

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7626138号
(P7626138)

(45)発行日 令和7年2月4日(2025.2.4)

(24)登録日 令和7年1月27日(2025.1.27)

(51)国際特許分類

F I

H 0 5 K	9/00 (2006.01)	H 0 5 K	9/00	W
H 0 1 B	1/00 (2006.01)	H 0 1 B	1/00	E
H 0 1 B	1/02 (2006.01)	H 0 1 B	1/02	Z
H 0 1 B	1/22 (2006.01)	H 0 1 B	1/22	A
H 0 1 B	5/16 (2006.01)	H 0 1 B	5/16	

請求項の数 8 (全20頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2022-541533(P2022-541533)
 (86)(22)出願日 令和3年8月2日(2021.8.2)
 (86)国際出願番号 PCT/JP2021/028610
 (87)国際公開番号 WO2022/030444
 (87)国際公開日 令和4年2月10日(2022.2.10)
 審査請求日 令和5年1月17日(2023.1.17)
 (31)優先権主張番号 特願2020-131866(P2020-131866)
 (32)優先日 令和2年8月3日(2020.8.3)
 (33)優先権主張国・地域又は機関
 日本国(JP)
 前置審査

(73)特許権者 000006231
 株式会社村田製作所
 京都府長岡京市東神足1丁目10番1号
 (74)代理人 100145403
 弁理士 山尾 憲人
 (74)代理人 100221501
 弁理士 式見 真行
 (74)代理人 100136777
 弁理士 山田 純子
 (72)発明者 森田 公之
 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
 (72)発明者 杉浦 宏介
 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

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 導電性複合材料

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

複数の層を含む層状材料の粒子と、ポリマー材料とを含み、電極に用いられる導電性複合材料であって、

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末端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種である)とを含み、

前記複数の層の層間距離は、0.8nm以上10nm以下であり、

前記ポリマー材料が、

(メタ)アクリロイル基に由来する単位を有するポリマーであって、

水素アクセプターとしてフッ素原子、塩素原子、酸素原子および窒素原子からなる群より選択される少なくとも1種、および

水素ドナーとして水酸基および/または第2級アミノ基を有し、

前記層状材料の粒子の割合が、19体積%超、95体積%以下であり、

導電率が、280 S / cm以上である、導電性複合材料。

【請求項 2】

前記修飾または終端 T が、
水素アクセプターとしてフッ素原子、塩素原子、および酸素原子からなる群より選択される少なくとも 1 種、および
水素ドナーとして水酸基および / または水素原子を有する、請求項 1 に記載の導電性複合材料。

【請求項 3】

前記ポリマー材料は、
ウレタン結合を有するポリマー、または、
水酸基と第 2 級アミノ基のうちの 1 以上を有する添加剤、または
ウレタン結合を有するポリマーと、水酸基と第 2 級アミノ基のうちの 1 以上を有する添加剤との組み合わせ
を有する、請求項 1 または 2 に記載の導電性複合材料。

【請求項 4】

複数の層を含む層状材料の粒子と、ポリマー材料とを含み、電極に用いられる導電性複合材料であって、

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 種である) とを含み、

前記複数の層の層間距離は、0.8 nm以上10 nm以下であり、

前記ポリマー材料が、

ウレタン結合を有するポリマーと、(メタ)アクリロイル基に由来する単位を有するポリマーとの 1 以上、または、

これらのポリマーのうちの 1 以上と、水酸基と第 2 級アミノ基のうちの 1 以上を有する添加剤との組み合わせ

を有し、

水素アクセプターとしてフッ素原子、塩素原子、酸素原子および窒素原子からなる群より選択される少なくとも 1 種、および

水素ドナーとして水酸基および / または第 2 級アミノ基を有し、

前記層状材料の粒子の割合が、19 体積%超、95 体積%以下であり、

導電率が、280 S / cm以上である、導電性複合材料。

【請求項 5】

複数の層を含む層状材料の粒子と、ポリマー材料とを含み、電極に用いられる導電性複合材料であって、

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 種である) とを含み、

10

20

30

40

50

前記複数の層の層間距離は、 0.8 nm 以上 10 nm 以下であり、

前記ポリマー材料が、
 ポリエチレンイミン、ポリピロール、ポリアニリン、第2級アミノ基を含むポリイミド、
 ポリアミドイミド、ポリアクリルアミド、ナイロン、DNA（デオキシリボ核酸）、アセ
 トアニリド、およびアセトアミノフェンのうちの1以上であり、
 水素アクセプターとしてフッ素原子、塩素原子、酸素原子および窒素原子からなる群より
 選択される少なくとも1種、および
 水素ドナーとして水酸基および/または第2級アミノ基を有し、
 前記層状材料の粒子の割合が、19体積%超、95体積%以下であり、
 導電率が、 280 S/cm 以上である、導電性複合材料。

10

【請求項6】

前記Mが、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、請求項1～5のいずれかに記載の導電性複合材料。

【請求項7】

前記層本体が、 Ti_3C_2 、 Ti_3CN 、および Ti_2C からなる群より選択される少な
 くとも1つを含む、請求項1～6のいずれかに記載の導電性複合材料。

【請求項8】

塗膜の形態を有する、請求項1～7のいずれかに記載の導電性複合材料。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

20

【0001】

本発明は、導電性複合材料に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、導電性を有する新規材料としてMXeneが注目されている。MXeneは、い
 わゆる二次元材料の1種であり、後述するように、1つまたは複数の層の形態を有する層
 状材料である。一般的に、MXeneは、かかる層状材料の粒子（粉末、フレーク、ナノ
 シート等を含み得る）の形態を有する。

【0003】

これまで、強度、柔軟性等の向上を目的に、上記MXeneと、ポリマーとの複合材料
 を作製することが行われている。例えば、非特許文献1には、上記MXeneとして $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$
 と、ポリビニルアルコール（PVA）との複合フィルムとすることで、導電性を
 維持しつつ、柔軟性と機械的強度を確保できた旨示されている。非特許文献2には、薄膜
 のEMIシールドの実現を目的に、高い柔軟性と導電性を備えた材料として、MXene
 である $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ と、アルギン酸ナトリウム（SA）との複合フィルムが示されている
 。

30

【0004】

非特許文献3には、導電性と共にEMIシールド効果の確保を目的に、上記MXene
 として $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ を最大で15質量%と、エポキシとのEMIシールドナノコンポジット
 が示されている。非特許文献3には、上記ナノコンポジットをアニール処理することで
 、副生成物を生じることなく、上記 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ の表面の極性基を部分的に除去し、比較
 的高い導電率と優れたEMIシールド効果（SE）、適切な硬度が得られると示されてい
 る。

40

【0005】

非特許文献4には、電磁（EM）吸収およびシールド複合材料として、ワックスマトリ
 ックスに $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{MXene}$ を存在させた材料であって、アニール処理が施されたもの
 が示されている。

【0006】

非特許文献5には、エマルジョン法を適用してポリウレタン（PU）に2次元MXene
 を充填した複合材料が示されている。また非特許文献5には、0.5質量%のMXene

50

eを加えることによって、ポリウレタンの降伏応力、引張強度、および硬度が増加することが示されている。

【0007】

非特許文献6には、熱可塑性ポリウレタン(TPU)を用いた難燃性材料として、セチルトリメチルアンモニウムブロミド(CTAB)とテトラブチルホスフィンクロライド(TBPC)で修飾された Ti_3C_2 (MXene)の超薄型ナノシートと、ポリウレタンとの複合材料が示されている。

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0008】

【文献】Zheng Ling, et al., "Flexible and conductive MXene films and nanocomposites with high capacitance", Proceedings of the National Academy of Sciences, 2014, vol.11, pp.16676-16681

【文献】Faisal Shahzad, et al., "Electromagnetic interference shielding with 2D transition metal carbides (MXenes)", Science, 2016, vol.353, pp.1137-1140

【文献】Lei Wang, et al., "Fabrication on the annealed Ti_3C_2Tx MXene/Epoxy nanocomposites for electromagnetic interference shielding application", Composites Part B, 2019, vol.171, pp.111-118

【文献】Meikang Han, et al., "Ti3C2 MXenes with Modified Surface for High-Performance Electromagnetic Absorption and Shielding in the X-Band", ACS Applied Materials Interfaces, 2016, vol.8, pp.21011-21019

【文献】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

【文献】Bin Yu, et al., "Interface decoration of exfoliated MXene ultra-thin nanosheets for fire and smoke suppressions of thermoplastic polyurethane elastomer", Journal of Hazardous Materials, 2019, vol.374, pp.110-119

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

上記非特許文献1～6に示されたMXeneとポリマーとの複合体のうち、非特許文献1の Ti_3C_2Tx とPVAとの複合フィルムは、 Ti_3C_2Tx の含有量が90質量%と高いが、純 Ti_3C_2Tx 膜の10分の1以下にまで導電率が大幅に低下している。

【0010】

非特許文献3に示された、最大で15質量%の Ti_3C_2Tx とエポキシとのEMIシールドナノコンポジットは、荷重が加わったときの変形は生じ難く適切な硬度を有している。しかし、導電率は最大で0.38S/cmであり、純MXene膜の数千S/cmの導電率と比較して著しく低い。また非特許文献4のワックスマトリックスに Ti_3C_2 (MXene)を存在させた複合材料は、電磁(EM)吸収能力には優れているが、導電率は高くても0.001S/cm程度であり、純MXene膜の導電率と比較して著しく低い。

【0011】

非特許文献5および非特許文献6のMXeneとポリウレタンとの複合材料は、高い降伏応力、引張強度、および硬度を示すものの、該複合材料は絶縁性を示すと推測され、導電率は著しく低いと考えられる。

【0012】

一方、非特許文献2のMXeneとアルギン酸ナトリウム(SA)との複合フィルムは、最大で2963S/cm(Ti_3C_2Tx 90質量%の場合)の導電率を示しているが、強度は低いと考えられる。

【0013】

上記の通り、現状のMXeneとポリマーの複合体は、高導電率と高強度の両立ができ

10

20

30

40

50

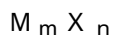
ていない。本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであって、その目的は、高導電率と高強度の両立を達成できた、MXeneとポリマー材料との複合材料を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0014】

本発明の1つの要旨によれば、1つまたは複数の層を含む層状材料の粒子と、ポリマー材料とを含む導電性複合材料であって、

前記層が、以下の式：



(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種である)とを含み、

前記ポリマー材料が、

水素アクセプターとしてフッ素原子、塩素原子、酸素原子および窒素原子からなる群より選択される少なくとも1種、および

水素ドナーとして水酸基および/または第2級アミノ基を有し、

前記層状材料の粒子の割合が、19体積%超、95体積%以下である、導電性複合材料が提供される。

【発明の効果】

【0015】

本発明によれば、導電性複合材料が、所定の層状材料(本明細書において「MXene」とも言う)の粒子と、ポリマー材料とを含み、前記ポリマー材料が、水素アクセプターとしてフッ素原子、塩素原子、酸素原子および窒素原子からなる群より選択される少なくとも1種、および水素ドナーとして水酸基および/または第2級アミノ基を有し、前記層状材料の粒子の割合が、19体積%超、95体積%以下であり、これにより、MXeneを含み、かつ、高導電率と高強度の両立を達成できる複合材料が提供される。

【図面の簡単な説明】

【0016】

【図1】本発明の1つの実施形態における導電性複合材料を示す概略模式断面図である。

【図2】本発明の1つの実施形態における導電性複合材料に利用可能な層状材料であるMXeneを示す概略模式断面図である。

【図3】本発明の1つの実施形態と従来の実施形態における導電性複合材料内の、水素結合の有無の状態を説明した模式図である。

【図4】各導電性複合材料のMXene含有率と導電率の関係を示すグラフである。

【図5】各導電性複合材料のMXene含有率とMXene単体の導電率に対する割合との関係を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0017】

以下、本発明の1つの実施形態における導電性複合材料について詳述するが、本発明の導電性複合材料はかかる実施形態に限定されるものではない。

【0018】

図1を参照して、本実施形態の導電性複合材料20は、所定の層状材料の粒子10と、ポリマー材料11とを含むものである。前記ポリマー材料11は、後述する水素アクセプターと水素ドナーを有しており、それにより、上記層状材料の粒子10との間で水素結合が形成されて、層状材料の粒子10とポリマー材料11との親和性が高まり、導電率が高まる。

10

20

30

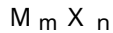
40

50

【0019】

本実施形態における所定の層状材料の粒子とは、 MXe_n （粒子）であり、次のように規定される。

1つまたは複数の層を含む層状材料の粒子であって、該層が、以下の式：



（式中、Mは、少なくとも1種の第3、4、5、6、7族金属であり、いわゆる早期遷移金属、例えばSc、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種を含み得、

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（該層本体は、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）と、該層本体の表面（より詳細には、該層本体の互いに対向する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種である）とを含む層状材料（これは層状化合物として理解され得、「 $M_m X_n T_x$ 」とも表され、xは任意の数であり、従来、xに代えてzまたはs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であり得る。

【0020】

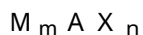
MXe_n の上記式中、Mは、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、MoおよびMnからなる群より選択される少なくとも1つであることが好ましく、Ti、V、CrおよびMoからなる群より選択される少なくとも1つであることがより好ましい。

【0021】

MXe_n の上記式中、MはTi、Xが炭素原子、または、炭素原子および窒素原子であることが更に好ましい。 MXe_n の層本体として、 Ti_3C_2 、 Ti_3CN 、および Ti_2C からなる群より選択される少なくとも1つがより更に好ましい。特に、上記 $Ti_3C_2T_x$ （xは任意の数）が好ましい。

【0022】

かかる MXe_n 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：



（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、 $M_m X_n$ 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「 $M_m X_n$ 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。

【0023】

MXe_n の製造過程では、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。それにより、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 $M_m X_n$ 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等が修飾して、かかる表面を終端する。エッチングは、 F^- を含むエッチング液を用いて実施され得、例えば、フッ化リチウムおよび塩酸の混合液を用いた方法や、フッ酸を用いた方法などであってよい。その後、適宜

10

20

30

40

50

、任意の適切な後処理（例えば超音波処理や、ハンドシェイクなど）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。例えば、後述する単層・少層MXeneを得る場合、次の方法で行うことが好ましい。すなわち、上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後、インターカレーションを行うことが挙げられる。インターカレーションに用いる層間挿入用化合物として例えばアルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物が好ましく、より好ましくはLi含有化合物である。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、上記水洗浄後に得られた水分媒体クレイに対して、前記層間挿入用化合物を混合し、攪拌を行ってもよいし、静置してもよい。次いで、上記インターカレーションにより得られた処理物を、例えば水などの液体中で攪拌することを含む、デラミネーションを行う。単層・少層MXeneを得る場合、デラミネーションとして超音波処理を行わないことが好ましい。デラミネーション後は、水で洗浄して、層状材料の粒子として単層・少層MXeneを得ることができる。

10

【0024】

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。）

20

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 、 $(Ti, Nb)_4C_3$ 、 $(Nb, Zr)_4C_3$ 、 $(Ti_2Nb_2)C_3$ 、 $(Ti_2Ta_2)C_3$ 、 $(V_2Ti_2)C_3$ 、 $(V_2Nb_2)C_3$ 、 $(V_2Ta_2)C_3$ 、 $(Nb_2Ta_2)C_3$ 、 $(Cr_2Ti_2)C_3$ 、 $(Cr_2V_2)C_3$ 、 $(Cr_2Nb_2)C_3$ 、 $(Cr_2Ta_2)C_3$ 、 $(Mo_2Ti_2)C_3$ 、 $(Mo_2Zr_2)C_3$ 、 $(Mo_2Hf_2)C_3$ 、 $(Mo_2V_2)C_3$ 、 $(Mo_2Nb_2)C_3$ 、 $(Mo_2Ta_2)C_3$ 、 $(W_2Ti_2)C_3$ 、 $(W_2Zr_2)C_3$ 、 $(W_2Hf_2)C_3$ 、 $(Mo_2.7V_{1.3})C_3$ （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。）

30

【0025】

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得る。例えば、MAX相は、 Ti_3AlC_2 であり、MXeneは、 $Ti_3C_2T_x$ である（換言すれば、MがTiであり、XがCであり、nが2であり、mが3である）。

【0026】

なお、本発明において、MXeneは、残留する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%以下であり得る。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、ペースト（およびそれによって得られる導電性フィルム）の用途や使用条件によっては問題がない場合もあり得る。

40

【0027】

このようにして合成されるMXene（粒子）10は、図2に模式的に示すように、1つまたは複数のMXene層7a、7bを含む層状材料（MXene（粒子）10の例として、図2（a）中に1つの層のMXene10aを、図2（b）中に2つの層のMXene10bを示しているが、これらの例に限定されない）であり得る。より詳細には、M

50

$M_x E_n E$ 層7a、7bは、 $M_m X_n$ で表される層本体($M_m X_n$ 層)1a、1bと、層本体1a、1b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、3b、5bとを有する。よって、 $M_x E_n E$ 層7a、7bは、「 $M_m X_n T_x$ 」とも表され、 x は任意の数である。 $M_x E_n E 10$ は、かかる $M_x E_n E$ 層が個々に分離されて1つの層で存在するもの(図2(a)に示す単層構造体、いわゆる単層 $M_x E_n E 10a$)であっても、複数の $M_x E_n E$ 層が互いに離間して積層された積層体(図2(b)に示す多層構造体、いわゆる多層 $M_x E_n E 10b$)であっても、それらの混合物であってもよい。 $M_x E_n E 10$ は、単層 $M_x E_n E 10a$ および/または多層 $M_x E_n E 10b$ から構成される集合体としての粒子(粉末またはフレークとも称され得る)であり得る。本実施形態において、 $M_x E_n E 10$ は、その大部分が単層 $M_x E_n E 10a$ から構成される粒子(ナノシートとも称され得る)であることが好ましい。多層 $M_x E_n E$ である場合、隣接する2つの $M_x E_n E$ 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。上記多層 $M_x E_n E$ を含む場合であっても、多層 $M_x E_n E$ は、層間剥離処理を経て得られた、層数の少ない $M_x E_n E$ であることが好ましい。前記「層数が少ない」とは、例えば $M_x E_n E$ の積層数が10層以下であることをいう。以下、この「層数の少ない多層 $M_x E_n E$ 」を「少層 $M_x E_n E$ 」ということがある。少層 $M_x E_n E$ の積層方向の厚みは、10nm以下であることが好ましい。また本明細書では、単層 $M_x E_n E$ と少層 $M_x E_n E$ を併せて「単層・少層 $M_x E_n E$ 」ということがある。

【0028】

本実施形態を限定するものではないが、 $M_x E_n E$ の各層(上記の $M_x E_n E$ 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以下であり(主に、各層に含まれるM原子層の数により異なり得る)、層に平行な平面(二次元シート面)内における最大寸法は、例えば0.1 μ m以上200 μ m以下、特に1 μ m以上40 μ m以下である。 $M_x E_n E$ が積層体(多層 $M_x E_n E$)である場合、個々の積層体について、層間距離(または空隙寸法、図2(b)中にd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以上であればよいが、例えば50以上100,000以下、特に1,000以上20,000以下であり、積層方向の厚さは、例えば0.1 μ m以上200 μ m以下、特に1 μ m以上40 μ m以下であり、積層方向に垂直な平面(二次元シート面)内における最大寸法は、例えば0.1 μ m以上100 μ m以下、特に1 μ m以上20 μ m以下である。なお、これら寸法は、走査型電子顕微鏡(SEM)、透過型電子顕微鏡(TEM)写真または原子間力顕微鏡(AFM)写真に基づく数平均寸法(例えば少なくとも40個の数平均)あるいはX線回折(XRD)法により測定した(002)面の逆格子空間上の位置より計算した実空間における距離として求められる。

【0029】

本実施形態において上記層状材料の粒子と混合するポリマー材料は、水素アクセプターとして、フッ素原子、塩素原子、酸素原子および窒素原子からなる群より選択される少なくとも1種、および水素ドナーとして、水酸基および/または第2級アミノ基を有するものである。

【0030】

本実施形態について、導電性複合材料内の、水素結合の有無の状態を説明した模式図である図3(a)~(c)を用いて説明する。図3(a)~(c)では、 $M_x E_n E$ として $Ti_3C_2T_x$ を例に説明している。従来、図3(a)の通り、ポリマー材料が存在することによって、 $M_x E_n E$ とポリマー材料の間で反発力が生じて $M_x E_n E$ 同士の面間距離が大きくなり、それが、ポリマー材料が存在することによる導電率の低下を招いていたと考えられる。それに対し、本実施形態によれば、上述の通り、ポリマー材料が水素アクセプターおよび水素ドナーを有していることにより、図3(b)および図3(c)に例示する通り、 $M_x E_n E$ 表面とポリマー材料の間で水素結合(図3(b)および図3(c)において破線で示す)を形成、特に図3(c)の通り、ポリマー材料が水素アクセプターお

よび水素ドナーの両方を有していることにより、MXene表面とポリマー材料の間で水素結合を従来よりも多く形成でき、その結果、MXene同士の面間距離をより縮めることができ、膜強度の増加を実現しつつ高導電率を達成できると考えられる。より詳しくは、MXene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種を末端として必ず有しているため、ポリマー材料が水素アクセプターとしてフッ素原子、塩素原子、酸素原子および窒素原子からなる群より選択される少なくとも1種、および水素ドナーとして水酸基および/または第2級アミノ基を有していれば、MXeneとポリマー材料間の水素結合によりMXene同士の面間距離を縮めることができ、膜強度の増加を実現しつつ高導電率を達成できる。上記MXeneとポリマー材料の間の親和性向上には、上記水素結合に加えて、これらの間で形成されるTi-N、C-Nの結合が寄与していると考えられる。

10

【0031】

前記ポリマー材料は、ウレタン結合を有するポリマーと、(メタ)アクリロイル基に由来する単位を有するポリマーとの1以上、または、これらのポリマーのうちの1以上と、水酸基と第2級アミノ基のうちの1以上を有する添加剤との組み合わせを有することが好ましい。

【0032】

上記ポリマー材料を構成するポリマーとして、ポリエチレンイミン(PEI)、ポリピロール(PPy)、ポリアニリン(PANI)、難燃性ポリイミドの様に第2級アミノ基を含むポリイミド(PI)、ウレタン結合(-NHCO-)を有するポリマー種として、ポリアミドイミド(PAI)、ポリアクリルアミド(PMA)、ナイロン(ポリアミド系樹脂)、DNA(デオキシリボ核酸)、アセトアニリド、アセトアミノフェンなどが挙げられる。

20

【0033】

これらの中でも、上記ポリマー材料を構成するポリマーとして、上述の通り、ウレタン結合を有するポリマーと、(メタ)アクリロイル基に由来する単位を有するポリマーのうちの1以上が好ましい。上記ウレタン結合を有するポリマーと、(メタ)アクリロイル基に由来する単位を有するポリマーは、上記MXeneとの親和性が高く、平滑な膜を形成できて、導電性の向上に寄与する。その結果、より高い導電率と高強度を両立できる。上記ポリマー材料は、ウレタン結合を有するポリマーと、(メタ)アクリロイル基に由来する単位を有するポリマーとのうちの1以上で構成されていることが好ましく、ウレタン結合を有するポリマーで構成されていることがより好ましい。

30

【0034】

上記ウレタン結合を有するポリマーとして、ポリウレタンが更に好ましく、より好ましくはポリエーテル系ポリウレタン、ポリカーボネート系ポリウレタン、およびポリエステル系ポリウレタンのうちの1以上である。ポリエーテル系ポリウレタンとは、ポリエステル由来の構造単位を含むポリウレタンを意味し、ポリカーボネート系ポリウレタンとは、ポリカーボネート由来の構造単位を含むポリウレタンを意味し、ポリエステル系ポリウレタンとは、ポリエステル由来の構造単位を含むポリウレタンを意味する。前記ポリマー材料は、ポリエーテル系ポリウレタン、ポリカーボネート系ポリウレタン、およびポリエステル系ポリウレタンのうちの1以上で構成されていることがより好ましい。

40

【0035】

(メタ)アクリロイル基に由来する単位を有するポリマー、すなわちアクリル樹脂は、アクリル酸とメタクリル酸の1以上に由来する構成単位を有するポリマーである。前記アクリル樹脂として、アニオン性アクリル樹脂がより好ましい。更に好ましくはアルコキシメチルアミド基と水酸基の1以上を有するアニオン性アクリル樹脂である。

【0036】

別の実施形態として、上記ポリマー材料は、上記ポリマーと、水酸基と第2級アミノ基

50

のうちの1以上を有する添加剤との組み合わせを含んでいてもよい。上記水酸基と第2級アミノ基のうちの1以上を有する添加剤として、水酸基と第2級アミノ基のうちの1以上を有する界面活性剤が挙げられる。前記界面活性剤として例えば、テトラエチレングリコール等が挙げられる。上記ポリマー材料が、上記添加剤を含む場合、ポリマーに加えて上記添加剤も水素ドナーとなりうる。例えば、上記ポリマー材料として、(メタ)アクリロイル基に由来する単位を有するポリマーと、テトラエチレングリコール等の界面活性剤との組み合わせが挙げられる。

【0037】

前記層状材料の粒子の割合は、19体積%超、95体積%以下である。前記層状材料の粒子の割合を19体積%超とすることで、導電性を確保することができる。前記層状材料の粒子の割合は、導電率をより高める観点から、30体積%以上とすることがより好ましく、更に好ましくは35体積%以上、より更に好ましくは50体積%以上である。一方、MXene粒子/ポリマー材料の複合材料の膜強度を確保する観点からは、前記層状材料の粒子の割合を95体積%以下とすることが好ましく、より好ましくは75体積%以下、更に好ましくは50体積%以下である。上記層状材料の粒子の割合は、導電性複合材料に占める割合をいう。本発明の導電性複合材料は、着色剤、酸化防止剤等の添加剤を含む場合もあるが、この場合、上記層状材料の粒子の割合は、上記添加剤を含めた導電性複合材料に占める割合をいう。

10

【0038】

本実施形態の導電性複合材料は、形状を問わない。例えば、平面状(シート状)の他、直方体、球体、多角形体等の厚みを有する形状、ペースト、スラリー等でありうる。本実施形態の導電性複合材料は、基材の表面に形成される塗膜であってもよい。本実施形態の導電性複合材料が塗膜の場合も、平面状(シート状)に限定されず、塗布対象物の形状に沿って、その表面の少なくとも一部に付着または塗布対象物を被覆する形態が挙げられる。前記導電性複合材料の形状の好ましい形態として、平面状(シート状)であることが挙げられる。平面状(シート状)である場合、互いに対向する2つの主面を有するものであり得る。シート状の導電性複合材料の厚さ、および平面視した場合の形状および寸法などは、導電性複合材料の用途に応じて適宜選択され得る。本実施形態の導電性複合材料は、例えば導電性ペースト等のペースト、またはスラリーであってもよい。該ペーストまたはスラリーとして、例えば、所定の層状材料の粒子とポリマー材料、更には必要に応じて水系媒体液、有機系媒体液、金属粒子、セラミックス粒子等との混合物が挙げられる。前記ペーストまたはスラリーとして、層状材料の粒子の質量割合が、例えば20%以上、更には50%以上であることが挙げられる。上記ペーストまたはスラリーを用い、例えば、基材等に塗布し、乾燥させて導電性膜を形成すること等が用途の一例として挙げられる。

20

30

【0039】

本実施形態の導電性複合材料が基材の表面に形成される場合、該基材の形状、材質は特に問わない。基材の形状は、例えば板状、球状、針状、凹凸形状でありうる。基材の材質は、金属材料、セラミックス材料、導電性高分子を含む高分子材料、またはこれらのうちの2以上の複合材料が挙げられる。例えば、前記金属材料として、金、銀、銅、白金、ニッケル、チタン、スズ、鉄、亜鉛、マグネシウム、アルミニウム、タングステン、モリブデン、または、これらの金属を50質量%以上含む合金等が挙げられる。

40

【0040】

導電性複合材料が上記シート状である場合、その厚さは、例えば、マイクロメーター、触針式表面形状測定機、走査型電子顕微鏡(SEM)、マイクロスコブ、レーザー顕微鏡などの方法による断面観察により測定できる。

【0041】

上記の通り生成されたMXeneを用いて、本実施形態の導電性複合材料を製造する方法は特に限定されない。本実施形態の導電性複合材料がシート状の形態を有する場合、例えば次に例示する通り、前記層状材料とポリマー材料を混合し、塗膜を形成することができる。

50

【0042】

まず上記MXene粒子（層状材料の粒子）を溶媒中に存在させたMXene水分散体またはMXene有機溶媒分散体、またはMXene粉末と、ポリマー材料とを混合すればよい。上記MXene水分散体の溶媒は、代表的には水であり、場合により、水に加えて他の液状物質を比較的少量（全体基準で例えば30質量%以下、好ましくは20質量%以下）で含んでいてもよい。

【0043】

上記MXene粒子とポリマー材料の攪拌は、ホモジナイザー、プロペラ攪拌機、薄膜旋回型攪拌機、プラネタリーミキサー、機械式振とう機、ポルテックスミキサーなどの分散装置を用いて行うことができる。

10

【0044】

上記MXene粒子とポリマー材料の混合物であるスラリーを、基板のような対象物に塗布すればよいが、塗布方法は限定されない。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、パ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、スピコート、滴下による塗布方法が挙げられる。上記対象物は、用途に応じて、プリント基板、金属基板、樹脂基板、積層型電子部品、金属ピン、金属ワイヤ等、適宜採用すればよい。

【0045】

上記塗布および乾燥は、所望の厚みの膜が得られるまで、必要に応じて複数回繰り返し行ってもよい。乾燥および硬化を、例えば、常圧オープンあるいは真空オープンを用いて400度以下の温度で行ってもよい。

20

【0046】

本実施形態の導電性複合材料は、後述する実施例に示す通り、例えば膜厚が5 μ mのシート状であるときに、好ましくは280S/cm以上の導電率を維持する。前記導電率は好ましくは1000S/cm以上、より好ましくは2000S/cm以上、更に好ましくは3000S/cm以上、より更に好ましくは6000S/cm以上の導電率を維持できる。導電性膜の導電率について、上限は特に存在しないが、例えば25000S/cm以下であり得る。導電率は、抵抗率計を用いて測定可能である。

【0047】

本実施形態の導電性複合材料は、上記の通り導電率が高く、かつ高強度を示すため、任意の適切な用途に利用され得る。例えば、任意の適切な電気デバイスにおける電極、電磁シールド（EMIシールド）など、高い導電率を維持すること（初期導電率の低下を低減し、酸化を防止すること）が要求されるような用途に利用され得る。

30

【0048】

以上、本発明の1つの実施形態における導電性複合材料について詳述したが、種々の改変が可能である。なお、本発明の導電性複合材料は、上述の実施形態における製造方法とは異なる方法によって製造されてもよいことに留意されたい。

【実施例】

【0049】

[実施例1]

・MAX粒子（MXene粒子の前駆体）の調製

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）をエンドミルで最大寸法40 μ m以下まで粉碎した。これにより、MAX粒子としてTi₃AlC₂粒子を得た。

40

【0050】

・前駆体のエッチングとLiインターカレーション

上記方法で調製したTi₃AlC₂粒子（粉末）を用い、下記エッチング条件でエッチ

50

ングとLiインターカレーションを行って、 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。

（前駆体のエッチングとLiインターカレーションの条件）

- ・前駆体： Ti_3AlC_2 （目開き45 μ mふるい通し）
- ・エッチング液組成：LiF 3g
HCl（9M） 30mL

- ・前駆体投入量：3g
- ・エッチング容器：100mLアイボリー
- ・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

10

【0051】

・エッチング後の洗浄

上記スラリーを50mL遠沈管2本に2分割して挿入し、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。各遠沈管中の残りの沈殿物に(i)純水40mLを追加し、(ii)再度3500Gで遠心分離を行って(iii)上澄み液を分離除去した。この(i)～(iii)の操作を合計10回繰り返して、10回目の上澄みのpHが5超であることを確認し、上澄み液を廃棄し、 Ti_3C_2Tx -水分媒体クレイを得た。

【0052】

・デラミネーション

上記 Ti_3C_2Tx -水分媒体クレイに(i)純水40mLを追加してからシェーカーで15分間攪拌後に、(ii)3500Gで遠心分離し、(iii)上澄み液を単層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、単層・少層MXene含有試料として単層・少層MXene含有クレイを得た。

20

【0053】

・MXene/ポリウレタン複合材料膜の形成

MXene/ポリウレタン複合材料膜におけるMXene(Ti_3C_2Tx)の割合（成膜乾燥後）がそれぞれ25, 50, 75, 100体積%のMXene/ポリウレタン複合材料膜が得られるように、上記単層・少層MXene含有クレイ、純水、およびポリウレタン（大日精化工業株式会社製、レザミンD-4080（ポリエーテル/カーボネート系））を配合し、5分間、手動で攪拌してMXene/ポリウレタン複合材料液を得た。

30

【0054】

得られたMXene/ポリウレタン複合材料液を、PET基板（東レ株式会社製「ルミラー」（登録商標）、15cm角）上にスプレー塗布した。MXene/ポリウレタン複合材料の膜厚が5 μ mとなるまで、上記スプレーの照射とドライヤーでの乾燥を15回行った。塗布終了後、常圧オープンにて80 $^{\circ}$ Cで30分ほど乾燥させて、MXene/ポリウレタン複合材料膜を得た。

【0055】

40

[実施例2]

- ・MAX粒子（MXene粒子の前駆体）の調製
実施例1と同様にしてMAX粒子を得た。

【0056】

・前駆体のエッチング

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45 μ mふるい通し）

50

- ・エッチング液組成：49% HF 6 mL
H₂O 18 mL
HCl (12 M) 36 mL
- ・前駆体投入量：3.0 g
- ・エッチング容器：100 mL アイボーイ
- ・エッチング温度：35
- ・エッチング時間：24 h
- ・スターラー回転数：400 rpm

【0057】

・エッチング後の洗浄

上記スラリーを2分割して、50 mL 遠沈管2本にそれぞれ挿入し、遠心分離機を用いて3500 Gの条件で遠心分離を行った後、上澄み液を廃棄した。各遠沈管中の残りの沈殿物に純水40 mLを追加し、再度3500 Gで遠心分離を行って上澄み液を分離除去する操作を11回繰り返した。最終遠心分離後に、Ti₃C₂T_x-水分媒体クレイを得た。

【0058】

・Liインターカレーション

上記方法で調製したTi₃C₂T_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時間攪拌して、Liインターカレーションを行った。

(Liのインターカレーションの条件)

- ・Ti₃C₂T_x-水分媒体クレイ(洗浄後MXene)：固形分0.75 g
- ・LiCl：0.75 g
- ・インターカレーション容器：100 mL アイボーイ
- ・温度：20以上25以下(室温)
- ・時間：10 h
- ・スターラー回転数：800 rpm

【0059】

・デラミネーション

上記Ti₃C₂T_x-水分媒体クレイに(i)純水40 mLを追加してからシェーカーで15分間攪拌後に、(ii)3500 Gで遠心分離し、(iii)上澄み液を単層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4300 G、2時間の条件で遠心分離を行った後、上澄み液を廃棄し、単層・少層MXene含有試料として単層・少層MXene含有クレイを得た。

【0060】

・MXene/アクリル複合材料膜の形成

MXene/アクリル複合材料膜におけるMXene(Ti₃C₂T_x)の割合(成膜乾燥後)がそれぞれ25, 83体積%のMXene/アクリル複合材料膜が得られるように、上記単層・少層MXene含有クレイ、純水、およびアクリル樹脂(東亜合成株式会社製、NW-400、以下「アクリル」という)を配合し、15分間、シェーカー(FAST&FLUID社製、SK550 1.1)で攪拌してMXene/アクリル複合材料液を得た。

【0061】

得られたMXene/アクリル複合材料液を、PI基板(アズワン株式会社製、3 cm角)上にスプレー塗布した。上記スプレーでの塗布とドライヤーでの乾燥を30回繰り返して乾燥前の塗膜を形成した。塗布終了後、常圧オープンにて80で2時間、さらに真空オープンにて150で15時間ほど乾燥させて、MXene/アクリル複合材料膜を得た。

【0062】

10

20

30

40

50

[比較例 1]

ポリマー材料としてアルギン酸ナトリウム (S A) を用い、M X e n e / アルギン酸ナトリウム (S A) 複合材料膜における M X e n e (T i ₃ C ₂ T _x) の割合 (成膜乾燥後) がそれぞれ 3 , 1 2 , 2 4 , 3 2 , 5 5 , 7 3 , 1 0 0 体積 % の M X e n e / S A 複合材料膜が得られるようにしたこと以外は、上記実施例 1 と同様にして、M X e n e / S A 複合材料膜を得た。

【 0 0 6 3 】

[比較例 2]

ポリマー材料としてポリビニルアルコール (P V A) を用い、M X e n e / ポリビニルアルコール (P V A) 複合材料膜における M X e n e (T i ₃ C ₂ T _x) の割合 (成膜乾燥後) がそれぞれ 1 , 1 3 , 2 6 , 4 8 , 6 7 , 1 0 0 体積 % の M X e n e / P V A 複合材料膜が得られるようにしたこと以外は、上記実施例 1 と同様にして、M X e n e / P V A 複合材料膜を得た。

【 0 0 6 4 】

[複合材料膜の導電率の測定]

得られた M X e n e / ポリウレタン複合材料膜、M X e n e / アクリル複合材料膜、M X e n e / S A 複合材料膜、および M X e n e / P V A 複合材料膜の導電率を求めた。導電率は、1 サンプルにつき 3 箇所、抵抗率 () および厚さ (μ m) を測定して、これら測定値から導電率 (S / c m) を算出し、これにより得られた 3 つの導電率の算術平均値を採用した。抵抗率測定には、低抵抗率計 (株式会社三菱ケミカルアナリティック製、ロレスタ A X M C P - T 3 7 0) を用いた。厚さ測定には、マイクロメーター (株式会社ミットヨ製、M D H - 2 5 M B) を用いた。その結果を図 4 に示す。図 4 では、M X e n e の作製方法の違い、得られる複合材料膜に含まれる不純物の有無と含有率等によって、M X e n e 単体膜の導電率が異なっている。よって、図 4 における各複合材料膜の、M X e n e 含有率が 1 0 0 体積 % (すなわちポリマー材料が 0 体積 %) のときの導電率を 1 0 0 % としたときの、各 M X e n e 含有率の導電率の割合も求めた。その結果を図 5 に示す。図 4 および図 5 において、M X e n e 含有率は、成膜乾燥後の複合材料膜中の M X e n e の割合 (体積 %) を示す。

【 0 0 6 5 】

M X e n e / ポリウレタン複合材料膜の場合、図 4 に示される通り、M X e n e (T i ₃ C ₂ T _x) の割合が 7 5 体積 % の場合、約 4 6 0 0 S / c m の導電率が得られた。この導電率は、図 5 に示される通り、純 M X e n e (即ち、T i ₃ C ₂ T _x 1 0 0 体積 %) の導電率の 6 8 % に相当する。また、図 5 に示される通り、M X e n e (T i ₃ C ₂ T _x) の割合が 2 5 体積 % と少量の場合でも、純 M X e n e (即ち、T i ₃ C ₂ T _x 1 0 0 体積 %) の導電率の 1 5 % を確保できた。さらに図 4 に示していないが、M X e n e (T i ₃ C ₂ T _x) の割合が 1 9 体積 % の場合、約 2 8 0 S / c m の導電率を実現できた。

【 0 0 6 6 】

M X e n e / アクリル複合材料膜の場合、図 4 に示される通り、M X e n e (T i ₃ C ₂ T _x) の割合が 8 3 体積 % の場合、約 1 5 0 0 0 S / c m の導電率が得られた。この導電率は、図 5 に示される通り、純 M X e n e (即ち、T i ₃ C ₂ T _x 1 0 0 体積 %) の導電率の 7 9 % に相当する。また、図 5 に示される通り、M X e n e (T i ₃ C ₂ T _x) の割合が 2 5 体積 % と少量の場合でも、純 M X e n e (即ち、T i ₃ C ₂ T _x 1 0 0 体積 %) の導電率の 1 8 % を確保できた。

【 0 0 6 7 】

一方、M X e n e / P V A 複合材料膜の場合、図 4 および図 5 に示される通り、M X e n e (T i ₃ C ₂ T _x) の割合が 6 7 体積 % とある程度高い場合であっても、導電率は 2 2 0 S / c m と低く、純 M X e n e (即ち、T i ₃ C ₂ T _x 1 0 0 体積 %) の導電率の 1 割以下まで導電率が低下した。

【 0 0 6 8 】

これに対して、M X e n e / P V A 複合材料膜の導電率は著しく低かった。一方、M X

ene / SA 複合材料膜は導電性を維持できているが、下記の表 2 に示す通り、膜の強度は低く、SA 含有率がいずれの場合にも、凝集破壊が確認された。

【 0 0 6 9 】

[複合材料膜の強度評価]

MXene / ポリウレタン複合材料膜、MXene / アクリル複合材料膜、MXene / SA 複合材料膜のそれぞれについて、上記導電率測定後、テープ剥離試験を次に示す通り行った。詳細には、上記PET基板上に形成された複合材料膜の上面の一部に、粘着テープ(3M社製, SCOTCH 600 TAPE, 幅1/2インチ)を貼付し、その後、引き剥がして、複合材料膜の凝集破壊、すなわち、テープ粘着面へ複合材料膜の一部が転移することによる膜内分離の有無を目視にて確認した。ポリマー材料として、ポリウレタンを用いた場合と、アクリルを用いた場合、SAを用いた場合のそれぞれの評価結果を、表1、表2、表3に示す。

10

【 0 0 7 0 】

【表1】

Mxene含有率[vol%] (ポリマーとしてポリウレタン使用)	100	75	50	25
凝集破壊の有無	有	無	無	無

【 0 0 7 1 】

20

【表2】

MXene含有率[vol%] (ポリマーとしてアクリル使用)	100	83	25
凝集破壊の有無	有	無	無

【 0 0 7 2 】

【表3】

Mxene含有率[vol%] (ポリマーとしてSA使用)	100	73	55	32	24	12	3
凝集破壊の有無	有	有	有	有	有	有	有

30

【 0 0 7 3 】

表1、表2および表3の結果から、MXene単体膜では、引きはがした粘着テープと基板の両方に膜が付着しており、凝集破壊(膜内部での破壊)が起きたことが確認できた。またポリマー材料としてSAを用いた場合、MXene含有率がいずれの場合においても、MXene単体膜と同様に凝集破壊が生じた。一方、ポリマー材料としてポリウレタンまたはアクリルを混合したサンプルでは凝集破壊が起こらなかった。

【 0 0 7 4 】

以上の、複合材料膜の導電率の測定と強度の測定の結果から、本実施形態において、MXene粒子とポリマー材料の複合材料であって、MXene粒子を所定量加えることによって、導電性を確保できるとともに、高強度を確保できた。特に層状材料(MXene)の割合を、19体積%超とすることで、約280 S/cm以上の導電性を示すと推測でき、特に、ポリウレタンと共にMXeneを75体積%含んだ複合材料の導電率として、純MXene膜の導電率の68%を確保できた。また、アクリルと共にMXeneを83体積%含んだ複合材料の導電率として、純MXene膜の導電率の79%を確保できた。上記高導電率と高強度の両立を達成できた理由として、前述した通り、MXeneとポリマー材料間の水素結合によって面間隔が減少し、電気が流れやすい状態を維持できたためと考えられる。なお、実施例で用いたアクリルの原材料であるアクリル酸は、カルボキシル基(水酸基)を有しており、合成後も一部のカルボキシル基が残存、すなわち、アクリ

40

50

ルは一定数の水酸基を有していると考えられる。

本明細書の開示内容は、以下の態様を含み得る。

(態様 1)

1つまたは複数の層を含む層状材料の粒子と、ポリマー材料とを含む導電性複合材料であって、

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種である)とを含み、

前記ポリマー材料が、

水素アクセプターとしてフッ素原子、塩素原子、酸素原子および窒素原子からなる群より選択される少なくとも1種、および

水素ドナーとして水酸基および/または第2級アミノ基を有し、

前記層状材料の粒子の割合が、19体積%超、95体積%以下である、導電性複合材料。

(態様 2)

前記修飾または終端Tが、

水素アクセプターとしてフッ素原子、塩素原子、および酸素原子からなる群より選択される少なくとも1種、および

水素ドナーとして水酸基および/または水素原子を有する、態様1に記載の導電性複合材料。

(態様 3)

前記ポリマー材料は、

ウレタン結合を有するポリマーと、(メタ)アクリロイル基に由来する単位を有するポリマーとの1以上、または、

これらのポリマーのうちの1以上と、水酸基と第2級アミノ基のうちの1以上を有する添加剤との組み合わせ

を有する、態様1または2に記載の導電性複合材料。

(態様 4)

前記Mが、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、態様1～3のいずれかに記載の導電性複合材料。

(態様 5)

前記層本体が、 Ti_3C_2 、 Ti_3CN 、および Ti_2C からなる群より選択される少なくとも1つを含む、態様1～4のいずれかに記載の導電性複合材料。

(態様 6)

前記ポリマー材料は、ポリエーテル系ポリウレタン、ポリカーボネート系ポリウレタン、およびポリエステル系ポリウレタンのうちの1以上である、態様1～5のいずれかに記載の導電性複合材料。

(態様 7)

塗膜の形態を有する、態様1～6のいずれかに記載の導電性複合材料。

(態様 8)

導電率が、280 S/cm以上である、態様1～7のいずれかに記載の導電性複合材料。

【産業上の利用可能性】

【0075】

本発明の導電性複合材料は、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や電磁シールドとして好ましく使用され得る。

10

20

30

40

50

【 0 0 7 6 】

本出願は、日本国特許出願である特願 2 0 2 0 - 1 3 1 8 6 6 号を基礎出願とする優先権主張を伴う。特願 2 0 2 0 - 1 3 1 8 6 6 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】

【 0 0 7 7 】

1 a、1 b 層本体 ($M_m X_n$ 層)

3 a、5 a、3 b、5 b 修飾または終端 T

7 a、7 b M X e n e 層

1 0、1 0 a、1 0 b M X e n e 粒子 (層状材料の粒子)

1 1 ポリマー材料

2 0 導電性複合材料

10

20

30

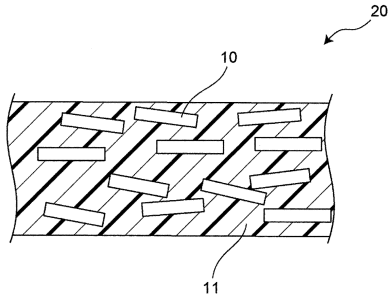
40

50

【図面】

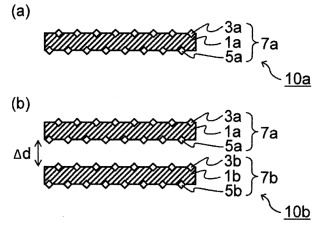
【図 1】

図 1



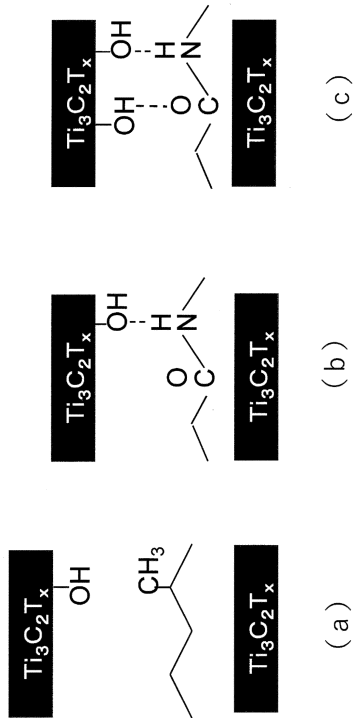
【図 2】

図 2



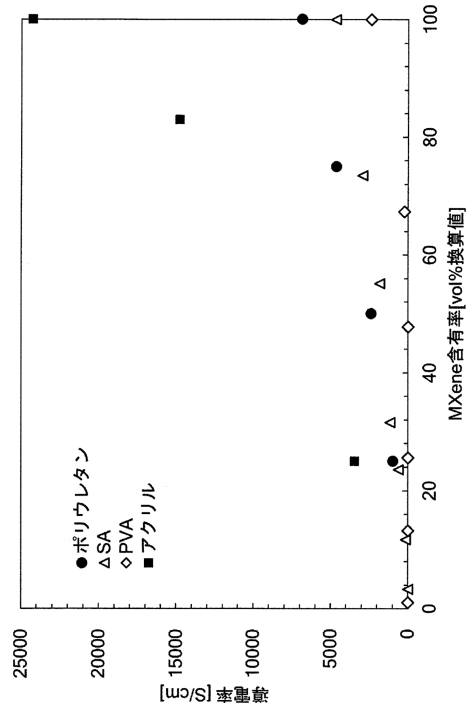
【図 3】

図 3



【図 4】

図 4



10

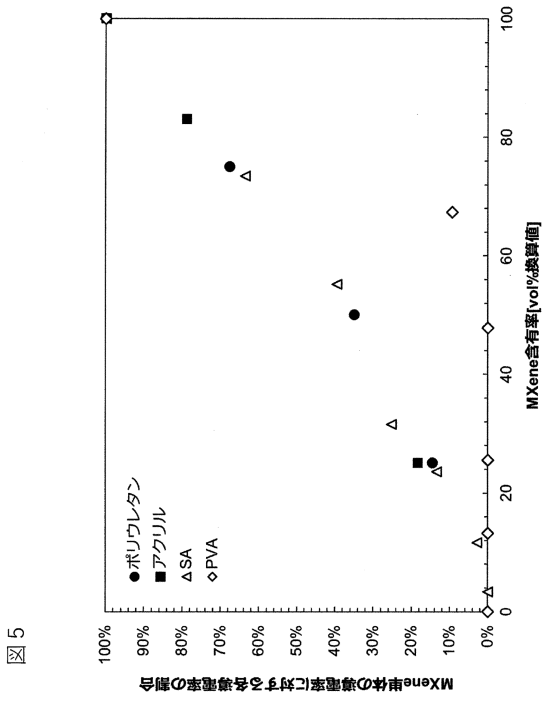
20

30

40

50

【 図 5 】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

- (51)国際特許分類 F I
H 0 1 G 11/30 (2013.01) H 0 1 G 11/30
- (72)発明者 阿部 匡矩
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
- (72)発明者 瀬古 朱里
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
- 審査官 小林 大介
- (56)参考文献 中国特許出願公開第110698847(CN, A)
国際公開第2019/055784(WO, A1)
中国特許出願公開第111171703(CN, A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
- | | |
|---------|-----------|
| H 0 5 K | 9 / 0 0 |
| H 0 1 B | 1 / 0 0 |
| H 0 1 B | 1 / 0 2 |
| H 0 1 B | 1 / 2 2 |
| H 0 1 B | 5 / 1 6 |
| H 0 1 G | 1 1 / 3 0 |