

(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
2022年3月10日(10.03.2022)



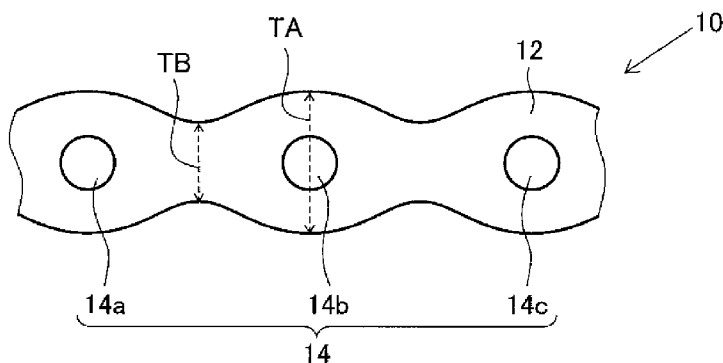
(10) 国際公開番号

WO 2022/050363 A1

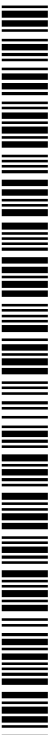
- (51) 国際特許分類:
C25B 9/23 (2021.01) C25B 13/04 (2021.01)
C25B 13/02 (2006.01) C25B 13/08 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2021/032352
- (22) 国際出願日: 2021年9月2日(02.09.2021)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2020-148732 2020年9月4日(04.09.2020) JP
- (71) 出願人: A G C 株式会社 (AGC INC.) [JP/JP];
〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 早部 慎太郎 (HAYABE Shintaro);
〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 A G C 株式会社内 Tokyo (JP). 角倉 康介 (SUMIKURA Kosuke); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 A G C 株式会社内 Tokyo (JP). 西尾 拓久央 (NISHIO Takuo);
〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 A G C 株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人 T. S. パートナーズ, 外 (T.S. PARTNERS et al.); 〒1010048 東京都千代田区神田司町二丁目8番地1 P M O 神田司町3階 Tokyo (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, IT, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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,

(54) Title: MEMBRANE ELECTRODE ASSEMBLY, SOLID POLYMER ELECTROLYTE MEMBRANE, WAER ELECTROLYSIS SYSTEM AND ELECTROLYTIC HYDROGENATION SYSTEM

(54) 発明の名称: 膜電極接合体、固体高分子電解質膜、水電解装置および電解水素化装置



(57) Abstract: The present invention provides: a membrane electrode assembly capable of suppressing increase in the electrolysis voltage if used in a water electrolysis system or an electrolytic hydrogenation system even in cases where the current density has increased; a solid polymer electrolyte membrane; a water electrolysis system; and an electrolytic hydrogenation system. A membrane electrode assembly according to the present invention comprises an anode that has a catalyst layer, a cathode that has a catalyst layer, and a solid polymer electrolyte membrane that is arranged between the anode and the cathode; the solid polymer electrolyte membrane contains a woven fabric and a fluorine-containing polymer that has an ion exchange group; the aperture ratio of the woven fabric is 50% or more; and the ratio TA_{AVE}/TB_{AVE} , which is calculated from the average maximum film thickness TA_{AVE} and the average minimum film thickness TB_{AVE} of the solid polymer electrolyte membrane, is 1.20 or more.



WO 2022/050363 A1

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)）

(57) 要約：水電解装置または電解水素化装置に適用した際に、電流密度が上昇した場合であっても電解電圧の上昇幅を小さくできる膜電極接合体、固体高分子電解質膜、水電解装置および電解水素化装置の提供。本発明の膜電極接合体は、触媒層を有するアノードと、触媒層を有するカソードと、アノードとカソードとの間に配置された固体高分子電質膜と、を含み、固体高分子電解質膜がイオン交換基を有する含フッ素ポリマーおよび織布を含み、織布の開口率が50%以上であり、固体高分子電解質膜の平均最大膜厚 T_{AVE} および平均最小膜厚 T_{BAVE} から算出される割合 T_{AVE}/T_{BAVE} が1.20以上である。

明 細 書

発明の名称：

膜電極接合体、固体高分子電解質膜、水電解装置および電解水素化装置

技術分野

[0001] 本発明は、膜電極接合体、固体高分子電解質膜、水電解装置および電解水素化装置に関する。

背景技術

[0002] 固体高分子電解質膜を含む膜電極接合体は種々の用途に適用でき、様々な検討がなされている。例えば、膜電極接合体は、固体高分子型水電解装置（特許文献1）に適用される。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：国際公開第2020/162511号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 膜電極接合体は、水電解装置の他に、トルエン等の電解水素化装置に用いられる場合がある。近年、これらの装置のさらなる性能向上が求められており、具体的には、電解電圧の低減が求められている。

本発明者らが、特許文献1に記載の膜電極接合体を有する水電解装置の評価をしたところ、電流密度が上昇した際に電解電圧の上昇幅が大きくなる場合があり、改善の余地があることを見出した。

[0005] 本発明は、上記実情に鑑みてなされ、水電解装置または電解水素化装置に適用した際に、電流密度が上昇した場合であっても電解電圧の上昇幅を小さくできる膜電極接合体、固体高分子電解質膜、水電解装置および電解水素化装置の提供を課題とする。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者らは、上記課題について鋭意検討した結果、固体高分子電解質膜を含む膜電極接合体において、固体高分子電解質膜が所定の開口率の織布を含み、固体高分子電解質膜の平均最大膜厚 $T_{A_{AVE}}$ および平均最小膜厚 $T_{B_{AVE}}$ から算出される割合 $T_{A_{AVE}}/T_{B_{AVE}}$ が所定値以上であれば、所望の効果が得られることを見出し、本発明に至った。

[0007] すなわち、発明者らは、以下の構成により上記課題が解決できることを見出した。

[1] 触媒層を有するアノードと、触媒層を有するカソードと、上記アノードと上記カソードとの間に配置された固体高分子電解質膜と、を含む、膜電極接合体であって、

上記固体高分子電解質膜が、イオン交換基を有する含フッ素ポリマー、および、織布を含み、

上記織布が、一方の方向に延びる糸 A と、糸 A に略直交する方向に延びる糸 B と、から構成され、

上記織布の開口率が 50% 以上であり、

上記固体高分子電解質膜中の上記糸 A が延びる方向に平行な方向であって、かつ、上記糸 A 同士の間地点で、上記固体高分子電解質膜を切断した際の異なる 10 箇所 of 断面のそれぞれについて、上記固体高分子電解質膜の最大膜厚 T_A と最小膜厚 T_B とを測定し、

さらに、上記固体高分子電解質膜中の上記糸 B が延びる方向に平行な方向であって、かつ、上記糸 B 同士の間地点で、上記固体高分子電解質膜を切断した際の異なる 10 箇所 of 断面のそれぞれについて、上記固体高分子電解質膜の最大膜厚 T_A と最小膜厚 T_B とを測定し、

得られた 20 個の T_B を算術平均した平均最小膜厚 $T_{B_{AVE}}$ に対する、得られた 20 個の T_A を算術平均した平均最大膜厚 $T_{A_{AVE}}$ の割合 $T_{A_{AVE}}/T_{B_{AVE}}$ が、1.20 以上である、膜電極接合体。

[2] 上記含フッ素ポリマーのイオン交換容量が 0.90~2.00 ミリ当量/グラム乾燥樹脂である、請求項 1 に記載の膜電極接合体。

[3] 上記糸Aのデニール数および上記糸Bのデニール数がそれぞれ独立に、15～50である、[1]または[2]に記載の膜電極接合体。

[4] 上記割合 $T A_{AVE} / T B_{AVE}$ が1.95以上である、[1]～[3]のいずれかに記載の膜電極接合体。

[5] 上記糸Aおよび上記糸Bがそれぞれ独立に、ポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、ポリエーテルエーテルケトン、および、ポリフェニレンサルファイドからなる群から選択される少なくとも1種の材料から構成される、[1]～[4]のいずれかに記載の膜電極接合体。

[6] 上記糸Aおよび上記糸Bの密度がそれぞれ独立に、70～150本/インチである、[1]～[5]のいずれかに記載の膜電極接合体。

[7] 上記イオン交換基が、スルホン酸型官能基である、[1]～[6]のいずれかに記載の膜電極接合体

[8] 上記含フッ素ポリマーが、含フッ素オレフィンに基づく単位と、スルホン酸型官能基およびフッ素原子を有する単位とを含む、[1]～[7]のいずれかに記載の膜電極接合体。

[9] 上記含フッ素オレフィンが、分子中に1個以上のフッ素原子を有する炭素数が2～3のフルオロオレフィンである、[8]に記載の膜電極接合体。

[10] 上記スルホン酸型官能基およびフッ素原子を有する単位が、下記式(1)で表される単位である、[8]または[9]に記載の膜電極接合体。



(式中、Lはエーテル性酸素原子を含んでいてもよい $n+1$ 価のペフルオロ炭化水素基であり、Mは水素原子、アルカリ金属または第4級アンモニウムカチオンであり、 n は1または2である。 n が2の場合、複数のMは同一であっても異なっても良い。)

[11] [1]～[10]のいずれかに記載の膜電極接合体を含む、水電

解装置。

[12] [1] ~ [10] のいずれかに記載の膜電極接合体を含む、電解水素化装置。

[13] イオン交換基を有する含フッ素ポリマー、および、織布を含む固体高分子電解質膜であって、

上記織布が、一方の方向に延びる糸Aと、糸Aに略直交する方向に延びる糸Bと、から構成され、

上記織布の開口率が50%以上であり、

上記固体高分子電解質膜中の上記糸Aが延びる方向に平行な方向であって、かつ、上記糸A同士の間地点で、上記固体高分子電解質膜を切断した際の異なる10箇所の断面のそれぞれについて、上記固体高分子電解質膜の最大膜厚 T_A と最小膜厚 T_B とを測定し、

さらに、上記固体高分子電解質膜中の上記糸Bが延びる方向に平行な方向であって、かつ、上記糸B同士の間地点で、上記固体高分子電解質膜を切断した際の異なる10箇所の断面のそれぞれについて、上記固体高分子電解質膜の最大膜厚 T_A と最小膜厚 T_B とを測定し、

得られた20個の T_B を算術平均した平均最小膜厚 $T_{B_{AVE}}$ に対する、得られた20個の T_A を算術平均した平均最大膜厚 $T_{A_{AVE}}$ の割合 $T_{A_{AVE}}/T_{B_{AVE}}$ が、1.20以上である、固体高分子電解質膜。

[14] 上記含フッ素ポリマーのイオン交換容量が0.90~2.00ミリ当量/グラム乾燥樹脂である、[13]に記載の固体高分子電解質膜。

[15] 上記割合 $T_{A_{AVE}}/T_{B_{AVE}}$ が1.95以上である、[13]または[14]に記載の固体高分子電解質膜。

[16] 膜電極接合体に用いる、[13]~[15]のいずれかに記載の固体高分子電解質膜。

発明の効果

[0008] 本発明によれば、水電解装置または電解水素化装置に適用した際に、電流密度が上昇した場合であっても電解電圧の上昇幅を小さくできる膜電極接合

体、固体高分子電解質膜、水電解装置および電解水素化装置を提供できる。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]本発明の膜電極接合体の一例を示す模式断面図である。

[図2]本発明の膜電極接合体に含まれる固体高分子電解質膜を糸Aが延びる方向に平行な方向に切断した際の一例を示す模式断面図である。

[図3]本発明の膜電極接合体に含まれる固体高分子電解質膜を糸Bが延びる方向に平行な方向に切断した際の一例を示す模式断面図である。

[図4]本発明における固体高分子電解質膜に含まれる織布を固体高分子電解質膜の膜厚方向に向かって見たときの一例を示す平面模式図である。

[図5]本発明の膜電極接合体に含まれる固体高分子電解質膜を糸Aが延びる方向に平行な方向に切断した際の他の例を示す模式断面図である。

発明を実施するための形態

[0010] 以下の用語の定義は、特に断りのない限り、本明細書および特許請求の範囲にわたって適用される。

「イオン交換基」とは、この基に含まれるイオンの少なくとも一部を、他のイオンに交換しうる基であり、例えば、下記のスルホン酸型官能基、カルボン酸型官能基が挙げられる。

「スルホン酸型官能基」とは、スルホン酸基 ($-SO_3H$)、またはスルホン酸塩基 ($-SO_3M^2$ 。ただし、 M^2 はアルカリ金属または第4級アンモニウムカチオンである。)を意味する。

「カルボン酸型官能基」とは、カルボン酸基 ($-COOH$)、またはカルボン酸塩基 ($-COOM^1$ 。ただし、 M^1 はアルカリ金属または第4級アンモニウムカチオンである。)を意味する。

「前駆体膜」とは、イオン交換基に変換できる基を有するポリマーを含む膜である。

「イオン交換基に変換できる基」とは、加水分解処理、酸型化処理等の処理によって、イオン交換基に変換できる基を意味する。

「スルホン酸型官能基に変換できる基」とは、加水分解処理、酸型化処理

等の処理によって、スルホン酸型官能基に変換できる基を意味する。

[0011] ポリマーにおける「単位」は、モノマーが重合することによって形成された、該モノマー1分子に由来する原子団を意味する。単位は、重合反応によって直接形成された原子団であってもよく、重合反応によって得られたポリマーを処理することによって該原子団の一部が別の構造に変換された原子団であってもよい。

[0012] 「～」を用いて表される数値範囲は、「～」の前後に記載される数値を下限值および上限値として含む範囲を意味する。

[0013] [膜電極接合体]

本発明の膜電極接合体は、触媒層を有するアノードと、触媒層を有するカソードと、上記アノードと上記カソードとの間に配置された固体高分子電質膜と、を含む。また、上記固体高分子電質膜は、イオン交換基を有する含フッ素ポリマー、および、織布を含む。また、上記織布は、一方の方向に延びる糸Aと、糸Aに略直交する方向に延びる糸Bと、から構成され、上記織布の開口率が50%以上である。また、上記固体高分子電質膜の平均最大膜厚 T_{AVE} および平均最小膜厚 $T_{B_{AVE}}$ から算出される割合 $T_{AVE}/T_{B_{AVE}}$ が1.20以上である。

本発明の膜電極接合体は、水電解装置または電解水素化装置に適用した際に、電流密度が上昇した場合であっても電解電圧の上昇幅を小さくできる。この理由の詳細は明らかになっていないが、以下の理由によると推測される。

割合 $T_{AVE}/T_{B_{AVE}}$ が1.20以上である場合、固体高分子電質膜の表面は、所定の高低差をもった凹凸構造が形成されている。このように、固体高分子電質膜の表面に凹凸構造を有することで、膜電極接合体の表面に供給される液体の対流が発生して、液の拡散性が向上する結果、電流密度が上がった場合であっても、電解電圧の上昇幅が小さくなったと推測される。

また、固体高分子電質膜に織布が存在する場合、固体高分子電質膜の膜抵抗が向上して、電解電圧が高くなる問題が生じる場合がある。この問題

に対して、所定の開口率の織布を使用することで、電解電圧を低減できた推測される。

[0014] 図1は、本発明の膜電極接合体の一例を示す断面図である。膜電極接合体20は、触媒層26およびガス拡散層28を有するアノード22と、触媒層26およびガス拡散層28を有するカソード24と、アノード22とカソード24との間に、触媒層26に接した状態で配置される固体高分子電解質膜10とを含む。

[0015] <固体高分子電解質膜>

図2は、本発明の膜電極接合体に含まれる固体高分子電解質膜を糸Aが延びる方向に平行な方向に切断した際の一例を示す模式断面図であり、具体的には、後述の図4におけるA-A'線で固体高分子電解質膜を切断したときに露出する断面である。図2における固体高分子電解質膜10の断面において、含フッ素ポリマー(1)を含む電解質12と、電解質12中に配置された糸14a、糸14bおよび糸14cと、が露出している。糸14a、糸14bおよび糸14cは、織布14を構成する糸Bに相当する。

図3は、本発明の膜電極接合体に含まれる固体高分子電解質膜を糸Bが延びる方向に平行な方向に切断した際の一例を示す模式断面図であり、具体的には、後述の図4におけるB-B'線で固体高分子電解質膜を切断したときに露出する断面である。図3における固体高分子電解質膜10の断面において、含フッ素ポリマー(1)を含む電解質12と、電解質12中に配置された糸14A、糸14Bおよび糸14Cと、が露出している。糸14A、糸14Bおよび糸14Cは、織布14を構成する糸Aに相当する。

図4は、固体高分子電解質膜10中の織布14を膜厚方向に向かって見たときの平面模式図である。図4に示すように、織布14は、糸Aである糸14A、糸14Bおよび糸14Cと、糸Aと略直交する糸Bである糸14a、糸14bおよび糸14cと、を含む。

[0016] 固体高分子電解質膜における割合 $T_{A_{AVE}}/T_{B_{AVE}}$ は、1.20以上であり、本発明の効果がより優れる点から、1.35以上が好ましく、1.60

以上がより好ましく、1.95以上がさらに好ましく、2.10以上が特に好ましい。

固体高分子電解質膜における割合 $T_{AVE}/T_{B,AVE}$ の上限値は、固体高分子電解質膜の凹凸面へ塗工する触媒層の均一性の観点から、3.00以下が好ましく、2.50以下がより好ましく、2.30以下が特に好ましい。

[0017] 割合 $T_{AVE}/T_{B,AVE}$ を1.20以上にする方法としては、特に限定されないが、例えば、固体高分子電解質膜の製造時において、後述の低融点フィルムで固体高分子電解質膜の前駆体膜を挟み込んで、加熱プレスをする方法が挙げられる。これにより、低融点フィルムが前駆体膜の表面形状に追従するように変形するので、織布を構成する糸Aおよび糸Bが存在する部分が凸部であり、糸Aおよび糸Bが存在しない部分が凹部である凹凸構造を表面に有する固体高分子電解質膜が得られる。

[0018] 本発明における固体高分子電解質膜における割合 $T_{AVE}/T_{B,AVE}$ の算出方法について説明する。

まず、固体高分子電解質膜中の糸Aが延びる方向に平行な方向であって、かつ、糸A同士の間地点で、固体高分子電解質膜を切断した際の異なる10箇所の断面のそれぞれについて、固体高分子電解質膜の最大膜厚 T_A と最小膜厚 T_B とを測定する。

具体的には、図4の例では、糸Aである糸14Aと糸14Bとの中間地点に位置するA-A'線で固体高分子電解質膜10を切断する。これにより、図2に示すような固体高分子電解質膜10の断面が露出する。同様に、糸14Aと糸14Bとの中間地点以外の位置（例えば、糸14Bと糸14Cとの中間地点）で固体高分子電解質膜10を切断して、固体高分子電解質膜10の断面を露出させる。このようにして、異なる10箇所の断面を得た後、断面毎の最大膜厚 T_A と最小膜厚 T_B とを測定する。

さらに、固体高分子電解質膜中の糸Bが延びる方向に平行な方向であって、かつ、糸B同士の間地点で、固体高分子電解質膜を切断した際の異なる10箇所の断面のそれぞれについて、固体高分子電解質膜の最大膜厚 T_A と

最小膜厚 T_B とを測定する。

具体的には、図4の例では、糸Bである糸14aと糸14bとの中間地点に位置するB-B'線で固体高分子電解質膜10を切断する。これにより、図3に示すような固体高分子電解質膜10の断面が露出する。同様に、糸14aと糸14bとの中間地点以外の位置（例えば、糸14bと糸14cとの中間地点）で固体高分子電解質膜10を切断して、固体高分子電解質膜10の断面を露出させる。このようにして、異なる10箇所 of 断面を得た後、断面毎の最大膜厚 T_A と最小膜厚 T_B とを測定する。

次に、得られた20個の T_A を算術平均した平均最大膜厚 $T_{A_{AVE}}$ と、得られた20個の T_B を算術平均して平均最小膜厚 $T_{B_{AVE}}$ とを求めて、平均最小膜厚 $T_{B_{AVE}}$ に対する平均最大膜厚 $T_{A_{AVE}}$ の割合を割合 $T_{A_{AVE}}/T_{B_{AVE}}$ とする。

[0019] ここで、固体高分子電解質膜における膜厚の測定では、固体高分子電解質膜を90℃で2時間乾燥させたサンプルを用いる。

また、最大膜厚 T_A および最小膜厚 T_B は、光学顕微鏡（製品名「BX-51」、オリンパス社製）によって撮影された固体高分子電解質膜の断面の拡大画像（例えば、100倍）を用いて測定する。

[0020] 固体高分子電解質膜の平均最大膜厚 $T_{A_{AVE}}$ は、電解電圧をより低減できる点から、60~200 μm が好ましく、60~140 μm がより好ましく、60~120 μm がさらに好ましく、60~100 μm が特に好ましい。

固体高分子電解質膜の平均最小膜厚 $T_{B_{AVE}}$ は、膜電極接合体の強度をより向上できる点から、30~130 μm が好ましく、30~100 μm がより好ましく、30~80 μm がさらに好ましく、30~50 μm が特に好ましい。

[0021] 図2の例では、固体高分子電解質膜10の断面において、糸14aから糸14bの方向に向かって、固体高分子電解質膜10の膜厚が徐々に減少して最小膜厚 T_B の位置に到達した後、最大膜厚 T_A の位置まで固体高分子電解質膜10の膜厚が徐々に増加している。

本発明の固体高分子電解質膜の断面形状は、図2における断面形状に限定されず、例えば、図5に示すような断面形状であってもよい。

図5は、固体高分子電解質膜10を糸Aが延びる方向に平行な方向に切断した際の他の例を示す断面図である。図5の例では、糸14aから糸14bの方向に向かって、固体高分子電解質膜10の膜厚が徐々に減少して最小膜厚TBとなる位置C1に到達して、位置C2まで最小膜厚TBを維持した後、最大膜厚TAとなる位置まで固体高分子電解質膜10の膜厚が徐々に増加している。このように、固体高分子電解質膜10の断面形状において、位置C1から位置C2までの膜厚が均一であるような平坦な領域を有していてもよい。

[0022] (織布)

織布の開口率は、50%以上であり、電解電圧をより低減できる点で、55%以上が好ましく、60%以上がさらに好ましく、70%以上が特に好ましい。

織布の開口率の上限値は、膜電極接合体の強度がより優れる点で、90%以下が好ましく、80%以下が特に好ましい。

織布の開口率は、糸の平均直径R1と、隣接する糸と糸との平均間隔P1（以下、「ピッチP1」ともいう。）とに基づいて、以下の式(ε)によって算出される。

ここで、糸の平均直径R1とは、顕微鏡を用いて得られる織布表面の拡大画像（例えば、100倍）に基づいて、任意に選択される異なる10本の糸の直径の算術平均値を意味する。また、ピッチP1は、顕微鏡を用いて得られる織布表面の拡大画像（例えば、100倍）に基づいて、任意に選択される異なる箇所の間隔10点の算術平均値を意味する。

$$\text{織布の開口率 (\%)} = [P1 / (P1 + R1)]^2 \times 100 \quad (\varepsilon)$$

[0023] 織布を構成する糸Aのデニール数および糸Bのデニール数は、それぞれ独立に、2以上であり、膜電極接合体の強度および寸法安定性がより優れる点で、10以上が好ましく、15以上が特に好ましい。

織布を構成する糸Aのデニール数および糸Bのデニール数の上限値は、それぞれ独立に、電解電圧をより低減できる点で、60以下が好ましく、50以下がより好ましく、20以下が特に好ましい。

なお、デニール数は、9000mの糸の質量をグラムで表した値（g/9000m）である。

[0024] 糸Aおよび糸Bの密度は、それぞれ独立に、膜電極接合体の強度および寸法安定性に優れる点で、50本/インチ以上が好ましく、70本/インチ以上がより好ましく、90本/インチ以上が特に好ましく、電解電圧がより低減できる点で、200本/インチ以下が好ましく、150本/インチ以下がより好ましく、100本/インチ以下が特に好ましい。

[0025] 糸Aおよび糸Bは、1本のフィラメントからなるモノフィラメントおよび2本以上のフィラメントからなるマルチフィラメントのいずれで構成されていてもよく、モノフィラメントが好ましい。

[0026] 糸Aおよび糸Bは、糸の耐久性により優れる点から、それぞれ独立に、ポリテトラフルオロエチレン（以下、「PTFE」ともいう。）、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体（以下、「PFA」ともいう。）、ポリエーテルエーテルケトン（以下、「PEEK」ともいう。）、および、ポリフェニレンサルファイド（以下、「PPS」ともいう。）からなる群から選択される少なくとも1種の材料から構成されるのが好ましい。

糸Aおよび糸Bは、糸の耐久性および強度がより優れる点から、スリットヤーンで構成されるのが好ましい。

[0027] 織布中、糸Aと糸Bは、略直交している。略直交とは、糸Aと糸Bとがなす角度が 90 ± 10 度であることを意味する。

糸Aは、織布の経糸であっても緯糸であってもよいが、糸Aが緯糸である場合には糸Bが経糸であり、糸Aが経糸である場合には糸Bが緯糸である。

[0028] 織布を構成する材料がPTFEである場合、織布の目付量は、固体高分子電解質膜の強度と取り扱い性とのバランスに優れる点で、 $20 \sim 40 \text{ g/m}^2$

が好ましく、 $30 \sim 40 \text{ g/m}^2$ が特に好ましい。

織布を構成する材料がPFAである場合、織布の目付量は、固体高分子電解質膜の強度と取り扱い性とのバランスに優れる点で、 $10 \sim 30 \text{ g/m}^2$ が好ましく $10 \sim 20 \text{ g/m}^2$ が特に好ましい。

織布を構成する材料がPEEKである場合、織布の目付量は、固体高分子電解質膜の強度と取り扱い性とのバランスに優れる点で、 $5 \sim 40 \text{ g/m}^2$ が好ましく、 $5 \sim 30 \text{ g/m}^2$ が特に好ましい。

織布を構成する材料がPPSである場合、織布の目付量は、固体高分子電解質膜の強度と取り扱い性とのバランスに優れる点で、 $5 \sim 40 \text{ g/m}^2$ が好ましく、 $5 \sim 30 \text{ g/m}^2$ が特に好ましい。

[0029] (電解質)

電解質は、含フッ素ポリマー(1)を含む。

含フッ素ポリマー(1)のイオン交換容量は、電解電圧をより低減できる点から、 0.90 ミリ当量/グラム乾燥樹脂以上が好ましく、 1.10 ミリ当量/グラム乾燥樹脂よりも大きいことがより好ましく、 1.15 ミリ当量/グラム乾燥樹脂以上がさらに好ましく、 1.20 ミリ当量/グラム乾燥樹脂以上が特に好ましく、 1.25 ミリ当量/グラム乾燥樹脂以上が最も好ましい。

含フッ素ポリマー(1)のイオン交換容量の上限値は、固体高分子電解質膜がより優れる点から、 2.00 ミリ当量/グラム乾燥樹脂以下が好ましく、 1.50 ミリ当量/グラム乾燥樹脂以下がより好ましく、 1.43 ミリ当量/グラム乾燥樹脂以下が特に好ましい。

[0030] 固体高分子電解質膜に使用される含フッ素ポリマー(1)は1種でもよく、2種以上を積層または混合して使用してもよい。

固体高分子電解質膜は、含フッ素ポリマー(1)以外のポリマーを含んでもよいが、固体高分子電解質膜中のポリマーは実質的に含フッ素ポリマー(1)からなるのが好ましい。実質的に含フッ素ポリマー(1)からなるとは、固体高分子電解質膜中のポリマーの合計質量に対して、含フッ素ポリ

マー（１）の含有量が９５質量％以上であることを意図する。含フッ素ポリマー（１）の含有量の上限としては、固体高分子電解質膜中のポリマーの合計質量に対して、１００質量％が挙げられる。

含フッ素ポリマー（１）以外の他のポリマーの具体例としては、環内に窒素原子を１個以上含む複素環化合物の重合体、並びに、環内に窒素原子を１個以上と酸素原子および／または硫黄原子とを含む複素環化合物の重合体からなる群から選択される１種以上のポリアゾール化合物が挙げられる。

ポリアゾール化合物の具体例としては、ポリイミダゾール化合物、ポリベンズイミダゾール化合物、ポリベンゾビスイミダゾール化合物、ポリベンゾオキサゾール化合物、ポリオキサゾール化合物、ポリチアゾール化合物、ポリベンゾチアゾール化合物が挙げられる。

また、固体高分子電解質膜の耐酸化性の点から、他のポリマーとしては、ポリフェニレンスルフィド樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂も挙げられる。

[0031] 含フッ素ポリマー（１）は、イオン交換基を有する。イオン交換基の具体例としては、スルホン酸型官能基およびカルボン酸型官能基が挙げられ、電解電圧をより低減することができる点から、スルホン酸型官能基が好ましい。

以下では、主に、スルホン酸型官能基を有する含フッ素ポリマー（以下、「含フッ素ポリマー（Ｓ）」ともいう。）の態様について詳述する。

[0032] 含フッ素ポリマー（Ｓ）は、含フッ素オレフィンに基づく単位とスルホン酸型官能基およびフッ素原子を有する単位とを含むのが好ましい。

含フッ素オレフィンとしては、例えば、分子中に１個以上のフッ素原子を有する炭素数が２～３のフルオロオレフィンが挙げられる。フルオロオレフィンの具体例としては、テトラフルオロエチレン（以下、「ＴＦＥ」ともいう。）、クロロトリフルオロエチレン、フッ化ビニリデン、フッ化ビニル、ヘキサフルオロプロピレンが挙げられる。なかでも、モノマーの製造コスト、他のモノマーとの反応性、得られる含フッ素ポリマー（Ｓ）の特性に優れ

る点から、TFEが好ましい。

含フッ素オレフィンは、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0033] スルホン酸型官能基およびフッ素原子を有する単位としては、下記式(1)で表される単位が好ましい。



[0034] 式中、Lは、エーテル性酸素原子を含んでいてもよいn+1価のペルフルオロ炭化水素基である。

エーテル性酸素原子は、ペルフルオロ炭化水素基中の末端に位置していても、炭素原子-炭素原子間に位置していてもよい。

n+1価のペルフルオロ炭化水素基中に炭素数は、1以上が好ましく、2以上が特に好ましく、20以下が好ましく、10以下が特に好ましい。

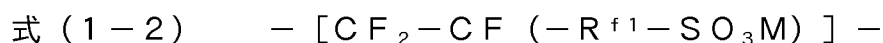
[0035] Lとしては、エーテル性酸素原子を含んでいてもよいn+1価のペルフルオロ脂肪族炭化水素基が好ましく、n=1の態様である、エーテル性酸素原子を含んでいてもよい2価のペルフルオロアルキレン基、または、n=2の態様である、エーテル性酸素原子を含んでいてもよい3価のペルフルオロ脂肪族炭化水素基が特に好ましい。

上記2価のペルフルオロアルキレン基は、直鎖状および分岐鎖状のいずれであってもよい。

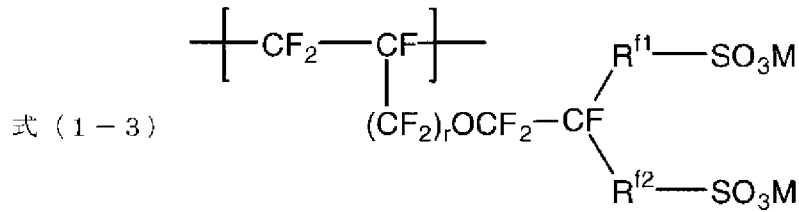
[0036] Mは、水素原子、アルカリ金属または第4級アンモニウムカチオンである。

nは、1または2である。nが2の場合、複数のMは同一であっても異なってもよい。

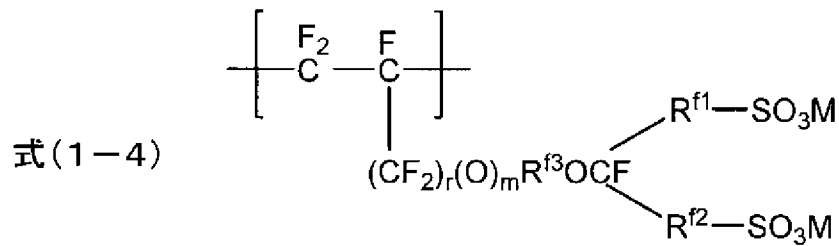
[0037] 式(1)で表される単位としては、式(1-1)で表される単位、式(1-2)で表される単位、式(1-3)で表される単位または式(1-4)で表される単位が好ましい。



[0038] [化1]



[0039] [化2]



[0040] R^{f1}は、炭素原子-炭素原子間に酸素原子を含んでいてもよいペルフルオロアルキレン基である。上記ペルフルオロアルキレン基中の炭素数は、1以上が好ましく、2以上が特に好ましく、20以下が好ましく、10以下が特に好ましい。

[0041] R^{f2}は、単結合または炭素原子-炭素原子間に酸素原子を含んでいてもよいペルフルオロアルキレン基である。上記ペルフルオロアルキレン基中の炭素数は、1以上が好ましく、2以上が特に好ましく、20以下が好ましく、10以下が特に好ましい。

[0042] R^{f3}は、単結合または炭素原子-炭素原子間に酸素原子を含んでいてもよいペルフルオロアルキレン基である。上記ペルフルオロアルキレン基中の炭素数は、1以上が好ましく、2以上が特に好ましく、20以下が好ましく、10以下が特に好ましい。

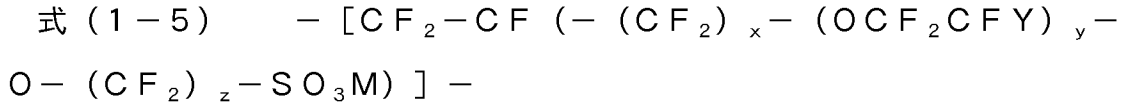
[0043] rは0または1である。

mは0または1である。

Mは水素原子、アルカリ金属または第4級アンモニウムカチオンである。

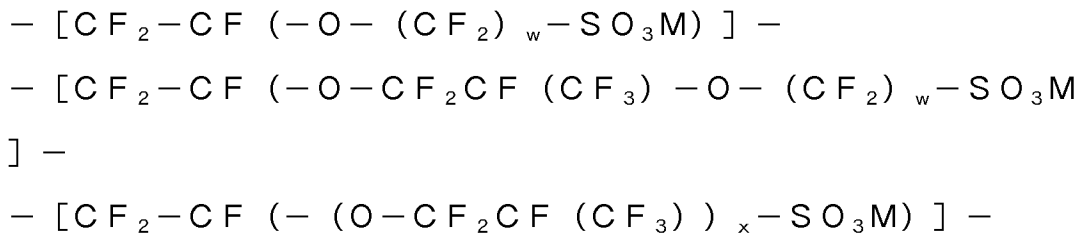
[0044] 式(1-1)で表される単位および式(1-2)で表される単位としては

、式(1-5)で表される単位がより好ましい。

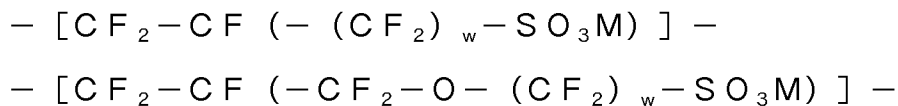


xは0または1であり、yは0~2の整数であり、zは1~4の整数であり、YはFまたはCF₃である。Mは、上述した通りである。

[0045] 式(1-1)で表される単位的具体例としては、以下の単位が挙げられる。式中のwは1~8の整数であり、xは1~5の整数である。式中のMの定義は、上述した通りである。

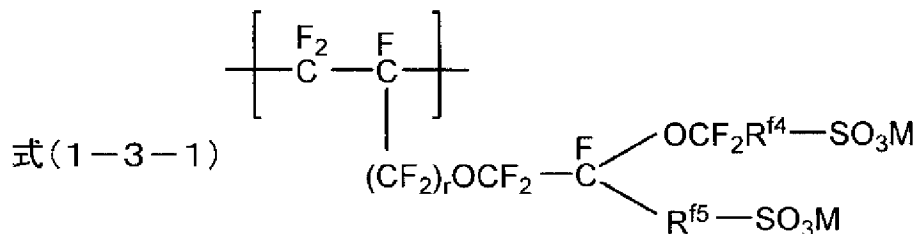


[0046] 式(1-2)で表される単位的具体例としては、以下の単位が挙げられる。式中のwは1~8の整数である。式中のMの定義は、上述した通りである。



[0047] 式(1-3)で表される単位としては、式(1-3-1)で表される単位が好ましい。式中のMの定義は、上述した通りである。

[0048] [化3]

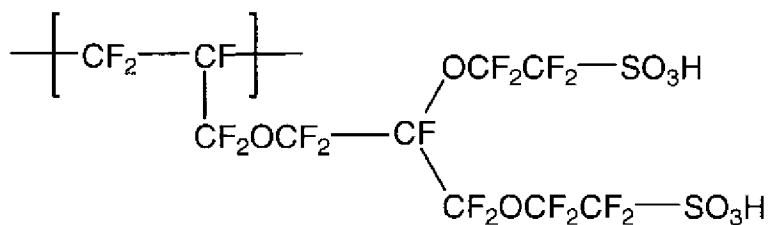
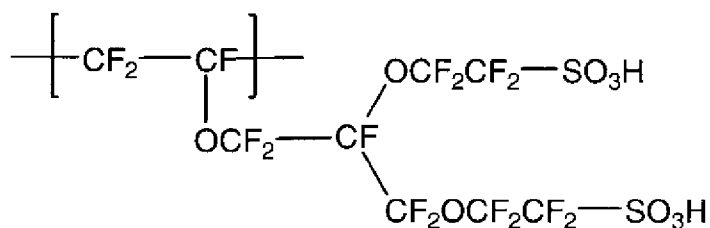
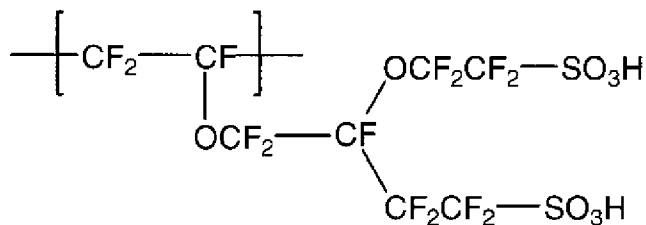


[0049] R^{f4}は炭素数1~6の直鎖状のペルフルオロアルキレン基であり、R^{f5}は単結合または炭素原子-炭素原子間に酸素原子を含んでいてもよい炭素数1~6の直鎖状のペルフルオロアルキレン基である。rおよびMの定義は、上

述した通りである。

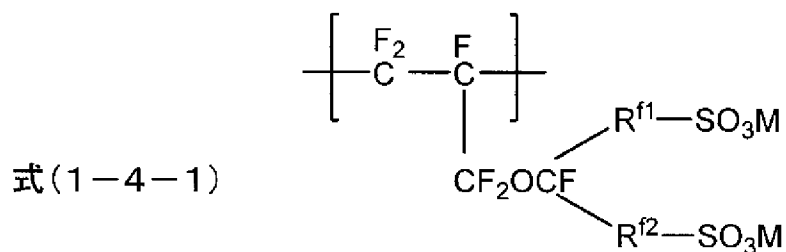
[0050] 式(1-3-1)で表される単位的具体例としては、以下が挙げられる。

[0051] [化4]



[0052] 式(1-4)で表される単位としては、式(1-4-1)で表される単位が好ましい。式中の R^{f1} 、 R^{f2} およびMの定義は、上述した通りである。

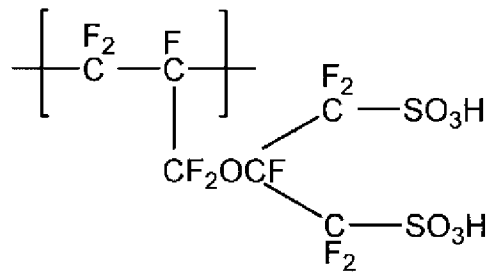
[0053] [化5]



[0054] 式(1-4-1)で表される単位的具体例としては、以下が挙げられる。

[0055]

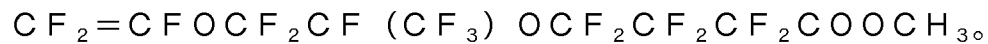
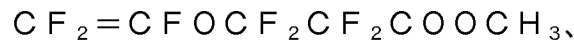
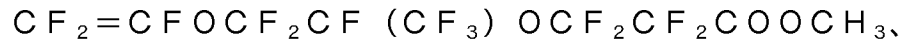
[化6]



[0056] スルホン酸型官能基およびフッ素原子を有する単位は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0057] カルボン酸型官能基を有する含フッ素ポリマー（以下、「含フッ素ポリマー（C）」）の場合は、含フッ素オレフィンに基づく単位とカルボン酸型官能基およびフッ素原子を有する単位とを含むのが好ましい。

含フッ素ポリマー（C）の具体例としては、以下の化合物が挙げられる。



[0058] 含フッ素ポリマー（1）は、含フッ素オレフィンに基づく単位、並びに、スルホン酸型官能基およびフッ素原子を有する単位以外の、他のモノマーに基づく単位を含んでもよい。

他のモノマーの具体例としては、 $\text{CF}_2=\text{CFR}^{\text{f}6}$ （ただし、 $\text{R}^{\text{f}6}$ は炭素数2～10のペルフルオロアルキル基である。）、 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{OR}^{\text{f}7}$ （ただし、 $\text{R}^{\text{f}7}$ は炭素数1～10のペルフルオロアルキル基である。）、 $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2)_v\text{CF}=\text{CF}_2$ （ただし、 v は1～3の整数である。）が挙げられる。

他のモノマーに基づく単位の含有量は、イオン交換性能の維持の点から、含フッ素ポリマー（1）中の全単位に対して、30質量%以下が好ましい。

[0059] 固体高分子電解質膜は、単層構造であっても、多層構造であってもよい。多層構造である場合、例えば、含フッ素ポリマー（I）を含み、イオン交換容量が互いに異なる層を複数積層させる態様が挙げられる。

[0060]（固体高分子電解質膜の製造方法）

固体高分子電解質膜の製造方法としては、イオン交換基に変換できる基を有する含フッ素モノマーのポリマー（以下、「含フッ素ポリマー（I'）」ともいう。）および織布を含む膜（以下「前駆体膜」ともいう。）を製造し、次に、前駆体膜中のイオン交換基に変換できる基をイオン交換基に変換して製造する方法が挙げられる。

[0061] ここで、前駆体膜の製造方法の好適態様としては、例えば、織布の両面に含フッ素ポリマー（I'）が配置された積層体の両面を、融点が70～180℃の低融点フィルム等の転写基材で挟み込んだ後、加熱プレスする方法が挙げられる。

低融点フィルムの具体例としては、ポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリスチレンフィルム等が挙げられる。

[0062] 織布の形態は、上述した通りである。

含フッ素ポリマー（I'）としては、スルホン酸型官能基に変換できる基を有する含フッ素モノマー（以下、「含フッ素モノマー（S'）」ともいう。）のポリマー（以下、「含フッ素ポリマー（S'）」ともいう。）が好ましく、含フッ素オレフィンと、スルホン酸型官能基に変換できる基およびフッ素原子を有するモノマーとの共重合ポリマーが特に好ましい。

以下、含フッ素ポリマー（S'）について詳述する。

[0063] 含フッ素ポリマー（S'）の共重合の方法は、溶液重合、懸濁重合、乳化重合等の公知の方法を採用できる。

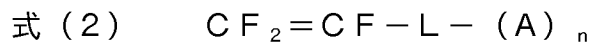
[0064] 含フッ素オレフィンとしては、先に例示したものが挙げられ、モノマーの製造コスト、他のモノマーとの反応性、得られる含フッ素ポリマー（S）の特性に優れる点から、TFEが好ましい。

含フッ素オレフィンは、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ

せて用いてもよい。

[0065] 含フッ素モノマー（S'）としては、分子中に1個以上のフッ素原子を有し、エチレン性の二重結合を有し、かつ、スルホン酸型官能基に変換できる基を有する化合物が挙げられる。

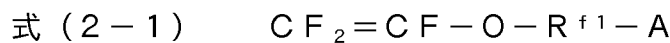
含フッ素モノマー（S'）としては、モノマーの製造コスト、他のモノマーとの反応性、得られる含フッ素ポリマー（S）の特性に優れる点から、式（2）で表される化合物が好ましい。



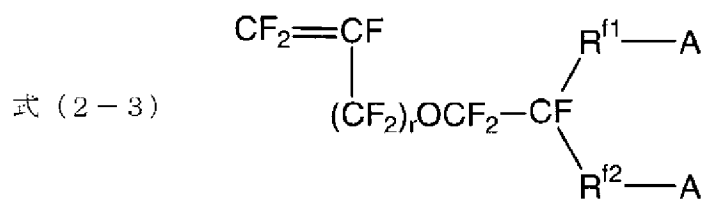
式（2）中のLおよびnの定義は、上述した通りである。

Aは、スルホン酸型官能基に変換できる基である。スルホン酸型官能基に変換できる基は、加水分解によってスルホン酸型官能基に変換し得る官能基が好ましい。スルホン酸型官能基に変換できる基の具体例としては、 $-\text{SO}_2\text{F}$ 、 $-\text{SO}_2\text{Cl}$ 、 $-\text{SO}_2\text{Br}$ が挙げられる。

[0066] 式（2）で表される化合物としては、式（2-1）で表される化合物、式（2-2）で表される化合物、式（2-3）で表される化合物および式（2-4）で表される化合物が好ましい。



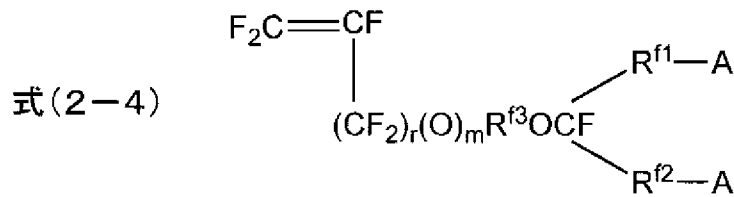
[0067] [化7]



[0068] 式中の $\text{R}^{\text{f}1}$ 、 $\text{R}^{\text{f}2}$ 、 r およびAの定義は、上述した通りである。

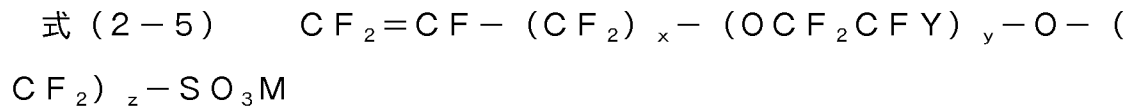
[0069]

[化8]



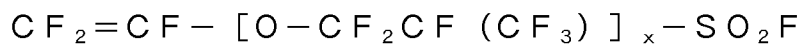
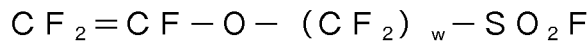
[0070] 式中の $\text{R}^{\text{f}1}$ 、 $\text{R}^{\text{f}2}$ 、 $\text{R}^{\text{f}3}$ 、 r 、 m および A の定義は、上述した通りである。

[0071] 式(2-1)で表される化合物および式(2-2)で表される化合物としては、式(2-5)で表される化合物が好ましい。

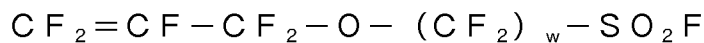
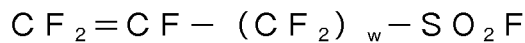


式中の M 、 x 、 y 、 z および Y の定義は、上述した通りである。

[0072] 式(2-1)で表される化合物の具体例としては、以下の化合物が挙げられる。式中の w は1~8の整数であり、 x は1~5の整数である。

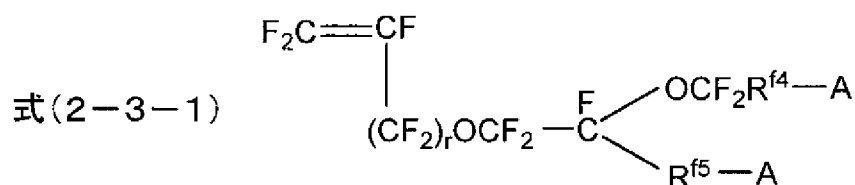


[0073] 式(2-2)で表される化合物の具体例としては、以下の化合物が挙げられる。式中の w は、1~8の整数である。



[0074] 式(2-3)で表される化合物としては、式(2-3-1)で表される化合物が好ましい。

[0075] [化9]

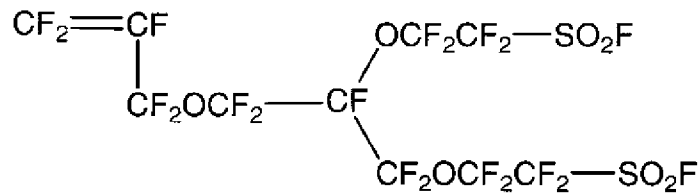
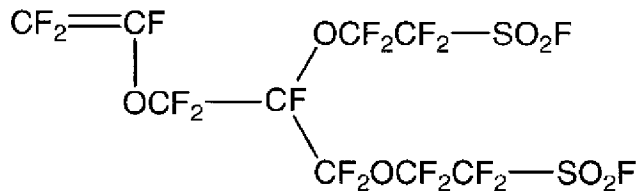
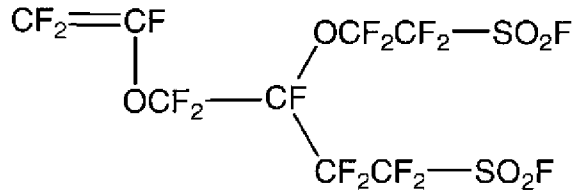


[0076] 式中の R^{f4} 、 R^{f5} 、 r および A の定義は、上述した通りである。

[0077] 式(2-3-1)で表される化合物の具体例としては、以下が挙げられる

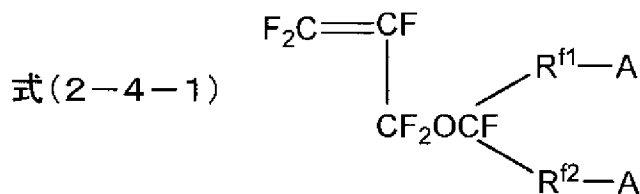
。

[0078] [化10]



[0079] 式(2-4)で表される化合物としては、式(2-4-1)で表される化合物が好ましい。

[0080] [化11]

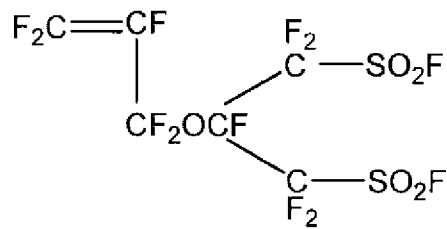


[0081] 式中の R^{f1} 、 R^{f2} および A の定義は、上述した通りである。

[0082] 式(2-4-1)で表される化合物の具体例としては、以下が挙げられる

。

[0083] [化12]



[0084] 含フッ素モノマー（S'）は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

含フッ素ポリマー（S'）の製造には、含フッ素オレフィンおよび含フッ素モノマー（S'）に加えて、さらに他のモノマーを用いてもよい。他のモノマーとしては、先に例示したものが挙げられる。

[0085] 含フッ素ポリマー（1'）のイオン交換容量は、含フッ素ポリマー（1'）中のイオン交換基に変換できる基の含有量を変化させて、調整できる。

[0086] 前駆体膜の製造方法の具体例としては、押し出し法が挙げられる。より具体的には、含フッ素ポリマー（1'）からなる膜（1'）を形成し、その後、膜（1'）、織布、膜（1'）の順に配置して、積層ロールまたは真空積層装置を用いてこれらを積層する方法が挙げられる。

[0087] 前駆体膜中のイオン交換基に変換できる基をイオン交換基に変換する方法の具体例としては、前駆体膜に加水分解処理または酸型化処理等の処理を施す方法が挙げられる。

なかでも、前駆体膜とアルカリ性水溶液とを接触させる方法が好ましい。

[0088] 前駆体膜とアルカリ性水溶液とを接触させる方法の具体例としては、前駆体膜をアルカリ性水溶液中に浸漬する方法、前駆体膜の表面にアルカリ性水溶液をスプレー塗布する方法が挙げられる。

アルカリ性水溶液の温度は、30～100℃が好ましく、40～100℃が特に好ましい。前駆体膜とアルカリ性水溶液との接触時間は、3～150分が好ましく、5～50分が特に好ましい。

[0089] アルカリ性水溶液は、アルカリ金属水酸化物、水溶性有機溶剤および水を

含むのが好ましい。

アルカリ金属水酸化物としては、水酸化ナトリウムおよび水酸化カリウムが挙げられる。

本明細書において、水溶性有機溶剤とは、水に容易に溶解する有機溶剤であり、具体的には、水1000ml（20℃）に対する溶解性が、0.1g以上の有機溶剤が好ましく、0.5g以上の有機溶剤が特に好ましい。水溶性有機溶剤は、非プロトン性有機溶剤、アルコール類およびアミノアルコール類からなる群より選ばれる少なくとも1種を含むのが好ましく、非プロトン性有機溶剤を含むのが特に好ましい。

水溶性有機溶剤は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0090] 非プロトン性有機溶剤の具体例としては、ジメチルスルホキシド、N，N-ジメチルホルムアミド、N，N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、N-エチル-2-ピロリドンが挙げられ、ジメチルスルホキシドが好ましい。

アルコール類の具体例としては、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、メトキシエトキシエタノール、ブトキシエタノール、ブチルカルビトール、ヘキシルオキシエタノール、オクタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、エチレングリコールが挙げられる。

アミノアルコール類の具体例としては、エタノールアミン、N-メチルエタノールアミン、N-エチルエタノールアミン、1-アミノ-2-プロパノール、1-アミノ-3-プロパノール、2-アミノエトキシエタノール、2-アミノチオエトキシエタノール、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノールが挙げられる。

[0091] アルカリ金属水酸化物の濃度は、アルカリ性水溶液中、1～60質量%が好ましく、3～55質量%が特に好ましい。

水溶性有機溶剤の含有量は、アルカリ性水溶液中、1～60質量%が好ましく、3～55質量%が特に好ましい。

水の濃度は、アルカリ性水溶液中、39～80質量%が好ましい。

[0092] 前駆体膜とアルカリ性水溶液との接触後に、アルカリ性水溶液を除去する処理を行ってもよい。アルカリ性水溶液を除去する方法としては、例えば、アルカリ性水溶液で接触させた前駆体膜を水洗する方法が挙げられる。

[0093] 前駆体膜とアルカリ性水溶液との接触後に、得られた膜を酸性水溶液と接触させて、イオン交換基を酸型に変換してもよい。

前駆体膜と酸性水溶液とを接触させる方法の具体例としては、前駆体膜を酸性水溶液中に浸漬する方法、前駆体膜の表面に酸性水溶液をスプレー塗布する方法が挙げられる。

酸性水溶液は、酸成分および水を含むのが好ましい。

酸成分の具体例としては、塩酸、硫酸が挙げられる。

[0094] <アノードおよびカソード>

アノードおよびカソードはそれぞれ、触媒層を有する。図1の例では、アノード22およびカソード24はそれぞれ、触媒層26およびガス拡散層28を有する。

[0095] 触媒層の具体例としては、触媒と、イオン交換基を有するポリマーとを含む層が挙げられる。

触媒の具体例としては、カーボン担体に、白金、白金合金またはコアシェル構造を有する白金を含む触媒を担持した担持触媒、酸化イリジウム触媒、酸化イリジウムを含有する合金、コアシェル構造を有する酸化イリジウムを含有する触媒が挙げられる。カーボン担体としては、カーボンブラック粉末が挙げられる。

イオン交換基を有するポリマーとしては、イオン交換基を有する含フッ素ポリマーが挙げられる。

[0096] ガス拡散層は、触媒層に均一にガスを拡散させる機能および集電体としての機能を有する。ガス拡散層の具体例としては、カーボンペーパー、カーボンクロス、カーボンフェルトが挙げられる。

ガス拡散層は、PTFE等によって撥水化処理されているのが好ましい。

図1の膜電極接合体においてはガス拡散層28が含まれるが、ガス拡散層は任意の部材であり、膜電極接合体に含まれていなくてもよい。

[0097] アノードおよびカソードの膜厚はそれぞれ独立に、本発明の効果がより優れる点から、5～100 μm が好ましく、5～50 μm がより好ましく、5～30 μm がさらに好ましく、5～15 μm が特に好ましい。

アノードおよびカソードの膜厚は、膜電極接合体の膜厚方向に向かって切断した断面を光学顕微鏡で測定して得られた画像を用いて測定され、任意の20箇所における算術平均値である。

[0098] <膜電極接合体の製造方法>

膜電極接合体の製造方法としては、例えば、固体高分子電解質膜上に触媒層を形成して、得られた接合体をさらにガス拡散層で挟み込む方法、および、ガス拡散層上に触媒層を形成して電極（アノード、カソード）とし、固体高分子電解質膜をこの電極で挟み込む方法が挙げられる。

なお、触媒層の製造方法は、触媒層形成用塗工液を所定の位置に塗布して、必要に応じて乾燥させる方法が挙げられる。触媒層形成用塗工液は、イオン交換基を有するポリマーおよび触媒を分散媒に分散させた液である。

[0099] <用途>

本発明の膜電極接合体は、水電解装置（具体的には、固体高分子型水電解装置）に用いることができる。また、本発明の膜電極接合体は、芳香族化合物（例えば、トルエン）の電解水素化装置の隔膜として用いることができる。

[0100] [水電解装置]

本発明の水電解装置は、上述の膜電極接合体を含む。本発明の水電解装置は、上述の膜電極接合体を含むため、電流密度が上昇した場合であっても電解電圧の上昇幅が小さい。

本発明の水電解装置は、上述の膜電極接合体を含む以外は、公知の水電解装置と同様の構成を有することができる。

[0101] [電解水素化装置]

本発明の電解水素化装置は、上記膜電極接合体を含む。本発明の電解水素化装置は、上述の膜電極接合体を含む以外は、公知の電解水素化装置と同様の構成を有することができる。

[0102] [固体高分子電解質膜]

本発明の固体高分子電解質膜は、イオン交換基を有する含フッ素ポリマー、および、織布を含む固体高分子電解質膜である。

上記織布は、一方の方向に延びる糸Aと、糸Aに略直交する方向に延びる糸Bと、から構成され、上記織布の開口率が50%以上である。また、上記固体高分子電解質膜の平均最大膜厚 $T_{A_{AVE}}$ および平均最小膜厚 $T_{B_{AVE}}$ から算出される割合 $T_{A_{AVE}}/T_{B_{AVE}}$ が1.20以上である。

本発明の固体高分子電解質膜は、上述した膜電極接合体に含まれる固体高分子電解質膜に好適に用いられ、水電解装置または電解水素化装置に適用した際に、電流密度が上昇した場合であっても電解電圧の上昇幅を小さくできる。

本発明の固体高分子電解質膜の好適態様は、上述の本発明の膜電極接合体に含まれる固体高分子電解質膜と同様であるので、その説明を省略する。

実施例

[0103] 以下、例を挙げて本発明を詳細に説明する。例1～例4は実施例であり、例5～例7は比較例である。ただし本発明はこれらの例に限定されない。

[膜厚]

固体高分子電解質膜の平均最大膜厚 $T_{A_{AVE}}$ 、平均最小膜厚 $T_{B_{AVE}}$ 、および、割合 $T_{A_{AVE}}/T_{B_{AVE}}$ は、上述の固体高分子電解質膜の説明の欄に記載された方法にしたがって算出した。

[0104] [含フッ素ポリマーのイオン交換容量]

乾燥窒素を流したグローブボックス中に含フッ素ポリマーを24時間おき、含フッ素ポリマーの乾燥質量を測定した。その後、含フッ素ポリマーを2モル/Lの塩化ナトリウム水溶液に60℃で1時間浸漬した。含フッ素ポリマーを超純水で洗浄した後、取り出し、含フッ素ポリマーを浸漬していた液

を0.1モル/Lの水酸化ナトリウム水溶液で滴定することによって、含フッ素ポリマーのイオン交換容量（ミリ当量/グラム乾燥樹脂）を求めた。

[0105] [織布の目付量]

用いた織布原反を20×20cmサイズに裁断し、質量を測定した。上記測定を5回実施して、その平均値を基に、織布の目付量（g/m²）を求めた。

[織布を構成する経糸および緯糸の密度]

織布を構成する経糸および緯糸の密度は、以下の方法にしたがって算出した。経糸、緯糸それぞれについて、光学顕微鏡の観察像から、糸10本が構成される長さを5回測定した平均値を密度（本/インチ）に換算して算出した。

[0106] [織布の開口率]

用いた織布原反を20×20cmサイズに裁断したサンプルを用いて、上述の織布の説明の欄に記載された方法にしたがって算出した。

[織布を構成する経糸のデニール数および緯糸のデニール数]

織布を構成する経糸のデニール数および緯糸のデニール数は、以下の方法にしたがって算出した。ランダムに開口領域5か所を選択し、光学顕微鏡の観察像から開口割合を算出し、その平均値を開口率とした。

[0107] [電解電圧評価試験]

T F Eと後述するモノマー（X）とを共重合し、加水分解および酸処理を経て酸型としたポリマー（イオン交換容量：1.10ミリ当量/グラム乾燥樹脂）を水/エタノール=40/60（質量%）の溶媒に固形分濃度25.8%で分散させた分散液（以下、「分散液X」ともいう。）を得た。得られた分散液X（19.0g）に、エタノール（0.52g）、水（3.34g）を加え、さらに分散液中にイリジウムを76質量%含む酸化イリジウム触媒（田中貴金属社製）（13.0g）を加えた。得られた混合物を遊星ビーズミル（回転数300rpm）で30分間処理した後、水（4.49g）、エタノール（4.53g）を加え、さらに遊星ビーズミル（回転数200r

p m) で60分間処理して固形分濃度を40質量%としたアノード触媒インクを得た。

後述する手順で得られた固体高分子電解質膜の一方の表面上に、アノード触媒インクをイリジウムが 2.0 mg/cm^2 となるようバーコーターで塗工し、 80°C で10分間乾燥させ、さらに 150°C で15分間熱処理を施して、アノード触媒層付き電解質膜を得た。

[0108] カーボン粉末に白金を46質量%担持した担持触媒（田中貴金属工業社製“TEC10E50E”）（11g）に水（59.4g）、エタノール（39.6g）を加え、超音波ホモジナイザーを用いて混合粉碎し、触媒の分散液を得た。

触媒の分散液に、分散液X（20.1g）とエタノール（11g）とゼオローラーH（日本ゼオン製）（6.3g）とをあらかじめ混合・混練した混合液（29.2g）とを加えた。さらに、得られた分散液に、水（3.66g）、エタノール（7.63g）を加えてペイントコンディショナーを用いて60分間混合し、固形分濃度を10.0質量%とし、カソード触媒インクを得た。

ETFEシート上にカソード触媒インクをダイコーターで塗布し、 80°C で乾燥させ、さらに 150°C で15分間熱処理を施し、白金量が 0.4 mg/cm^2 のカソード触媒層デカールを得た。

[0109] アノード触媒層付き電解質膜のアノード触媒層が形成されていない面とカソード触媒層デカールの触媒層が存在する面とを対向させ、プレス温度 150°C でプレス時間2分間、圧力3MPaの条件で加熱プレスして、アノード触媒層付き電解質膜とカソード触媒層とを接合し、温度を 70°C まで下げたのち圧力を解放して取り出し、カソード触媒層デカールのETFEシートを剥離して、電極面積 25 cm^2 の膜電極接合体を得た。

[0110] 上記手順で得られた膜電極接合体を 150°C で15分間熱処理した後、水電解評価治具EH50-25（Greenlight innovation社製）にセットした。

次に、まず、固体高分子電解質膜および両電極アイオノマーを十分含水さ

せるため、アノード側とカソード側とに、伝導度 $1.0 \mu\text{S}/\text{cm}$ 以下、温度 80°C 、常圧の純水を $50 \text{ mL}/\text{min}$ の流量で 12 時間供給した。その後、カソード側は窒素パージした。

窒素パージ後、アノード側には伝導度 $1.0 \mu\text{S}/\text{cm}$ 以下、温度 80°C 、常圧の純水を $50 \text{ mL}/\text{min}$ の流量で供給し、カソード側での発生ガス圧は大気圧としながら、菊水電子工業製直流電源 PWR 1600L により $0 \sim 50 \text{ A}$ （電流密度 $0 \sim 2 \text{ A}/\text{cm}^2$ ）の範囲で電流を 2.5 A ずつ段階的に上昇させた。各段階では 10 分間電流を保持し、電流密度 $2 \text{ A}/\text{cm}^2$ のときの電解電圧 V_x （単位 V ）と、電流密度 $4 \text{ A}/\text{cm}^2$ のときの電解電圧 V_y （単位 V ）と、を測定して、下記基準にて評価した。

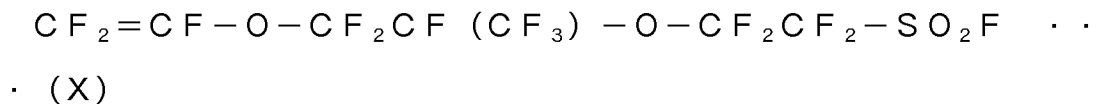
◎: $V_y - V_x \leq 30$

○: $30 < V_y - V_x \leq 50$

×: $50 < V_y - V_x$

[0111] [含フッ素ポリマー (S' - 1) の製造]

$\text{CF}_2 = \text{CF}_2$ と下記式 (X) で表されるモノマー (X) とを共重合して、含フッ素ポリマー (S' - 1)（イオン交換容量：1.25 ミリ当量/グラム乾燥樹脂）を得た。



[0112] なお、上記 [含フッ素ポリマー (S' - 1) の製造] 中に記載のイオン交換容量は、含フッ素ポリマー (S' - 1) を後述する手順で加水分解した際に得られる含フッ素ポリマーのイオン交換容量を表す。

[0113] [フィルム付き基材 Y1 の製造]

直鎖状低密度ポリエチレン (LLDPE) フィルム（融点： $110 \sim 120^\circ\text{C}$ ）からなる基材上に、溶融押し出し法によって含フッ素ポリマー (S' - 1) を付着させて、含フッ素ポリマー (S' - 1) からなるフィルム $\alpha 1$ （膜厚： $45 \mu\text{m}$ ）が基材上に形成されたフィルム付き基材 Y1 を得た。

[0114] [フィルム付き基材 Y2 の製造]

直鎖状低密度ポリエチレン（LLDPE）フィルム（融点：110～120℃）からなる基材上に、溶融押し出し法によって含フッ素ポリマー（S' - 1）を付着させて、含フッ素ポリマー（S' - 1）からなるフィルム α 2（膜厚：30 μ m）が基材上に形成されたフィルム付き基材Y2を得た。

[0115] [フィルム付き基材Y3の製造]

直鎖状低密度ポリエチレン（LLDPE）フィルム（融点：110～120℃）からなる基材上に、溶融押し出し法によって含フッ素ポリマー（S' - 1）を付着させて、含フッ素ポリマー（S' - 1）からなるフィルム α 3（膜厚：15 μ m）が基材上に形成されたフィルム付き基材Y3を得た。

[0116] [フィルム付き基材Y4の製造]

ポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム（融点：250～260℃）からなる基材上に、溶融押し出し法によって含フッ素ポリマー（S' - 1）を付着させて、含フッ素ポリマー（S' - 1）からなるフィルム α 1（膜厚：45 μ m）が基材上に形成されたフィルム付き基材Y4を得た。

[0117] [フィルム付き基材Y5の製造]

ポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム（融点：250～260℃）からなる基材上に、溶融押し出し法によって含フッ素ポリマー（S' - 1）を付着させて、含フッ素ポリマー（S' - 1）からなるフィルム α 2（膜厚：30 μ m）が基材上に形成されたフィルム付き基材Y5を得た。

[0118] [織布の製造]

PTFEからなる49.8デニールの糸を経糸および緯糸に用い、PTFE糸の密度が90本/インチとなるように平織して織布A1を得た。織布A1の目付量は、39.2 g/m²であった。なお、経糸および緯糸は、スリットヤーンで構成されていた。

また、経糸および緯糸を構成する材質の種類およびデニール、ならびに、織布の密度および目付量が表1の記載の値になるように変更した以外は、織布A1の製造と同様にして、織布A2～A3を製造した。

[0119] [例1]

フィルム付き基材 Y 1 / 織布 A 1 / フィルム付き基材 Y 1 をこの順で重ね合わせた。なお、フィルム付き基材 Y 1 におけるフィルム α 1 が織布 A 1 と接触するようにフィルム付き基材 Y 1 を配置した。

重ね合わせた各部材を温度：160℃、面圧：30MPa/m²の平板プレス機にて10分間加熱圧着した後、両面の基材を温度50℃で剥離して、前駆体膜を得た。

[0120] ジメチルスルホキシド/水酸化カリウム/水=30/5.5/64.5 (質量比)の溶液に、前駆体膜を95℃で30分間浸漬し、前駆体膜中のスルホン酸型官能基に変換できる基を加水分解して、K型のスルホン酸型官能基に変換した後、水洗した。その後、得られた膜を1M硫酸に浸漬し、末端基をK型からH型に変換した後、乾燥させ、固体高分子電解質膜を得た。

得られた固体高分子電解質膜を用いて、固体高分子電解質膜の膜厚の測定、および、電解電圧評価試験を実施した。結果を表1に示す。

[0121] [例2～4]

フィルム付き基材および織布の種類を表1に記載の通りに変更した以外は、例1と同じ方法で固体高分子電解質膜を作製し、固体高分子電解質膜の膜厚の測定、および、電解電圧評価試験を実施した。

[0122] [例5]

フィルム付き基材 Y 4 / 織布 A 1 / フィルム付き基材 Y 4 をこの順で重ね合わせた。なお、フィルム付き基材 Y 4 におけるフィルム α 1 が織布 A 1 と接触するようにフィルム付き基材 Y 4 を配置した。

重ね合わせた各部材を温度：200℃、面圧：30MPa/m²の平板プレス機にて10分間加熱圧着した後、両面の基材を温度50℃で剥離して、前駆体膜を得た。

このようにして得られた前駆体膜を用いた以外は、例1と同じ方法で固体高分子電解質膜を作製し、固体高分子電解質膜の膜厚の測定、および、電解電圧評価試験を実施した。

[0123] [例6～7]

フィルム付き基材および織布の種類を表 1 に記載の通りに変更した以外は、例 5 と同じ方法で固体高分子電解質膜を作製し、固体高分子電解質膜の膜厚の測定、および、電解電圧評価試験を実施した。

[0124] 表 1 中の「デニール数 (g / 9000 m)」は、織布を構成する経糸および緯糸のデニール数を表す。なお、例 1 ~ 7 のいずれにおいても、織布を構成する経糸および緯糸のデニール数は同一であった。

[0125]

[表1]

	フィルム		基材	フィルム付き基材		含フッ素ポリマー の イオン交換容量 (ミリ当量/グラム乾燥樹脂)	織布						凹凸形状			電解電圧 評価試験
	種類	モノマー種		種類	種類		種類	種類	目付量 (g/m ²)	デニール数 (g/9000m)	密度 (本/インチ)	材質	開口率 (%)	T _A AVE	T _B AVE	
例1	α1	TFE/モノマー(X)	LLDPE	Y1	90	1.25	A1	39.2	49.8	90	PTFE	63.7	148	90	1.64	○
例2	α1	TFE/モノマー(X)	LLDPE	Y1	90	1.25	A2	16.3	18.6	100	PFA	74.3	125	90	1.38	○
例3	α2	TFE/モノマー(X)	LLDPE	Y2	60	1.25	A1	39.2	49.8	90	PTFE	63.7	118	60	1.97	◎
例4	α3	TFE/モノマー(X)	LLDPE	Y3	30	1.25	A2	16.3	18.6	100	PFA	74.3	65	30	2.15	◎
例5	α1	TFE/モノマー(X)	PET	Y4	90	1.25	A1	39.2	49.8	90	PTFE	63.7	103	90	1.14	×
例6	α2	TFE/モノマー(X)	PET	Y5	60	1.25	A3	24.4	18.6	150	PFA	62.9	65	60	1.08	×
例7	α1	TFE/モノマー(X)	PET	Y4	90	1.25	A2	16.3	18.6	100	PFA	74.3	110	110	1.00	×

[0126] 表 1 に示すように、固体高分子電解質膜を含む膜電極接合体において、固体高分子電解質膜が開口率 50%以上の織布を含み、固体高分子電解質膜の割合 $T A_{AVE} / T B_{AVE}$ が 1.20 以上であれば、電流密度が上昇した場合であっても電解電圧の上昇幅を小さくできることが確認できた（例 1～4）。

符号の説明

- [0127] 10 固体高分子電解質膜
12 電解質
14 織布
14 a, 14 b, 14 c 糸 A
14 A, 14 B, 14 C 糸 B
20 膜電極接合体
22 アノード
24 カソード
26 触媒層
28 ガス拡散層
TA 最大膜厚
TB 最小膜厚
C1, C2 位置

[0128] なお、2020年09月04日に出願された日本特許出願2020-148732号の明細書、特許請求の範囲、図面および要約書の全内容をここに引用し、本発明の明細書の開示として、取り入れるものである。

請求の範囲

- [請求項1] 触媒層を有するアノードと、触媒層を有するカソードと、前記アノードと前記カソードとの間に配置された固体高分子電質膜と、を含む、膜電極接合体であって、
- 前記固体高分子電解質膜が、イオン交換基を有する含フッ素ポリマー、および、織布を含み、
- 前記織布が、一方の方向に延びる糸Aと、糸Aに略直交する方向に延びる糸Bと、から構成され、
- 前記織布の開口率が50%以上であり、
- 前記固体高分子電解質膜中の前記糸Aが延びる方向に平行な方向であって、かつ、前記糸A同士の間地点で、前記固体高分子電解質膜を切断した際の異なる10箇所の断面のそれぞれについて、前記固体高分子電解質膜の最大膜厚 T_A と最小膜厚 T_B とを測定し、
- さらに、前記固体高分子電解質膜中の前記糸Bが延びる方向に平行な方向であって、かつ、前記糸B同士の間地点で、前記固体高分子電解質膜を切断した際の異なる10箇所の断面のそれぞれについて、前記固体高分子電解質膜の最大膜厚 T_A と最小膜厚 T_B とを測定し、
- 得られた20個の T_B を算術平均した平均最小膜厚 $T_{B_{AVE}}$ に対する、得られた20個の T_A を算術平均した平均最大膜厚 $T_{A_{AVE}}$ の割合 $T_{A_{AVE}}/T_{B_{AVE}}$ が、1.20以上である、膜電極接合体。
- [請求項2] 前記含フッ素ポリマーのイオン交換容量が0.90~2.00ミリ当量/グラム乾燥樹脂である、請求項1に記載の膜電極接合体。
- [請求項3] 前記糸Aのデニール数および前記糸Bのデニール数がそれぞれ独立に、15~50である、請求項1または2に記載の膜電極接合体。
- [請求項4] 前記割合 $T_{A_{AVE}}/T_{B_{AVE}}$ が1.95以上である、請求項1~3のいずれか1項に記載の膜電極接合体。
- [請求項5] 前記糸Aおよび前記糸Bがそれぞれ独立に、ポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエー

テル共重合体、ポリエーテルエーテルケトン、および、ポリフェニレンサルファイドからなる群から選択される少なくとも1種の材料から構成される、請求項1～4のいずれか1項に記載の膜電極接合体。

[請求項6] 前記糸Aおよび前記糸Bの密度がそれぞれ独立に、70～150本／インチである、請求項1～5のいずれか1項に記載の膜電極接合体。

[請求項7] 前記イオン交換基が、スルホン酸型官能基である、請求項1～6のいずれか1項に記載の膜電極接合体

[請求項8] 前記含フッ素ポリマーが、含フッ素オレフィンに基づく単位と、スルホン酸型官能基およびフッ素原子を有する単位とを含む、請求項1～7のいずれか1項に記載の膜電極接合体。

[請求項9] 前記含フッ素オレフィンが、分子中に1個以上のフッ素原子を有する炭素数が2～3のフルオロオレフィンである、請求項8に記載の膜電極接合体。

[請求項10] 前記スルホン酸型官能基およびフッ素原子を有する単位が、下記式(1)で表される単位である、請求項8または9に記載の膜電極接合体。



(式中、Lはエーテル性酸素原子を含んでいてもよいn+1価のペルフルオロ炭化水素基であり、Mは水素原子、アルカリ金属または第4級アンモニウムカチオンであり、nは1または2である。nが2の場合、複数のMは同一であっても異なっても良い。)

[請求項11] 請求項1～10のいずれか1項に記載の膜電極接合体を含む、水電解装置。

[請求項12] 請求項1～10のいずれか1項に記載の膜電極接合体を含む、電解水素化装置。

[請求項13] イオン交換基を有する含フッ素ポリマー、および、織布を含む固体高分子電解質膜であって、

前記織布が、一方の方向に延びる糸Aと、糸Aに略直交する方向に延びる糸Bと、から構成され、

前記織布の開口率が50%以上であり、

前記固体高分子電解質膜中の前記糸Aが延びる方向に平行な方向であって、かつ、前記糸A同士の間地点で、前記固体高分子電解質膜を切断した際の異なる10箇所の断面のそれぞれについて、前記固体高分子電解質膜の最大膜厚 T_A と最小膜厚 T_B とを測定し、

さらに、前記固体高分子電解質膜中の前記糸Bが延びる方向に平行な方向であって、かつ、前記糸B同士の間地点で、前記固体高分子電解質膜を切断した際の異なる10箇所の断面のそれぞれについて、前記固体高分子電解質膜の最大膜厚 T_A と最小膜厚 T_B とを測定し、

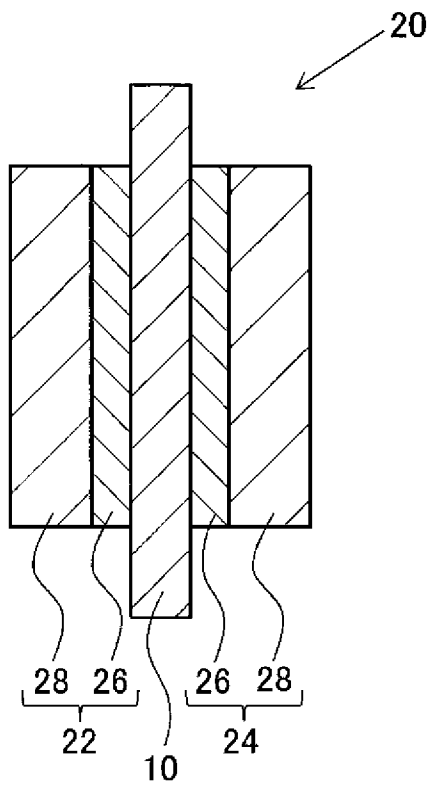
得られた20個の T_B を算術平均した平均最小膜厚 $T_{B_{AVE}}$ に対する、得られた20個の T_A を算術平均した平均最大膜厚 $T_{A_{AVE}}$ の割合 $T_{A_{AVE}}/T_{B_{AVE}}$ が、1.20以上である、固体高分子電解質膜。

[請求項14] 前記含フッ素ポリマーのイオン交換容量が0.90~2.00ミリ当量/グラム乾燥樹脂である、請求項13に記載の固体高分子電解質膜。

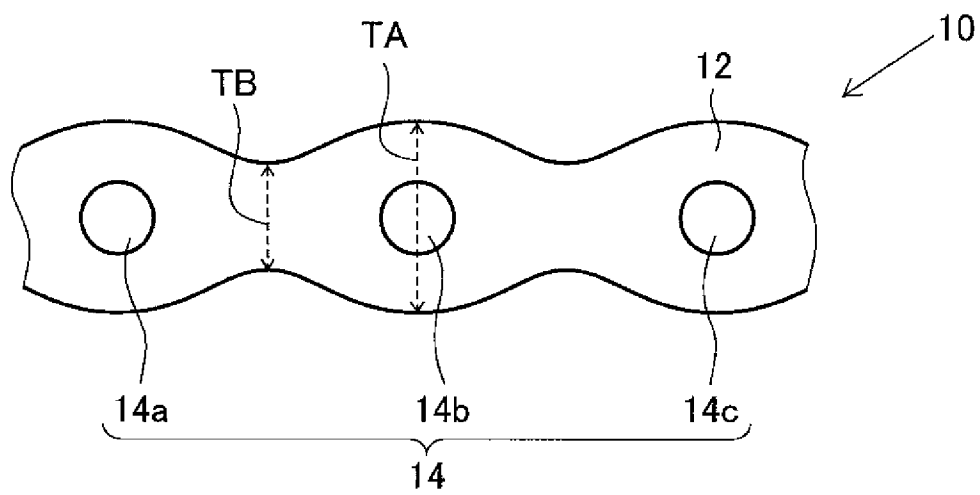
[請求項15] 前記割合 $T_{A_{AVE}}/T_{B_{AVE}}$ が1.95以上である、請求項13または14に記載の固体高分子電解質膜。

[請求項16] 膜電極接合体に用いる、請求項13~15のいずれか1項に記載の固体高分子電解質膜。

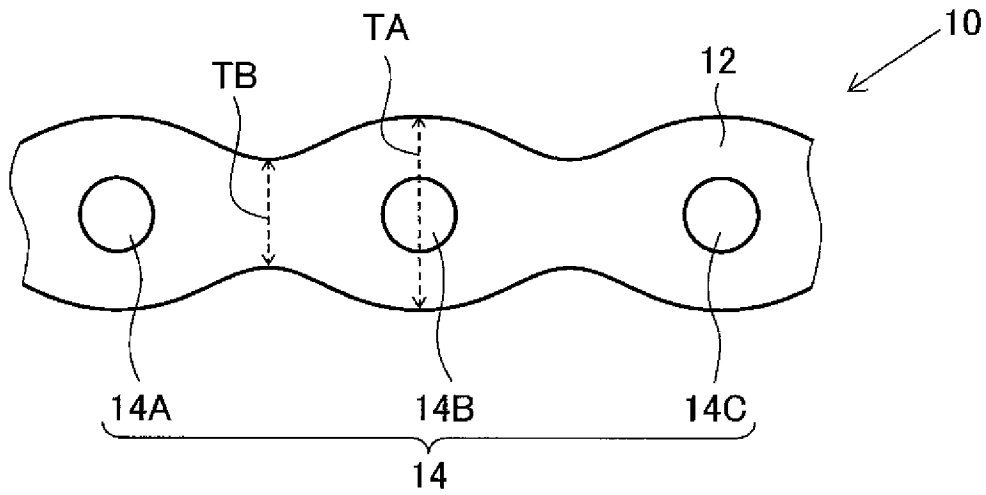
[図1]



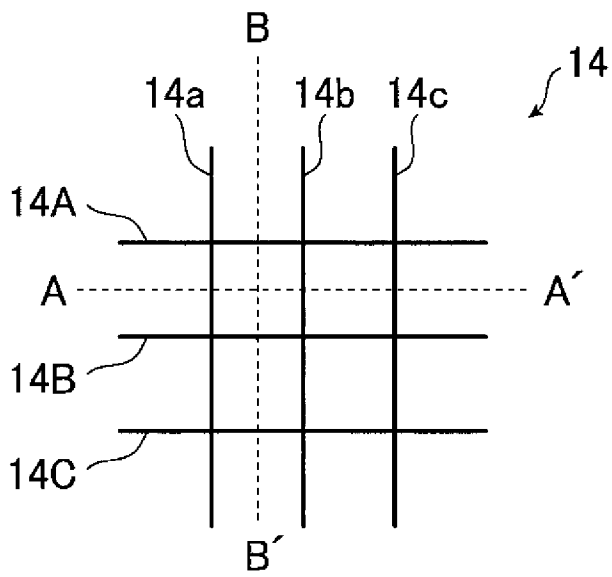
[図2]



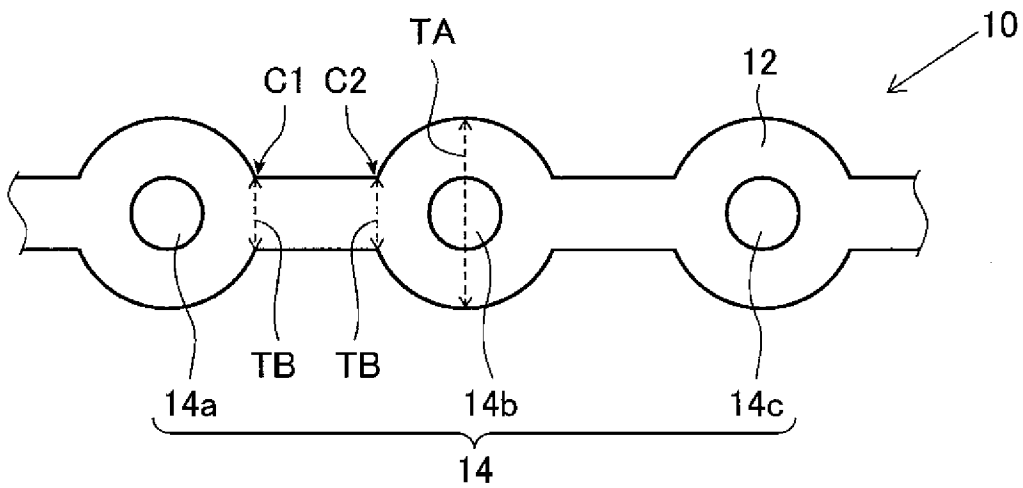
[図3]



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/032352

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>C25B 9/23</i> (2021.01)i; <i>C25B 13/02</i> (2006.01)i; <i>C25B 13/04</i> (2021.01)i; <i>C25B 13/08</i> (2006.01)i FI: C25B9/23; C25B13/02 301; C25B13/04 301; C25B13/08 302		
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) C25B1/00-15/08		
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 1971-2021 Registered utility model specifications of Japan 1996-2021 Published registered utility model applications of Japan 1994-2021		
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	WO 2018/139028 A1 (ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA) 02 August 2018 (2018-08-02) paragraphs [0002]-[0003], [0013]-[0017], [0020]-[0027], [0053]-[0054], [0059], [0085], [0088], fig. 4-8	1-11, 13-16
Y		12
Y	JP 2016-065286 A (NAT UNIV YOKOHAMA) 28 April 2016 (2016-04-28) paragraph [0021]	12
A	JP 4-308096 A (ASAHI GLASS CO LTD) 30 October 1992 (1992-10-30)	1-16
A	JP 2013-163859 A (ASAHI KASEI CHEMICALS CORP) 22 August 2013 (2013-08-22)	1-16
A	JP 2018-513912 A (CALERA CORPORATION) 31 May 2018 (2018-05-31)	1-16
A	WO 2020/162511 A1 (AGC INC) 13 August 2020 (2020-08-13)	1-16
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 04 November 2021		Date of mailing of the international search report 16 November 2021
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
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2021/032352

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2018/139028	A1	02 August 2018	US 2019/0100845 A1 paragraphs [0002]-[0003], [0061]-[0077], [0096]-[0112], [0145]-[0153], [0187]-[0189], fig. 4-8	
				EP 3575443 A1	
				CA 3018495 A	
				KR 10-2018-0118713 A	
				CN 109790636 A	
				TW 201827129 A	
				RU 2723552 C	
JP	2016-065286	A	28 April 2016	US 2017/0292198 A1 paragraph [0040]	
				WO 2016/047629 A1	
				EP 3199665 A	
				CA 2962180 A	
				CN 106715759 A	
				KR 10-2017-0063694 A	
JP	4-308096	A	30 October 1992	US 5264100 A	
				EP 507235 A2	
				DE 69220528 C	
				CN 1065496 A	
				CA 2063353 A1	
JP	2013-163859	A	22 August 2013	CN 103243345 A	
JP	2018-513912	A	31 May 2018	US 2016/0273116 A1	
				WO 2016/149365 A1	
				EP 3271501 A1	
				CN 107532314 A	
				BR 112017019072 A	
WO	2020/162511	A1	13 August 2020	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C25B 9/23(2021.01)i; C25B 13/02(2006.01)i; C25B 13/04(2021.01)i; C25B 13/08(2006.01)i FI: C25B9/23; C25B13/02 301; C25B13/04 301; C25B13/08 302		
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）） C25B1/00-15/08 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 1971-2021年 日本国実用新案登録公報 1996-2021年 日本国登録実用新案公報 1994-2021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	WO 2018/139028 A1 (旭化成株式会社) 02.08.2018 (2018-08-02) 段落0002-0003, 0013-0017, 0020-0027, 0053-0054, 0059, 0085, 0088, 図4-8	1-11, 13-16
Y		12
Y	JP 2016-065286 A (国立大学法人横浜国立大学) 28.04.2016 (2016-04-28) 段落0021	12
A	JP 4-308096 A (旭硝子株式会社) 30.10.1992 (1992-10-30)	1-16
A	JP 2013-163859 A (旭化成ケミカルズ株式会社) 22.08.2013 (2013-08-22)	1-16
A	JP 2018-513912 A (カレラ コーポレーション) 31.05.2018 (2018-05-31)	1-16
A	WO 2020/162511 A1 (AGC株式会社) 13.08.2020 (2020-08-13)	1-16
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> 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 04.11.2021	国際調査報告の発送日 16.11.2021	
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） 坂口 岳志 4E 1965 電話番号 03-3581-1101 内線 3425	

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/JP2021/032352

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO 2018/139028 A1	02.08.2018	US 2019/0100845 A1 段落0002-0003, 0061-0077, 0096-0112, 0145-0153, 0187- 0189, 図4-8 EP 3575443 A1 CA 3018495 A KR 10-2018-0118713 A CN 109790636 A TW 201827129 A RU 2723552 C	
JP 2016-065286 A	28.04.2016	US 2017/0292198 A1 段落0040 WO 2016/047629 A1 EP 3199665 A CA 2962180 A CN 106715759 A KR 10-2017-0063694 A	
JP 4-308096 A	30.10.1992	US 5264100 A EP 507235 A2 DE 69220528 C CN 1065496 A CA 2063353 A1	
JP 2013-163859 A	22.08.2013	CN 103243345 A	
JP 2018-513912 A	31.05.2018	US 2016/0273116 A1 WO 2016/149365 A1 EP 3271501 A1 CN 107532314 A BR 112017019072 A	
WO 2020/162511 A1	13.08.2020	(ファミリーなし)	