

(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8月30日(30.08.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/154643 A1

(51) 国際特許分類:
C25B 9/00 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2017/006526

(22) 国際出願日: 2017年2月22日(22.02.2017)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(71) 出願人: 日本碍子株式会社(NGK INSULATORS, LTD.) [JP/JP]; 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 Aichi (JP).

(72) 発明者: 服部 達哉 (HATTORI Tatsuya); 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式会社内 Aichi

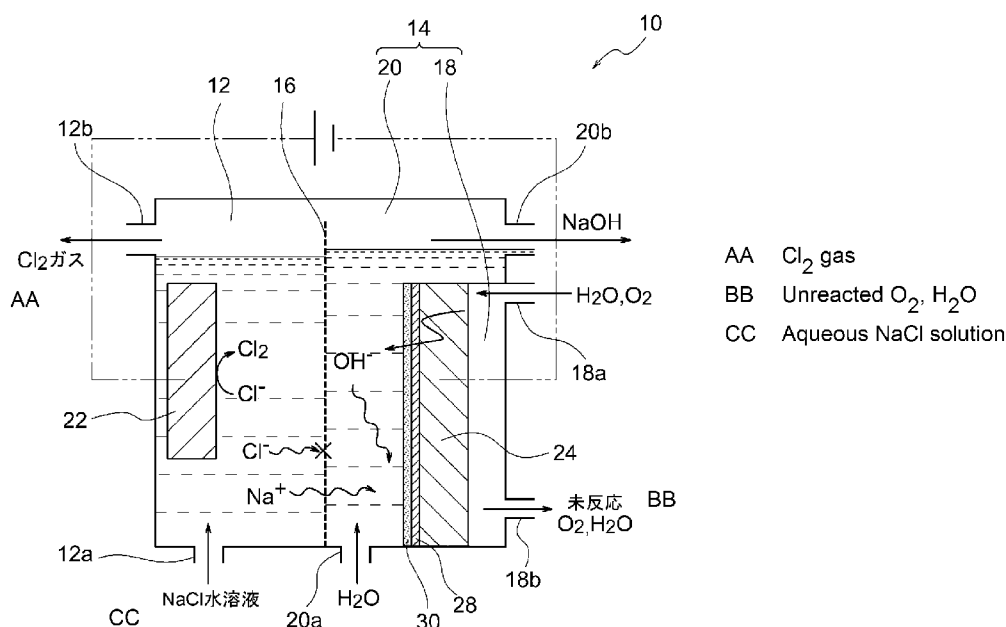
(JP). 岩井 真(IWAI Makoto); 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP).

(74) 代理人: 高村 雅晴, 外(TAKAMURA Masaharu et al.); 〒1760001 東京都練馬区練馬1丁目4番1号 ユニティフォーラム113階 マクスウェル国際特許事務所 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, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA,

(54) Title: BRINE ELECTROLYSIS DEVICE FOR PRODUCING CAUSTIC SODA

(54) 発明の名称: 苛性ソーダ製造用の食塩電解装置



(57) Abstract: Provided is a brine electrolysis device for producing caustic soda capable of effectively preventing precipitation of carbonates due to the intrusion of carbon dioxide into the electrolyte, deterioration of electrolyte, and increase of reaction resistance in a reaction layer. This brine electrolysis device is provided with: an anode chamber that has an anode and is supplied with an aqueous sodium chloride solution to generate chlorine; a cathode chamber that has a gas diffusion electrode as a cathode, and is supplied with oxygen and water to generate an aqueous sodium hydroxide solution; an ion

MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA,
NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA,
RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM,
ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

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

添付公開書類:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

exchange membrane that divides the anode chamber from the cathode chamber, and allows selective permeation of sodium ions; a cathode gas chamber that is disposed on one surface side of the gas diffusion electrode in the cathode chamber, and is supplied with oxygen gas and water vapor; and a layered double hydroxide (LDH) separator that is disposed on the other surface side of the gas diffusion electrode, and inhibits intrusion of carbon dioxide from the cathode gas chamber into the aqueous sodium hydroxide solution.

(57) 要約: 二酸化炭素の電解液への浸入に起因する、炭酸塩の析出、電解液の劣化、及び反応層での反応抵抗増大を効果的に防止可能な、苛性ソーダ製造用の食塩電解装置が提供される。この食塩電解装置は、陽極を有し、塩化ナトリウム水溶液が供給されて塩素を生成する陽極室と、陰極としてガス拡散電極を有し、酸素及び水が供給されて水酸化ナトリウム水溶液を生成する陰極室と、陽極室と陰極室とを区画し、ナトリウムイオンを選択的に透過させるイオン交換膜と、陰極室内におけるガス拡散電極の一面側に設けられ、酸素ガス及び水蒸気が供給される陰極ガス室と、ガス拡散電極の他面側に設けられ、陰極ガス室から水酸化ナトリウム水溶液への二酸化炭素の浸入を阻止する層状複水酸化物(LDH)セパレータとを備える。

明 細 書

発明の名称：苛性ソーダ製造用の食塩電解装置

技術分野

[0001] 本発明は、苛性ソーダ（水酸化ナトリウム）製造用の食塩電解装置に関するものである。

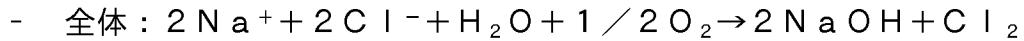
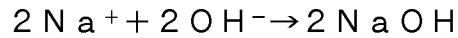
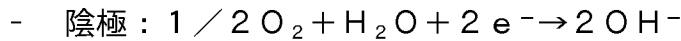
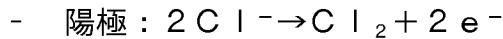
背景技術

[0002] NaOH が食塩水の電解（以下、食塩電解という）により広く製造されている。その国内生産量は年間 366 万トン（2013 年度）にも達している。食塩電解は極めて多量の電力を消費することが知られている。ある報告によれば、食塩電解の国内電力消費量は年間 113 億 kWh （2001 年）であり、これは国内産業用電力の 3% に相当する。したがって、食塩電解の省エネルギー化が求められている。

[0003] 従来より、消費電力を 40% 削減可能な手法として、ガス拡散電極法が広く採用されている。ガス拡散電極法は、ガス拡散電極を用いたイオン交換膜法で食塩水を電解し、塩素及び苛性ソーダを製造する手法である。例えば、特許文献 1（特開平 7-278864 号公報）にはガス拡散電極を備えた食塩電解槽が開示されており、ガス拡散電極は反応層と撥水層を備えることが記載されている。

[0004] 図 3 にガス拡散電極法を採用した従来の食塩電解装置 100 が示される。図 3 に示されるように、ガス拡散電極法においては、陽極 122 を有し NaCl 水溶液が供給される陽極室 112 と、ガス拡散電極 124（陰極）を有し NaOH 水溶液を生成する陰極室 114 とを、イオン交換膜 116 で区画する。陰極室 114 は陰極ガス室 118 と陰極液室 120 とを有し、ガス拡散電極 124 で区画される。そして、陰極ガス室 118 に O_2 及び H_2O を供給して両電極 122, 124 間に電圧を印加して電解する。こうして、陰極液室 120 で NaOH 水溶液を生成し、陽極室 122 で Cl_2 を生成する。すなわち、ガス拡散電極法における電極反応は以下のとおりであり、ガス拡散

電極における陰極反応には水酸化物イオン (OH^-) が関与する。



[0005] 一方、亜鉛二次電池の分野において、水酸化物イオン (OH^-) 伝導性を有する層状複水酸化物 (LDH) セパレータが提案されている。例えば、特許文献2 (国際公開第2013/118561号) には、ニッケル亜鉛二次電池において、亜鉛デンドライトによる短絡の防止を目的として、LDHセパレータを正極及び負極間に設けることが開示されている。また、特許文献3 (国際公開第2016/076047号) には、多孔質基材と複合化されたLDHセパレータを備えたセパレータ構造体が開示されており、LDHセパレータがガス不透過性及び／又は水不透過性を有する程の高い緻密性を有することが開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開平7-278864号公報

特許文献2：国際公開第2013/118561号

特許文献3：国際公開第2016/076047号

特許文献4：国際公開第2016/208769号

発明の概要

[0007] 図3から分かるように、ガス拡散電極法では、多孔なガス拡散電極124がアルカリ性電解液に接している。このため、供給ガス成分中の CO_2 が多孔なガス拡散電極124を通して電解液に侵入すると、電解液が劣化する。 CO_2 は空気中の成分に由来して供給ガスに混入する可能性のある成分である。すなわち、図4に微視的に示されるように、外部から供給された H_2O 及び O_2 含有ガスが撥水層124bを通して反応層124aで OH^- を生成する一方、上記ガスに混入された CO_2 が撥水層124bを通して反応層124aで電

解液に到達し、 Na^+ と結合して炭酸塩 (Na_2CO_3) を析出し、電解液を劣化させる。また、析出した Na_2CO_3 が反応層 124a 中の反応活性点表面を被覆することで H_2O 及び O_2 ガスから OH^- を生成する反応が阻害され、反応抵抗が増大する。

[0008] 本発明者らは、今般、苛性ソーダ製造用の食塩電解装置において、ガス拡散電極と電解液との間に LDH セパレータを介在させることで、水酸化ナトリウム水溶液への二酸化炭素の浸入を阻止し、それにより炭酸塩の析出、電解液の劣化、及び反応層での反応抵抗増大を防止できるとの知見を得た。

[0009] したがって、本発明の目的は、二酸化炭素の電解液への浸入に起因する、炭酸塩の析出、電解液の劣化、及び反応層での反応抵抗増大を効果的に防止可能な、苛性ソーダ製造用の食塩電解装置を提供することにある。

[0010] 本発明の一態様によれば、苛性ソーダ製造用の食塩電解装置であって、陽極を有し、塩化ナトリウム水溶液が供給されて塩素を生成する陽極室と、

陰極としてガス拡散電極を有し、酸素及び水が供給されて水酸化ナトリウム水溶液を生成する陰極室と、

前記陽極室と前記陰極室とを区画し、ナトリウムイオンを選択的に透過させるイオン交換膜と、

前記陰極室内における前記ガス拡散電極の一面側に設けられ、酸素ガス及び水蒸気が供給される陰極ガス室と、

前記ガス拡散電極の他面側に設けられ、前記陰極ガス室から前記水酸化ナトリウム水溶液への二酸化炭素の浸入を阻止する層状複水酸化物 (LDH) セパレータと、

を備えた、食塩電解装置が提供される。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]本発明の食塩電解装置の一形態を模式的に示す図である。

[図2]本発明のガス拡散電極と LDH セパレータの積層構造において生じる現象を概念的に示す図である。

[図3]ガス拡散電極法を採用した従来の食塩電解装置の一形態を模式的に示す図である。

[図4]ガス拡散電極法を採用した従来のガス拡散電極において生じる現象を概念的に示す図である。

発明を実施するための形態

[0012] 食塩電解装置

本発明は、苛性ソーダ製造用の食塩電解装置に関する。図1に食塩電解装置の構成が模式的に示される。図1に示されるように、食塩電解装置10は、陽極室12と、陰極室14と、イオン交換膜16と、陰極ガス室18と、LDHセパレータ28とを備える。陽極室12は、塩化ナトリウム水溶液が供給されて塩素を生成する区画であり、陽極22を有する。陰極室14は、酸素及び水が供給されて水酸化ナトリウム水溶液を生成する区画であり、陰極としてガス拡散電極24を有する。イオン交換膜16は、ナトリウムイオンを選択的に透過させる膜であり、陽極室12と陰極室14とを区画する。陰極ガス室18は、陰極室14におけるガス拡散電極24の一面側に設けられ、酸素ガス及び水蒸気が供給される。LDHセパレータ28は、ガス拡散電極24の他面側に設けられ、陰極ガス室18から水酸化ナトリウム水溶液への二酸化炭素の浸入を阻止する。典型的には、陰極室14内におけるイオン交換膜16とLDHセパレータ28との間には陰極液室20が設けられる。このように、ガス拡散電極24と電解液（水酸化ナトリウム水溶液）との間にLDHセパレータ28を介在させることで、水酸化ナトリウム水溶液への二酸化炭素の浸入を阻止し、それにより炭酸塩の析出、電解液の劣化、及び反応層での反応抵抗増大を防止することができる。すなわち、図2に微視的に示されるように、電解時において、外部から供給された H_2O 及び O_2 含有ガスがガス拡散電極24で OH^- を生成する一方、上記ガスに混入された CO_2 の電解液への浸入がLDHセパレータ28で阻止される。こうして、 CO_2 の電解液への浸入に起因する、炭酸塩(Na_2CO_3)の析出が防止され、その結果、炭酸塩の析出に起因する電解液の劣化及び反応層での反応抵抗増大

が効果的に防止される。しかも、LDHセパレータ28は水酸化物イオン伝導性を有することが知られる層状複水酸化物を含むため、ガス拡散電極24で生成したOH⁻はLDHセパレータ28を選択的に通過してNa⁺を含む電解液に供給され、水酸化ナトリウム(NaOH)を生成する。

[0013] 陽極室12は、塩化ナトリウム水溶液が供給されて塩素を生成する区画であり、陽極22を有する。したがって、陽極室12は、塩化ナトリウム水溶液を供給するための供給口12aと、塩素ガスを排出するための排出口12bとを有する。陽極22は、食塩電解に使用される公知の陽極であることができる。陽極22の例としては、チタン基材に白金族金属酸化物を被覆した電極、例えばDSE塩素発生用電極（デノラ・ペルメレック株式会社製）が挙げられる。

[0014] 陰極室14は、酸素及び水が供給されて水酸化ナトリウム水溶液を生成する区画であり、ガス拡散電極24を有する。典型的な陰極室14は、陰極液室20と陰極ガス室18とを有し、陰極液室20と陰極ガス室18とがガス拡散電極24及びLDHセパレータ28で隔離される。陰極液室20は、陰極室14内におけるイオン交換膜16とLDHセパレータ28との間に設けられ、水、ナトリウムイオン及び水酸化物イオンが供給されて水酸化ナトリウム水溶液が生成される。したがって、陰極液室20は、水を供給するための供給口20aと、水酸化ナトリウムを排出するための排出口20bとを有する。このように陰極液室20を備える食塩電解装置10は、陽極室12、陰極ガス室18及び陰極液室20の3室を有するため、3室型電解槽と称されるものである。もっとも、本発明の食塩電解装置は、陰極室14が陰極液室20を有しない構成（いわゆる2室型電解槽）としてもよく、この場合、イオン交換膜16とLDHセパレータ28（又は多孔質基材30）とが接合させた構成となりうる。

[0015] ガス拡散電極24は、公知のガス拡散電極又は空気極（これは酸素極とも称される）の構成を採用すればよく、特に限定されない。ガス拡散電極24はガス拡散を許容するように多孔構造を有することが望まれる。ガス拡散電

極 24 は反応層 24 a を含み、LDH セパレータ 28 が反応層 24 a に接合されているのが好ましい。

[0016] 反応層 24 a は、空気極触媒、電子伝導性材料、及び水酸化物イオン伝導性材料を含む。もっとも、電子伝導性材料としても機能する空気極触媒を用いる場合には、反応層 24 a は、そのような電子伝導性材料兼空気極触媒と水酸化物イオン伝導性材料とを含むものであってもよい。

[0017] 空気極触媒は、ガス拡散電極又は空気極において使用される公知の触媒であれば特に限定されず、酸素を活性物質として利用可能な種々の空気極触媒が使用可能である。空気極触媒の好ましい例としては、黒鉛等の酸化還元触媒機能を有するカーボン系材料、白金、ニッケル等の酸化還元触媒機能を有する金属、ペロブスカイト型酸化物、二酸化マンガ、ン、酸化ニッケル、酸化コバルト、スピネル酸化物等の酸化還元触媒機能を有する無機酸化物が挙げられる。空気極触媒の形状は特に限定されないが、粒子形状であるのが好ましい。

[0018] 電子伝導性材料は、導電性を有し、空気極触媒と LDH セパレータ 28 との間で電子伝導を可能とするものであれば特に限定されない。電子伝導性材料の好ましい例としては、ケッチェンブラック、アセチレンブラック、チャンネルブラック、ファーネスブラック、ランプブラック、サーマルブラック等のカーボンブラック類、鱗片状黒鉛のような天然黒鉛、人造黒鉛、膨張黒鉛等のグラファイト類、炭素繊維、金属繊維等の導電性繊維類、銅、銀、ニッケル、アルミニウム等の金属粉末類、ポリフェニレン誘導体等の有機電子伝導性材料、及びこれらの任意の混合物が挙げられる。電子伝導性材料の形状は、粒子形状であってもよいし、その他の形状であってもよいが、反応層 24 a において厚さ方向に連続した相（即ち電子伝導相）をもたらす形態で用いられるのが好ましい。例えば、電子伝導性材料は、多孔質材料であってもよい。また、電子伝導性材料は空気極触媒との混合物ないし複合体の形態（例えば白金担持カーボン）であってもよく、前述したように電子伝導性材料としても機能する空気極触媒（例えば遷移金属を含有するペロブスカイト

型化合物、あるいはカーボンナノチューブ（CNT）であってもよい。

[0019] 水酸化物イオン伝導性材料は、水酸化物イオンを透過可能な材料であれば特に限定されず、無機材料及び有機材料を問わず、各種の材質及び形態の材料が使用可能である。水酸化物イオン伝導性材料は、粒子形態であってもよいし、空気極触媒及び電子伝導性材料を部分的に又は概ね全体的に被覆するような塗布膜の形態であってもよい。もっとも、この塗布膜の形態においても、イオン伝導性材料は緻密質ではなく、開気孔を有しており、反応層24aの外側表面からLDHセパレータ28との界面に向かって、 O_2 や H_2O が気孔中を拡散できるように構成されるのが望ましい。

[0020] 水酸化物イオン伝導性材料が層状複水酸化物（LDH）を含むのが好ましい。反応層24aに用いるLDHは、一般式： $M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2A^{n-}_{x/n} \cdot mH_2O$ （式中、 M^{2+} は少なくとも1種以上の2価の陽イオンであり、 M^{3+} は3価の少なくとも1種以上の陽イオンであり、 A^{n-} はn価の陰イオンであり、nは1以上の整数、xは0.1～0.4であり、mは任意の実数である）の基本組成を有するものが好ましい。上記一般式において、 M^{2+} は任意の2価の陽イオンでありうるが、好ましい例としては Ni^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Co^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} が挙げられ、より好ましくは Ni^{2+} である。 M^{3+} は任意の3価の陽イオンでありうるが、好ましい例としては Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、 Co^{3+} 、 Cr^{3+} 、 In^{3+} が挙げられ、より好ましくは Fe^{3+} である。 A^{n-} は任意の陰イオンでありうるが、好ましい例としては NO_3^- 、 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 、 OH^- 、 Cl^- 、 I^- 、 Br^- 、 F^- が挙げられ、より好ましくは NO_3^- 及び／又は CO_3^{2-} である。したがって、上記一般式は、 M^{2+} が Ni^{2+} を含み、 M^{3+} が Fe^{3+} を含み、 A^{n-} が NO_3^- 及び／又は CO_3^{2-} を含むのが好ましい。nは1以上の整数であるが、好ましくは1～3である。xは0.1～0.4であるが、好ましくは0.2～0.35である。mは任意の実数である。より具体的には、mは0以上、典型的には0を超える又は1以上の実数ないし整数である。あるいは、水酸化物イオン伝導性材料は、 $NaCo_2O_4$ 、 $LaFe_3Sr_3O_{10}$ 、 $Bi_4Sr_{14}Fe_{24}O_{56}$ 、N

$aLaTiO_4$ 、 $RbLaNb_2O_7$ 、及び $KL aNb_2O_7$ のいずれかを水和させたもの、及び $Sr_4Co_{1.6}Ti_{1.4}O_8(OH)_2 \cdot xH_2O$ からなる群から選択される少なくとも一種の基本組成を有するものであってもよい。

[0021] また、水酸化物イオン伝導性材料は、水酸化物イオン伝導性を有する高分子材料を含むものであってもよく、あるいはそのような高分子材料と上述した層状複水酸化物との混合物又は複合体であってもよい。水酸化物イオン伝導性を有する高分子材料は、水酸化物イオンを透過可能な陰イオン交換基を有する高分子材料を使用するのが好ましい。水酸化物イオン伝導性を有する高分子材料の好ましい例としては、四級アンモニウム基、ピリジニウム基、イミダゾリウム基、ホスホニウム基、スルホニウム基等の陰イオン交換基を有する炭化水素系樹脂（例えば、ポリスチレン、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリフェニレン、ポリベンズイミダゾール、ポリイミド、ポリアリーレンエーテル等）、フッ素系樹脂等の高分子化合物が挙げられる。

[0022] 反応層24aの形成は、最終的にLDHセパレータ28上に空気極触媒、電子伝導性材料、及び水酸化物イオン伝導性材料を含む層を形成できる限り、あらゆる手法で行われてよく、特に限定されない。例えば、空気極触媒、電子伝導性材料、及び水酸化物イオン伝導性材料をエタノール等の溶媒を用いて湿式混合して乾燥及び解砕した後、バインダーと混合してフィブリル化し、得られたフィブリル状混合物を集電体に圧着して反応層24aを形成し、この反応層24a／集電体の積層シートの反応層24a側をLDHセパレータ28に圧着してもよい。あるいは、空気極触媒、電子伝導性材料、及び水酸化物イオン伝導性材料をエタノール等の溶媒と共に湿式混合してスラリー化し、このスラリーをLDHセパレータ28に塗布して乾燥させて反応層24aを形成してもよい。

[0023] したがって、反応層24aはバインダーを含んでいてもよい。バインダーは、熱可塑性樹脂や熱硬化性樹脂であってよく特に限定されないが、好ましい例としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリテトラフルオロエチレ

ン（P T F E）、ポリフッ化ビニリデン（P V D F）、スチレンブタジエンゴム、テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロエチレン共重合体、テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレン共重合体（F E P）、テトラフルオロエチレンーパーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体（P F A）、フッ化ビニリデンーヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデンークロロトリフルオロエチレン共重合体、エチレンーテトラフルオロエチレン共重合体（E T F E樹脂）、ポリクロロトリフルオロエチレン（P C T F E）、フッ化ビニリデンーペンタフルオロプロピレン共重合体、プロピレンーテトラフルオロエチレン共重合体、エチレンークロロトリフルオロエチレン共重合体（E C T F E）、フッ化ビニリデンーヘキサフルオロプロピレンーテトラフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデンーパーフルオロメチルビニルエーテルーテトラフルオロエチレン共重合体、エチレンーアクリル酸共重合体、カルボキシメチルセルロース（C M C）、メチルセルロース（M C）、酢酸フタル酸セルロース（C A P）、ヒドロキシプロピルメチルセルロース（H P M C）、ヒドロキシプロピルメチルセルロースフタレート（H P M C P）、ポリビニルアルコール（P V A）及びこれらの任意の混合物が挙げられる。

[0024] 電子伝導性材料としても機能する空気極触媒はカーボンナノチューブ（C N T）を含むのが好ましい。特に、C N TとL D Hとを含む反応層24 aが、ガス拡散電極特性（水酸化物イオン伝導性、電子伝導性及び触媒反応活性）を向上できる点で好ましい。特に好ましくは、複数個のL D H粒子が複数本のC N Tに支持された空気極である。このようなC N T及びL D Hを含む空気極は特許文献4（国際公開2016/208769号）に開示されている。

[0025] ガス拡散電極24は、反応層24 aの陰極ガス室18側に撥水層24 bをさらに含んでもよい。撥水層24 bは、ガス拡散電極の撥水層として用いられる公知の撥水性物質を含みうる。そのような撥水性物質の例としてはフッ素樹脂が挙げられる。撥水層24 bは開気孔を有し、撥水層24 bの外

側表面（陰極ガス室 18 側の表面）から反応層 24 a に向かって、 O_2 や H_2 O が気孔中を拡散できるように構成されるのが望ましい。

[0026] イオン交換膜 16 は、ナトリウムイオンを選択的に透過させる膜であり、陽極室 12 と陰極室 14（典型的には陰極液室 20）とを区画する。イオン交換膜 16 は市販の陽イオン交換膜を採用すればよく、特に限定されない。フッ素樹脂系の陽イオン交換膜が耐食性の観点から好ましい。

[0027] 陰極ガス室 18 は、陰極室 14 内におけるガス拡散電極 24 の一面側（典型的には陰極液室 20 と反対側）に設けられ、酸素ガス及び水蒸気が供給される。したがって、陰極ガス室 18 は、酸素ガス及び水蒸気を供給するための供給口 18 a と、未反応の酸素ガス及び水蒸気を排出するための排出口 18 b とを有する。

[0028] LDHセパレータ 28 は、ガス拡散電極 24 の陰極ガス室 18 と反対側（すなわち陰極液室 20 側）に設けられ、陰極ガス室 18 から水酸化ナトリウム水溶液への二酸化炭素の浸入を阻止する。LDHセパレータ 28 はガス拡散電極 24（特に反応層 24 a）に接合されている。

[0029] LDHセパレータ 28 は層状複水酸化物（LDH）を含むセラミックスセパレータである。LDHセパレータ 28 は、前述したように、亜鉛二次電池の分野において水酸化物イオン伝導性を有する緻密セパレータとして知られている。好ましいLDHセパレータ 28 はガス不透過性及び／又は水不透過性を有する。換言すれば、LDHセパレータ 28 はガス不透過性及び／又は水不透過性を有するほどに緻密化されているのが好ましい。なお、本明細書において「ガス不透過性を有する」とは、特許文献 3（国際公開第 2016/076047 号）に記載されるように、水中で測定対象物（すなわちLDHセパレータ 28 及び／又は多孔質基材 30）の一面側にヘリウムガスを 0.5 atm の差圧で接触させても他面側からヘリウムガスに起因する泡の発生がみられないことを意味する。また、本明細書において「水不透過性を有する」とは、特許文献 3 に記載されるように、測定対象物（例えばLDH膜及び／又は多孔質基材）の一面側に接触した水が他面側に透過しないことを

意味する。すなわち、LDHセパレータ28がガス不透過性及び／又は水不透過性を有するということは、LDHセパレータ28が気体又は水を通さない程の高度な緻密性を有することを意味し、透水性及び／又は通気性を有する多孔性フィルムやその他の多孔質材料ではないことを意味する。こうすることで、LDHセパレータ28は、その水酸化物イオン伝導性に起因して水酸化物イオンのみを選択的に通すものとなる。その結果、ガス拡散電極24からの二酸化炭素の電解液への浸入を阻止しながら、電解液とガス拡散電極24との間で水酸化ナトリウムの生成に必要な水酸化物イオンの授受を効率良く行うことができる。もっとも、図1に示されるようにLDHセパレータ28が多孔質基材30と複合化されてよいのはいうまでもない。

[0030] LDHセパレータ28は層状複水酸化物(LDH)を含み、好ましくはLDHで構成される。一般的に知られているように、LDHは、複数の水酸化物基本層と、これら複数の水酸化物基本層間に介在する中間層とから構成される。水酸化物基本層は主として金属元素(典型的には金属イオン)とOH基で構成される。LDHの中間層は、陰イオン及びH₂Oで構成される。陰イオンは1価以上の陰イオン、好ましくは1価又は2価のイオンである。好ましくは、LDH中の陰イオンはOH⁻及び／又はCO₃²⁻を含む。また、LDHはその固有の性質に起因して優れたイオン伝導性を有する。

[0031] 一般的に、LDHは、 $M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2A^{n-}_{x/n} \cdot mH_2O$ (式中、 M^{2+} は2価の陽イオンであり、 M^{3+} は3価の陽イオンであり、 A^{n-} はn価の陰イオンであり、nは1以上の整数であり、xは0.1～0.4であり、mは0以上である)の基本組成式で代表されるものとして知られている。上記基本組成式において、 M^{2+} は任意の2価の陽イオンでありうるが、好ましい例としてはMg²⁺、Ca²⁺及びZn²⁺が挙げられ、より好ましくはMg²⁺である。 M^{3+} は任意の3価の陽イオンでありうるが、好ましい例としてはAl³⁺又はCr³⁺が挙げられ、より好ましくはAl³⁺である。 A^{n-} は任意の陰イオンでありうるが、好ましい例としてはOH⁻及びCO₃²⁻が挙げられる。したがって、上記基本組成式において、 M^{2+} がMg²⁺を含み、 M^{3+} がAl³⁺を

含み、 A^{n-} が OH^- 及び／又は CO_3^{2-} を含むのが好ましい。 n は1以上の整数であるが、好ましくは1又は2である。 x は0.1～0.4であるが、好ましくは0.2～0.35である。 m は水のモル数を意味する任意の数であり、0以上、典型的には0を超える又は1以上の実数である。もっとも、上記基本組成式は、一般にLDHに関して代表的に例示される「基本組成」の式にすぎず、構成イオンを適宜置き換え可能なものである。例えば、上記基本組成式において M^{3+} の一部または全部を4価またはそれ以上の価数の陽イオンで置き換えてもよく、その場合は、上記一般式における陰イオン A^{n-} の係数 x/n は適宜変更されてよい。

[0032] 例えば、LDHの水酸化物基本層は、Ni、Ti、OH基、及び場合により不可避不純物で構成されてもよい。LDHの中間層は、上述のとおり、陰イオン及び H_2O で構成される。水酸化物基本層と中間層の交互積層構造自体は一般的に知られるLDHの交互積層構造と基本的に同じであるが、本態様のLDHは、LDHの水酸化物基本層を主としてNi、Ti及びOH基で構成することで、優れた耐アルカリ性を呈することができる。その理由は必ずしも定かではないが、本態様のLDHにはアルカリ溶液に溶出しやすいと考えられる元素（例えばAl）が意図的又は積極的に添加されていないためと考えられる。そうでありながらも、本態様のLDHは、食塩電解装置のガス拡散電極用セパレータとしての使用に適した高いイオン伝導性も呈することができる。LDH中のNiはニッケルイオンの形態を採りうる。LDH中のニッケルイオンは典型的には Ni^{2+} であると考えられるが、 Ni^{3+} 等の他の価数もありうるため、特に限定されない。LDH中のTiはチタンイオンの形態を採りうる。LDH中のチタンイオンは典型的には Ti^{4+} であると考えられるが、 Ti^{3+} 等の他の価数もありうるため、特に限定されない。不可避不純物は製法上不可避免的に混入されうる任意元素であり、例えば原料や基材に由来してLDH中に混入しうる。上記のとおり、Ni及びTiの価数は必ずしも定かではないため、LDHを一般式で厳密に特定することは非実際の又は不可能である。仮に水酸化物基本層が主として Ni^{2+} 、 Ti^{4+} 及びOH

基で構成されるものと想定した場合には、対応するLDHは、一般式： $Ni^{2+}_{1-x}Ti^{4+}_x(OH)_2A^{n-}_{2x/n} \cdot mH_2O$ （式中、 A^{n-} は n 価の陰イオン、 n は1以上の整数、好ましくは1又は2であり、 $0 < x < 1$ 、好ましくは $0.01 \leq x \leq 0.5$ 、 m は0以上、典型的には0を超える又は1以上の実数である）なる基本組成で表すことができる。もっとも、上記一般式はあくまで「基本組成」と解されるべきであり、 Ni^{2+} や Ti^{4+} 等の元素がLDHの基本的特性を損なわない程度に他の元素又はイオン（同じ元素の他の価数の元素又はイオンや製法上不可避免的に混入されうる元素又はイオンを含む）で置き換え可能なものとして解されるべきである。

[0033] あるいは、LDHの水酸化物基本層は、 Ni 、 Al 、 Ti 及び OH 基を含むものであってもよい。中間層は、上述のとおり、陰イオン及び H_2O で構成される。水酸化物基本層と中間層の交互積層構造自体は一般的に知られるLDHの交互積層構造と基本的に同じであるが、本態様のLDHは、LDHの水酸化物基本層を Ni 、 Al 、 Ti 及び OH 基を含む所定の元素ないしイオンで構成することで、優れた耐アルカリ性を呈することができる。その理由は必ずしも定かではないが、本態様のLDHは、従来はアルカリ溶液に溶出しやすいと考えられていた Al が、 Ni 及び Ti との何らかの相互作用によりアルカリ溶液に溶出しにくくなるためと考えられる。そうでありながらも、本態様のLDHは、食塩電解装置のガス拡散電極用セパレータとしての使用に適した高いイオン伝導性も呈することができる。LDH中の Ni はニッケルイオンの形態を採りうる。LDH中のニッケルイオンは典型的には Ni^{2+} であると考えられるが、 Ni^{3+} 等の他の価数もありうるため、特に限定されない。LDH中の Al はアルミニウムイオンの形態を採りうる。LDH中のアルミニウムイオンは典型的には Al^{3+} であると考えられるが、他の価数もありうるため、特に限定されない。LDH中の Ti はチタンイオンの形態を採りうる。LDH中のチタンイオンは典型的には Ti^{4+} であると考えられるが、 Ti^{3+} 等の他の価数もありうるため、特に限定されない。水酸化物基本層は、 Ni 、 Al 、 Ti 及び OH 基を含んでいさえすれば、他の元素ないし

イオンを含んでいてもよい。もっとも、水酸化物基本層は、Ni、Al、Ti及びOH基を主要構成要素として含むのが好ましい。すなわち、水酸化物基本層は、主としてNi、Al、Ti及びOH基からなるのが好ましい。したがって、水酸化物基本層は、Ni、Al、Ti、OH基及び場合により不可避不純物で構成されるのが典型的である。不可避不純物は製法上不可避免的に混入されうる任意元素であり、例えば原料や基材に由来してLDH中に混入しうる。上記のとおり、Ni、Al及びTiの価数は必ずしも定かではないため、LDHを一般式で厳密に特定することは非实际的又は不可能である。仮に水酸化物基本層が主としてNi²⁺、Al³⁺、Ti⁴⁺及びOH基で構成されるものと想定した場合には、対応するLDHは、一般式： $Ni^{2+}_{1-x-y}Al^{3+}_xTi^{4+}_y(OH)_2A^{n-}_{(x+2y)/n} \cdot mH_2O$ （式中、Aⁿ⁻はn価の陰イオン、nは1以上の整数、好ましくは1又は2であり、 $0 < x < 1$ 、好ましくは $0.01 \leq x \leq 0.5$ 、 $0 < y < 1$ 、好ましくは $0.01 \leq y \leq 0.5$ 、 $0 < x + y < 1$ 、mは0以上、典型的には0を超える又は1以上の実数である）なる基本組成で表すことができる。もっとも、上記一般式はあくまで「基本組成」と解されるべきであり、Ni²⁺、Al³⁺、Ti⁴⁺等の元素がLDHの基本的特性を損なわない程度に他の元素又はイオン（同じ元素の他の価数の元素又はイオンや製法上不可避免的に混入されうる元素又はイオンを含む）で置き換え可能なものとして解されるべきである。

[0034] LDHセパレータ28は、板状、膜状又は層状のいずれの形態であってもよく、膜状又は層状の形態である場合、膜状又は層状のLDHセパレータ28が多孔質基材30と複合化されている、例えば多孔質基材30上又はその中に形成されたものであるのが好ましい。板状のLDHセパレータ28の好ましい厚さは、0.01～0.5mmであり、より好ましくは0.02～0.2mm、さらに好ましくは0.05～0.1mmである。また、LDHセパレータ28の水酸化物イオン伝導度は高ければ高い方が望ましいが、典型的には $10^{-4} \sim 10^{-1} S/m$ の伝導度を有する。一方、膜状又は層状の形態の場合には、厚さが100μm以下であるのが好ましく、より好ましくは7

5 μm 以下、さらに好ましくは50 μm 以下、特に好ましくは25 μm 以下、最も好ましくは5 μm 以下である。このように薄いことでLDHセパレータ28の低抵抗化を実現できる。厚さの下限値は用途に応じて異なるため特に限定されないが、セパレータ膜ないし層として望まれるある程度の堅さを確保するためには厚さ1 μm 以上であるのが好ましく、より好ましくは2 μm 以上である。

[0035] LDHセパレータ28は多孔質基材30と複合化されているのが好ましい。例えば、LDHセパレータ28の少なくとも片面に多孔質基材30を設けてもよい。LDHセパレータ28の片面に多孔質基材30が設けられる場合、多孔質基材30はLDHセパレータ28のガス拡散電極24と反対側（典型的には陰極液室20側）の面に設けられるのが好ましい。多孔質基材30は透水性を有し、それ故陰極液室20内の電解液がLDHセパレータ28に到達可能である。また、多孔質基材30により強度を付与できるため、LDHセパレータ28を薄くして低抵抗化を図ることもできる。また、多孔質基材30上又はその中にLDHの緻密膜ないし緻密層を形成することもできる。LDHセパレータ28の片面に多孔質基材を設ける場合には、多孔質基材を用意して、この多孔質基材にLDHを成膜する手法が考えられる。

[0036] 多孔質基材30は、セラミックス材料、金属材料、及び高分子材料からなる群から選択される少なくとも1種で構成されるのが好ましく、より好ましくはセラミックス材料及び／又は高分子材料、さらに好ましくは高分子材料である。多孔質基材は、セラミックス材料で構成されるのがより好ましい。この場合、セラミックス材料の好ましい例としては、アルミナ、ジルコニア、チタニア、マグネシア、スピネル、カルシア、コージライト、ゼオライト、ムライト、フェライト、酸化亜鉛、炭化ケイ素、及びそれらの任意の組合せが挙げられ、より好ましくは、アルミナ、ジルコニア、チタニア、及びそれらの任意の組合せであり、特に好ましくはアルミナ及びジルコニアであり、最も好ましくはアルミナである。これらの多孔質セラミックスを用いると緻密性に優れたLDHセパレータ28を形成しやすい。金属材料の好ましい

例としては、アルミニウム及び亜鉛が挙げられる。高分子材料の好ましい例としては、ポリスチレン、ポリエーテルサルホン、ポリプロピレン、エポキシ樹脂、ポリフェニレンサルファイド、親水化したフッ素樹脂（四フッ素化樹脂：PTFE等）、及びそれらの任意の組合せが挙げられる。上述した各種の好ましい材料から電解液に対する耐性として耐アルカリ性に優れたものを適宜選択するのが更に好ましい。

[0037] 好ましくは、LDHセパレータ28が、複数のLDH板状粒子の集合体で構成され、複数のLDH板状粒子がそれらの板面が多孔質基材30の表面（多孔構造に起因する微細凹凸を無視できる程度に巨視的に観察した場合における多孔質基材の主面）と垂直に又は斜めに交差するような向きに配向している。なお、LDHセパレータ28は多孔質基材30の孔内に少なくとも部分的に組み込まれていてもよく、その場合、多孔質基材30の孔内にもLDH板状粒子は存在する。

[0038] LDHセパレータ28、例えば多孔質基材30と複合化されたLDHセパレータ28の製造方法は特に限定されず、既に知られるLDHセパレータの製造方法（例えば特許文献2及び3）を参照することにより作製することができる。

[0039] 上述したような食塩電解装置10によれば、苛性ソーダ製造において、二酸化炭素の電解液への浸入に起因する、炭酸塩の析出、電解液の劣化、及び反応層での反応抵抗増大を効果的に防止することができる。

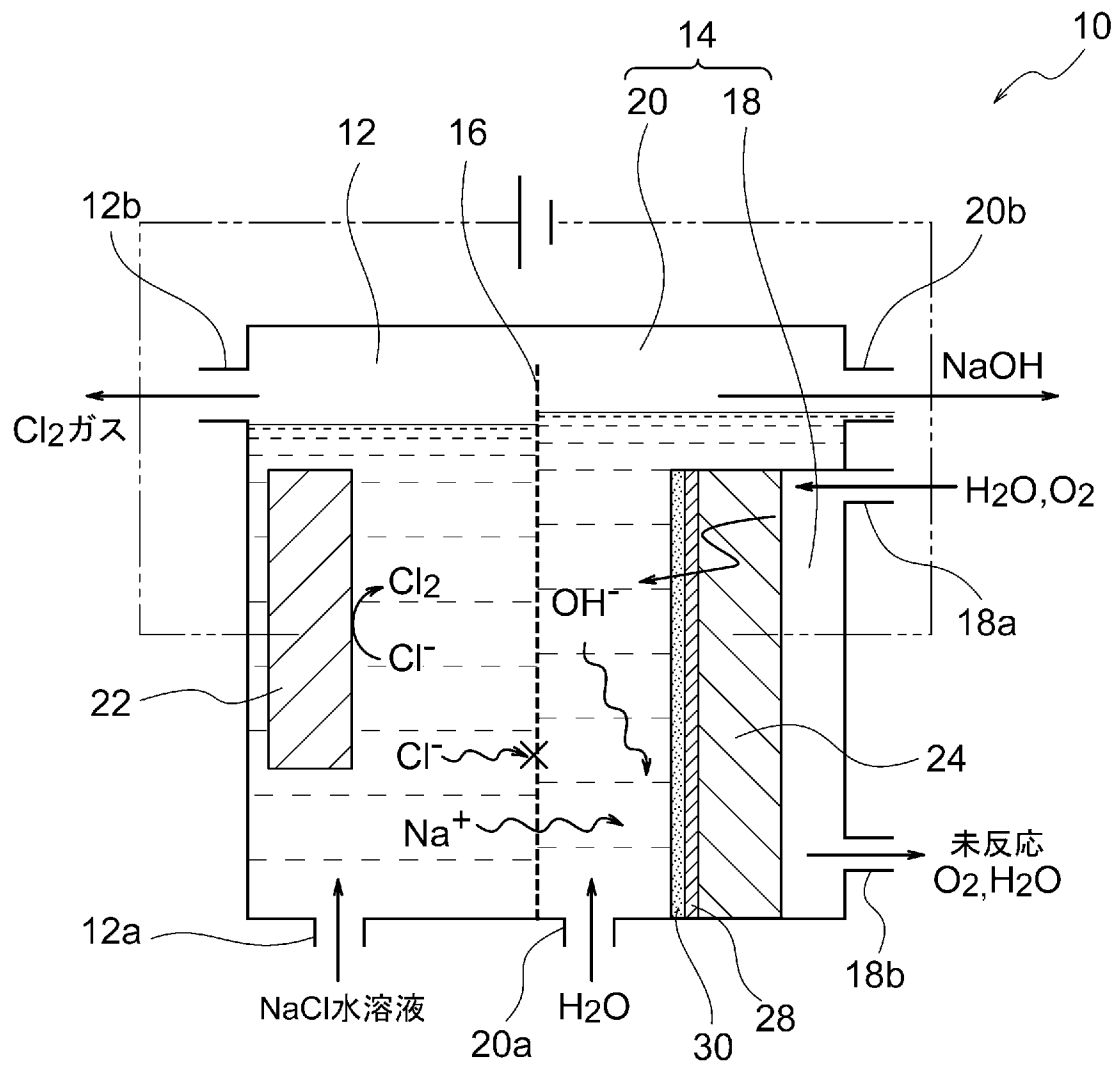
請求の範囲

- [請求項1] 苛性ソーダ製造用の食塩電解装置であって、
陽極を有し、塩化ナトリウム水溶液が供給されて塩素を生成する陽極室と、
陰極としてガス拡散電極を有し、酸素及び水が供給されて水酸化ナトリウム水溶液を生成する陰極室と、
前記陽極室と前記陰極室とを区画し、ナトリウムイオンを選択的に透過させるイオン交換膜と、
前記陰極室内における前記ガス拡散電極の一面側に設けられ、酸素ガス及び水蒸気が供給される陰極ガス室と、
前記ガス拡散電極の他面側に設けられ、前記陰極ガス室から前記水酸化ナトリウム水溶液への二酸化炭素の浸入を阻止する層状複水酸化物（LDH）セパレータと、
を備えた、食塩電解装置。
- [請求項2] 前記ガス拡散電極が、空気極触媒、電子伝導性材料、及び水酸化物イオン伝導性材料を含む、又は電子伝導性材料としても機能する空気極触媒、及び水酸化物イオン伝導性材料を含む反応層を有し、前記LDHセパレータが前記反応層に接合されている、請求項1に記載の食塩電解装置。
- [請求項3] 前記水酸化物イオン伝導性材料が層状複水酸化物（LDH）を含む、請求項2に記載の食塩電解装置。
- [請求項4] 前記電子伝導性材料としても機能する空気極触媒がカーボンナノチューブを含む、請求項2又は3に記載の食塩電解装置。
- [請求項5] 前記ガス拡散電極が、前記反応層の前記陰極ガス室側に撥水層をさらに含む、請求項2～4のいずれか一項に記載の食塩電解装置。
- [請求項6] 前記LDHセパレータがガス不透過性及び／又は水不透過性を有する、請求項1～5のいずれか一項に記載の食塩電解装置。
- [請求項7] 前記LDHセパレータが多孔質基材と複合化されている、請求項1

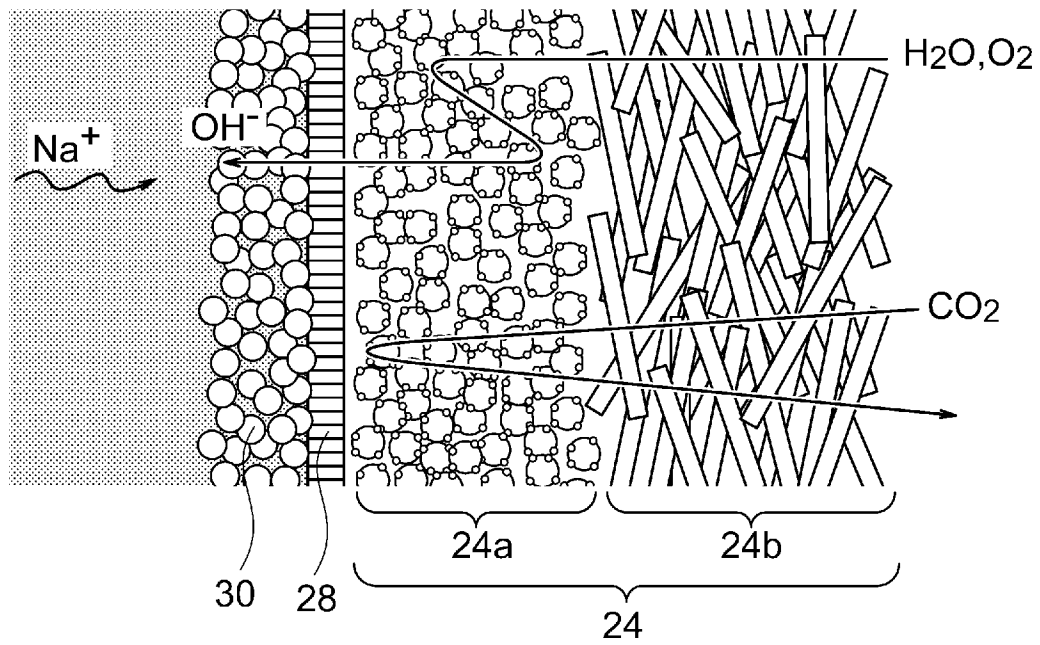
～6のいずれか一項に記載の食塩電解装置。

[請求項8] 前記LDHセパレータが、複数のLDH板状粒子の集合体で構成され、該複数のLDH板状粒子がそれらの板面が前記多孔質基材の表面と垂直に又は斜めに交差するような向きに配向している、請求項7に記載の食塩電解装置。

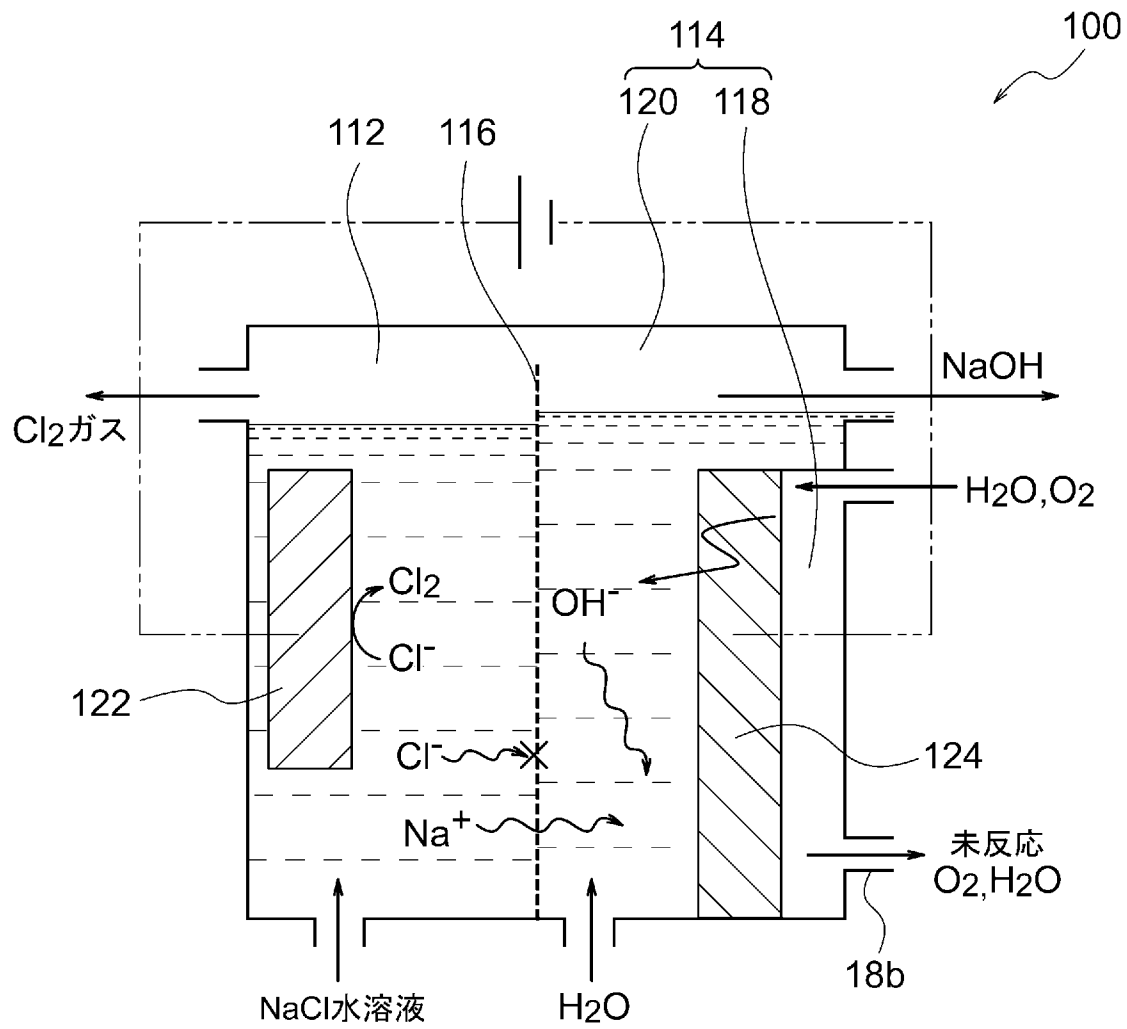
[図1]



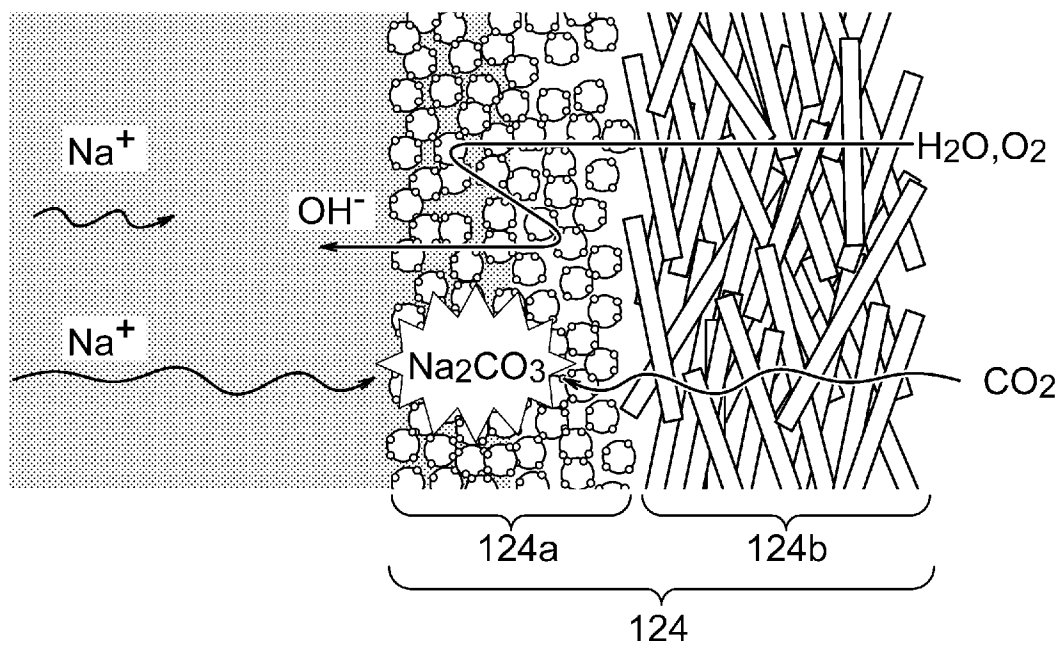
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/006526

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C25B9/00(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)

C25B9/00

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

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 6-248483 A (Permelec Electrode Ltd.), 06 September 1994 (06.09.1994), paragraphs [0004], [0007] to [0022]; fig. 1 & US 5437771 A column 2, lines 9 to 32; column 2, line 63 to column 8, line 29; fig. 1 & EP 612864 A2	1-8
Y	JP 2003-41388 A (The Association for the Progress of New Chemistry), 13 February 2003 (13.02.2003), paragraphs [0008] to [0027]; fig. 2 (Family: none)	1-8

☒ 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
15 May 2017 (15.05.17)

Date of mailing of the international search report
23 May 2017 (23.05.17)

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

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/006526

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2017-10914 A (NGK Insulators, Ltd.), 12 January 2017 (12.01.2017), paragraphs [0011] to [0058]; fig. 1 to 3 (Family: none)	1-8
Y	JP 8-96812 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 12 April 1996 (12.04.1996), paragraph [0002] (Family: none)	1-8
Y	JP 2000-17471 A (Permelec Electrode Ltd.), 18 January 2000 (18.01.2000), paragraphs [0011] to [0030]; fig. 1 (Family: none)	5-8
Y	WO 2016/076047 A1 (NGK Insulators, Ltd.), 19 May 2016 (19.05.2016), paragraphs [0019], [0020], [0036] & US 2017/0077476 A1 paragraphs [0053], [0054], [0071] & EP 3139437 A1	6-8
Y	JP 2017-24949 A (NGK Insulators, Ltd.), 02 February 2017 (02.02.2017), paragraphs [0012] to [0026], [0036]; fig. 1, 2 (Family: none)	7, 8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C25B9/00 (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. C25B9/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 6-248483 A (ペルメレック電極株式会社) 1994.09.06, 段落 [0004][0007]-[0022], 図1 & US 5437771 A, 第2欄第9-32行, 第2 欄第63行-第8欄第29行, Fig. 1 & EP 612864 A2	1-8
Y	JP 2003-41388 A (社団法人新化学発展協会) 2003.02.13, 段落 [0008]-[0027], 図2 (ファミリーなし)	1-8

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	「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
「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	「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
「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)	「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
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日

15.05.2017

国際調査報告の発送日

23.05.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

川崎 良平

4 E

4661

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
Y	JP 2017-10914 A (日本碍子株式会社) 2017.01.12, 段落 [0011]-[0058], 図 1-3 (ファミリーなし)	1-8
Y	JP 8-96812 A (旭硝子株式会社) 1996.04.12, 段落[0002] (ファミ リーなし)	1-8
Y	JP 2000-17471 A (ペルメレック電極株式会社) 2000.01.18, 段落 [0011]-[0030], 図 1 (ファミリーなし)	5-8
Y	WO 2016/076047 A1 (日本碍子株式会社) 2016.05.19, 段落 [0019][0020][0036] & US 2017/0077476 A1, 段落 [0053][0054][0071] & EP 3139437 A1	6-8
Y	JP 2017-24949 A (日本碍子株式会社) 2017.02.02, 段落 [0012]-[0026][0036], 図 1, 2 (ファミリーなし)	7, 8