的制备

[0221] 将该含MXene的粘土和纯水以适当的量混合,从而准备了固体成分浓度(MXene粒子浓度)为84mg/mL的MXene-水分散体(MXene浆料)。

[0222] • 膜(复合材料膜)的形成

[0223] 向50mL的离心管中加入作为树脂材料的阴离子性的丙烯酸系树脂材料(ARON(注册商标)NW-400,东亚合成株式会社制)0.069g,然后,加入纯水32.165g,将树脂材料稀释。向稀释后的树脂材料中加入像上述那样准备的MXene-水分散体(MXene粒子:固体成分浓度84mg/mL)7.143g,使总量为40.00g。然后,使用自动振荡器(SK550 1.1,FAST&Fluid公司制)振摇搅拌15分钟,制备包含MXene粒子和树脂材料的液态组合物。

[0224] 除了使用所得到的液态组合物以外,与实施例1同样地操作,得到了复合材料膜。

[0225] 关于复合材料膜中的MXene粒子与树脂材料的固体成分的质量比,根据所使用的液态组合物的组成,可以认为是95质量%:5质量%。

[0226] (比较例3)

[0227] • 膜(MXene单体材料膜)的形成

[0228] 与实施例2同样地准备了MXene-水分散体(MXene粒子:固体成分浓度84mg/mL)。

[0229] 向50mL的离心管中加入纯水31.76g,向其中加入像上述那样准备的MXene-水分散体(MXene粒子:固体成分浓度84mg/mL)7.14g,使总量为40.00g。然后,使用自动振荡器(SK5501.1,FAST&Fluid公司制)振摇搅拌15分钟,制备了包含MXene粒子且不含树脂材料的液态组合物。

[0230] 除了使用所得到的液态组合物以外,与实施例1同样地操作,得到了MXene单体材料膜。

[0231] (比较例4)

[0232] • 膜(复合材料膜)的形成

[0233] 与实施例2同样地准备了MXene-水分散体(MXene粒子:固体成分浓度84mg/mL)。

[0234] 向50mL的离心管中加入作为树脂材料的阴离子性的聚氨酯系树脂材料(RESAMINE D-4090,大日精化工业株式会社制)0.108g,然后,加入纯水31.775g,将树脂材料稀释。向稀释后的树脂材料中加入像上述那样准备的MXene-水分散体(MXene粒子:固体成分浓度84mg/mL)7.143g,使总量为40.00g。然后,使用自动振荡器(SK5501.1,FAST&Fluid公司制)振摇搅拌15分钟,制备包含MXene粒子和树脂材料的液态组合物。

[0235] 除了使用所得到的液态组合物以外,与实施例1同样地操作,得到了复合材料膜。

[0236] 关于复合材料膜中的MXene粒子与树脂材料的固体成分的质量比,根据所使用的液态组合物的组成,可以认为是95质量%:5质量%。

[0237] (实施例3)

[0238] • 膜(复合材料膜)的形成

[0239] 与实施例1同样地制备了包含MXene粒子和树脂材料的液态组合物。

[0240] 使用布氏漏斗(日文:ヌツチエ)将所得到的液态组合物抽滤过夜。抽滤的过滤器使用膜滤器(Durapore,孔径0.45 μm ,Merck株式会社制)。抽滤后,将过滤器上的前驱体膜在真空烘箱中以80 $^{\circ}\text{C}$ 干燥过夜,得到了复合材料膜。

[0241] 关于复合材料膜中的MXene粒子与树脂材料的固体成分的质量比,根据所使用的液态组合物的组成,与实施例1相同。

[0242] (比较例5)

[0243] • 膜(MXene单体材料膜)的形成

[0244] 与比较例1同样地制备了包含MXene粒子且不含树脂材料的液态组合物。

[0245] 除了使用所得到的液态组合物以外,与实施例3同样地操作,得到了MXene单体材料膜。

[0246] (比较例6)

[0247] • 膜(复合材料膜)的形成

[0248] 与比较例2同样地制备了包含MXene粒子和树脂材料的液态组合物。

[0249] 除了使用所得到的液态组合物以外,与实施例3同样地操作,得到了复合材料膜。

[0250] 关于复合材料膜中的MXene粒子与树脂材料的固体成分的质量比,根据所使用的液态组合物的组成,与比较例2相同。

[0251] (比较例7)

[0252] 与实施例1同样地准备了MXene-水分散体(MXene粒子:固体成分浓度34mg/mL)。

[0253] 向50mL的离心管中加入作为树脂材料的含PVA的树脂材料(ARON(注册商标)AS-2000,东亚合成株式会社制)0.099g,然后,加入纯水22.254g,将树脂材料稀释。向稀释后的树脂材料中加入像上述那样准备的MXene-水分散体(MXene粒子:固体成分浓度34mg/mL)17.647g,使总量为40.00g。然后,使用自动振荡器(SK5501.1,FAST&Fluid公司制)振摇搅拌15分钟,制备包含MXene粒子和树脂材料的液态组合物。

[0254] 所得到的液态组合物中,MXene粒子发生凝聚,无法形成膜。

[0255] (比较例8)

[0256] 与实施例2同样地准备了MXene-水分散体(MXene粒子:固体成分浓度84mg/mL)。

[0257] 向50mL的离心管中加入作为树脂材料的含PVA的树脂材料(ARON(注册商标)AS-2000,东亚合成株式会社制)0.099g,然后,加入纯水32.758g,将树脂材料稀释。向稀释后的树脂材料中加入像上述那样准备的MXene-水分散体(MXene粒子:固体成分浓度84mg/mL)7.142g,使总量为40.00g。然后,使用自动振荡器(SK5501.1,FAST&Fluid公司制)振摇搅拌15分钟,制备包含MXene粒子和树脂材料的液态组合物。

[0258] 所得到的液态组合物中,MXene粒子发生凝聚,无法形成膜。

[0259] 将以上的实施例1~3和比较例1~8中的MXene粒子的制作方法、树脂材料的种类或有无、膜形成方法的概要汇总示于表1。

[0260] 【表1】

	MXene 粒子的制 作方法	树脂材料	膜形成
实施例 1	ACID 法	ARON NW-400	喷涂
比较例 1	ACID 法	无	喷涂
比较例 2	ACID 法	RESAMINE D-4090	喷涂
实施例 2	MILD 法	ARON NW-400	喷涂
比较例 3	MILD 法	无	喷涂
比较例 4	MILD 法	RESAMINE D-4090	喷涂
实施例 3	ACID 法	ARON NW-400	抽滤
比较例 5	ACID 法	无	抽滤
比较例 6	ACID 法	RESAMINE D-4090	抽滤
比较例 7	ACID 法	ARON AS-2000	不能
比较例 8	MILD 法	ARON AS-2000	不能

[0262] ARON NW-400: 包含具有羧酸基和羧酸盐基中的至少一者且不具有NH基的阴离子性丙烯酸系聚合物, 包含四乙二醇作为表面活性剂, 不含PVA的阴离子性树脂材料(自交联型)

[0263] RESAMINE D-4090: 包含聚氨酯系聚合物的阴离子性树脂材料

[0264] ARON AS-2000: 包含阴离子性丙烯酸系(丙烯酸系)聚合物和PVA的树脂材料(非反应型)

[0265] 对于能够形成膜的实施例1~3和比较例1~6, 如下进行膜(在实施例1~3和比较例2、4、6中为复合材料膜, 在比较例1、3、5中为MXene单体材料膜)的耐湿性的评价。另外, 对于实施例1~2和比较例1~4, 如下进行对基材(玻璃基板)的密合性的评价。需要说明的是, 实施例3和比较例5~6是通过抽滤在膜过滤器上制作膜的例子, 由于可以除去膜过滤器而以单独膜(自立膜)的形式使用, 所以未进行密合性的评价。

[0266] (评价)

[0267] • 耐湿性(高温高湿试验)

[0268] 对于实施例1~3和比较例1~6中分别在基材上制作的膜(样品), 制作后, 保存在温度60℃和相对湿度85%的恒温恒湿槽内, 从保存开始起1天后和之后在适当的天数测定了导电性膜的电导率(S/cm)。更详细而言, 关于电导率, 对于1个样品在3处测定电阻率(表面电阻率)(Q), 根据电阻率的测定值和预先测定的膜的厚度(μm)算出电导率(S/cm), 采用由此得到的3处的电导率的算术平均值。电阻率测定使用低电阻率计(株式会社Mitsubishi Chemical Analytech制, Loresta AXMCP-T370)。厚度测定使用触针式表面形状测定装置(DEKTAK8, Bruker Japan株式会社制), 在即将放入恒温恒湿槽内之前测定膜的厚度(μm), 将该测定值用于电导率的计算。

[0269] 将即将放入恒温恒湿槽内之前(初始)的电导率设为100%, 求出电导率的变化率。将结果示于图3~5。需要说明的是, 即将放入恒温恒湿槽内之前(初始)的电导率和1天后的电导率如表2所示。

[0270] 【表2】

	电导率 (S / cm)	
	初始	1天后
实施例 1	11064	6590 (60%)
比较例 1	14939	9406 (63%)
比较例 2	7134	2714 (38%)
[0271] 实施例 2	3628	2023 (56%)
比较例 3	3837	2442 (64%)
比较例 4	3572	1450 (41%)
实施例 3	6318	3410 (54%)
比较例 5	9389	4659 (50%)
比较例 6	4298	1655 (39%)

[0272] 在电导率的评价中,不含树脂材料的比较例1、3和5被理解为对照。

[0273] 参照表1和图3,实施例1和比较例1~2中,使用通过ACID法制作的MXene粒子,通过喷涂形成膜。除了初始和1天后以外,还在7天后和14天后测定电导率,调查电导率的变化率。在比较例1(对照)中,14天后的电导率的变化率为-50%。可认为由于MXene粒子本身具有羟基、插入到MXene粒子中的Li吸引水分子等而导致吸水,电导率降低。在实施例1中,14天后的电导率的变化率为-54%。实施例1的降低幅度与比较例1同等。与此相对,在比较例2中,14天后的电导率的变化率为-67%。比较例2的降低幅度显著大于比较例1和实施例1的降低幅度。

[0274] 参照表1和图4,实施例2和比较例3~4中,使用通过MILD法制作的MXene粒子,通过喷涂来形成膜。除了初始和1天后以外,还在3天后测定电导率,调查电导率的变化率。在比较例3(对照)中,电导率的变化率在1天后为-36%,在3天后为-69%。在实施例2中,电导率的变化率在1天后为-44%,在3天后为-67%。实施例2的降低幅度与比较例3相同。与此相对,在比较例4中,电导率的变化率在1天后为-59%,在3天后为-71%。比较例4的降低幅度与比较例3和实施例2的降低幅度相比,特别是在1天后显著大。

[0275] 将图3的实施例1(ACID法)与图4的实施例2(MILD法)进行比较时,可以理解为与使用通过MILD法制作的MXene粒子相比,使用通过ACID法制作的MXene粒子能够得到更高的耐湿性,因此进一步优选。据认为这是因为,与通过MILD法制作的MXene粒子相比,通过ACID法制作的MXene粒子的吸湿性低,容易表现出使用了本发明中的阴离子性树脂材料的效果。由MXene粒子引起的吸湿可认为是水分子被位于MXene粒子的表面的羟基、插入的Li吸引而引起的。据推测MXene粒子根据蚀刻方法(ACID法或MILD法),表面官能团、Li的量产生差异。因此,可认为通过ACID法制作的MXene粒子和通过MILD法制作的MXene粒子的表面官能团、Li的量不同,与此相伴的吸湿性也不同。

[0276] 参照表1和图5,实施例3和比较例5~6中,使用通过ACID法制作的MXene粒子,通过抽滤形成膜。除了初始和1天后以外,还在2天后测定电导率,调查电导率的变化率。在比较例5(对照)中,电导率的变化率在1天后为-50%,在2天后为-55%。在实施例2中,电导率的变化率在1天后为-46%,在2天后为-56%。实施例3的降低幅度与比较例5相同。与此相对,在比较例6中,电导率的变化率在1天后为-61%,在2天后为-61%。比较例6的降低幅度与比

较例5和实施例3的降低幅相比,特别是在1天后显著大。

[0277] 将图3的实施例1(喷涂)与图5的实施例3(抽滤)进行比较时,可以理解为与通过抽滤形成的膜相比,通过喷涂形成的膜能够得到更高的耐湿性,因此优选。据认为这是因为,通过喷涂形成的膜的密度比通过抽滤形成的膜的密度高(空隙少),容易表现出使用了本发明中的阴离子性树脂材料的效果。另一方面,可认为通过抽滤形成的膜容易成为稀疏的结构。

[0278] • 密合性(胶带剥离试验)

[0279] 根据JIS K5600-5-6中规定的划格法,对实施例1~2和比较例1~4各自中在基材(玻璃基板)上制作的膜(未进行耐湿性评价的样品)与基材的密合性(接合强度)进行评价。评价结果如下分类。将结果示于表3。

[0280] 0:切割的边缘完全光滑,任何格子的网格均无剥离。

[0281] 1:切割的交叉点处的涂膜有小剥离。划格部分受到影响的部分明确地不超过5%。

[0282] 2:涂膜沿着切割的边缘和/或在交叉点处剥离。在划格部分受到影响的部分明确地超过5%,但不超过15%。

[0283] 3:涂膜沿着切割的边缘,局部或整面地产生大的剥离,和/或网眼的各个部分局部或整面地剥离。划格部分受到影响的部分明确地超过15%,但不超过35%。

[0284] 4:涂膜沿着切割的边缘,局部或整面地产生大的剥离,和/或几处的网格局部或整面地剥离。划格部分受到影响的部分明确地不超过65%。

[0285] 5:分类4中也无法分类的剥离程度中的任一种。

[0286] 【表3】

[0287]	胶带剥离试验评价
实施例1	0
比较例1	4
比较例2	0
实施例2	3
比较例3	5
比较例4	4

[0288] 参照表3,在使用通过ACID法制作的MXene粒子、且通过喷涂形成膜的实施例1和比较例1~2中,实施例1和比较例2的膜为评价0,与比较例1的膜的评价4相比,评价数值小。可认为在实施例1和比较例2中,形成了包含MXene粒子和树脂材料的复合材料膜,通过混合树脂材料,确保了密合性。与此相对,可认为在比较例1中,形成了MXene单体材料膜,未混合树脂材料,因此无法确保密合性。

[0289] 在使用通过MILD法制作的MXene粒子、且通过喷涂形成膜的实施例2和比较例3~4中,实施例2和比较例4的膜分别为评价3和评价4,与比较例3的膜的评价5相比,评价数值小。可认为在实施例2和比较例4中,形成了包含MXene粒子和树脂材料的复合材料膜,混合了树脂材料,由此与未混合树脂材料的比较例4相比,密合性提高。

[0290] 将实施例1(ACID法)与实施例2(MILD法)进行比较时,可以理解为与使用通过MILD法制作的MXene粒子相比,使用通过ACID法制作的MXene粒子能够得到更高的密合性,因此进一步优选。如上所述,可认为在通过ACID法制作的MXene粒子和通过MILD法制作的MXene

粒子中,表面官能团、Li的量不同,与此相伴密合性也不同。

[0291] 产业上的可利用性

[0292] 本发明的复合材料可以用于任意适当的用途,例如能够优选用作电气器件中的电极、电磁屏蔽体。

[0293] 附图标记说明

[0294] 1a、1b:层主体(M_mX_n 层)

[0295] 3a、5a、3b、5b:修饰或末端T

[0296] 7a、7b:MXene层

[0297] 10、10a、10b:MXene粒子(二维材料的粒子)

[0298] 11:阴离子性树脂材料

[0299] 20:复合材料(复合材料结构体)

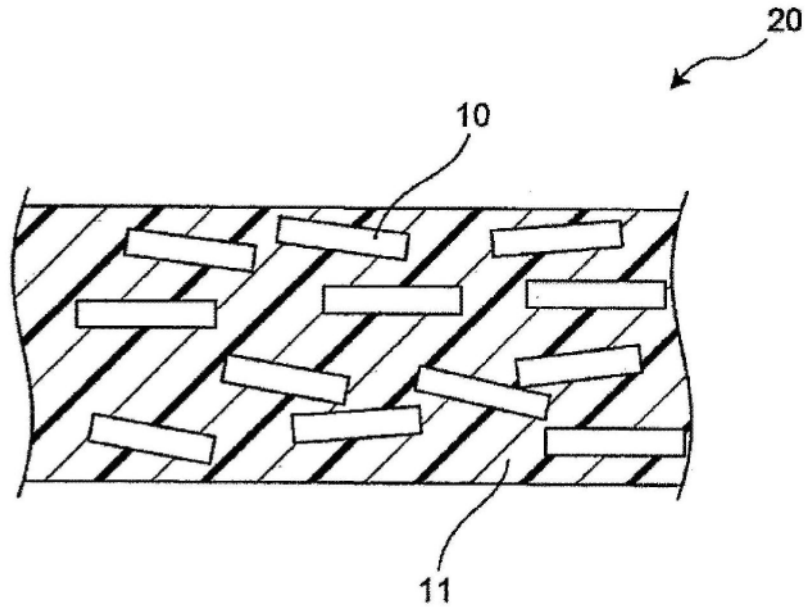


图1

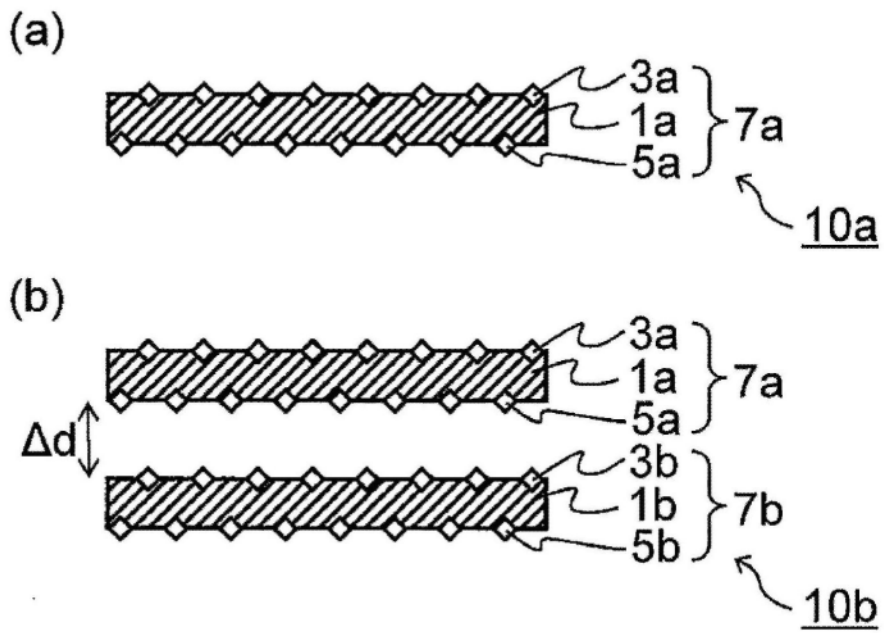


图2

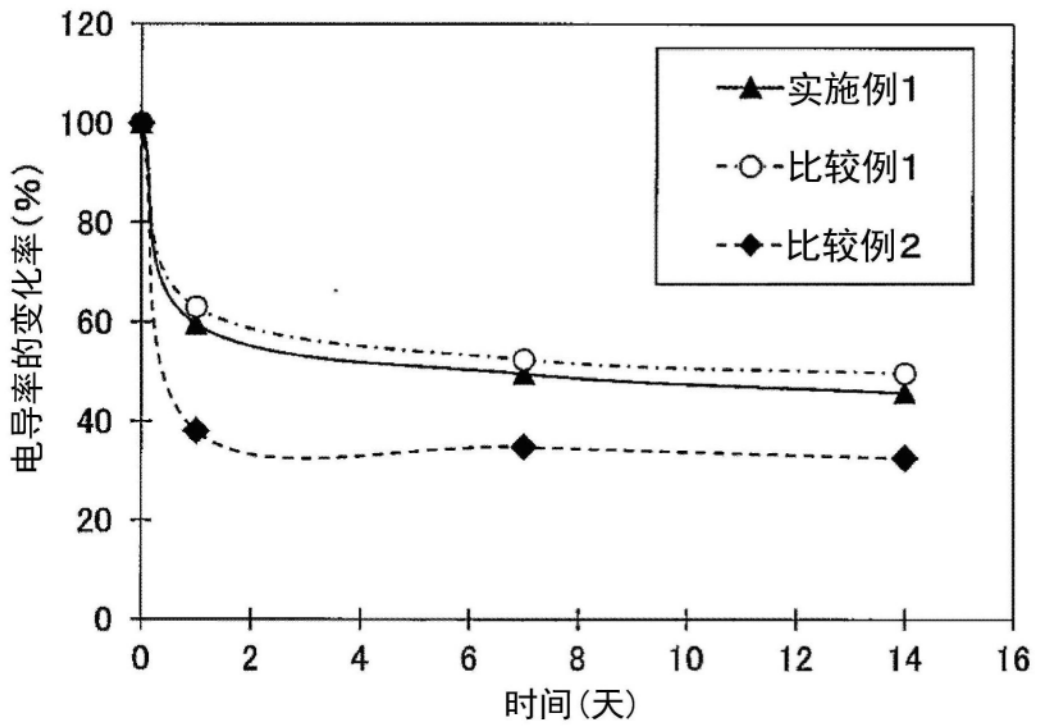


图3

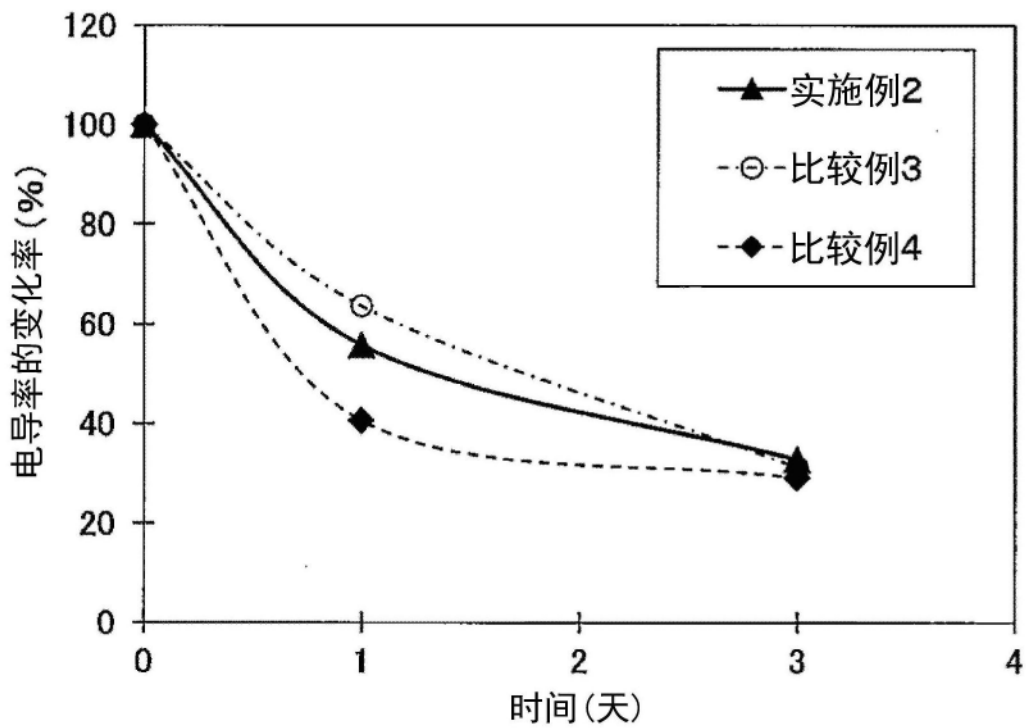


图4

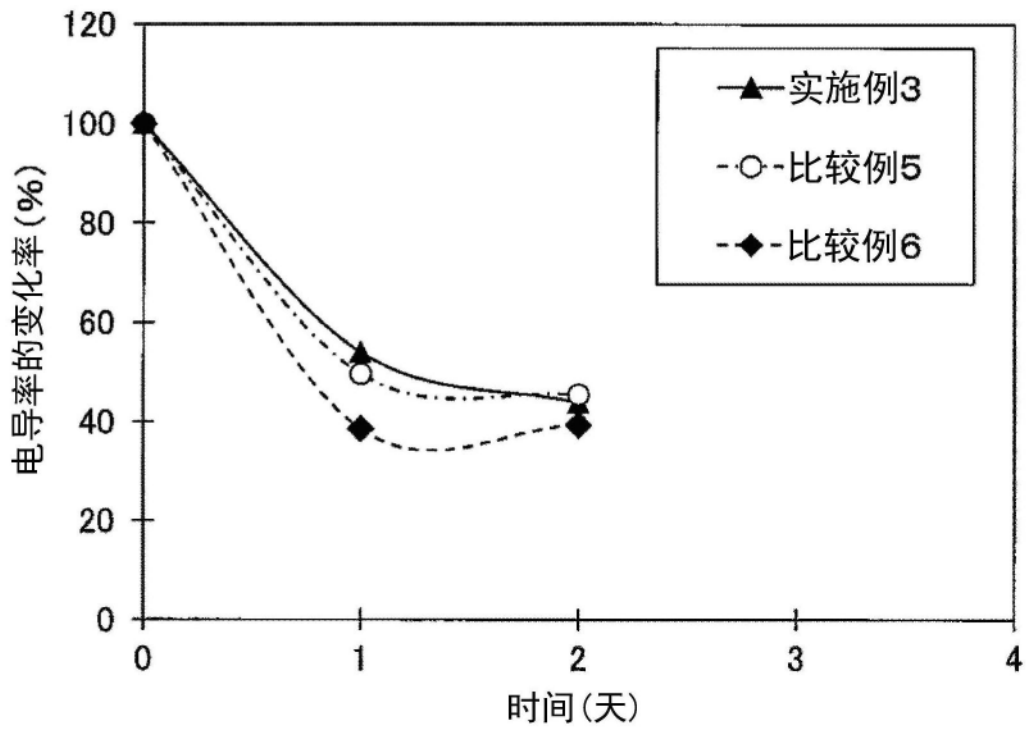


图5