

(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
2018年1月4日(04.01.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/003698 A1

(51) 国際特許分類:

A61B 5/0408 (2006.01)

(21) 国際出願番号:

PCT/JP2017/023228

(22) 国際出願日:

2017年6月23日(23.06.2017)

(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 2016-130496 2016年6月30日(30.06.2016) JP

(71) 出願人: タツタ電線株式会社 (TATSUTA ELECTRIC WIRE & CABLE CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5788585 大阪府東大阪市岩田町2丁目3番1号 Osaka (JP). 富士シリシア化学株式会社 (FUJI SILYSIA CHEMICAL LTD.) [JP/JP]; 〒4870013 愛知県春日井市高蔵寺町2丁目1846番地 Aichi (JP).

(72) 発明者: 篠原 啓彰 (SHINOHARA, Keisho);

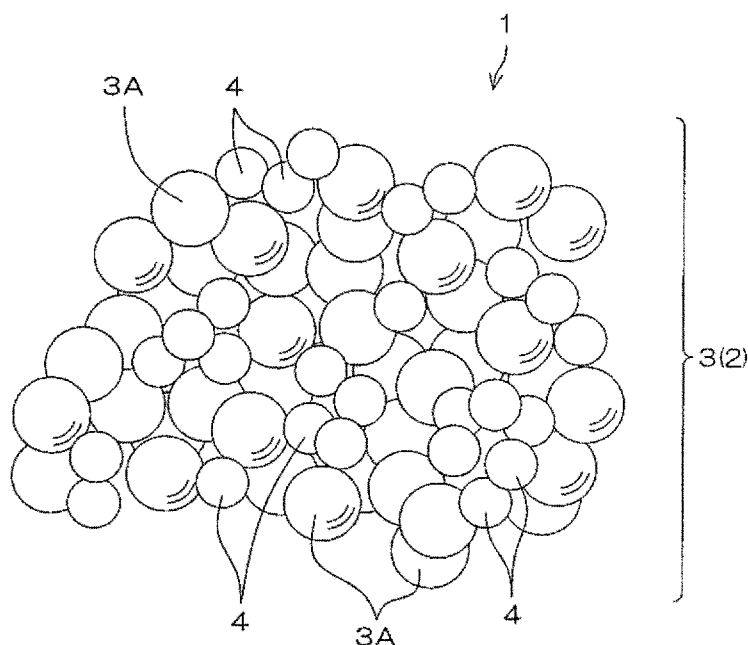
〒6190216 京都府木津川市州見台6丁目5番1号 タツタ電線株式会社内 Kyoto (JP). 森田 崇 (MORITA, Takashi); 〒6190216 京都府木津川市州見台6丁目5番1号 タツタ電線株式会社内 Kyoto (JP). 芳野 眞次 (YOSHINO, Shinji); 〒6190216 京都府木津川市州見台6丁目5番1号 タツタ電線株式会社内 Kyoto (JP). 小川 光輝 (OGAWA, Mitsuteru); 〒4870013 愛知県春日井市高蔵寺町2丁目1846番地 富士シリシア化学株式会社内 Aichi (JP). 上村 光浩 (KAMIMURA, Mitsuhiro); 〒4870013 愛知県春日井市高蔵寺町2丁目1846番地 富士シリシア化学株式会社内 Aichi (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人 H A R A K E N Z O W O R L D P A T E N T & T R A D E M A R K (HARAKENZO WORLD

(54) Title: ELECTRODE MATERIAL

(54) 発明の名称: 電極材料

図 2



(57) Abstract: This electrode material (1) comprises a porous carrier (2) and silver chloride (4) supported by the porous carrier (2). The porous carrier (2) is, for example, silica. As the silica, dry-process silica, wet-process silica such as gelation-process silica or precipitated silica, etc., is used.

(57) 要約: 電極材料 (1) は、多孔質担体 (2) と、多孔質担体 (2) に担持された塩化銀 (4) とを含む。多孔質担体 (2) は、例えば、シリカである。シリカとしては、沈殿法シリカ、ゲル化法シリカ等の湿式法シリカ、乾式法シリカ等が用いられる。

[続葉有]



WO 2018/003698 A1



PATENT & TRADEMARK); 〒5300041 大阪府
大阪市北区天神橋 2 丁目北 2 番 6 号 大
和南森町ビル 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, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH,
KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,
MA, MD, ME, MG, MK, MN, 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,
SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(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, GH, GM, KE, LR, LS,
MW, MZ, NA, RW, 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, 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)）

明 細 書

発明の名称 : 電極材料

技術分野

[0001] この発明は、電極材料に関する。

背景技術

[0002] 特許文献 1 には、銀と塩化銀とを含む不分極電極膜を備えた生体用電極が開示されている。このように、銀、又は塩化銀等は、電極材料として用いられることが知られている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：日本国公開特許公報「特開平 5－9 5 9 2 2 号公報」

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 塩化銀は、感光性を有している。このため、塩化銀は、光によって容易に分解し、銀に還元される過程で紫色を経て黒色に変色する。したがって、塩化銀からなる電極材料は、その性質が変化しやすいという問題がある。

この発明は、塩化銀からなる電極材料に比べて、耐光性の向上化が図れる、電極材料を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0005] 上記目的を達成するための発明の態様 1 に係る発明は、多孔質担体と、前記多孔質担体に担持された塩化銀とを含む、電極材料である。

この構成では、多孔質担体の細孔（空隙）の内面に担持されている塩化銀には、光が入射されにくいので、塩化銀粉末からなる電極材料に比べて耐光性の向上化が図れる。

図面の簡単な説明

[0006] [図1]図 1 は、ゲル化法シリカからなるシリカの図解的な粒子構造の一例を示

す模式図である。

[図2]図2は、ゲル化法シリカからなるシリカに塩化銀が担持されてなる電極材料の粒子構造の一例を図解的に示す模式図である。

発明を実施するための形態

[0007] 本発明の実施形態に係る電極材料は、多孔質担体と、当該多孔質担体に担持された塩化銀（ AgCl ）とを含む。

本実施形態に係る電極材料は、次のような利点を有している。

- ・本実施形態に係る電極材料では、多孔質担体の細孔（空隙）内に担持されている塩化銀には光が入射されにくい。したがって、本実施形態に係る電極材料は、従来の微粒子塩化銀からなる電極材料に比べて耐光性の向上化が図れる。

- ・本実施形態に係る電極材料は、多孔質担体の表面（細孔の内面を含む）に塩化銀が担持されている。これにより、電極材料中の塩化銀の総量が所定量である電極材料を得ようとした場合に、本実施形態に係る電極材料では、塩化銀からなる電極材料に比べて、塩化銀の表面積を増加させることが可能となる。

- ・本実施形態に係る電極材料は、多孔質担体の表面に塩化銀が担持されている。これにより、電極材料中の塩化銀の露出面積の総量が所定量である電極材料を得ようとした場合に、本実施形態に係る電極材料では、塩化銀からなる電極材料に比べて、塩化銀（または銀）の量を低減させることが可能となり、低廉化が図れる。

[0008] 多孔質担体は、例えば、シリカ（二酸化ケイ素）である。塩化銀は凝集しやすい（分散性が低い）のに対して、シリカは凝集しにくい（分散性が高い）という性質を有している。このため、多孔質担体としてシリカが用いられた場合には、分散性の高い電極材料が得られる。シリカは、沈殿法シリカ、又はゲル化法シリカ（ゲル法シリカ）等の湿式法シリカであってもよく、乾式法シリカであってもよい。シリカは、ゲル化法シリカであることが好ましい。この実施形態では、シリカは、ゲル化法シリカである。

[0009] 図1は、ゲル化法シリカからなるシリカの図解的な粒子構造の一例を示す模式図である。ゲル化法シリカからなるシリカ2は、例えば、複数の一次粒子（骨格粒子）3Aが、ブドウの房状に集まって二次粒子3を構成したような粒子構造を有している。

以下において、シリカの比表面積とは、単位質量当たりの表面積をいう。シリカの表面積は、シリカの外部面積と内部面積（シリカの細孔内面の面積）との和である。シリカの細孔容積とは、単位質量当たりのシリカの細孔の容積をいう。シリカの平均細孔径とは、シリカの細孔（空隙）の直径の平均をいう。シリカの平均粒子径とは、二次粒子の直径D（図1参照）の平均をいう。

[0010] シリカの比表面積は、 $20\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $1000\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることが好ましく、 $100\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $700\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることが特に好ましい。また、シリカの細孔容積は、 0.2 ml/g 以上 2.0 ml/g 以下であることが好ましく、 0.3 ml/g 以上 1.2 ml/g 以下であることが特に好ましい。また、シリカの平均細孔径は、 2 nm 以上 100 nm 以下であることが好ましく、 2 nm 以上 30 nm 以下であることが特に好ましい。また、シリカの平均粒子径は、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $2\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $30\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが特に好ましい。

[0011] 図2は、ゲル化法シリカからなるシリカに塩化銀が担持されてなる電極材料の粒子構造の一例を図解的に示す模式図である。図2に示される電極材料1は、シリカ2と、シリカ2の表面（細孔の内容面を含む）に担持された塩化銀4とからなる。

前述の本実施形態に係る電極材料は、例えば、次のような製造方法によって製造される。この製造方法は、銀化合物を溶液に溶解させることにより、銀化合物溶液を生成するステップと、銀化合物溶液を用いて、多孔質担体（細孔の内面を含む）に銀化合物を担持させるステップとを含む。銀化合物としては、硝酸銀、又は塩化銀等が用いられる。

[0012] 銀化合物として、例えば硝酸銀が用いられる場合には、まず、硝酸銀粉末

を水系溶媒に溶解させることにより、硝酸銀溶液を生成する。次に、硝酸銀溶液を用いて、多孔質担体に硝酸銀を担持させる。多孔質担体に硝酸銀を担持させる方法としては、沈殿法、ゲル化法、含浸法、又はイオン交換法等が挙げられる。この後、多孔質担体に担持された硝酸銀に、塩酸、又は塩化ナトリウム等、塩化物イオンを含む化合物を反応させることにより、多孔質担体に塩化銀を担持させる。

[0013] 銀化合物として、例えば塩化銀が用いられる場合には、まず、アンモニア水、濃塩酸溶液、アルカリ性シアン化物水溶液、チオ硫酸塩水溶液、又は炭酸アンモニウム水溶液等の水溶液に、塩化銀粉末を溶解させることにより、塩化銀溶液を生成する。次に、塩化銀溶液を用いて、多孔質担体に塩化銀を担持させる。多孔質担体に塩化銀を担持させる方法としては、沈殿法、ゲル化法、含浸法、又はイオン交換法等が挙げられる。この後、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、メチルセロソルブ、又はブチルセロソルブなどの水系溶媒に溶解する有機溶媒を、多孔質担体に担持された塩化銀に添加することにより、多孔質担体に塩化銀を担持する。

[電極材料の実施例1]

実施例1は、ゲル化法シリカであるシリカ（サイリシア710（商品名）富士シリシア化学株式会社製）と当該シリカに担持された塩化銀（AgCl）とを含む。実施例1では、シリカ（二酸化ケイ素）の含有量は61重量%であり、塩化銀含有量は39重量%である。また、実施例1では、シリカの比表面積は397 m²/gであり、シリカの平均粒子径は2.9 μmである。

[0014] 実施例1を製造する方法について説明する。まず、硝酸銀粉末40gをイオン交換水50mlで溶解することにより、硝酸銀溶液を調整した。次に、シリカ（サイリシア710（商品名）富士シリシア化学株式会社製）20gを硝酸銀溶液に添加し、4時間攪拌した。次に、攪拌後の溶液から、5種Aのろ紙を用いて固形分を回収し、回収した固形分を120℃の棚式乾燥機で16時間乾燥した。これにより、シリカ担体に硝酸銀が担持された硝酸銀

担持シリカを得た。

[0015] 次に、硝酸銀担持シリカの約34 gを1 Mの塩酸200 mlに添加して4時間攪拌した。次に、攪拌後の溶液から、5種Aのろ紙を用いて固形分を回収し、回収した固形分を200 mlのイオン交換水で洗浄した。次に、洗浄後の固形分を、120℃の棚式乾燥機で16時間乾燥した後、粉碎した。これにより、シリカ担体に塩化銀が担持されたシリカ（塩化銀担持シリカ）が、約30 g得られた。

[0016] 本実施形態に係る発明は、特許請求の範囲に記載された事項の範囲で種々の設計変更を施すことが可能である。

この明細書からはさらに以下のような特徴が抽出され得る。

A 1. 塩化銀が担持された多孔質担体からなる電極材料の製造方法であって、硝酸銀を水系溶媒に溶解させることにより、硝酸銀溶液を生成する第1ステップと、前記硝酸銀溶液を用いて、多孔質担体（細孔の内面を含む）に硝酸銀を担持させる第2ステップと、前記多孔質担体に担持された硝酸銀に、塩化物イオンを含む化合物を反応させることにより、前記多孔質担体に塩化銀を担持させる第3ステップとを含む、電極材料の製造方法。

[0017] A 2. 前記塩化物イオンを含む化合物は、塩酸または塩化ナトリウムである、前記A 1に記載の電極材料の製造方法。

A 3. 塩化銀が担持された多孔質担体からなる電極材料の製造方法であって、塩化銀を可溶化させることにより、塩化銀溶液を生成する第1ステップと、前記塩化銀溶液を用いて、多孔質担体（細孔の内面を含む）に塩化銀を担持させる第2ステップとを含む、電極材料の製造方法。

[0018] A 4. 前記多孔質担体に担持された塩化銀に有機溶媒を添加することにより、前記多孔質担体に塩化銀を担持させる第3ステップをさらに含む、前記A 3に記載の電極材料の製造方法。

A 5. 前記有機溶媒は、水系溶媒に溶解する有機溶媒である、前記A 4に記載の電極材料の製造方法。

[0019] A 6. 前記有機溶媒は、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール

ル、メチルセロソルブおよびブチルセロソルブ等のうちから任意に選択された1つである、前記A 5に記載の電極材料の製造方法。

A 7. 前記水溶液は、アンモニア水、濃塩酸溶液、アルカリ性シアン化物水溶液、チオ硫酸塩水溶液および炭酸アンモニウム水溶液から任意に選択された1つである、前記A 3～A 6のいずれかに記載の電極材料の製造方法。

[0020] A 8. 前記多孔質担体はシリカである、前記A 1～A 7のいずれかに記載の電極材料の製造方法。

A 9. 前記多孔質担体は、ゲル化法シリカである、前記A 8に記載の電極材料の製造方法。

〔まとめ〕

発明の態様2に係る電極材料は、上記の態様1において、前記多孔質担体はシリカからなる。

[0021] 塩化銀は凝集しやすい（分散性が低い）のに対して、シリカは凝集しにくい（分散性が高い）という性質を有している。この構成では、分散性の高い電極材料が得られる。

発明の態様3に係る電極材料は、上記の態様1または2において、前記塩化銀の担持量は、1重量%以上80重量%以下である。

本発明は上述した各実施形態に限定されるものではなく、請求項に示した範囲で種々の変更が可能であり、異なる実施形態にそれぞれ開示された技術的手段を適宜組み合わせて得られる実施形態についても本発明の技術的範囲に含まれる。

符号の説明

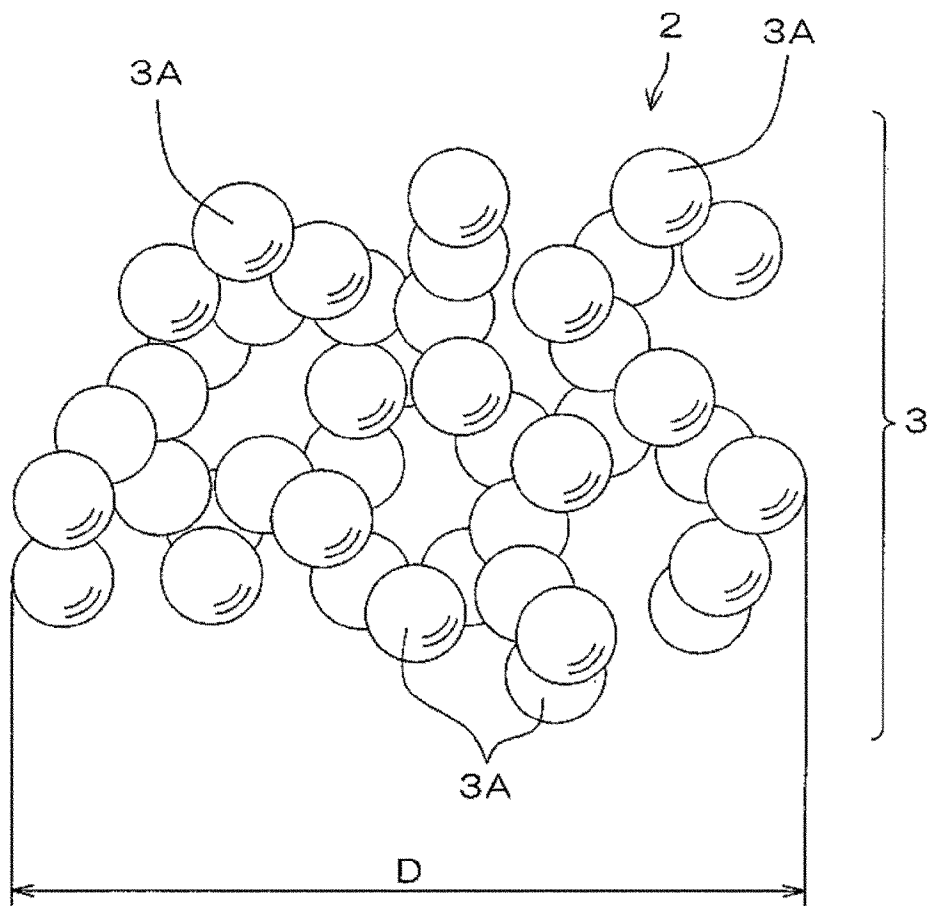
- [0022] 1 電極材料
2 シリカ
3 二次粒子
3 A 一次粒子
4 塩化銀

請求の範囲

- [請求項1] 多孔質担体と、前記多孔質担体に担持された塩化銀とを含む、電極材料。
- [請求項2] 前記多孔質担体はシリカからなる、請求項1に記載の電極材料。
- [請求項3] 前記塩化銀の担持量は、1重量%以上80重量%以下である、請求項1または2に記載の電極材料。

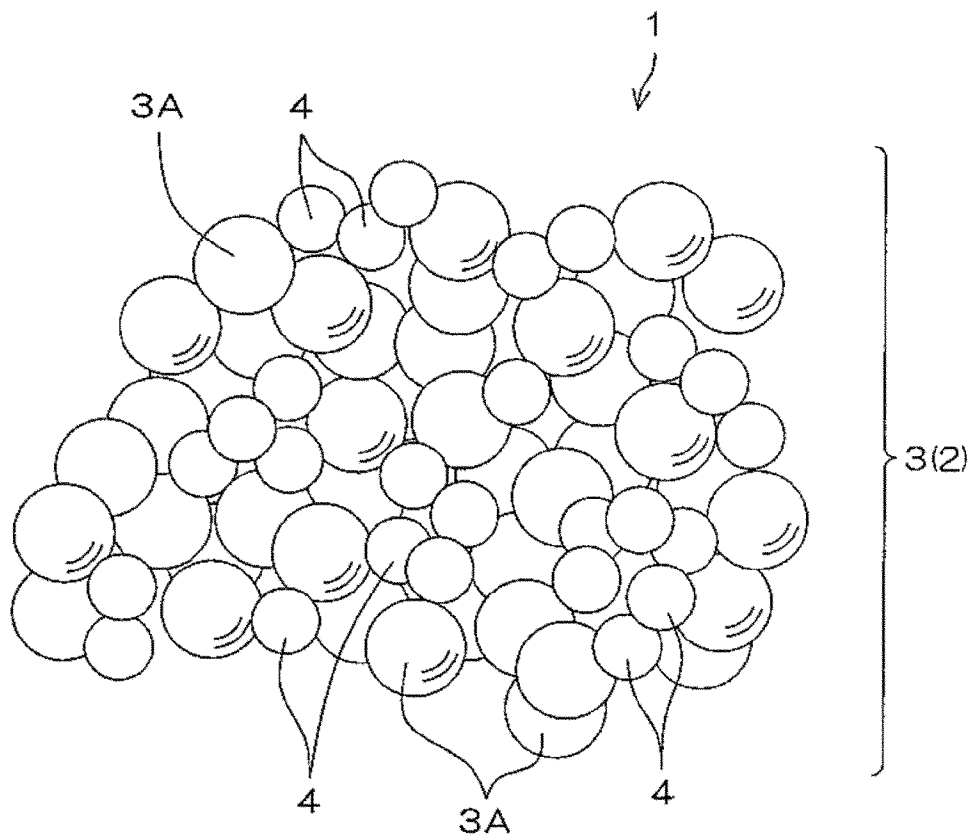
[図1]

図 1



[図2]

図 2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/023228

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

A61B5/0408(2006.01) i

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)

A61B5/04-5/0492, A61B5/05-5/053

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	Microfilm of the specification and drawings annexed to the request of Japanese Utility Model Application No. 096345/1980(Laid-open No. 21302/1982) (Totoku Electric Co., Ltd.), 03 February 1982 (03.02.1982), page 3, line 17 to page 5, line 11; fig. 1 to 2 (Family: none)	1, 3 2
A	JP 5-176904 A (Tokuriki Honten Co., Ltd.), 20 July 1993 (20.07.1993), paragraph [0011]; fig. 1 to 4 (Family: none)	1-3

☒ 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

"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
20 July 2017 (20.07.17)

Date of mailing of the international search report
08 August 2017 (08.08.17)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/023228

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	Takeshi ENDO, "Preparation and Catalytic Activities of Noble Metal Binary Particle Dendrimer Nanocomposites", Journal of the Japan Society of Colour Material, vol.78, no.4, Japan Society of Colour Material, 2005, pages 185 to 190	2

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. A61B5/0408(2006.01)i

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))

Int.Cl. A61B5/04-5/0492, A61B5/05-5/053

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	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017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)

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 A	日本国実用新案登録出願55-096345号(日本国実用新案登録出願公開57-21302号)の願書に添付した明細書及び図面の内容を撮影したマイクロフィルム (東京特殊電線株式会社) 1982.02.03, 第3頁第17行-第5頁第11行, 第1図-第2図 (ファミリーなし)	1, 3 2
A	JP 5-176904 A (株式会社徳力本店) 1993.07.20, [0011], 図1-4 (ファミリーなし)	1-3

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、一般的技術水準を示すもの
「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矛盾するものではなく、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

20.07.2017

国際調査報告の発送日

08.08.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

永田 浩司

2Q

6004

電話番号 03-3581-1101 内線 3292

C (続き) . 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
A	遠藤健司, 貴金属バイメタル粒子・デンドリマーナノ複合体の調整とその触媒活性, 色材協会誌, Vol. 78 No. 4, 一般社団法人 色材協会, 2005, p. 185-190	2