

(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5月5日(05.05.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/092258 A1

(51) 国際特許分類:

C25B 9/00 (2021.01) C25B 3/25 (2021.01)
B01J 37/04 (2006.01) C25B 11/04 (2021.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2021/039994

(22) 国際出願日: 2021年10月29日(29.10.2021)

(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:

PCT/JP2020/040876 2020年10月30日(30.10.2020) JP

(71) 出願人: E N E O S 株 式 会 社 (ENEOS CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008162 東京都千代田区大手町一丁目1番2号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 高村 徹(TAKAMURA Toru); 〒1008162 東京都千代田区大手町一丁目1番2号 E N E O S 株式会社内 Tokyo (JP). 兼澤 みゆき(KANEZAWA Miyuki); 〒1008162 東京都千代田区大手町一丁目1番2号 E N E O S 株式会社内 Tokyo (JP). 松岡 孝司(MATSUOKA

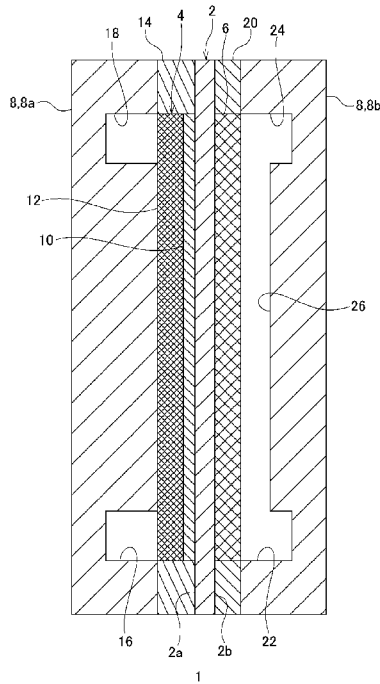
Koji); 〒1008162 東京都千代田区大手町一丁目1番2号 E N E O S 株式会社内 Tokyo (JP). 宗内 篤夫(SONAI Atsuo); 〒1008162 東京都千代田区大手町一丁目1番2号 E N E O S 株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 森 下 賢 樹 (MORISHITA Sakaki); 〒1530061 東京都目黒区中目黒1-8-1 VORT中目黒13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,

(54) Title: CATHODE CATALYST LAYER, ORGANIC HYDRIDE PRODUCTION APPARATUS AND METHOD FOR PREPARING CATHODE CATALYST INK

(54) 発明の名称: カソード触媒層、有機ハイドライド製造装置およびカソード触媒インクの調製方法



(57) Abstract: This cathode catalyst layer 10 comprises: a cathode catalyst which hydrogenates an object to be hydrogenated; and a water repellent agent which has a higher affinity for the object to be hydrogenated and for an organic hydride than for water, and which is composed of aggregates of arbitrary primary particles. The volume fraction of the water repellent agent in the cathode catalyst layer is more than 10 vol% with respect to the volume of the total solid content of the cathode catalyst layer.

(57) 要約: カソード触媒層10は、被水素化物を水素化するカソード触媒と、水に対してよりも被水素化物および有機ハイドライドに対する親和性が高く、任意の一次粒子の凝集体で構成される撥水剤とを有する。カソード触媒層における撥水剤の体積分率は、カソード触媒層の全固相分の体積に対して10vol%超である。

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, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 一 国際調査報告(条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称：

カソード触媒層、有機ハイドライド製造装置およびカソード触媒インクの調製方法

技術分野

[0001] 本発明は、カソード触媒層、有機ハイドライド製造装置およびカソード触媒インクの調製方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、エネルギーの生成過程での二酸化炭素排出量を抑制するために、太陽光、風力、水力、地熱発電等で得られる再生可能エネルギーの利用が期待されている。一例としては、再生可能エネルギー由来の電力で水電解を行って、水素を生成するシステムが考案されている。また、再生可能エネルギー由来の水素を大規模輸送、貯蔵するためのエネルギーキャリアとして、有機ハイドライドシステムが注目されている。

[0003] 有機ハイドライドの製造技術に関して、従来、水からプロトンを生成する酸化極と、不飽和結合を有する有機化合物を水素化する還元極とを備える有機ハイドライド製造装置が知られている（例えば、特許文献1参照）。この有機ハイドライド製造装置では、酸化極に水を供給し、還元極に被水素化物を供給しながら酸化極と還元極との間に電流を流すことで、被水素化物に水素が付加されて有機ハイドライドが得られる。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：国際公開第2012/091128号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明者は、上述した有機ハイドライドの製造技術について鋭意検討を重

ねた結果、従来の技術には、有機ハイドライド製造装置のファラデー効率（電流効率）を向上させる余地があることを認識するに至った。

[0006] 本発明はこうした状況に鑑みてなされたものであり、その目的の1つは、有機ハイドライド製造装置のファラデー効率を向上させる技術を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明のある態様は、プロトンで被水素化物を水素化して有機ハイドライドを生成するカソード触媒層である。このカソード触媒層は、被水素化物を水素化するカソード触媒と、水に対してよりも被水素化物および有機ハイドライドに対する親和性が高く、任意の一次粒子の凝集体で構成される撥水剤とを有する。カソード触媒層における撥水剤の体積分率は、カソード触媒層の全固形分の体積に対して10vol%超である。

[0008] 本発明の他の態様は、有機ハイドライド製造装置である。この装置は、互いに対向する第1面および第2面を有し、プロトンを移動させる電解質膜と、電解質膜の第1面側に設けられ、上記態様のカソード触媒層を有するカソードと、電解質膜の第2面側に設けられ、水を酸化してプロトンを生成するアノードと、を備える。

[0009] 本発明の他の態様は、プロトンで被水素化物を水素化して有機ハイドライドを生成するカソード触媒層に用いられるカソード触媒インクの調製方法である。この方法は、カソード触媒および溶媒を混合して第1溶液を調製し、任意の一次粒子の分散液であって、カソード触媒層における撥水剤の体積分率がカソード触媒層の全固形分の体積に対して10vol%超となる量の分散液を第1溶液に添加して第2溶液を調製し、第2溶液中の一次粒子を凝集させて、水に対してよりも被水素化物および有機ハイドライドに対する親和性が高く、一次粒子の凝集体で構成される撥水剤を形成することを含む。

[0010] 以上の構成要素の任意の組合せ、本開示の表現を方法、装置、システムなどの間で変換したものもまた、本開示の態様として有効である。

発明の効果

[0011] 本発明によれば、有機ハイドライド製造装置のファラデー効率を向上させることができる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]実施の形態に係る有機ハイドライド製造装置の断面図である。

[図2]図2（a）は、実施例1に係るカソード触媒層の表面のSEM像である。図2（b）は、実施例1に係るカソード触媒層の断面のSEM像である。

[図3]図3は、比較例1に係るカソード触媒層の表面のSEM像である。

[図4]図4（a）は、比較例2に係るカソード触媒層の表面のSEM像である。図4（b）は、比較例2に係るカソード触媒層の断面のSEM像である。

[図5]図5（a）は、比較例3に係るカソード触媒層の表面のSEM像である。図5（b）は、比較例3に係るカソード触媒層の断面のSEM像である。

[図6]カソード液のトルエン濃度と、有機ハイドライド製造装置のファラデー効率との関係を示す図である。

[図7]試験例1～23におけるカソード触媒層の性状および有機ハイドライド製造装置の性能を示す図である。

発明を実施するための形態

[0013] 以下、本発明を好適な実施の形態をもとに図面を参照しながら説明する。

実施の形態は、発明を限定するものではなく例示であって、実施の形態に記述されるすべての特徴やその組み合わせは、必ずしも発明の本質的なものであるとは限らない。各図面に示される同一又は同等の構成要素、部材、処理には、同一の符号を付するものとし、適宜重複した説明は省略する。また、各図に示す各部の縮尺や形状は、説明を容易にするために便宜的に設定されており、特に言及がない限り限定的に解釈されるものではない。また、本明細書または請求項中に「第1」、「第2」等の用語が用いられる場合には、この用語はいかなる順序や重要度を表すものでもなく、ある構成と他の構成とを区別するためのものである。また、各図面において実施の形態を説明する上で重要ではない部材の一部は省略して表示する。

[0014] 図1は、実施の形態に係る有機ハイドライド製造装置1の断面図である。

図1では、各部の形状を簡略化して図示している。有機ハイドライド製造装置1は、被水素化物を電気化学還元反応により水素化する電解セル（電解槽）であり、主な構成として電解質膜2と、カソード4と、アノード6と、一対のエンドプレート8とを備える。電解質膜2、カソード4、アノード6および一対のエンドプレート8はそれぞれ、おおよそ平板状あるいは薄膜状である。

[0015] 電解質膜2は、カソード4とアノード6との間に配置されて、アノード6側からカソード4側にプロトンを移動させる膜である。電解質膜2は、互いに対向する第1面2aおよび第2面2bを有し、第1面2aがカソード4と対向し、第2面2bがアノード6と対向する。電解質膜2は、例えばプロトン伝導性を有する固体高分子形電解質膜で構成される。固体高分子形電解質膜は、プロトンが伝導する材料であれば特に限定されないが、例えばナフィオン（登録商標）等の、スルホン酸基を有するフッ素系イオン交換膜が挙げられる。

[0016] 電解質膜2は、プロトンを選択的に伝導する一方で、カソード4とアノード6との間で物質が混合したり拡散したりすることを抑制する。電解質膜2の厚さは、特に限定されないが例えば $5\mu\text{m}\sim 300\mu\text{m}$ である。電解質膜2の厚さを $5\mu\text{m}$ 以上とすることで、電解質膜2の望ましい強度をより確実に得ることができる。また、電解質膜2の厚さを $300\mu\text{m}$ 以下とすることで、イオン移動抵抗が過大になることを抑制することができる。電解質膜2は、任意の補強材を含有してもよい。電解質膜2が補強材を含有することで、電解質の膨潤を抑制して電解質膜2の強度が低下することを抑制することができる。

[0017] カソード4（陰極）は、電解質膜2の第1面2a側に設けられる。本実施の形態のカソード4は、カソード触媒層10と、カソード拡散層12とを有する。カソード触媒層10は、カソード拡散層12よりも電解質膜2側に配置される。本実施の形態のカソード触媒層10は、電解質膜2の第1面2aに接している。カソード触媒層10は、プロトンで被水素化物を水素化して

有機ハイドライドを生成する層である。

[0018] カソード触媒層 10 は、被水素化物を水素化するカソード触媒として例えば白金 (Pt) やルテニウム (Ru) 等を含有する。カソード触媒の平均粒径は、例えば 2 nm ~ 20 nm である。本実施の形態における「平均粒径」は、例えば倍率 1000 倍の走査型電子顕微鏡 (SEM) 像または倍率 100 万倍の透過型電子顕微鏡 (TEM) 像に存在する粒子を画像解析して得られる平均粒径 D50 (微細側から累積 50% の粒径) を意味する。例えば、SEM 像または TEM 像における 1 つの視野中に存在する 100 個の粒子について、画像解析ソフト「Image J」を用いて解析することで平均粒径が得られる。なお、粒子のサイズが μm のオーダーである場合は、SEM 像を用いて平均粒径を算出することが好ましく、粒子のサイズが nm のオーダーである場合は、TEM 像を用いて平均粒径を算出することが好ましい。

[0019] また好ましくは、カソード触媒層 10 は、カソード触媒を担持する多孔質の触媒担体を含有する。これにより、カソード触媒の凝集を抑制することができる。触媒担体は、例えば多孔性カーボン、多孔性金属、多孔性金属酸化物等の電子伝導性材料で構成される。触媒担体が粒子状である場合、触媒担体の平均粒径は、例えば $1\ \mu\text{m}$ ~ $10\ \mu\text{m}$ である。

[0020] また、カソード触媒は、アイオノマー (カチオン交換型のアイオノマー) で被覆される。例えば、カソード触媒を担持した状態にある触媒担体がアイオノマーで被覆される。アイオノマーとしては、例えばナフィオン (登録商標)、フレミオン (登録商標) などのパーフルオロスルホン酸ポリマー等が例示される。なお、アイオノマーは、カソード触媒を部分的に被覆していることが好ましい。これにより、カソード触媒層 10 における電気化学反応に必要な 3 要素 (被水素化物、プロトン、電子) を効率的に反応場に供給することができる。

[0021] また、本実施の形態のカソード触媒層 10 は、撥水剤を含有する。撥水剤は、水に対してよりも被水素化物および有機ハイドライドに対する親和性が高い。一例としての撥水剤は、カソード触媒、触媒担体およびアイオノマー

の複合体よりも水に対する親和性が低い。また、撥水剤は、任意の一次粒子の凝集体で構成される。凝集体および一次粒子は、好ましくは非多孔質である。

[0022] 一次粒子としては、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、パーフルオロアルコキシアリカン（PFA）、ポリビニリデンフルオライド（PVDF）等が例示される。凝集体は、1種類の一次粒子のみで構成されてもよいし、2種以上の一次粒子の組み合わせで構成されてもよい。また、カソード触媒層10に含まれる凝集体は、1種類のみであってもよいし、2種以上の組み合わせであってもよい。つまり、撥水剤は、これらの候補材料からなる群から選択される少なくとも1種の物質を含む。

[0023] 本実施の形態における「凝集体」について、カソード触媒層10の断面を観察（例えばSEM観察）した際に、最小の一次粒子塊の3倍以上の大きさを有する一次粒子塊が存在する場合、当該一次粒子塊は凝集体と判断される。また、使用した一次粒子の3倍以上の大きさを有する一次粒子塊が存在する場合、当該一次粒子塊は凝集体と判断される。一例として、凝集体の大きさは、画像上の粒塊において、粒塊の輪郭上の2点間距離が最大になる部分の当該2点間距離である。

[0024] また、カソード触媒層10において一次粒子が凝集しているか否かは、一例として以下に示す凝集判定方法により判断することができる。すなわち、まずカソード触媒層10の断面の画像（例えばSEM像）を画像解析して、一次粒子塊について個数基準の粒度分布を算出する。また、当該粒度分布において、最小粒度の3倍以上の粒度を有する一次粒子塊を目標粒塊と定める。使用した一次粒子の粒度が分かる場合は、一次粒子の粒度の3倍以上の粒度を有する一次粒子塊を目標粒塊と定めてもよい。そして、個数基準の粒度分布における各粒塊の個数と粒度から、面積基準の粒度分布を算出する。得られた面積基準の粒度分布において、一次粒子塊の全面積に対する目標粒塊の面積比率が20%以上であるとき、一次粒子が凝集していると判断することができる。

[0025] カソード触媒および撥水剤は、カソード触媒層10において混合された状態で存在する。したがって、撥水剤はカソード触媒層10中に散在する。例えば、撥水剤は粒子状であり、カソード触媒層10中に略均一に分散している。撥水剤が粒子状である場合、撥水剤の平均粒径は、例えば10nm〜30μmである。カソード触媒層10における撥水剤の含有量は、カソード触媒層10の全固形分の体積に対する体積分率で10vol%超である。また、当該体積分率は、好ましくは11vol%以上、12vol%以上、13vol%以上、または14vol%以上であり、より好ましくは15vol%以上であり、さらに好ましくは20vol%以上である。また、撥水剤の体積分率は、カソード触媒層10の全固形分の体積に対して好ましくは80vol%以下であり、より好ましくは70vol%以下である。

[0026] 撥水剤の体積分率を10vol%超とすることで、有機ハイドライド製造装置1のファラデー効率を向上させることができる。また、撥水剤の体積分率を15vol%以上とすることで、ファラデー効率の向上効果をより確実に発揮させることができる。また、撥水剤の体積分率を20vol%以上とすることで、より高いファラデー効率の向上効果を得ることができる。また、撥水剤の体積分率を80vol%以下とすることで、有機ハイドライド製造装置1に求められる導電性が得られやすくなる。また、撥水剤の体積分率を70vol%以下とすることで、より良好な導電性を有機ハイドライド製造装置1に持たせることができる。

[0027] 本実施の形態における「非多孔質」とは、多孔質である触媒担体よりも空隙率が小さいことを意味する。あるいは、多孔質である触媒担体よりも、水、被水素化物および有機ハイドライドといった流体に対する透過性が低いことを意味する。あるいは、多孔質である触媒担体よりも、走査型電子顕微鏡（SEM）像（例えば倍率5000倍）で観察される孔の数が少ないこと、あるいは孔が観察されないことを意味する。あるいは、流体が進入あるいは通過できる孔を有しないことを意味する。

[0028] カソード触媒層10の形成に用いられるカソード触媒インクは、例えば以

下の手順で調製することができる。本実施の形態に係るカソード触媒インクの調製方法では、第1調製工程と、第2調製工程と、凝集工程とがこの順に実施される。

[0029] まず、第1調製工程において、カソード触媒、触媒担体、アイオノマーおよび溶媒を混合して第1溶液を調製する。例えば第1溶液は、各成分を粉碎容器に投入し、ジェットミル、自転公転ミキサー等の攪拌機で混合することで得られる。溶媒としては、水、アルコール等が例示される。なお、カソード触媒を担持した状態の触媒担体を用いられてもよい。

[0030] 次に、第2調製工程において、任意の一次粒子の分散液を第1溶液に添加して第2溶液を調製する。分散液は、一次粒子、界面活性剤および溶媒を含み、一次粒子を内包する界面活性剤のミセルが溶媒中にコロイド状に分散した溶液である。分散液の添加量は、最終的に得られるカソード触媒層10における撥水剤の体積分率が、カソード触媒層10の全固形分の体積に対して10vol%超となる量である。分散液の添加量、換言すればカソード触媒層10における撥水剤の体積分率は、カソード触媒層10に含まれる各成分の重量分率および密度から算出することができる。当該算出の一例では、カソード触媒の密度として、空隙を加味した嵩密度が用いられる。また、一次粒子およびアイオノマーの密度として、空隙を加味しない真密度が用いられる。

[0031] 続く凝集工程において、所定の処理により第2溶液中の一次粒子を凝集させて、一次粒子の凝集体で構成される撥水剤を形成する。所定の処理としては、長時間の弱混合処理、および短時間の強混合処理が例示される。弱混合処理としては、第2溶液に超音波振動を与えることが例示される。弱混合処理を施す時間、つまり弱混合処理を施す場合の「長時間」は、例えば40分超であり、好ましくは60分以上である。したがって、一例としての弱混合処理においては、40分以下の処理は短時間の弱混合処理となる。強混合処理としては、ジェットミル、自転公転ミキサー等の攪拌機で第2溶液を攪拌することが例示される。強混合処理を施す時間、つまり強混合処理を施す場

合の「短時間」は、例えば300秒以下である。なお、本発明者らは、短時間の弱混合処理では凝集体が形成されないことを確認している。一次粒子を凝集させることができる混合強度と混合時間との組み合わせは、実施者が適宜設定することができる。

[0032] 以上の工程により、カソード触媒、触媒担体、アイオノマー、溶媒および撥水剤を含有するカソード触媒インクが得られる。そして、このカソード触媒インクを用いてカソード触媒層10が形成される。例えば、カソード触媒インクが電解質膜2の第1面2aに塗布されたり、所定のシートに塗布されたカソード触媒インクが電解質膜2に転写されたりすることで、カソード触媒層10が形成される。

[0033] カソード触媒層10の厚さは、特に限定されないが例えば20 μ m～50 μ mである。カソード触媒層10の厚さを20 μ m以上とすることで、電解反応に必要な触媒量をより確実に得ることができる。また、カソード触媒層10の厚さを50 μ m以下とすることで、被水素化物の拡散性が過度に低下することを抑制することができる。

[0034] カソード拡散層12は、外部から供給される液状の被水素化物をカソード触媒層10に均一に拡散させる層である。また、カソード触媒層10で生成される有機ハイドライドは、カソード拡散層12を介してカソード触媒層10の外部へ排出される。本実施の形態のカソード拡散層12は、カソード触媒層10の電解質膜2とは反対側の主表面に接している。

[0035] カソード拡散層12は、カーボンや金属等の導電性材料で構成される。また、カソード拡散層12は、繊維あるいは粒子の焼結体、発泡成形体といった多孔体である。カソード拡散層12を構成する材料の具体的な例としては、カーボンの織布（カーボンクロス）、カーボンの不織布、カーボンペーパー等が挙げられる。カソード拡散層12の厚さは、特に限定されないが例えば200 μ m～700 μ mである。カソード拡散層12の厚さを200 μ m以上とすることで、被水素化物の拡散性をより確実に高めることができる。また、カソード拡散層12の厚さを700 μ m以下とすることで、電氣的抵

抗が過大になることを抑制することができる。

[0036] アノード6（陽極）は、電解質膜2の第2面2b側に設けられる。本実施の形態のアノード6は、電解質膜2の第2面2bに接している。アノード6は、アノード触媒として例えばイリジウム（I r）やルテニウム（R u）、白金等の金属、またはこれらの金属酸化物を有し、水を酸化してプロトンを生成する。アノード触媒は、電子伝導性を有する基材に分散担持またはコーティングされていてもよい。基材は、例えばチタン（T i）やステンレス鋼（S U S）などの金属を主成分とする材料で構成される。また、基材の形態としては、織布や不織布のシート（繊維径：例えば $10\mu\text{m}\sim 30\mu\text{m}$ ）、メッシュ（径：例えば $500\mu\text{m}\sim 1000\mu\text{m}$ ）、多孔性の焼結体、発泡成型体（フォーム）、エキスパンドメタル等が例示される。

[0037] アノード6が、基材にアノード触媒が分散担持またはコーティングされた構造を有する場合、アノード触媒および基材を含むアノード6の厚さは、特に限定されないが例えば $0.05\sim 1\text{mm}$ である。アノード6の厚さを 0.05mm 以上とすることで、電解反応に必要な触媒量をより確実に得ることができる。また、アノード6の厚さを 1mm 以下とすることで、被水素化物の拡散性が過度に低下することを抑制することができる。

[0038] アノード触媒が基材にコーティングされて層をなす場合、層の厚さは、特に限定されないが例えば $0.1\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$ である。また、アノード6は、電解質膜2の主表面にアノード触媒が直接コーティングされる等して形成される層で構成されてもよい。この場合、アノード6を構成する層の厚さは、特に限定されないが例えば $0.1\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$ である。これらの層の厚さを $0.1\mu\text{m}$ 以上とすることで、電解反応に必要な触媒量をより確実に得ることができる。また、これらの層の厚さを $50\mu\text{m}$ 以下とすることで、被水素化物の拡散性が過度に低下することを抑制することができる。

[0039] 一対のエンドプレート8は、例えばステンレス鋼、チタン等の金属で構成される。各エンドプレート8の厚さは、特に限定されないが例えば $1\text{mm}\sim 30\text{mm}$ である。エンドプレート8の厚さを 1mm 以上とすることで、加工

性が著しく損なわれることを回避できる。また、エンドプレート 8 の厚さを 30 mm 以下とすることで、コストの増加を抑制することができる。

[0040] 一方のエンドプレート 8 a は、カソード 4 の電解質膜 2 とは反対側に設置される。本実施の形態のエンドプレート 8 a は、カソード拡散層 12 の主表面に接している。有機ハイドライド製造装置 1 は、電解質膜 2 およびエンドプレート 8 a の間に配置される枠状のスペーサ 14 を有する。エンドプレート 8 a と、電解質膜 2 と、スペーサ 14 とによって、カソード 4 が収容されるカソード室が画成される。スペーサ 14 は、カソード液がカソード室の外へ漏洩することを防ぐシール材を兼ねる。

[0041] カソード液は、カソード室に供給される、被水素化物および有機ハイドライドの混合液である。被水素化物は、有機ハイドライド製造装置 1 での電気化学還元反応により水素化されて有機ハイドライドとなる化合物、言い換えれば有機ハイドライドの脱水素化体である。被水素化物は、好ましくは 20℃、1 気圧で液体である。一例として、カソード液は、有機ハイドライド製造装置 1 の運転開始前は有機ハイドライドを含まず、運転開始後に電解によって生成された有機ハイドライドが混入することで、被水素化物と有機ハイドライドとの混合液となる。

[0042] 本実施の形態で用いられる被水素化物および有機ハイドライドは、水素化反応／脱水素反応を可逆的に起こすことにより、水素を添加／脱離できる有機化合物であれば特に限定されず、アセトン－イソプロパノール系、ベンゾキノン－ヒドロキノン系、芳香族炭化水素系等を広く用いることができる。これらの中で、エネルギー輸送時の運搬性等の観点から、芳香族炭化水素系が好ましい。

[0043] 被水素化物として用いられる芳香族炭化水素化合物は、少なくとも 1 つの芳香環を含む化合物であり、例えば、ベンゼン、アルキルベンゼン、ナフタレン、アルキルナフタレン、アントラセン、ジフェニルエタン等が挙げられる。アルキルベンゼンには、芳香環の 1～4 の水素原子が炭素数 1～6 の直鎖アルキル基または分岐アルキル基で置換された化合物が含まれる。このよ

うな化合物としては、例えばトルエン、キシレン、メシチレン、エチルベンゼン、ジエチルベンゼン等が挙げられる。アルキルナフタレンには、芳香環の1～4の水素原子が炭素数1～6の直鎖アルキル基または分岐アルキル基で置換された化合物が含まれる。このような化合物としては、例えばメチルナフタレン等が挙げられる。これらは単独で用いられても、組み合わせて用いられてもよい。

[0044] 被水素化物は、好ましくはトルエンおよびベンゼンの少なくとも一方である。なお、ピリジン、ピリミジン、ピラジン、キノリン、イソキノリン、N-アルキルピロール、N-アルキルインドール、N-アルキルジベンゾピロール等の含窒素複素環式芳香族化合物も、被水素化物として用いることができる。有機ハイドライドは、上述の被水素化物が水素化されたものであり、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、ジメチルシクロヘキサン、ピペリジン等が例示される。

[0045] エンドプレート8aは、カソード拡散層12側を向く主表面に、供給流路16と、排出流路18とを有する。本実施の形態の供給流路16および排出流路18は、エンドプレート8aの主表面に設けられた溝で構成されている。供給流路16は、カソード拡散層12の面内方向における一端側に接して、その内部にはカソード4に供給されるカソード液が流れる。排出流路18は、カソード拡散層12の面内方向における他端側に接して、その内部にはカソード4から排出されるカソード液が流れる。カソード拡散層12の面内方向とは、電解質膜2およびカソード4の積層方向に対して直交する平面の広がる方向である。

[0046] 本実施の形態では、鉛直方向におけるカソード拡散層12の下端に供給流路16が接し、カソード拡散層12の上端に排出流路18が接する。各流路は、水平方向に延びる。なお、エンドプレート8aの表面には、供給流路16と排出流路18とを連結する溝状の流路が設けられてもよい。これにより、カソード室内での被水素化物の偏流や、カソード液がカソード室内を通るときに受ける圧力損失が過大になることを抑制できる。供給流路16、排出

流路 1 8、および両流路を連結する流路の延在方向や形状は、上述したものに限らず、実施者が適宜設定することができる。

[0047] 供給流路 1 6 には、カソード液貯蔵槽（図示せず）が接続される。カソード液貯蔵槽には、カソード液が収容される。供給流路 1 6 とカソード液貯蔵槽との間には、ギアポンプやシリンダーポンプ等の各種ポンプ、または自然流下式装置等で構成されるカソード液供給装置（図示せず）が設けられる。カソード液貯蔵槽に収容されたカソード液は、カソード液供給装置によって供給流路 1 6 に送られ、カソード拡散層 1 2 を介してカソード触媒層 1 0 に供給される。排出流路 1 8 は、一例としてカソード液貯蔵槽に接続される。カソード触媒層 1 0 で生成された有機ハイドライドと未反応の被水素化物とを含むカソード液は、排出流路 1 8 を介してカソード液貯蔵槽に戻される。

[0048] 他方のエンドプレート 8 b は、アノード 6 の電解質膜 2 とは反対側に設置される。有機ハイドライド製造装置 1 は、電解質膜 2 およびエンドプレート 8 b の間に配置される枠状のスペーサ 2 0 を有する。エンドプレート 8 b と、電解質膜 2 と、スペーサ 2 0 とによって、アノード 6 が収容されるアノード室が画成される。スペーサ 2 0 は、アノード液がアノード室の外へ漏洩することを防ぐシール材を兼ねる。アノード液は、アノード室に供給される水を含む液体である。アノード液としては、硫酸水溶液、硝酸水溶液、塩酸水溶液、純水、イオン交換水等が例示される。

[0049] エンドプレート 8 b は、アノード 6 側を向く主表面に、供給流路 2 2 と、排出流路 2 4 と、連結流路 2 6 とを有する。本実施の形態の供給流路 2 2、排出流路 2 4 および連結流路 2 6 は、エンドプレート 8 b の主表面に設けられた溝で構成されている。供給流路 2 2 は、アノード 6 の面内方向における一端側に接して、その内部にはアノード 6 に供給されるアノード液が流れる。排出流路 2 4 は、アノード 6 の面内方向における他端側に接して、その内部にはアノード 6 から排出されるアノード液が流れる。連結流路 2 6 は、一端が供給流路 2 2 に接続され、他端が排出流路 2 4 に接続される。

[0050] 本実施の形態では、鉛直方向におけるアノード 6 の下端に供給流路 2 2 が

接し、アノード6の上端に排出流路24が接する。供給流路22および排出流路24は水平方向に延び、連結流路26は鉛直方向に延びる。また、エンドプレート8bには複数の連結流路26が設けられ、各連結流路26は、水平方向に所定の間隔をあけて配置される。供給流路22、排出流路24および連結流路26の延在方向や形状は、上述したものに限らず、実施者が適宜設定することができる。

[0051] なお、アノード室には、アノード6とエンドプレート8bとの間に配置されてアノード6を電解質膜2に押し当てる、電子伝導性の緩衝材が收容されてもよい。緩衝材により、電解質膜2とアノード6との間の接触抵抗を低減することができる。緩衝材は、バネ等の付勢部材でアノード6に押し付けられてもよい。また、緩衝材は、供給流路22、排出流路24および連結流路26を構成するスリットが入った流路ブロックで構成されてもよい。この場合、エンドプレート8bは、各流路を構成する溝を有しない平板で構成することができる。

[0052] 供給流路22には、アノード液貯蔵槽（図示せず）が接続される。アノード液貯蔵槽には、アノード液が收容される。供給流路22とアノード液貯蔵槽との間には、ギアポンプやシリンダーポンプ等の各種ポンプ、または自然流下式装置等で構成されるアノード液供給装置（図示せず）が設けられる。アノード液貯蔵槽に收容されたアノード液は、アノード液供給装置によって供給流路22に送られ、一部は直に、他の一部は連結流路26を経由してアノード6に供給される。排出流路24は、一例としてアノード液貯蔵槽に接続される。アノード6に供給されたアノード液は、排出流路24を介してアノード液貯蔵槽に戻される。

[0053] 有機ハイドライド製造装置1には、制御部（図示せず）が接続されてもよい。制御部は、有機ハイドライド製造装置1のセル電圧（電解電圧）、または有機ハイドライド製造装置1を流れる電流を制御する。制御部は、ハードウェア構成としてはコンピュータのCPUやメモリをはじめとする素子や回路で実現され、ソフトウェア構成としてはコンピュータプログラム等によっ

て実現される。

[0054] 制御部には、有機ハイドライド製造装置 1 に設けられる電位検出部（図示せず）から、各電極の電位あるいは有機ハイドライド製造装置 1 のセル電圧を示す信号が入力される。各電極の電位や有機ハイドライド製造装置 1 のセル電圧は、公知の方法で検出することができる。一例として、参照極が電解質膜 2 に設けられる。参照極は、参照電極電位に保持される。例えば参照極は、可逆水素電極（R H E : Reversible Hydrogen Electrode）である。電位検出部は、参照極に対する各電極の電位を検出して、検出結果を制御部に送信する。電位検出部は、例えば公知の電圧計で構成される。

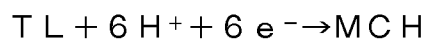
[0055] 制御部は、電位検出部の検出結果に基づいて、有機ハイドライド製造装置 1 の運転中に電源の出力や、カソード液供給装置およびアノード液供給装置の駆動等を制御する。有機ハイドライド製造装置 1 の電力源は、好ましくは太陽光、風力、水力、地熱発電等で得られる再生可能エネルギーであるが、特にこれに限定されない。

[0056] 有機ハイドライド製造装置 1 において、被水素化物の一例としてトルエン（T L）を用いた場合に起こる反応は、以下の通りである。被水素化物としてトルエンを用いた場合、得られる有機ハイドライドはメチルシクロヘキサン（M C H）である。

<アノードでの電極反応>



<カソードでの電極反応>



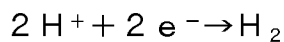
[0057] すなわち、カソード触媒層 10 での電極反応と、アノード 6 での電極反応とが並行して進行する。そして、アノード 6 における水の電気分解により生じたプロトンは、電解質膜 2 を介してカソード触媒層 10 に供給される。また、水の電気分解により生じた電子は、エンドプレート 8 b、外部回路およびエンドプレート 8 a を介してカソード触媒層 10 に供給される。カソード触媒層 10 に供給されたプロトンおよび電子は、カソード触媒層 10 におい

てトルエンの水素化に用いられる。これにより、メチルシクロヘキサンが生成される。

[0058] したがって、本実施の形態に係る有機ハイドライド製造装置 1 によれば、水の電気分解と被水素化物の水素化反応とを 1 ステップで行うことができる。このため、水電解等で水素を製造するプロセスと、トルエンをプラント等のリアクタで化学水素化するプロセスとの 2 段階プロセスで有機ハイドライドを製造する従来技術に比べて、有機ハイドライドの製造効率を高めることができる。また、化学水素化を行うリアクタや、水電解等で製造された水素を貯留するための高圧容器等が不要であるため、大幅な設備コストの低減を図ることができる。

[0059] カソード 4 では、主反応であるトルエンの水素化反応とともに、副反応として以下に示す水素発生反応が生じ得る。副反応は、カソード触媒層 10 への被水素化物の供給量が不足する場合等に生じ得る。副反応の発生は、有機ハイドライド製造装置 1 のファラデー効率の低下につながる。

＜カソードで生じ得る副反応＞



[0060] プロトンは、電解質膜 2 を介してアノード 6 側からカソード 4 側に移動する際、水分子をともなって移動する。したがって、電解還元反応が進むにつれて、カソード触媒層 10 に水が溜まっていく。カソード触媒層 10 中の水は、被水素化物の流れを阻害する。このため、カソード触媒層 10 に多量の水が溜まると、カソード触媒層 10 の反応場への被水素化物の供給量が低下し、上述の副反応が進行しやすくなる。

[0061] これに対し、本実施の形態のカソード触媒層 10 は、撥水剤を含有している。このため、アノード 6 側から移動してきた水を撥水剤の撥水作用によってカソード触媒層 10 の外に排出しやすくすることができる。また、撥水剤は、一次粒子の凝集体で構成される。このため、撥水剤のサイズを大きくしやすく、よって撥水剤の撥水作用をより発揮しやすくなる。以上より、カソード触媒層 10 への被水素化物の供給量が不足して副反応が進行することを

抑制することができる。

[0062] また、好ましくは、撥水剤は非多孔質である。これにより、多孔質の撥水剤を用いる場合よりも、カソード触媒層 10 中の水をより排出しやすくなることができる。

[0063] 以上説明したように、本実施の形態に係るカソード触媒層 10 は、水に対してよりも被水素化物および有機ハイドライドに対する親和性が高く、任意の一次粒子の凝集体で構成される撥水剤を有する。そして、カソード触媒層における撥水剤の体積分率は、カソード触媒層 10 の全固形分の体積に対して 10 vol % 超である。カソード触媒層 10 が凝集体で構成される撥水剤を 10 vol % 超の量で含有することで、アノード 6 側からカソード触媒層 10 に移動してきた水を迅速に系外に排出することができる。よって、本実施の形態によれば、有機ハイドライド製造装置 1 のファラデー効率を向上させることができる。

[0064] また、本実施の形態のカソード触媒層 10 は、カソード触媒を担持する多孔質の触媒担体を含有する。これにより、カソード触媒の凝集を抑制することができる。また、カソード触媒層 10 の表面積を拡大することができる。よって、有機ハイドライドの製造効率をより高めることができる。

[0065] 以上、本発明の実施の形態について詳細に説明した。前述した実施の形態は、本発明を実施するにあたっての具体例を示したものにすぎない。実施の形態の内容は、本発明の技術的範囲を限定するものではなく、請求の範囲に規定された発明の思想を逸脱しない範囲において、構成要素の変更、追加、削除等の多くの設計変更が可能である。設計変更が加えられた新たな実施の形態は、組み合わせられる実施の形態および変形それぞれの効果をあわせもつ。前述の実施の形態では、このような設計変更が可能な内容に関して、「本実施の形態の」、「本実施の形態では」等の表記を付して強調しているが、そのような表記のない内容でも設計変更が許容される。以上の構成要素の任意の組み合わせも、本発明の態様として有効である。

[0066] 実施の形態は、以下に記載する項目によって特定されてもよい。

[項目 1]

プロトンで被水素化物を水素化して有機ハイドライドを生成するカソード触媒層 (10) であって、

被水素化物を水素化するカソード触媒と、水に対してよりも被水素化物および有機ハイドライドに対する親和性が高く、任意の一次粒子の凝集体 (30) で構成される撥水剤と、を有し、

カソード触媒層 (10) における撥水剤の体積分率は、カソード触媒層 (10) の全固形分の体積に対して 10 vol % 超である、カソード触媒層 (10)。

[項目 2]

カソード触媒層 (10) は、カソード触媒を担持する多孔質の触媒担体を含有する、

項目 1 に記載のカソード触媒層 (10)。

[項目 3]

互いに対向する第 1 面 (2a) および第 2 面 (2b) を有し、プロトンを移動させる電解質膜 (2) と、

電解質膜 (2) の第 1 面 (2a) 側に設けられ、項目 1 または 2 に記載のカソード触媒層 (10) を有するカソード (4) と、

電解質膜 (2) の第 2 面 (2b) 側に設けられ、水を酸化してプロトンを生成するアノード (6) と、を備える、

有機ハイドライド製造装置 (1)。

[項目 4]

プロトンで被水素化物を水素化して有機ハイドライドを生成するカソード触媒層 (10) に用いられるカソード触媒インクの調製方法であって、

カソード触媒および溶媒を混合して第 1 溶液を調製し、

任意の一次粒子の分散液であって、カソード触媒層 (10) における撥水剤の体積分率がカソード触媒層 (10) の全固形分の体積に対して 10 vol % 超となる量の分散液を第 1 溶液に添加して第 2 溶液を調製し、

第2溶液中の一次粒子を凝集させて、水に対してよりも被水素化物および有機ハイドライドに対する親和性が高く、一次粒子の凝集体（30）で構成される撥水剤を形成することを含む、

カソード触媒インクの調製方法。

実施例

[0067] 以下、本発明の実施例を説明するが、これら実施例は、本発明を好適に説明するための例示に過ぎず、なんら本発明を限定するものではない。

[0068] 以下の実施例1、2および比較例1～3によって、凝集体の形成方法と凝集体が有機ハイドライド製造装置の性能に与える影響について検証した。

[0069] [実施例1]

（カソード触媒インクの調製）

PtRu/C触媒（TEC61E54E、田中貴金属工業社製）、純水、20wt%ナフィオン（登録商標）溶液（デュポン社製）、1-プロパノール（Wako社製）を粉碎容器に入れてジェットミルで混合し、第1溶液を作製した。この第1溶液にPTFE分散液（三井・ケマーズフロロプロダクツ社製）を混合して、第2溶液を得た。PTFE分散液に含有されるPTFE粒子の粒径は、20nmである。そして、第2溶液を超音波洗浄装置（出力：125W、周波数：42kHz）で240分間混合した。この混合処理は、長時間の弱混合処理に相当する。以上の工程により、カソード触媒インクを得た。カソード触媒インクのナフィオン／カーボン比は0.3とした。カソード触媒インクにおけるPTFE分散液の添加量は、最終的に得られるカソード触媒層の全固形分の体積に対して撥水剤（PTFEの凝集体）の体積分率が70vol%となる量とした。

[0070] （膜電極接合体の作製）

電解質膜としてのナフィオン（登録商標）N117（デュポン社製）にカソード触媒インクを塗布することで、カソード触媒層を形成した。続いて、カソード拡散層としてのカーボンペーパー（39BA、SGLカーボン社製、10cm×10cm）と、カソード触媒層が形成された電解質膜とを重ね

合わせて、膜電極接合体を作製した。膜電極接合体において、触媒金属量は、 0.60 mg/cm^2 とした。

[0071] (有機ハイドライド製造装置の作製)

アノードとして、厚さ 1 mm のTi基板上にIrTa酸化物を被覆したウェブ状のDSE (Dimensionally Stable Electrode) 電極(デノラ・ペルメレック社製)を用意した。アノードの幾何面積は、 12.25 cm^2 である。そして、膜電極接合体とアノードとを積層した。また、アノードに対し、鉛直方向に延びるスリットが入った流路ブロックをばねで押し付けた。これらを一対のエンドプレートで挟み、ボルトおよびナットで締結した。これにより、有機ハイドライド製造装置を得た。

[0072] [実施例2]

第2溶液を攪拌機(あわとり練太郎AR-100、シンキー社製)で30秒間混合した点を除いて、実施例1と同様にしてカソード触媒インクを調製し、有機ハイドライド製造装置を得た。実施例2における第2溶液の混合処理は、短時間の強混合処理に相当する。

[0073] [比較例1]

カソード触媒インクにPTFEを混合しなかった点を除いて、実施例1と同様にしてカソード触媒インクを調製し、有機ハイドライド製造装置を得た。

[0074] [比較例2]

PTFE分散液の添加量を体積分率50vol%となる量とし、第2溶液を超音波洗浄装置(出力: 125 W 、周波数: 42 kHz)で30分間混合した点を除いて、実施例1と同様にしてカソード触媒インクを調製し、有機ハイドライド製造装置を得た。比較例2における第2溶液の混合処理は、短時間の弱混合処理に相当する。

[0075] [比較例3]

PtRu/C触媒(TEC61E54E、田中貴金属工業社製)、純水、20wt%ナフィオン(登録商標)溶液(デュポン社製)、1-プロパノール

ル（W a k o社製）、P T F E粒子（ソルベイ社製）をボールミル容器に入れて混合して、カソード触媒用インクを得た。P T F E粒子の粒径は、 $4\mu\text{m}$ である。カソード触媒インクのカソード／カーボン比は0.3とした。カソード触媒インクにおけるP T F E粒子の添加量は、最終的に得られるカソード触媒層の全固形分の体積に対して撥水剤の体積分率が50vol%となる量とした。

[0076] 実施例1、比較例2、3のそれぞれについて、カソード触媒層の表面および断面をSEMで観察した。また、比較例1について、カソード触媒層の表面をSEMで観察した。図2（a）は、実施例1に係るカソード触媒層10の表面のSEM像である。図2（b）は、実施例1に係るカソード触媒層10の断面のSEM像である。図3は、比較例1に係るカソード触媒層の表面のSEM像である。図4（a）は、比較例2に係るカソード触媒層の表面のSEM像である。図4（b）は、比較例2に係るカソード触媒層の断面のSEM像である。図5（a）は、比較例3に係るカソード触媒層の表面のSEM像である。図5（b）は、比較例3に係るカソード触媒層の断面のSEM像である。図2（a）、図3、図4（a）および図5（a）のSEM像の倍率は100倍であり、図2（b）、図4（b）および図5（b）のSEM像の倍率は1000倍である。

[0077] 図2（a）に示すように、実施例1のカソード触媒層10の表面には、 $10\mu\text{m}\sim 30\mu\text{m}$ 程度の凸部28が多数散在することが確認された。また図2（b）に示すように、この凸部28には、 $1\mu\text{m}\sim 20\mu\text{m}$ 程度のP T F Eの凝集体30が含まれることが確認された。このことから、予め調製したカソード触媒などの混合液（第1溶液）に一次粒子の分散液を添加し、この溶液（第2溶液）に長時間の弱混合処理を施すことで、一次粒子の凝集体、つまり上述した実施の形態における撥水剤を形成できることを理解できる。

[0078] なお、図3に示すように、比較例1のカソード触媒層の表面にも、少数の凸部32が観察されたが、この凸部32には凝集体30が含まれていなかった。凸部32は、カソード触媒インクの塗布むら等に起因して形成されたも

のであり、主として触媒担体で構成される。触媒担体で構成される凸部 32 は、実施例 1 のカソード触媒層 10 にも含まれ、図 2 (b) の SEM 像に写る白色の隆起部分が凸部 32 に相当する。

[0079] 図 4 (a) および図 5 (a) に示すように、比較例 2 および比較例 3 のカソード触媒層の表面にも凸部 32 が観察された。しかしながら、図 4 (b) および図 5 (b) に示すように、これらの凸部 32 には凝集体 30 が含まれていなかった。このことから、予め調製したカソード触媒等の混合液に一次粒子の分散液を添加しても、短時間の弱混合処理では凝集体が形成されないことを理解できる。また、カソード触媒等と一次粒子とを同時に混合した場合も、凝集体が形成されないことを理解できる。

[0080] なお、図示は省略するが、実施例 2 のカソード触媒層は凝集体 30 を含有していた。このことから、カソード触媒等の混合液に一次粒子の分散液を添加し、この溶液に短時間の強混合処理を施すことで、一次粒子の凝集体を形成できることを理解できる。

[0081] (ファラデー効率測定)

実施例 1, 2、比較例 1, 2 について、有機ハイドライド製造装置のファラデー効率を測定した。具体的には、各例の有機ハイドライド製造装置のアノード室と硫酸ボトルとを循環路でつなぎ、アノード液としての 1 M 硫酸を流速 20 mL / 分で循環させた。カソード室とトルエンボトルとを循環路でつなぎ、カソード液としてのトルエンを流速 20 mL / 分で循環させた。有機ハイドライド製造装置の温度を 60 °C に保った状態でアノードとカソードとの間に電圧を引加して、 $0.7 \text{ A} / \text{cm}^2$ の電流密度で定電流を流した。定期的にトルエンボトルからカソード液を採取し、ガスクロマトグラフ質量分析装置 (GC-MS) (製品名: JMS-T100 GC V、JEOL 社製) を用いて、カソード液中のトルエンおよびメチルシクロヘキサンの濃度を定量した。得られたトルエンおよびメチルシクロヘキサンの濃度から、目的の主反応に使用された電荷量 (A) を計算した。そして、反応中に流した電流 (B) との比率 ($A / B \times 100 \%$)、すなわちファラデー効率を計算し

た。

[0082] 図6は、カソード液のトルエン濃度と、有機ハイドライド製造装置のファラデー効率との関係を示す図である。図6に示すように、トルエン濃度が約40%以下のとき、カソード触媒層が凝集体で構成される撥水剤を含有する実施例1, 2の有機ハイドライド製造装置では、カソード触媒層が凝集体で構成される撥水剤を含有しない比較例1, 2の有機ハイドライド製造装置に比べてファラデー効率が高かった。このことから、カソード触媒層に凝集体で構成される撥水剤を混合することで、トルエン濃度が低下した際のファラデー効率の低下を抑制でき、よって有機ハイドライド製造装置のファラデー効率を向上させられることが確認された。

[0083] なお、実施例1と比較例1との比較から、有機ハイドライド製造装置の性能、具体的にはファラデー効率を20%以上向上できることが確認された。この場合、有機ハイドライドの製造能力を維持したまま、有機ハイドライド製造装置の規模（大きさ）を15%以上小さくすることが可能である。

[0084] 以下の試験例1～23によって、凝集体で構成される撥水剤が有機ハイドライド製造装置の性能に与える影響について、さらに詳細に検証した。

[0085] [試験例1～11]

各試験例でPTFE粒子の添加量を異ならせて、比較例3と同様にカソード触媒インクを調製し、有機ハイドライド製造装置を得た。なお、試験例1～8では粒子サイズ4 μ mのPTFE粒子を使用し、試験例9～11では粒子サイズ10 μ mのPTFE粒子を使用した。粒子サイズ10 μ mのPTFE粒子は、凝集体に近い大きさを有する粒子として採用した。試験例1におけるPTFE粒子の添加量は、最終的に得られるカソード触媒層の全固形分の体積に対するPTFEの体積分率に換算して10vol%とした。試験例2～8におけるPTFE粒子の添加量は、上記体積分率換算で20, 30, 40, 50, 60, 70, 80vol%とした。また、試験例9～11におけるPTFE粒子の添加量は、上記体積分率換算で10, 20, 30vol%とした。

[0086] [試験例 1 2, 1 3]

各試験例で P T F E 分散液の添加量を異ならせて、比較例 2 と同様にしてカソード触媒インクを調製し、有機ハイドライド製造装置を得た。試験例 1 2, 1 3 における P T F E 分散液の添加量は、上記体積分率換算で 3 0, 5 0 v o l % とした。

[0087] [試験例 1 4 ~ 2 3]

各試験で P T F E 分散液の添加量を異ならせて、実施例 1 と同様にしてカソード触媒インクを調製し、有機ハイドライド製造装置を得た。試験例 1 4 ~ 2 3 における P T F E 粒子の添加量は、上記体積分率換算で 5, 1 0, 1 5, 2 0, 3 0, 4 0, 5 0, 6 0, 7 0, 8 0 v o l % とした。

[0088] (凝集の評価)

各試験例のカソード触媒層について、前述した凝集判定方法により P T F E の凝集の有無を評価した。当該評価において、凝集が確認された場合を○、凝集が確認されなかった場合を×とした。

[0089] (強度の評価)

各カソード触媒層の強度（自己支持性あるいは形状保持性）を評価した。当該評価において、後述する定電流電解試験の実施後もカソード触媒層が形状を維持していた場合を○、定電流電解試験の途中で崩壊して試験を継続できなくなった場合を△、カソード触媒層が自重で崩壊し、定電流電解試験を実施できなかった場合を×と評価した。○は許容される評価であり、△および×は許容されない評価である。強度の評価が○であるカソード触媒層は、実施例 1, 2、比較例 2 で行った P T F E 分散液の添加、および比較例 3 で行った P T F E 粒子の添加を伴わない、換言すれば撥水剤の撥水作用によるファラデー効率の向上を狙った P T F E の添加を行わない従来の触媒層（比較例 1 に相当）と同等以上の強度を有する。

[0090] (導電性の評価)

各試験例の有機ハイドライド製造装置について、導電性を評価した。当該評価において、後述する定電流電解試験において公知の方法で計測した有機

ハイドライド製造装置の抵抗値が、前述した従来の触媒層を備える有機ハイドライド製造装置（以下では適宜、従来装置という）における抵抗値（以下では適宜、従来抵抗値という）以下である場合を◎、従来抵抗値の1倍超2倍以下である場合を○、従来抵抗値の2倍超である場合を×と評価した。○および◎は許容される評価であり、×は許容されない評価である。

[0091] （総合ファラデー効率向上効果の評価）

各試験例の有機ハイドライド製造装置を用いて、以下に示す定電流電解試験を実施した。すなわち、まずカソード液として2モルのトルエンを各有機ハイドライド製造装置に供給して、定電流電解を開始した。そして、2モルのトルエンを100%電気化学的にメチルシクロヘキサンに変換できる量の電流を流した。なお、諸条件は上述したファラデー効率測定に準じた。その後、ガスクロマトグラフ質量分析装置（GC-MS）（製品名：JMS-T100 GC V、JEOL社製）を用いて最終的に得られたカソード液の組成を分析し、カソード液における最終的なトルエン濃度を算定した。以上を1回の試験として、当該試験を10回繰り返した。

[0092] 算定されたトルエン濃度を100から差し引いた値を総合ファラデー効率（%）とした。また、初回の試験で得られた総合ファラデー効率と前述した従来装置の総合ファラデー効率との差を初回評価時の総合ファラデー効率向上効果とした。10回目の試験で得られた総合ファラデー効率と従来装置の総合ファラデー効率との差を10回評価時の総合ファラデー効率向上効果とした。そして、各総合ファラデー効率向上効果の値が2%超である場合を◎、当該差が0%超2%以下である場合を○、0%以下である場合を×と評価した。○および◎は許容される評価であり、×は許容されない評価である。なお、ファラデー効率は、有機ハイドライドの収率と実質的に等しい。有機ハイドライド製造装置1の属する技術分野において、総合ファラデー効率が少しでも向上すれば収益の向上につながり、1%の向上で大きな収益が見込まれる。また、総合ファラデー効率の2%超の向上は、本技術分野において極めて大きな収益につながる。

- [0093] 各評価の結果を図7に示す。図7は、試験例1～23におけるカソード触媒層の性状および有機ハイドライド製造装置の性能を示す図である。なお、試験例12, 13ではPTFEが凝集せず均一に分散していたため、粒子サイズを便宜的に4以下とした。また、試験例14～23では粒子サイズとして便宜的に凝集体のサイズを記載した。
- [0094] 図7に示すように、比較例3と同様の手順でカソード触媒インクを調製した試験例1～11では、PTFE粒子が凝集しなかった。また、比較例2と同様の手順でカソード触媒インクを調製した試験例12, 13でも、PTFE粒子が凝集しなかった。また、4 μ mのPTFE粒子を含み、且つPTFEの体積分率が60vol%以上である試験例6～8と、10 μ mのPTFE粒子を含み、且つPTFEの体積分率が30vol%である試験例11では、カソード触媒層が崩壊してしまい定電流電解試験を実施できなかった。
- [0095] 試験例1～5, 9については、定電流電解試験を実施できたものの、初回評価時および10回評価時のいずれにおいても総合ファラデー効率向上効果が得られなかった。また、試験例5では、試験例1～4に比べてカソード触媒層の強度および有機ハイドライド製造装置の導電性が低かった。試験例10については、定電流電解試験を実施でき、初回評価時の総合ファラデー効率向上効果が得られたものの、10回評価時の総合ファラデー効率向上効果が得られなかった。また、試験例10では、試験例9に比べてカソード触媒層の強度および有機ハイドライド製造装置の導電性が低かった。
- [0096] 実施例1と同様の手順でカソード触媒インクを調製した試験例14～23では、分散液に含まれるPTFE粒子が凝集した。つまり、上述した実施の形態における撥水剤が形成された。また、試験例14～23では、カソード触媒層が十分な強度を有し、有機ハイドライド製造装置が十分な導電性を有していた。PTFEの体積分率が10vol%以下である試験例14, 15では、初回評価時および10回評価時のいずれにおいても総合ファラデー効率向上効果が得られなかったが、PTFEの体積分率が10vol%超である試験例16～23では、初回評価時および10回評価時のいずれにおいても

も総合ファラデー効率向上効果が得られた。このことから、カソード触媒層における撥水剤の体積分率を10vol%超とすることで、有機ハイドライド製造装置のファラデー効率を向上させられることが確認された。

[0097] また、PTFEの体積分率を20vol%以上とすることで、より良好な総合ファラデー効率向上効果が得られることが確認された。また、PTFEの体積分率を70vol%以下とすることで、より良好な導電性が得られることが確認された。

[0098] 試験例10および試験例17は、同じ体積分率20vol%である。また、試験例10で用いたPTFE粒子は、試験例1～8で用いたPTFE粒子より凝集体に近い大きさを有する。しかしながら、試験例10では10回評価時の総合ファラデー効率向上効果が得られなかった。一方、試験例17では10回評価時の総合ファラデー効率向上効果が得られた。

[0099] 試験例11および試験例18は、同じ体積分率30vol%である。また、試験例11で用いたPTFE粒子は、試験例1～8で用いたPTFE粒子より凝集体に近い大きさを有する。しかしながら、試験例11ではカソード触媒層の強度が不十分であり、定電流電解試験を実施することができなかった。一方、試験例18ではカソード触媒層が十分な強度を有し、初回評価時および10回評価時のいずれにおいても良好な総合ファラデー効率向上効果が得られた。

[0100] 本発明者らは、試験例10と試験例17、および試験例11と試験例18のそれぞれで性能差が生じた理由を考察した。そして、PTFEの状態の違いが性能差につながり得ることを見出した。すなわち、カソード触媒層の形成中にPTFEが凝集する場合、集合したPTFEは周囲のカソード触媒や触媒担体等の流動に合わせて自由に形を変えながら固化することができる。つまり、凝集体であれば様々な形状をとることができる。一方、PTFEの粒子そのものは、実質的に変形することがない。したがって、凝集体は、同等サイズの粒子単体に比べて、周囲のカソード触媒や触媒担体等により密着した状態でカソード触媒層中に存在することができる。このため、PTFE

の凝集体を含有する試験例 17, 18 では、PTFE の粒子を含有する試験例 10, 11 に比べてカソード触媒層の強度が高まると考えられる。そして、その結果として、試験例 17, 18 ではより良好な 10 回評価時の総合ファラデー効率向上効果が得られたと考えられる。

[0101] 凝集体が周囲のカソード触媒や触媒担体等に密着した状態は、一次粒子の分散液を用いることでより形成しやすくなると考えられる。すなわち、一次粒子の分散液では、一次粒子が界面活性剤のミセルに包含された状態でコロイド状に分散している。この場合、一次粒子は、ミセル中で液体状態やガラス転移点以上の状態となっていると考えられる。このため、一次粒子あるいはその凝集体は、界面活性剤のミセルが壊れて一次粒子が放出された際に自由に変形することができる。これにより、凝集体の形状自由度がより高まるため、凝集体を周囲のカソード触媒や触媒担体等により密着させられると考えられる。

産業上の利用可能性

[0102] 本発明は、有機ハイドライド製造装置に関する。

符号の説明

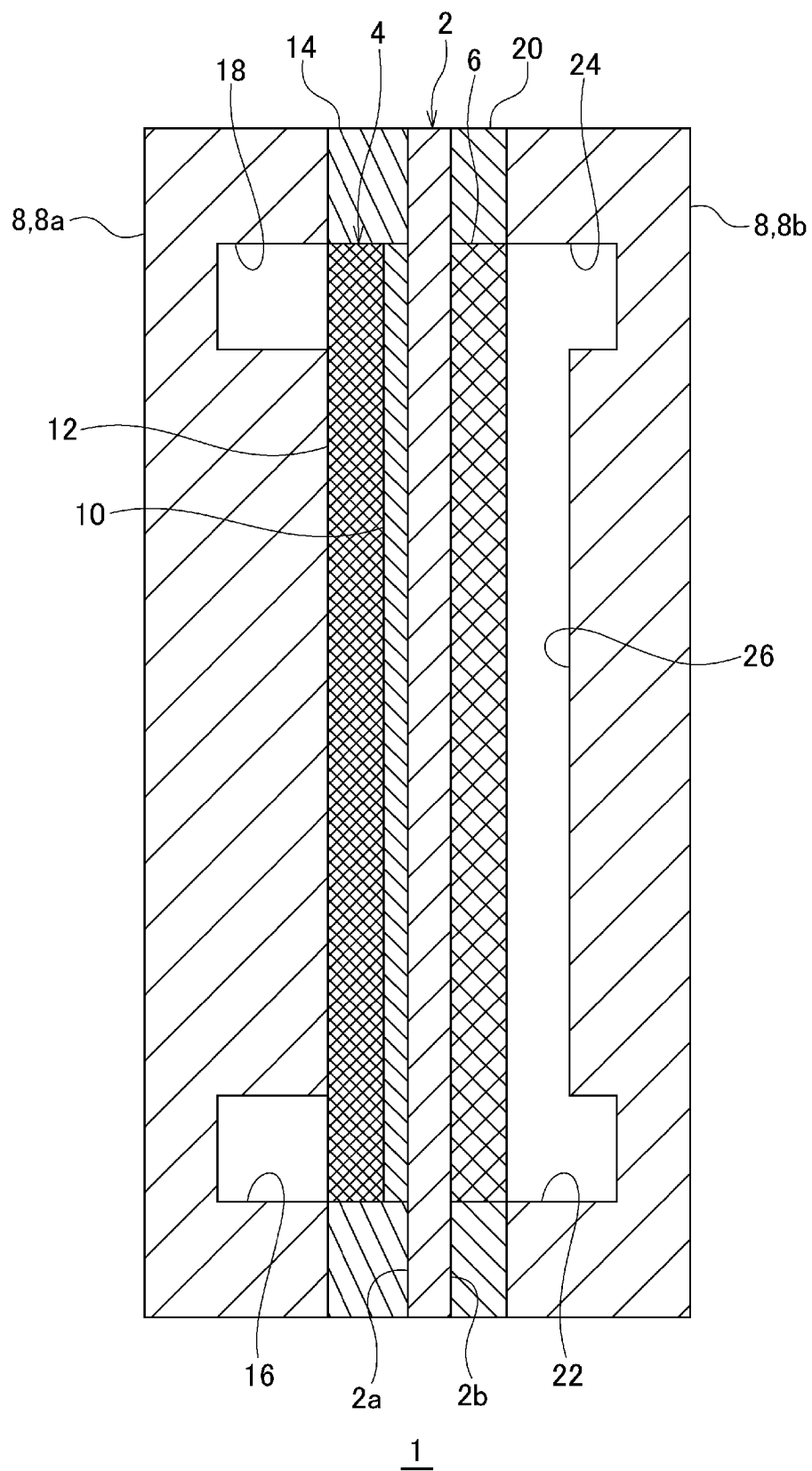
[0103] 1 有機ハイドライド製造装置、 2 電解質膜、 2a 第1面、 2b 第2面、 4 カソード、 6 アノード、 10 カソード触媒層、 30 凝集体。

請求の範囲

- [請求項1] プロトンで被水素化物を水素化して有機ハイドライドを生成するカソード触媒層であって、
- 前記被水素化物を水素化するカソード触媒と、水に対してよりも前記被水素化物および前記有機ハイドライドに対する親和性が高く、任意の一次粒子の凝集体で構成される撥水剤と、を有し、
- 前記カソード触媒層における前記撥水剤の体積分率は、前記カソード触媒層の全固形分の体積に対して10vol%超である、カソード触媒層。
- [請求項2] 前記カソード触媒層は、前記カソード触媒を担持する多孔質の触媒担体を含有する、
- 請求項1に記載のカソード触媒層。
- [請求項3] 互いに対向する第1面および第2面を有し、プロトンを移動させる電解質膜と、
- 前記電解質膜の前記第1面側に設けられ、請求項1または2に記載のカソード触媒層を有するカソードと、
- 前記電解質膜の前記第2面側に設けられ、水を酸化してプロトンを生成するアノードと、を備える、
- 有機ハイドライド製造装置。
- [請求項4] プロトンで被水素化物を水素化して有機ハイドライドを生成するカソード触媒層に用いられるカソード触媒インクの調製方法であって、
- カソード触媒および溶媒を混合して第1溶液を調製し、
- 任意の一次粒子の分散液であって、前記カソード触媒層における撥水剤の体積分率が前記カソード触媒層の全固形分の体積に対して10vol%超となる量の前記分散液を前記第1溶液に添加して第2溶液を調製し、
- 前記第2溶液中の前記一次粒子を凝集させて、水に対してよりも前記被水素化物および前記有機ハイドライドに対する親和性が高く、前

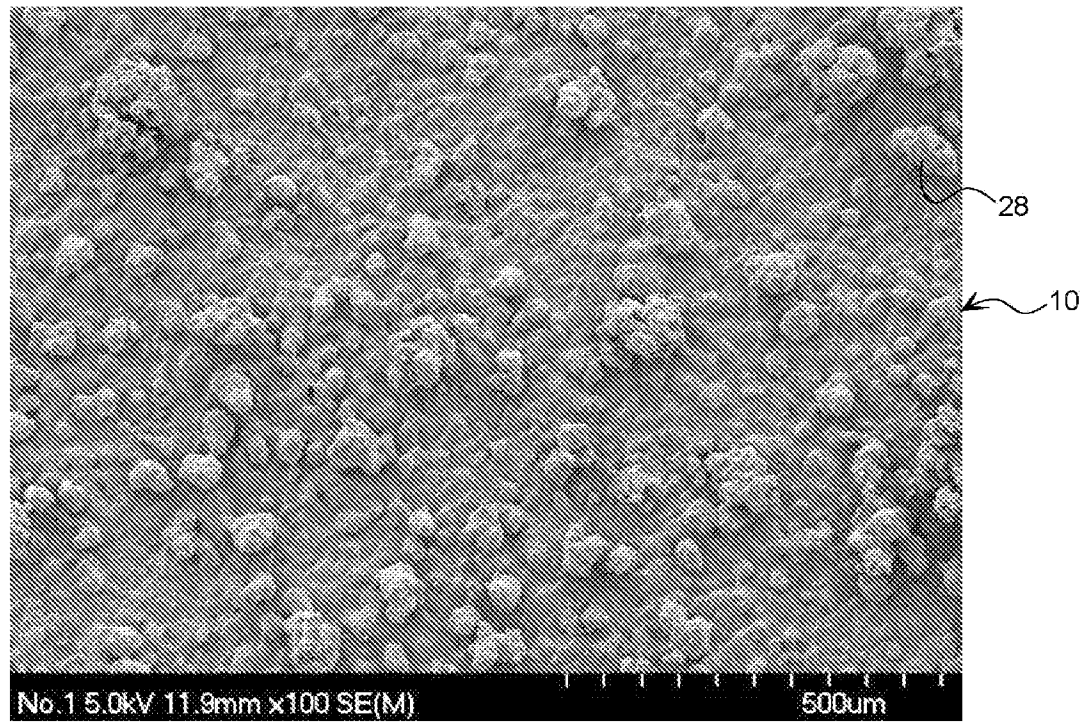
記一次粒子の凝集体で構成される撥水剤を形成することを含む、
カソード触媒インクの調製方法。

[図1]

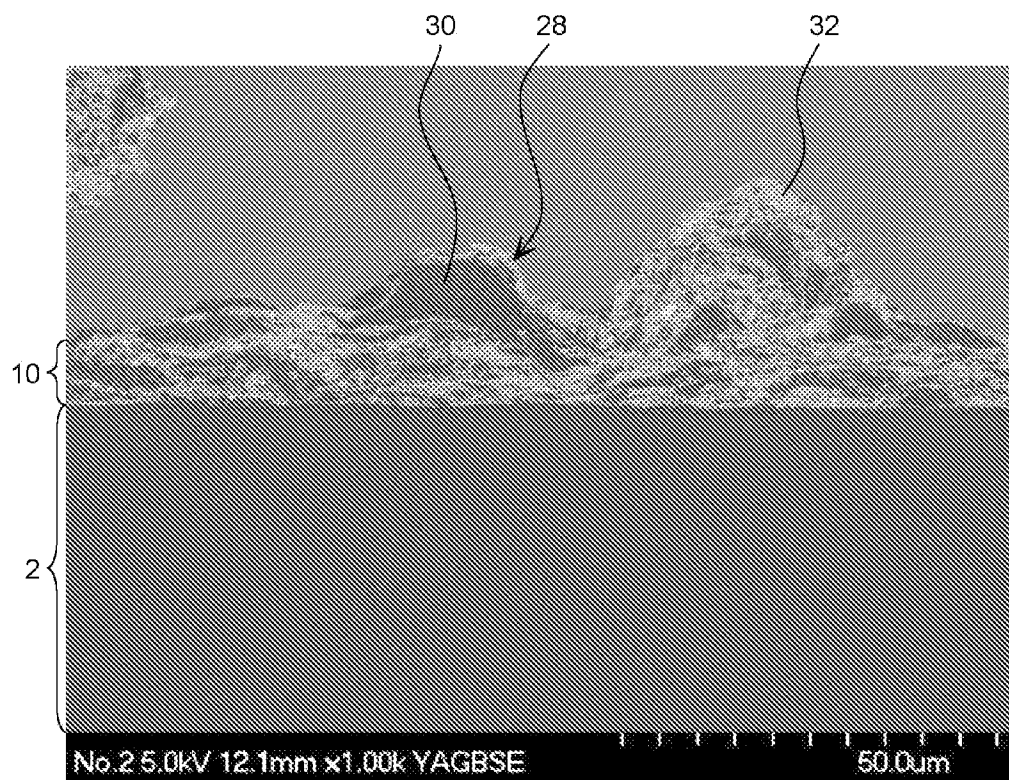


[図2]

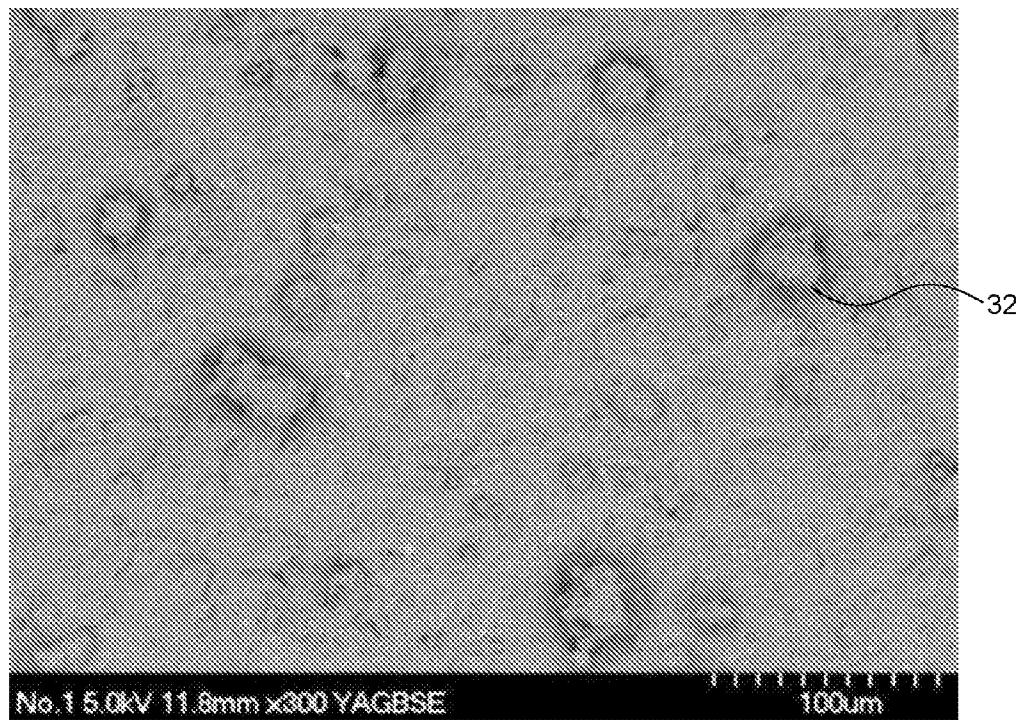
(a)



(b)

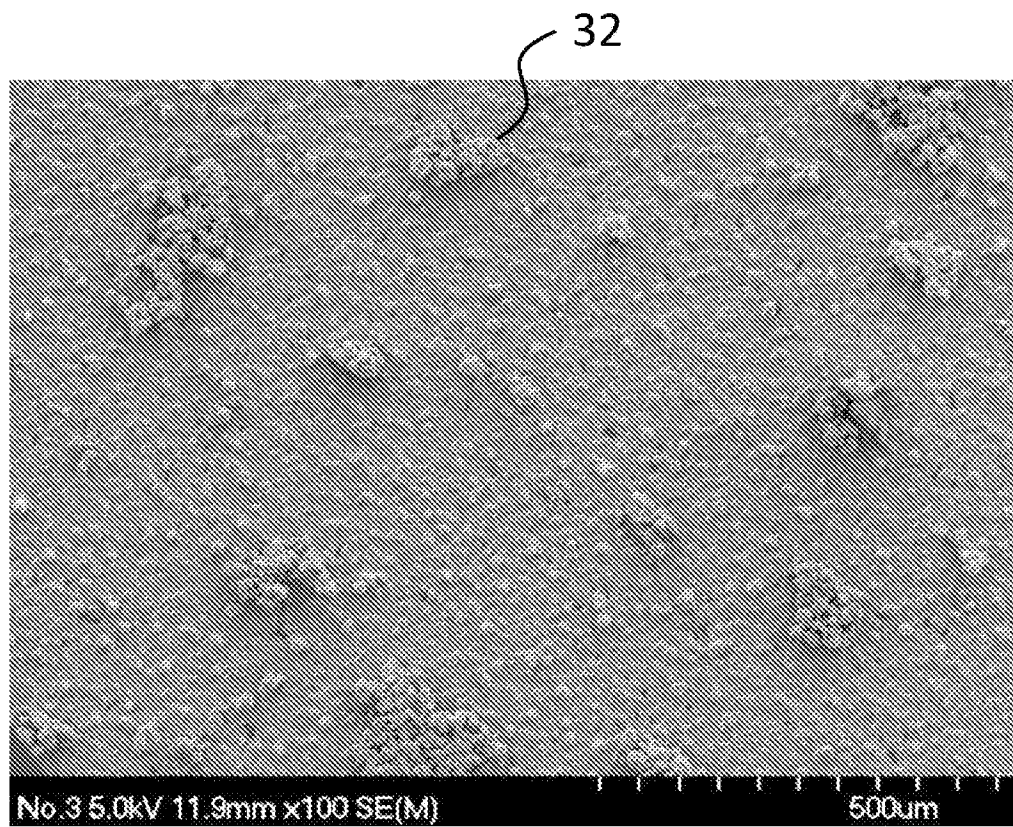


[図3]

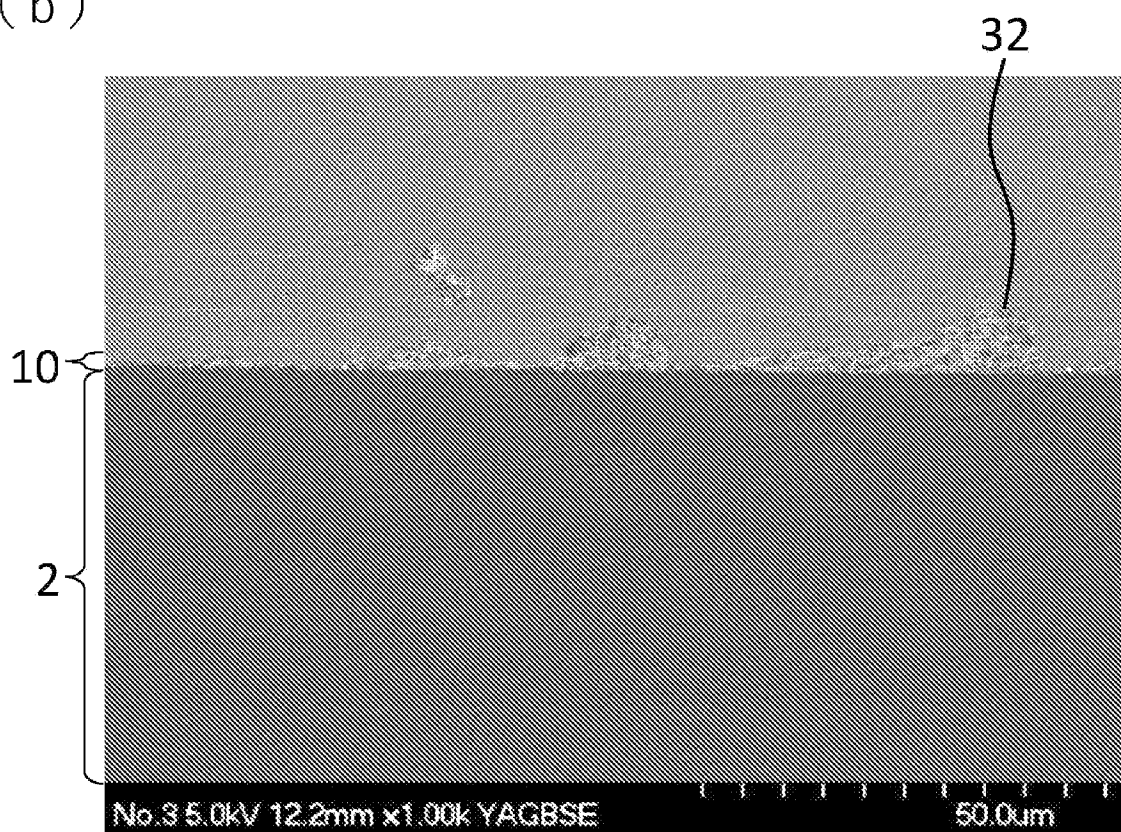


[図4]

(a)

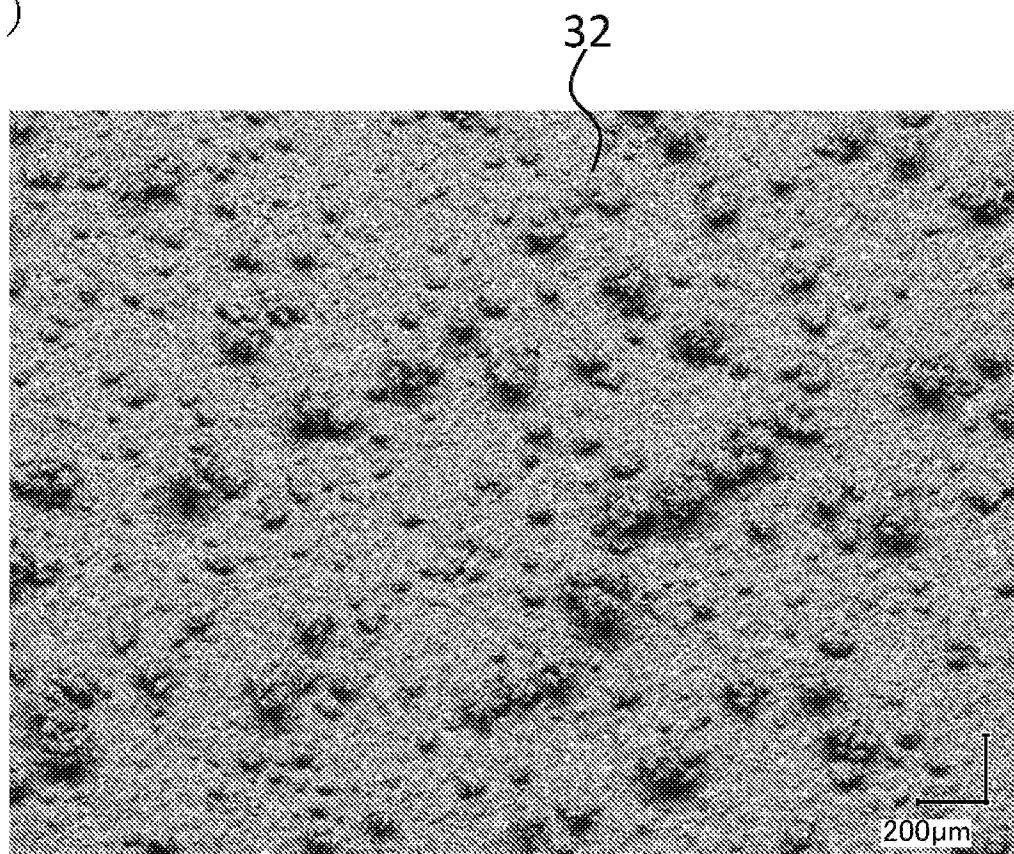


(b)

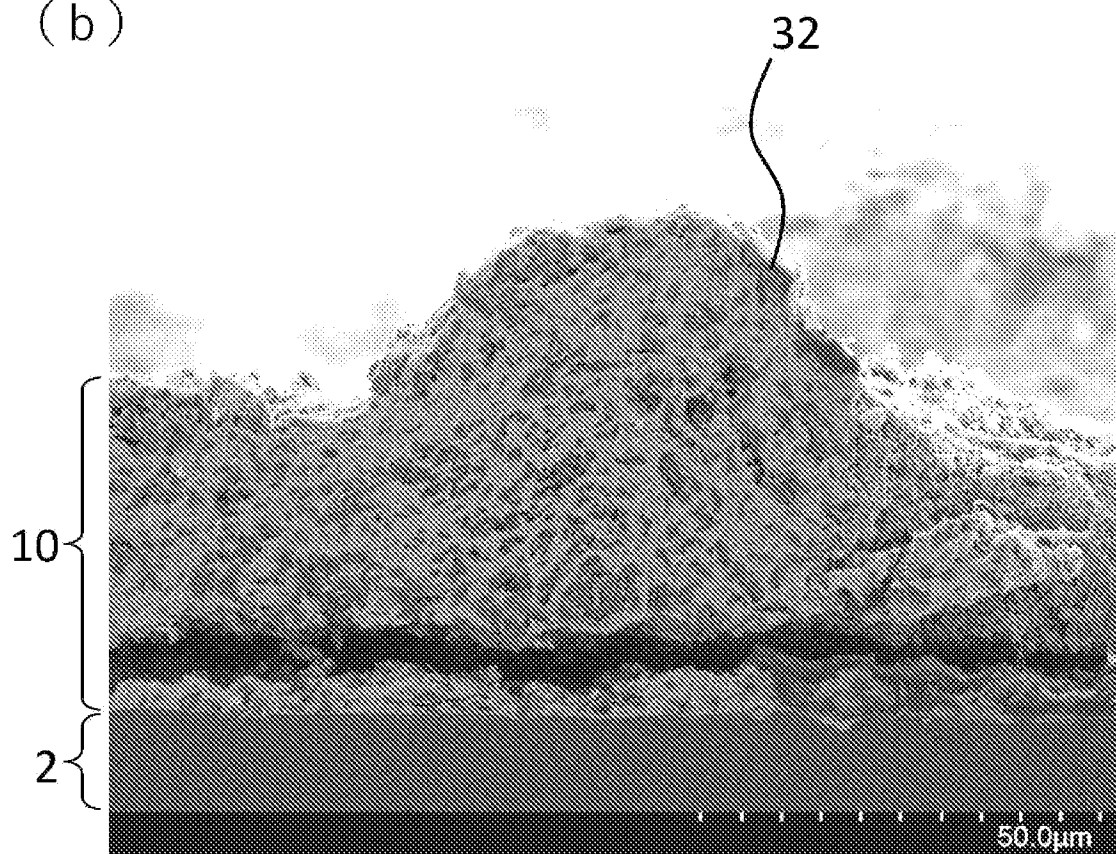


[図5]

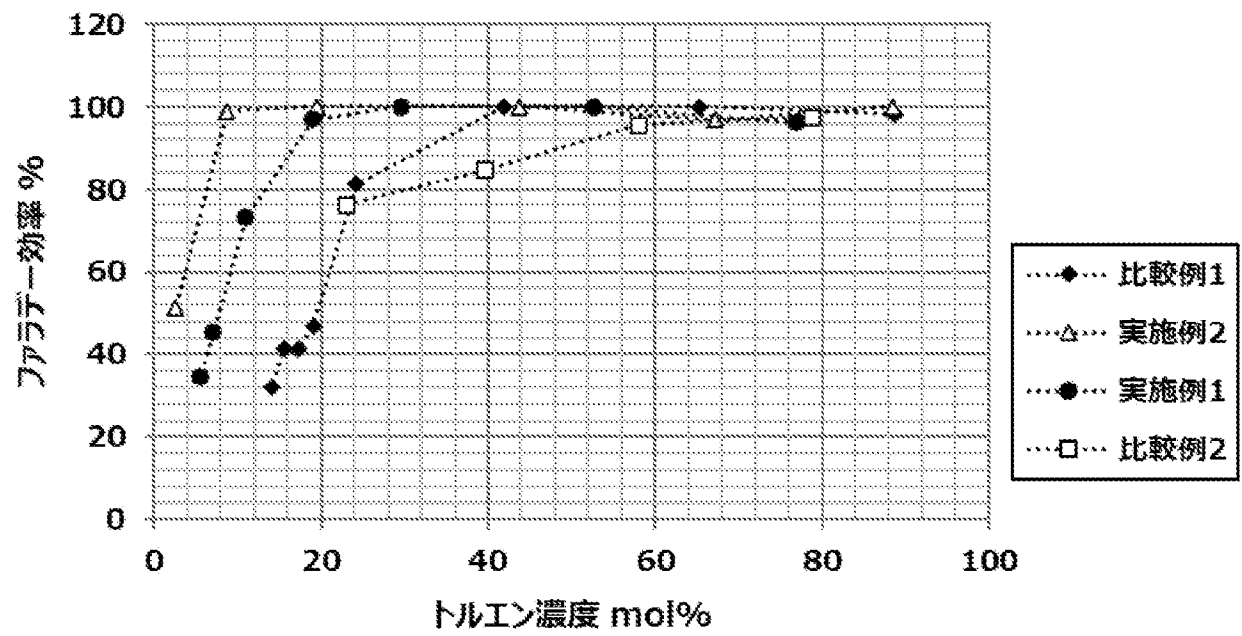
(a)



(b)



[図6]



[図7]

	PTFE の状態	粒子サイズ [μm]	体積分率 [vol%]	凝集 の有無	触媒層強度	導電性	初回評価時の 総合ファラデー効率 向上効果	10回評価時の 総合ファラデー効率 向上効果
試験例1	粒子	4	10	×	○	○	×	×
試験例2	粒子	4	20	×	○	○	×	×
試験例3	粒子	4	30	×	○	○	×	×
試験例4	粒子	4	40	×	○	○	×	×
試験例5	粒子	4	50	×	△	×	×	×
試験例6	粒子	4	60	×	×	×	-	-
試験例7	粒子	4	70	×	×	×	-	-
試験例8	粒子	4	80	×	×	×	-	-
試験例9	粒子	10	10	×	○	○	×	×
試験例10	粒子	10	20	×	△	×	○	×
試験例11	粒子	10	30	×	×	×	-	-
試験例12	分散液	4以下	30	×	○	◎	×	○
試験例13	分散液	4以下	50	×	○	○	×	○
試験例14	分散液	4超	5	○	○	◎	×	×
試験例15	分散液	4超	10	○	○	◎	×	×
試験例16	分散液	4超	15	○	○	◎	○	○
試験例17	分散液	4超	20	○	○	◎	◎	◎
試験例18	分散液	4超	30	○	○	◎	◎	◎
試験例19	分散液	4超	40	○	○	◎	◎	◎
試験例20	分散液	4超	50	○	○	◎	◎	◎
試験例21	分散液	4超	60	○	○	◎	◎	◎
試験例22	分散液	4超	70	○	○	◎	◎	◎
試験例23	分散液	4超	80	○	○	○	◎	◎

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/039994

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**C25B 9/00**(2021.01)i; **B01J 37/04**(2006.01)i; **C25B 3/25**(2021.01)i; **C25B 11/04**(2021.01)i

FI: C25B9/00 G; C25B3/25; C25B11/04; B01J37/04 102

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)

C25B9/00; B01J37/04; C25B3/25; C25B11/04

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.
Y	JP 2004-209468 A (ASAHI KASEI CHEMICALS CORP) 29 July 2004 (2004-07-29) paragraphs [0013], [0038]-[0039], [0051], [0053]	1-4
Y	WO 2016/080505 A1 (NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION YOKOHAMA NATIONAL UNIVERSITY) 26 May 2016 (2016-05-26) claim 1, paragraphs [0035], [0037]-[0038]	1-4
Y	JP 2010-244952 A (FUJI ELECTRIC SYSTEMS CO LTD) 28 October 2010 (2010-10-28) paragraphs [0043]-[0051]	1-4
A	WO 2018/092496 A1 (NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION YOKOHAMA NATIONAL UNIVERSITY) 24 May 2018 (2018-05-24) entire text	1-4
A	WO 2015/029361 A1 (JX NIPPON OIL & ENERGY CORPORATION) 05 March 2015 (2015-03-05) entire text	1-4
A	WO 2019/135451 A1 (ELCHEMTECH CO., LTD.) 11 July 2019 (2019-07-11) entire text	1-4

☐ 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

22 December 2021

Date of mailing of the international search report

11 January 2022

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/JP2021/039994

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2004-209468	A	29 July 2004	US 2006/0260955 A1 paragraphs [0040], [0093]- [0096], [0116], [0118] EP 1574598 A1	
WO	2016/080505	A1	26 May 2016	US 2017/0314145 A1 claim 1, paragraphs [0059], [0061]-[0062] EP 3222754 A1 KR 10-2017-0085591 A CN 107075700 A	
JP	2010-244952	A	28 October 2010	(Family: none)	
WO	2018/092496	A1	24 May 2018	US 2019/0264340 A1 entire text EP 3543377 A1 CN 109996905 A KR 10-2019-0077531 A	
WO	2015/029361	A1	05 March 2015	(Family: none)	
WO	2019/135451	A1	11 July 2019	KR 10-2019-0083546 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C25B 9/00(2021.01)i; B01J 37/04(2006.01)i; C25B 3/25(2021.01)i; C25B 11/04(2021.01)i FI: C25B9/00 G; C25B3/25; C25B11/04; B01J37/04 102														
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）） C25B9/00; B01J37/04; C25B3/25; C25B11/04														
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														
<table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2021年</td> </tr> </table>			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				
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												
Y	JP 2004-209468 A (旭化成ケミカルズ株式会社) 29.07.2004 (2004-07-29) 段落[0013]、段落[0038]–[0039]、段落[0051]、段落[0053]	1-4												
Y	WO 2016/080505 A1 (国立大学法人横浜国立大学) 26.05.2016 (2016-05-26) 請求項1、段落[0035]、段落[0037]–[0038]	1-4												
Y	JP 2010-244952 A (富士電機システムズ株式会社) 28.10.2010 (2010-10-28) 段落[0043]–[0051]	1-4												
A	WO 2018/092496 A1 (国立大学法人横浜国立大学) 24.05.2018 (2018-05-24) 全文	1-4												
A	WO 2015/029361 A1 (JX日鉱日石エネルギー株式会社) 05.03.2015 (2015-03-05) 全文	1-4												
A	WO 2019/135451 A1 (ELCHEMTECH CO., LTD.) 11.07.2019 (2019-07-11) 全文	1-4												
☐ 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。														
<table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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）</td> <td>“&” 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td></td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー	“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	“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	“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	“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	“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	“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）	“&” 同一パテントファミリー文献	“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	
* 引用文献のカテゴリー	“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													
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	“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													
“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	“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													
“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）	“&” 同一パテントファミリー文献													
“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														
国際調査を完了した日 22.12.2021	国際調査報告の発送日 11.01.2022													
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） 大塚 美咲 4E 2561 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/JP2021/039994

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2004-209468	A	29.07.2004	US 2006/0260955 A1 段落 [0 0 4 0]、段落[0 0 9 3]-[0 0 9 6]、段 落[0 1 1 6]、段落[0 1 1 8] EP 1574598 A1	
WO	2016/080505	A1	26.05.2016	US 2017/0314145 A1 請求項 1、段落[0 0 5 9]、段落[0 0 6 1]-[0 0 6 2] EP 3222754 A1 KR 10-2017-0085591 A CN 107075700 A	
JP	2010-244952	A	28.10.2010	(ファミリーなし)	
WO	2018/092496	A1	24.05.2018	US 2019/0264340 A1 全文 EP 3543377 A1 CN 109996905 A KR 10-2019-0077531 A	
WO	2015/029361	A1	05.03.2015	(ファミリーなし)	
WO	2019/135451	A1	11.07.2019	KR 10-2019-0083546 A	