



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 116745864 B

(45) 授权公告日 2025. 03. 07

(21) 申请号 202280009193.X

(22) 申请日 2022.01.04

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 116745864 A

(43) 申请公布日 2023.09.12

(30) 优先权数据
2021-003543 2021.01.13 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2023.07.06

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2022/000039 2022.01.04

(87) PCT国际申请的公布数据
W02022/153890 JA 2022.07.21

(73) 专利权人 株式会社村田制作所
地址 日本京都府

(72) 发明人 阿部匡矩 部田武志 岛崎淑子
坂本宙树

(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.
H01B 1/00 (2006.01)
H01B 13/00 (2006.01)
H01B 5/00 (2006.01)
H01B 1/20 (2006.01)
H01B 1/06 (2006.01)

(56) 对比文件
CN 107001051 A, 2017.08.01
CN 109417863 A, 2019.03.01

审查员 王晓娟

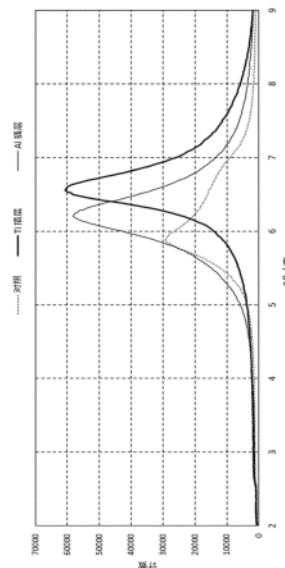
权利要求书2页 说明书17页 附图10页

(54) 发明名称

导电性膜及其制造方法

(57) 摘要

提供一种导电性膜,其含MXene,初始电导率高,并且,能够维持高电导率。所述导电性膜,是包含具有1个或多个层的层状材料的粒子的导电性膜,所述层包括:由下式: M_mX_n (式中,M是至少一种的第3、4、5、6、7族金属,X是碳原子、氮原子或它们的组合,n为1以上且4以下,m大于n并在5以下)表示的层主体;存在于该层主体的表面的修饰或末端T(T是从羟基、氟原子、氯原子、氧原子和氢原子所构成的群中选择的至少一种),导电性膜含有从Ti、V、Cr、Zr、Nb、Mo、Hf、Ta、W和Y所构成的群中选择的一种以上的过渡元素。



1. 一种导电性膜,是包含具有1个或多个层的层状材料的粒子的导电性膜,其中,所述层包括:
由下式: $M_m X_n$ 表示的层主体,
式中,M是至少一种的第3、4、5、6、7族金属,
X是碳原子、氮原子或碳原子和氮原子的组合,
n为1以上且4以下,
m为大于n并在5以下;
存在于该层主体的表面的修饰或末端T,
T是从羟基、氟原子、氯原子、氧原子和氢原子所构成的群中选择的至少一种,
所述导电性膜含有从Ti、V、Cr、Zr、Nb、Mo、Hf、Ta、W和Y所构成的群中选择的一种以上的过渡元素,所述过渡元素不构成所述 $M_m X_n$ 本身,并且存在于所述层与层之间。
2. 根据权利要求1所述的导电性膜,其中,
所述 $M_m X_n$ 由 $Ti_3 C_2$ 表示,所述过渡元素是Ti,
在对于导电性膜进行X射线衍射测量所得到的线形中,在 52° 以上且 58° 以下具有峰,并且在 45° 以上且 49° 以下具有峰。
3. 根据权利要求1或2所述的导电性膜,其中,作为电极或电磁屏蔽使用。
4. 一种导电性膜的制造方法,其中,包括:
 - (a1) 准备前驱体膜,所述前驱体膜包含具有1个或多个层的层状材料的粒子,所述层包括:
以下式: $M_m X_n$ 表示的层主体,
式中,M是至少一种的第3、4、5、6、7族金属,
X是碳原子、氮原子或碳原子和氮原子的组合,
n为1以上且4以下,
m为大于n并在5以下;
存在于该层主体的表面的修饰或末端T,
T是从羟基、氟原子、氯原子、氧原子和氢原子所构成的群中选择的至少一种;和
 - (b1) 在所述前驱体膜上涂布溶液,所述溶液在溶剂中作为离子含有从Ti、V、Cr、Zr、Nb、Mo、Hf、Ta、W和Y所构成的群中选择的一种以上的过渡元素,所述过渡元素不构成所述 $M_m X_n$ 本身。
5. 一种导电性膜的制造方法,其中,包括:
 - (a2) 准备MAX相,所述MAX相由下式: $M_m A X_n$ 表示,
式中,M是至少一种的第3、4、5、6、7族金属,
X是碳原子、氮原子或碳原子和氮原子的组合,
A是至少一种的第12、13、14、15、16族元素,
n为1以上且4以下,
m为大于n并在5以下;
 - (b2) 进行蚀刻处理,使用蚀刻液,从所述MAX相除去至少一部分的A原子;
 - (c2) 进行一价金属离子的插层处理,其中,包括将经由所述蚀刻处理而得到的蚀刻处理物、与含一价金属离子的金属化合物进行混合的工序;

(d2) 进行过渡元素插层处理,其中,包括将经由所述一价金属离子的插层处理而得到的一价金属离子的插层处理物、和在溶剂中作为离子含有从Ti、V、Cr、Zr、Nb、Mo、Hf、Ta、W和Y所构成的群中选择的一种以上的过渡元素的溶液进行混合的工序,其中,所述过渡元素不构成所述 M_mAX_n 本身;和

(e2) 从经由所述过渡元素插层处理而得到的过渡元素插层处理物,至少部分性地除去溶剂而得到导电性膜。

导电性膜及其制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及导电性膜及其制造方法。

背景技术

[0002] 近年来,作为具有导电性的新材料,MXene受到注目。MXene是所谓二维材料的一种,如后述,是具有1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(也称为MXene粒子,可包括粉末、薄片、纳米片等)的形态。

[0003] 目前,面向MXene针对各种电气器件的应用正在进行各种研究。面向上述应用,要求提高含MXene的材料导电性、强度等特性。作为其研究的一环,尝试在MXene中插入金属离子。例如在专利文献1中提出使MXene粉体的表面和层间含有纳米镍粒子、纳米铜粒子、纳米铝粒子、纳米镁粒子这样的金属纳米粒子,从而提高MXene的强度。

[0004] 另外在非专利文献1中记载有源于化学蚀刻时使用的LiCl,在MXene的层间间隙存在Li阳离子,以及通过使Li阳离子与其他金属离子交换,粉末的结构发生变化。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:中国专利申请公开第109207834号说明书

[0008] 非专利文献

[0009] 非专利文献1:Michael Ghidui et al., "Ion-Exchange and Cation Solvation Reactions in Ti₃C₂ MXene", Chemistry of Materials, 2016, Volume 28, pp. 3507-3514

发明内容

[0010] 发明所要解决的问题

[0011] 对于具有导电性的新材料,要求初始电导率高,且抑制因吸湿造成的导电性的经时劣化,即显示出稳定的导电性,但在专利文献1和非专利文献1中,未显示提高这些特性的内容。本发明正是鉴于上述情况而提出的,其目的在于,提供一种初始电导率高,且显示出稳定导电性的导电性膜及其制造方法。

[0012] 解决问题的手段

[0013] 根据本发明的一个要旨,提供一种导电性膜,是包含具有1个或多个层的层状材料的粒子的导电性膜,其中,

[0014] 所述层包括:由下式: $M_m X_n$ 表示的层主体(式中,M是至少一种的第3、4、5、6、7族金属,X是碳原子、氮原子或它们的组合,n为1以上且4以下,m大于n并在5以下);存在于该层主体的表面的修饰或末端T(T是从羟基、氟原子、氯原子、氧原子和氢原子所构成的群中选择的至少一种),

[0015] 所述导电性膜,含有从Ti、V、Cr、Zr、Nb、Mo、Hf、Ta、W和Y所构成的群中选择的一种以上的过渡元素。

[0016] 根据本发明又一个的要旨,提供一种导电性膜的制造方法,其中,包括如下:

[0017] (a1) 准备前驱体膜,该前驱体膜包含具有1个或多个层的层状材料粒子,所述层包括:由下式: M_mX_n 表示的层主体(式中,M是至少一种的第3、4、5、6、7族金属,X是碳原子、氮原子或它们的组合,n为1以上且4以下,m大于n并在5以下);存在于该层主体的表面的修饰或末端T(T是从羟基、氟原子、氯原子、氧原子和氢原子所构成的群中选择的至少一种);和

[0018] (b1) 在所述前驱体膜上涂布溶液,该溶液在溶剂中,作为离子含有从Ti、V、Cr、Zr、Nb、Mo、Hf、Ta、W和Y所构成的群中选择的一种以上的过渡元素。

[0019] 发明的效果

[0020] 根据本发明,导电性膜由规定的层状材料(在本说明书中也称为“MXene”)形成,并含有从Ti、V、Cr、Zr、Nb、Mo、Hf、Ta、W和Y所构成的群中选择的一种以上的过渡元素,由此,提供含MXene,初始电导率高,且电导率的稳定性优异的导电性膜。

[0021] 另外根据本发明,通过(a1)准备规定的前驱体膜;和(b1)在所述前驱体膜上,涂布在溶剂中作为离子含有从Ti、V、Cr、Zr、Nb、Mo、Hf、Ta、W和Y所构成的群中选择的一种以上的过渡元素的溶液,由此,能够制造所述导电性膜。

附图说明

[0022] 图1是表示可利用于本发明的一个实施方式的导电性膜的层状材料即MXene的概略示意剖视图,(a)表示单层MXene,(b)表示多层(例示为二层)MXene。

[0023] 图2是本发明的导电性膜表现出耐吸附性的机理的概略说明图,(a)表示没有过渡元素的现有的MXene膜,(b)表示含有过渡元素的MXene膜(导电性膜)。

[0024] 图3是说明本发明的含过渡元素MXene粒子的层间距离的图。

[0025] 图4是说明可用于本发明的制造方法中的前驱体膜的制作的外部混合式多流体喷嘴的1个示例的概略示意图。

[0026] 图5是说明可用于本发明的制造方法中的前驱体膜的制作的外部混合式多流体喷嘴的另一例的概略示意图。

[0027] 图6是观察实施例的电导率的经时变化的图解。

[0028] 图7是表示实施例的第一次胶带剥离试验结果的照片,(a)是实施例1的照片,(b)是比较例1的照片,(c)是比较例2的照片。

[0029] 图8是表示实施例的第二次胶带剥离试验结果的照片,(a)是实施例1的照片,(b)是比较例1的照片,(c)是比较例2的照片。

[0030] 图9是表示实施例的喷雾MXene膜的XRD结果的图。

[0031] 图10是表示放大图9的一部分(低角度侧)的喷雾MXene膜的XRD结果的图。

[0032] 图11是表示放大图9的另一部分(高角度侧)的喷雾MXene膜的XRD结果的图。

[0033] 图12是表示实施例的另一个喷雾MXene膜的XRD结果的图。

具体实施方式

[0034] (实施方式1:导电性膜)

[0035] 以下,对于本发明的一个实施方式的导电性膜进行详述,但本发明不受这样的实施方式限定。

[0036] 本实施方式的导电性膜,是包含具有1个或多个层的层状材料的粒子的导电性膜,

[0037] 所述层包括：

[0038] 由下式： M_mX_n 表示的层主体(式中，M是至少一种的第3、4、5、6、7族金属，X是碳原子、氮原子或它们的组合，n为1以上且4以下，m大于n并在5以下)；存在于该层主体的表面的修饰或末端T(T是从羟基、氟原子、氯原子、氧原子和氢原子所构成的群中选择的至少一种)，

[0039] 该导电性膜含有从Ti、V、Cr、Zr、Nb、Mo、Hf、Ta、W和Y所构成的群中选择的一种以上的过渡元素。

[0040] 在本说明书中，为了将本实施方式的导电性膜与不含上述过渡元素的MXene膜加以区分，有时将其称为“含过渡元素MXene膜”或“过渡元素离子担载MXene膜”。另外，在本实施方式的制造方法中，将不含上述过渡元素的MXene膜称为“前驱体膜”。此外，将构成前驱体膜的层状材料称为“MXene”，将其粒子称为“MXene粒子”，将构成本实施方式的导电性膜的层状材料的粒子称为“含过渡元素MXene粒子”。

[0041] 上述层状材料，可理解为作为层状化合物，也表述为“ $M_mX_nT_s$ ”，s是任意的数，历来，有时也使用x或z代替s。代表性的是，n可以是1、2、3或4，但不限于此。

[0042] MXene的上述式中，优选M是从Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo和Mn所构成的群中选择的至少1个，更优选是从Ti、V、Cr和Mo所构成的群中选择的至少1个。

[0043] MXene中，可知上式： M_mX_n 表达如下。

[0044] 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 、 $Nb_{1.3}C$ 、 $Mo_{1.3}Y_{0.6}C$ (上式中，“1.3”和“0.6”分别意味着约1.3(=4/3)和约0.6(=2/3))，

[0045] 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 、 $(Hf_2V)C_2$ 、 $(Hf_2Mn)C_2$ 、 $(V_2Ti)C_2$ 、 $(Cr_2Ti)C_2$ 、 $(Cr_2V)C_2$ 、 $(Cr_2Nb)C_2$ 、 $(Cr_2Ta)C_2$ 、 $(Mo_2Sc)C_2$ 、 $(Mo_2Ti)C_2$ 、 $(Mo_2Zr)C_2$ 、 $(Mo_2Hf)C_2$ 、 $(Mo_2V)C_2$ 、 $(Mo_2Nb)C_2$ 、 $(Mo_2Ta)C_2$ 、 $(W_2Ti)C_2$ 、 $(W_2Zr)C_2$ 、 $(W_2Hf)C_2$ 、

[0046] Ti_4N_3 、 V_4C_3 、 Nb_4C_3 、 Ta_4C_3 、 $(Ti,Nb)_4C_3$ 、 $(Nb,Zr)_4C_3$ 、 $(Ti_2Nb_2)C_3$ 、 $(Ti_2Ta_2)C_3$ 、 $(V_2Ti_2)C_3$ 、 $(V_2Nb_2)C_3$ 、 $(V_2Ta_2)C_3$ 、 $(Nb_2Ta_2)C_3$ 、 $(Cr_2Ti_2)C_3$ 、 $(Cr_2V_2)C_3$ 、 $(Cr_2Nb_2)C_3$ 、 $(Cr_2Ta_2)C_3$ 、 $(Mo_2Ti_2)C_3$ 、 $(Mo_2Zr_2)C_3$ 、 $(Mo_2Hf_2)C_3$ 、 $(Mo_2V_2)C_3$ 、 $(Mo_2Nb_2)C_3$ 、 $(Mo_2Ta_2)C_3$ 、 $(W_2Ti_2)C_3$ 、 $(W_2Zr_2)C_3$ 、 $(W_2Hf_2)C_3$ 、 $(Mo_{2.7}V_{1.3})C_3$ (上式中，“2.7”和“1.3”分别意味着约2.7(=8/3)和约1.3(=4/3))

[0047] 代表性的是，在上式中，M可以是钛或钒，X可以是碳原子或氮原子。例如，MAX相是 Ti_3AlC_2 ，MXene是 $Ti_3C_2T_s$ (换言之，M是Ti，X是C，n是2，m是3)。

[0048] 还有，在本发明中，MXene也可以比较少量地含有残留的A原子，例如相对于本来的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。但是，即使A原子的残留量高于10质量%，根据导电性膜的用途和使用条件，也有没有问题情况。

[0049] 本实施方式的含过渡元素MXene粒子，除了含有过渡元素，另外随之而来的层状材料的层间距离扩大等以外，相当于其骨架的结构，与构成前驱体膜的MXene粒子相同。以下，对相当于含过渡元素MXene粒子骨架的结构进行说明，图1中未图示过渡元素。

[0050] 上述MXene粒子，是含有图1示意性例示的1个层的MXene10a(单层MXene)的集合物。MXene10a，更详细地说，是具有由 M_mX_n 表示的层主体(M_mX_n 层)1a、和存在于层主体1a表面(更详细地说，是各层相互对置的2个表面的至少一方)的修饰或末端T3a、5a的MXene层7a。

因此, MXene层7a也表示为“ $M_mX_nT_s$ ”, s是任意的数。

[0051] 上述MXene粒子可以包括1个层的同时还包括多个层。作为多个层的MXene(多层MXene), 如图1(b)示意性地显示, 可列举2个层的MXene10b, 但不限于这些示例。图1(b)中的1b、3b、5b、7b与前述的图1(a)的1a、3a、5a、7a相同。多层MXene邻接的2个MXene层(例如7a和7b)也不一定完全分离, 而是可以部分接触。所述MXene10a为, 上述多层MXene10b各个地分离而以1个层存在, 也可以是残留没有分离的多层MXene10b, 作为上述单层MXene10a与多层MXene10b的混合物。

[0052] 虽然并非限定本实施方式, 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(主要是根据各层包含的M原子层的数量而不同)。可包含的多层MXene的各个层叠体中, 层间距离(或空隙尺寸, 在图1(b)中以 Δd 表示), 例如为0.8nm以上且10nm以下, 特别为0.8nm以上且5nm以下, 更特别为约1nm, 层的总数可以为2以上且20,000以下。

[0053] 上述MXene粒子, 优选为上述多层MXene, 经由层间剥离处理而得到的层数少的MXene。所述“层数少”, 例如是指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, 优选为10nm以下。以下, 将此“层数少的多层MXene”称为“少层MXene”。另外, 单层MXene与少层MXene一并称为“单层·少层MXene”。

[0054] 上述MXene粒子, 优选包含单层MXene和少层MXene, 即单层·少层MXene。本实施方式的导电性膜, 厚度为10nm以下的单层·少层MXene的比例为50体积%以上, 进一步为70体积%以上, 更进一步为90体积%以上, 再进一步为95体积%以上。

[0055] 本实施方式的导电性膜, 含有从Ti、V、Cr、Zr、Nb、Mo、Hf、Ta、W和Y所构成的群中选择的一种以上的过渡元素。可知MXene与金属的d轨道相互作用, 但其中这些过渡元素的d轨道的电子容易与MXene的 π 电子相互作用, 容易确保保持MXene的层与层的作用, 因此认为有助于电导率的稳定性提高。另外, 通过发挥保持MXene的层与层的作用, 也有助于导电性膜的强度提高。上述过渡元素可以与构成MXene的元素相同, 也可以不同。本实施方式的导电性膜, 优选在MXene上承载有上述过渡元素的离子。即, 含过渡元素MXene粒子, 优选为过渡元素承载MXene粒子。在本说明书中所谓“承载”, 是指上述过渡元素并不构成MXene本身, 并且, 过渡金属的离子或过渡金属的无机酸盐存在于MXene的层与层之间的状态。所述无机酸盐, 例如, 是在导电性膜的制造方法的工序(b1)或工序(d2)中使用的无机酸盐。作为无机酸盐, 例如, 如果是硫酸钛, 则可在钛离子与作为反荷离子的硫酸离子结合的状态下, 存在于MXene的层与层之间。

[0056] 无机酸盐中的过渡金属的离子与反荷离子的键、和除此以外的例如被认为作为杂质混入的过渡金属的碳化物、氮化物中的过渡金属与碳、氮的键的区别, 能够由XPS(X射线光电子能谱法)确认。另外, MXene片层间存在上述过渡元素, 例如可以通过TEM(透射电子显微镜)确认。

[0057] 上述过渡元素之中, 优选Ti、Cr和Y之中的一种以上, 最优选为Ti。

[0058] 所述过渡元素, 优选存在于所述层与层之间。过渡元素例如为Ti时, 如图2(b)示意性例示, 认为过渡元素的特别是离子(图2的情况是Ti离子41)插入到含过渡元素MXene粒子10d的层间, 在含过渡元素MXene粒子10d的层间承载Ti离子41, Ti离子41发挥着将层7d与层7d结合在一起的作用效果。其结果是, 在现有的MXene粒子10c中, 层7c与层7c之间容易侵入

水分子40,存在水分子40会导致电导率降低,即,无法抑制吸湿造成的导电性的经时劣化,相对于此,根据含过渡元素MXene粒子10d,如图2(b)所示,认为抑制水分子40向层间的侵入,能够抑制吸湿造成的导电性的经时劣化,不大幅降低初始电导率,维持高电导率。此外,认为通过过渡元素的离子将含过渡元素MXene粒子10d的层7d与层7d结合在一起,有助于确保MXene膜的强度。此外,虽然只是推测,但如前述在过渡元素离子与MXene相互作用下,电子的转移被促进,这被认为是达成高初始电导率的一个因素。

[0059] 另外,在本发明中,为了验证本发明的导电性膜的效果,作为用于耐吸湿性比较的参考MXene膜为如下状态:包括烧成过程和粉碎过程在内的MAX相的准备工序、蚀刻处理工序、分层工序、浓缩工序与本发明的导电性膜的制造方法相同,且在MXene膜内,以任何形式包含Li。

[0060] 还有,在上述图2中,以多层MXene(粒子)内的层间为例进行说明,但本实施方式中的含过渡元素MXene粒子的所谓“层与层之间”,不限于此,例如也是指单层MXene(粒子)与其他单层MXene(粒子)之间、以及单层MXene(粒子)与多层MXene(粒子)之间。

[0061] 实施方式的导电性膜,优选在构成MXene的层与层之间存在过渡元素的离子,构成MXene的层与层之间的距离,比不含上述过渡元素的MXene膜短。上述所谓“构成MXene的层与层之间的距离”,是指 M_mX_n 以 Ti_3C_2 表示的 $Ti_3C_2O_2$ (0-term)的情况下,晶体结构如图3中示意性地所示(图3中,50是钛原子,51是氧原子,关于其他元素则省略),由此图3中的双箭头表示的距离。上述距离可在经X射线衍射测量所得到的XRD线形中,相当于MXene的(002)面的 11° (deg)以下的低角度峰的位置进行判断。XRD线形中的峰角度越高,表示层间距离越缩小。所述峰是指峰顶。所述X射线衍射测量,以后述实施例所示的条件测量即可。作为上述低角度的峰的位置,例如可列举 $5 \sim 11^\circ$ 的范围,其中还可列举例如为 6.2° 以上,进一步为 6.3° 以上。

[0062] 另外本实施方式的导电性膜,所述 M_mX_n 由 Ti_3C_2 表示,所述过渡元素是Ti时,在导电性膜经X射线衍射测量所得到的线形中,在 52° 以上且 58° 以下具有峰,并且在 45° 以上且 49° 以下具有峰,从而能够判断,除了形成MXene的骨架的Ti以外,还具有作为过渡元素而承载的Ti。

[0063] 上述两个峰的角度差,即由(位于所述 52° 以上且 58° 以下的峰的角度) - (在所述 45° 以上且 49° 以下存在的峰的角度)求得的角度(单位deg)的差,可以在 7° 以上且 10° 以下的范围。

[0064] 还有,在本说明书中XRD线形的峰,特别是位于所述 52° 以上且 58° 以下的峰与在所述 45° 以上且 49° 以下存在的峰是指,将数值高于前后1个测量点(换言之具有正极值)的部分视为峰顶点,从该峰顶点向基线引垂线时的高度作为峰高,且峰高为(002)面相应的峰的 $1/500$ 以上。

[0065] 本实施方式的导电性膜的初始电导率可通过如下方式求得:以测微计测量,或以扫描型电子显微镜(SEM)测量、或以触针式表面轮廓测量仪测量导电性膜的厚度,将该导电性膜的厚度和以四探针法测量的所述导电性膜的表面电阻率代入下式而求得,为 $5000S/cm$ 以上。

[0066] 电导率 $[S/cm] = 1 / (\text{导电性膜的厚度}[cm] \times \text{导电性膜的表面电阻率}[\Omega/\square])$

[0067] 以测微计、扫描型电子显微镜、或触针式表面轮廓测量仪的哪一个测量所述导电

性膜的厚度,取决于所述导电性膜的厚度。作为测量方法的采用标准,用所述测微计的测量,可以用于所述导电性膜的厚度薄的情况。也可以用于所述导电性膜的厚度为 $5\mu\text{m}$ 以上的情况。用所述触针式表面轮廓测量仪的测量,可以用于所述导电性膜的厚度为 $400\mu\text{m}$ 以下的情况,用所述扫描型电子显微镜的测量,可以用于所述导电性膜的厚度为 $200\mu\text{m}$ 以下的情况,且不能用上述触针式表面轮廓测量仪进行测量的情况。以所述扫描型电子显微镜进行测量时,测量倍率根据膜厚决定即可。用触针式表面轮廓测量仪进行测量时,使用Veeco Instruments Inc社的Dektak(注册商标)测量仪测量。所述导电性膜的厚度,作为平均值计算。

[0068] 所谓电导率的稳定性优异,如后述的实施例所示,是指在暴露于温度 25°C 、湿度99%的环境下的状态下4周后的电导率,为初始电导率的10%以上,优选为20%以上。

[0069] 本实施方式的导电性膜,能够利用于任意合适的用途。例如,能够利用于任意适合的电气器件中的电极或电磁屏蔽(EMI屏蔽)等要求维持高电导率(减少初始电导率的降低,防止氧化)这样的用途。

[0070] 电极没有特别限定,例如可以是电容器用电极、电池用电极、生物信号传感电极、传感器用电极、天线用电极等。通过使用本实施方式的导电性膜,即使在更小的容积(装置占有体积)下,也能够得到大电容的电容器和电池、低阻抗的生物信号传感电极、高灵敏度的传感器和天线。

[0071] 电容器可以是电化学电容器。电化学电容器,是利用在电极(电极活物质)与电解液中的离子(电解质离子)之间的因物理化学反应而产生的电容的电容器,可以作为储存电能的设备(蓄电设备)使用。电池是可以重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,但不限于此。

[0072] 生物信号传感电极,是用于取得生物信号的电极。生物信号传感电极,例如用于测量EEG(脑电图)、ECG(心电图)、EMG(肌电图)、EIT(电阻抗断层成像)的电极,但不限于此。

[0073] 传感器用电极,是用于检测目标物质、状态、异常等的电极。传感器例如是气体传感器、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,但不限于此。

[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] (实施方式2:导电性膜的制造方法)

[0076] 以下,对于本发明的实施方式的导电性膜的制造方法进行详述,但本发明不受这样的实施方式限定。

[0077] 本实施方式的一个导电性膜的制造方法(第一制造方法),包括如下:

[0078] (a1) 准备前驱体膜,该前驱体膜包含具有1个或多个层的层状材料的粒子,所述层包括:由下式: M_nX_m 表示的层主体(式中, M 是至少一种的第3、4、5、6、7族金属, X 是碳原子、氮原子或它们的组合, n 为1以上且4以下, m 大于 n 并在5以下);存在于该层主体的表面的修饰或末端 T (T 是从羟基、氟原子、氯原子、氧原子和氢原子所构成的群中选择的至少一种);和

[0079] (b1) 在所述前驱体膜上涂布溶液,该溶液在溶剂中,以离子形式含有从 Ti 、 V 、 Cr 、 Zr 、 Nb 、 Mo 、 Hf 、 Ta 、 W 和 Y 所构成的群中选择的一种以上的过渡元素。通过此制造方法,能够制造含上述过渡元素的导电性膜。

[0080] 本实施方式的另一个导电性膜的制造方法(第二制造方法)包括如下:

[0081] (a2) 准备MAX相,其由下式: M_nAX_m 表示(式中, M 是至少一种的第3、4、5、6、7族金属, X

是碳原子、氮原子或它们的组合,A是至少一种的第12、13、14、15、16族元素,n为1以上且4以下,m大于n并在5以下);

[0082] (b2) 进行蚀刻处理,使用蚀刻液,从所述MAX相除去至少一部分A原子;

[0083] (c2) 进行一价金属离子的插层处理,其中,包括将经由所述蚀刻处理而得到的蚀刻处理物、与含一价金属离子的金属化合物混合的工序;

[0084] (d2) 进行过渡元素插层处理,其中,包括将经由所述一价金属离子的插层处理而得到的一价金属离子的插层处理物、和在溶剂中以离子形式含有从Ti、V、Cr、Zr、Nb、Mo、Hf、Ta、W和Y所构成的群中选择的一种以上的过渡元素的溶液进行混合的工序;和

[0085] (e2) 从经由所述过渡元素插层处理而得到的过渡元素插层处理物,至少部分性地除去溶剂而得到导电性膜。

[0086] 通过此制造方法,也能够制造含上述过渡元素的导电性膜。

[0087] 以下,对于第一制造方法和第二制造方法的各工序进行详述。首先从第一制造方法开始说明。

[0088] [第一制造方法]

[0089] • 工序(a1)

[0090] 作为前驱体膜,准备规定的干燥的MXene膜。前驱体膜的制造未限定,例如,使用液状介质中包含MXene(粒子)的浆料,通过喷雾得到前驱体膜时,能够以由以下方法制造。

[0091] 首先,准备规定的层状材料的粒子(MXene粒子)。这样的MXene粒子,能够通过从MAX相选择性地蚀刻(除去和根据情况进行层分离)A原子(以及根据情况M原子的一部分)来合成。MAX相由下式: M_mAX_n 表示(式中,M、X、n和m如上述,A是至少一种的第12、13、14、15、16族元素,通常是A族元素,代表性的是IIIA族和IVA族,更详细地说,可包括从Al、Ga、In、Tl、Si、Ge、Sn、Pb、P、As、S和Cd所构成的群中选择的至少一种,优选为Al),并且,具有由A原子构成的层位于以 M_mX_n 表示的2个层(可以具有各X位于M的八面体阵列内的晶格)之间的晶体结构。MAX相代表性的是,在 $m=n+1$ 的情况下,具有如下重复单元,即在 $n+1$ 层的M原子的层各层间,各一层地配置X原子的层(将其合在一起也称为“ 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原子的层”),但不仅限于此。

[0092] 上述MAX相通过由已知的方法制造。例如将TiC粉末、Ti粉末和Al粉末用球磨机混合,所得到的混合粉末在Ar气氛下烧成,得到烧制体(块状MAX相)。其后,用端铣刀粉碎得到的烧制体而得到下道工序用的粉末状MAX相。

[0093] 通过从MAX相选择性地蚀刻(除去和根据情况进行层分离)A原子(以及根据情况M原子的一部分),A原子层(以及根据情况M原子的一部分)被除去,存在于蚀刻液(通常,使用含氟酸的水溶液,但不限于此)中的羟基、氟原子、氯原子、氧原子和氢原子等,对于露出的 M_mX_n 层的表面进行修饰,将这一表面作为末端。

[0094] 上述蚀刻能够使用含 F^- 的蚀刻液实施,例如,可以是使用氟化锂和盐酸的混合液的方法、或使用氢氟酸的方法等。蚀刻液中,与后述的第二制造方法的工序(b2)同样,包含含有一价金属离子的金属化合物,也可以与上述蚀刻同时进行一价金属离子的插层处理。这种情况下,蚀刻液中的含一价金属离子的金属化合物的含有率等,可以与后述的第二制造方法的工序(b2)一样。

[0095] 上述蚀刻后,可以适宜通过任意适合的后处理(例如超声波处理、手摇抖动或自动

摇动器等),促进MXene的层分离(分层,将多层MXene分离成单层MXene)。例如,可以进行一价金属离子的插层处理,其包括在与后述的第二制造方法的工序(c2)同样的条件下,将经由所述蚀刻处理得到的蚀刻处理物、与含有一价金属离子的金属化合物混合的工序。还有,超声波处理剪切力过大会破坏MXene,因此,如果想要得到长宽比更大的二维形状的MXene(优选为单层MXene)时,优选通过手摇抖动或自动摇动器等施加合适的剪切力。

[0096] 通过喷雾得到前驱体膜时,首先,制备在液状介质中含有MXene(粒子)的浆料S。浆料S中的层状材料粒子的浓度,例如可以为5mg/mL以上,但特别是因为能够解决粒子的凝聚/重叠,根据情况使之层分离,所以可以在30mg/mL以上,而不会招致喷嘴堵塞。浆料S中的层状材料的粒子的浓度越高,越能够以更短时间制造希望厚度的膜,适合工业量产。层状材料的粒子浓度的上限可以适宜选择,例如,可以为200mg/mL以下。层状材料的粒子的浓度,可理解为浆料S中的固体成分浓度,固体成分浓度,例如可使用加热干燥重量测量法、冷冻干燥重量测量法、过滤重量测量法等测量。

[0097] 浆料S可以是层状材料的粒子10a和/或10b包含在液状介质中的分散液和/或悬浮液。液状介质可以是水性介质和/或有机类介质,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,也可以较少量(以水性介质总体标准计例如为30质量%以下,优选为20质量%以下)地包含其他液状物质。有机类介质,例如可以是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。

[0098] 使用这样制备的浆料S,如下述实施喷雾可制造前驱体膜。前驱体膜,可以残留来自浆料S的液状介质的液体成分,也可以实质上不存在液体成分。前驱体膜也可以不包含所谓的粘合剂。

[0099] 参照图4,说明使液状介质中含有层状材料粒子的浆料(流体)、和气体(别的流体)从喷嘴20分别喷出,在该喷嘴20的外部使之相互碰撞(混合),使层状材料的粒子堆积在基材31上而形成前驱体膜30的方法。

[0100] 更详细地说,本实施方式中可利用的喷嘴20,是被称为外部混合式多流体喷嘴的喷嘴。图5中显示外部混合式多流体喷嘴的例子。如该例所示,喷嘴20优选具有在喷嘴20的外部借助涡流使浆料与气体碰撞的结构。

[0101] 参照图5,外部混合式多流体喷嘴20c,是外部混合涡流式多流体喷嘴,其具有在喷嘴20c的外部以涡流使浆料S与气体G碰撞的结构。更详细地说,外部混合式多流体喷嘴20c具有头部H,其构成为喷出浆料S,使之与通过其他途径作为涡流(优选为高速旋转涡流)喷出的气体G碰撞。例如,通过使用喷嘴20c,能够如以下这样,由浆料S和气体G的混合流体,喷射出含层状材料粒子的雾M。在喷嘴20c中,使气体G通过组装在头部H上的旋转构件(未图示)所设的1个以上的螺旋槽(未图示),从气体喷出口(未图示)喷出,则气体G的高速旋转涡流发生。浆料S在气体G形成的高速旋转涡流的负压下,被导入设在浆料S用的喷嘴20c内部的流体供给管,并从流体供给管的前端的流体喷出口(未图示)被喷出。然后,在喷嘴20c的头部H的前方,从流体喷出口喷出的浆料S,与从气体喷出口喷出的气体G形成的高速旋转涡流碰撞(浆料被微粒化)。在头部H的前方所形成的混合流体(含微粒化的浆料),作为含层状材料粒子的雾M,从喷嘴20c被喷射。这样的外部混合式多流体喷嘴20c,可以是外部混合涡流式多流体喷嘴(例如,株式会社Atomax制,Atomax喷嘴)等。

[0102] 这样,利用喷嘴20c,将液状介质中含有层状材料粒子的浆料S、和气体G从喷嘴20c

分别喷出,在喷嘴20c的外部使之相互碰撞,从而能够使浆料S以极微粒形成均质的雾M,并且,能够对层状材料粒子施加强剪切力。由此,层状材料的粒子发生凝聚时,能够打破凝聚,层状材料的粒子发生重叠时,能够拆解重叠。而且/或者,粒子是具有多层结构的粒子时,能够使之层分离(分层)。

[0103] 浆料S无论通过加压方式或抽吸方式的哪种方式对于喷嘴20c供给均可。

[0104] 气体G没有特别限定,例如可以是空气、氮气等。气体G的压力可适宜设定,例如可以为0.05~1.0MPa(表压)。

[0105] 雾M的粒径可以适宜调整,例如可以为1 μ m以上且15 μ m以下。

[0106] 从喷嘴20喷射的雾M,被供给(涂布)到基材31的表面上(喷涂),层状材料的粒子堆在基材31上而形成前驱体膜30。雾M中包含的液体成分(来自浆料S的液状介质),在供给到基材31上的期间和/或其后,可经干燥被至少部分性地除去,优选被全部除去。

[0107] 基材没有特别限定,能够由任意适当的材料构成。基材,例如可以是树脂薄膜、金属箔、印刷电路板、安装型电子元件、金属销、金属布线、金属丝等。

[0108] 干燥可以在自然干燥(代表性的是在常温常压下,配置在空气气氛中)或空气干燥(喷送空气)等温和的条件下进行,也可以在暖风干燥(喷送加热的空气)、加热干燥、和/或真空干燥等比较激烈的条件下进行。

[0109] 来自喷嘴20的喷雾和干燥,可以适宜重复进行,直至得到希望的膜厚度。例如,可以反复多次实施喷雾和干燥的组合。但是,根据本实施方式,因为能够利用以较高浓度含有MXene粒子10a和/或10b的浆料,所以只实施1次喷射(和根据情况干燥),就能够得到较厚的膜(例如厚度0.5 μ m以上),能够减少得到希望膜厚所实施的喷射(和根据情况干燥)的次数。

[0110] 由此可制造前驱体膜作为前驱体膜30。前驱体膜30,包含层状材料的粒子10a和/或10b,可以残留来自浆料S的液状介质的液体成分,也可以实质上不存在液体成分。前驱体膜30不含所谓的粘合剂。

[0111] 除了通过上述喷雾制作前驱体膜以外,通过对于上述浆料或经上述分层而得到的含MXene粒子的上清液进行吸滤,也可以制作前驱体膜。另外,喷雾形成的前驱体膜,也可以使用外部混合式多流体喷嘴以外的喷嘴制作。

[0112] • 工序(b1)

[0113] 在所述前驱体膜上涂布溶液,所述溶液在溶剂中以离子形式含有从Ti、V、Cr、Zr、Nb、Mo、Hf、Ta、W和Y所构成的群中选择的一种以上的过渡元素。

[0114] 作为离子在溶剂中含有上述过渡元素的溶液的制备,能够使用含有上述过渡元素的化合物。作为该化合物,例如,优选使用从上述过渡元素的硫酸盐、硝酸盐、醋酸盐和磷酸盐所构成的群中选择的1个以上的无机酸盐。更优选为硫酸盐和醋酸盐之中的1个以上的无机酸盐。所述溶液中包含的化合物的浓度未特别限定,例如能够为0.001M以上且0.1M以下的范围。使用上述硫酸盐时,溶液中所含的化合物的浓度优选为0.001M以上且0.1M以下的范围。使用上述醋酸盐时,溶液中所含的化合物的浓度优选为0.01M以上且0.1M以下的范围。作为反阴离子源,可列举使用上述无机酸盐,但可以不必是酸。作为所述溶剂,能够使用水(例如,蒸馏水,去离子水等的净化水等)、碳数2~4左右的低级醇(例如,乙醇、异丙醇、丁醇等)、己烷、丙酮等有机溶剂,优选为水。

[0115] 所述涂布例如包括:浸渍、刷毛、辊、辊涂机、空气喷涂、无气喷涂、帘流涂布、辊帘

涂布、狭缝涂布、静电涂装等通常使用的涂装方法。

[0116] 上述涂布后的工序未特别限定,例如,可列举将经过浸渍的涂布处理物从溶液中提起后,用水清洗,然后干燥,例如以70~90°C干燥1~2小时,再以120~160°C干燥。

[0117] [第二制造方法]

[0118] • 工序(a2)

[0119] 首先,与所述第一制造方法的工序(a1)同样地得到MAX相。

[0120] 上述MAX相,能够由已知的方法制造。例如将TiC粉末、Ti粉末和Al粉末用球磨机混合,在Ar气氛下烧成所得到的混合粉末,得到烧制体(块状MAX相)。其后,用端铣刀粉碎得到的烧制体,能够得到下道工序用的粉末状MAX相。

[0121] • 工序(b2)

[0122] 进行使用蚀刻液从所述MAX相除去至少一部分A原子的蚀刻处理。蚀刻处理的条件未特别限定,能够采用已知的条件。例如,可使用含F⁻的蚀刻液实施,例如,可以是使用氟化锂和盐酸的混合液的方法、或使用氢氟酸的方法等。蚀刻液中包含含有一价金属离子的金属化合物,也可以替代下述工序(c2),或与下述工序(c2)一起,与上述蚀刻同时进行一价金属离子的插层处理。这种情况下,优选蚀刻液中含一价金属离子的金属化合物的含有率为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,从在溶液中的分散性的观点出发,优选使蚀刻液中含一价金属离子的金属化合物的含有率为10质量%以下,更优选为1质量%以下。

[0123] • 工序(c2)

[0124] 进行一价金属离子的插层处理,其包括将经过所述蚀刻处理而得到的蚀刻处理物、与含一价金属离子的金属化合物混合的工序。作为构成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、钠离子和钾离子等碱金属离子、铜离子、银离子、金离子等。作为含所述一价金属离子的金属化合物,可列举上述金属离子与阴离子结合的离子性化合物。例如上述金属离子的碘化物、磷酸盐、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,如前述优选锂离子,作为含一价金属离子的金属化合物,优选含锂离子的金属化合物,更优选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、硫化物盐之中的一种以上。如果作为金属离子使用锂离子,则与锂离子水合的水具有最负的介电常数,因此认为容易单层化。

[0125] 一价金属离子的插层处理用调合物中所占的、含一价金属离子的金属化合物的含有率,优选为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,从在溶液中的分散性的观点出发,优选使含一价金属离子的金属化合物的含有率为10质量%以下,更优选为1质量%以下。

[0126] 在上述混合之后,可以进行搅拌,也可以静置。作为所述搅拌的方法,例如,可列举使用搅拌器等搅棒的方法、使用搅拌叶片的方法、使用混合器的方法、和使用离心装置的方法等。

[0127] • 工序(d2)

[0128] 将经由所述一价金属离子的插层处理得到的一价金属离子的插层处理物、和在溶剂中以离子形式含有从Ti、V、Cr、Zr、Nb、Mo、Hf、Ta、W和Y所构成的群中选择的一种以上的过渡元素的溶液混合。关于所述溶液中包含的过渡元素的化合物的种类和浓度等,如第一制

造方法的工序(b1)中所述。上述混合之后,也可以进行搅拌,也可以静置。作为所述搅拌的方法,例如,可列举使用搅拌器等的搅棒的方法、搅拌叶片的方法、使用混合器的方法、和使用离心装置的方法等。

[0129] • 工序(e2)

[0130] 从经过过渡元素插层处理而得到的过渡元素插层处理物,至少部分地除去溶剂而得到导电性膜。至少部分地除去所述溶剂的方法未特别限定,可例举过滤、加热、减压蒸馏等。例如,可列举对于用水清洗过渡元素插层处理物后得到的上清液或粘土进行吸滤。过滤后,例如可以在80°C下进行24小时真空干燥,制作导电性膜。吸滤的过滤器,例如可以使用膜过滤器(Merck株式会社制,Durapore,孔径0.45 μm)。

[0131] 以上,对于本发明的实施方式的导电性膜及其制造方法进行了详述,但可以进行各种改变。还有,本发明的导电性膜,也可以通过不同于上述实施方式的制造方法的方法制造,另外应该留意,本发明的导电性膜的制造方法,不限于于只提供上述的实施方式的导电性膜。

[0132] 实施例

[0133] (含过渡元素的MXene膜的制造)

[0134] (实施例1)

[0135] 在实施例1中,作为试样(导电性膜),准备Ti离子担载MXene膜。

[0136] (前驱体膜的形成)

[0137] • 浆料的制备

[0138] 作为MAX粒子,以既知方法制备 Ti_3AlC_2 粒子。将此 Ti_3AlC_2 粒子(粉末)与LiF一起添加到9摩尔/L的盐酸中(每1g的 Ti_3AlC_2 粒子,对应1g的LiF、9摩尔/L的盐酸为10mL),在35°C下用搅拌器搅拌24小时,得到含有来自 Ti_3AlC_2 粒子的固体成分的固液混合物(悬浮液)。

[0139] 对于上述固液混合物(悬浮液),用纯水清洗以及用离心分离机分离除去上清液(将除去上清液的剩余的沉降物再次清洗),以上操作重复实施10次左右。然后,对于沉降物中添加了纯水的混合物用自动摇荡器搅拌15分钟,其后,以离心分离机实施5分钟的离心分离操作,使之分离成上清液与沉降物,通过离心脱水分离除去上清液。由此,通过在除去了上清液的剩余沉降物中添加纯水而进行稀释,得到粗提纯浆料。

[0140] 粗提纯浆料可理解为,作为MXene粒子,可包括单层MXene、和由于层分离(分层)不足而未单层化的多层MXene,此外,还包括MXene粒子以外的杂质(未反应的MAX粒子、和被蚀刻的A原子带来的副产物的结晶物(例如 AlF_3 的结晶物)等)。

[0141] 将上述得到的粗提纯浆料放入离心管,使用离心分离机,以 $2600 \times g$ 的相对离心力(RCF)进行5分钟的离心分离。由此回收经离心分离的上清液,得到提纯浆料。提纯浆料可理解为,作为MXene粒子,大量含有单层MXene。除去了上清液的剩余的沉降物,此后不进行使用。

[0142] 上述得到的提纯浆料放入离心管,使用离心分离机,以 $3500 \times g$ 的RCF进行120分钟的离心分离。由此将离心分离出的上清液进行分离除去。分离除去的上清液,其后不进行使用。作为除去了上清液的剩余的沉降物而得到粘土状物质(粘土)。由此,作为MXene粘土,得到 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_s$ -水分散体粘土。将此MXene粘土与纯水按适当量混合,准备MXene固体成分浓度75mg/mL的MXene水分散体。

[0143] • 通过过滤形成前驱体膜

[0144] 将MXene水分散体 (MXene固体成分浓度75mg/mL) 10mL用纯水稀释到15mg/mL,得到总量50mL的水分散体。其后,用注射器提取MXene固体成分浓度15mg/mL的水分散体5mL,吸滤一夜。上述过滤使用膜过滤器 (孔径0.45 μ m,Merck株式会社制Durapore)。使吸滤得到的过滤物,其后在80 $^{\circ}$ C的真空烘箱中干燥一夜,作为前驱体膜得到过滤MXene膜。

[0145] • 通过喷雾形成前驱体膜

[0146] 另外作为另一个前驱体膜 (MXene膜),以如下方式制作MXene喷雾膜。作为外部混合式多流体喷嘴,使用外部混合涡流式多流体 (二流体) 喷嘴 (株式会社Atomax制,Atomax喷嘴AM12型)。将上述准备的浆料 (固体成分浓度84mg/mL) 加入到塑料注射器,安装于注射泵 (株式会社YMC制,YSP-101)。将注射泵的挤出速度设定为5.0mL/min,将塑料注射器的喷出口,连接于外部混合式多流体喷嘴的液状物 (浆料) 供给口。另一方面,将外部混合式多流体喷嘴的气体供给口,经由塑料软管而连接于压缩空气的供给源 (工厂内压缩空气管线),使来自喷嘴的气体喷出压力调整为0.45MPa (表压)。

[0147] 其后,从外部混合式多流体喷嘴,喷出上述MXene固体成分浓度15mg/mL水分散体和气体 (空气),喷射到镀金玻璃 (株式会社和贵研究所制) 所构成的基材表面。喷雾后,在80 $^{\circ}$ C的真空烘箱中使之干燥一夜,作为前驱体膜而得到喷雾MXene膜。

[0148] (含过渡元素溶液中的浸渍)

[0149] 接下来,量取0.0384g硫酸钛 (IV) 25%水溶液 (岸田化学株式会社制),以纯水定容到20mL,制作0.002M硫酸钛水溶液。将前述这样制作的过滤MXene膜和喷雾MXene膜,分别浸入到所制作的0.002M硫酸钛水溶液20mL中,在室温下放置24小时。24小时后,从硫酸钛水溶液中取出过滤MXene膜和喷雾MXene膜,在室温下再放置3天使之干燥,其后在80 $^{\circ}$ C真空烘箱中使之干燥一夜,得到实施例1的试样 (导电性膜)。

[0150] (实施例2)

[0151] 在实施例2中,作为试样 (导电性膜),准备Cr离子担载MXene膜。

[0152] (前驱体膜的形成)

[0153] 在实施例1的通过喷雾进行前驱体膜的形成中,除了喷雾在聚酰亚胺薄膜 (东丽·杜邦株式会社制) 所构成的基材上以外,均与实施例1同样,得到喷雾MXene膜作为前驱体膜。

[0154] (在含过渡元素溶液中的浸渍)

[0155] 接下来,量取1.146g乙酸铬 (III) (富士胶片和光纯药株式会社制),以纯水定容至50mL,制作0.1M乙酸铬水溶液。将前述这样制作的喷雾MXene膜浸入到所制作的0.1M乙酸铬水溶液50mL中,在室温下放置24小时。24小时后,从0.1M乙酸铬水溶液中取出喷雾MXene膜,在室温下再放置1天使之干燥。其后在80 $^{\circ}$ C常压烘箱中使之干燥1小时,再以150 $^{\circ}$ C干燥30分钟,得到实施例2的试样 (导电性膜)。

[0156] (实施例3)

[0157] 实施例3中,作为试样 (导电性膜),准备Y离子担载MXene膜。

[0158] (前驱体膜的形成)

[0159] 在实施例1的喷涂中,除了喷雾到由聚酰亚胺薄膜 (东丽·杜邦株式会社制) 构成的基材上以外,均与实施例1同样,得到喷雾MXene膜。

[0160] (向含过渡元素溶液中的浸渍)

[0161] 接着,量取1.691g四水合乙酸钕(III)(富士胶片和光纯药株式会社制),以纯水定容到50mL,制作0.1M乙酸钕水溶液。将前述这样制作的喷雾MXene膜浸入到所制作的0.1M乙酸钕水溶液50mL中,在室温下放置24小时。24小时后,从0.1M乙酸钕水溶液中取出喷雾MXene膜,在室温下再放置1天使之干燥。其后在80°C常压烘箱中使之干燥1小时,再以150°C干燥30分钟,得到实施例3的试样(导电性膜)。

[0162] 还有,在上述实施例1~3中,通过在含有过渡元素的水溶液中浸泡前驱体膜(MXene膜),从而得到过渡元素离子负载MXene膜,但过渡元素离子负载MXene膜的制造方法不限于此,也可以将一价金属离子的插层处理物与含过渡元素离子的溶液混合而进行过渡元素插层处理后,例如通过过滤等,从过渡元素插层处理物,至少部分性地除去溶剂而得到过渡元素离子负载膜。

[0163] (比较例1)

[0164] 在比较例1中,作为试样,准备Al离子负载MXene膜。

[0165] 首先作为前驱体膜,与实施例1同样,得到过滤MXene膜和喷雾MXene膜。

[0166] 接着,量取0.0150g九水合硝酸铝(富士胶片和光纯药株式会社制),溶解于20mL的纯水中,制作0.002M硝酸铝水溶液。将如前述这样制作的过滤MXene膜和喷雾MXene膜,浸入所制作的0.002M硝酸铝水溶液20mL中,在室温下放置24小时。24小时后,从硝酸铝水溶液中取出过滤MXene膜和喷雾MXene膜,在室温下再放置3天使之干燥,其后在80°C真空烘箱中使之干燥一夜,得到比较例1的试样。

[0167] (比较例2)

[0168] 在比较例2中,作为试样,准备不负载离子的MXene膜(前驱体膜)。

[0169] 作为前驱体膜,与实施例1同样,得到过滤MXene膜和喷雾MXene膜。在比较例2中,对于上述过滤MXene膜和喷雾MXene膜,不进行向含过渡元素溶液中的浸渍,将上述过滤MXene膜和喷雾MXene膜即前驱体膜,作为比较例2的试样。在以下的评价中,将比较例2表示为对照(Control)。

[0170] (含过渡元素MXene膜的评价)

[0171] (加速试验和电导率的测量)

[0172] 使用实施例1~3和比较例1与2的试样,测量初始电导率,并且以如下方式评价电导率的稳定性。

[0173] 首先,以曝露在室温(约25°C)且湿度99%的环境下的状态保持试样,从保持开始起1天后测量电导率,其后,从保持开始起至第5周,以1周的间隔进行电导率的测量。电导率的测量,对于1个试样,在包括膜中央附近在内的3处进行。另外在电导率的测量中,使用低电阻电导率计(株式会社三菱化学分析制Loresta AX MCP-T370)。试样(干燥膜)的厚度使用测微计(株式会社三丰制MDH-25MB)测量。表示实施例1、2和5、与比较例1和2的电导率的经时变化的结果显示在图6中。图6的纵轴的“电导率变化率”,以初始电导率作为100%,以其后的电导率对于初始电导率的比例(%)表示。还有,关于初始电导率,实施例1为6044S/cm,实施例2为13514S/cm,实施例3为15707S/cm,比较例1为6305S/cm,比较例2为4454S/cm。

[0174] 根据图6的结果,没有负载离子的MXene膜(前驱体膜)的结果即比较例2(control)的结果是,1天后的电导率相比初始电导率大幅降低,其后电导率仍会降低,电导率的稳定

性明显差。相对于此,在实施例1中,初始电导率高,虽然1天后电导率有所降低,但是相比所述比较例2而言,电导率的降低得到充分抑制,电导率稳定。另外实施例2和实施例3与实施例1同样,初始电导率也高,虽然电导率一度下降,但相比所述比较例2而言,电导率的降低得到充分抑制,电导率稳定。实施例2的Cr离子负载MXene膜和实施例3的Y离子负载MXene膜,也与实施例1的Ti离子负载MXene膜同样,MXene膜的层与层连接在一起,水分子难以进入,因此如上述认为电导率稳定。

[0175] 另一方面,与规定的过渡元素不同的负载Al离子的比较例1,从初始电导率到1天后的电导率的降低程度,与上述实施例1大体相同,但其后的电导率降低量大,电导率的稳定性差。

[0176] 还有,另行制作喷雾MXene膜(干燥膜),测量上述电导率的经时变化,该喷雾MXene膜(干燥膜)使用0.01M乙酸铬水溶液,或0.001M乙酸铬水溶液,来替代在实施例2中的向含过渡元素溶液的浸渍中使用的0.1M乙酸铬水溶液,除此以外均与实施例2以同样方式形成。其结果确认到,即使变更喷雾MXene膜的制造中使用的含过渡元素溶液中的过渡元素浓度时,也显示出与实施例2同样的倾向。另外,也另行制成喷雾MXene膜(干燥膜),测量上述的电导率的经时变化,该喷雾MXene膜(干燥膜)使用0.01M乙酸钪水溶液,或0.001M乙酸钪水溶液,来代替在实施例3的向含过渡元素溶液的浸渍中使用的0.1M乙酸钪水溶液,除此以外均与实施例3以同样方式形成。其结果确认到,即使变更喷雾MXene膜的制造中使用的含过渡元素溶液中的过渡元素浓度时,也显示出与实施例3同样的倾向。

[0177] (强度评价)

[0178] 使用在实施例1和比较例1与2的、由镀金玻璃(株式会社和贵研究所制)构成基材的表面形成有喷雾MXene膜的试样,以如下方式进行胶带剥离试验,评价试样的膜强度。

[0179] 基于标准(IPC—TM—650),进行2次胶带剥离试验。

[0180] 首先作为第1次胶带剥离试验,准备3M Brand 600 1/2inch tape(3M社制),撕掉卷状胶带的第1圈,从第2圈用于测试。拉出5cm以上的胶带,作为第一条胶带粘贴在喷雾MXene膜上,将第一条胶带与喷雾MXene膜间的空气完全排出而使之密接。将第一条胶带,从喷雾MXene膜沿大约90°的方向一下子撕掉,观察膜状态。还有,粘贴胶带的时间在1分钟以内。其结果显示的图7中。图7的照片,是使上述试验后的基材,和粘在剥离掉的第一条胶带上的附着物朝上拍摄的。图7(a)是实施例1的结果,图7(b)是比较例1的结果,图7(c)是比较例2的结果。

[0181] 此外作为第2次胶带剥离试验,对于附着在撕下胶带上的喷雾MXene膜,与上述同样粘贴新的胶带,撕掉,观察膜状态。其结果显示在图8中。在图8的照片中,上方的基板与图7的下方的基板相同。另外在图8的照片的下方,在分为左右的胶带之中,左侧表示第二条胶带的背面侧(附着物),右侧表示第一条胶带的背面侧(第2次胶带剥离试验后的附着物)。图8(a)是实施例1的结果,图8(b)是比较例1的结果,图8(c)是比较例2的结果。

[0182] 根据上述图7(a)的结果,在实施例1中,喷雾MXene膜从金色的基材表面剥离,但根据作为再次胶带剥离试验结果的图8(a),左侧几乎只有粘贴的胶带,喷雾MXene膜仍粘在右侧的最初的胶带上。换言之,未发生喷雾MXene膜中的剥离即内聚剥离。由此可知,通过负载Ti离子,喷雾MXene膜得到膜强化。

[0183] 相对于此,在比较例1中,金色载玻片(基材)与喷雾MXene膜的间的粘附性弱,在第

1次胶带剥离试验中可广泛观察到金色(图7(b)中为灰色)的基板。在比较例1中,第1次胶带剥离试验中,在喷雾MXene膜中剥离的内聚剥离在下述的比较例2几乎没有发生,但在第2次胶带剥离试验中,MXene膜转贴到左侧的第二条胶带上,发生内聚剥离。

[0184] 另外在比较例2中,金色载玻片(基材)与喷雾MXene膜之间的粘附性、以及喷雾MXene膜自身的强度较弱,因此第1次胶带剥离试验中从基材剥离(确认到金色的基材),喷雾MXene膜的一部分残留,也发生了内聚剥离。由此显示,现有的MXene膜强度小。

[0185] (XRD测量)

[0186] 进行实施例1和比较例1与2的喷雾MXene膜(干燥膜)的XRD测量。更详细地说,根据下述条件,进行喷雾MXene膜的XRD测量,得到喷雾MXene膜的二维X射线衍射像(线形)。作为其结果,显示为图9,和放大了图9的 2° 至 9° 的范围的图10,和放大了图9的 35° 至 55° 的范围的图11。

[0187] 在二维X射线衍射图像(线形)中,处于 $6 \sim 10^{\circ}$ 范围的(002)面的峰位置,表示MXene膜的纳米片间的距离(层间距离),可知上述峰越位于高角度侧,MXene的层间距离越小。在图10中,Ti离子担载MXene膜,与无离子担载的前驱体膜比较,在高角度侧出现峰。即,纳米片间由Ti离子连接在一起,可认为MXene的层间距离缩小。另外,比较例1的Al离子担载MXene膜的情况下,纳米片间连接不如Ti,认为MXene的层间距离大于Ti。

[0188] (XRD测量条件)

[0189] • 使用装置:株式会社理学(Rigaku)制MiniFlex600

[0190] • 条件

[0191] 光源:Cu管球

[0192] 特征X射线: $\text{CuK}\alpha = 1.54\text{\AA}$

[0193] 测量范围:2度~65度

[0194] 步进:5deg/min

[0195] 步幅:0.02deg

[0196] 还有,也另行制成喷雾MXene膜(干燥膜),进行XRD测量,该喷雾MXene膜(干燥膜)使用0.01M硫酸钛水溶液,或0.1M硫酸钛水溶液,来替代在实施例1中的向含过渡元素溶液的浸渍中使用的0.002M硫酸钛水溶液,除此以外,均与实施例1以同样的方式形成。作为其结果的二维X射线衍射像(线形)显示在图12中。根据图12可知,制造时的含过渡元素溶液的浓度不同对结构的影响不大,图12所示的Ti离子担载MXene膜的二维X射线衍射像(线形),与所述图9的Ti离子担载MXene膜的二维X射线衍射像(线形)几乎相同。

[0197] (比较例2的在纯水中的浸渍)

[0198] 将比较例2的试样浸入纯水中时,试样分散而成为墨汁状。这被认为是由于,在纯水中,MXene纳米片间没有保持物。

[0199] 由以上的结果可得出以下结论。即,如实施例1的结果,电导率之所以在高湿度下保持一定,考虑是由于Ti离子进入到MXene纳米片间,充当2个纳米片之间桥梁的角色。历来可知,MXene由离子凝聚,这被认为是Ti在MXene纳米片间的连接效果带来的。更详细地说,MXene纳米片间被Ti离子静电连接,因此,若与前驱体膜比较,则MXene纳米片间难以扩展,水难以进入。MXene纳米片的表面据说带负电荷,据此也可认为,作为阳离子种类的Ti离子在静电的相互作用下保持在MXene纳米片间。但是,Ti离子进入的部分,会使MXene纳米片间

存在一定的间隙,因此认为,会以这一间隙相应的量吸水,这表现为加速试验之后的电导率降低。虽然发生一定的吸水,但是,若将掺有Ti离子的实施例1,与未掺入Ti离子的比较例1和2加以比较,则认为,在Ti离子的膜间保持作用下,电导率被抑制在一定的值。同样的作用效果,认为在Cr离子负载MXene膜和Y离子负载MXene膜中也可得到发挥。

[0200] 相对于此,负载Al离子来代替Ti离子的比较例1中,如图10所示,相比前驱体膜在更高角度侧,但相比Ti离子负载MXene膜则在较低角度侧出现峰。由此可知,使用Al离子时,纳米片间被连接在一起而缩窄,但不如Ti在MXene纳米片保持功能上的效果。其结果是,虽然能够确认到比较例1也可抑制吸湿造成的电导率的降低,并具有膜强度,但若与Ti离子负载MXene膜比较,则性能较差。在比较例1中,作为没有Ti同程度的MXene纳米片保持功能效果的理由,如前述,认为有MXene尤其与金属的d轨道进行相互作用带来的倾向。即,在d轨道上电子多的Ti与Al比较,与MXene的 π 电子有更强的相互作用,从而拥有更强的MXene间保持力,因此认为有助于耐吸湿性(电导率的稳定性)和膜强度的提高,但Al不能确保更强的MXene间保持力,因此认为会造成耐吸湿性(电导率的稳定性)和膜强度较差的结果。

[0201] 另外,在作为前驱体膜的比较例2中,在最高角度侧出现峰。这表明未使金属离子层间插入,而水分子插入,层间扩大。其结果是,在比较例2中,不具备过渡金属带来的MXene纳米片保持功能,电导率显著降低,另外膜强度也最弱。

[0202] 本申请进行以日本专利申请的特愿2021—003543号为基础申请的优先权主张。特愿2021—003543号用于参照而编入本说明书。

[0203] 产业上的可利用性

[0204] 本发明的导电性膜,可利用于任意适当的用途,例如可用作电气器件中的电极和电磁屏蔽,作为电极,例如可用作大容量的电容器、电池、低电阻的生物信号传感电极、高灵敏度传感器、天线,作为电磁屏蔽,例如特别优选用作高遮蔽性EMI屏蔽。

[0205] 符号说明

[0206] 1a、1b层主体 ($M_m X_n$ 层)

[0207] 3a、5a、3b、5b修饰或末端T

[0208] 7a、7b、7c、7d MXene层

[0209] 10a、10b、10c MXene粒子

[0210] 10d含过渡元素MXene粒子

[0211] 20 喷嘴

[0212] 20c 外部混合式多流体喷嘴

[0213] 30前驱体膜(MXene膜)

[0214] 31 基材

[0215] 40 水分子

[0216] 41 Ti离子

[0217] 50 钛原子

[0218] 51 氧原子

[0219] S 浆料

[0220] G 气体

[0221] M 雾

[0222] H 喷嘴的头部

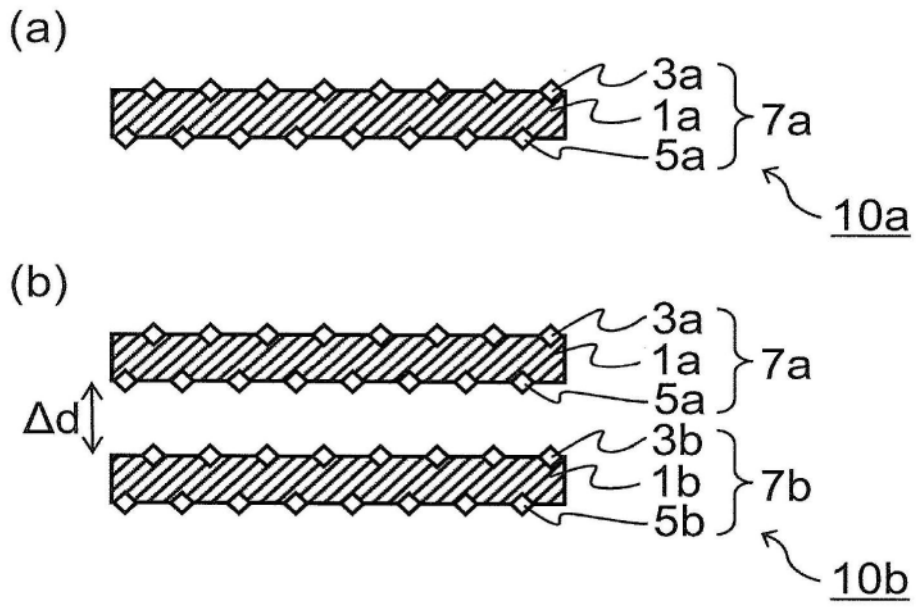


图1

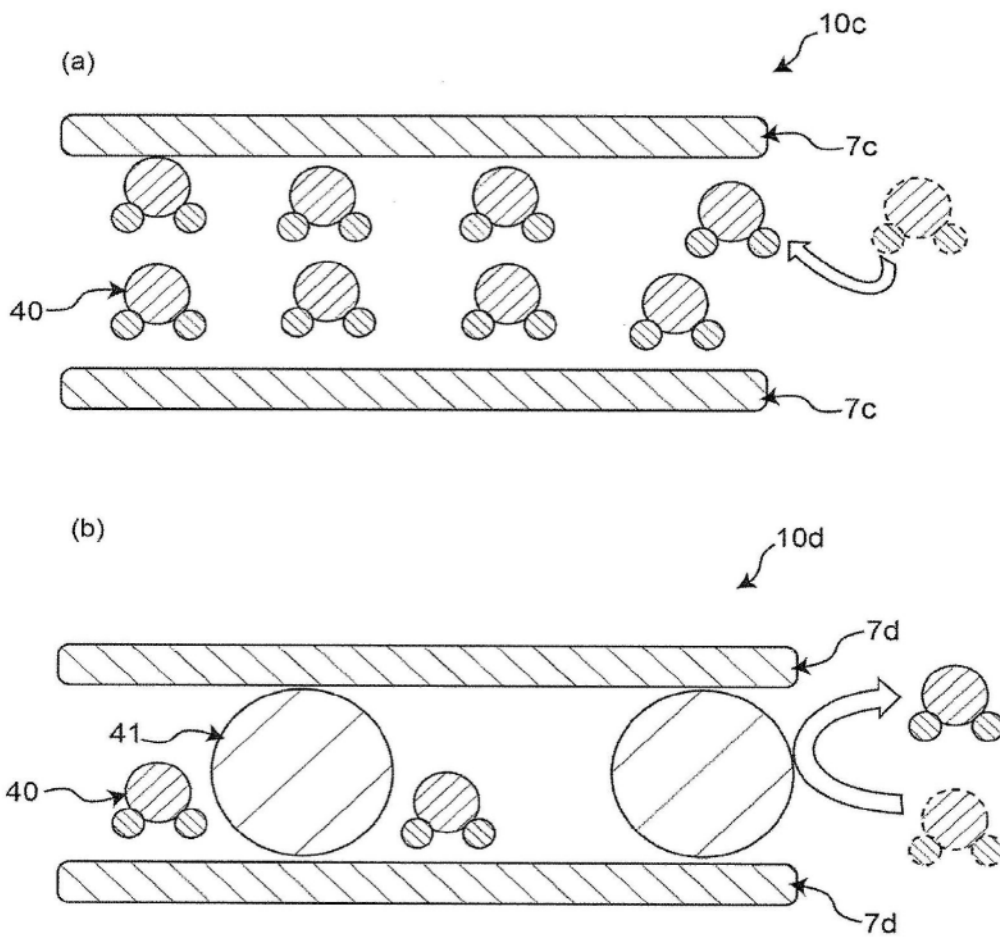


图2

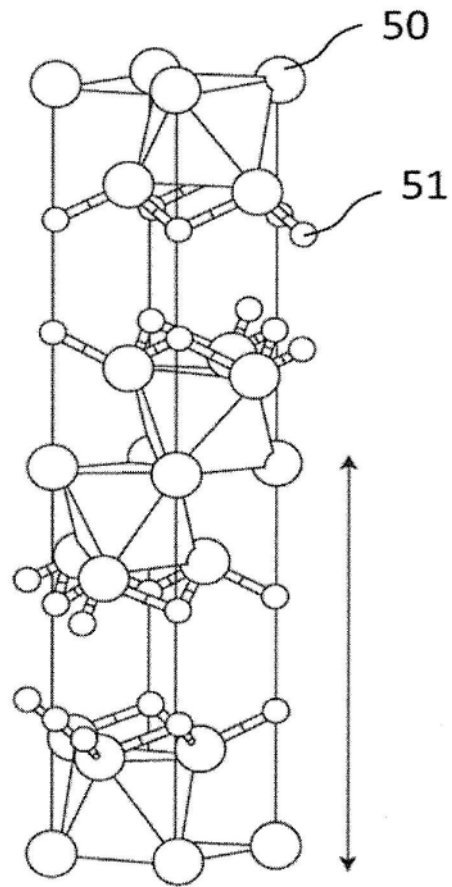


图3

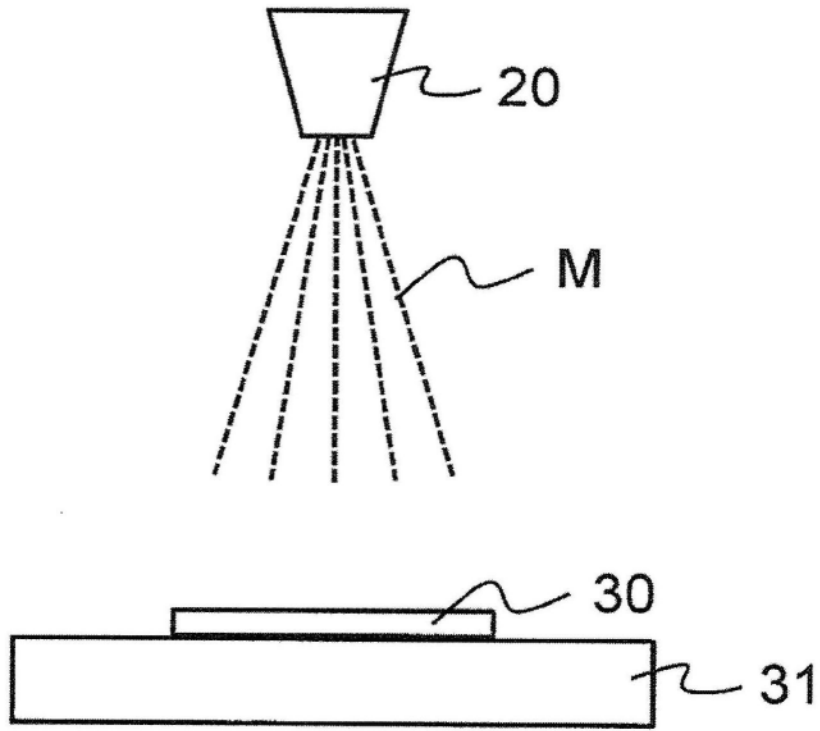


图4

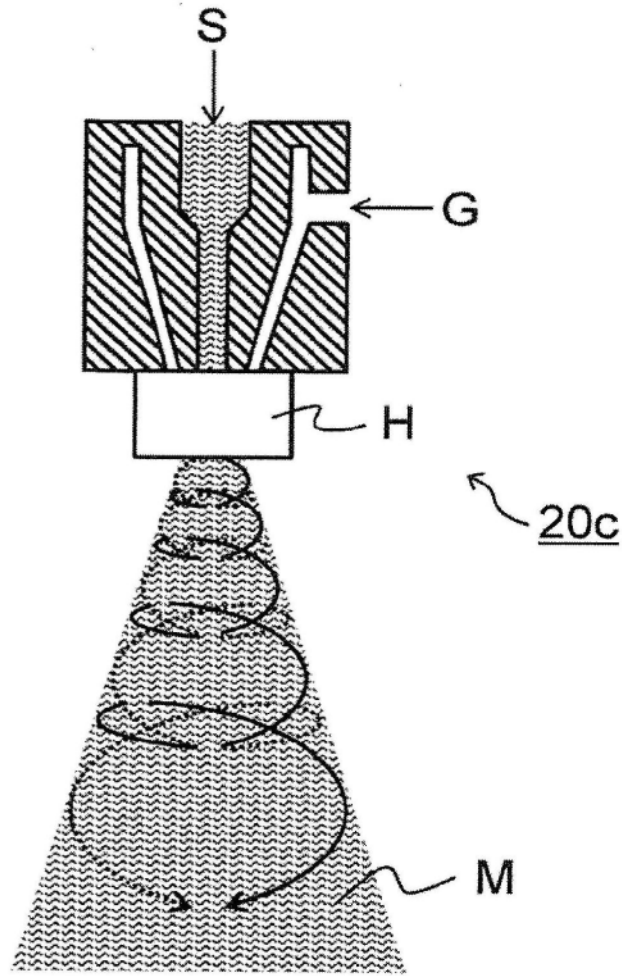


图5

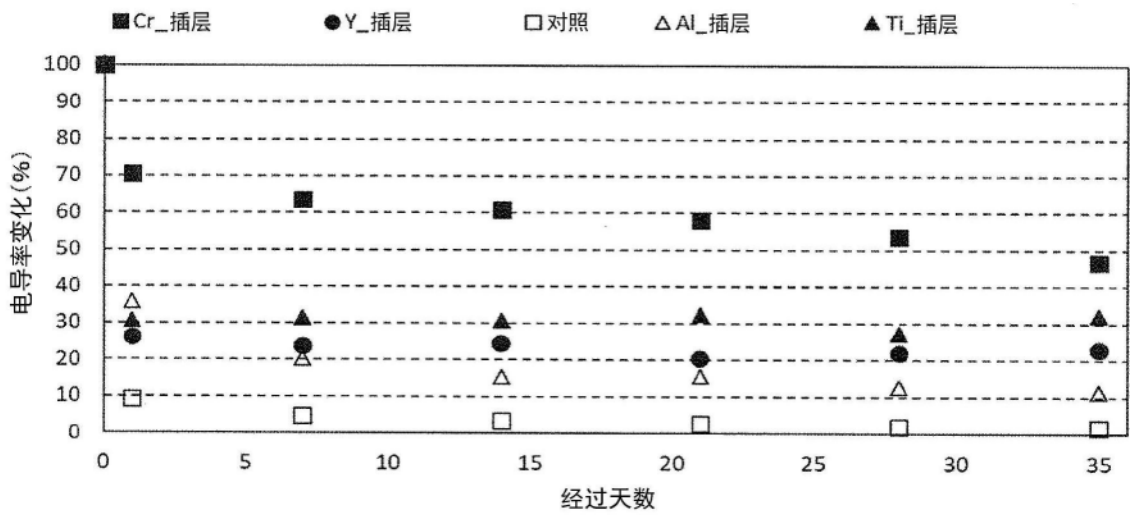
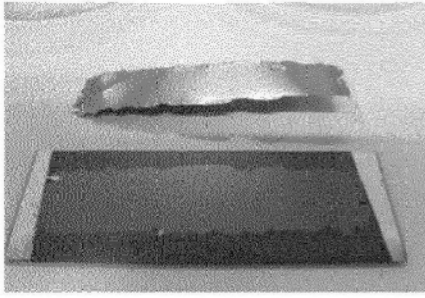
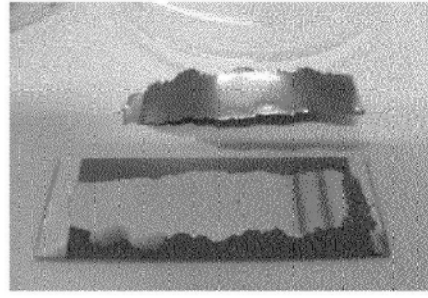


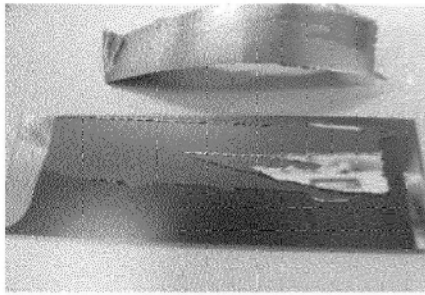
图6



(a)

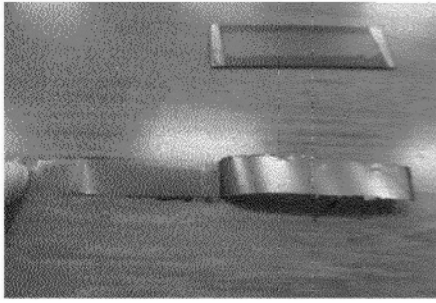


(b)

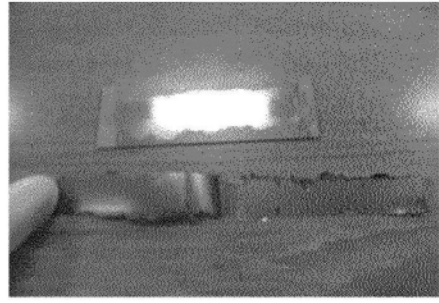


(c)

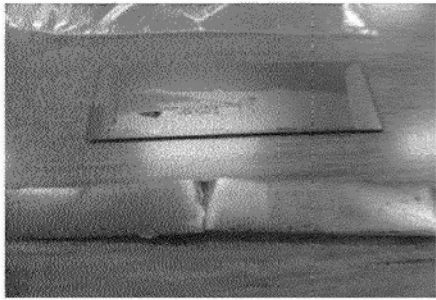
图7



(a)



(b)



(c)

图8

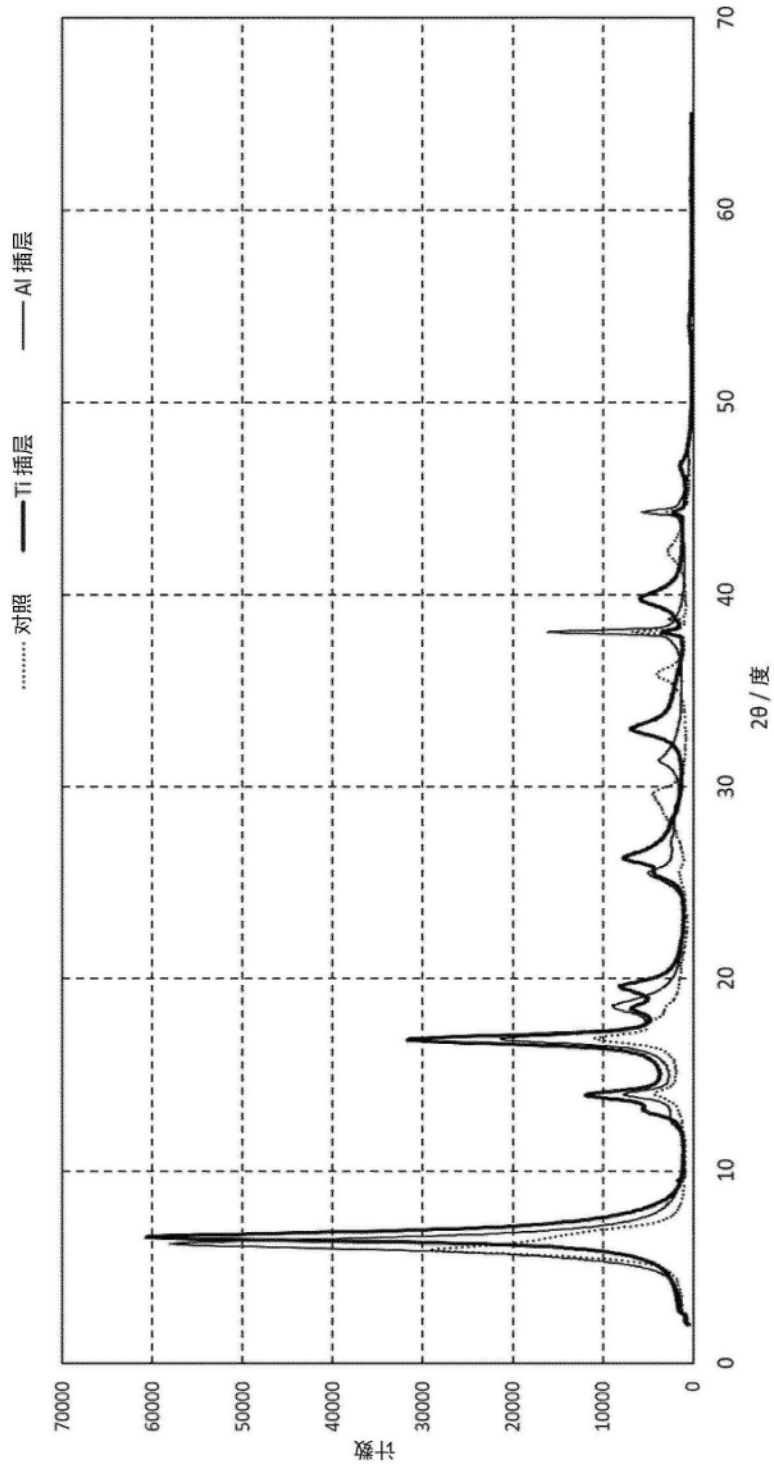


图9

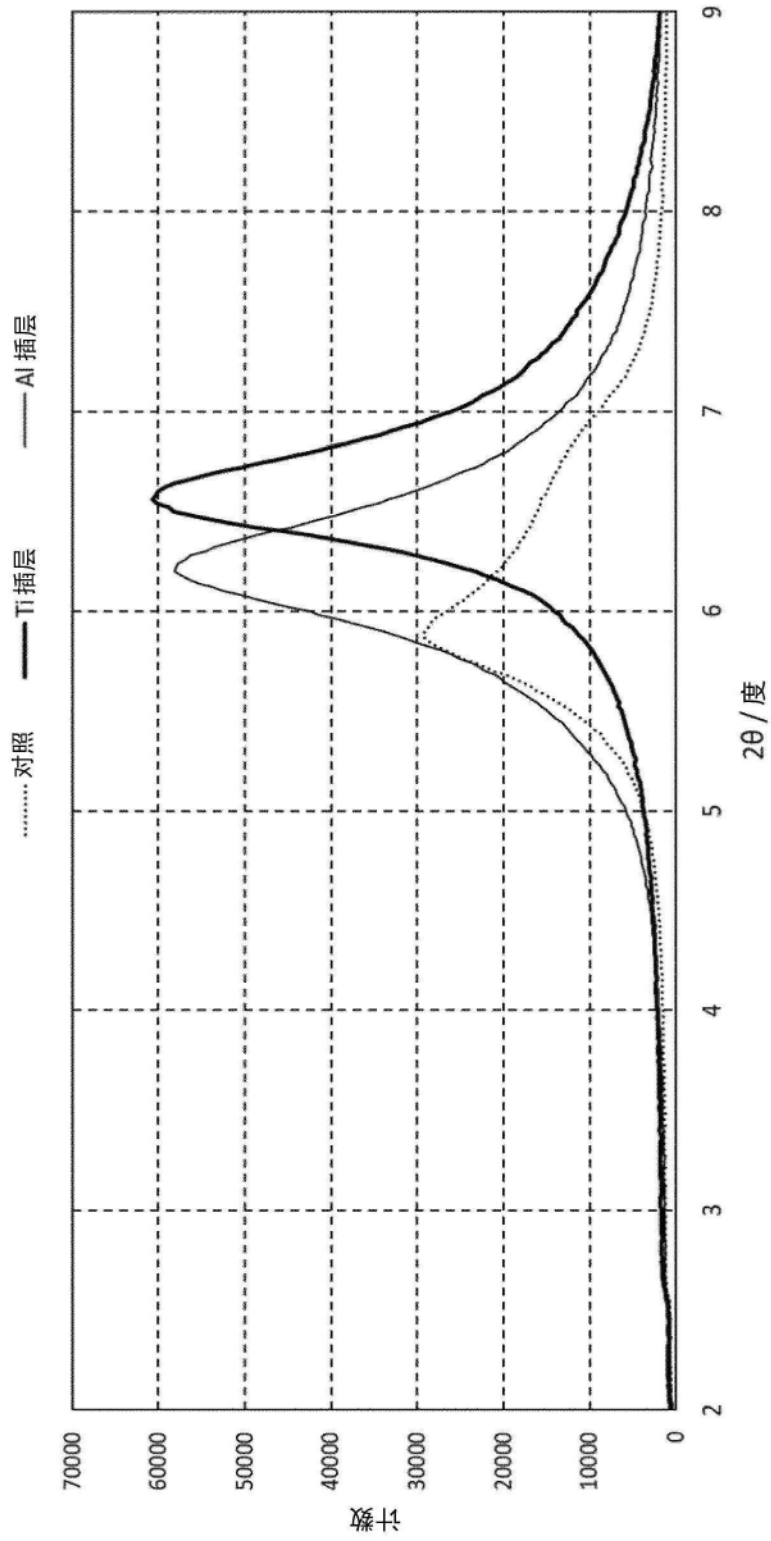


图10

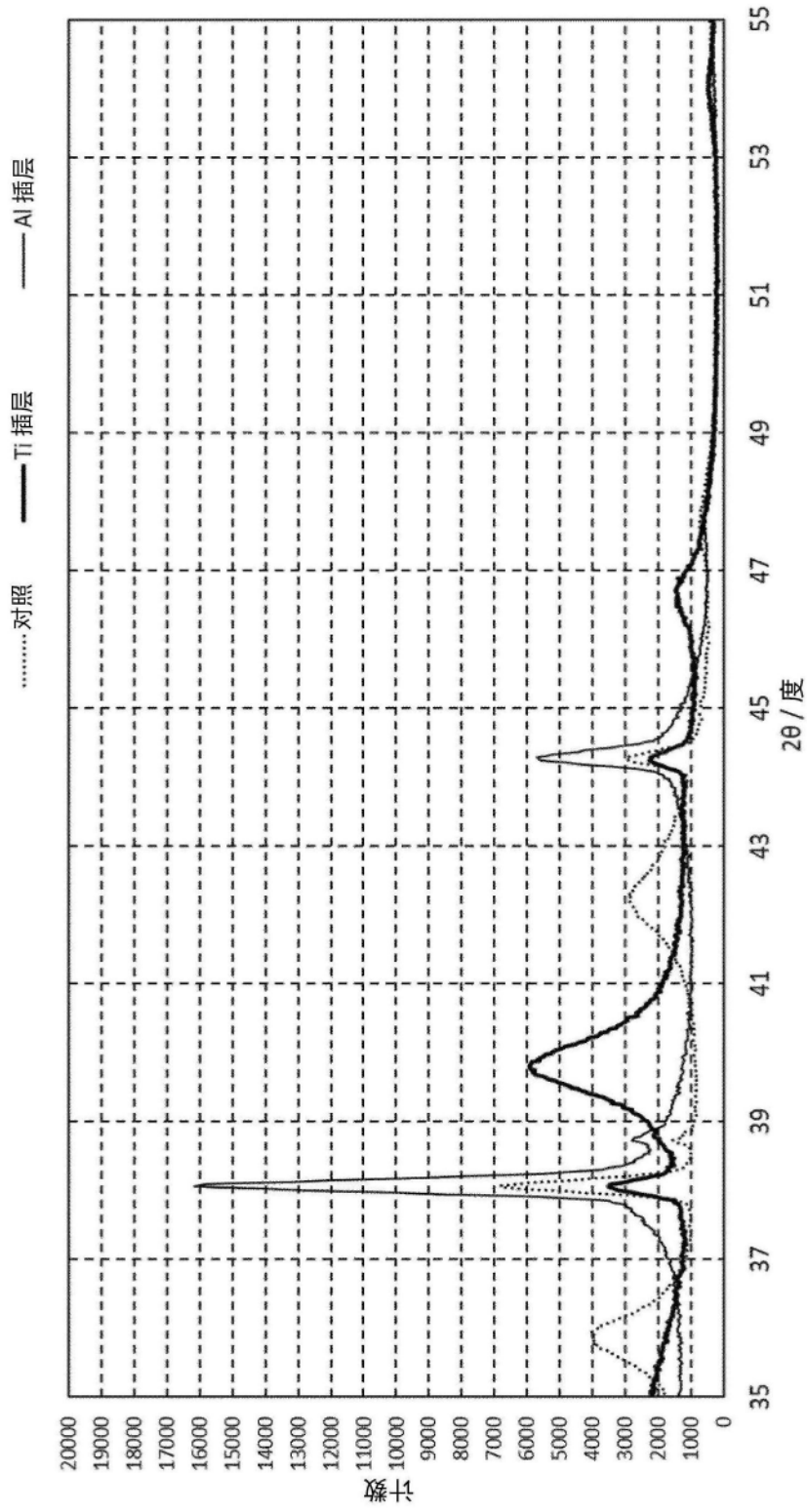


图11

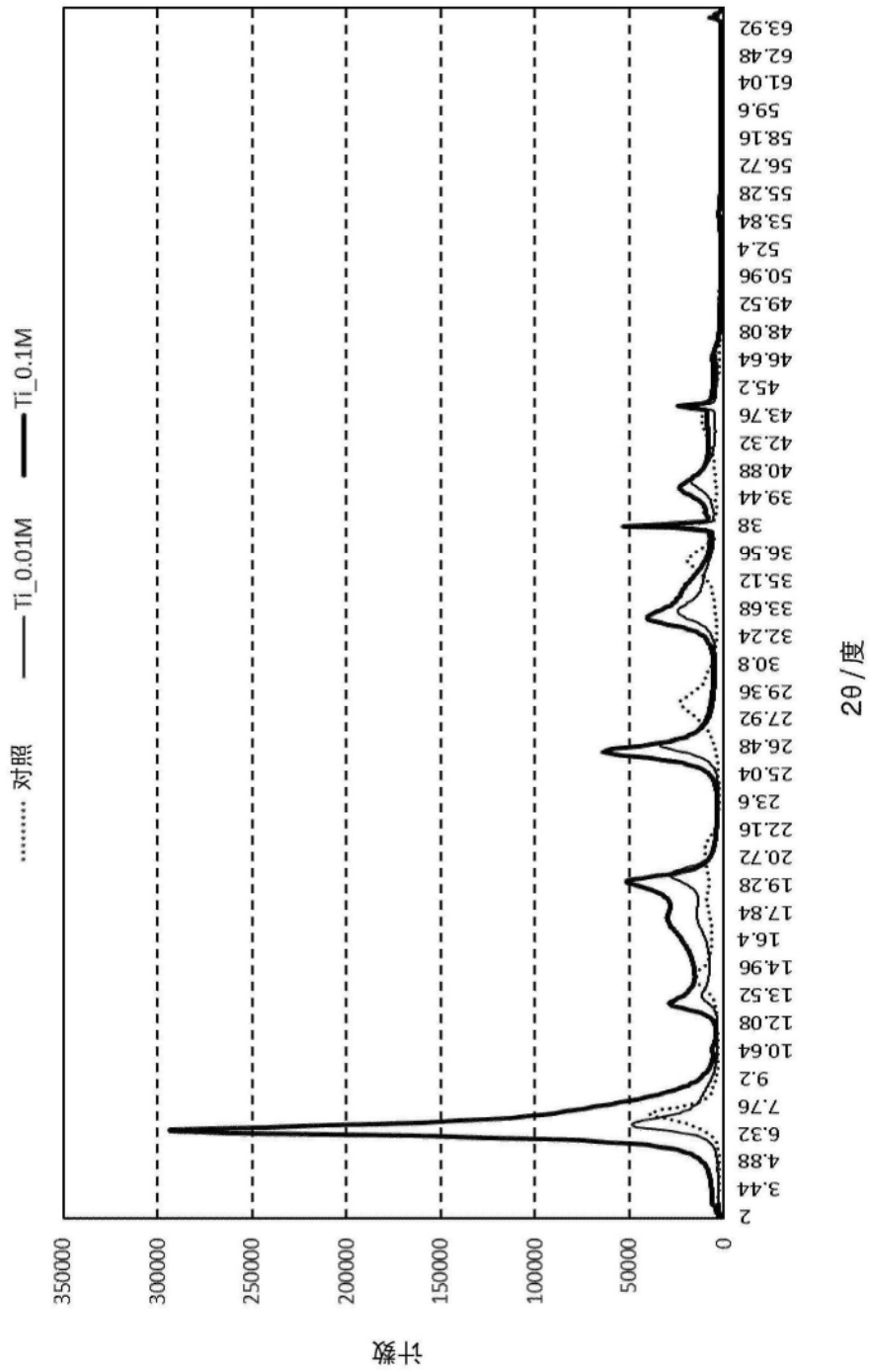


图12