

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2018年5月11日(11.05.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/084220 A1

(51) 国際特許分類:

C25B 13/08 (2006.01) C25B 9/00 (2006.01)
B01J 31/08 (2006.01) C25B 11/02 (2006.01)
C02F 1/46 (2006.01) C25B 11/08 (2006.01)
C25B 1/10 (2006.01)

号 友泉西新橋ビル Tokyo (JP). 田中貴金属工業株式会社(TANAKA KIKINZOKU KOGYO K.K.) [JP/JP]; 〒1006422 東京都千代田区丸の内2丁目7番3号 Tokyo (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2017/039639

(22) 国際出願日: 2017年11月1日(01.11.2017)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2016-216376 2016年11月4日(04.11.2016) JP

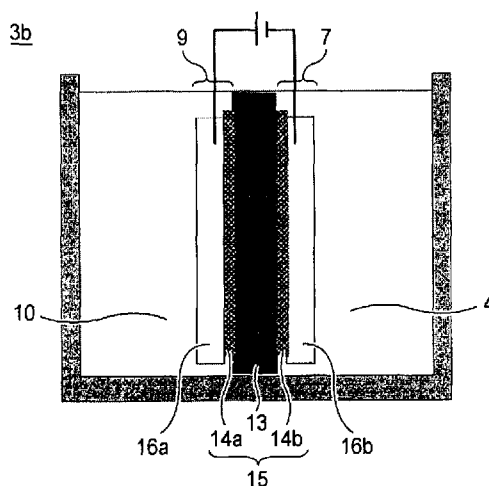
(71) 出願人: 株式会社日本トリム(NIHON TRIM CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5310076 大阪府大阪市北区大淀中1-8-34 Osaka (JP). 株式会社アストム(ASTOM CORPORATION) [JP/JP]; 〒1050003 東京都港区西新橋二丁目6番2

(72) 発明者: 山内 悠平 (YAMAUCHI Yuhei); 〒7830060 高知県南国市蚩が丘1丁目5-2 株式会社日本トリム 開発部内 Kochi (JP). 雨森 大治 (AMENOMORI Daiji); 〒7830060 高知県南国市蚩が丘1丁目5-2 株式会社日本トリム 開発部内 Kochi (JP). 福田 憲二 (FUKUTA Kenji); 〒7458648 山口県周南市御影町1番1号 株式会社アストム内 Yamaguchi (JP). 吉江 清敬 (YOSHIE Kiyotaka); 〒7458648 山口県周南市御影町1番1号 株式会社アストム内 Yamaguchi (JP). 松岡 功 (MATSUOKA Isao); 〒7458648 山口県周南市御影町1番1号 株式会社アストム内 Yamaguchi (JP). 有本 佐

(54) Title: SOLID POLYMER FILM ELECTRODE

(54) 発明の名称: 固体高分子膜電極

[図2]



(57) Abstract: The present invention addresses the problem of providing a solid polymer film electrode whereby it is possible to obtain electrolytic hydrogen water which has an adequate amount of dissolved hydrogen and in which a pH increase can be suppressed. The present invention relates to a solid polymer film electrode for generating electrolyzed water, wherein the solid polymer film electrode has a solid polymer film and a catalyst layer containing a platinum group metal provided on the front and back of the solid polymer film, the solid polymer film being a hydrocarbon-based cation exchange film, and the ion exchange capacity per unit area thereof being 0.002 mmol/cm² to 0.030 mmol/cm².



WO 2018/084220 A1

(ARIMOTO Tasuku); 〒2540021 神奈川県平塚市長▲瀬▼2-14 田中貴金属工業株式会社湘南工場内 Kanagawa (JP). 上田 哲也(UEDA Tetsuya); 〒2540021 神奈川県平塚市長▲瀬▼2-14 田中貴金属工業株式会社湘南工場内 Kanagawa (JP). 今井 順一(IMAI Junichi); 〒2540021 神奈川県平塚市長▲瀬▼2-14 田中貴金属工業株式会社湘南工場内 Kanagawa (JP). 佐藤 智和(SATOH Tomokazu); 〒2540021 神奈川県平塚市長▲瀬▼2-14 田中貴金属工業株式会社湘南工場内 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人栄光特許事務所(EIKOH PATENT FIRM, P.C.); 〒1050003 東京都港区西新橋一丁目7番13号 虎ノ門イーストビルディング10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, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

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

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(57) 要約: 本発明は、pHの上昇が抑えられ、かつ十分な溶存水素量を有する電解水素水を得ることのできる固体高分子膜電極を提供することを課題とする。本発明は、電解水を生成するための固体高分子膜電極であって、前記固体高分子膜電極は、固体高分子膜と、前記固体高分子膜の表裏に設けられた白金族金属を含有する触媒層とを有しており、前記固体高分子膜が、炭化水素系陽イオン交換膜であり、かつ単位面積あたりのイオン交換容量が 0.002 mmol/cm^2 以上 0.030 mmol/cm^2 以下である、固体高分子膜電極に関する。

明 細 書

発明の名称： 固体高分子膜電極

技術分野

[0001] 本発明は、電解水を生成するための固体高分子膜電極、それを用いた電解水生成装置、電解水の生成方法、及び電解水を生成するための固体高分子膜電極用の固体高分子膜に関する。

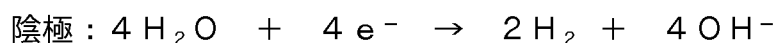
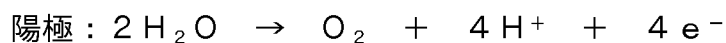
背景技術

[0002] 水を電気分解することによって得られる電解水は、陽極側で生成される酸性電解水と陰極側で生成されるアルカリ性電解水に大別される。このうち、陰極側で生成されるアルカリ性電解水は電解水素水ともいわれ、還元性を有することから、生体内の酸化状態から引き起こされ得る種々の異常や疾患に有利に作用し得ることが期待されている。たとえば、電解水素水を飲むことにより、慢性下痢、胃酸過多、制酸、消化不良、及び胃腸内異常醗酵等の種々胃腸症状の改善効果が認められている。

[0003] 電解水素水を家庭で手軽に生成するために、現在までに種々の電解水生成装置が知られている。これらの装置によれば、主に水道水を用いて手軽に電解水素水を生成することができる。

[0004] このような電解水生成装置としては、隔膜により分離された、陰極を含む陰極室と陽極を含む陽極室とを有する装置が知られている（特許文献1）。この種の装置には、例えば、図1に示すように、隔膜8によって陰極7を有する陰極室4と陽極9を有する陽極室10の二室に分けられた電解槽3aが組み込まれている。

[0005] 上記電解水生成装置を用いて水道水等を電気分解した場合、陽極室10における陽極9、および陰極室4における陰極7では、以下の電気分解反応が生じており、陰極室4から電解水素水が得られる。



先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：日本国特開平09-077672号公報

発明の概要

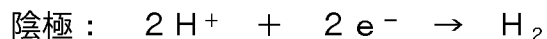
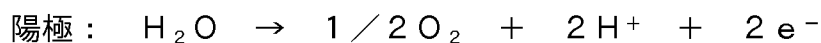
発明が解決しようとする課題

[0007] この電解様式では、上記反応式に示されるように陰極でOH⁻が発生するため、被電解水の電気分解が進むにつれ、生成される電解水素水のpHは上昇することになる。したがって、被電解水の電気分解を続けると、やがて電解水素水のpHは、飲料水として許容されるpHを超えてしまうため、被電解水の電解時間や電解電流値を限定的にせざるを得ず、その結果得られる電解水素水における溶存水素量は十分なものではなかった。

課題を解決するための手段

[0008] そこで本発明者らは、電気分解を行っても電解水素水のpHの上昇を抑えることができる方法を模索した。水を電気分解する方法の一つとして、これまでに、固体高分子膜電極を用いる方法も知られている。固体高分子膜電極とは、図2に示すように、カチオン交換膜などの固体高分子膜13に水の電気分解触媒となる触媒層14a、14bが設けられた構造の電極をいう。

[0009] 本発明者らは、固体高分子膜電極15を用いて水道水等を電気分解する場合、陽極室10における陽極9、および陰極室4における陰極7では、以下のような電気分解反応が起こることに着目した。



[0010] カチオン交換膜を固体高分子膜に用いた場合、通電に伴いH⁺が陽極から陰極へと供給され、H₂Oに比べてH⁺が電解還元されやすいため、上記陰極反応が主に進行する。上記式からわかるように、水道水等の電気分解に固体高分子膜電極15を用いた場合、従来の隔膜8を用いた電解槽3aを備える電解水生成装置とは異なり、電解水素水の得られる陰極室4において、OH⁻の

発生を抑えることができると考えられた。

[0011] しかしながら、上記固体高分子膜電極を用いて電気分解を行っても、電解初期に陰極室側の電解水素水のpHが上昇してしまうという問題が発生することが新たに判明した。本発明者らはこの原因について検討したところ、通電待機時に液中のCaイオンなどの陽イオンが、イオン交換膜に多く取り込まれることにより、電解時（電解開始時）には、膜中のH⁺に加えてCaイオンなどの陽イオンの陰極への移動が多くなり、陰極へのH⁺の供給が妨げられることで、 $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$ の反応量が低減し、代わって、陰極側で $4\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2 + 4\text{OH}^-$ の反応が副次的に起こることがpH上昇の原因であると考えた。

[0012] そこで本発明者らは上記問題を解消する手段について鋭意研究した結果、上記固体高分子膜電極15に用いる固体高分子膜13として、イオン交換容量が特定範囲である陽イオン交換膜を用いることによって、生成される電解水素水のpHの上昇を抑えることができることを見出し、本発明を完成させた。

[0013] すなわち本発明は以下の通りである。

1. 電解水を生成するための固体高分子膜電極であって、

前記固体高分子膜電極は、固体高分子膜と、前記固体高分子膜の表裏に設けられた白金族金属を含有する触媒層とを有しており、

前記固体高分子膜が、炭化水素系陽イオン交換膜であり、かつ単位面積あたりのイオン交換容量が $0.002\text{mmol}/\text{cm}^2$ 以上 $0.030\text{mmol}/\text{cm}^2$ 以下である、固体高分子膜電極。

2. 膜厚が $10\mu\text{m}$ 以上 $170\mu\text{m}$ 以下である、前記1に記載の固体高分子膜電極。

3. 前記炭化水素系陽イオン交換膜が、スルホン化ポリ（アリーレンエーテルエーテルケトン）（「SPEEK」）、スルホン化ポリ（エーテルエーテルケトンケトン）（「SPEEKK」）、スルホン化ポリ（アリーレンエーテルスルホン）（「SPES」）、スルホン化ポリ（アリーレンエーテルベ

ンゾニトリル)、スルホン化ポリイミド(「SPI」)、スルホン化ポリ(スチレン)、スルホン化ポリ(スチレン-*b*-イソブチレン-*b*-スチレン)(「S-SIBS」)、及びスルホン化ポリ(スチレン-*g*ビニルベンゼン)からなる群より選択される少なくとも1種の炭化水素系重合体を含む、前記1に記載の固体高分子膜電極。

4. 前記触媒層の膜厚が0.30μm以下である、前記1に記載の固体高分子膜電極。

5. 前記白金族金属が、白金、イリジウム、酸化白金、及び酸化イリジウムからなる群より選択される少なくとも1の金属である、前記1に記載の固体高分子膜電極。

6. 陽イオンを含有する水溶液を使用して電解水を生成するための、前記1に記載の固体高分子膜電極。

7. 前記陽イオンを含有する水溶液が水道水である、前記6に記載の固体高分子膜電極。

8. 飲料用の電解水を生成するための、前記1に記載の固体高分子膜電極。

9. 前記1に記載の固体高分子膜電極と前記固体高分子膜電極を介して互いに対向して配置された陽極給電体及び陰極給電体とを有する電解槽と、

前記電解槽に被電解水を通水する手段と、

前記電解槽内の被電解水に電圧を印加して電流を流す手段と、

を少なくとも設ける、電解水生成装置。

10. さらに、前記電解槽内の固体高分子膜電極における陽極給電体及び陰極給電体に印加する電圧の極性切り替え手段を設ける、前記9に記載の電解水生成装置。

11. 前記1に記載の固体高分子膜電極により陽極を含む陽極室と陰極を含む陰極室とに隔離された電解槽を準備する工程と、被電解水を陰極室および陽極室のそれぞれに通水する工程と、陰極と陽極との間に電圧を印加して被電解水に電流を流し電解水を生成する工程と、陰極室内で生成された前記電解水を取り出す工程とを備える、電解水の生成方法。

12. 膜の表裏に白金族金属を含有する触媒層を設けて使用される、電解水を生成するための固体高分子膜電極用の固体高分子膜であって、

前記固体高分子膜が炭化水素系陽イオン交換膜であり、かつ単位面積当たりのイオン交換容量が 0.002 mmol/cm^2 以上 0.030 mmol/cm^2 以下である、固体高分子膜。

発明の効果

[0014] 本発明の固体高分子膜電極は、単位面積あたりのイオン交換容量が特定範囲である固体高分子膜を用いるため、電気分解時における電解水素水のpHの上昇を抑えることができる。これにより、例えば、水道水を用いて電気分解を行う場合に、pHの上昇を抑えつつ、溶存水素量が増加した電解水素水を得ることができる。

[0015] また、例えばpH9以上（pH10未満）の電解水素水を被電解水としてさらに電気分解を行ったとしても、pHの上昇を抑えることができるので、飲料水として許容されるpH（pH10未満）を維持しつつ、溶存水素量のみを増加させることができ、かつ十分な溶存水素量を有する電解水素水を得ることができる。

図面の簡単な説明

[0016] [図1]図1は、隔膜により分離された従来の電解槽の断面図を示す図である。

[図2]図2は、本発明の固体高分子膜電極を用いた電解槽の断面図を示す図である。

[図3]図3は、本発明の固体高分子膜電極を用いた電解水生成装置の概略を示す図である。

発明を実施するための形態

[0017] 以下、本発明の電極の実施形態を、図を参照して詳細に説明する。

なお、本明細書において電解水とは、特段の記載のない限り、陰極側で生成される電解水素水を意味するものとする。

[0018] [固体高分子膜電極]

本発明における固体高分子膜電極15は、図2に示すように、固体高分子

膜 1 3 と、固体高分子膜 1 3 の表裏に設けられた触媒層 1 4 a、1 4 b を有する。触媒層 1 4 a は陽極側、触媒層 1 4 b は陰極側にそれぞれ対応する。

[0019] (触媒層)

陽極側の触媒層 1 4 a 及び陰極側の触媒層 1 4 b は、材料として白金族金属を含有する。白金族金属としては、例えば、白金、イリジウム、酸化白金、及び酸化イリジウム等が挙げられる。上記触媒層はこれらの金属を単独で含有してもよいし、複数種類含有してもよい。

[0020] 中でも、上記白金族金属は、白金、イリジウム、酸化白金、及び酸化イリジウムからなる群より選択される少なくとも 1 の金属であることが好ましい。高耐久性及び溶存水素が高効率に発生する観点から、触媒層は、白金を含有することがより好ましい。

[0021] 陽極側の触媒層 1 4 a 及び陰極側の触媒層 1 4 b の膜厚は、それぞれ 0.30 μm 以下であることが好ましい。上記触媒層の膜厚が上記一定値以下であっても、後述する陽イオン交換膜のイオン交換容量の条件を満たすことにより、電気分解時における電解水素水の pH の上昇を抑えることができる。また、白金族金属の使用量を低減できるため経済的である。

[0022] 触媒層の膜厚は 0.010 μm 以上 0.30 μm 以下であることがより好ましく、0.050 μm 以上 0.20 μm 以下であることがさらに好ましい。上記範囲であることによって適当な耐久性が得られ、過電圧が低く、溶存水素の発生量が高効率で得られる。

[0023] 陽極側の触媒層 1 4 a 及び陰極側の触媒層 1 4 b を、固体高分子膜の表裏に設ける方法は特に制限されないが、例えば、固体高分子膜に上記触媒層の材料を無電解めっきする方法、電気めっきする方法、及び上記触媒層の材料の粉末をホットプレスにより密着させる方法等が挙げられる。具体的な方法については、実施例にて後述する。

[0024] (固体高分子膜)

本発明における固体高分子膜は、電解水を生成するための固体高分子膜電極に用いられるものであり、電気分解により陽極側で発生した水素イオン（

H⁺)を陰極側へと移動させる役割を有する陽イオン交換膜である。

[0025] 本発明の固体高分子膜電極は、使用する固体高分子膜の単位面積あたりのイオン交換容量が特定範囲であるため、pHの上昇が抑えられ、かつ十分な溶存水素量を有する電解水を得ることができる。すなわち、本発明における固体高分子膜は、単位面積あたりのイオン交換容量が、 $0.030\text{ mmol} / \text{cm}^2$ 以下である。単位面積あたりのイオン交換容量が、 $0.030\text{ mmol} / \text{cm}^2$ 以下であることで、電解水のpHの上昇を低く抑えることができる。

[0026] 固体高分子膜の単位面積あたりのイオン交換容量は、好ましくは $0.025\text{ mmol} / \text{cm}^2$ 以下であり、より好ましくは $0.020\text{ mmol} / \text{cm}^2$ 以下であり、さらに好ましくは $0.010\text{ mmol} / \text{cm}^2$ 以下である。また、単位面積あたりのイオン交換容量の下限値は $0.002\text{ mmol} / \text{cm}^2$ である。

[0027] また、本発明の固体高分子膜電極は、使用する固体高分子膜の膜厚が特定範囲であれば、pHの上昇が抑えられ、かつ十分な溶存水素量を有する電解水を得ることができるため好ましい。すなわち、本発明における固体高分子膜は、膜厚が、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $170\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。固体高分子膜の膜厚が上記範囲であることで、電解水のpHの上昇を低く抑えることができる。

[0028] 固体高分子膜の膜厚は、好ましくは $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $160\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、より好ましくは $15\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $150\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、さらに好ましくは $20\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $130\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、特に好ましくは $20\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $80\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。

[0029] また、膜厚が上記下限値以上であることによって支持膜として必要な機械的強度を付与することができる。また、膜厚が上記上限値以下であることによって膜抵抗を低く抑えることができる。

[0030] 固体高分子膜のイオン交換容量が上記範囲であることによって電解水のpHの上昇を低く抑えられる理由は定かではないが、以下のように推定される

。すなわち、イオン交換容量が上記範囲を超える膜においては、通電待機時に液中のCaイオンなどの陽イオンが、イオン交換膜に多く取り込まれることになる。このため電解時（電解開始時）には、膜中のH⁺に加えて上記Caイオンなどの陽イオンの陰極への移動が多くなり、かつこれらの陽イオンの放出も遅くなる。これにより、陰極へのH⁺の供給が妨げられる結果、 $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$ の反応量が低減し、代わって、陰極側で $4\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2 + 4\text{OH}^-$ の反応が副次的に起こるためと推測される。

[0031] また、固体高分子膜の膜厚が上記範囲であることが好ましいのは、膜内にイオン交換されたCaイオンなどの陽イオンの放出が遅くなり、かつイオン交換だけでなく副イオンとして取り込まれるCaイオンなどの陽イオンが多くなることになり、上述した作用機序によって、電解水のpHの上昇を低く抑えられるからであると考えられる。

[0032] 固体高分子膜としては、例えば、電気透析や燃料電池の分野において従来から用いられているもののうち、単位面積あたりのイオン交換容量が上記範囲であるものを用いることができる。具体的には、炭化水素系陽イオン交換膜、又はフッ素系重合体からなる陽イオン交換膜が好適に用いられる。より好ましくは炭化水素系陽イオン交換膜である。

[0033] 炭化水素系陽イオン交換膜は、歪みの発生が少なく、また、水分を含み膨潤した場合と乾燥した場合とで伸縮率が小さいため、電解水生成装置内で水の有無による破損や治具の間に隙間が空く等の不具合の発生を抑制することができる。また、膜と給電体との接触が保たれるため、電解水中の溶存水素の発生量を安定させることができる。また、トラブル等により電解水への膜溶出が発生したとしても、人体への悪影響が無く、飲用に向いている。

[0034] フッ素系重合体からなる陽イオン交換膜は、電解耐久性や高い温度への耐久性の観点から好適に使用できる。

[0035] (炭化水素系陽イオン交換膜)

炭化水素系陽イオン交換膜とは、イオン交換基を除く母材部分が、炭化水素系重合体で構成されている陽イオン交換膜をいう。ここで、炭化水素系重

合体は、実質的に、炭素－フッ素結合を含まず、重合体を構成する主鎖及び側鎖の骨格結合の大部分が、炭素－炭素結合で構成されている重合体を指す。上記主鎖及び側鎖を構成する炭素－炭素結合の合間に、エーテル結合、エステル結合、アミド結合、及びシロキサン結合等により酸素、窒素、珪素、硫黄、ホウ素、及びリン等の他の原子が少量介在していてもよい。

[0036] また、上記主鎖及び側鎖に結合する原子は、その全てが水素原子である必要はなく少量であれば塩素、臭素、フッ素、及びヨウ素等の他の原子、または他の原子を含む置換基により置換されていてもよい。

[0037] 炭化水素系陽イオン交換膜が有する陽イオン交換基は、負の電荷を持ち、プロトン（水素イオン）の伝導機能を持つ官能基であれば、特に限定されない。具体的には、スルホン酸基、カルボン酸基、及びホスホン酸基等が挙げられる。このうち、交換容量が小さくとも膜の電気抵抗が低くなる点から強酸性基であるスルホン酸基が特に好ましい。

[0038] 本発明の炭化水素系陽イオン交換膜に用いることのできる、陽イオン交換基を有する炭化水素系重合体としては、具体的には、スルホン化ポリ（アリーレンエーテルエーテルケトン）（「SPEEK」）、スルホン化ポリ（エーテルエーテルケトンケトン）（「SPEEKK」）、スルホン化ポリ（アリーレンエーテルスルホン）（「SPES」）、スルホン化ポリ（アリーレンエーテルベンゾニトリル）、スルホン化ポリイミド（「SPI」）、スルホン化ポリ（スチレン）、スルホン化ポリ（スチレンー b ーイソブチレンー b ー s チレン）（「S-SIBS」）、及びスルホン化ポリ（スチレンー j ビニルベンゼン）からなる群より選択される少なくとも1種の炭化水素系重合体を用いることができる。

[0039] 本発明における炭化水素系陽イオン交換膜は、単位面積当たりのイオン交換容量が上述した特定値を満足する限り、いかなる構造や、製造方法によるものであってもよいが、電気抵抗などを犠牲にすることなく陽イオン交換膜の物理的強度を高めることができる点で、多孔質フィルムや不織布、織布などの多孔質膜を補強基材として用いたものが好ましい。

[0040] 即ち、上述した陽イオン交換基を有する炭化水素系重合体を有機溶剤などに溶解し、該溶液を多孔質膜などのフィルム形状の補強基材上にキャスト製膜したものや、イオン交換基を有する単量体あるいはイオン交換基を導入可能な官能基を有する単量体を、多孔質膜などのフィルム形状の補強基材の空隙部に充填した後に、光・熱重合し、必要に応じて陽イオン交換基を導入したものをを用いることができる。

[0041] 中でも、スチレンなどのイオン交換基導入可能な単量体、ジビニルベンゼンなどの架橋性単量体、有機過酸化物などの重合開始剤、およびイオン交換膜の添加剤として従来公知の各種添加剤を混合した重合性単量体組成物を、多孔質膜などのフィルム形状の補強基材の空隙に充填した後に、熱重合し、得られた膜状物にスルホン酸基を導入して得られる陽イオン交換膜が、機械的強度や耐膨潤性を損なうことなく電気抵抗を低くすることができる点で、特に好ましい。

[0042] これらの陽イオン交換膜は、キャスト製膜の場合には陽イオン交換基を有する炭化水素系重合体の陽イオン交換基導入量を調整することなど、単量体を熱重合する製法の場合には重合性単量体組成物にイオン交換基が導入できない単量体や高分子添加剤を混合することなどの手法と、さらに、補強基材である多孔質膜の膜厚を調整する手法を適宜組み合わせることで、単位面積あたりのイオン交換容量や膜厚を上述した値の範囲とすることができる。

[0043] これらの陽イオン交換膜は、例えば、日本国特開2006-206632号公報、日本国特開2008-45068号公報、日本国特開2005-5171号公報、及び日本国特開2016-22454号公報等に記載の方法によって作製することができる。

[0044] (フッ素系重合体からなる陽イオン交換膜)

フッ素系重合体からなる陽イオン交換膜とは、イオン交換基を除く母材部分が、後述のフッ素系重合体で構成されているものである。陽イオン交換基としてはスルホン酸基が好適に用いられる。この、スルホン酸基を有するフッ素系重合体は、パーフルオロカーボンスルホン酸ポリマーとして広く知ら

れるものであり、該重合体の単独成形体、あるいは多孔質膜やフッ素系重合体からなるフィラーとの複合体にして陽イオン交換膜とされる。

[0045] フッ素系重合体からなる陽イオン交換膜におけるフッ素系重合体は、例えば、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、ポリクロロトリフルオロエチレン (PCTFE)、テトラフルオロエチレンパーフルオロアルキルビニールエーテル共重合体 (PFA)、パーフルオロエチレンープロピレン共重合体 (FEP)、テトラフルオロエチレンーパーフルオロジオキソール共重合体 (TFE/PDD)、エチレンーテトラフルオロエチレン共重合体 (ETFE)、ポリクロロトリフルオロエチレン (PCTFE)、エチレンークロロトリフルオロエチレン共重合体 (ECTFE)、ポリビニリデンフルオライド (PVDF)、及びポリビニルフルオライド (PVF) 等が挙げられる。

[0046] 中でも、化学的耐久性の点から、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、ポリクロロトリフルオロエチレン (PCTFE)、テトラフルオロエチレンパーフルオロアルキルビニールエーテル共重合体 (PFA)、パーフルオロエチレンープロピレン共重合体 (FEP)、及びテトラフルオロエチレンーパーフルオロジオキソール共重合体 (TFE/PDD) 等のパーフルオロカーボン重合体が好ましい。

[0047] フッ素系重合体は、任意の置換基を有してもよく、具体的には、例えば、スルホン酸基、カルボン酸基、及びホスホン酸基等が挙げられる。

[0048] 本発明の固体高分子膜電極を用いた電解水の生成に使用できる被電解水としては、特に制限されるものではなく、例えば、水道水、純水、食塩水、井戸水、及び温泉水等を使用できる。入手容易性の観点から水道水を好ましく使用できる。本発明の固体高分子膜電極によれば、被電解水として水道水等を用いたとしても、生成される電解水素水の pH の上昇を抑えつつ、十分な溶存水素量を有する電解水素水を得ることができる。

[0049] 上述の通り、被電解水中の陽イオンが固体高分子膜に取り込まれると、膜を通した H⁺ の陰極への供給を妨げ、電解水素水の pH を上昇させることにな

る。本発明では、固体高分子膜の単位面積当たりのイオン交換容量を特定範囲とすることで、上記した推定機構によるpH上昇を抑制できるが、陽イオンを含有する水溶液としては、陽イオンの含有量が5mg/L以上、より好適には10mg/L以上のものは、pHの上昇の問題が顕著に生じるため、本発明の効果が顕著であり好ましい。他方、陽イオンの含有量があまり高すぎるとpH上昇の抑制効果そのものが小さくなるため、5000mg/L以下、より好適には300mg/L以下に抑えるのが好ましい。

[0050] 陽イオンを含有する水溶液としては、典型的には、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Na^{+} 、 K^{+} 等の陽イオンを含有する水溶液が挙げられ、具体的には水道水、井戸水、及び温泉水等が該当する。なお、上述のpH上昇の抑制機構から自明の通り、上記陽イオンには H^{+} イオンは含まれない。

[0051] 本発明の固体高分子膜電極を用いて得られる電解水の用途としては、例えば、飲料用、血液透析用、及び農業用等が挙げられる。

[0052] [電解槽]

図2に示すように、本発明における電解槽3bは、固体高分子膜電極15により隔離された陽極室10と陰極室4とを有している。固体高分子膜電極15の陽極側の触媒層14a上及び陰極側の触媒層14b上には、それぞれ陽極給電体16a、陰極給電体16bが設けられている。すなわち、電解槽3bは、上記の固体高分子膜電極15と、固体高分子膜電極15を介して互いに対向して配置された陽極給電体16a及び陰極給電体16bとを有する。給電体の種類は特に制限されず、従来公知のものを使用できる。

[0053] また、電解槽3bを後述する電解水生成装置に組み込んで使用する場合は、図3に示すように、電解槽3bは水道水等の被電解水が供給される陰極室入口5や陰極室4で生成される電解水が排出される陰極室出口6を備えてもよい。その他、水道水等の被電解水が供給される陽極室入口11や陽極室10で生成される酸性水が排出される陽極室出口12を備えてもよい。

[0054] [電解水生成装置]

本発明はまた、上記固体高分子膜電極を有する電解水生成装置を提供する

。本発明の電解水生成装置は、上記の固体高分子膜電極と、該固体高分子膜電極を介して互いに対向して配置された陽極給電体及び陰極給電体とを有する電解槽と、該電解槽に被電解水を通水する手段と、該電解槽内の被電解水に電圧を印加して電流を流す手段とを少なくとも設けている。

[0055] 本発明の電解水生成装置において、電解槽は上記したものを使用できる。また、電解槽に被電解水を通水する手段、及び電解槽内の被電解水に電圧を印加して電流を流す手段については、その手段が特に制限されるものではなく、従来公知の方法を任意に適用できる。

[0056] 以下、本発明の電解水生成装置の一実施形態を図に示して説明するが、本発明の電解水生成装置は下記例に制限されるものではない。

[0057] 図3は、本実施形態の電解水生成装置の一実施形態の概略構成を示している。本実施形態では、電解水生成装置1として、家庭の飲料水の生成に用いられる家庭用電解水生成装置を例示的に示している。図3では、飲料用の電解水素水を生成している状態の電解水生成装置1を示している。

[0058] 電解水生成装置1は、水道水等の被電解水を浄化する浄水カートリッジ2と、浄化された水が供給される電解槽3bと、電解水生成装置1各部の制御を司る制御部19とを備えている。なお、本発明の電解水生成装置においては浄水カートリッジ2を有していない場合でも、上述したように、水道水等を電気分解し、pH上昇が抑えられ十分な溶存水素量を有する電解水の生成が可能である。浄水カートリッジ2を有しない場合は、被電解水は電解槽3bに直接通水される。

[0059] 電解槽3bに通水された被電解水は、そこで電気分解される。被電解水を電解槽3bに通水する手段については、後述する。電解槽3bには、互いに対向して配置された陽極給電体16a及び陰極給電体16bと、陽極給電体16a及び陰極給電体16bとの間に配された固体高分子膜13とを有する固体高分子膜電極15を備えている。

[0060] 固体高分子膜電極15は、電解槽3bを陰極室4と陽極室10とに区分する。固体高分子膜電極15は、被電解水の電気分解により生じた陽イオンを

陽極室 10 から陰極室 4 へと通過させ、固体高分子膜電極 15 を介して陰極 7 と陽極 9 とが電氣的に接続される。陰極 7 と陽極 9 との間に電圧が印加されると、電解槽 3 b 内で被電解水が電気分解され、電解水が得られる。すなわち、陰極室 4 では電解水素水が、陽極室 10 では酸性水がそれぞれ生成される。

[0061] 陰極 7 及び陽極 9 の極性及び電解槽 3 b の被電解水に印加される電圧は、制御部 19 によって制御される。

[0062] また、本発明の電解水生成装置は、さらに、電解槽内の固体高分子膜電極における陽極給電体及び陰極給電体に印加する電圧の極性切り替え手段を設けることが好ましい。例えば、制御部 19 に、陰極 7 及び陽極 9 の極性を切り替えるための極性切替回路（図示せず）が設けられていてもよい。すなわち、電解水生成装置 1 は、電解槽 3 b 内の固体高分子膜電極 15 における陽極給電体 16 a 及び陰極給電体 16 b に印加する電圧の極性切り替え手段を備えてもよい。電圧の極性切り替え手段を設けることにより、水道水等の被電解水を用いて電気分解を行った際の固体高分子膜電極へのスケールの付着を抑制することができる。

[0063] 電解槽 3 b に被電解水を通水する手段の一例について説明する。被電解水が流入する電解槽 3 b の上流側には、第 1 流路切替弁 18 が設けられている。第 1 流路切替弁 18 は、浄水カートリッジ 2 と電解槽 3 b とを連通する給水路 17 に設けられている。浄水カートリッジ 2 によって浄化された水は、給水路 17 の第 1 給水路 17 a 及び第 2 給水路 17 b を介して第 1 流路切替弁 18 に流入し、陽極室 10 又は陰極室 4 に供給される。

[0064] 陰極室 4 で生成された電解水素水は、陰極室出口 6 から第 1 流路 31 に通水され、流路切替弁 22 を介して吐水口 31 b から回収される。なお、陽極室 10 で生成された酸性水は、陽極室出口 12 から第 2 流路 32 に通水され、流路切替弁 22 を介して排水口 32 a から排出される。

[0065] [電解水の生成方法]

本発明はまた、上記固体高分子膜電極を用いた電解水の生成方法を提供す

る。本発明の電解水の生成方法は、上記固体高分子膜電極により陽極を含む陽極室と陰極を含む陰極室とに隔離された電解槽を準備する工程と、被電解水を陰極室および陽極室のそれぞれに通水する工程と、陰極と陽極との間に電圧を印加して被電解水に電流を流し電解水を生成する工程と、陰極室内で生成された電解水を取り出す工程とを備える。

[0066] 上記の電解水の生成方法は、例えば、上記の電解水生成装置を用いることにより実施することが可能である。

[0067] 本発明の電解水の生成方法によれば、単位面積あたりのイオン交換容量が特定範囲である固体高分子膜を有する固体高分子膜電極を用いて被電解水の電気分解を行うため、pH上昇が抑制され、十分な溶存水素量を有する電解水が得られる。また、電気分解中におけるセル電圧の上昇も抑制でき、セル電圧が安定する。電気分解中のセル電圧が安定することにより、水温の上昇を抑えることができる。

[0068] イオン交換容量が特定範囲にある固体高分子膜を用いることでセル電圧の上昇が抑制できる理由は、上述したように、無電解時のCaイオンなどの陽イオンの膜への取り込みが少ないためと考えられる。

[0069] 本発明の電解水の生成方法により得られる電解水は、単位取水量あたりの電流量 $6\text{ A} / (\text{L} / \text{min})$ という条件で電流を流した際に、原水のpHが7付近である場合（水道水など）に、陰極室内で生成される電解水の、電解中のpHの最大値が8.5以下であることが好ましい。電解中のpHの最大値は、8.3以下であることがより好ましく、8.0以下であることがさらに好ましい。本発明の固体高分子膜電極を用いて電解水を生成することにより、pHを上記範囲とすることが可能となる。

[0070] また上記と同条件にて被電解水の電気分解を行った場合、陰極室内で生成される電解水の、電気分解開始100秒後における溶存水素量が500ppb以上であることが好ましく、650ppb以上であることがより好ましく、700ppb以上であることがさらに好ましく、800ppb以上であることがよりさらに好ましく、950ppb以上であることが特に好ましい。

本発明の固体高分子膜電極を用いて電解水を生成することにより、溶存水素量を上記範囲とすることが可能となる。

[0071] また上記と同条件にて被電解水の電気分解を行った場合、電気分解開始100秒後におけるセル電圧が9.0V以下であることが好ましく、7.0V以下であることがより好ましく、6.0V以下であることがさらに好ましく、5.0V以下であることがよりさらに好ましく、4.0V以下であることが特に好ましい。本発明の固体高分子膜電極を用いて電解水を生成することにより、セル電圧を上記範囲とすることが可能となる。

[0072] 上記pHの測定、溶存水素量、及びセル電圧の測定方法は特に限定されず、従来公知の測定手段を適宜採用できる。具体的には実施例に記載の測定手段を採用できる。

実施例

[0073] (固体高分子膜電極の製造)

本発明の固体高分子膜電極を以下の手順で製造した。

(1) 固体高分子膜である下記表1に記載の各陽イオン交換膜をカッターナイフにて250mm×80mmのサイズに切断した。

(2) 洗浄のため、切断した膜を50℃の純水にて、10分間浸漬した。

(3) 前処理として、上記膜を50℃の5%塩酸に10分間浸漬した。

(4) めっき範囲以外にPtを付着させないため、PEEK製治具により膜をマスキングした。

(5) 室温、3時間にて、1~10wt%Ptイオンを含む水溶液に膜を浸漬させ、膜へPtイオンを吸着(イオン交換)させた。

(6) 50℃、1wt%のSBH(ナトリウムボロハイドライド)を溶かした水溶液に、上記膜を浸漬させ、膜表面にイオン交換したPtイオンを還元した。

(7) 洗浄のため、膜を50℃の純水にて、10分間浸漬した。

(8) 膜からマスキングを行っていたPEEK製治具を外した。

(9) 後処理として、膜を50℃の5%塩酸に10分間浸漬した。

(10) 洗浄のため、膜を50℃の純水にて、10分間浸漬した。

[0074] (陽イオン交換膜の単位面積あたりのイオン交換容量の測定)

陽イオン交換膜を1mol/L-HCl水溶液に10時間以上浸漬し、イオン交換水で十分に洗浄した。次いで、カッターナイフで陽イオン交換膜を矩形に切り出し、縦横の長さを測定して、測定用陽イオン交換膜の面積を求めた ($A \text{ cm}^2$)。

その後、上記陽イオン交換膜を1mol/L-NaCl水溶液でイオン交換基の対イオンを水素イオンからナトリウムイオンに置換させ、遊離した水素イオンを、水酸化ナトリウム水溶液を用いて電位差滴定装置 (COMTITE-900、平沼産業株式会社製) で定量した ($B \text{ mol}$)。

上記測定値に基づいて、陽イオン交換膜の単位面積あたりのイオン交換容量を次式により求めた。

$$\text{単位面積あたりのイオン交換容量} = B \times 1000 / A \text{ [mmol/cm}^2\text{]}$$

[0075] (陽イオン交換膜の膜厚測定)

陽イオン交換膜を0.5mol/L-NaCl溶液に4時間以上浸漬した後、ティッシュペーパーで膜の表面の水分を拭き取り、マイクロメータ MED-25PJ (株式会社ミットヨ社製) を用いて測定した。

[0076] (陽イオン交換膜の面積変化率測定)

陽イオン交換膜を0.5mol/L-NaCl溶液に4時間以上浸漬し、イオン交換水で十分に洗浄した後、200mm×200mmに裁断した。これを25℃±2℃、相対湿度55%±10%の室中に24時間以上放置した後、縦横の長さを測定し、乾燥面積 S_1 を求めた。次いで、上記乾燥状態のサンプルをイオン交換水中に液温25℃±2℃で24時間浸漬して湿潤させ、同様にして湿潤状態の陽イオン交換膜の面積 S_2 を求め、これらの値を基に下式により面積変化率を算出した。

$$\text{面積変化率} = (S_2 - S_1) / S_1 \times 100 [\%]$$

[0077] (触媒層の膜厚の測定)

上記で作製した固体高分子膜電極の触媒層の膜厚 (P_t 膜厚) を蛍光X線

分析装置（6000VX、日立ハイテクサイエンス製）により測定した。

[0078] （電解試験）

上記作成した固体高分子膜電極を、チタニウムエキスパンドメタルに白金でめっきをした給電体で挟み込み、電解槽を作製した。この電解槽を用いて下記電解条件にて、水道水（pH7.0）の電気分解を行った。

[0079] 〈電解条件〉

単位取水量あたりの電流量：6A / (L / min)

〈測定〉

・セル電圧の測定

富士通社安定化電源 ePS240WL を6Aの定電流を流した際の電圧を記録した。

・溶存水素量の測定

東亜DKK社ポータブル水素計 DH-35Aを用いて、溶存水素量を測定した。

・pHの測定

東亜DKK社ポータブルpH計 ION / pH METER IM-22Pを用いて、pHを記録した。

[0080] 〈評価〉

電解100秒後の電圧と溶存水素量、及び電解中におけるpHの最大値を測定した結果を表1に示す。

[0081]

[表1]

	材質	膜種類	製造元	固体高分子膜厚 (μm)	面積変化率 (%)	Pt膜厚 (μm)	単位面積当たりのイオン交換量 (mmol/cm^2)	電解100s後		pH (最大値)
								電圧 (V)	溶存水素 (ppb)	
実施例1	炭化水素系陽イオン交換膜	A膜	アストム㈱	30	11.1	0.05	0.008	3.62	1000	7.81
実施例2		B膜	アストム㈱	70	15.0	0.15	0.020	5.1	600	8.2
実施例3		C膜	アストム㈱	120	20.0	0.30	0.029	3.67	720	7.97
比較例1	炭化水素系陽イオン交換膜	CIMS	アストム㈱	150	13.6	0.20	0.033	6.69	670	8.54
比較例2		CM-1	アストム㈱	150	14.0	0.17	0.036	4.68	950	8.53
比較例3		CMB	アストム㈱	210	16.6	0.08	0.050	6.63	800	9.62
比較例4	フッ素系重合体陽イオン交換膜	Nafion117	Du Pont	183	25.0	0.50	0.034	3.57	1150	9.26
比較例5		CMF	旭硝子㈱	440	-	1.33	0.071	7.51	800	9.21

[0082] 以上の結果より、本発明のイオン交換容量が $0.002\text{mmol}/\text{cm}^2$ 以上 $0.030\text{mmol}/\text{cm}^2$ 以下である実施例の固体高分子膜（炭化水素系陽イオン交換膜）を用いた電極を用いて電気分解を行うことにより、pHの上昇が抑えられた結果、pHの最大値が8付近に保たれ、溶存水素量も 500ppb 以上となる電解水素水が得られることがわかった。

[0083] 一方、イオン交換容量が $0.030\text{mmol}/\text{cm}^2$ を超える比較例の固体高分子膜を用いた電極を用いて電気分解を行うと、pHの最大値が9前後にまで上昇する結果となった。

[0084] この結果から、本発明の特定範囲のイオン交換容量を有する炭化水素系陽イオン交換膜を用いることによって、従来用いられてきたフッ素系重合体陽イオン交換膜と同等以上に、生成される電解水素水のpHの上昇を抑えることができ、電解生成用として好適に用いられることがわかった。

[0085] また、炭化水素系陽イオン交換膜はフッ素系重合体陽イオン交換膜と比較して面積変化率が小さい結果となった。この結果は、炭化水素系陽イオン交換膜はフッ素系重合体陽イオン交換膜よりも、水分を含み膨潤した場合と乾燥した場合とで伸縮率が小さいことを示すものであり、電解水生成装置に用いた場合の不具合発生率の点においても、炭化水素系陽イオン交換膜は優れていることがわかった。

[0086] 本発明を特定の態様を用いて詳細に説明したが、本発明の意図と範囲を離

れることなく様々な変更及び変形が可能であることは、当業者にとって明らかである。なお本出願は、2016年11月4日付で出願された日本特許出願（特願2016-216376）に基づいており、その全体が引用により援用される。

符号の説明

- [0087] 1 電解水生成装置
2 浄水カートリッジ
3 a, 3 b 電解槽
4 陰極室
5 陰極室入口
6 陰極室出口
7 陰極
8 隔膜
9 陽極
10 陽極室
11 陽極室入口
12 陽極室出口
13 固体高分子膜
14 a, 14 b 触媒層
15 固体高分子膜電極
16 a 陽極給電体
16 b 陰極給電体
17 給水路
17 a 第1給水路
17 b 第2給水路
18 第1流路切替弁
19 制御部
22 流路切替弁

3 1 第 1 流路

3 1 b 吐水口

3 2 第 2 流路

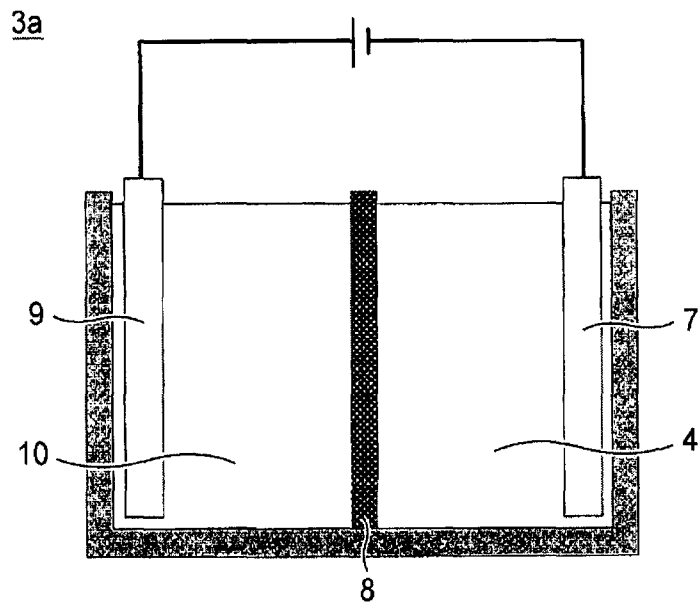
3 2 a 排水口

請求の範囲

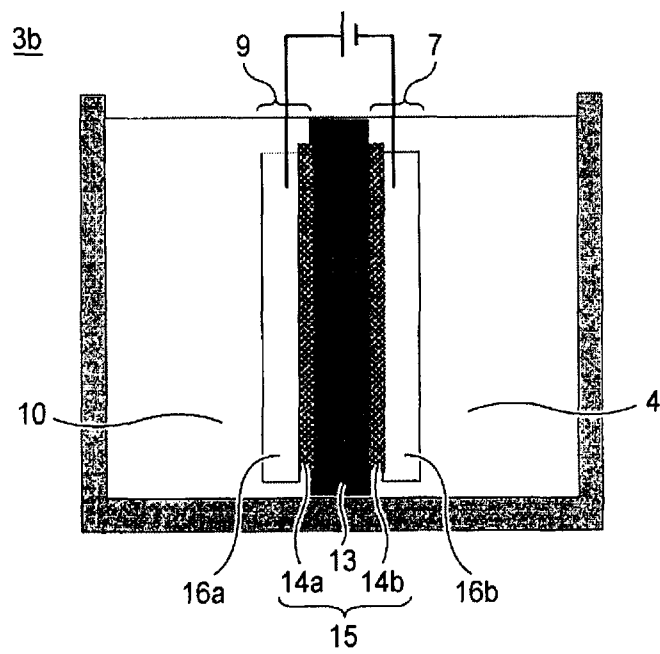
- [請求項1] 電解水を生成するための固体高分子膜電極であって、
前記固体高分子膜電極は、固体高分子膜と、前記固体高分子膜の表裏に設けられた白金族金属を含有する触媒層とを有しており、
前記固体高分子膜が、炭化水素系陽イオン交換膜であり、かつ単位面積あたりのイオン交換容量が 0.002 mmol/cm^2 以上 0.030 mmol/cm^2 以下である、固体高分子膜電極。
- [請求項2] 膜厚が $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $170\text{ }\mu\text{m}$ 以下である、請求項1に記載の固体高分子膜電極。
- [請求項3] 前記炭化水素系陽イオン交換膜が、スルホン化ポリ（アリーレンエーテルエーテルケトン）（「SPEEK」）、スルホン化ポリ（エーテルエーテルケトンケトン）（「SPEEKK」）、スルホン化ポリ（アリーレンエーテルスルホン）（「SPES」）、スルホン化ポリ（アリーレンエーテルベンゾニトリル）、スルホン化ポリイミド（「SPI」）、スルホン化ポリ（スチレン）、スルホン化ポリ（スチレン-*b*-イソブチレン-*b*-スチレン）（「S-SIBS」）、及びスルホン化ポリ（スチレン-ジビニルベンゼン）からなる群より選択される少なくとも1種の炭化水素系重合体を含む、請求項1に記載の固体高分子膜電極。
- [請求項4] 前記触媒層の膜厚が $0.30\text{ }\mu\text{m}$ 以下である、請求項1に記載の固体高分子膜電極。
- [請求項5] 前記白金族金属が、白金、イリジウム、酸化白金、及び酸化イリジウムからなる群より選択される少なくとも1の金属である、請求項1に記載の固体高分子膜電極。
- [請求項6] 陽イオンを含有する水溶液を使用して電解水を生成するための、請求項1に記載の固体高分子膜電極。
- [請求項7] 前記陽イオンを含有する水溶液が水道水である、請求項6に記載の固体高分子膜電極。

- [請求項8] 飲料用の電解水を生成するための、請求項1に記載の固体高分子膜電極。
- [請求項9] 請求項1に記載の固体高分子膜電極と前記固体高分子膜電極を介して互いに対向して配置された陽極給電体及び陰極給電体とを有する電解槽と、
前記電解槽に被電解水を通水する手段と、
前記電解槽内の被電解水に電圧を印加して電流を流す手段と、
を少なくとも設ける、電解水生成装置。
- [請求項10] さらに、前記電解槽内の固体高分子膜電極における陽極給電体及び陰極給電体に印加する電圧の極性切り替え手段を設ける、請求項9に記載の電解水生成装置。
- [請求項11] 請求項1に記載の固体高分子膜電極により陽極を含む陽極室と陰極を含む陰極室とに隔離された電解槽を準備する工程と、被電解水を陰極室および陽極室のそれぞれに通水する工程と、陰極と陽極との間に電圧を印加して被電解水に電流を流し電解水を生成する工程と、陰極室内で生成された前記電解水を取り出す工程とを備える、電解水の生成方法。
- [請求項12] 膜の表裏に白金族金属を含有する触媒層を設けて使用される、電解水を生成するための固体高分子膜電極用の固体高分子膜であって、
前記固体高分子膜が炭化水素系陽イオン交換膜であり、かつ単位面積当たりのイオン交換容量が 0.002 mmol/cm^2 以上 0.030 mmol/cm^2 以下である、固体高分子膜。

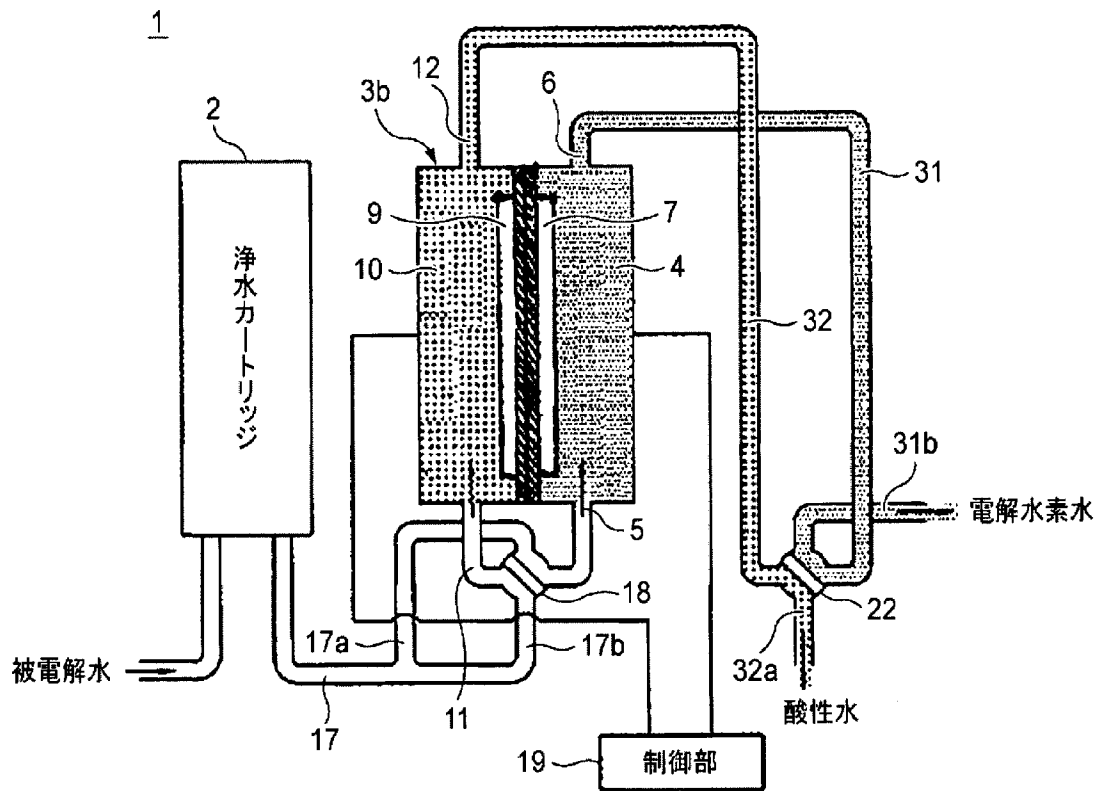
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/039639

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl. C25B13/08 (2006.01) i, B01J31/08 (2006.01) i, C02F1/46 (2006.01) i, C25B1/10 (2006.01) i, C25B9/00 (2006.01) i, C25B11/02 (2006.01) i, C25B11/08 (2006.01) i According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl. C25B13/08, B01J31/08, C02F1/46, C25B1/10, C25B9/00, C25B11/02, C25B11/08 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 1971-2018 Registered utility model specifications of Japan 1996-2018 Published registered utility model applications of Japan 1994-2018 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.
A	WO 2016/140102 A1 (NIHON TRIM CO., LTD.) 09 September 2016, entire text, all drawings & JP 2016-159237 A & JP 5753638 B1 & CN 107108281 A & TW 201632470 A & EP 3248947 A1, a whole document	1-12
A	JP 2005-133146 A (TOYOBO CO., LTD.) 26 May 2005, entire text, all drawings (Family: none)	1-12
A	JP 9-165689 A (TANAKA PRECIOUS METAL IND.) 24 June 1997, entire text, all drawings (Family: none)	1-12
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input 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 18 January 2018		Date of mailing of the international search report 30 January 2018
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/039639

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 10-286571 A (PERMELEC ELECTRODE LTD.) 27 October 1998, entire text, all drawings & TW 434190 B & KR 10-0447692 B & US 5980703 A, a whole document	1-12
A	JP 6-93114 A (HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT) 05 April 1994, entire text, all drawings & JP 2002-220458 A & JP 2003-86023 A & US 5438082 A, a whole document & US 5561202 A & US 5741408 A & US 6214488 B1 & EP 574791 A2	1-12
A	JP 6-296964 A (ASAHI GLASS ENG KK) 25 October 1994, entire text, all drawings (Family: none)	1-12

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C25B13/08(2006.01)i, B01J31/08(2006.01)i, C02F1/46(2006.01)i, C25B1/10(2006.01)i, C25B9/00(2006.01)i, C25B11/02(2006.01)i, C25B11/08(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C25B13/08, B01J31/08, C02F1/46, C25B1/10, C25B9/00, C25B11/02, C25B11/08

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	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018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
A	WO 2016/140102 A1 (株式会社日本トリム) 2016.09.09, 全文、全図 & JP 2016-159237 A & JP 5753638 B1 & CN 107108281 A & TW 201632470 A & EP 3248947 A1, a whole document	1-12
A	JP 2005-133146 A (東洋紡績株式会社) 2005.05.26, 全文、全図 (ファミリーなし)	1-12
A	JP 9-165689 A (田中貴金属工業株式会社) 1997.06.24, 全文、全図 (ファミリーなし)	1-12

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

18.01.2018

国際調査報告の発送日

30.01.2018

国際調査機関の名称及びあて先
 日本国特許庁 (ISA/J P)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
 大塚 徹

4E 3949

電話番号 03-3581-1101 内線 3425

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 10-286571 A (ペルメレック電極株式会社) 1998. 10. 27, 全文、 全図 & TW 434190 B & KR 10-0447692 B & US 5980703 A, a whole document	1-12
A	JP 6-93114 A (ヘキスト・アクチェンゲゼルシャフト) 1994. 04. 05, 全文、全図 & JP 2002-220458 A & JP 2003-86023 A & US 5438082 A, a whole document & US 5561202 A & US 5741408 A & US 6214488 B1 & EP 574791 A2	1-12
A	JP 6-296964 A (旭硝子エンジニアリング株式会社) 1994. 10. 25, 全 文 (ファミリーなし)	1-12