

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2024年12月26日(26.12.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/262455 A1

(51) 国際特許分類:
A61B 5/263 (2021.01) A61B 5/265 (2021.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2024/021862

(22) 国際出願日: 2024年6月17日(17.06.2024)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2023-101021 2023年6月20日(20.06.2023) JP
特願 2023-208787 2023年12月11日(11.12.2023) JP

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

(72) 発明者: 杉浦 宏介 (SUGIURA, Kosuke);
〒6178555 京都府長岡京市東神足 1 丁目 10 番
1 号 株式会社村田製作所内 Kyoto (JP). マー
フィー, ブレンダン ビー(MURPHY, Brendan B.);

〒6178555 京都府長岡京市東神足 1 丁目 10 番
1 号 株式会社村田製作所内 Kyoto (JP).

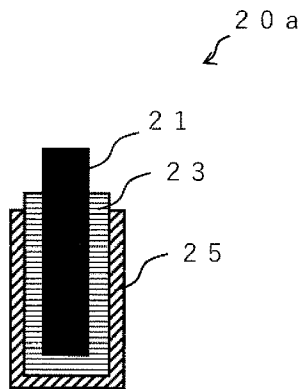
(74) 代理人: 山尾 憲人, 外(YAMAO, Norihito et al.);
〒5300017 大阪府大阪市北区角田町 8 番
1 号 大阪梅田ツインタワーズ・ノース
青山特許事務所 Osaka (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,
BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN,
CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC,
EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR,
HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG,
KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU,
LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY,
MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL,
PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK,
SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(54) Title: ELECTRODE

(54) 発明の名称: 電極

図 2



(57) Abstract: An electrode comprising a substrate, a silver/silver chloride electrode part, and a film that contains particles of a two-dimensional material which includes one or more layers, wherein the one or more layers include a layer body that is represented by the formula M_mX_n (where M is at least one type of metal from among group 3, 4, 5, 6, and 7 metals and includes Ti, X is a carbon atom, a nitrogen atom, or a combination thereof, n is 1 to 4, and m is greater than n but not more than 5) and a modification or terminal T that exists on the surface of the layer body (where T is at least one selected from the group consisting of a hydroxyl group, a fluorine atom, a chlorine atom, an oxygen atom, and a hydrogen atom).



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

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(57) 要約: 基材と、銀/塩化銀電極部と、1つまたは複数の層を含む二次元材料の粒子を含む膜とを有する電極であって、前記1つまたは複数の層が、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族金属であって、T iを含み、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) とを含む、電極。

明 細 書

発明の名称：電極

技術分野

[0001] 本開示は、電極に関する。

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、より詳細には、後述するように、1つまたは複数の層の形態を有する二次元材料（層状材料）である。一般的に、MXeneは、かかる二次元材料（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。特許文献1には、このMXeneを含む接触材料で形成された生体電極が示されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：国際公開第2019/055784号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

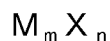
[0004] 特許文献1では、被検体との接触部分にMXeneが用いられている。しかし特許文献1には、銀／塩化銀電極部を含む電極について特に検討されておらず、該銀／塩化銀電極部を含む電極の低インピーダンス化は不十分であると考えられる。本開示の目的は、銀／塩化銀電極部を含み、低インピーダンスを示す、電極を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0005] 本開示の1つの要旨によれば、

基材と、銀／塩化銀電極部と、1つまたは複数の層を含む二次元材料の粒子を含む膜とを有する電極であって、

前記1つまたは複数の層が、以下の式：



(式中、Mは、少なくとも1種の第3、4、5、6、7族金属であって、
T i を含み、

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) とを含む、電極が提供される。

発明の効果

[0006] 本開示によれば、基材と、銀／塩化銀電極部と、所定の二次元材料 (本明
細書において「MXene」とも言う) の粒子を含む膜とを有する電極であ
って、低インピーダンスの新規な電極が提供される。

図面の簡単な説明

[0007] [図1]本開示の1つの実施形態において利用可能な二次元材料 (MXene)
の粒子を示す概略模式断面図であって、(a)は単層MXene粒子を示し
、(b)は多層 (例示的に二層) MXene粒子を示す。

[図2]本開示の電極の1つの実施形態を示す模式断面図である。

[図3]本開示の電極の別の実施形態を示す模式断面図である。

[図4]本開示の電極の別の実施形態を示す模式断面図である。

[図5]本開示の電極の別の実施形態を示す模式断面図である。

[図6]本開示の電極の別の実施形態を示す模式断面図である。

[図7]実施例におけるインピーダンスの測定結果である。

[図8]実施例における他のインピーダンスの測定結果である。

発明を実施するための形態

[0008] 以下、本発明の実施形態に係る電極について詳述するが、本発明はかかる
実施形態に限定されるものではない。

[0009] (電極)

本実施形態に係る電極は、基材と、銀／塩化銀電極部と、1つまたは複数

の層を含む二次元材料の粒子を含む膜（以下「MXene含有膜」ということがある）とを有する。それにより、銀／塩化銀電極部を含み、低インピーダンスを示す電極を提供できる。

[0010] 以下では、本実施形態の電極を構成する、1つまたは複数の層を含む二次元材料の粒子を含む膜について説明する。上記二次元材料は、層状化合物として理解され得、「 $M_mX_nT_s$ 」とも表され、 s は任意の数であり、従来、 s に代えて x または z が使用されることもある。代表的には、 n は、1、2、3または4であり得るが、これに限定されない。

[0011] MXeneの上記式中、 M は、 Ti のみであってもよく、または、 Ti を含み、更に、 Ti 以外の第3、4、5、6、7族金属の1以上を含んでいてもよい。例えば、 Ti を含み、更に、 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つを含んでいてもよい。 M が、 Ti 以外の元素を含む場合、 Ti 以外の元素は、 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。

[0012] 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。

Ti_2C 、 Ti_2N 、 $(Ti, V)_2C$ 、 $(Ti, Nb)_2C$ 、 Ti_3C_2 、 Ti_3N_2 、 $Ti_3(CN)$ 、 $(Ti, V)_3C_2$ 、 $(Ti_2Nb)C_2$ 、 $(Ti_2Ta)C_2$ 、 $(Ti_2Mn)C_2$ 、 $(V_2Ti)C_2$ 、 $(Cr_2Ti)C_2$ 、 $(Mo_2Ti)C_2$ 、 $(W_2Ti)C_2$ 、 Ti_4N_3 、 $(Ti, Nb)_4C_3$ 、 $(Ti_2Nb_2)C_3$ 、 $(Ti_2Ta_2)C_3$ 、 $(V_2Ti_2)C_3$ 、 $(Cr_2Ti_2)C_3$ 、 $(Mo_2Ti_2)C_3$ 、 $(W_2Ti_2)C_3$

[0013] 代表的には、上記の式において、 M がチタン、またはチタンとバナジウムであり、 X が炭素原子または窒素原子であり得る。例えば、MXeneの前駆体であるMAX相は、 Ti_3AlC_2 であり、MXeneは、 $Ti_3C_2T_s$ 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）。

[0014] なお、本実施形態において、MXeneは、その前駆体であるMAX由来

の残留する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、用途や使用条件によっては問題がない場合もあり得る。

[0015] 以下では、本実施形態に係るMXene粒子について図1を用いて説明する。

[0016] 本実施形態に係るMXene粒子は、図1(a)に模式的に例示する1つの層のMXene10a(単層MXene)を含む集合物、より具体的には、2以上のMXene10aを含む集合物である。MXene10aは、より詳細には、 M_mX_n で表される層本体(M_mX_n 層)1aと、層本体1aの表面(より詳細には、各層にて互いに対向する2つの表面の少なくとも一方)に存在する修飾または終端T3a、5aとを有するMXene層7aである。よって、MXene層7aは、「 $M_mX_nT_s$ 」とも表され、sは任意の数である。

[0017] 本実施形態に係るMXene粒子は、MXeneが、1つの層、または複数の層でありうる。複数の層のMXene(多層MXene)として、図1(b)に模式的に示す通り、2つの層のMXene10bが挙げられるが、これらの例に限定されない。図1(b)中の、1b、3b、5b、7bは、前述の図1(a)の1a、3a、5a、7aと同じである。多層MXeneの、隣接する2つのMXene層(例えば7aと7b)は、必ずしも完全に離間していなくてもよく、部分的に接触していてもよい。前記MXene10aは、上記多層MXene10bが個々に分離されて1つの層で存在するものであり、分離されていない多層MXene10bが、残存し、上記単層MXene10aと多層MXene10bの混合物である場合がある。上記多層MXeneを含む場合であっても、多層MXeneは、層間剥離処理を経て得られた、層数の少ないMXeneであることが好ましい。前記「層数が少ない」とは、例えばMXene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MXene」を「少層MXene」ということがある。少層MXeneの積層方向の厚みは、15nm以下であってもよく、さらに10nm以下であってもよい。また、単層MXeneと少層MXeneを併せて「単層・少層MXene」ということがある。

[0018] 上記MXeneは、その多くが単層・少層MXeneであってもよい。MXeneの多くが単層・少層MXeneであることによって、MXeneの比表面積を多層MXeneよりも大きくすることができ、その結果、積層体を、例えば導電性の求められる用途に用いた場合に、導電性の経時劣化を抑制できる。例えば、MXeneの積層数が10層以下かつ厚みが15nm以下、好ましくは10nm以下である、単層・少層MXeneが、全MXeneに占める割合で、例えば80体積%以上であってもよく、更に90体積%以上であってもよく、更には95体積%以上であってもよい。また、単層MXeneの体積が、少層MXeneの体積よりも多くてもよい。これらのMXeneの真密度は、存在形態により大きく変動はしないため、単層MXeneの質量が、少層MXeneの質量よりも多いともいえる。これらの関係にある場合、MXeneの比表面積を増大させることができ、例えば導電性の求められる用途に用いた場合に、導電性の経時劣化を抑制することができる。例えば、単層MXeneのみで膜が形成されていてもよい。

[0019] 本実施形態を限定するものではないが、MXeneの各層（上記のMXene層7a、7bに相当する）の厚さは、例えば1nm以上、30μm以下とすることができ、例えば1nm以上、5nm以下、更には1nm以上、3nm以下としてもよい（主に、各層に含まれるM原子層の数により異なり得る）。含まれる多層MXeneの、個々の積層体について、層間距離（または空隙寸法、図1（b）中にΔdにて示す）は、例えば0.8nm以上、10nm以下、特に0.8nm以上、5nm以下、より特に約1nmであり、層の総数は、2以上、20,000以下でありうる。

[0020] 本実施形態に係る電極に含まれる銀／塩化銀電極部は、特に限定されず、電極で一般に使用される銀／塩化銀電極を用いることができる。

[0021] 本実施形態に係る電極に含まれる基材（「電極基材」ともいう）を構成する材料は特に限定されず、任意の適切な材料から成り得る。また基材の形状も限定されない。基材は、例えば樹脂フィルム、金属箔、プリント配線基板、実装型電子部品、金属ピン、金属配線、金属ワイヤなどであってもよい。例えば生体信号センシング電極に適した金属材料、樹脂等で形成された基板を適宜採用することができる。前記金属材料、樹脂等として、金属材料である金、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、モリブデンと、導電性高分子とのうちの、少なくとも1つの材料が挙げられる。

[0022] 本実施形態はいかなる理論によっても拘束されないが、本実施形態に係る電極が、例えば低周波数領域で、より低いインピーダンスを示す理由について次のように推測される。まず銀／塩化銀は、下記の式（1）に示す通り可逆反応を起こす。そのため銀／塩化銀電極は、例えば低周波数（0.1 Hz～1 Hz）で一定のインピーダンスを示す。低周波数領域では、直流電流の状態に近くなるため過電圧がかかる。過電圧がかかると反応が生じるため、反応速度に応じた一定の抵抗を示す。



[0023] 一方、MXeneは容量が大きく、1 Hz～1000 Hzのインピーダンスが低い。MXeneの容量が大きい理由として、MXeneが層構造を有していることが挙げられる。例えばフレーク状のMXeneは、平面方向に約3 μm、厚みが約2 nmの形状を有する。該MXeneを用いて形成されたMXene電極は、MXeneフレークが重なり合いミルフィーユ状の多層構造を有する。また、MXeneは金属カチオンを吸着する特性を有し、容量の更なる増大を発現する。例えば肌上にMXene電極を接触させると、肌上の汗などの水分が、MXene電極の多層構造中に一定の深さ浸透し、浸透した部分が電極として機能する。したがって、容量を発現する実効電極面積が、平板の銀／塩化銀電極よりも大きくなりインピーダンスが低くなる。しかしながら、MXene電極は銀／塩化銀の上記式（1）のような可

逆反応を示さないため、 $0.1\text{ Hz} \sim 1\text{ Hz}$ の低周波数領域ではインピーダンスが高めになるといった課題がある。

[0024] 本実施形態の電極は、上記MXene電極と異なり、銀／塩化銀電極部とMXene含有膜とを有している。銀／塩化銀電極部とMXene含有膜とは、別々であってもよいし、MXene含有膜が銀／塩化銀電極部を兼ねていてもよい。以下では、まず銀／塩化銀電極部とMXene含有膜とが、別々である態様について説明する。本実施形態の電極の一実施形態として、例えば、基材の表面の少なくとも一部に銀／塩化銀電極部が配置され、該銀／塩化銀電極部の外環境にさらされる表面の少なくとも一部にMXene含有膜が配置された電極が挙げられる。この場合、 $0.1\text{ Hz} \sim 1\text{ Hz}$ の低周波数領域では、上記MXene含有膜中に、肌上の水分等の電解液（電解物質）が浸透し、銀／塩化銀電極部に到達し、上記式（1）のような可逆反応が生じてインピーダンスが低く抑えられる。一方、 1 Hz よりも高い周波数の領域では、MXene含有膜による上述した効果が発現されてインピーダンスが低く抑えられる。また本実施形態の電極の別の実施形態として、例えば、基材の表面の少なくとも一部にMXene含有膜が配置され、該MXene含有膜の外環境にさらされる表面の少なくとも一部に銀／塩化銀電極部が配置された電極が挙げられる。この場合であっても、低周波数領域を含む広い周波数領域でインピーダンスが低く抑えられる。その理由の1つとして、 $0.1\text{ Hz} \sim 1\text{ Hz}$ の低周波数領域では、上記式（1）のような可逆反応が生じてインピーダンスが低く抑えられると考えられる。一方、 1 Hz よりも高い周波数の領域では、銀／塩化銀電極部の塩化銀部分に存在する欠陥等の空隙から、肌上の水分等の電解液（電解物質）が浸透して、MXene含有膜に到達し、MXene含有膜による上述した効果が発現されてインピーダンスが低く抑えられると考えられる。

[0025] 本実施形態の電極における、MXene含有膜の具体的な形態まで限定されない。MXene含有膜は、固体状態のものから、フレキシブル性のある軟質状態のものまで挙げられる。MXene含有膜がシート状の形態を有す

る場合、その厚みは、例えばマイクロメーターでの測定、走査型電子顕微鏡（SEM）、マイクروسコープ、またはレーザー顕微鏡などの方法による断面観察により測定することができる。

[0026] 本実施形態の電極における、MXene含有膜の厚みは、1 nm以上、5 μ m以下であることが好ましい。上記範囲とすることによってインピーダンスをより低くすることができる。MXene含有膜の厚みを5 μ m以下とすることによって、上述したMXene含有膜中に電解液が浸透する等の作用効果をより有効に発揮させることができる。MXene含有膜の厚みは、例えば1.0 μ m以下、更に0.8 μ m以下、更には0.5 μ m以下とすることもできる。一方、MXene含有膜による、導電性の効果を十分発揮させるには、MXene含有膜の厚みは、1 nm以上であることが好ましい。MXene含有膜の厚みは、より好ましくは10 nm以上である。

[0027] 前記二次元材料の粒子を含む膜（MXene含有膜）は、ポリマーを含んでいてもよい。前記ポリマーを含むことによって、電極基材等との密着強度を向上させることができる。

[0028] 前記ポリマーは、水溶性ポリマーであることが好ましい。前記水溶性ポリマーを含むことによって、電極基材との密着強度をさらに向上させることができる。前記水溶性ポリマーとして、例えば、例えばチオフェン系ポリマーである水溶性導電性ポリマー、ホスホリルコリン基を有するモノマーを主成分とするMPCポリマー、アクリルポリマー、ポリウレタン、ポリエチレングリコール、カルボキシメチルセルロース（CMC）、アルギン酸ポリマー、ポリエーテル、ポリビニルアルコール、水溶性ポリエステル、ジカルボキシル化多糖類等が挙げられる。水溶性ポリマーとして、好ましくは、ポリ（3,4-エチレンジオキシチオフェン）-ポリ（スチレンスルホン酸）（PEDOT:PSS）、Lipidure（登録商標）A、Lipidure（登録商標）PMB、ポリウレタン、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸ナトリウム、およびカチオン変性PVAからなる群より選択される1種以上が挙げられる。これらのうちの1以上の水溶性ポリマーを含むことで、電極基材

との密着強度をさらに向上させることができる。

[0029] 前記二次元材料の粒子を含む膜が、ポリマーを含む場合、前記二次元材料の粒子の割合は、例えば0.5質量%以上、50質量%以下とすることが挙げられる。前記二次元材料の粒子の割合を、0.5質量%以上とすることで、信号を感度良く検知することができる。前記二次元材料の粒子の割合は、より好ましくは1.0質量%以上である。複合材料のより高い柔軟性を確保する観点から、上記割合は、50質量%以下であることが好ましく、より好ましくは40質量%以下である。上記二次元材料の粒子の割合は、膜に占める割合をいう。MXene含有膜は、着色剤、酸化防止剤等の添加剤を含む場合がありうるが、その場合、上記二次元材料の粒子の割合は、上記添加剤を含めた膜に占める割合（質量%）をいう。

[0030] 本実施形態に係る電極は、例えば生体信号センシング電極として好ましく使用され得、例えば脳、心臓からの電気信号等の生体情報を感度よく検出することのできる、例えばEEG（脳波）、ECG（心電図）等を測定するための電極等として好ましく使用され得る。

[0031] 本実施形態に係る電極の使用周波数領域は特に限定されない。本実施形態に係る電極は特に周波数領域の中でも、周波数の比較的低い領域（1000Hz以下）で使用する場合に、優れた導電性（低インピーダンス）を発揮しうる。本実施形態に係る電極は、例えば500Hz以下、更には300Hz以下、更には200Hz以下、更には150Hz以下の周波数領域で使用されうる。周波数領域は、例えば0.05Hz以上、例えば0.1Hz以上でありうる。特には周波数領域0.1～150Hzで使用する事が挙げられる。上記周波数の比較的低い領域で使用されうる態様として、例えば脳波、心電図等の測定が挙げられ、特には脳波の測定が挙げられる。よって本実施形態に係る電極は、上述した脳波、心電図等の測定に好ましく用いられうる。

[0032] 本実施形態に係る電極は、基材と、銀／塩化銀電極部と、MXene含有膜とを有していればよい。本実施形態に係る電極の一態様として、基材の表

面の少なくとも一部に銀／塩化銀電極部が配置され、該銀／塩化銀電極部の外環境にさらされる表面の少なくとも一部にMXene含有膜が配置された電極が挙げられる。例えば図2に模式断面図を示す通り、電極基材21の表面に、銀／塩化銀電極部23が配置され、更に銀／塩化銀電極部23の表面に、MXene含有膜25が配置された電極20aが挙げられる。前記図2の通り、前記基材が先端部と長手方向とを有し、該基材の先端部と側面部の表面に前記銀／塩化銀電極部が配置され、かつ該銀／塩化銀電極部の外環境にさらされる表面の約5割以上に前記MXene含有膜が配置された電極が挙げられる。

[0033] 本実施形態に係る電極の別の態様として、基材の表面の少なくとも一部にMXene含有膜が配置され、該MXene含有膜の外環境にさらされる表面の少なくとも一部に銀／塩化銀電極部が配置された電極が挙げられる。その一例として、例えば図3に模式断面図を示す通り、電極基材21の表面に、MXene含有膜25が配置され、更にMXene含有膜25の表面に、銀／塩化銀電極部23が配置された電極20bが挙げられる。前記図3の通り、前記基材が先端部と長手方向とを有し、該基材の先端部を含む表面に前記MXene含有膜が配置され、かつ該MXene含有膜の外環境にさらされる表面の約5割以上に前記銀／塩化銀電極部が配置された電極が挙げられる。

[0034] 前記図2の変形例として、図4に模式断面図を示す通り、電極基材21の表面に配置する銀／塩化銀電極部23の割合が、前記図2よりも小さい電極20cが挙げられる。前記図4の通り、前記基材が先端部と長手方向とを有し、該基材の先端部を含む表面に前記銀／塩化銀電極部が配置され、かつ該銀／塩化銀電極部の外環境にさらされる表面の全てに前記MXene含有膜（二次元材料の粒子を含む膜）が配置された電極が挙げられる。本実施形態の電極が、前記図4の様に基材が先端部と長手方向とを有する、例えばコンタクトピンであって、該コンタクトピンの先端領域27にのみ銀／塩化銀電極部23が構成され、該銀／塩化銀電極部23の外環境にさらされる表面の

全てを覆うようにMXene含有膜25が配置された態様が挙げられる。該態様の場合、例えば生体センシング電極として用いたときに、皮膚に接触する面がMXene含有膜であるため生体適合性に優れている。また図4の通り、電極に占める銀／塩化銀電極部の割合を抑え、かつ銀／塩化銀電極部をMXene含有膜で覆うことにより、銀／塩化銀電極部の劣化が抑制されて、電極の寿命を延ばすことができると考えられる。

[0035] 本実施形態に係る電極において、上記図2等に示す通り、銀／塩化銀電極部とMXene含有膜とは少なくとも一部で直接接触していることが好ましい。

[0036] 本実施形態に係る電極の別の態様として、支持体と、被測定対象と接触させるための複数のコンタクトピンとを有する、ブラシ形状の電極であって、前記複数のコンタクトピンのうち少なくとも1つのコンタクトピンが、基材と、銀／塩化銀電極部と、1つまたは複数の層を含む二次元材料の粒子を含む膜とを有し、かつコンタクトピンの先端を含む部位において、前記基材の表面の少なくとも一部に前記銀／塩化銀電極部が配置され、該銀／塩化銀電極部の外環境にさらされる表面の少なくとも一部に前記MXene含有膜が配置された電極が挙げられる。例えば図5に示される通り、複数のコンタクトピン33が、支持体31に接続した、ブラシ形状の電極30が挙げられ、複数のコンタクトピン33のそれぞれが、例えば前述の図2～4のいずれかの態様をとりうるものが挙げられる。

[0037] 次に、MXene含有膜が銀／塩化銀電極部を兼ねた態様について説明する。該態様では、前記二次元材料の粒子（MXene粒子）を含む膜は、銀／塩化銀を更に含み、銀／塩化銀電極部でもある。前記膜は、銀／塩化銀とMXeneが互いに分散した膜でありうる（以下「銀／塩化銀－MXene分散膜」ということがある）。銀／塩化銀－MXene分散膜とすることで、銀／塩化銀の単独の場合よりも、広い周波数範囲でインピーダンスを低減することができる。銀は高い導電性を有するが、銀／塩化銀は導電性を有さない。MXeneの導電率は銀よりも1桁～2桁低いが、インピーダンスは

銀／塩化銀よりも低い。従って、MXeneと銀／塩化銀の分散体のインピーダンスが、MXene単体および銀／塩化銀単体よりも低くなる理由として、MXeneの低い導電性が銀／塩化銀に含まれる銀によって改善されることが考えられる。該効果は、銀／塩化銀とMXeneを分散させることで得られる。インピーダンスをより低減させるには、分散膜に占めるMXeneの体積比率が25体積%以上であることが好ましく、より好ましくは30体積%以上、75体積%以下であることが好ましく、より好ましくは70体積%以下である。

[0038] 銀／塩化銀－MXene分散膜には、銀／塩化銀とMXene以外の第3成分として、例えば銀／塩化銀－MXene分散膜の製造で用いる銀／塩化銀ペーストに含まれるバインダーや、有機分散媒分子、増粘剤としての無機材料等が挙げられる。銀／塩化銀－MXene分散膜に占める第3成分の体積比率は、例えば5体積%以下、更には1体積%以下でありうる。

[0039] 前記銀／塩化銀－MXene分散膜を含む電極の一態様として、例えば図6に模式断面図を示す通り、電極基材41の表面に、銀／塩化銀－MXene分散膜43が配置された電極40が挙げられる。

[0040] また、本実施形態に係る電極の別の態様として、支持体と、被測定対象と接触させるための複数のコンタクトピンとを有する、ブラシ形状の電極であって、前記複数のコンタクトピンのうち少なくとも1つのコンタクトピンが、基材と、前記銀／塩化銀－MXene分散膜とを有し、かつ前記コンタクトピンの先端を含む部位において、前記基材の表面の少なくとも一部に、前記銀／塩化銀－MXene分散膜が配置された電極が挙げられる。例えば前記図5に示される通り、複数のコンタクトピン33が、支持体31に接続した、ブラシ形状の電極30が挙げられ、複数のコンタクトピン33のそれぞれが、例えば図6の態様をとりうることを挙げられる。

[0041] 上記図2～6は、理解を容易にするための説明図であって、これらの図における電極基材、銀／塩化銀電極部、MXene含有膜、銀／塩化銀－MXene分散膜等のそれぞれの形状、膜厚等のサイズ、相互のサイズの比率、

コンタクトピンの本数、間隔、配置等は、実際の電極と異なりうる。また、上記図面を示して本実施形態に係る電極を説明したが、本実施形態に係る電極は上記図面に示した態様に限定されない。例えば、ブラシ形状の電極のコンタクトピンの断面が、上記図面に示した矩形状のものだけでなく、先細りの三角形状、先細りの台形等であってもよい。また、コンタクトピンの先端が平面または凸状曲面等であってもよい。

[0042] (電極の製造方法)

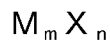
本実施形態に係る電極は、例えば下記に説明する方法により製造することができる。ただし、本実施形態に係る電極の製造方法はかかる実施形態に限定されない。

[0043] まず銀／塩化銀電極部とMXene含有膜が別々に形成される電極の製造方法について説明する。

本実施形態に係る電極の製造方法の一例として、

(a) 1つまたは複数の層を含む二次元材料の粒子であって、

前記1つまたは複数の層が、以下の式：



(式中、Mは、少なくとも1種の第3、4、5、6、7族金属であって、Tiを含み、

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) とを含む、二次元材料の粒子を準備すること、

(b1) 前記二次元材料の粒子を用いて、基材の表面に形成された銀／塩化銀電極部の表面 (外環境にさらされる表面) の少なくとも一部に、二次元材料の粒子を含む膜を形成する、または、

(b 2) 前記二次元材料の粒子を用いて、基材の表面の少なくとも一部に、二次元材料の粒子を含む膜を形成し、次いで、二次元材料の粒子を含む膜の表面（外環境にさらされる表面）の少なくとも一部に、銀／塩化銀電極部を形成する

ことが挙げられる。以下、各工程について説明する。

[0044] ・工程 (a)

まず、所定の前駆体を準備する。本実施形態において使用可能な所定の前駆体は、 $MXene$ の前駆体である MAX 相であり、

以下の式：



(式中、 M は、少なくとも 1 種の第 3、4、5、6、7 族金属であって、 Ti を含み、

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、

A は、少なくとも 1 種の第 12、13、14、15、16 族元素であり、

、

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。

[0045] 上記 M 、 X 、 n および m は、 $MXene$ で説明した通りである。 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。

[0046] MAX 相は、 $M_m X_n$ 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。

[0047] 上記MAX相は、既知の方法で製造することができる。例えばTiC粉末、Ti粉末およびAl粉末を、ボールミルで混合し、得られた混合粉末をAr雰囲気下で焼成し、焼成体（ブロック状のMAX相）を得る。その後、得られた焼成体をエンドミルで粉砕して次工程用の粉末状MAX相を得ることができる。

[0048] MAX相からA原子（および場合によりM原子の一部）が選択的にエッチング（除去および場合により層分離）されることにより、A原子層（および場合によりM原子の一部）が除去されて、露出した M_mX_n 層の表面にエッチング液（通常、含フッ素酸の水溶液が使用されるがこれに限定されない）中に存在する水酸基、フッ素原子、塩素原子、酸素原子および水素原子等が修飾して、かかる表面を終端する。

[0049] 上記エッチングは、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。エッチング液に、1価の金属イオンを含む金属化合物が含まれ、上記エッチングと同時に1価の金属イオンのインターカレーション処理を行ってもよい。1価の金属イオンを含む金属化合物として例えば下記のインターカレーション処理で用いるものが挙げられる。エッチング液中の1価の金属イオンを含む金属化合物の含有率は、0.001質量%以上とすることが好ましい。上記含有率は、より好ましくは0.01質量%以上、更に好ましくは0.1質量%以上である。一方、溶液中の分散性の観点からは、エッチング液中の1価の金属イオンを含む金属化合物の含有率を、10質量%以下とすることが好ましく、より好ましくは1質量%以下である。

[0050] 上記エッチング後、適宜、任意の適切な後処理（例えば超音波処理、ハンドシェイクまたはオートマチックシェーカーなど）により、 $MXene$ の層分離（デラミネーション、多層 $MXene$ を単層 $MXene$ に分離すること）を促進してもよい。なお、超音波処理は、せん断力が大きすぎて $MXene$ が破壊され得るので、アスペクト比がより大きい2次元形状の $MXene$

(好ましくは単層MXene)を得ることが望まれる場合には、ハンドシェイクまたはオートマチックシェーカーなどにより適切なせん断力を付与することが好ましい。

[0051] 前記MXeneの層分離のために、下記のインターカレーション処理とデラミネーションを行ってもよい。

[0052] (インターカレーション処理)

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

[0053] 1価の金属イオンのインターカレーション処理用配合物に占める、1価の金属イオンを含む金属化合物の含有率は、0.001質量%以上とすることが好ましい。上記含有率は、より好ましくは0.01質量%以上、更に好ましくは0.1質量%以上である。一方、溶液中の分散性の観点からは、1価の金属イオンを含む金属化合物の含有率を、10質量%以下とすることが好ましく、より好ましくは1質量%以下である。

[0054] (デラミネーション)

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

[0055] ・工程（b1）、b2）

（b1）前記二次元材料の粒子を用いて、基材の表面に形成された銀／塩化銀電極部の表面（外環境にさらされる表面）の少なくとも一部に、二次元材料の粒子を含む膜を形成する、または、

（b2）前記二次元材料の粒子を用いて、基材の表面の少なくとも一部に、二次元材料の粒子を含む膜を形成し、次いで、二次元材料の粒子を含む膜の表面（外環境にさらされる表面）の少なくとも一部に、銀／塩化銀電極部を形成する。

[0056] 工程（b1）、工程（b2）のいずれの場合も、銀／塩化銀電極部の形成は、通常の銀／塩化銀電極の形成方法と同様の方法を採用できる。以下では、基材の表面に形成された銀／塩化銀電極部の表面の少なくとも一部（工程（b1））、または基材の表面の少なくとも一部（工程（b2））に、前記二次元材料の粒子を用いて、二次元材料の粒子を含む膜（MXene含有膜）を形成する方法について説明する。

[0057] MXene含有膜の形成には、上記単層・少層MXene含有クレイを媒体液で希釈したMXeneスラリー等の、二次元材料の粒子（MXene粒

子)の分散体を用いることができる。分散体は懸濁液であってもよい。MXene粒子の分散体を用いたMXene含有膜の形成方法は特に限定されない。MXene粒子の分散体をそのまま、または適宜調整(例えば媒体液で希釈、またはバインダーを添加)して、工程(b1)の場合は、銀/塩化銀電極部の表面の少なくとも一部に供給すればよく、工程(b2)の場合は、基材の表面の少なくとも一部に供給すればよい。供給方法の一例として塗布が挙げられる。塗布方法として、例えば、1流体ノズル、2流体ノズル、エアブラシ等のノズルを用いて、スプレー塗布を行う方法(スプレーコーターを用いる方法)、テーブルコーター、コンマコーター、バーコーターを用いたスリットコート、スクリーン印刷、メタルマスク印刷、スピンコート、ディップコート、滴下等が挙げられる。上記媒体液として、水系媒体液、有機系媒体液が挙げられる。上記MXene粒子の分散体を構成する媒体液は、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)で含んでもよい。前記有機系媒体液として、例えばN-メチルピロリドン、N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、エタノール、メタノール、ジメチルスルホキシド、エチレングリコール、酢酸などが挙げられる。

[0058] MXene含有膜がポリマーを含む複合材料で形成される場合、次に例示する通り、前記層状材料とポリマーを混合することが挙げられる。

[0059] 例えば上記MXene粒子(二次元材料の粒子)を分散媒中に存在させたMXene水分散体もしくはMXeneと有機分散媒の分散体、またはMXene粉末と、ポリマーとを混合することが挙げられる。上記MXene水分散体の分散媒は、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)で含んでもよい。

[0060] 上記MXene粒子とポリマーの攪拌は、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、ボルテッ

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。

[0061] 上記MXene粒子とポリマーの混合物であるスラリーを、工程（b1）の場合は、基材（例えば基板）の表面に形成された銀／塩化銀電極部の表面（外環境にさらされる表面）の少なくとも一部に、塗布することが挙げられる。また工程（b2）の場合は、基材（例えば基板）の表面の少なくとも一部に、塗布することが挙げられる。塗布方法は限定されず、例えば、1流体ノズル、2流体ノズル、エアブラシ等のノズルを用いて、スプレー塗布を行う方法、テーブルコーター、コンマコーター、バーコーターを用いたスリットコート、スクリーン印刷、メタルマスク印刷等の方法、スピンコート、浸漬、滴下による塗布方法が挙げられる。

[0062] ポリマーの有無にかかわらず、MXene含有膜の形成および乾燥は、所望のMXene含有膜厚さが得られるまで適宜繰り返すことができる。例えば、スプレーと乾燥との組み合わせを複数回繰り返して実施してもよい。MXene含有膜には、スラリーの液状媒体に由来する液体成分が残留していても、実質的に存在していなくてもよい。

[0063] 乾燥は、自然乾燥（代表的には常温常圧下にて、空気雰囲気中に配置する）や空気乾燥（空気を吹き付ける）などのマイルドな条件で行っても、温風乾燥（加熱した空気を吹き付ける）、加熱乾燥、および／または真空乾燥などの比較的アクティブな条件で行ってもよい。本実施形態において「乾燥」は、前記塗布により得られる前駆体膜中に存在し得る媒体液を除去することを意味する。前記乾燥は、例えば、常圧オーブンあるいは真空オーブンを用いて400℃以下の温度で行ってもよい。例えば、30℃以上200℃以下で30分以上24時間以下の範囲で乾燥することが挙げられる。

[0064] 次に、MXene含有膜が銀／塩化銀電極部を兼ねた態様、すなわち、銀／塩化銀-MXene分散膜を有する電極の製造方法について説明する。MXene粒子（二次元材料の粒子）は前述した方法で製造することができる。得られたMXene粒子（二次元材料の粒子）を分散媒中に存在させたMXene水分散体もしくはMXeneと有機分散媒の分散体、またはMXe

ne粉末と、銀／塩化銀とを混合することが挙げられる。上記MXene水分分散体の分散媒は、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。銀／塩化銀は例えばペーストでありうる。

[0065] 上記MXene粒子と銀／塩化銀の攪拌は、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、ボ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。

[0066] 上記MXene粒子と銀／塩化銀の混合物であるスラリーを、基材（例えば基板）の表面の少なくとも一部に、塗布することが挙げられる。塗布方法は限定されず、例えば、1流体ノズル、2流体ノズル、エアブラシ等のノズルを用いて、スプレー塗布を行う方法、テーブルコーター、コンマコーター、バーコーターを用いたスリットコート、スクリーン印刷、メタルマスク印刷等の方法、スピコート、浸漬、滴下による塗布方法が挙げられる。

[0067] 銀／塩化銀-MXene分散膜の形成および乾燥は、所望の銀／塩化銀-MXene分散膜厚さが得られるまで適宜繰り返すことができる。例えば、スプレーと乾燥との組み合わせを複数回繰り返して実施してもよい。銀／塩化銀-MXene分散膜には、スラリーの液状媒体に由来する液体成分が残留していても、実質的に存在していなくてもよい。

[0068] 乾燥は、自然乾燥（代表的には常温常圧下にて、空気雰囲気中に配置する）や空気乾燥（空気を吹き付ける）などのマイルドな条件で行っても、温風乾燥（加熱した空気を吹き付ける）、加熱乾燥、および／または真空乾燥などの比較的アクティブな条件で行ってもよい。本実施形態において「乾燥」は、前記塗布により得られる前駆体膜中に存在し得る媒体液を除去することを意味する。前記乾燥は、例えば、常圧オーブンあるいは真空オーブンを用いて400℃以下の温度で行ってもよい。例えば、30℃以上200℃以下で30分以上24時間以下の範囲で乾燥することが挙げられる。

[0069] 以上、本開示の電極とその製造方法について詳述したが、種々の改変が可能である。なお、本開示の電極は、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

[0070] 以下、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明する。本発明は以下の実施例によって制限を受けるものではなく、前述および後述する趣旨に合致し得る範囲で、適宜変更を加えて実施することも可能であり、それらはいずれも本発明の技術的範囲に包含される。

[0071] 〔実施例 1〕

1. 二次元材料の粒子の調製

以下に詳述する、(1) 前駆体 (MAX) の準備、(2) 前駆体のエッチング、(3) エッチング後の洗浄、(4) Li のインターカレーション、(5) デラミネーションを順に実施して、二次元材料の粒子 (MXene 粒子) をまず得た。

[0072] (1) 前駆体 (MAX) の準備

TiC 粉末、Ti 粉末および Al 粉末 (いずれも株式会社高純度化学研究所製) を 2 : 1 : 1 のモル比で、ジルコニアボールを入れたボールミルに投入して 24 時間混合した。得られた混合粉末を Ar 雰囲気下にて 1350°C で 2 時間焼成した。これにより得られた焼成体 (ブロック状 MAX) をエンドミルで最大寸法 40 μm 以下まで粉砕した。これにより、前駆体 (粉末状 MAX) として Ti₃AlC₂ 粒子を得た。

[0073] (2) 前駆体 (MAX) のエッチング

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ングを行って、Ti₃AlC₂ 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 : Ti₃AlC₂ (目開き 45 μm ふるい通し)

・ エッチング液組成 : 49% HF 6 mL、

H₂O 18 mL

HCl (12M) 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

[0074] (3) エッチング後の洗浄

上記スラリーを均等に2分割して、50 mL 遠沈管2本にそれぞれ挿入した。そして、遠心分離機を用いて3500 G、5分間の条件で遠心分離を行った後、上澄み液を廃棄した。その後、(i) 各遠沈管中の残りの沈殿物に純水35 mLを追加し、(ii) ハンドシェイクにより攪拌、(iii) 3500 G、5分間の条件で遠心分離し、(iv) 上澄み液を除去した。この(i)から(iv)の工程を10回繰り返した。そして最後に、3500 G、5分間の条件で遠心分離を行って $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_s$ -水分媒体クレイを得た。

[0075] (4) Li インターカレーション

上記方法で調製した $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_s$ -水分媒体クレイに対し、下記Li インターカレーションの条件の通り、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 インターカレーションの詳細な条件は以下の通りである。

(Li インターカレーションの条件)

- ・ $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_s$ -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：12 h
- ・スターラー回転数：800 rpm

[0076] (5) デラミネーションおよび水洗浄

Li インターカレーションを行って得られたスラリーを、50 mL 遠沈管に投入し、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。次いで、(i) 残りの沈殿物に純水 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・少層 MXene 含有液として回収した。この (i) ~ (iii) の操作を、合計 4 回繰り返して、単層・少層 MXene 含有上澄み液を得た。さらに、この上澄み液を、遠心分離機を用いて 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、残りの沈殿物として単層・少層 MXene 含有の MXene クレイを得た。

[0077] 2. MXene / ポリマー複合材料のスラリーの作製 (実施例 1、比較例 2)

前記 1 で得られた MXene クレイ 10.9 g と、Lipidure (登録商標) A3.1 g を 50 mL 遠沈管に量り取り、混合物中の MXene の濃度が 1.5 質量% になるように、純水を添加した。その後、シェーカーで 15 分間攪拌して、液状組成物として、MXene / ポリマー複合材料のスラリーを得た。

[0078] 3. 電極の作製 (実施例 1、比較例 1、比較例 2)

実施例 1 では、前記 2 で得られた MXene / ポリマー複合材料のスラリーを、シャーレに任意量取り、該スラリーを用い、Datwyler 製の銀 / 塩化銀の単体電極 (Soft Pulse) であるブラシ電極の先端部分にディップコートを実施した。その後、常圧オーブンを用いて、形成した MXene 含有膜の乾燥を行った。得られた MXene 含有膜 (MXene / ポリマー複合材料膜) の厚さは、約 1 μ m であった。

[0079] 比較例 1 として、上記 MXene 含有膜 (MXene / ポリマー複合材料膜) で被覆されていない、銀 / 塩化銀の単体電極 (ブラシ電極) を準備した。更に比較例 2 として、銀 / 塩化銀の単体電極 (ブラシ電極) の先端部分の銀 / 塩化銀電極部が形成されていない基材電極を用意し、該基材電極の表面に、MXene 含有膜 (MXene / ポリマー複合材料膜) を形成した、MXene 含有膜単体電極を準備した。

[0080] 4. サンプルの評価 (インピーダンスの測定)

以下の通り、インピーダンスの測定を行った。

(a) W e t L a b 製バイオシート（品番：H X B N X T B 8 5 8 5 1 0 M X）に、対極及び参照極としてN a t u s 製ゲル電極（品番：0 1 9 - 4 1 5 2 0 0）を設置した。また、前記3で準備した、実施例1、比較例1、比較例2のそれぞれの電極を、作用極として設置した。

(b) インピーダンス測定を、M e t r o h m 製電気化学測定器（品番：P G S T A T 3 0 2 N）を用いて行った。詳細な測定条件は下記の通りである。

（インピーダンスの測定条件）

- ・周波数領域：0. 1 ～ 1 0 ⁵ H z
- ・プロット数：6 1 点
- ・電圧：1 0 m V r m s

[0081] 上記インピーダンスの測定結果を図7に示す。図7から、本実施形態の電極の通り、銀／塩化銀電極部の表面にM X e n e 含有膜を設けることによって、約0. 3～約2 0 0 H zの領域で、銀／塩化銀単体電極（比較例1）よりもインピーダンスが低くなった。また、約0. 1 H z～約0. 3 H zの領域で、M X e n e 含有膜単体電極（比較例2）よりもインピーダンスが低くなった。これらのことから、銀／塩化銀単体電極（比較例1）とM X e n e 含有膜単体電極（比較例2）は、一部の周波数領域でインピーダンスが高くなるのに対し、本実施形態の電極によれば、いずれの周波数においてもインピーダンスは、銀／塩化銀単体電極（比較例1）およびM X e n e 含有膜単体電極（比較例2）と同等またはそれ以下であり、比較的低い周波数領域において安定して低いインピーダンスを示した。その理由として、所定のM X e n e 含有膜と銀／塩化銀電極部とを併せて電極基材の表面に形成することで、前述の通り、M X e n e 含有膜と銀／塩化銀電極部の両方によるインピーダンス低減効果が発現されたためと考えられる。

[0082] 〔実施例2～4、比較例3～6〕

1. 二次元材料の粒子の調製

実施例 1 と同様にして二次元材料の粒子を調製した。

[0083] 2. MXene と銀／塩化銀との複合材料のスラリーの作製

前記 1. で得られたデラミネーション処理物 (MXene の水スラリー) と Dupont 社製の銀／塩化銀ペースト (Dupont 5880) を、所定量、50 mL 遠沈管に取り、MXene の濃度が 1.5 wt % になるように純水を加えた。その後、シェーカーを 15 分行って、MXene と銀／塩化銀との複合材料のスラリーを得た。MXene の体積比率がそれぞれ、21 体積 % (比較例 3)、30 体積 % (実施例 2)、50 体積 % (実施例 3)、70 体積 % (実施例 4)、79 体積 % (比較例 4) (それぞれ、残りの体積比率が、銀／塩化銀の体積比率である) のスラリーを用意した。

[0084] 3. 電極の作製 (実施例 2～4、比較例 3～6)

前記 2. で得られたスラリーを、厚さ 75 μm のポリイミドフィルム上に、250 μm のギャップに設定したバーコーターで塗布して成形体を得た。そして、常圧オーブンをを用いて、80℃で 2 時間、前記成形体の乾燥を行って、実施例 2～4 と比較例 3、4 の銀／塩化銀-MXene 分散膜の形成された電極を得た。

[0085] 比較例 5 として、上記銀／塩化銀-MXene 分散膜の代わりに銀／塩化銀の単体 (Dupont 5880 単体) を用いた、銀／塩化銀単体電極を準備した。また比較例 6 として、上記銀／塩化銀-MXene 分散膜の代わりに MXene 膜を用いた、MXene 膜単体電極を準備した。

[0086] 4. サンプルの評価 (インピーダンスの測定)

以下の通り、インピーダンスの測定を行った。

(a) Wet Lab 製バイオシート (品番: HXBNXTB858510MX) に、対極及び参照極として Natus 製ゲル電極 (品番: 019-415200) を設置した。また、前記 3 で準備した、実施例 2～4 と比較例 3～6 のそれぞれの電極を、作用極として設置した。直径 ϕ 3 mm に打ち抜いたカプトンテープを貼り付けて、直径 ϕ 3 mm の開口部を有する測定用電極とした。

(b) インピーダンス測定を、M e t r o h m 製電気化学測定器（品番：P G S T A T 3 0 2 N）を用いて行った。詳細な測定条件は下記の通りである。そして、1 0 H z におけるインピーダンスが1 k O h m を下回る場合を○（合格）、1 0 H z におけるインピーダンスが1 k O h m 以上の場合を×（不合格）と評価した。その結果、比較例3～6は×（不合格）、実施例2～4は○（合格）であった。

（インピーダンスの測定条件）

- ・周波数領域：0. 1 ～1 0 ⁴ H z
- ・プロット数：5 1 点
- ・電圧：1 0 m V r m s

[0087] 測定結果のうち、比較例3（M X e n e の体積比率が2 1 体積％である銀／塩化銀－M X e n e 分散膜（図8では「M X e n e －銀／塩化銀分散体」と表示））、実施例4（M X e n e の体積比率が5 0 体積％である銀／塩化銀－M X e n e 分散膜（図8では「M X e n e －銀／塩化銀分散体」と表示））、比較例5（銀／塩化銀の単体電極）、比較例6（M X e n e 膜単体電極）の結果を示したグラフを図8に示す。図8から、本実施形態の電極の通り、銀／塩化銀とM X e n e を分散させた膜を形成した場合にも、インピーダンスの低下がみられた。特に、M X e n e の体積比率が好ましくは2 5 ～7 5 体積％の範囲内にある、実施例3～5で、インピーダンスの十分な低下がみられた。その理由として、前述の通り、M X e n e の低い導電性が銀／塩化銀に含まれる銀によって改善されたことが考えられる。

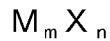
産業上の利用可能性

[0088] 本開示の電極は、任意の適切な用途に利用され得、例えば生体信号センシング電極として好ましく使用され得る。

[0089] < 1 >

基材と、銀／塩化銀電極部と、1 つまたは複数の層を含む二次元材料の粒子を含む膜とを有する電極であって、

前記1 つまたは複数の層が、以下の式：



(式中、Mは、少なくとも1種の第3、4、5、6、7族金属であって、
T i を含み、

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) とを含む、電極。

< 2 >

前記二次元材料の粒子を含む膜は、その厚みが1 nm以上、5 μm以下で
ある、< 1 >に記載の電極。

< 3 >

前記基材の表面の少なくとも一部に前記銀／塩化銀電極部が配置され、か
つ該銀／塩化銀電極部の外環境にさらされる表面の少なくとも一部に前記二
次元材料の粒子を含む膜が配置された、< 1 >または< 2 >に記載の電極。

< 4 >

前記基材が先端部と長手方向とを有し、該基材の先端部を含む表面に前記
銀／塩化銀電極部が配置され、かつ該銀／塩化銀電極部の外環境にさらされ
る表面の全てに前記二次元材料の粒子を含む膜が配置された、< 1 >～< 3
>のいずれか1つに記載の電極。

< 5 >

支持体と、被測定対象と接触させるための複数のコンタクトピンとを有す
る、ブラシ形状の電極であって、

前記複数のコンタクトピンのうち少なくとも1つのコンタクトピンが、基
材と、銀／塩化銀電極部と、1つまたは複数の層を含む二次元材料の粒子を
含む膜とを有し、かつコンタクトピンの先端を含む部位において、前記基材
の表面の少なくとも一部に前記銀／塩化銀電極部が配置され、かつ該銀／塩

化銀電極部の外環境にさらされる表面の少なくとも一部に前記二次元材料の粒子を含む膜が配置された、＜1＞～＜4＞のいずれか1つに記載の電極。

＜6＞

前記二次元材料の粒子を含む膜は、ポリマーを含む、＜1＞～＜5＞のいずれか1つに記載の電極。

＜7＞

前記ポリマーは、水溶性ポリマーである、＜6＞に記載の電極。

＜8＞

前記水溶性ポリマーは、ポリ（3，4－エチレンジオキシチオフェン）－ポリ（スチレンスルホン酸）（PEDOT：PSS）、Lipidure（登録商標）A、Lipidure（登録商標）PMB、ポリウレタン、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸ナトリウム、およびカチオン変性PVAからなる群より選択される1種以上である、＜7＞に記載の電極。

＜9＞

前記二次元材料の粒子を含む膜は、銀／塩化銀を更に含み、銀／塩化銀電極部でもある、＜1＞、＜2＞および＜6＞～＜8＞のいずれか1つに記載の電極。

＜10＞

前記二次元材料の粒子を含む膜に占める二次元材料の粒子の体積比率は25体積%以上75体積%以下である、＜9＞に記載の電極。

＜11＞

生体信号センシング電極である、＜1＞～＜10＞のいずれか1つに記載の電極。

[0090] 本出願は、日本国特許出願である特願2023-101021号を基礎出願とする優先権主張と、日本国特許出願である特願2023-208787号を基礎出願とする優先権主張とを伴う。特願2023-101021号と特願2023-208787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

- [0091] 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 MXene 層
- 10 a、10 b MXene 粒子 (二次元材料の粒子)
- 20 a、20 b、20 c、30、40 電極
- 21、41 電極基材
- 23 銀／塩化銀電極部
- 25 MXene 含有膜
- 27 コンタクトピンの先端領域
- 31 支持体
- 33 コンタクトピン
- 43 銀／塩化銀－MXene 分散膜

請求の範囲

- [請求項1] 基材と、銀／塩化銀電極部と、1つまたは複数の層を含む二次元材料の粒子を含む膜とを有する電極であって、
前記1つまたは複数の層が、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族金属であって、Tiを含み、
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）とを含む、電極。
- [請求項2] 前記二次元材料の粒子を含む膜は、その厚みが1nm以上、5μm以下である、請求項1に記載の電極。
- [請求項3] 前記基材の表面の少なくとも一部に前記銀／塩化銀電極部が配置され、かつ該銀／塩化銀電極部の外環境にさらされる表面の少なくとも一部に前記二次元材料の粒子を含む膜が配置された、請求項1または2に記載の電極。
- [請求項4] 前記基材が先端部と長手方向とを有し、該基材の先端部を含む表面に前記銀／塩化銀電極部が配置され、かつ該銀／塩化銀電極部の外環境にさらされる表面の全てに前記二次元材料の粒子を含む膜が配置された、請求項1～3のいずれか1項に記載の電極。
- [請求項5] 支持体と、被測定対象と接触させるための複数のコンタクトピンとを有する、ブラシ形状の電極であって、
前記複数のコンタクトピンのうち少なくとも1つのコンタクトピンが、基材と、銀／塩化銀電極部と、1つまたは複数の層を含む二次元材料の粒子を含む膜とを有し、かつコンタクトピンの先端を含む部位

において、前記基材の表面の少なくとも一部に前記銀／塩化銀電極部が配置され、かつ該銀／塩化銀電極部の外環境にさらされる表面の少なくとも一部に前記二次元材料の粒子を含む膜が配置された、請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載の電極。

[請求項6] 前記二次元材料の粒子を含む膜は、ポリマーを含む、請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載の電極。

[請求項7] 前記ポリマーは、水溶性ポリマーである、請求項 6 に記載の電極。

[請求項8] 前記水溶性ポリマーは、ポリ（3，4－エチレンジオキシチオフェン）－ポリ（スチレンスルホン酸）（PEDOT：PSS）、Lipidure（登録商標）A、Lipidure（登録商標）PMB、ポリウレタン、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸ナトリウム、およびカチオン変性PVAからなる群より選択される 1 種以上である、請求項 7 に記載の電極。

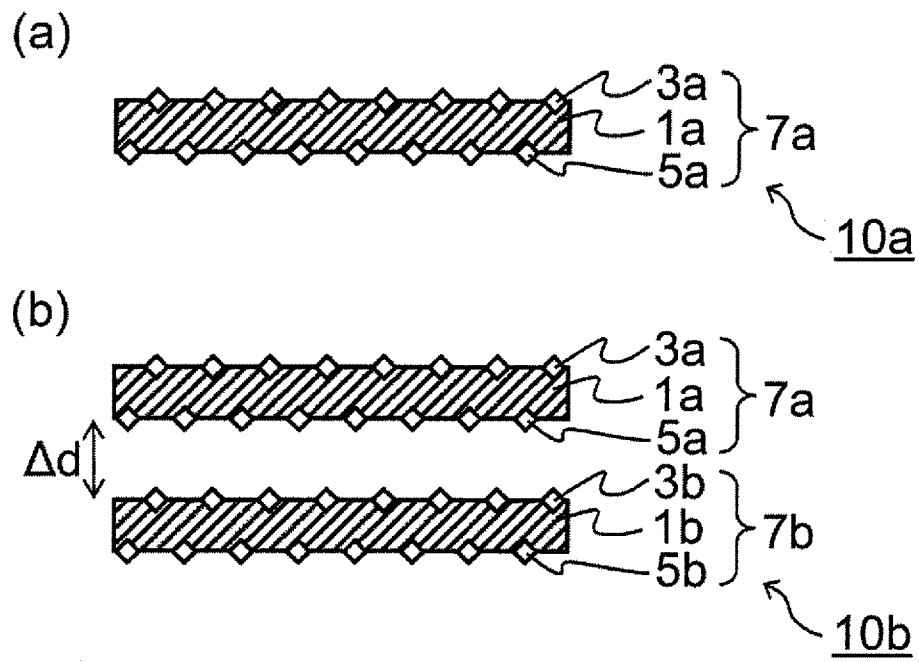
[請求項9] 前記二次元材料の粒子を含む膜は、銀／塩化銀を更に含み、銀／塩化銀電極部でもある、請求項 1、2 および 6～8 のいずれか 1 項に記載の電極。

[請求項10] 前記二次元材料の粒子を含む膜に占める二次元材料の粒子の体積比率は 25 体積％以上 75 体積％以下である、請求項 9 に記載の電極。

[請求項11] 生体信号センシング電極である、請求項 1～10 のいずれか 1 項に記載の電極。

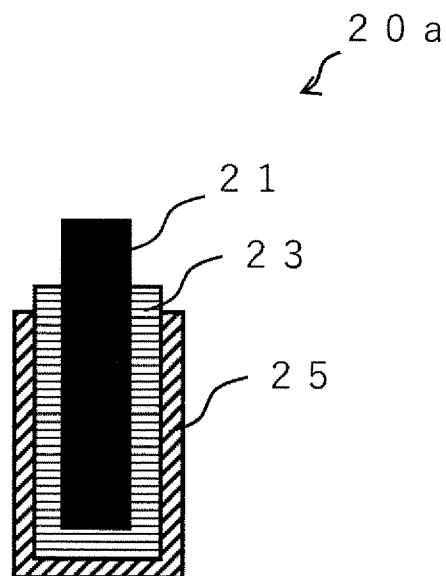
[図1]

図 1



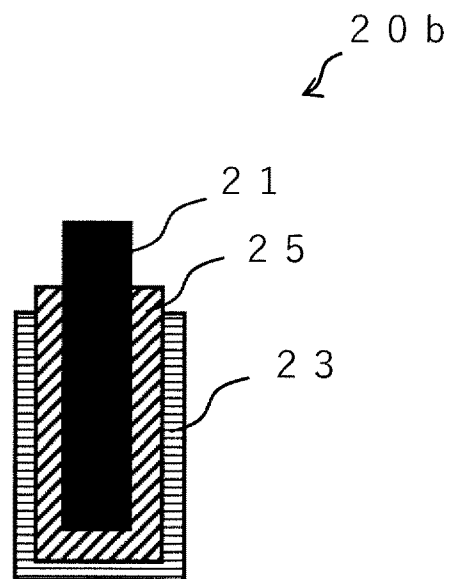
[図2]

図 2



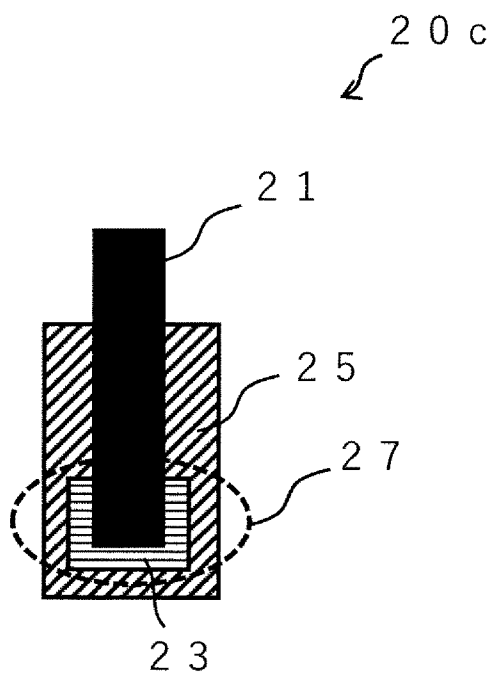
[図3]

図 3



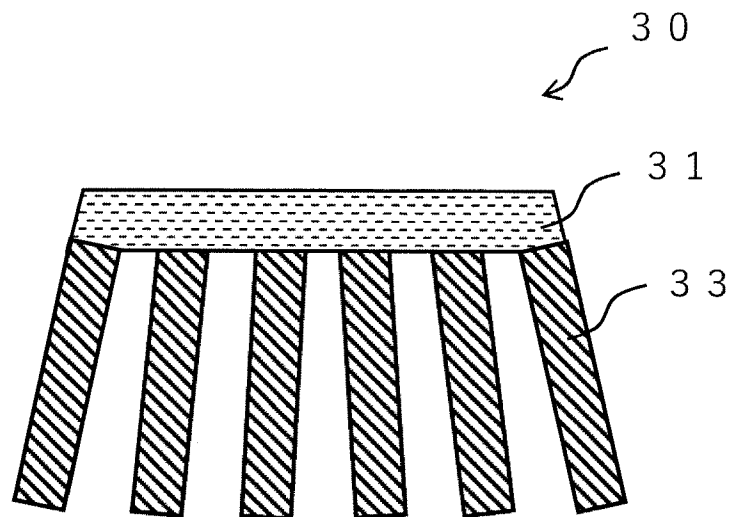
[図4]

図 4



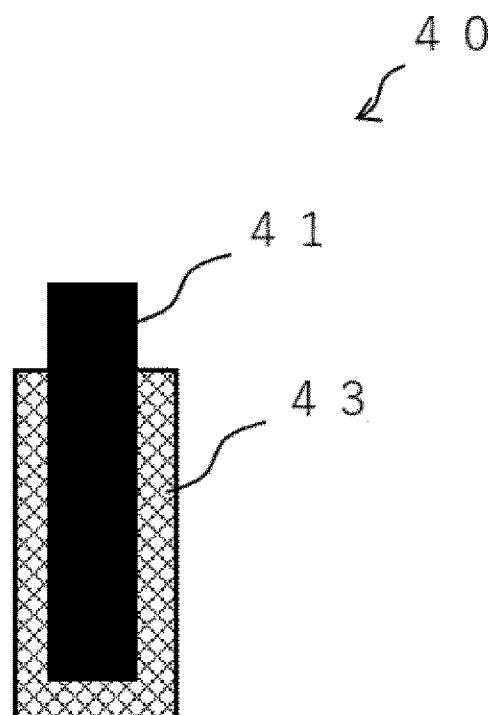
[図5]

図 5



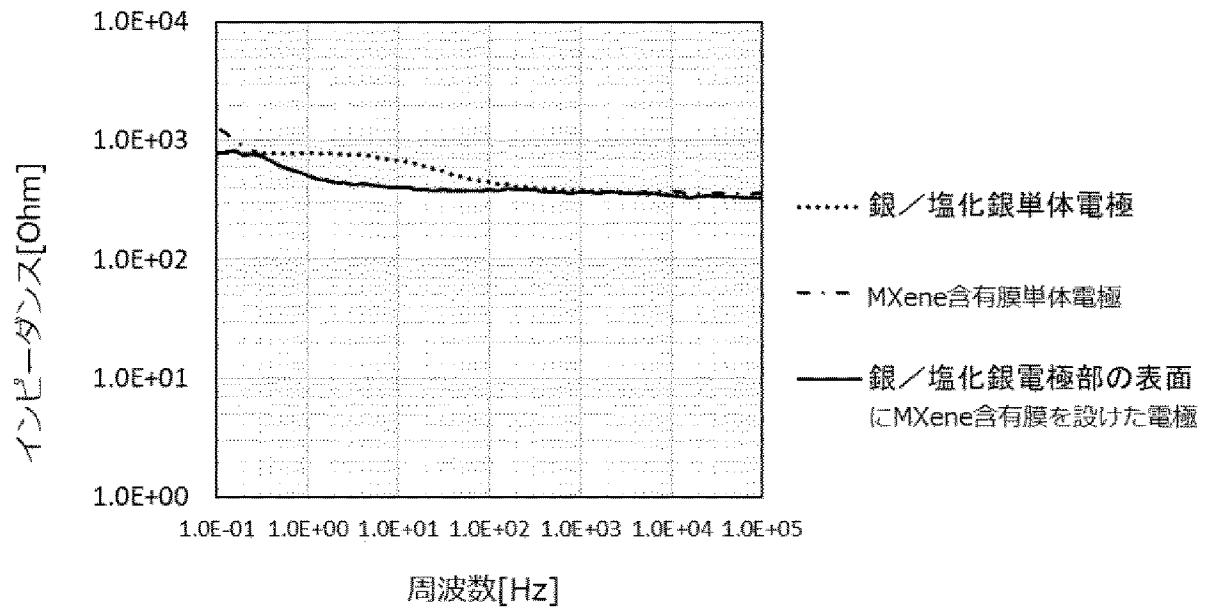
[図6]

図 6



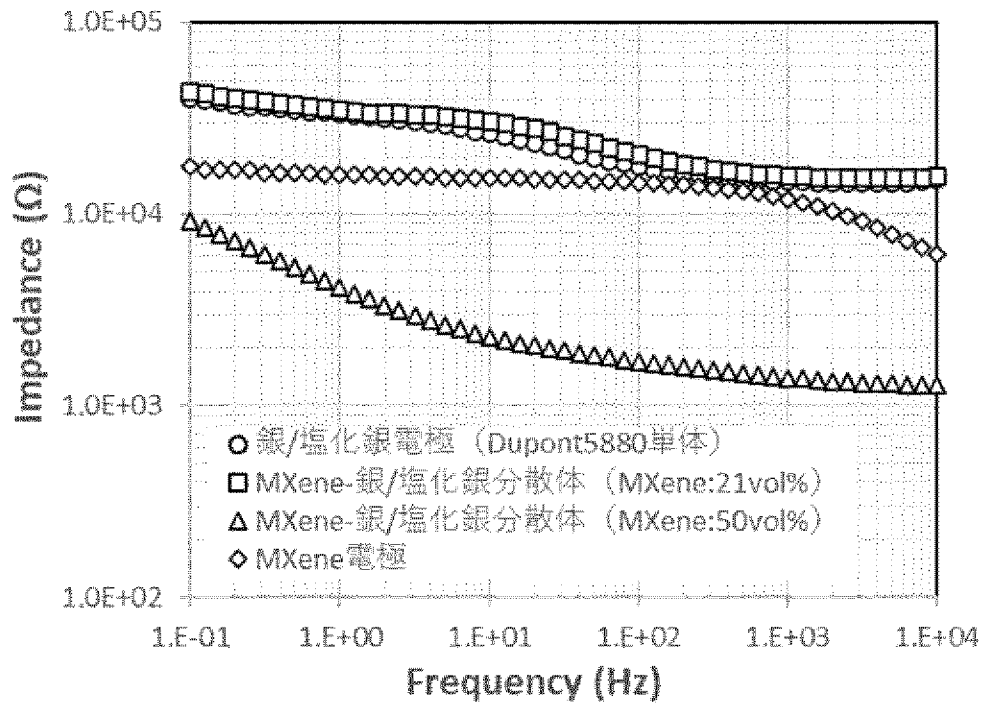
[図7]

図 7



[図8]

図 8



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/021862

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER A61B 5/263 (2021.01)i; A61B 5/265 (2021.01)i FI: A61B5/263; A61B5/265 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) A61B5/25-5/297; A61B5/1468-5/1486; G01N27/30-27/327 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2021/0096096 A1 (KING ABDULLAH UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 01 April 2021 (2021-04-01) paragraphs [0026], [0033], [0036], [0040], [0042]-[0043], fig. 7	1-2, 6-7, 11
Y	paragraphs [0026], [0033], [0036], [0040], [0042]-[0043], fig. 7	8
A	paragraphs [0023]-[0047], fig. 1-7	3-5, 9-10
Y	WO 2022/030448 A1 (MURATA MANUFACTURING CO., LTD.) 10 February 2022 (2022-02-10) paragraphs [0042]-[0052]	8
A	paragraphs [0009]-[0052]	3-5, 9-10
A	WO 2021/025026 A1 (MURATA MANUFACTURING CO., LTD.) 11 February 2021 (2021-02-11) paragraphs [0017]-[0088], fig. 1-7	1-11
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: “A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance “D” document cited by the applicant in the international application “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed “T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention “X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone “Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art “&” document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 19 August 2024		Date of mailing of the international search report 27 August 2024
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/021862

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2020-534067 A (THE TRUSTEES OF THE UNIVERSITY OF PENNSYLVANIA) 26 November 2020 (2020-11-26) paragraphs [0021]-[0051], fig. 1-15	1-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2024/021862

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
US	2021/0096096	A1	01 April 2021	WO 2019/171186 A1 paragraphs [0026], [0033], [0036], [0040], [0042]-[0043], fig. 7	
WO	2022/030448	A1	10 February 2022	US 2023/0165500 A1 paragraphs [0052]-[0063] CN 115885012 A	
WO	2021/025026	A1	11 February 2021	US 2022/0157534 A1 paragraphs [0035]-[0153], fig. 1-7 CN 114026663 A	
JP	2020-534067	A	26 November 2020	US 2020/0405165 A1 paragraphs [0036]-[0066], fig. 1-15 WO 2019/055784 A1 CN 111447968 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

A61B 5/263(2021.01)i; A61B 5/265(2021.01)i

FI: A61B5/263; A61B5/265

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

A61B5/25-5/297; A61B5/1468-5/1486; G01N27/30-27/327

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報

1922-1996年

日本国公開実用新案公報

1971-2024年

日本国実用新案登録公報

1996-2024年

日本国登録実用新案公報

1994-2024年

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

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamII)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	US 2021/0096096 A1 (KING ABDULLAH UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 01.04.2021 (2021-04-01) 段落[0026], 段落[0033], 段落[0036], 段落[0040], 段落[0042]-[0043], 図7	1-2, 6-7, 11
Y	段落[0026], 段落[0033], 段落[0036], 段落[0040], 段落[0042]-[0043], 図7	8
A	段落[0023]-[0047], 図1-7	3-5, 9-10
Y	WO 2022/030448 A1 (株式会社村田製作所) 10.02.2022 (2022-02-10) 段落[0042]-[0052]	8
A	段落[0009]-[0052]	3-5, 9-10
A	WO 2021/025026 A1 (株式会社村田製作所) 11.02.2021 (2021-02-11) 段落[0017]-[0088], 図1-7	1-11
A	JP 2020-534067 A (ザ トランスティーズ オブ ザ ユニバーシティ オブ ペンシルバニア) 26.11.2020 (2020-11-26) 段落[0021]-[0051], 図1-15	1-11

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの

“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献

“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献

“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

“&” 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

19.08.2024

国際調査報告の発送日

27.08.2024

名称及びあて先

日本国特許庁(ISA/JP)

〒100-8915

日本国

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

権限のある職員（特許庁審査官）

藤原 伸二 2Q 9013

電話番号 03-3581-1101 内線 3292

様式 PCT/ISA/210（第2ページ）（2022年7月）

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2024/021862

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
US	2021/0096096	A1	01.04.2021	WO	2019/171186	A1	段落[0026], 段落[0033], 段落[0036], 段落[0040], 段落[0042]-[0043], 図7
WO	2022/030448	A1	10.02.2022	US	2023/0165500	A1	段落[0052]-[0063]
				CN	115885012	A	
WO	2021/025026	A1	11.02.2021	US	2022/0157534	A1	段落[0035]-[0153], 図1-7
				CN	114026663	A	
JP	2020-534067	A	26.11.2020	US	2020/0405165	A1	段落[0036]-[0066], 図1-15
				WO	2019/055784	A1	
				CN	111447968	A	