(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1月4日(04.01.2024)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2024/004856 A1

(51) 国際特許分類:
C25B 13/08 (2006.01) *H01M 8/10* (2016.01)
C25B 1/04 (2021.01) *H01M 8/1053* (2016.01)
C25B 9/00 (2021.01) *H01M 8/1067* (2016.01)
C25B 9/23 (2021.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2023/023320

(22) 国際出願日： 2023年6月23日(23.06.2023)

(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 2022-102459 2022年6月27日(27.06.2022) JP

(71) 出願人: 東レ株式会社 (**TORAY INDUSTRIES, INC.**) [JP/JP]; 〒1038666 東京都中央区日本橋室町２丁目１番１号 Tokyo (JP).

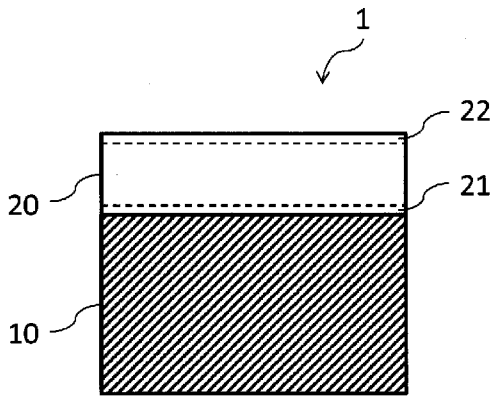
(72) 発明者: 伊神 孝哉 (**IKAMI Takaya**); 〒5208558 滋賀県大津市園山１丁目１番１号 東レ株式会社 滋賀事業場内 Shiga (JP). 南林 健太 (**MINAMIBAYASHI Kenta**); 〒5208558 滋賀県大津市園山１丁目１番１号 東レ株式会社 滋賀事業場内 Shiga (JP). 國田 友之 (**KUNITA Tomoyuki**); 〒5208558 滋賀県大津市園山１丁目１番１号 東レ株式会社 滋賀事業場内 Shiga (JP). 松井 一直 (**MATSUI Kazuma**); 〒5208558 滋賀県大津市園山１丁目１番１号 東レ株式会社 滋賀事業場内 Shiga (JP). 出原 大輔 (**IZUHARA Daisuke**); 〒5208558 滋賀県大津市園山１丁目１番１号 東レ株式会社 滋賀事業場内 Shiga (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,

(54) **Title:** ELECTROLYTE MEMBRANE, ELECTROLYTE MEMBRANE WITH CATALYST LAYER, TRANSFER SHEET USED FOR PRODUCING SAME, MEMBRANE-ELECTRODE ASSEMBLY, WATER ELECTROLYSIS DEVICE, AND METHOD FOR MANUFACTURING ELECTROLYTE MEMBRANE WITH CATALYST LAYER

(54) 発明の名称： 電解質膜、触媒層付電解質膜およびその作製に用いられる転写シート、膜電極接合体、水電解装置並びに触媒層付電解質膜の製造方法

【図1】



(57) **Abstract:** The main objective of the present invention is to provide an electrolyte membrane having good bondability with a catalyst layer, said electrolyte membrane comprising a polymer electrolyte-containing layer (A) and a layer (B) disposed on at least one surface of the layer (A), wherein the layer (B) has a higher porosity (X1) in an interface region thereof with the layer (A) than the porosity (X2) of the layer (B) in an interface region on the opposite side from the layer (A).

(57) 要約：電解質膜と触媒層との接合性が良好な電解質膜を提供することを目的とし、高分子電解質を含む（Ａ）層と、前記（Ａ）層の少なくとも一方の面に、（Ｂ）層と、を備える電解質膜であって、前記（Ｂ）層の前記（Ａ）層との界面領域における空隙率（Ｘ１）が、前記（Ｂ）層の前記（Ａ）層とは反対側の界面領域における空隙率（Ｘ２）よりも高い電解質膜を本旨とする。

WO 2024/004856 A1

［続葉有］

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.

(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))

明　細　書

発明の名称 ：

電解質膜、触媒層付電解質膜およびその作製に用いられる転写シート、膜電極接合体、水電解装置並びに触媒層付電解質膜の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、電解質膜、触媒層付電解質膜およびその作製に用いられる転写シート、膜電極接合体、水電解装置並びに触媒層付電解質膜の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、次世代におけるエネルギーの貯蔵・輸送手段として、水素エネルギーが注目されている。水素は、燃料電池の燃料として用いることで、熱機関を用いた発電よりも理論的に高いエネルギー効率で電力に変換可能で、かつ有害物質の排出量が比較的少ないことから、高効率なクリーンエネルギー源となり得る。

[0003] 水素製造方式の一つに水の電気分解がある。再生可能エネルギーによる余剰電力を使用して水を電気分解すれば、二酸化炭素を排出することなく電力を水素エネルギーに変換することが可能である。さらに、水素は貯蔵方式によっては、タンクローリーやタンカーで輸送でき、必要な時に必要な場所へ供給可能なため、水の電気分解は電力貯蔵のツールとして高い可能性を有している。

[0004] 水の電気分解による水素製造方式には、アルカリ水電解と固体高分子電解質膜（Ｐｏｌｙｍｅｒ　Ｅｌｅｃｔｒｏｌｙｔｅ　Ｍｅｍｂｒａｎｅ：ＰＥＭ）型水電解がある。ＰＥＭ型水電解は高電流密度での運転が可能であり、再生可能エネルギーの出力変動に柔軟に対応できるというメリットを有する。

[0005] ＰＥＭ型水電解装置は通常、膜電極接合体（Ｍｅｍｂｒａｎｅ　Ｅｌｅｃｔｒｏｄｅ　Ａｓｓｅｍｂｌｙ：ＭＥＡ）がセパレータによって挟まれたセ

ルをユニットとして構成されている。ＭＥＡは、高分子電解質膜の両面に触媒層が形成された、触媒層付電解質膜（Ｃａｔａｌｙｓｔ　Ｃｏａｔｅｄ　Ｍｅｍｂｒａｎｅ：ＣＣＭ）で構成され、触媒層の一方がアノード触媒層であり、他方がカソード触媒層である。電流を印加したＰＥＭ型水電解セルのアノード触媒層に水が供給され、電気化学反応によりプロトンが生成する。続いて、高分子電解質膜中をアノード電極層側からカソード電極層側へとプロトンが拡散し、カソード層において電気化学反応によってプロトンから水素が作り出される。

[0006] ＰＥＭ型水電解装置では、水電解運転中に、触媒層と高分子電解質膜との界面の接合性が低下することがある。

[0007] そこで、高分子電解質膜と触媒層の接合性向上のため、高分子電解質膜と触媒層との間に接着層を配置することが提案されている（例えば、特許文献１、２を参照）。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特表２００８－５１２８４４号公報

特許文献2：特開２０１１－１８７４３６号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] しかしながら、上記特許文献に示されているような従来技術では、高分子電解質膜と触媒層との接合性を十分に高めることができなかった。高分子電解質膜と触媒層との接合性が不十分であると、例えば、水電解装置の運転中に高分子電解質膜と触媒層とが剥離して耐久性を低下させることがある。

[0010] 本発明は、かかる背景に鑑み、触媒層との接合性が良好な電解質膜を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0011] 本発明の電解質膜は、上記目的を達成するために、以下の構成を採る。す

なわち、高分子電解質を含む（Ａ）層と、前記（Ａ）層の少なくとも一方の面にある（Ｂ）層と、を備える電解質膜であって、前記（Ｂ）層の前記（Ａ）層との界面領域における空隙率（Ｘ１）が、前記（Ｂ）層の前記（Ａ）層とは反対側の界面領域における空隙率（Ｘ２）よりも高い電解質膜である。

発明の効果

[0012] 本発明によれば、電解質膜と触媒層との接合性に優れ、耐久性が良好な電解質膜を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]本発明の実施の形態１に係る電解質膜の断面模式図である。

[図2]本発明の実施の形態１に係る電解質膜を用いた触媒層付電解質膜の断面模式図である。

[図3]本発明の実施の形態２に係る電解質膜の断面模式図である。

[図4]本発明の実施の形態２に係る電解質膜を用いた触媒層付電解質膜の断面模式図である。

発明を実施するための形態

[0014] 以下、本発明の実施の形態について詳細に説明するが、本発明は以下の実施の形態に限定されるものではなく、目的や用途に応じて種々に変更して実施することができる。また、図面に示される特定の実施の形態についての説明は、上位概念としての本発明の説明としても理解し得るものである。

[0015] 本発明の実施の形態に係る電解質膜は、高分子電解質を含む（Ａ）層と、この（Ａ）層の少なくとも一方の面にある（Ｂ）層と、を備える電解質膜であって、（Ｂ）層の（Ａ）層との界面領域における空隙率（Ｘ１）が、（Ｂ）層の（Ａ）層とは反対側の界面領域における空隙率（Ｘ２）よりも高いことが重要である。

[0016] 本発明において、界面領域とは、（Ｂ）層において、（Ｂ）層と隣接する他の層とのそれぞれの界面から、（Ｂ）層全体の厚みに対して１０％の厚みの領域を指す。空隙率（Ｘ１）および空隙率（Ｘ２）は、電解質膜の断面を電界放射型走査電子顕微鏡で観察し、画像処理することによって測定できる

。詳細は実施例に記載する。

[0017] （実施の形態１）

図１は、本発明の実施の形態１に係る電解質膜の一例を示す断面模式図である。

[0018] 本実施の形態１において、電解質膜１は、（Ａ）層１０の一方の面に（Ｂ）層２０が積層された構成である。（Ｂ）層２０は、（Ａ）層側の界面領域２１と、（Ａ）層とは反対側の界面領域２２と、を有する。界面領域２１における空隙率が空隙率（Ｘ１）、界面領域２２における空隙率が空隙率（Ｘ２）である。

[0019] また図２は、実施の形態１の電解質膜の両面にそれぞれ触媒層が積層された触媒層付電解質膜の一例を示す断面模式図である。以下、触媒層付電解質膜（Ｃａｔａｌｙｓｔ　Ｃｏａｔｅｄ　Ｍｅｍｂｒａｎｅ）を「ＣＣＭ」と略記することがある。ＣＣＭ１００は、電解質膜１の両面にそれぞれ触媒層３０および触媒層４０が積層された構成である。ここで、触媒層３０および４０は、順不同でそれぞれアノード触媒層およびカソード触媒層である。

[0020] 本実施の形態１に係る電解質膜は、（Ｂ）層２０の（Ａ）層１０との界面領域２１における空隙率（Ｘ１）が、（Ｂ）層２０の（Ａ）層１０とは反対側の界面領域２２における空隙率（Ｘ２）よりも高いことを特徴とする。これによって、電解質膜１と触媒層３０との接合性が向上する。このメカニズムは明確ではないが、以下のように推測される。

[0021] 一般に、層の最外面における空隙率の程度は表面粗さ（凹凸）に影響し、空隙率が高いと表面粗さ（凹凸）が大きくなり、空隙率が低いと表面粗さ（凹凸）が小さくなる（平滑性が高くなる）傾向にある。そして、層の最外面に形成された凹凸は、他の層との接合界面でアンカーとして機能すると考えられる。

[0022] 一般に、高分子電解質を含む（Ａ）層１０は比較的平滑な表面を有し、触媒層３０、４０は、触媒粒子を含むことから凹凸表面を有している。そこで、平滑な表面を有する（Ａ）層１０側に、（Ｂ）層２０の空隙率が比較的高

い界面領域２１（空隙率（Ｘ１））を対向させ、凹凸表面を有する触媒層３０側に、（Ｂ）層２０の空隙率が比較的低い界面領域２２（空隙率（Ｘ２）を対向させることによって、両界面にアンカー効果が発現する。こうして、（Ａ）層１０と（Ｂ）層２０との接合性および（Ｂ）層２０と触媒層３０との接合性がそれぞれ高められていると考えられる。

[0023] 本発明は、（Ａ）層１０に含まれる高分子電解質と触媒層３０に含まれる高分子電解質とが互いに異種である場合に特に有効である。（Ａ）層１０と触媒層３０とが互いに異種の高分子電解質を含む場合は、層間接合が低下する傾向にあるからである。

[0024] ここで、高分子電解質が互いに異種であるとは、例えば、一方が炭化水素系高分子電解質、他方がフッ素系高分子電解質である場合などが挙げられる。具体的には、（Ａ）層１０が炭化水素系高分子電解質を含み、触媒層３０がフッ素系高分子電解質を含む場合（形態１）、（Ａ）層１０がフッ素系高分子電解質を含み、触媒層３０が炭化水素系高分子電解質を含む場合（形態２）などが挙げられる。水電解性能の観点から形態１が好ましい。

[0025] 上記形態１および形態２のように、（Ａ）層１０に含まれる高分子電解質と触媒層３０に含まれる高分子電解質とが互いに異種である場合、接合性の観点から、（Ｂ）層２０は、触媒層３０と同種のポリマーを含むことが好ましい。ここで、ポリマーが同種であるとは、イオン性、非イオン性の違いは問わず、フッ素系ポリマー同士、炭化水素系ポリマー同士など、ポリマーの主骨格が同種系統のものであることをいう。例えば、イオン性フッ素系高分子（フッ素系高分子電解質）と非イオン性フッ素系高分子とは同種のポリマーであり、同様にイオン性炭化水素系高分子（炭化水素系高分子電解質）と非イオン性炭化水素系高分子とは同種のポリマーである。プロトン伝導性の観点から、（Ｂ）層２０は、触媒層３０に含まれる高分子電解質と同種の高分子電解質を含有することがより好ましい。（Ｂ）層２０に含有させるポリマーの詳細は後述する。

[0026] （Ａ）層、触媒層および（Ｂ）層にそれぞれ含まれる材料の特に好ましい

組み合わせとしては、（Ａ）層が炭化水素系高分子電解質を含み、触媒層がフッ素系高分子電解質を含み、（Ｂ）層がフッ素系ポリマーを含む、という構成が挙げられる。

[0027] 電解質膜１と触媒層３０との接合性を高めるという観点から、空隙率（Ｘ１）と空隙率（Ｘ２）との空隙率比（Ｘ２／Ｘ１）は、０．９０以下が好ましく、０．８０以下がより好ましく、０．７０以下が特に好ましい。（Ｘ２／Ｘ１）の下限は０．００である。

[0028] 空隙率（Ｘ１）は、（Ａ）層１０と（Ｂ）層２０との接合性を高めるという観点から、２０％以上であることが好ましく、２２％以上がより好ましく、２５％以上が特に好ましい。また、塗布膜の製膜性の観点から、空隙率（Ｘ１）は、６０％以下が好ましく、５０％以下がより好ましく、４０％以下がさらに好ましく、３７％以下が特に好ましい。

[0029] 空隙率（Ｘ２）は、（Ｂ）層２０と触媒層３０との接合性を高めるという観点から、２０％未満であることが好ましく、１９％未満がより好ましい。下限は０％である。

[0030] さらに、空隙率（Ｘ１）が２０％以上かつ空隙率（Ｘ２）が２０％未満であることがより好ましい。さらに、上記空隙率比（Ｘ２／Ｘ１）の範囲内において、空隙率（Ｘ１）が２０％以上かつ空隙率（Ｘ２）が２０％未満であることがより好ましい。

[0031] 空隙率（Ｘ２）は、触媒層３０に含まれる、触媒粒子（触媒担持粒子を含む）の含有量（Ｃ）と高分子電解質の含有量（Ｉ）との質量比（Ｃ／Ｉ）に応じて、調整することが好ましい。一般的に、上記Ｃ／Ｉが高い触媒層の表面粗さ（凹凸）は大きくなる傾向にあり、Ｃ／Ｉが低い触媒層の表面粗さ（凹凸）は小さくなる傾向にある。接合面でのアンカー効果を向上させるため、Ｃ／Ｉが比較的高い触媒層に対する（Ｘ２）は低い方が好ましく、Ｃ／Ｉが比較的低い触媒層に対する（Ｘ２）は高い方が好ましい。例えば、上記質量比（Ｃ／Ｉ）が４．０以上の場合は、空隙率（Ｘ２）は１２％未満がより好ましく、８％未満がさらに好ましく、６％未満が特に好ましい。一方、上

記質量比（Ｃ／Ｉ）が４．０未満の場合は、空隙率（Ｘ２）は２０％未満であることが好ましい。

[0032] （Ｂ）層２０を（Ａ）層１０の片面のみに配置する場合、アノード触媒層側のみに配置してもよいし、カソード触媒層側のみに配置してもよい。本実施の形態１に係る電解質膜を水電解装置に適用する場合、（Ｂ）層２０をアノード触媒層側に配置することによって、接合性向上に加えて、（Ａ）層の電気化学的酸化劣化を抑制する効果が期待できる。また、（Ｂ）層２０をカソード触媒層側に配置することによって、接合性向上に加えて、カソードで副生成された過酸化物ラジカルから（Ａ）層を保護する効果が期待できる。

[0033] 水電解装置では、アノードは高電位環境にあり、（Ａ）層１０の電気化学的酸化劣化を抑制するため、アノード触媒層側の（Ｂ）層はバリアー機能を有することが好ましい。この観点から、触媒層３０がアノード触媒層である場合、アノード触媒層側の（Ｂ）層２０は、その空隙率（Ｘ２）は比較的低い方が好ましい。具体的には、空隙率（Ｘ２）が１２％未満であることが好ましく、８％未満がより好ましく、６％未満がさらに好ましく、０％が最も好ましい。

[0034] 一方、カソード触媒層側の（Ｂ）層は、カソードで生成される水素による触媒層と（Ｂ）層との界面剥離を抑制する（水素の逃げ道を確保する）という観点から、触媒層３０がカソード触媒層である場合、カソード触媒層側の（Ｂ）層２０の空隙率（Ｘ２）は比較的高い方が好ましい。具体的には、空隙率（Ｘ２）が３％以上であることがより好ましく、５％以上がさらに好ましく、７％以上が特に好ましい。また、空隙率（Ｘ２）の上限は２０％未満が好ましい。

[0035] また、水電解装置では、アノード触媒層における、高分子電解質に対する触媒粒子の含有比率が比較的大きく設定されることから、アノード触媒層と（Ａ）層との接合性が得られにくい。そのため、（Ｂ）層をアノード触媒層側に配置することは、接合性向上の観点からより有益である。したがって、触媒層３０がアノード触媒層であることがより好ましい。

[0036] （実施の形態２）

図３は、本発明の実施の形態２に係る電解質膜の一例を示す断面模式図である。本実施の形態２において、電解質膜２は、（Ａ）層１０の一方の面に（Ｂ）層２０ａが、その反対側の面に別の（Ｂ）層２０ｂが、それぞれ積層された構成である。

[0037] （Ｂ）層２０ａは、（Ａ）層１０側の界面領域２１ａと、（Ａ）層１０とは反対側の界面領域２２ａとを有する。（Ｂ）層２０ｂは、（Ａ）層１０側の界面領域２１ｂと、（Ａ）層１０とは反対側の界面領域２２ｂとを有する。

[0038] 界面領域２１ａ、２１ｂにおける空隙率が空隙率（Ｘ１）、界面領域２２ａ、２２ｂにおける空隙率が空隙率（Ｘ２）である。ここで、区別のために、界面領域２１ａ、２１ｂにおける空隙率をそれぞれ（Ｘ１－１）、（Ｘ１－２）、界面領域２２ａ、２２ｂにおける空隙率をそれぞれ（Ｘ２－１）、（Ｘ２－２）とすると、（Ｘ１－１）と（Ｘ１－２）および（Ｘ２－１）と（Ｘ２－２）は、それぞれ、互いに同一であってもよいし、異なっていてもよい。この場合、空隙率（Ｘ１）が、空隙率（Ｘ２）よりも高いとは、（Ｘ１－１）＞（Ｘ２－１）および／または（Ｘ１－２）＞（Ｘ２－２）であることを意味する。

[0039] また図４は、実施の形態２の電解質膜の（Ｂ）層２０ａ側にアノード触媒層５０が、（Ｂ）層２０ｂ側にカソード触媒層６０が、それぞれ積層された触媒層付電解質膜（ＣＣＭ）の一例を示す断面模式図である。ＣＣＭ２００は、電解質膜２の両面にそれぞれアノード触媒層５０およびカソード触媒層６０が積層された構成である。

[0040] ＣＣＭ２００において、（Ｘ１）＞（Ｘ２）の関係は、少なくともアノード触媒層５０側の（Ｂ）層２０ａにおいて満たしていることが好ましく、アノード触媒層５０側の（Ｂ）層２０ａと、カソード触媒層６０側の（Ｂ）層２０ｂとの両方で満たしていることがより好ましい。すなわち、（Ｘ１－１）＞（Ｘ２－１）であることが好ましく、（Ｘ１－１）＞（Ｘ２－１）かつ

（Ｘ１－２）＞（Ｘ２－２）であることがより好ましい。

[0041] アノード触媒層５０側の（Ｂ）層２０ａにおける空隙率（Ｘ２－１）は、カソード触媒層６０側の（Ｂ）層２０ｂにおける空隙率（Ｘ２－２）よりも小さいことが好ましい。また、アノード触媒層５０に隣接する（Ｂ）層２０ａにおける空隙率（Ｘ２－１）が１２％未満であり、カソード触媒層６０に隣接する（Ｂ）層２０ｂにおける空隙率（Ｘ２－２）が２０％未満であることが特に好ましい。

[0042] 以下、本発明に含まれる各実施の形態に共通する事項について詳細に説明する。

[0043] ［（Ａ）層］

（Ａ）層は、高分子電解質を含有する。高分子電解質としては、フッ素系高分子電解質や炭化水素系高分子電解質が挙げられる。水電解性能の観点から、炭化水素系高分子電解質が好ましい。

[0044] ここで、フッ素系高分子電解質とは、イオン性基を有するフッ素系ポリマーである。フッ素系ポリマーとは、ポリマー中のアルキル基および／またはアルキレン基の水素の大部分または全部がフッ素原子に置換されたものを意味する。フッ素系高分子電解質の代表例としては、ナフィオン（登録商標）（デュポン社製）、フレミオン（登録商標）（旭硝子社製）およびアシプレックス（登録商標）（旭化成社製）などの市販品を挙げることができる。

[0045] 炭化水素系高分子電解質とは、イオン性基を有する炭化水素系ポリマーである。炭化水素系ポリマーとしては、主鎖に芳香環を有する芳香族炭化水素系ポリマーが好ましい。ここで、芳香環は、炭化水素系芳香環だけでなく、ヘテロ環などを含んでいてもよい。また、芳香環ユニットと共に一部脂肪族系ユニットがポリマーを構成していてもよい。

[0046] 芳香族炭化水素系ポリマーの具体例としては、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリフェニレンオキシド、ポリアリーレンエーテル系ポリマー、ポリフェニレンスルフィド、ポリフェニレンスルフィドスルホン、ポリパラフェニレン、ポリアリーレン系ポリマー、ポリアリーレンケトン、ポリエ

ーテルケトン、ポリアリーレンホスフィンホキシド、ポリエーテルホスフィンホキシド、ポリベンゾオキサゾール、ポリベンゾチアゾール、ポリベンゾイミダゾール、ポリアミド、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリイミドスルホンから選択される構造を芳香環とともに主鎖に有するポリマーが挙げられる。なお、ここでいうポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルケトン等は、その分子鎖にスルホン結合、エーテル結合、ケトン結合を有している構造の総称であり、ポリエーテルケトンケトン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトンケトン、ポリエーテルケトンエーテルケトンケトン、ポリエーテルケトンスルホンなどを含む。炭化水素骨格は、これらの構造のうち複数の構造を有していてもよい。これらのなかでも、芳香族炭化水素系ポリマーとして特にポリエーテルケトン骨格を有するポリマー、すなわちポリエーテルケトン系ポリマーが最も好ましい。

[0047] 炭化水素系高分子電解質としては、イオン性基を含有するセグメント（Ａ１）と、イオン性基を含有しないセグメント（Ａ２）をそれぞれ１個以上有するブロックコポリマーが好ましい。ここで、セグメントとは、特定の性質を示す繰り返し単位からなる共重合体ポリマー鎖中の部分構造であって、分子量が２０００以上のものを表すものとする。ブロックコポリマーを用いることで、ポリマーブレンドと比較して微細なドメインを有する共連続様の相分離構造を発現させることが可能となり、より優れた発電性能、物理的耐久性が達成できる。

[0048] 以下、イオン性基を含有するセグメント（Ａ１）もしくはポリマーを「イオン性ブロック」、イオン性基を含有しないセグメント（Ａ２）もしくはポリマーを「非イオン性ブロック」と表記することがある。なお、「イオン性基を含有しない」という記載は、当該セグメントもしくはポリマーが本発明の効果を阻害しない範囲でイオン性基を少量含んでいる態様を排除するものではない。

[0049] 高分子電解質が有するイオン性基は、プロトン交換能を有するイオン性基であればよい。このような官能基としては、スルホン酸基、スルホンイミド

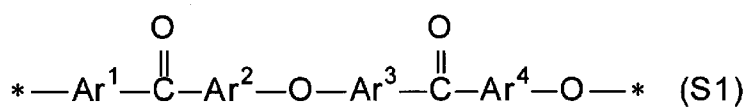
基、硫酸基、ホスホン酸基、リン酸基およびカルボン酸基から選ばれる官能基が好ましく用いられる。イオン性基はポリマー中に２種類以上含むことができる。中でも、高プロトン伝導度の点から、ポリマーはスルホン酸基、スルホンイミド基、硫酸基から選ばれる少なくとも１つを有することがより好ましく、原料コストの点からスルホン酸基を有することが最も好ましい。

[0050] 高分子電解質のイオン交換容量（ＩＥＣ）は、プロトン伝導性と耐水性のバランスから、０．１ｍｅｑ／ｇ以上、５．０ｍｅｑ／ｇ以下が好ましい。ＩＥＣは、１．４ｍｅｑ／ｇ以上がより好ましく、２．０ｍｅｑ／ｇ以上がさらに好ましい。またＩＥＣは、３．５ｍｅｑ／ｇ以下がより好ましく、３．０ｍｅｑ／ｇ以下がさらに好ましい。ＩＥＣが０．１ｍｅｑ／ｇより小さい場合には、プロトン伝導性が不足する場合があり、５．０ｍｅｑ／ｇより大きい場合には、耐水性が不足する場合がある。

[0051] ここで、ＩＥＣとは、高分子電解質の単位乾燥重量当たりに導入されたイオン性基のモル量であり、この値が大きいほどイオン性基の導入量が多いことを示す。本発明においては、ＩＥＣは、中和滴定法により求めた値と定義する。中和滴定によるＩＥＣの算出は、実施例第（２）項に記載の方法で行う。

[0052] 本発明においては、炭化水素系高分子電解質として芳香族炭化水素系ブロックコポリマーを用いることが特に好ましく、ポリエーテルケトン系ブロックコポリマーであることがより好ましい。特に、下記のようなイオン性基を含有する構成単位（Ｓ１）を含むセグメントと、イオン性基を含有しない構成単位（Ｓ２）を含むセグメントとを含有するポリエーテルケトン系ブロックコポリマーは特に好ましく用いることができる。

[0053] [化1]

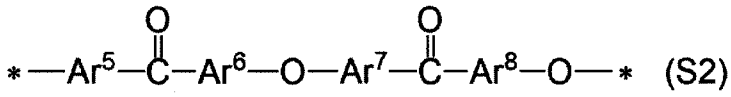


(S1)

[0054] 一般式（Ｓ１）中、Ａｒ^{1}～Ａｒ^{4}は任意の２価のアリーレン基を表し、Ａｒ^{1}および／またはＡｒ^{2}はイオン性基を含有し、Ａｒ^{3}およびＡｒ^{4}はイオン

性基を含有しても含有しなくても良い。Ａｒ[1]～Ａｒ[4]は任意に置換されていても良く、互いに独立して２種類以上のアリーレン基が用いられても良い。＊は一般式（Ｓ１）または他の構成単位との結合部位を表す。

[0055] [化2]



(S2)

[0056] 一般式（Ｓ２）中、Ａｒ[5]～Ａｒ[8]は任意の２価のアリーレン基を表し、任意に置換されていても良いが、イオン性基を含有しない。Ａｒ[5]～Ａｒ[8]は互いに独立して２種類以上のアリーレン基が用いられても良い。＊は一般式（Ｓ２）または他の構成単位との結合部位を表す。

[0057] ここで、Ａｒ[1]～Ａｒ[8]として好ましい２価のアリーレン基は、フェニレン基、ナフチレン基、ビフェニレン基、フルオレンジイル基などの炭化水素系アリーレン基、ピリジンジイル、キノキサリンジイル、チオフェンジイルなどのヘテロアリーレン基などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。ここで、「フェニレン基」としてはベンゼン環と他の構成単位との結合部位を有する箇所によりｏ－フェニレン基、ｍ－フェニレン基、ｐ－フェニレン基の３種類があり得るが、本明細書において特に限定しない場合はこれらの総称として用いる。「ナフチレン基」や「ビフェニレン基」など、その他の２価のアリーレン基についても同様である。Ａｒ[1]～Ａｒ[8]は、好ましくはフェニレン基とイオン性基を含有するフェニレン基、最も好ましくはｐ－フェニレン基とイオン性基を含有するｐ－フェニレン基である。また、Ａｒ[5]～Ａｒ[8]はイオン性基以外の基で置換されていてもよいが、無置換である方がプロトン伝導性、化学的安定性、物理的耐久性の点でより好ましい。

[0058] また、十分な寸法安定性、機械強度、物理的耐久性、燃料遮断性、耐溶剤性を得るためには、高分子電解質は結晶性を有する芳香族炭化水素系ポリマーであることが好ましい。ここで、「結晶性を有する」とは昇温すると結晶化されうる結晶化可能な性質を有しているか、あるいは既に結晶化していることを意味する。

[0059] 昇温すると結晶化されうる結晶化可能な性質の有無の確認は、製膜後に示差走査熱量分析法（ＤＳＣ）によって測定される結晶化熱量が０．１Ｊ／ｇ以上であることによって確認できる。既に結晶化していることは、広角Ｘ線回折によって測定される結晶化度が０．５％以上であることによって確認できる。すなわち、本発明においては、製膜後に示差走査熱量分析法（ＤＳＣ）によって測定される結晶化熱量が０．１Ｊ／ｇ以上であるか、もしくは、広角Ｘ線回折によって測定される結晶化度が０．５％以上であることが好ましい。

[0060] 結晶性を有する芳香族炭化水素系ポリマーは、電解質膜の加工性が不良である場合がある。その場合、芳香族炭化水素系ポリマーに保護基を導入し、一時的に結晶性を抑制してもよい。具体的には、保護基を導入した状態で製膜し、その後に脱保護することで、結晶性を有する芳香族炭化水素系ポリマーを本発明において高分子電解質として用いることができる。

[0061] （Ａ）層は、多孔質基材で補強されていてもよい。多孔質基材の形態としては、織布、不織布、多孔質フィルム、メッシュ織物等が挙げられる。多孔質基材の材質としては、炭化水素系多孔質基材やフッ素系多孔質基材など公知のものを用いることができる。

[0062] （Ａ）層は、本発明の効果を阻害しない範囲で各種添加剤、例えば、界面活性剤、ラジカル捕捉剤、過酸化水素分解剤、非電解質ポリマー、エラストマー、フィラーなどを含有することができる。

[0063] 本発明の電解質膜を水電解装置に適用する場合、（Ａ）層の厚みは比較的大きい方が好ましく、具体的には、３０μｍ以上が好ましく、５０μｍ以上がより好ましく、７０μｍ以上が特に好ましい。また、２５０μｍ以下が好ましく、２００μｍ以下がより好ましく、１７５μｍ以下が特に好ましい。

[0064] ［（Ｂ）層］

（Ｂ）層は、（Ａ）層と触媒層との接合性を高める機能、すなわち接合層としての機能を有する。（Ｂ）層は、（Ａ）層との界面領域と（Ａ）層とは反対側の界面領域とを有し、これら２つの界面領域における空隙率が異なる

。このような（Ｂ）層は、単一層で構成されていてもよく、２層以上の積層構成であってもよい。

[0065] 界面領域における空隙は、例えば、粒子を含有させることによって形成することができる。そして、空隙率は、例えば粒子密度を調整することによって制御することができる。粒子密度を調整し空隙率を制御するという観点から、（Ｂ）層は少なくとも粒子およびポリマーを含有することが好ましい。すなわち、ポリマーの質量（Ｐ）と粒子の質量（Ｆ）との比率（Ｐ／Ｆ）を調整することによって空隙率を制御することができる。一般的に、比率（Ｐ／Ｆ）が大きくなると空隙率は小さくなる。

[0066] （Ｂ）層が単一層である場合、例えば、水平載置あるいは水平搬送される（Ａ）層上に、粒子とポリマーとを含む１つの塗液を塗布し乾燥する過程において、（Ａ）層側の粒子密度を高める操作を施すことによって、空隙率（Ｘ２）に対して空隙率（Ｘ１）を高くすることができる。上記操作としては、例えば、ポリマーよりも十分に比重が大きい粒子を用い、塗液粘度を比較的低くし、乾燥速度を遅くして、粒子が沈降しやすいようにする方法、あるいは、粒子とポリマーとを相分離させる方法などが挙げられる。上記の相分離させる方法としては、例えば、粒子と、表面張力が粒子より十分に低く、粒子と非相溶であるポリマーを用い、比較的粒子と相溶性の高い溶媒を用いることにより、乾燥中における相分離時に空気界面にポリマーを偏在しやすいようにする方法などが挙げられる。

[0067] （Ｂ）層は積層構成が好ましい。（Ｂ）層を積層構成にすることによって、空隙率（Ｘ１）および空隙率（Ｘ２）を容易に制御することができる。例えば、（Ａ）層上に、ポリマーと粒子との比率（Ｐ／Ｆ）が互いに異なる複数種の塗液を塗布することで、層によって空隙率が異なる積層構成の（Ｂ）層が形成される。これによって、各層内における空隙率が均一であっても、空隙率（Ｘ１）が、空隙率（Ｘ２）よりも高い（Ｂ）層を得ることができる。

[0068] （Ｂ）層がｎ層からなる積層構成である場合は、（Ａ）層側から順に（Ｂ

－１）層、（Ｂ－２）層、・・・（Ｂ－ｎ）層と呼ぶ。（Ｂ）層が積層構成である場合、（Ａ）層に隣接する（Ｂ－１）層の空隙率が最も高いことが好ましい。

[0069] （Ｂ）層が積層構成である場合、２層構成および３層構成が好ましく、２層構成がより好ましい。（Ｂ）層が２層から構成される場合、（Ａ）層に隣接する層は（Ｂ－１）層、（Ａ）層と反対側にある層は（Ｂ－２）層となる。以下、２層構成の形態について説明するが、本発明はこれらに限定されない。

[0070] ２層構成における（Ｂ－１）層は、（Ａ）層との界面領域を含む層である。すなわち、（Ｂ－１）層が（Ａ）層との界面領域における空隙率（Ｘ１）を与える層である。（Ｂ－２）層は、（Ａ）層とは反対側の界面領域を含む層である。すなわち、（Ｂ－２）層が（Ａ）層とは反対側の界面領域における空隙率（Ｘ２）を与える層である。

[0071] ２層構成における（Ｂ－１）層では、例えば、空隙率（Ｘ１）を２０％以上に制御するという観点から、そのポリマーの質量（Ｐ）と粒子の質量（Ｆ）との比率（Ｐ／Ｆ）は、０．２～１．６の範囲が好ましく、０．４～１．４の範囲がより好ましく、０．６～１．２の範囲が特に好ましい。

[0072] ２層構成における（Ｂ－２）層では、例えば、空隙率（Ｘ２）を２０％未満に制御するという観点から、上記比率（Ｐ／Ｆ）は、１．２以上が好ましく、１．４以上がより好ましく、１．６以上が特に好ましい。空隙率（Ｘ２）は０％を含むが、この場合の（Ｂ－２）層は粒子を含有しない構成、すなわち、ポリマーのみの構成とするのが好ましい。

[0073] （Ｂ）層が２層構成の場合、（Ｂ－２）層には上記したように粒子を含有しない形態が含まれる。（Ｂ－２）層に粒子が含有されなくても、（Ｂ－１）層に粒子が含まれている場合は、「（Ｂ）層が粒子とポリマーとを含む」場合に該当する。

[0074] （Ｂ）層に粒子を含有させる場合、粒子としては、例えば、無機粒子、有機粒子、有機・無機複合粒子などが挙げられる。

[0075] 無機粒子としては、例えば、炭素粒子、シリカ、酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、酸化セリウム、炭酸カルシウム、ゼオライト、雲母、絹雲母、セリサイト、カオリンクレー、カオリン、マイカ、タルク、モンモリロナイトなどが挙げられる。

[0076] 上記した無機粒子の中でも、酸やアルカリに対して比較的安定であることから、炭素粒子が好ましい。炭素粒子としては、例えば、カーボンブラック、グラファイト、活性炭、カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバー、フラーレンなどが挙げられる。

[0077] 有機粒子としては、各種樹脂粒子が挙げられる。樹脂粒子を構成する樹脂としては、例えば、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリ酢酸ビニル系樹脂、ポリ（メタ）アクリル系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、

ポリエステル系樹脂、ポリフェニレンサルファイド系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリイミド系樹脂、ポリウレタン系樹脂、エチレン－（メタ）アクリル酸エステル系共重合体、ＡＢＳ樹脂、フッ素系樹脂、エポキシ系樹脂、フェノール系樹脂、メラミン系樹脂、グアナミン樹脂、ポリアゾール系樹脂、ポリエーテルスルホン系樹脂、ポリエーテルケトン系樹脂などの熱可塑性樹脂や熱硬化性樹脂が挙げられる。

[0078] 有機・無機複合粒子としては、例えば、アクリル・シリカ複合粒子、メラミン・シリカ複合粒子、ベンゾグアナミン・シリカ複合粒子、ベンゾグアナミン・メラミン・シリカ複合粒子、ポリスチレン・シリカ複合粒子、シルセスキオキサン系有機無機ハイブリッド粒子、有機物被覆無機ナノ粒子などが挙げられる。

[0079] 上記粒子の中でも、無機粒子が好ましく、炭素粒子がより好ましく、カーボンブラックが特に好ましい。

[0080] 粒子の平均粒子径は、接合に有効な空隙形成、分散性および製膜性の観点から、５ｎｍ以上が好ましく、１０ｎｍ以上がより好ましく、２０ｎｍ以上が特に好ましい。また、１，０００ｎｍ以下が好ましく、５００ｎｍ以下が

より好ましく、２００ｎｍ以下が特に好ましい。

[0081] （Ｂ）層にポリマーを含有させる場合、ポリマーとして、非イオン性ポリマーやイオン性ポリマーを用いることができる。これらのポリマーはそれぞれ単独で用いてもよいし、複数のポリマーを併用してもよい。

[0082] 非イオン性ポリマーとしては、フッ素系ポリマーや炭化水素系ポリマーが挙げられる。非イオン性フッ素系ポリマーとしては、例えば、ポリテトラフルオロエチレン、ポリ（ビニリデンフルオリド）、ビニリデンフルオリドとヘキサフルオロプロピレンとのコポリマー、ビニリデンフルオリドとトリフルオロエチレンとのコポリマー、ビニリデンフルオリドとテトラフルオロエチレンとのコポリマー、ポリ（ビニリデンフルオリド）などが挙げられる。

[0083] 非イオン性炭化水素系ポリマーとしては、例えば、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリフェニレンオキシド、ポリアリーレンエーテル、ポリフェニレンスルフィド、ポリフェニレンスルフィドスルホン、ポリパラフェニレン、ポリアリーレン系ポリマー、ポリアリーレンケトン、ポリエーテルケトン、ポリアリーレンホスフィンオキシド、ポリエーテルホスフィンオキシド、ポリベンズオキサゾール、ポリベンズチアゾール、ポリベンズイミダゾール、ポリアミド、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリイミドスルホン、ポリビニルアルコールなどが挙げられる。

[0084] イオン性ポリマーとしては、イオン性フッ素系ポリマーやイオン性炭化水素系ポリマーが挙げられ、これらのポリマーとしては前述のフッ素系高分子電解質や炭化水素系高分子電解質の例として挙げられたポリマーが挙げられる。

[0085] これらの中でも、（Ｂ）層に高電位環境におけるバリアー機能を付与するという観点からフッ素系ポリマーが好ましく、またプロトン伝導性を高めるという観点からは、炭化水素系高分子電解質またはフッ素系高分子電解質が好ましい。すなわち、（Ｂ）層にポリマーを含有させる場合は、上記観点から、フッ素系高分子電解質が最も好ましい。

[0086] （Ｂ）層が積層構成である場合、各層に含有させる粒子およびポリマーは

、それぞれ同種であっても異種であってもよいが、（Ｂ）層内での接合性の観点から、同種であることが好ましい。

[0087] （Ｂ）層は、本発明の効果を阻害しない範囲で各種添加剤、例えば、界面活性剤、ラジカル捕捉剤、過酸化水素分解剤、非電解質ポリマー、エラストマー、などを含有することができる。

[0088] （Ｂ）層の厚みは、接合機能を高めるという観点から、０．５μｍ以上が好ましく、０．８μｍ以上がより好ましく、１μｍ以上が特に好ましい。また、良好なプロトン伝導性を確保するという観点から、２０μｍ以下が好ましく、１５μｍ以下がより好ましく、１０μｍ以下が特に好ましい。

[0089] 特に、（Ａ）層の厚みが３０μｍ以上２５０μｍ以下であり、（Ｂ）層の厚みが０．５μｍ以上２０μｍ以下であることが好ましい。

[0090] （Ｂ）層が積層構成である場合、（Ｂ）層を構成する各層の厚みは同一であってもよく、異なっていてもよい。例えば、（Ｂ）層が２層構成の場合、（Ｂ－１）層の厚みは、０．２５μｍ～１０μｍの範囲が好ましく、０．４μｍ～７．５μｍの範囲がより好ましく、０．５μｍ～５μｍの範囲が特に好ましい。（Ｂ－２）層の厚みは、０．２５μｍ～１０μｍの範囲が好ましく、０．４μｍ～７．５μｍの範囲がより好ましく、０．５μｍ～５μｍの範囲が特に好ましい。（Ｂ）層が２層構成の場合、（Ｂ－１）層および（Ｂ－２）層の厚みは、それぞれ、（Ｂ）層全体の厚みの１０％以上であることが好ましい。なお、層の厚みは、接触式膜厚測定法や、実施例に記載したＳＥＭ観察による測定によって測定することができる。

[0091] ［電解質膜の製造方法］

以下、電解質膜の製造方法について説明するが、本発明はこれらの製造方法に限定されない。

[0092] まず、（Ａ）層の製造方法について説明する。（Ａ）層は、例えば、塗布方式や溶融押し出し方式によって製膜することができる。これらの中でも、塗布方式が好ましい。以下、塗布方式を例に挙げて説明するが、本発明はこれらに限定されない。

[0093] （Ａ）層は、例えば、ポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）フィルムなどの製膜基材上に高分子電解質溶液を塗布、乾燥することによって製造することができる。

[0094] （Ａ）層は、多孔質基材で補強された、いわゆる、「複合膜」であってもよい。この複合膜は、高分子電解質を含浸させた多孔質基材の片面もしくは両面に高分子電解質層を有することが好ましい。上記複合膜の製造方法としては、例えば、製膜基材上に塗布された高分子電解質溶液の上に多孔質基材を貼り合わせて含浸させ、さらに、多孔質基材上に高分子電解質溶液を塗布し、乾燥する方法が挙げられる。

[0095] また、高分子電解質としては、イオン性基がアルカリ金属またはアルカリ土類金属の陽イオンと塩を形成している状態のものを用いることもできる。この場合は、製膜基材上に電解質膜を形成した後、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の陽イオンをプロトンと交換するための酸処理を施すことが好ましい。ここで、酸処理は公知の方法を採用することができる。

[0096] 本発明の実施の形態に係る電解質膜は、上記のようにして製造された（Ａ）層に、（Ｂ）層が積層されて製造される。積層方法としては、特に限定されるものではないが、塗布方式、転写方式、およびこれらを組み合わせた方式を採用することができる。

[0097] 塗布方式は、製膜基材上に形成された（Ａ）層に（Ｂ）層用塗液を塗布、乾燥して積層する方法である。転写方式は、転写用基材に（Ｂ）層が積層された転写シートと、製膜基材上に形成された（Ａ）層とを加熱プレスして、（Ａ）層に（Ｂ）層を転写する方式である。

[0098] （Ｂ）層が積層構成の場合、製膜基材上に形成された（Ａ）層上に（Ｂ－１）層用塗液を塗布し、未乾燥あるいは乾燥後に（Ｂ－２）層用塗液を塗布、乾燥する方式を採用できる。また、ポリマーと粒子との比率（Ｐ／Ｆ）が異なる２つの塗液を用意し、多層ダイや多層スライドコーターにて２つの塗液を同時に（Ａ）層上に塗布し乾燥する方式も採用できる。

[0099] 転写方式としては、転写用基材上に（Ｂ－２）層と（Ｂ－１）層とが順次

積層された（Ｂ）層転写シートと、製膜基材上に形成された（Ａ）層とを加熱プレスして、（Ａ）層上に（Ｂ－１）層と（Ｂ－２）層を転写する方式を採用できる。

[0100] 上記方式の中でも、（Ａ）層との接合性が高く界面抵抗を抑制できることから塗布方式がより好ましい。塗布方式は、目的の形状に塗工できる方法であれば特に限定されることはなく、例えば、ダイコート法、スクリーン印刷法、スプレー法、グラビアコート法、スライドコート法などを用いることができる。

[0101] （Ａ）層の両面に（Ｂ）層が積層された電解質膜の製造方法についても、上記したような塗布方式、転写方式、および塗布方式と転写方式との併用方式を採用することができる。なお、以下の製造方法において、（Ａ）層の一方の面に積層される（Ｂ）層を第１（Ｂ）層、（Ａ）層の他方の面に積層される（Ｂ）層を第２（Ｂ）層と呼ぶ。

[0102] 塗布方式を用いた製造方法としては、例えば、製膜基材上に形成された（Ａ）層上に第１（Ｂ）層用塗液を塗布、乾燥して積層する工程（１－１）、製膜基材を剥離して（Ａ）層の第１（Ｂ）層とは反対側の表面を露出させる工程（１－２）、露出させた（Ａ）層上に第２（Ｂ）層用塗液を塗布、乾燥して積層する工程（１－３）、を有する製造方法が挙げられる。上記工程（１－１）と工程（１－３）との間に、第１（Ｂ）層に保護基材を積層する工程を設けることができる。保護基材としては、製膜基材や転写用基材と同様なもの、あるいは樹脂フィルムに微粘着層が積層されたもの、を用いることができる。

[0103] 転写方式を用いた製造方法としては、例えば、転写用基材に第１（Ｂ）層が積層された第１（Ｂ層）転写シートと転写用基材に第２（Ｂ）層が積層された第２（Ｂ）層転写シートをそれぞれ得る工程（２－１）、製膜基材上に形成された（Ａ）層から製膜基材を剥離する工程（２－２）、第１（Ｂ）層転写シートと第２（Ｂ）層転写シートとの間に（Ａ）層を挟んで加熱プレスする工程（２－３）、を有する製造方法が挙げられる。

[0104] 塗布方式と転写方式との併用方式を用いた製造方法としては、例えば、製膜基材上に形成された（Ａ）層上に第１（Ｂ）層用塗液を塗布、乾燥して積層する工程（３－１）、転写用基材に第２（Ｂ）層が積層された第２（Ｂ）層転写シートを得る工程（３－２）、製膜基材上に形成された（Ａ）層から製膜基材を剥離して（Ａ）層の第１（Ｂ）層とは反対側の表面を露出させる工程（３－３）、露出させた（Ａ）層上に第２（Ｂ）層転写シートを接触させて加熱プレスする工程（３－４）、を有する製造方法が挙げられる。上記工程（３－１）と工程（３－４）との間に、第１（Ｂ）層に保護基材を積層する工程を設けることができる。

[0105] 上記併用方式を用いた製造方法の変形例として、第１（Ｂ）層を転写方式で積層し、第２（Ｂ）層を塗布方式で積層する製造方法が挙げられる。

[0106] 上記製造方法において、第１（Ｂ）層および第２（Ｂ）層は、どちらか一方が（Ｂ－１）層と（Ｂ－２）層との積層構成であってもよいし、両層とも積層構成であってもよい。

[0107] また、ＣＣＭの製造工程において、（Ａ）層に、（Ｂ）層と触媒層とを一緒に積層する方式も採用することができる。詳細は後述する。

[0108] （Ｂ）層用塗液を作成する方法は、目的の塗液を得られる方法であれば特に限定されることはなく、例えば、スターラーチップによる攪拌、ホモジナイザーによる解砕、自公転ミキサーによる均質化、ビーズミルもしくはボールミルによる分散などを用いることが出来る。

[0109] （Ｂ）層用塗液に含まれる溶媒は、粒子およびポリマーを分散する溶媒であれば特に限定されることはないが、加熱により蒸発させて除去しやすい溶媒が好ましい。例えば、沸点が１４０℃以下の溶媒であることが好ましい。（Ｂ）層用塗液の溶媒としては、具体的には、水、メタノール、エタノール、１－プロパノール、２－プロパノール、１－ブタノール、２－ブタノール、イソブチルアルコール、ｔｅｒｔ－ブチルアルコール、ペンタノール、などのアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、ペンタノン、ヘキサノン、ヘプタノン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、アセトニル

アセトン、ジイソブチルケトンなどのケトン類、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、アニソール、メトキシトルエン、ジブチルエーテルなどのエーテル類、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ノルマルプロピル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸ブチルなどのエステル類、その他ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、Ｎ－メチルピロリドン、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジアセトンアルコール、１－メトキシ－２－プロパノールなどを一種または二種以上混合したものを用いることができる。

[0110] （Ａ）層に（Ｂ）層用塗液を塗布した後は、必要に応じて乾燥工程を経ることで、（Ｂ）層を形成することができる。乾燥工程では、塗膜を加熱し、溶媒を蒸発させる。加熱手段は、固定された高分子電解質膜を加熱できるものであれば特に限定されることはないが、例えば、オーブンやヒーター等の加熱装置、赤外線、温風等を用いて高分子電解質膜の近傍の温度を制御する装置等を用いることができる。また、固定手段を介して高分子電解質膜に熱を伝導してもよい。加熱の温度範囲は、溶媒の沸点に近く、高分子電解質膜のガラス転移温度以下であることが好ましい。また、加熱せず、減圧や気流の導入のみで溶媒を除去することもでき、さらには乾燥の工程を省略することも可能である。

[0111] （Ｂ）層転写シートは、転写用基材上に（Ｂ）層用塗液を塗布し、必要に応じて乾燥工程を経ることで作製することができる。乾燥工程は、前述の方法を用いることができる。続いて、（Ａ）層と（Ｂ）層転写シートの（Ｂ）層塗布面とを重ね合わせてホットプレスすることで（Ａ）層に（Ｂ）層を積層することができる。ホットプレスの温度や圧力は、（Ａ）層の厚さ、水分率、（Ｂ）層の厚さや転写用基材の種類により適宜選択すればよいが、工業的生産性や高分子電解質の熱分解抑制などの観点から１２０℃～２５０℃の範囲で行うことが好ましい。具体的には、（Ｂ）層に含有されるポリマーのガラス転移温度より大きく、かつ２００℃以下で行うことがより好ましい。

ホットプレスにおける加圧は、電解質膜保護の観点から可能な限り弱い方が好ましく、例えば、平板プレスの場合は２～１０ＭＰａの範囲が好ましい。

[0112] 転写用基材としては、（Ａ）層の製膜時に使用する基材と同様の樹脂フィルムや基板が使用できるほか、ポリテトラフルオロエチレン、エチレン－テトラフルオロエチレン共重合体、エチレン－ヘキサフルオロプロピレン共重合体、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、ポリフッ化ビニリデン等のフッ素樹脂からなるフッ素樹脂フィルムを用いることができる。また、転写用基材は、離型性を高めるために樹脂フィルムなどの基材にフッ素系離型剤などの公知の離型剤を含む離型層を積層したものであってもよい。本発明に用いられる転写用基材としては、耐熱性、耐溶剤性に加えて、化学的安定性や離型性の点から、フッ素樹脂フィルムが好ましい。

[0113] ［触媒層付電解質膜（ＣＣＭ）］

本発明の実施の形態に係る電解質膜は、その片面もしくは両面に触媒層を配置してＣＣＭとすることができる。すなわち、ＣＣＭは、電解質膜の片面もしくは両面に触媒層を備える。

[0114] ［触媒層］

触媒層は、一般的には、触媒粒子と高分子電解質を含む層である。触媒層は、高分子電解質溶液に触媒粒子を添加した触媒層用塗液を塗布方式または転写方式により電解質膜上に積層して形成することができる。高分子電解質としては、前述したような炭化水素系高分子電解質やフッ素系高分子電解質を用いることができる。ガス拡散性や化学的耐久性の観点から、フッ素系高分子電解質が好ましく、パーフルオロカーボンスルホン酸系ポリマーがさらに好ましい。

[0115] 触媒粒子としては、一般的に、白金族元素（白金、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム）、鉄、鉛、金、銀、銅、クロム、コバルト、ニッケル、マンガン、バナジウム、モリブデン、ガリウム、アルミニウム等の金属又はこれらの合金、又は酸化物、複酸化物等が用いられ、

また、上記金属を担持した炭素粒子（触媒担持炭素粒子）も一般的に用いられる。上記炭素粒子としては、微粒子状で導電性を有し、触媒との反応により腐食、劣化しないものであれば特に限定されることはないが、カーボンブラック、グラファイト、活性炭、カーボンファイバー、カーボンナノチューブ、およびフラーレン粒子が好ましく使用できる。

[0116] 触媒層における、触媒粒子（触媒担持粒子を含む）の含有量（Ｃ）と高分子電解質の含有量（Ｉ）との質量比（Ｃ／Ｉ）は、１．０～１５．０の範囲が一般的であり、１．５～１３．０の範囲が好ましい。

[0117] 水電解装置に適用される場合、アノード触媒層における質量比（Ｃ／Ｉ）は、４．０以上が好ましく、５．０以上がより好ましく、７．０以上が特に好ましい。また、１５．０以下好ましく、１４．０以下がより好ましく、１３．０以下が特に好ましい。一方、カソード触媒層における質量比（Ｃ／Ｉ）は、４．０未満が好ましく、３．５未満がより好ましく、３．０未満が特に好ましい。また、１．０以上が好ましく、１．５以上がより好ましく、１．７以上が特に好ましい。

[0118] 触媒層の厚みは、ガス拡散性や耐久性の観点から、０．１μｍ以上であることが好ましく０．５μｍ以上であることがより好ましく１μｍ以上であることが特に好ましい。また、５００μｍ以下であることが好ましく、１００μｍ以下であることがより好ましく、３０μｍ以下であることが特に好ましい。

[0119] アノード触媒層とカソード触媒層とは同一材料で構成されていてもよいし、異なる材料で構成されていてもよい。ＣＣＭを水電解装置に適用する場合、アノード触媒層は、触媒粒子として水または水酸化物を原料とし酸素を生成する触媒であればよく、イリジウム、ルテニウム、ロジウム、パラジウムなどの貴金属あるいはそれらの酸化物を用いることが好ましい。このとき、触媒粒子は単独粒子の状態で使用してもよいし、または酸化チタンなどに担持した触媒担持粒子として使用してもよい。カソード触媒層は、触媒粒子としてプロトンまたは水を原料とし水素を生成する触媒であればよく、白金を

炭素粒子に担持させた白金担持炭素粒子を用いることが好ましい。

[0120] ［ＣＣＭの製造方法］

本発明の実施の形態に係るＣＣＭは、電解質膜に触媒層が積層されて製造される。触媒層の積層方法としては、特に限定されるものではないが、塗布方式、転写方式、およびこれらを組み合わせた方式を採用することができる。塗布方式は、電解質膜に触媒層用塗液を塗布、乾燥して積層する方式である。転写方式は、転写用基材に触媒層が積層された触媒層転写シートと電解質膜とを加熱プレスして積層する方式である。これらの中でも、転写方式が好ましい。触媒層転写シートに用いられる転写用基材としては、前述と同様の樹脂フィルムや基板を使用できる。

[0121] 以下、転写方式を使用したＣＣＭの製造方法について、いくつかの製造方法を例示して説明するが、本発明はこれらの製造方法に限定されない。

[0122] 一つのＣＣＭ製造方法（Ｉ）として、（Ａ）層に（Ｂ）層が積層された電解質膜を得る工程と、転写用基材に触媒層が積層された触媒層転写シートを得る工程と、上記電解質膜の（Ｂ）層と上記転写シートの触媒層とを対向接触させて加熱プレスする工程と、を有する製造方法を採用することができる。

[0123] また、他のＣＣＭ製造方法として、（Ｂ）層と触媒層とを一緒に、（Ａ）層に転写する製造方法を採用することができる。係るＣＣＭ製造方法（ＩＩ）として、（Ａ）層を形成する工程と、転写用基材に触媒層と（Ｂ）層とが順次積層された触媒層／（Ｂ）層転写シートを得る工程と、上記（Ａ）層と上記転写シートの（Ｂ）層とを対向接触させて加熱プレスする工程と、を有する製造方法を採用することができる。

[0124] 上記ＣＣＭ製造方法（ＩＩ）で用いられる触媒層／（Ｂ）層転写シートは、本発明の実施の形態に係るＣＣＭを得るための一つの部材として有用である。すなわち、本発明の実施の形態に係るＣＣＭを得るための一つの部材は、例えば、転写用基材に触媒層と（Ｂ）層とが順次積層された、触媒層／（Ｂ）層転写シートからなる。

[0125] また、上記ＣＣＭ製造方法（ＩＩ）において、（Ｂ）層が２層から構成され、それらのうち前記（Ａ）層に隣接する層を（Ｂ－１）層、（Ａ）層と反対側にある層を（Ｂ－２）層とした場合、触媒層／（Ｂ）層転写シートとして、転写用基材に触媒層と（Ｂ－２）層と（Ｂ－１）層とが順次積層された、触媒層／（Ｂ－２）層／（Ｂ－１）層転写シートを用いることができる。この転写シートは、本発明の実施の形態に係るＣＣＭを得るための一つの部材として有用である。すなわち、本発明の実施の形態に係るＣＣＭを得るための一つの部材は、例えば、転写用基材に触媒層と（Ｂ－２）層と（Ｂ－１）層とが順次積層された、触媒層／（Ｂ－２）層／（Ｂ－１）層転写シートからなる。

[0126] また、（Ｂ）層が２層構成からなる場合の他のＣＣＭ製造方法（ＩＩＩ）として、（Ａ）層に（Ｂ－１）層が積層された積層体を得る工程と、転写用基材に触媒層と（Ｂ－２）層とが順次積層された触媒層／（Ｂ－２）層転写シートを得る工程と、上記積層体の（Ｂ－１）層と上記転写シートの（Ｂ－２）層とを対向接触させて加熱プレスする工程と、を有する製造方法を採用することができる。

[0127] 上記ＣＣＭ製造方法（ＩＩＩ）で用いられる触媒層／（Ｂ－２）層転写シートは、本発明の実施の形態に係るＣＣＭを得るための一つの部材として有用である。すなわち、本発明の実施の形態に係るＣＣＭを得るための一つの部材は、例えば、転写用基材に触媒層と（Ｂ－２）層とが順次積層された触媒層／（Ｂ－２）層転写シートからなる。

[0128] 上記ＣＣＭ製造方法（ＩＩ）および（ＩＩＩ）に用いられる転写シート、すなわち、ＣＣＭを得るための部材は、例えば、転写用基材に触媒層用塗液を塗布し、未乾燥あるいは乾燥後に、（Ｂ）層用塗液を塗布、乾燥することで製造することができる。また、多層ダイや多層スライドコーターを用いて触媒層用塗液と（Ｂ）層用塗液を同時に転写用基材に塗布し乾燥する方式も採用できる。塗布方式は、目的の形状に塗工できる方法であれば特に限定されることはなく、例えば、ダイコート法、スクリーン印刷法、スプレー法、

グラビアコート法、スライドコート法などを用いることができる。

[0129] 上記ＣＣＭ製造方法において、加熱プレスの温度や圧力は、（Ａ）層の厚さ、水分率、（Ｂ）層および触媒層の厚さや転写用基材の種類により適宜選択すればよいが、工業的生産性や高分子電解質の熱分解抑制などの観点から１２０℃～２５０℃の範囲で行うことが好ましい。具体的には、（Ｂ）層に含有されるポリマーのガラス転移温度より大きく、かつ２００℃以下で行うことがより好ましい。加熱プレスにおける圧力は、電解質膜保護の観点から可能な限り弱い方が好ましく、例えば、平板プレスの場合は２～１０ＭＰａの範囲が好ましい。

[0130] ［膜電極接合体］

膜電極接合体は、上記ＣＣＭと、その両面に配置されるガス拡散層（ガス拡散電極）とを含む。具体的には、ＣＣＭのアノード触媒層側にアノードガス拡散層を、カソード触媒層側にカソードガス拡散層を、それぞれ配置・接合したものである。

[0131] ガス拡散層は、一般に、ガス透過性および電子伝導性を有する部材で構成されており、例えば、カーボン多孔質体や金属多孔質体が挙げられる。カーボン多孔質体としては、カーボンペーパー、カーボンクロス、カーボンメッシュ、カーボン不織布等が挙げられる。金属多孔質体としては、金属メッシュ、発泡金属、金属織物、金属焼結体、金属不織布等が挙げられる。この金属としては、例えば、チタン、アルミニウム、銅、ニッケル、ニッケル－クロム合金、銅およびその合金、銀、アルミ合金、亜鉛合金、鉛合金、チタン、ニオブ、タンタル、鉄、ステンレス、金、白金等が挙げられる。

[0132] ガス拡散層には、水の滞留によるガス拡散・透過性の低下を防ぐための撥水処理や、水の排出路を形成するための部分的撥水処理および部分的親水処理や、抵抗を下げるための炭素粉末の添加等を行うこともできる。また、ガス拡散層には、ＣＣＭ側に、少なくとも無機導電性物質と疎水性ポリマーを含む導電性中間層を設けることもできる。特に、ガス拡散層が空隙率の大きい炭素繊維織物や不織布で構成されている場合、導電性中間層を設けること

で、触媒溶液がガス拡散層にしみ込むことによる性能低下を抑えることができる。

[0133] ガス拡散層の厚みは、５０μｍ以上が好ましく、１００μｍ以上がより好ましく、１５０μｍ以上が特に好ましい。また、１，０００μｍ以下が好ましく、７００μｍ以下がより好ましく、５００μｍ以下が特に好ましい。

[0134] アノードガス拡散層とカソードガス拡散層とは同一材料で構成されていてもよいし、異なる材料で構成されていてもよい。膜電極接合体を水電解装置に適用する場合は、アノードガス拡散層とカソードガス拡散層とは異なる材料で構成されていることが好ましい。例えば、アノードガス拡散層は金属多孔質体で構成され、カソードガス拡散層はカーボン多孔質体で構成されることが好ましい。

[0135] ［適用例］

本発明の実施の形態に係る電解質膜、該電解質膜を用いたＣＣＭおよび膜電極接合体は、例えば、電気化学用途に適用することができる。電気化学用途としては、例えば、燃料電池、レドックスフロー電池、水電解装置、電気化学式水素圧縮装置等が挙げられる。これらの中でも水電解式水素装置に適用されることが好ましく、水電解装置に適用されることが特に好ましい。

実施例

[0136] 以下、実施例により本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、各種測定条件は次の通りである。

[0137] （１）ポリマーの分子量

ポリマー溶液の数平均分子量及び重量平均分子量をゲル浸透クロマトグラフィー（ＧＰＣ）により測定した。装置として東ソー（株）製ＨＬＣ－８０２２ＧＰＣを用いた。検出器には、紫外検出器と示差屈折計を用いた。また、ＧＰＣカラムとして東ソー（株）製ＴＳＫ ｇｅｌ ＳｕｐｅｒＨＭ－Ｈ（内径６．０ｍｍ、長さ１５ｃｍ）２本を用いた。展開溶媒として、Ｎ－メチル－２－ピロリドン溶媒（臭化リチウムを１０ｍｍｏｌ／Ｌ含有するＮ－メチル－２－ピロリドン溶媒）を用いて、流量０．２ｍＬ／ｍｉｎで測定し

、標準ポリスチレン換算により数平均分子量及び重量平均分子量を求めた。

[0138] （２）ポリマーのイオン交換容量（ＩＥＣ）

ポリマーをＮＭＰで溶解した溶液をＰＥＴフィルムに塗布し、乾燥して、電解質膜を作成した。この電解質膜について中和滴定法によりイオン交換容量を測定した。測定は３回実施し、その平均値を取った。

[0139] プロトン置換し、純水で十分に洗浄した電解質膜の膜表面の水分を拭き取った後、１００℃にて１２時間以上真空乾燥し、乾燥重量を求めた。

[0140] 電解質膜に５質量％硫酸ナトリウム水溶液を５０ｍＬ加え、１２時間静置してイオン交換した。

[0141] イオン交換後の硫酸ナトリウム水溶液を、０．０１ｍｏｌ／Ｌ水酸化ナトリウム水溶液を用いて、滴定した。指示薬として市販の滴定用フェノールフタレイン溶液０．１ｗ／ｖ％を加え、薄い赤紫色になった点を終点とした。

[0142] イオン交換容量（ＩＥＣ）は下記式により求めた。

[0143] ＩＥＣ（ｍｅｑ／ｇ）＝〔水酸化ナトリウム水溶液の濃度（ｍｍｏｌ／ｍＬ）×滴下量（ｍＬ）〕／試料の乾燥重量（ｇ）。

[0144] （３）ＳＥＭ観察による各層の膜厚の測定および画像処理による空隙率の測定

試料直上に遮蔽板を置き、その上からアルゴンのブロードイオンビームを照射してエッチングを行い、（Ｂ）層の断面を露出させた。その後、試料断面にＰｔコートを施し、以下の条件に従って断面観察を実施した。

[0145] 装置：電界放射型走査電子顕微鏡（ＦＥ－ＳＥＭ） ＪＳＭ－７８００Ｆ Ｐｒｉｍｅ

加速電圧：５．０ｋＶ

検出信号：反射電子

撮影倍率：５００倍、５，０００倍、５０、０００倍

膜厚の測定には、撮影倍率５００倍もしくは５，０００倍で撮影した画像に対して、（Ａ）層、（Ｂ）層の厚みを計測することにより、各層の厚みを得た。

[0146] 空隙の測定には、撮影倍率５０，０００倍で撮影した画像に対して画像解析法を適用した。画像解析ソフトウェアであるＩｍａｇｅＪを用いて画像のノイズ低減処理、背景の輝度ムラ低減およびコントラスト増長を行った後、Ｔｒａｉｎａｂｌｅ Ｗｅｋａ Ｓｅｇｍｅｎｔａｔｉｏｎを用いた機械学習による、前記画像中の粒子成分と空隙成分の２値化を行った。２値化では、同一の分類器を適用し、各試料について同じ基準による２値化を行った。得られた２値化画像から、（Ｂ）層の両方の界面からそれぞれ厚み１０％の領域における空隙成分の合計面積（空隙面積）を求め、当該領域の全体面積に対する空隙面積の割合をそれぞれ算出し、空隙率を得た。（Ａ）層との界面領域における空隙率を空隙率（Ｘ１）、（Ａ）層とは反対側の界面領域における空隙率を空隙率（Ｘ２）とした。

[0147] （４）層間接合性（剥離性）の評価

実施例および比較例で作製した電解質膜に触媒層を積層したＣＣＭを２ｃｍ×２ｃｍのサイズに切り出して試験片とした。この試験片を８０℃のイオン交換水２０ｇに６時間、１２時間、１８時間および２４時間浸漬したときの電解質膜と触媒層との接合状態を観察し、以下の基準で評価した。

Ａ：２４時間浸漬後でも剥離は起こらなかった

Ｂ：１８時間浸漬後では剥離は起こらなかったが、２４時間浸漬後に剥離が起こった

Ｃ：１２時間浸漬後では剥離は起こらなかったが、１８時間浸漬後に剥離が起こった

Ｄ：６時間浸漬後では剥離は起こらなかったが、１２時間浸漬後に剥離が起こった

Ｅ：６時間浸漬後に剥離が起きた。

[0148] （５）耐久性の評価

実施例および比較例で作製した電解質膜の両面にそれぞれ触媒層を積層したＣＣＭの、カソード触媒層側にカソードガス拡散層として市販のＳＧＬ社製ガス拡散電極２４ＢＣＨを、アノード触媒層側にアノードガス拡散層とし

て市販の多孔質チタン焼結体プレートをそれぞれ積層して、膜電極接合体を作製した。

[0149] 上記で作製した膜電極接合体を英和（株）製ＪＡＲＩ標準セル“Ｅｘ－１”（電極面積２５ｃｍ^2）にセットし、平均ＣＣＭ圧力が４ＭＰａとなるようセルを締結し、セル温度を８０℃とした。カソード電極とアノード電極の双方に電気伝導度１μＳ／ｃｍ以下の脱イオン水を大気圧で０．２Ｌ／ｍｉｎの流量にて供給し、２．０Ａ／ｃｍ^{2}の電流を印加して水電解反応により水素ガスと酸素ガスを製造した。

[0150] 耐久性は、２．０Ａ／ｃｍ^{2}の電流を３００時間印加し続けたときの電圧（V_1）の初期印加電圧（V_0）からの上昇率で評価した。電圧上昇率が小さいほど耐久性に優れる。電圧上昇率は下記式から算出した。

電圧上昇率（％）＝（V_1-V_0）×１００／（V_0）

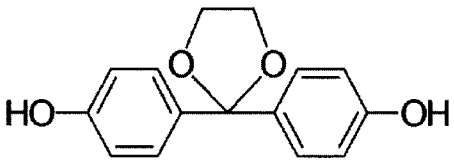
［合成例１］

（下記化学式（Ｇ１）で表される２，２－ビス（４－ヒドロキシフェニル）－１，３－ジオキソラン（Ｋ－ＤＨＢＰ）の合成）

攪拌器、温度計及び留出管を備えた５００ｍＬフラスコに、４，４’－ジヒドロキシベンゾフェノン４９．５ｇ、エチレングリコール１３４ｇ、オルトギ酸トリメチル９６．９ｇ及びｐ－トルエンスルホン酸一水和物０．５０ｇを仕込み溶解した。その後７８～８２℃で２時間保温攪拌した。更に、内温を１２０℃まで徐々に昇温、ギ酸メチル、メタノール、オルトギ酸トリメチルの留出が完全に止まるまで加熱した。この反応液を室温まで冷却後、反応液を酢酸エチルで希釈し、有機層を５％炭酸カリウム水溶液１００ｍＬで洗浄した。分液後、有機層の溶媒を留去した。残留物にジクロロメタン８０ｍＬを加え結晶を析出させ、これを濾過し、乾燥して下記化学式（Ｇ１）で示される２，２－ビス（４－ヒドロキシフェニル）－１，３－ジオキソラン５２．０ｇを得た。この結晶をガスクロマトグラフィー（ＧＣ）分析したところ９９．９％の２，２－ビス（４－ヒドロキシフェニル）－１，３－ジオキソランと０．１％の４，４’－ジヒドロキシベンゾフェノンであった。純

度は９９．９％であった。

[0151] [化3]



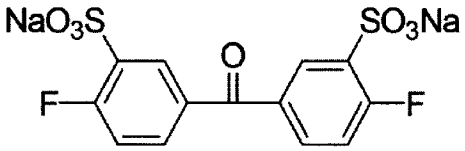
(G1)

[0152] ［合成例２］

（下記化学式（Ｇ２）で表されるジソジウム－３，３’－ジスルホネート－４，４’－ジフルオロベンゾフェノンの合成）

４，４’－ジフルオロベンゾフェノン１０９．１ｇ（シグマアルドリッチジャパン（同）試薬）を発煙硫酸（５０％SO_3）１５０ｍＬ（富士フイルム和光純薬（株）試薬）中、１００℃で１０時間反応させた。その後、多量の水中に少しずつ投入し、ＮａＯＨで中和した後、食塩（ＮａＣｌ）２００ｇを加え合成物を沈殿させた。得られた沈殿を濾別し、エタノール水溶液で再結晶し、下記化学式（Ｇ２）で示されるジソジウム－３，３’－ジスルホネート－４，４’－ジフルオロベンゾフェノンを得た。純度は９９．３％であった。

[0153] [化4]



(G2)

[0154] ［合成例３］

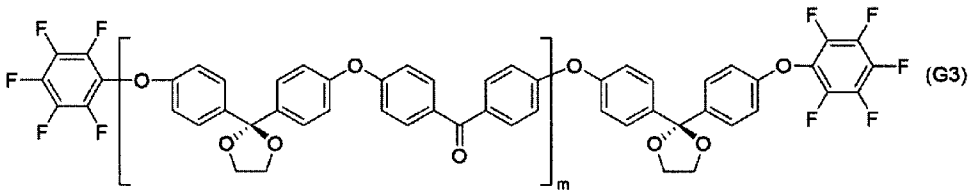
（下記一般式（Ｇ３）で表される非イオン性オリゴマーａ１の合成）

攪拌機、窒素導入管、Ｄｅａｎ－Ｓｔａｒｋトラップを備えた２，０００ｍＬ　ＳＵＳ製重合装置に、炭酸カリウム１６．５９ｇ（アルドリッチ試薬、１２０ｍｍｏｌ）、合成例１で得たＫ－ＤＨＢＰ２５．８３ｇ（１００ｍｍｏｌ）および４，４’－ジフルオロベンゾフェノン２０．３ｇ（アルドリッチ試薬、９３ｍｍｏｌ）を入れた。装置内を窒素置換した後、Ｎ－メチルピロリドン（ＮＭＰ）３００ｍＬとトルエン１００ｍＬを加え、１５０℃で

脱水後、昇温してトルエンを除去し、１７０℃で３時間重合を行った。多量のメタノールで再沈殿精製を行い、非イオン性オリゴマーａ１の末端ヒドロキシ体を得た。この非イオン性オリゴマーａ１の末端ヒドロキシ体の数平均分子量は１０，０００であった。

[0155] 攪拌機、窒素導入管、Ｄｅａｎ－Ｓｔａｒｋトラップを備えた５００ｍＬ三口フラスコに、炭酸カリウム１．１ｇ（シグマアルドリッチジャパン（同）試薬、８ｍｍｏｌ）、上記非イオン性オリゴマーａ１の末端ヒドロキシ体２０．０ｇ（２ｍｍｏｌ）を入れた。装置内を窒素置換した後、ＮＭＰ１００ｍＬ及びトルエン３０ｍＬを加え、１００℃で脱水後、昇温してトルエンを除去した。さらに、ヘキサフルオロベンゼン２．２ｇ（シグマアルドリッチジャパン（同）試薬、１２ｍｍｏｌ）を加え、１０５℃で１２時間反応を行った。多量のイソプロピルアルコールで再沈殿精製を行い、下記一般式（Ｇ３）で示される非イオン性オリゴマーａ１（末端：フルオロ基）を得た。数平均分子量は１１，０００であった。

[0156] [化5]



(G3)

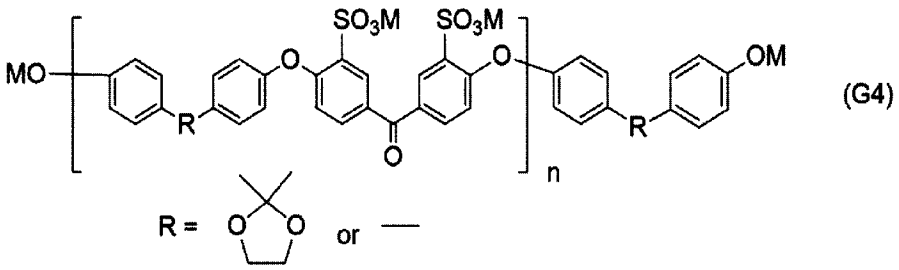
[0157] ［合成例４］

（下記一般式（Ｇ４）で表されるイオン性オリゴマーａ２の合成）

攪拌機、窒素導入管、Ｄｅａｎ－Ｓｔａｒｋトラップを備えた２，０００ｍＬ　ＳＵＳ製重合装置に、炭酸カリウム２７．６ｇ（シグマアルドリッチジャパン（同）試薬、２００ｍｍｏｌ）、合成例１で得たＫ－ＤＨＢＰ１２．９ｇ（５０ｍｍｏｌ）、４，４’－ビフェノール９．３ｇ（シグマアルドリッチジャパン（同）試薬、５０ｍｍｏｌ）、合成例２で得たジソジウム－３，３’－ジスルホネート－４，４’－ジフルオロベンゾフェノン３９．３ｇ（９３ｍｍｏｌ）、および１８－クラウン－６　１７．９ｇ（富士フイル

ム和光純薬（株）８２ｍｍｏｌ）を入れた。装置内を窒素置換した後、ＮＭＰ３００ｍＬ及びトルエン１００ｍＬを加え、１５０℃で脱水後、昇温してトルエンを除去し、１７０℃で６時間重合を行った。多量のイソプロピルアルコールで再沈殿精製を行い、下記一般式（Ｇ４）で示されるイオン性オリゴマーａ２（末端：ヒドロキシ基）を得た。数平均分子量は１６，０００であった。一般式（Ｇ４）において、Ｍは、Ｈ、ＮａまたはＫを表す。

[0158] [化6]



[0159] ［合成例５］

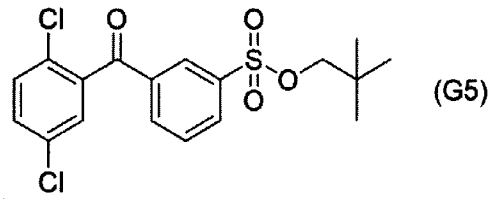
（下記化学式（Ｇ５）で表される３－（２，５－ジクロロベンゾイル）ベンゼンスルホン酸ネオペンチルの合成）

攪拌機、冷却管を備えた３Ｌの三口フラスコに、クロロスルホン酸２４５ｇ（２．１ｍｏｌ）を入れ、続いて２，５－ジクロロベンゾフェノン１０５ｇ（４２０ｍｍｏｌ）を加え、１００℃のオイルバスで８時間反応させた。所定時間後、反応液を砕氷１，０００ｇにゆっくりと注ぎ、酢酸エチルで抽出した。有機層を食塩水で洗浄、硫酸マグネシウムで乾燥後、酢酸エチルを留去し、淡黄色の粗結晶３－（２，５－ジクロロベンゾイル）ベンゼンスルホン酸クロリドを得た。粗結晶は精製せず、そのまま次工程に用いた。

[0160] ２，２－ジメチル－１－プロパノール（ネオペンチルアルコール）４１．１ｇ（４６２ｍｍｏｌ）をピリジン３００ｍＬに加え、約１０℃に冷却した。ここに上記で得られた粗結晶を約３０分かけて徐々に加えた。全量添加後、さらに３０分撹拌し反応させた。反応後、反応液を塩酸水１，０００ｍＬ中に注ぎ、析出した固体を回収した。得られた固体を酢酸エチルに溶解させ、炭酸水素ナトリウム水溶液、食塩水で洗浄後、硫酸マグネシウムで乾燥後

、酢酸エチルを留去し、粗結晶を得た。これをメタノールで再結晶し、下記化学式（Ｇ５）で示される３－（２，５－ジクロロベンゾイル）ベンゼンスルホン酸ネオペンチルの白色結晶を得た。

[0161] [化7]



(G5)

[0162] ［合成例６］

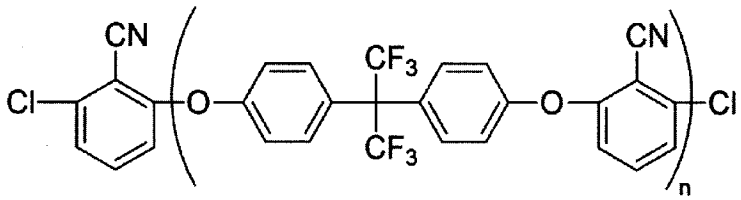
（下記一般式（Ｇ６）で表されるイオン性基を含有しないオリゴマーの合成）

撹拌機、温度計、冷却管、Ｄｅａｎ－Ｓｔａｒｋ管、窒素導入の三方コックを取り付けた１Ｌの三つ口のフラスコに、２，６－ジクロロベンゾニトリル４９．４ｇ（０．２９ｍｏｌ）、２，２－ビス（４－ヒドロキシフェニル）－１，１，１，３，３，３－ヘキサフルオロプロパン８８．４ｇ（０．２６ｍｏｌ）、炭酸カリウム４７．３ｇ（０．３４ｍｏｌ）をはかりとった。フラスコ内を窒素置換した後、スルホラン３４６ｍＬ、トルエン１７３ｍＬを加えて撹拌した。フラスコをオイルバスにつけ、１５０℃に加熱還流させた。反応により生成する水をトルエンと共沸させ、Ｄｅａｎ－Ｓｔａｒｋ管で系外に除去しながら反応させると、約３時間で水の生成がほとんど認められなくなった。反応温度を徐々に上げながら大部分のトルエンを除去した後、２００℃で３時間反応を続けた。次に、２，６－ジクロロベンゾニトリル１２．３ｇ（０．０７２ｍｏｌ）を加え、さらに５時間反応した。

[0163] 得られた反応液を放冷後、トルエン１００ｍＬを加えて希釈した。副生した無機化合物の沈殿物を濾過除去し、濾液を２Ｌのメタノール中に投入した。沈殿した生成物を濾別、回収し乾燥後、テトラヒドロフラン２５０ｍＬに溶解した。これをメタノール２Ｌに再沈殿し、下記一般式（Ｇ６）で表される目的のオリゴマー１０７ｇを得た。数平均分子量は１１，０００であった

。

[0164] [化8]



(G6)

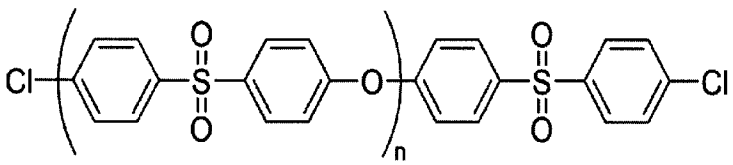
[0165] ［合成例７］

（下記化学式（Ｇ８）で表されるセグメントと下記一般式（Ｇ９）で表されるセグメントからなるポリエーテルスルホン（ＰＥＳ）系ブロック共重合体前駆体ｂ１の合成）

無水塩化ニッケル１．６２ｇとジメチルスルホキシド１５ｍＬとを混合し、７０℃に調整した。これに、２，２’－ビピリジル２．１５ｇを加え、同温度で１０分撹拌し、ニッケル含有溶液を調製した。

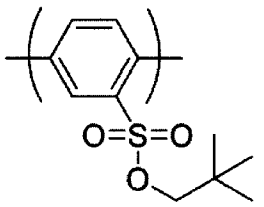
[0166] ここに、２，５－ジクロロベンゼンスルホン酸（２，２－ジメチルプロピル）１．４９ｇと下記一般式（Ｇ７）で示される、スミカエクセルＰＥＳ５２００Ｐ（住友化学（株）製、Ｍｎ＝４０，０００、Ｍｗ＝９４，０００）０．５０ｇとを、ジメチルスルホキシド５ｍＬに溶解させて得られた溶液に、亜鉛粉末１．２３ｇを加え、７０℃に調整した。これに前記ニッケル含有溶液を注ぎ込み、７０℃で４時間重合反応を行った。反応混合物をメタノール６０ｍＬ中に加え、次いで、６ｍｏｌ／Ｌ塩酸６０ｍＬを加え１時間攪拌した。析出した固体を濾過により分離し、乾燥し、灰白色の下記一般式（Ｇ８）と下記一般式（Ｇ９）で表されるセグメントを含むブロック共重合体前駆体ｂ１を１．６２ｇ、収率９９％で得た。重量平均分子量は２３万であった。

[0167] [化9]



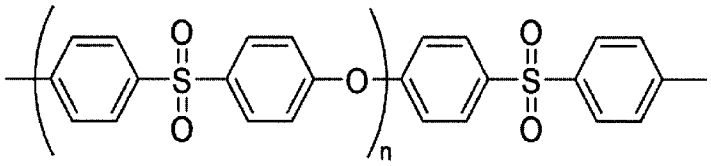
(G7)

[0168] [化10]



(G8)

[0169] [化11]



(G9)

[0170] ［（Ａ）層用塗液の調製］

以下の要領で、各種の高分子電解質を含む塗液ｐ１～ｐ４をそれぞれ調製した。

[0171] ［塗液ｐ１］：ポリエーテルケトン系ブロック共重合体Ｐ１を含む塗液

撹拌機、窒素導入管、Ｄｅａｎ－Ｓｔａｒｋトラップを備えた２，０００ｍＬのＳＵＳ製重合装置に、１６ｇのイオン性オリゴマーａ２及び１１ｇの非イオン性オリゴマーａ１を入れ、オリゴマーの総仕込み量が７ｗｔ％となるようにＮＭＰを加えて、１０５℃で２４時間反応を行った。

[0172] 多量のイソプロピルアルコール／ＮＭＰ混合液（重量比２／１）への再沈殿を行い、得られた沈殿をろ過により回収し多量のイソプロピルアルコールで洗浄してブロック共重合体Ｐ１を得た。重量平均分子量は３４万であった。このブロック共重合体Ｐ１のイオン交換容量（ＩＥＣ）は２．１ｍｅｑ／ｇであった。続いてブロック共重合体Ｐ１をＮＭＰに溶解させ、１μｍのポリプロピレン製フィルターを用いて加圧ろ過し、塗液ｐ１（高分子電解質濃度１３質量％）を得た。塗液ｐ１の粘度は１，３００ｍＰａ・ｓであった。

[0173] ［塗液ｐ２］：ポリエーテルケトン系ランダム共重合体Ｐ２を含む塗液

撹拌機、窒素導入管、Ｄｅａｎ－Ｓｔａｒｋトラップを備えた５Ｌの反応容器に、合成例１で合成した２，２－ビス（４－ヒドロキシフェニル）－１，３－ジオキソラン１２９ｇ、４，４’－ビフェノール９３ｇ（シグマアル

ドリッチジャパン（同）試薬）、および合成例２で合成したジソジウム－３，３’－ジスルホネート－４，４’－ジフルオロベンゾフェノン４２２ｇ（１．０ｍｏｌ）を入れた。容器内を窒素置換した後、ＮＭＰ　３，０００ｇ、トルエン４５０ｇ、１８－クラウン－６　２３２ｇ（富士フイルム和光純薬（株）試薬）を加えた。モノマーが全て溶解したことを確認した後、炭酸カリウム３０４ｇ（シグマアルドリッチジャパン（同）試薬）を加え、環流しながら１６０℃で脱水した。その後、昇温してトルエン除去し、２００℃で１時間脱塩重縮合を行った。得られたランダム共重合体Ｐ２の重量平均分子量は３２万、イオン交換容量（ＩＥＣ）は２．１であった。

[0174] 次に重合原液の粘度が５００ｍＰａ・ｓになるようにＮＭＰを添加して希釈した。（株）久保田製作所製インバーター・コンパクト高速冷却遠心機（型番６９３０）にアングルローターＲＡ－８００をセットし、２５℃で３０分間、遠心力２０，０００Ｇで重合原液の直接遠心分離を行った。沈降固形物（ケーキ）と上澄み液（塗液）がきれいに分離できたので上澄み液を回収した。次に、撹拌しながら８０℃で減圧蒸留し、ポリマー濃度が１４質量％になるまでＮＭＰを除去し、さらに５μｍのポリエチレン製フィルターで加圧濾過して、塗液ｐ２を得た。この塗液ｐ２の粘度は１，０００ｍＰａ・ｓであった。

[0175] ［塗液ｐ３］：下記一般式（Ｇ１０）で表されるポリアリーレン系ブロック共重合体Ｐ３を含む塗液

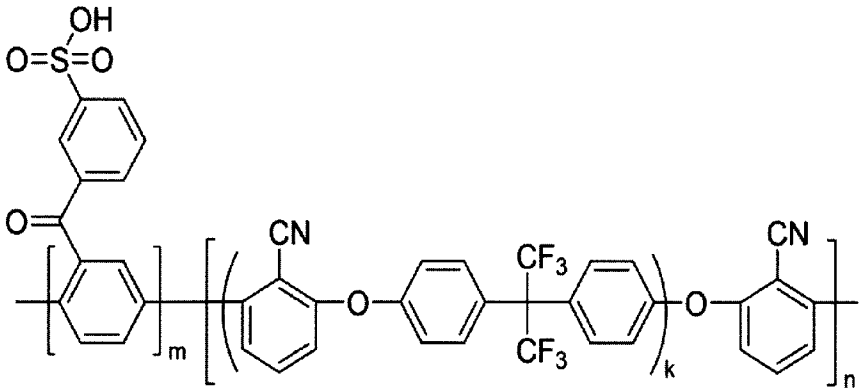
乾燥したＮ，Ｎ－ジメチルアセトアミド（ＤＭＡｃ）５４０ｍＬを、３－（２，５－ジクロロベンゾイル）ベンゼンスルホン酸ネオペンチル１３５．０ｇ（０．３３６ｍｏｌ）と、合成例６で合成した一般式（Ｇ６）で表される非イオン性オリゴマーを４０．７ｇ（５．６ｍｍｏｌ）、２，５－ジクロロ－４’－（１－イミダゾリル）ベンゾフェノン６．７１ｇ（１６．８ｍｍｏｌ）、ビス（トリフェニルホスフィン）ニッケルジクロリド６．７１ｇ（１０．３ｍｍｏｌ）、トリフェニルホスフィン３５．９ｇ（０．１３７ｍｏｌ）、ヨウ化ナトリウム１．５４ｇ（１０．３ｍｍｏｌ）、亜鉛５３．７ｇ

（０．８２１ｍｏｌ）の混合物中に窒素下で加えた。

[0176] 反応系を撹拌下に加熱し（最終的には７９℃まで加温）、３時間反応させた。反応途中で系中の粘度上昇が観察された。重合反応溶液をＤＭＡｃ７３０ｍＬで希釈し、３０分撹拌し、セライトを濾過助剤に用い、濾過した。

[0177] 濾液をエバポレーターで濃縮し、濾液に臭化リチウム４３．８ｇ（０．５０５ｍｏｌ）を加え、内温１１０℃で７時間、窒素雰囲気下で反応させた。反応後、室温まで冷却し、アセトン４Ｌに注ぎ、凝固した。凝固物を濾集、風乾後、ミキサーで粉砕し、１Ｎ塩酸１，５００ｍＬで攪拌しながら洗浄を行った。濾過後、生成物を洗浄液のｐＨが５以上となるまでイオン交換水で洗浄した。その後、８０℃で一晩乾燥し、ポリアリーレン系ブロック共重合体Ｐ３を２３．０ｇ得た。このポリアリーレン系ブロック共重合体Ｐ３の重量平均分子量は１９万、イオン交換容量（ＩＥＣ）は２．０であった。得られたポリアリーレン系ブロック共重合体Ｐ３を、０．１ｇ／ｇとなるように、Ｎ－メチル－２－ピロリドン／メタノール＝３０／７０（質量%）の混合有機溶媒に溶解して、塗液ｐ３を得た。塗液ｐ３の粘度は１，２００ｍＰａ・ｓであった。

[0178] [化12]



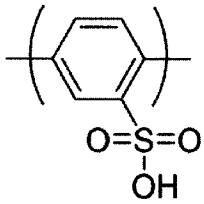
(G10)

[0179] ［塗液ｐ４］：ポリエーテルスルホン系ブロック共重合体Ｐ４を含む塗液

合成例７で得られたブロック共重合体前駆体ｂ１を０．２３ｇ計量し、臭化リチウム一水和物０．１６ｇとＮＭＰ８ｍＬとの混合溶液に加え、１２０℃で２４時間反応させた。反応混合物を、６ｍｏｌ／Ｌ塩酸８０ｍＬ中に注

ぎ込み、１時間撹拌した。析出した固体を濾過により分離した。分離した固体を乾燥し、灰白色の前記一般式（Ｇ９）で示されるセグメントと下記化学式（Ｇ１１）で表されるセグメントからなるブロック共重合体Ｐ４を得た。得られたポリエーテルスルホン系ブロック共重合体Ｐ４の重量平均分子量は１９万、イオン交換容量（ＩＥＣ）は２．０であった。得られたポリエーテルスルホン系ブロック共重合体Ｐ４を、０．１ｇ／ｇとなるように、Ｎ－メチル－２－ピロリドン／メタノール＝３０／７０（質量％）有機溶媒に溶解して、塗液ｐ４を得た。塗液ｐ４の粘度は１，３００ｍＰａ・ｓであった。

[0180] [化13]



(G11)

[0181] ［（Ｂ）層用塗液の調製］

以下の要領で、塗液ｑ１～ｑ１０をそれぞれ調製した。

[0182] ［塗液ｑ１］

粒子：カーボンブラック（ＣａｂｏｔＣｏｒｐｏｒａｔｉｏｎ製“ＶＵＬＣＡＮ”（登録商標）ＸＣ７２：平均粒子径３０ｎｍ）を１０質量部

・ポリマー：フッ素系高分子電解質であるケマーズ（Ｃｈｅｍｏｕｒｓ）（株）製の「“Ｎａｆｉｏｎ”（登録商標）品番Ｄ２０２０」を固形分換算で８質量部

・溶媒：水と１－プロピルアルコールとの質量比４：６の混合溶媒

上記の粒子とポリマーを溶媒中でビーズミルを用いて分散して、固形分濃度が１０質量％の塗液ｑ１を調製した。塗液ｑ１におけるポリマーの質量（Ｐ）と粒子の質量（Ｆ）との比率（Ｐ／Ｆ）は、０．８である。

[0183] ［塗液ｑ２～ｑ１０の調製］

塗液ｑ２～ｑ７は、ポリマーと粒子との比率（Ｐ／Ｆ）を表１に示すように変更したこと以外は塗液ｑ１と同様にして調製した。塗液ｑ８は、粒子を

用いないこと以外は塗液ｑ１と同様にして調製した。塗液ｑ９は、粒子をカーボンブラックから富士フイルム和光純薬（株）製の酸化セリウム（ＩＶ）（平均粒子径５０ｎｍ）に変更したこと以外は塗液ｑ１と同様にして調製した。塗液ｑ１０は、ポリマーをＳｏｌｖｅｙ製のＰＶＤＦ（ポリビニリデンフルオリド）に変更したこと以外は塗液ｑ８と同様にして調製した。

[0184] [表1]

【表１】

塗液	粒子	ポリマー	P／F
q1	カーボンブラック	"nafion"	0.8
q2	カーボンブラック	"nafion"	0.4
q3	カーボンブラック	"nafion"	1.2
q4	カーボンブラック	"nafion"	1.6
q5	カーボンブラック	"nafion"	1.8
q6	カーボンブラック	"nafion"	2.0
q7	カーボンブラック	"nafion"	3.0
q8	－	"nafion"	－
q9	酸化セリウム	"nafion"	0.8
q10	－	PVDF	－

[0185] ［アノード触媒層転写シートの作製］

市販のポリテトラフルオロエチレン製フィルムに下記のアノード触媒層用塗液を、イリジウム量が１．０ｍｇ／ｃｍ^{2}となるように流延塗布し１００℃にて４時間乾燥することにより、アノード触媒層転写シートを作製した。

[0186] ＜アノード触媒層用塗液＞

粒子（Ｕｍｉｃｏｒｅ社製のＩｒＯ$_2$触媒Ｅｌｙｓｔ Ｉｒ７５ ０４８０（Ｉｒ含有率７５％）１０質量部と、フッ素系高分子電解質（ケマーズ（株）製の“Ｎａｆｉｏｎ”（登録商標）品番Ｄ２０２０）を固形分換算で１．２質量部とを、水２８．８質量部と、１－プロパノール３０質量部と、ｔ－ブタノール３０質量部に分散して調製した。

[0187] ［カソード触媒層転写シートの作製］

市販のポリテトラフルオロエチレン製フィルムに下記のカソード触媒層用塗液を、白金量が０．３ｍｇ／ｃｍ^{2}となるように流延塗布し１００℃にて４時間乾燥することにより、カソード触媒層転写シートを作製した。

[0188] ＜カソード触媒層用塗液＞

触媒粒子（田中貴金属工業（株）製白金触媒担持炭素粒子ＴＥＣ１０Ｅ５０Ｅ（白金担持率５０質量％）を１０質量部と、フッ素系高分子電解質（ケマーズ（株）製の“Ｎａｆｉｏｎ”（登録商標）品番Ｄ２０２０）を固形分換算で５質量部とを、水２５質量部と、１－プロパノール３０質量部と、ｔ－ブタノール３０質量部に分散して調製した。

[0189] ［実施例１］

以下の要領で電解質膜を作製した。

[0190] 〔（Ａ）層の作製〕

“カプトン”（登録商標）テープを用いて東レ（株）製ＰＥＴフィルム“ルミラー”（登録商標）１２５Ｔ６０をＳＵＳ板に貼り合わせて固定した。ＰＥＴフィルム上に塗液ｐ１を流延塗布した後、１００℃にて４時間乾燥しフィルム状膜を得た。このフィルム状膜を１０質量％硫酸水溶液に８０℃で２４時間浸漬してプロトン置換、脱保護反応した後に、大過剰量の純水に２４時間浸漬して充分洗浄し、（Ａ）層（膜厚１００μｍ）を得た。

[0191] 〔（Ｂ）層の積層〕

（Ａ）層上に塗液ｑ１を流延塗布し、１００℃にて４時間乾燥することにより、（Ａ）層上に（Ｂ－１）層（膜厚３μｍ）を積層した。続いて、（Ｂ－１）層上に塗液ｑ８を流延塗布し、１００℃にて４時間乾燥することにより、（Ｂ－２）層（膜厚３μｍ）を積層した。

[0192] ［実施例２～１１］

（Ｂ－１）層の塗液および（Ｂ－２）層の塗液を表２に示すように変更したこと以外は、実施例１と同様にして電解質膜を作製した。

[0193] ［実施例１２～１４］

（Ａ）層用塗液ｐ１を表２に示すように変更したこと以外は、実施例１と同様にして電解質膜を作製した。

[0194] ［比較例１］

（Ｂ）層を積層しないこと以外は、実施例１と同様にして電解質膜を得た

。

[0195] ［比較例２］

（Ａ）層を実施例１と同様にして作製し、その（Ａ）層上に塗液ｑ８を流延塗布し、１００℃にて４時間乾燥することにより、（Ａ）層上にポリマーのみからなる単一の（Ｂ）層（膜厚６μｍ）を積層して、電解質膜を作製した。

[0196] ［比較例３］

（Ａ）層を実施例１と同様にして作製し、その（Ａ）層上に塗液ｑ７を流延塗布し、１００℃にて４時間乾燥することにより、（Ａ）層上に粒子とポリマーを含む単一の（Ｂ）層（膜厚６μｍ）を積層して、電解質膜を作製した。

[0197] ［実施例１５］

以下の要領でＣＣＭを作製した。

[0198] 〔（Ａ）層の作製〕

実施例１と同様にして（Ａ）層を作製した。

[0199] 〔触媒層／（Ｂ）層転写シートの作製〕

前述のアノード触媒層転写シートの触媒層の上に、塗液ｑ８を流延塗布し、１００℃にて４時間乾燥することにより（Ｂ－２）層（膜厚３μｍ）を積層し、続いて、（Ｂ－２）層の上に、塗液ｑ１を流延塗布し、１００℃にて４時間乾燥することにより（Ｂ－１）層（膜厚３μｍ）を積層した。この触媒層／（Ｂ）層転写シートは、転写用基材上に触媒層と（Ｂ）層（（Ｂ－２）層／（Ｂ－１）層）とが順次積層された、触媒層／（Ｂ－２）層／（Ｂ－１）層層転写シートであり、ＣＣＭを作製するのに用いた。

[0200] 〔ＣＣＭの作製〕

上記で作製した（Ａ）層と転写シートの（Ｂ－１）層とが対向接触するように重ね合わせて、１５０℃、５ＭＰａで３分間加熱プレスを行い、加圧した状態で４０℃以下まで降温させてから圧力を開放し、ＣＣＭを得た。

[0201] ［実施例１６］

以下の要領でＣＣＭを作製した。

[0202] 〔（Ａ）層と（Ｂ－１）層との積層体の作製〕

実施例１と同様にして作製した（Ａ）層上に塗液ｑ１を流延塗布し、１００℃にて４時間乾燥することにより、（Ａ）層上に（Ｂ－１）層（膜厚３μｍ）が積層された積層体を得た。

[0203] 〔触媒層／（Ｂ－２）層転写シートの作製〕

前述のアノード触媒層転写シートの触媒層の上に、塗液ｑ８を流延塗布し、１００℃にて４時間乾燥することにより（Ｂ－２）層（膜厚３μｍ）を積層した。この触媒層／（Ｂ－２）層転写シートは、転写用基材上に触媒層と（Ｂ－２）層とが順次積層されたものであり、ＣＣＭを作製するのに用いた。

[0204] 〔ＣＣＭの作製〕

上記で作製した積層体の（Ｂ－１）層と触媒層／（Ｂ－２）層転写シートの（Ｂ－２）層とが対向接触するように重ね合わせて、１５０℃、５ＭＰａで３分間加熱プレスを行い、加圧した状態で４０℃以下まで降温させてから圧力を開放し、ＣＣＭを得た。

[0205] ［評価］

上記実施例１～１４および比較例１～３で作製した電解質膜の（Ｂ）層側にアノード触媒層転写シートを重ね合わせ、１５０℃、５ＭＰａで３分間加熱プレスを行い、加圧した状態で４０℃以下まで降温させてから圧力を開放し、ＣＣＭを得た。これらのＣＣＭおよび実施例１５，１６で作製したＣＣＭについて、上記「（４）層間接合性（剥離性）の評価」に準じて電解質膜と触媒層との接合性を評価した。その結果を表２に示す。

[0206]

[表2]

[表2]

	(A)層	(B)層							層間接合性
	塗液	(B−1)層		(B−2)層		空隙率比 (X2／X1)	粒子	ポリマー	
		空隙率 (X1) (%)	塗液	空隙率 (X2) (%)	塗液				
実施例1	p1	30	q1	0	q8	0	CB	"nafion"	A
実施例2	p1	30	q1	5	q6	0.17	CB	"nafion"	A
実施例3	p1	30	q1	10	q5	0.33	CB	"nafion"	B
実施例4	p1	30	q1	15	q4	0.50	CB	"nafion"	C
実施例5	p1	40	q2	0	q8	0	CB	"nafion"	B
実施例6	p1	40	q2	10	q5	0.25	CB	"nafion"	B
実施例7	p1	20	q3	0	q8	0	CB	"nafion"	B
実施例8	p1	20	q3	5	q6	0.25	CB	"nafion"	B
実施例9	p1	10	q5	5	q6	0.50	CB	"nafion"	D
実施例10	p1	30	q9	0	q8	0	Ce	"nafion"	A
実施例11	p1	30	q1	0	q10	0	CB	"nafion"+PVDF	A
実施例12	p2	30	q1	0	q8	0	CB	"nafion"	A
実施例13	p3	30	q1	0	q8	0	CB	"nafion"	A
実施例14	p4	30	q1	0	q8	0	CB	"nafion"	A
実施例15	p1	30	q1	0	q8	0	CB	"nafion"	A
実施例16	p1	30	q1	0	q8	0	CB	"nafion"	A
比較例1	p1	—	—	—	—	—	—	—	E
比較例2	p1	塗液q8による単一層 空隙率(X1)、(X2)とも0%				—	—	"nafion"	E
比較例3	p1	塗液q7による単一層 空隙率(X1)、(X2)とも2%				1.00	CB	"nafion"	E

[0207] 表中、粒子「ＣＢ」はカーボンブラック、「Ｃｅ」は酸化セリウムを表す。

[0208] ［実施例２１］

以下の要領で電解質膜を作製した。

[0209] 〔（Ａ）層の作製〕

実施例１と同様にして（Ａ）層を作製した。

[0210] 〔（Ｂ）層の積層〕

（Ａ）層上に塗液ｑ１を流延塗布し、１００℃にて４時間乾燥することにより、（Ａ）層上に（Ｂ－１）層（膜厚５μｍ）を積層した。続いて、（Ｂ

－１）層上に塗液ｑ４を流延塗布し、１００℃にて４時間乾燥することにより、（Ｂ－２）層（膜厚５μｍ）を積層した。

[0211] ［実施例２２］

（Ｂ－２）層用塗液を塗液ｑ５に変更したこと以外は、実施例２１と同様にして電解質膜を作製した。

[0212] ［比較例２１］

（Ｂ）層を積層しないこと以外は、実施例２１と同様にして電解質膜を得た。

[0213] ［評価］

上記実施例および比較例で作製した電解質膜の（Ｂ）層側にカソード触媒層転写シートを重ね合わせ、１５０℃、５ＭＰａで３分間加熱プレスを行い、加圧した状態で４０℃以下まで降温させてから圧力を開放し、ＣＣＭを得た。これらのＣＣＭについて、上記「（４）層間接合性（剥離性）の評価」に準じて電解質膜と触媒層との接合性を評価した。その結果を表３に示す。

[0214] [表3]

【表３】

	(A)層	(B)層							層間接合性
	塗液	(B－1)層		(B－2)層		空隙率比 (X2／X1)	粒子	ポリマー	
		空隙率 (X1) (%)	塗液	空隙率 (X2) (%)	塗液				
実施例21	p1	30	q1	15	q4	0.50	CB	"nafion"	A
実施例22	p1	30	q1	10	q5	0.33	CB	"nafion"	A
比較例21	p1	－	－	－	－	－	－	－	E

[0215] ［実施例３１］

以下の要領で電解質膜を作製した。

[0216] 〔（Ａ）層の作製〕

実施例１と同様にして（Ａ）層を作製した。

[0217] 〔（Ｂ）層転写シートＤ１の作製〕

市販のポリテトラフルオロエチレン製フィルムに塗液ｑ８を流延塗布し、１００℃にて４時間乾燥することにより（Ｂ－２）層（膜厚３μｍ）を積層

した。さらに、（Ｂ－２）層上に塗液ｑ１を流延塗布し１００℃にて４時間乾燥することにより（Ｂ－１）層（膜厚３μｍ）を積層して、（Ｂ）層転写シートＤ１を得た。

[0218] 〔（Ｂ）層転写シートＤ２の作製〕

市販のポリテトラフルオロエチレン製フィルムに塗液ｑ４を流延塗布し、１００℃にて４時間乾燥することにより（Ｂ－２）層（膜厚５μｍ）を積層した。さらに、（Ｂ－２）層上に塗液ｑ１を流延塗布し１００℃にて４時間乾燥することにより（Ｂ－１）層（膜厚５μｍ）を積層して、（Ｂ）層転写シートＤ２を得た。

[0219] 〔（Ｂ）層の積層〕

ＰＥＴフィルムから（Ａ）層を剥離し、（Ａ）層の一方の面（アノード側面）に（Ｂ）層転写シートＤ１の（Ｂ－１）層側を、（Ａ）層の他方の面（カソード側面）に（Ｂ）層転写シートＤ２の（Ｂ－１）層側をそれぞれ重ね合わせ、１５０℃、５ＭＰａで３分間加熱プレスを行い、加圧した状態で４０℃以下まで降温させてから圧力を開放して、電解質膜を作製した。

[0220] ［実施例３２］

〔（Ｂ）層転写シートＤ３の作製〕

前記（Ｂ）層転写シートＤ１の作製において、（Ｂ－１）層用塗液ｑ１を塗液ｑ９に変更すること以外は、同様にして（Ｂ）層転写シートＤ３を作製した。

[0221] 〔（Ｂ）層の積層〕

ＰＥＴフィルムから（Ａ）層を剥離し、（Ａ）層の一方の面（アノード側面）に（Ｂ）層転写シートＤ３の（Ｂ－１）層側を、（Ａ）層の他方の面（カソード側面）に（Ｂ）層転写シートＤ２の（Ｂ－１）層側をそれぞれ重ね合わせ、１５０℃、５ＭＰａで３分間加熱プレスを行い、加圧した状態で４０℃以下まで降温させてから圧力を開放して、電解質膜を作製した。

[0222] ［実施例３３］

〔（Ｂ）層転写シートＤ４の作製〕

前記（Ｂ）層転写シートＤ１の作製において、（Ｂ－２）層用塗液ｑ８を塗液ｑ１０に変更すること以外は、同様にして（Ｂ）層転写シートＤ４を作製した。

[0223] 〔（Ｂ）層の積層〕

ＰＥＴフィルムから（Ａ）層を剥離し、（Ａ）層の一方の面（アノード側面）に（Ｂ）層転写シートＤ４の（Ｂ－１）層側を、（Ａ）層の他方の面（カソード側面）に（Ｂ）層転写シートＤ２の（Ｂ－１）層側をそれぞれ重ね合わせ、１５０℃、５ＭＰａで３分間加熱プレスを行い、加圧した状態で４０℃以下まで降温させてから圧力を開放して、電解質膜を作製した。

[0224] ［実施例３４～３６］

（Ａ）層用塗液ｐ１を表４に示すように変更したこと以外は、実施例３１と同様にして電解質膜を作製した

［比較例３１］

（Ｂ）層を積層しないこと以外は、実施例３１と同様にして電解質膜を作製した。

[0225] ［評価］

上記実施例および比較例で作製した電解質膜のアノード側（Ｂ）層上にアノード触媒層転写シート、電解質膜のカソード側（Ｂ）層上にカソード触媒層転写シートをそれぞれ重ね合わせ、１５０℃、５ＭＰａで３分間加熱プレスを行い、加圧した状態で４０℃以下まで降温させてから圧力を開放し、ＣＣＭを得た。これらのＣＣＭについて、上記「（５）耐久性の評価」に準じて耐久性を評価した。その結果を表４に示す。

[0226]

[表4]

【表４】

	(A)層	アノード側(B)層				カソード側(B)層				耐久性
	塗液	空隙率 (X1-1) (%)	空隙率 (X2-1) (%)	粒子	ポリマー	空隙率 (X1-2) (%)	空隙率 (X2-2) (%)	粒子	ポリマー	電圧上昇率 (%)
実施例31	p1	30	0	CB	"nafion"	30	15	CB	"nafion"	2
実施例32	p1	30	0	Ce	"nafion"	30	15	CB	"nafion"	5
実施例33	p1	30	0	CB	"nafion"+PVDF	30	15	CB	"nafion"	8
実施例34	p2	30	0	CB	"nafion"	30	15	CB	"nafion"	5
実施例35	p3	30	0	CB	"nafion"	30	15	CB	"nafion"	8
実施例36	p4	30	0	CB	"nafion"	30	15	CB	"nafion"	8
比較例31	p1	—	—	—	—	—	—	—	—	15

符号の説明

[0227] １、２　電解質膜

１０　（Ａ）層

２０、２０ａ、２０ｂ　（Ｂ）層

２１、２１ａ、２１ｂ　（Ｂ）層の（Ａ）層側の界面領域

２２、２２ａ、２２ｂ　（Ｂ）層の（Ａ）層とは反対側の界面領域

３０、４０　触媒層

５０　アノード触媒層

６０　カソード触媒層

１００、２００　触媒層付電解質膜

請求の範囲

[請求項1] 高分子電解質を含む（Ａ）層と、前記（Ａ）層の少なくとも一方の面にある（Ｂ）層と、を備える電解質膜であって、前記（Ｂ）層の前記（Ａ）層との界面領域における空隙率（Ｘ１）が、前記（Ｂ）層の前記（Ａ）層とは反対側の界面領域における空隙率（Ｘ２）よりも高い、電解質膜。

[請求項2] 前記空隙率（Ｘ１）と前記空隙率（Ｘ２）との空隙率比（Ｘ２／Ｘ１）が０．９０以下である、請求項１に記載の電解質膜。

[請求項3] 前記空隙率（Ｘ１）が２０％以上であり、前記空隙率（Ｘ２）が２０％未満である、請求項１または２に記載の電解質膜。

[請求項4] 前記（Ｂ）層が少なくとも粒子およびポリマーを含有する、請求項１～３のいずれかに記載の電解質膜。

[請求項5] 前記粒子が炭素粒子である、請求項４に記載の電解質膜。

[請求項6] 前記ポリマーがフッ素系ポリマーである、請求項４または５に記載の電解質膜。

[請求項7] 前記（Ｂ）層が少なくとも２層で構成され、それらのうち前記（Ａ）層に隣接する層の空隙率が最も高い、請求項１～６のいずれかに記載の電解質膜。

[請求項8] 前記（Ｂ）層は２層から構成され、それらのうち前記（Ａ）層に隣接する層を（Ｂ－１）層、（Ａ）層と反対側にある層を（Ｂ－２）層とする、請求項１～７に記載の電解質膜。

[請求項9] 前記（Ａ）層の厚みが３０μｍ以上２５０μｍ以下であり、前記（Ｂ）層の厚みが０．５μｍ以上２０μｍ以下である、請求項１～８のいずれかに記載の電解質膜。

[請求項10] 前記（Ａ）層の両面に前記（Ｂ）層を備える、請求項１～９のいずれかに記載の電解質膜。

[請求項11] 請求項１～１０のいずれかに記載の電解質膜の片面もしくは両面に触媒層を備える、触媒層付電解質膜。

[請求項12] 前記触媒層が触媒粒子と高分子電解質を含み、前記触媒粒子の含有量（Ｃ）と前記高分子電解質の含有量（Ｉ）との質量比（Ｃ／Ｉ）が４．０以上であり、前記触媒層に隣接する前記（Ｂ）層の前記空隙率（Ｘ２）が１２％未満である、請求項１１に記載の触媒層付電解質膜。

[請求項13] 前記触媒層がアノード触媒層である、請求項１２に記載の触媒層付電解質膜。

[請求項14] 前記触媒層が触媒粒子と高分子電解質を含み、前記触媒粒子の含有量（Ｃ）と前記高分子電解質の含有量（Ｉ）との質量比（Ｃ／Ｉ）が４．０未満であり、前記触媒層に隣接する前記（Ｂ）層の前記空隙率（Ｘ２）が２０％未満である、請求項１１に記載の触媒層付電解質膜。

[請求項15] 前記触媒層がカソード触媒層である、請求項１４に記載の触媒層付電解質膜。

[請求項16] 前記電解質膜の一方の面にアノード触媒層、他方の面にカソード触媒層を備え、前記アノード触媒層側の前記（Ｂ）層における前記空隙率（Ｘ２）が１２％未満であり、前記カソード触媒層側の前記（Ｂ）層における前記空隙率（Ｘ２）が２０％未満である、請求項１１～１５のいずれかに記載の触媒層付電解質膜。

[請求項17] 前記電解質膜の前記（Ａ）層に含まれる高分子電解質と前記触媒層に含まれる高分子電解質とが互いに異種である、請求項１１～１６のいずれかに記載の触媒層付電解質膜。

[請求項18] 前記電解質膜の前記（Ｂ）層が前記触媒層と同種のポリマーを含む、請求項１７に記載の触媒層付電解質膜。

[請求項19] 前記（Ａ）層が炭化水素系高分子電解質を含み、前記触媒層がフッ素系高分子電解質を含み、前記（Ｂ）層がフッ素系ポリマーを含む、請求項１７または１８に記載の触媒層付電解質膜。

[請求項20] 請求項１１～１９のいずれかに記載の触媒層付電解質膜を含む、膜

電極接合体。

[請求項21] 請求項２０に記載の膜電極接合体を含む、水電解装置。

[請求項22] 請求項１１～１９のいずれかに記載の触媒層付電解質膜の作製に用いられる転写シートであって、

転写用基材に触媒層と（Ｂ）層とが順次積層されており、前記（Ｂ）層の前記触媒層とは反対側の界面領域における空隙率（Ｘ１）が、前記（Ｂ）層の前記触媒層との界面領域における空隙率（Ｘ２）よりも高い、触媒層／（Ｂ）層転写シート。

[請求項23] 前記（Ｂ）層は（Ｂ－１）層および（Ｂ－２）層の２層から構成され、前記転写用基材に前記触媒層と前記（Ｂ－２）層と前記（Ｂ－１）層とが順次積層された、請求項２２に記載の触媒層／（Ｂ）層転写シート。

[請求項24] 前記（Ｂ）層は（Ｂ－１）層および（Ｂ－２）層の２層から構成され、前記転写用基材に前記触媒層と前記（Ｂ－２）層とが順次積層された、請求項２２に記載の触媒層／（Ｂ）層転写シート。

[請求項25] 高分子電解質を含む（Ａ）層と、前記（Ａ）層の少なくとも一方の面にある（Ｂ）層と、を備える電解質膜および該電解質膜の片面もしくは両面に設けられた触媒層を備える触媒層付電解質膜を製造する方法であって、

前記（Ａ）層に前記（Ｂ）層を積層して、請求項１～１０のいずれかに記載の電解質膜を得る工程と、

転写用基材に前記触媒層を積層して触媒層転写シートを作製する工程と、

前記電解質膜の（Ｂ）層が積層された面と前記転写シートの触媒層が積層された面とを対向接触させて加熱プレスする工程と、

を有する、触媒層付電解質膜の製造方法。

[請求項26] 高分子電解質を含む（Ａ）層と、前記（Ａ）層の少なくとも一方の面にある（Ｂ）層と、を備える電解質膜および該電解質膜の片面もし

くは両面に設けられた触媒層を備える触媒層付電解質膜を製造する方法であって、

転写用基材に触媒層および（Ｂ）層を順次積層して、請求項２２に記載の触媒層／（Ｂ）層転写シートを得る工程と、

前記（Ａ）層の少なくとも一方の面に前記触媒層／（Ｂ）層転写シートの（Ｂ）層が積層された面を対向接触させて加熱プレスする工程と、

を有する、触媒層付電解質膜の製造方法。

[請求項27] 高分子電解質を含む（Ａ）層と、前記（Ａ）層の少なくとも一方の面にある（Ｂ）層と、を備える電解質膜および該電解質膜の片面もしくは両面に設けられた触媒層を備える触媒層付電解質膜を製造する方法であって、

前記（Ｂ）層は２層から構成され、それらのうち前記（Ａ）層に隣接する層を（Ｂ－１）層、（Ａ）層と反対側にある層を（Ｂ－２）層とし、

前記（Ａ）層に（Ｂ－１）層を積層して積層体を得る工程と、

転写用基材に触媒層および（Ｂ－２）層を順次積層して、請求項２４に記載の触媒層／（Ｂ－２）層転写シートを得る工程と、

前記積層体の（Ｂ－１）層が積層された面と前記転写シートの（Ｂ－２）層が積層された面とを対向接触させて加熱プレスする工程と、

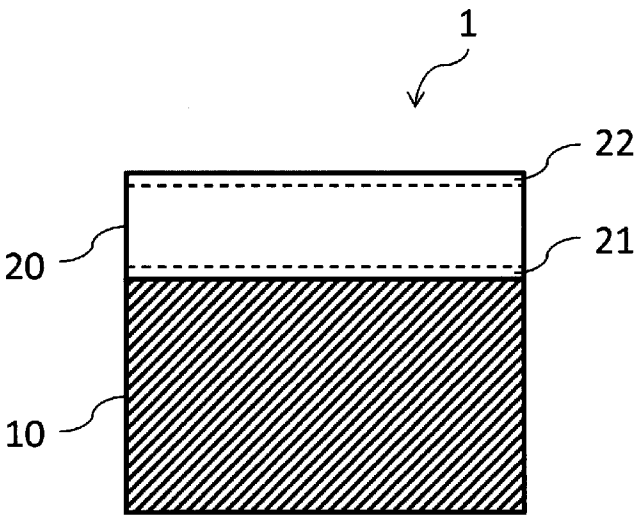
を有し、

前記（Ｂ）層の前記（Ａ）層との界面領域における空隙率（Ｘ１）が、前記（Ｂ）層の前記（Ａ）層とは反対側の界面領域における空隙率（Ｘ２）よりも高い、

触媒層付電解質膜の製造方法。

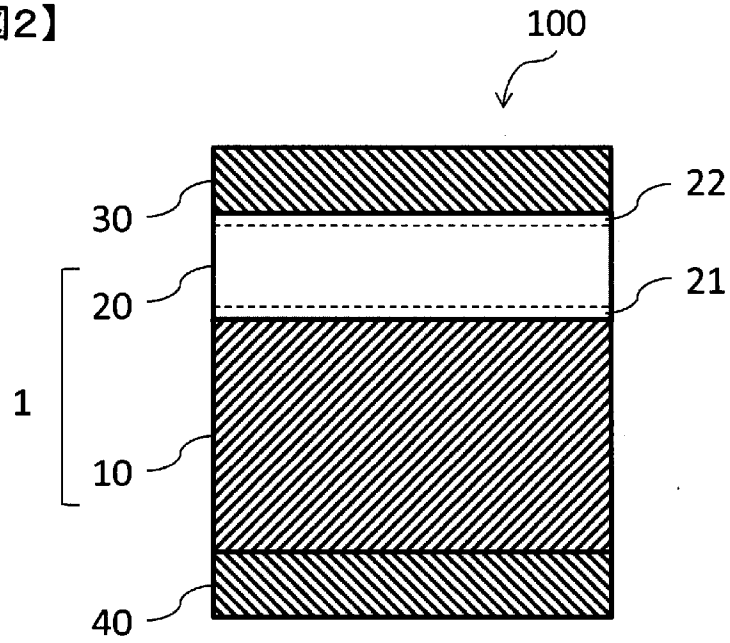
[図1]

【図1】



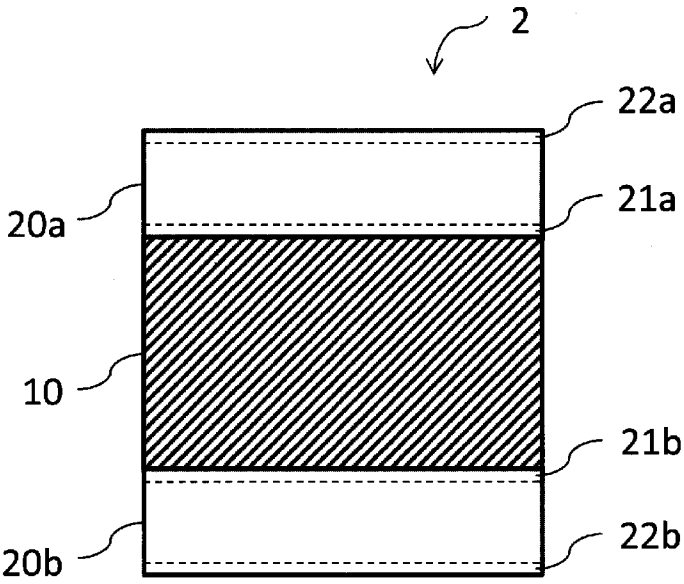
[図2]

【図2】



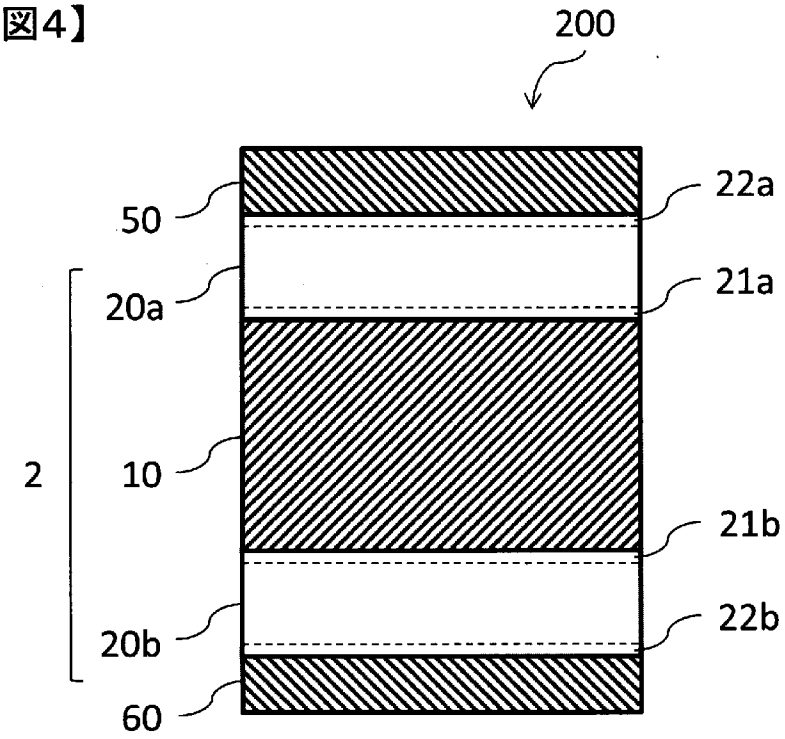
[図3]

【図3】



[図4]

【図4】



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2023/023320

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C25B 13/08(2006.01)i; ***C25B 1/04***(2021.01)i; ***C25B 9/00***(2021.01)i; ***C25B 9/23***(2021.01)i; ***H01M 8/10***(2016.01)i; ***H01M 8/1053***(2016.01)i; ***H01M 8/1067***(2016.01)i
FI: C25B13/08 304; C25B1/04; C25B9/00 A; C25B9/23; H01M8/10 101; H01M8/1053; H01M8/1067

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, H01M 8/10, 8/1053, 8/1067

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 1971-2023
Registered utility model specifications of Japan 1996-2023
Published registered utility model applications of Japan 1994-2023

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	JP 2007-287553 A (TOYOTA MOTOR CORP) 01 November 2007 (2007-11-01) paragraphs [0013]-[0014], [0025]-[0028], [0041]-[0043], fig. 1(b), 4	1-3, 7-11, 17-21
Y		4-6, 22-27
A		12-16
Y	JP 2008-512844 A (POLYFUEL, INC) 24 April 2008 (2008-04-24) paragraphs [0031]-[0034]	4-6
Y	JP 2017-103220 A (TORAY INDUSTRIES) 08 June 2017 (2017-06-08) paragraph [0010]	22-27
X	JP 2009-016074 A (TOYOTA MOTOR CORP) 22 January 2009 (2009-01-22) paragraphs [0025]-[0029], fig. 2-3	1-3, 7, 9, 11, 17-21
Y		4-6
A		8, 10, 12-16, 22-27
A	JP 2006-147425 A (NISSAN MOTOR CO LTD) 08 June 2006 (2006-06-08)	1-27

☑ 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	Date of mailing of the international search report
31 August 2023	**12 September 2023**
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/JP2023/023320

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2022-510842 A (OPUS 12 INC) 28 January 2022 (2022-01-28)	1-27

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2023/023320

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2007-287553 A	01 November 2007	US 2009/0169957 A1 paragraphs [0013]-[0014], [0025]-[0028], [0041]-[0043], fig. 1(b), 4 WO 2007/123267 A1 DE 112007000960 B CN 101421876 A	
JP 2008-512844 A	24 April 2008	US 2006/0068268 A1 paragraphs [0031]-[0034] WO 2006/029185 A2 EP 1800364 A2 KR 10-2007-0100693 A CN 101095256 A	
JP 2017-103220 A	08 June 2017	(Family: none)	
JP 2009-016074 A	22 January 2009	US 2010/0196787 A1 paragraphs [0025]-[0029], fig. 2-3 WO 2009/005156 A1 DE 112008001766 B CN 101689649 A	
JP 2006-147425 A	08 June 2006	(Family: none)	
JP 2022-510842 A	28 January 2022	US 2020/0240023 A1 WO 2020/112919 A1 EP 3887578 A1 CN 113227457 A KR 10-2021-0108387 A	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2023/023320

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C25B 13/08(2006.01)i; C25B 1/04(2021.01)i; C25B 9/00(2021.01)i; C25B 9/23(2021.01)i;
H01M 8/10(2016.01)i; H01M 8/1053(2016.01)i; H01M 8/1067(2016.01)i
FI: C25B13/08 304; C25B1/04; C25B9/00 A; C25B9/23; H01M8/10 101; H01M8/1053; H01M8/1067

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, H01M 8/10, 8/1053, 8/1067

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	１９７１－２０２３年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２３年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２３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	JP 2007-287553 A (トヨタ自動車株式会社) 01.11.2007 (2007-11-01) 段落[0013]-[0014], [0025]-[0028], [0041]-[0043], 図1(b), 4	1-3, 7-11, 17-21
Y		4-6, 22-27
A		12-16
Y	JP 2008-512844 A (ポリフューエル・インコーポレイテッド) 24.04.2008 (2008-04-24) 段落[0031]-[0034]	4-6
Y	JP 2017-103220 A (東レ株式会社) 08.06.2017 (2017-06-08) 段落[0010]	22-27
X	JP 2009-016074 A (トヨタ自動車株式会社) 22.01.2009 (2009-01-22) 段落[0025]-[0029], 図2-3	1-3, 7, 9, 11, 17-21
Y		4-6
A		8, 10, 12-16, 22-27
A	JP 2006-147425 A (日産自動車株式会社) 08.06.2006 (2006-06-08)	1-27

☑ 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	国際調査報告の発送日
31.08.2023	12.09.2023

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）
瀧口　博史 4E 1965

電話番号 03-3581-1101 内線 3425

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
A	JP 2022-510842 A (オプスー１２　インコーポレイテッド) 28.01.2022 (2022-01-28)	1-27

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/JP2023/023320

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2007-287553 A	01.11.2007	US 2009/0169957 A1 段落[0013]-[0014], [0025]-[0028], [0041]-[0043], 図1(b), 4 WO 2007/123267 A1 DE 112007000960 B CN 101421876 A	
JP 2008-512844 A	24.04.2008	US 2006/0068268 A1 段落[0031]-[0034] WO 2006/029185 A2 EP 1800364 A2 KR 10-2007-0100693 A CN 101095256 A	
JP 2017-103220 A	08.06.2017	（ファミリーなし）	
JP 2009-016074 A	22.01.2009	US 2010/0196787 A1 段落[0025]-[0029], 図2-3 WO 2009/005156 A1 DE 112008001766 B CN 101689649 A	
JP 2006-147425 A	08.06.2006	（ファミリーなし）	
JP 2022-510842 A	28.01.2022	US 2020/0240023 A1 WO 2020/112919 A1 EP 3887578 A1 CN 113227457 A KR 10-2021-0108387 A	