

(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11月24日(24.11.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/244660 A1

(51) 国際特許分類:

C25B 13/02 (2006.01) C25B 13/08 (2006.01)
C25B 1/04 (2021.01) H01B 1/06 (2006.01)
C25B 9/00 (2021.01) H01B 1/12 (2006.01)
C25B 9/23 (2021.01) H01M 8/10 (2016.01)
C25B 11/052 (2021.01) H01M 8/1004 (2016.01)
C25B 11/054 (2021.01) H01M 8/1046 (2016.01)
C25B 11/065 (2021.01) H01M 8/1051 (2016.01)
C25B 11/081 (2021.01) H01M 8/1053 (2016.01)
C25B 13/04 (2021.01)

1 番 1 号 東レ株式会社 滋賀事業場内 Shiga (JP). 松井一直(MATSUI, Kazuma); 〒5208558 滋賀県大津市園山 1 丁目 1 番 1 号 東レ株式会社 滋賀事業場内 Shiga (JP). 出原大輔(IZUHARA, Daisuke); 〒5208558 滋賀県大津市園山 1 丁目 1 番 1 号 東レ株式会社 滋賀事業場内 Shiga (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2022/019910

(22) 国際出願日: 2022年5月11日(11.05.2022)

(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 2021-083045 2021年5月17日(17.05.2021) JP

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

(72) 発明者: 國田 友之 (KUNITA, Tomoyuki); 〒5208558 滋賀県大津市園山 1 丁目 1 番 1 号 東レ株式会社 滋賀事業場内 Shiga (JP). 南林健太(MINAMIBAYASHI, Kenta); 〒5208558 滋賀県大津市園山 1 丁目 1 番 1 号 東レ株式会社 滋賀事業場内 Shiga (JP). 白井秀典(SHIRAI, Hidenori); 〒5208558 滋賀県大津市園山 1 丁目

(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, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, 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).

(54) Title: ELECTROLYTE MEMBRANE LAMINATE, ELECTROLYTE MEMBRANE EQUIPPED WITH CATALYST LAYER, MEMBRANE ELECTRODE CONJUGATE, HYDROLYSIS-TYPE HYDROGEN GENERATION DEVICE, AND METHOD FOR PRODUCING ELECTROLYTE MEMBRANE EQUIPPED WITH CATALYST LAYER

(54) 発明の名称: 電解質膜積層体、触媒層付電解質膜、膜電極接合体、水電解式水素発生装置および触媒層付電解質膜の製造方法

(57) Abstract: An electrolyte membrane laminate according to the present invention comprises, in the stated order, a first electrolyte membrane having a first primary surface and a second primary surface, and a first intermediate layer and a second electrolyte membrane on the first primary surface of the first electrolyte layer. The first electrolyte membrane includes a hydrocarbon-based polyelectrolyte. The first intermediate layer includes a polyelectrolyte and particles. The second electrolyte membrane includes a polyelectrolyte and particles containing a transition metal element. Provided is an electrolyte membrane laminate having excellent hydrogen barrier properties and good durability.

(57) 要約: 第 1 主面と第 2 主面とを有する第 1 の電解質膜と、前記第 1 の電解質膜の第 1 主面に第 1 の中間層と第 2 の電解質膜とをこの順に備える電解質膜積層体であって、前記第 1 の電解質膜が炭化水素系高分子電解質を含み、前記第 1 の中間層が高分子電解質と粒子とを含み、前記第 2 の電解質膜が高分子電解質と遷移金属元素を含有する粒子とを含む電解質膜積層体。水素バリア性に優れ、かつ耐久性が良好な電解質膜積層体を提供する。

WO 2022/244660 A1

添付公開書類：

- 一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称：

電解質膜積層体、触媒層付電解質膜、膜電極接合体、水電解式水素発生装置および触媒層付電解質膜の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、電解質膜積層体、触媒層付電解質膜、膜電極接合体、水電解式水素発生装置および触媒層付電解質膜の製造方法に関する。

背景技術

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

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

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

[0005] しかしながら、PEM型水電解セル中で用いる電解質膜の水素バリア性が十分でない場合、生成した水素がカソードからアノードへ透過することにより、アノードにおいて水素と酸素との混合気体が生じることによる安全面の課題があった。

[0006] そこで、電解質膜とアノードとの間に白金族金属を含有する層（白金族金

属含有層)を設け、電解質膜中を透過拡散する水素を触媒作用により生成酸素と反応させ水とすることによりアノードにおける水素濃度を低減させる例が報告されている(特許文献1、2)。

[0007] 一方、電解質膜を構成する高分子電解質として、従来からパーフルオロカーボンスルホン酸などのフッ素系高分子電解質が一般的に知られている。上記特許文献1および2は、フッ素系高分子電解質が使用されている。しかしながら、これらのフッ素系高分子電解質は、高価であること、水素バリア性が比較的小さいこと、高温時機械的強度が比較的低いこと、などの課題があり、フッ素系高分子電解質に替えて炭化水素系高分子電解質の使用が検討されている。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特表2020-514528号公報

特許文献2：特開2019-167619号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 炭化水素系電解質を用いた電解質膜は、フッ素系電解質膜に比べて水素バリア性が比較的良好ではあるが、安全な水素製造を継続するためにはアノードへの水素透過をさらに低減させることが重要であった。透過水素分解のために上記したような白金族金属含有層を電解質膜に積層することを試みるも、電解質膜と白金族金属含有層との密着性が低く耐久性に課題があることが分かった。

[0010] そこで、本発明は、水素バリア性に優れ、かつ耐久性が良好な電解質膜積層体を提供することを課題とする。本発明の別の課題は、水素バリア性に優れ、かつ耐久性が良好な触媒層付電解質膜およびその製造方法を提供することである。本発明のさらに別の課題は、水素バリア性に優れ、かつ耐久性が良好な膜電極接合体を提供することである。また、本発明の別の課題は、水

電解式水素発生装置を提供することである。

課題を解決するための手段

- [0011] 本発明の電解質膜積層体は、上記目的を達成するために、以下の構成を採る。すなわち、
第1主面と第2主面とを有する第1の電解質膜と、前記第1の電解質膜の第1主面に第1の中間層と第2の電解質膜とをこの順に備える電解質膜積層体であって、前記第1の電解質膜が炭化水素系高分子電解質を含み、前記第1の中間層が高分子電解質と粒子とを含み、前記第2の電解質膜が高分子電解質と遷移金属元素を含有する粒子とを含む電解質膜積層体、である。
- [0012] 本発明の触媒層付電解質膜は、上記目的を達成するために、以下の構成を採る。すなわち、
前記電解質膜積層体の両面にそれぞれ触媒層を備える触媒層付電解質膜であって、前記電解質膜積層体の前記第1の電解質膜の第1主面側に第1の触媒層、前記前記第1の電解質膜の第2主面側に第2の触媒層を、それぞれ備える触媒層付電解質膜、である。
- [0013] 本発明の膜電極接合体は、上記目的を達成するために、以下の構成を採る。すなわち、
前記触媒層付電解質膜を含む膜電極接合体、である。
- [0014] 本発明の水電解式水素発生装置は、上記目的を達成するために、以下の構成を採る。すなわち、前記触媒層付電解質膜を含む水電解式水素発生装置、である。
- [0015] 本発明の触媒層付電解質膜の製造方法は、上記目的を達成するために、以下のいずれかの構成を採る。すなわち、
第1の電解質膜に第1の中間層を積層した積層体(L)と、第1の支持体に第1の触媒層と第2の電解質膜を順次積層した第1の触媒層転写シート(T_{c1})と、第2の支持体に第2の触媒層を積層した第2の触媒層転写シート(T_{c2})と、をそれぞれ用意し、積層体(L)の第1の中間層と第1の触媒層転写シート(T_{c1})の第2の電解質膜とを接触させ、かつ積層体(L)の第1

の電解質膜と第2の触媒層転写シート (T_{C2}) の第2の触媒層とを接触させる触媒層付電解質膜の製造方法、または、
第1の電解質膜に第1の中間層を積層した積層体 (L) と、第1の支持体に第1の触媒層と第2の電解質膜を順次積層した第1の触媒層転写シート (T_{C1}) と、第2の支持体に第2の触媒層、第3の電解質膜および第2の中間層を順次積層した第2の触媒層転写シート (T_{C3}) と、をそれぞれ用意し、積層体 (L) の第1の中間層と第1の触媒層転写シート (T_{C1}) の第2の電解質膜とを接触させ、かつ積層体 (L) の第1の電解質膜と第2の触媒層転写シート (T_{C3}) の第2の中間層とを接触させる触媒層付電解質膜の製造方法、である。

[0016] 本発明の電解質膜積層体は、前記第1の電解質膜の第2主面に第3の電解質膜を備えることが好ましい。

[0017] 本発明の電解質膜積層体は、前記第1の電解質膜の第2主面と前記第3の電解質膜との間に第2の中間層を備え、前記第2の中間層が高分子電解質と粒子とを含むことが好ましい。

[0018] 本発明の電解質膜積層体は、前記第2の電解質膜および／または前記第3の電解質膜に含まれる高分子電解質がフッ素系高分子電解質を含むことが好ましい。

[0019] 本発明の電解質膜積層体は、前記第2の電解質膜および／または前記第3の電解質膜に含まれる遷移金属元素を含有する粒子が、白金、金、銀、銅、パラジウム、ルテニウム、ロジウム、セリウム、マンガン、イリジウム、ニッケルおよびコバルトから選ばれる少なくとも一種の遷移金属元素を含有する粒子であることが好ましい。

[0020] 本発明の電解質膜積層体は、前記第2の電解質膜および／または前記第3の電解質膜に含まれる遷移金属元素を含有する粒子が、0価金属の粒子、金属酸化物の粒子および難溶性金属塩の粒子から選ばれる少なくとも1種を含むことが好ましい。

[0021] 本発明の電解質膜積層体は、前記第2の電解質膜および／または前記第3

の電解質膜に含まれる高分子電解質に対する遷移金属元素を含有する粒子の質量比（遷移金属元素を含有する粒子の質量／高分子電解質の質量）が0.01～0.85であることが好ましい。

[0022] 本発明の電解質膜積層体は、前記第1の中間層および／または前記第2の中間層に含まれる粒子が無機粒子であることが好ましい。

[0023] 本発明の電解質膜積層体は、前記第1の中間層および／または前記第2の中間層に含まれる粒子が炭素原子を含有する粒子であることが好ましい。

[0024] 本発明の電解質膜積層体は、前記第1の中間層および／または前記第2の中間層に含まれる粒子が炭素粒子および／または金属担持炭素粒子であることが好ましい。

[0025] 本発明の電解質膜積層体は、前記第1の中間層および／または前記第2の中間層に含まれる粒子が炭素粒子であることが好ましい。

[0026] 本発明の電解質膜積層体は、前記第1の中間層および／または前記第2の中間層に含まれる高分子電解質がフッ素系高分子電解質を含むことが好ましい。

[0027] 本発明の電解質膜積層体は、前記第1の中間層および／または前記第2の中間層に含まれる高分子電解質に対する粒子の質量比（粒子の質量／高分子電解質の質量）が0.4～20.0であることが好ましい。

[0028] 本発明の電解質膜積層体は、前記第1の電解質膜に含まれる炭化水素系高分子電解質が芳香族ポリエーテル系高分子電解質を含むことが好ましい。

[0029] 本発明の触媒層付電解質膜は、前記第1の触媒層がアノード触媒層であり、第2の触媒層がカソード触媒層であることが好ましい。

[0030] 本発明の触媒層付電解質膜の製造方法は、第1の電解質膜が炭化水素系高分子電解質を含み、第1の接合層が高分子電解質と無機粒子とを含むことが好ましい。

[0031] 本発明の触媒層付電解質膜の製造方法は、前記触媒層付電解質膜が長尺のフィルム状であることが好ましい。

発明の効果

[0032] 本発明によれば、水素バリア性に優れ、かつ耐久性が良好な電解質膜積層体を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0033] 以下、本発明の実施の形態について詳細に説明するが、本発明は以下の実施の形態に限定されるものではなく、目的や用途に応じて種々に変更して実施することができる。

[0034] 本発明の電解質膜積層体は、炭化水素系高分子電解質を含む第1の電解質膜と、この第1の電解質膜の第1主面に、高分子電解質と粒子とを含む第1の中間層と、高分子電解質と遷移金属元素を含有する粒子とを含む第2の電解質膜と、をこの順に備える。

[0035] [第1の電解質膜]

第1の電解質膜は、炭化水素系高分子電解質を含有する。ここで、炭化水素系高分子電解質とは、イオン性基を有する炭化水素系ポリマーである。イオン性基を有する炭化水素系ポリマーとは、炭化水素を主構成単位とする主鎖を有するとともに、当該主鎖または側鎖にイオン性基が付与されたポリマーであって、当該主鎖または側鎖が実質的にフッ素化されていないものを指す。なお、ここで、実質的にフッ素化されていない、とは、当該主鎖または側鎖のごく一部にフッ素化された部分を有するポリマーを排除するものではない趣旨であり、具体的には、フッ素原子の含有率がポリマーの数平均分子量あたり5質量%未満の炭化水素系ポリマーも含まれる。

[0036] 炭化水素系高分子電解質としては、主鎖に芳香環を有する芳香族炭化水素系ポリマーが好ましい。上記芳香環は、炭化水素系芳香環だけでなく、ヘテロ環を含んでいてもよい。また、芳香環ユニットと共に一部脂肪族系ユニットがポリマーを構成していてもよい。

[0037] 芳香族炭化水素系ポリマーの具体例としては、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリフェニレンオキシド、ポリアリーレンエーテル系ポリマー、ポリフェニレンスルフィド、ポリフェニレンスルフィドスルホン、ポリパラフェニレン、ポリアリーレン系ポリマー、ポリアリーレンケトン、ポリエ

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

[0038] 高分子電解質としては、共連続様またはラメラ様の相分離構造を形成するものが好適である。このような相分離構造は、例えばイオン性基を有する親水性ポリマーとイオン性基を有さない疎水性ポリマーのような非相溶な2種以上のポリマーブレンドからなる成形体や、イオン性基を含有するセグメント (S_{E1}) とイオン性基を含有しないセグメント (S_{E2}) のような非相溶な2種以上のセグメントからなるブロックコポリマーなどにおいて発現し得る。共連続様およびラメラ様の相分離構造においては、親水性ドメインおよび疎水性ドメインがいずれも連続相を形成するため、連続したプロトン伝導チャンネルが形成されることによりプロトン伝導性に優れる電解質膜が得られやすい。同時に、連続した疎水性骨格も形成されることにより乾燥状態だけでなく含水状態においても優れた機械特性を有する電解質膜が得られやすい。ここでドメインとは、一つの膜において、類似する物質やセグメントが凝集してできた塊のことを意味する。

[0039] 高分子電解質としては特に、イオン性基を含有するセグメント (S_{E1}) と、イオン性基を含有しないセグメント (S_{E2}) をそれぞれ1個以上有するブロックコポリマーが好ましい。ここで、セグメントとは、特定の性質を示す

繰り返し単位からなる共重合体ポリマー鎖中の部分構造であって、分子量が2,000以上のものを表すものとする。ブロックコポリマーを用いることで、ポリマーブレンドと比較して微細なドメインを有する共連続様やラメラ様の相分離構造を発現させることが可能となり、より優れた発電性能、水素生成効率、物理的耐久性が達成できる。

[0040] 以下、イオン性基を含有するセグメント (S_{E1}) もしくはポリマーを「イオン性ブロック」と表記することがあり、またイオン性基を含有しないセグメント (S_{E2}) もしくはポリマーを「非イオン性ブロック」と表記することがある。もっとも、本明細書における「イオン性基を含有しない」という記載は、当該セグメントもしくはポリマーが相分離構造の形成を阻害しない範囲でイオン性基を少量含んでいる態様を排除するものではない。

[0041] このようなブロックコポリマーとしては、非イオン性ブロックに対するイオン性ブロックのモル組成比 (S_{E1}/S_{E2}) が、0.20以上であることが好ましく、0.33以上であることがより好ましく、0.50以上であることがさらに好ましい。また、モル組成比 (S_{E1}/S_{E2}) は5.00以下であることが好ましく、3.00以下であることがより好ましく2.50以下であることがさらに好ましい。モル組成比 (S_{E1}/S_{E2}) が、0.20以上あるいは5.00以下の場合、低加湿条件下でのプロトン伝導性が高く、尚且つ耐熱水性や物理的耐久性に優れる複合高分子電解質膜を得ることができる。ここで、モル組成比 (S_{E1}/S_{E2}) とは、非イオン性ブロック中に存在する繰り返し単位のモル数に対するイオン性ブロック中に存在する繰り返し単位のモル数の比を表す。「繰り返し単位のモル数」とは、イオン性ブロック、非イオン性ブロックの数平均分子量をそれぞれ対応する構成単位の分子量で除した値とする。

[0042] 高分子電解質が有するイオン性基は、カチオン交換能あるいはアニオン交換能のいずれかを有するイオン性基であればよい。このような官能基としては、スルホン酸基、スルホンイミド基、硫酸基、ホスホン酸基、リン酸基、カルボン酸基、アンモニウム基、ホスホニウム基、アミノ基が好ましく用い

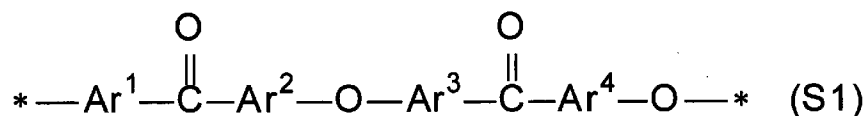
られる。イオン性基はポリマー中に2種類以上含むことができる。中でも、水電解性能が優れていることから、ポリマーはスルホン酸基、スルホンイミド基、硫酸基から選ばれる少なくとも1つを有することがより好ましく、原料コストの点からスルホン酸基を有することが最も好ましい。

[0043] 高分子電解質のイオン交換容量（IEC）は、プロトン伝導性と耐水性のバランスから、0.1 meq/g以上、5.0 meq/g以下が好ましい。IECは、1.0 meq/g以上がより好ましく、1.4 meq/g以上がさらに好ましい。またIECは、3.5 meq/g以下がより好ましく、3.0 meq/g以下がさらに好ましい。IECが0.1 meq/g以上5.0 meq/g以下の場合、優れたプロトン伝導性と耐水性を両立することができる。

[0044] ここで、IECとは、高分子電解質の単位乾燥重量当たり導入されたイオン性基のモル量であり、この値が大きいほどイオン性基の導入量が多いことを示す。本発明においては、IECは、中和滴定法により求めた値と定義する。中和滴定によるIECの算出は、実施例に記載の方法で行うことができる。

[0045] 本発明においては、水電解式水素発生装置における水素生成効率の観点から、高分子電解質として芳香族炭化水素系ブロックコポリマーを用いることが特に好ましく、ポリエーテルケトン系ブロックコポリマーであることがより好ましい。特に、下記のようなイオン性基を含有する構成単位（S1）を含むセグメントと、イオン性基を含有しない構成単位（S2）を含むセグメントとを含有するポリエーテルケトン系ブロックコポリマーは特に好ましく用いることができる。

[0046] [化1]

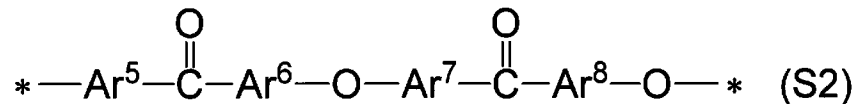


[0047] 一般式（S1）中、Ar¹~Ar⁴は任意の2価のアリーレン基を表し、A

r^1 および/または Ar^2 はイオン性基を含有し、 Ar^3 および Ar^4 はイオン性基を含有しても含有しなくても良い。 $Ar^1 \sim Ar^4$ は任意に置換されていても良く、互いに独立して2種類以上のアリーレン基が用いられても良い。

*は一般式(S1)または他の構成単位との結合部位を表す。

[0048] [化2]



[0049] 一般式(S2)中、 $Ar^5 \sim Ar^8$ は任意の2価のアリーレン基を表し、任意に置換されていても良いが、イオン性基を含有しない。 $Ar^5 \sim Ar^8$ は互いに独立して2種類以上のアリーレン基が用いられても良い。*は一般式(S2)または他の構成単位との結合部位を表す。

[0050] ここで、 $Ar^1 \sim Ar^8$ として好ましい2価のアリーレン基は、フェニレン基、ナフチレン基、ピフェニレン基、フルオレンジイル基などの炭化水素系アリーレン基、ピリジンジイル、キノキサリンジイル、チオフェンジイルなどのヘテロアリーレン基などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。ここで、フェニレン基としてはベンゼン環と他の構成単位との結合部位を有する箇所により o -フェニレン基、 m -フェニレン基、 p -フェニレン基の3種類があり得るが、本明細書において特に限定しない場合はこれらの総称として用いる。ナフチレン基やピフェニレン基など、その他の2価のアリーレン基についても同様である。 $Ar^1 \sim Ar^8$ は、好ましくはフェニレン基とイオン性基を含有するフェニレン基、最も好ましくは p -フェニレン基とイオン性基を含有する p -フェニレン基である。また、 $Ar^5 \sim Ar^8$ はイオン性基以外の基で置換されていてもよいが、無置換である方がプロトン伝導性、化学的安定性、物理的耐久性の点でより好ましい。

[0051] また、十分な寸法安定性、機械強度、物理的耐久性、燃料遮断性、耐溶剤性を得るためには、高分子電解質が結晶性を有する芳香族炭化水素系ポリマーであることが好ましい。ここで、「結晶性を有する」とは昇温すると結晶

化されうる結晶化可能な性質を有しているか、あるいは既に結晶化していることを意味する。

[0052] 結晶性の有無の確認は、示差走査熱量分析法（DSC）あるいは広角X線回折によって実施される。本発明においては、製膜後にDSCによって測定される結晶化熱量が 0.1 J/g 以上であるか、もしくは、広角X線回折によって測定される結晶化度が 0.5% 以上であることが好ましい。すなわち、DSCにおいて結晶化ピークが認められない場合は、既に結晶化している場合と、高分子電解質が非晶性である場合が考えられるが、既に結晶化している場合は広角X線回折によって結晶化度が 0.5% 以上となる。

[0053] 結晶性を有する芳香族炭化水素系ポリマーは、電解質膜の加工性が不良である場合がある。その場合、芳香族炭化水素系ポリマーに保護基を導入し、一時的に結晶性を抑制してもよい。具体的には、保護基を導入した状態で製膜し、その後に脱保護することで、結晶性を有する芳香族炭化水素系ポリマーを本発明において高分子電解質として用いることができる。

[0054] 第1の電解質膜は、多孔質基材で補強されていてもよい。多孔質基材の形態としては、織布、不織布、多孔質フィルム、メッシュ織物等が挙げられる。多孔質基材としては、例えば、炭化水素系高分子化合物を主成分とする炭化水素系多孔質基材、フッ素系高分子化合物を主成分とするフッ素系多孔質基材などが挙げられる。

[0055] 炭化水素系高分子化合物としては、ポリエチレン（PE）、ポリプロピレン（PP）、ポリスチレン（PS）、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリ塩化ビニル（PVC）、ポリ塩化ビニリデン（PVdC）、ポリエステル、ポリカーボネート（PC）、ポリスルホン（PSU）、ポリエーテルスルホン（PES）、ポリフェニレンオキシド（PPO）、ポリアリーレンエーテル系ポリマー、ポリフェニレンスルフィド（PPS）、ポリフェニレンスルフィドスルホン、ポリパラフェニレン（PPP）、ポリアリーレン系ポリマー、ポリアリーレンケトン、ポリエーテルケトン（PEK）、ポリアリーレンホスフィンオキシド、ポリエーテルホスフィンオキシド、ポリベ

ンズオキサゾール（PBO）、ポリベンズチアゾール（PBT）、ポリベンズイミダゾール（PBI）、ポリアミド（PA）、ポリイミド（PI）、ポリエーテルイミド（PEI）、ポリイミドスルホン（PIS）などが挙げられる。

[0056] フッ素系高分子化合物としては、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリヘキサフルオロプロピレン、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体（FEP）、エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体（ETFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）、ポリクロロトリフルオロエチレン（PCTFE）、パーフルオロアルコキシフッ素樹脂（PFA）、エチレン-クロロトリフルオロエチレン共重合体（ECTFE）などが挙げられる。

[0057] 第1の電解質膜は、本発明の効果を阻害しない範囲で各種添加剤、例えば、界面活性剤、ラジカル捕捉剤、過酸化水素分解剤、非電解質ポリマー、エラストマー、フィラーなどを含有することができる。

[0058] 第1の電解質膜の厚みは、1～1,000 μm 程度が適当であり、5～500 μm が好ましい。本発明の電解質膜積層体を水電解式水素発生装置に適用する場合、第1の電解質膜の厚みは比較的大きい方が好ましく、具体的には、30 μm 以上が好ましく、50 μm 以上がより好ましく、70 μm 以上が特に好ましい。

[0059] [第1の中間層]

第1の中間層は、高分子電解質と粒子を含有する。第1の中間層は、第1の電解質膜と第2の電解質膜との接着性を高める機能、すなわち、接合層としての機能を有する。

[0060] 第1の中間層は、高分子電解質溶液にさらに特定の粒子を添加した中間層用途液を後述するように塗布方式または転写方式により第1の電解質膜上に積層して形成することができる。

[0061] 第1の中間層に含まれる高分子電解質としては、前述の炭化水素系高分子電解質、フッ素系高分子電解質が挙げられる。これらの中でも、接合機能を

高めるという観点から、フッ素系高分子電解質が好ましい。

- [0062] フッ素系高分子電解質において、フッ素系高分子とは、分子中のアルキル基および／またはアルキレン基における水素の大部分または全部がフッ素原子に置換されたポリマーであることを意味する。
- [0063] フッ素系高分子電解質としては、例えば、パーフルオロカーボンスルホン酸系ポリマー、パーフルオロカーボンホスホン酸系ポリマー、トリフルオロスチレンスルホン酸系ポリマー、トリフルオロスチレンホスホン酸系ポリマー、エチレンテトラフルオロエチレン-*g*-スチレンスルホン酸系ポリマー、エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体、ポリビニリデンフルオリド-パーフルオロカーボンスルホン酸系ポリマーなどが挙げられる。
- [0064] これらの中でも、耐熱性や化学的安定性など観点からパーフルオロカーボンスルホン酸系ポリマーが好ましく、係るポリマーとして、例えば、“ナフィオン”（登録商標）（ケマーズ社製）、“フレミオン”（登録商標）（AGC（株）製）および“アシプレックス”（登録商標）（旭化成（株）製）などの市販品を挙げるができる。
- [0065] 第1の中間層に含まれる粒子としては、例えば、無機粒子、有機粒子、有機・無機複合粒子などが挙げられる。
- [0066] 無機粒子としては、例えば、炭素粒子、シリカ、酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、酸化マンガン、酸化コバルト、酸化セリウム、酸化イットリウム、酸化ハフニウム、酸化タングステン、窒化ケイ素、窒化アルミニウム、炭化ケイ素、炭酸カルシウム、ゼオライト、雲母、絹雲母、セリサイト、カオリンクレー、カオリン、マイカ、タルク、モンモリロナイトなどが挙げられる。これらの無機粒子は、金属担持粒子であってもよい。係る金属担持粒子としては、例えば、白金族金属（白金、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム）を担持した、炭素粒子やシリカ粒子などが挙げられる。
- [0067] 有機粒子としては、各種樹脂粒子が挙げられる。樹脂粒子を構成する樹脂としては、例えば、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリ酢酸ビニ

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

[0068] 有機・無機複合粒子としては、例えば、アクリル・シリカ複合粒子、メラミン・シリカ複合粒子、ベンゾグアナミン・シリカ複合粒子、ベンゾグアナミン・メラミン・シリカ複合粒子、ポリスチレン・シリカ複合粒子、シルセスキオキサン系有機無機ハイブリッド粒子、有機物被覆無機ナノ粒子などが挙げられる。

[0069] 第1の中間層に含まれる粒子は、第1の中間層と第1の電解質膜、および第1の中間層と第2の電解質膜とを、それぞれアンカー効果により接合するアンカー形成物として機能することによって、第1の電解質膜と第2の電解質膜との接着性を高めていると考えられる。特に、第1の電解質膜はその表面が比較的平滑であるために、第1の電解質膜の表面に直接に第2の電解質膜を積層すると十分な接着性が得られないことがあるが、第1の中間層を介在させることによって上記接着性の課題が解決する。

[0070] また、第1の電解質膜に含まれる炭化水素系高分子電解質の中でも芳香族炭化水素系ブロックコポリマーは、水素生成効率が比較的高く機械強度に優れた高耐久性材料であるが、その反面、結晶性が比較的高い高弾性率低溶解性材料であるため第2の電解質膜との接着性が低くなる傾向にあるが、第1の中間層を介在させることによって上記接着性の課題が解決する。

[0071] 上記アンカー効果の観点から、第1の中間層に含まれる粒子としては、第1の電解質膜に含まれる炭化水素系高分子電解質よりも弾性率が高いものが好ましい。また、第1の電解質膜に含まれる炭素系高分子電解質のガラス転移温度よりも高い融点を有する粒子、あるいは融解しない粒子も好適である

。かかる粒子としては、無機粒子、高融点の熱可塑性樹脂粒子、熱硬化性樹脂粒子、有機・無機複合粒子が好ましく、無機粒子が特に好ましい。

[0072] 上記した無機粒子の中でも、酸やアルカリに対して比較的安定であることから、炭素粒子、金属担持炭素粒子、酸化アルミニウム粒子、酸化ジルコニウム粒子、酸化セリウム粒子、酸化ハフニウム粒子が好ましく、酸化還元反応に対して比較的安定であり化学的耐久性に優れることから炭素粒子、酸化アルミニウム粒子、酸化ジルコニウム粒子、酸化セリウム粒子、酸化ハフニウム粒子がより好ましく、比較的安価で入手しやすいことから炭素粒子、酸化アルミニウム粒子、酸化ジルコニウム粒子がさらに好ましく、均一な中間層を作成しやすいことから炭素粒子が特に好ましい。炭素粒子としては、例えば、カーボンブラック、グラファイト、活性炭、カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバー、フラーレンなどが挙げられる。金属担持炭素粒子としては、白金族金属（白金、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム）、鉄、鉛、金、銀、銅、クロム、コバルト、ニッケル、マンガン、バナジウム、モリブデン、ガリウム、アルミニウム等の金属を担持した炭素粒子が挙げられる。

[0073] 粒子の平均粒子径は、分散性、製膜性および接合機能の観点から、5 nm以上が好ましく、10 nm以上がより好ましく、20 nm以上が特に好ましい。また、1,000 nm以下が好ましく、500 nm以下がより好ましく、300 nm以下が特に好ましい。

[0074] 第1の中間層において、高分子電解質に対する粒子の質量比（粒子の質量／高分子電解質の質量）は、0.4以上が好ましく、0.5以上がより好ましく、0.7以上が特に好ましい。また、20.0以下が好ましく、10.0以下がより好ましく、7.0以下が特に好ましい。上記の質量比とすることにより接合機能とイオン電導抵抗の両方に優れた中間層を製造することができる。

[0075] 第1の中間層は、本発明の効果を阻害しない範囲で各種添加剤、例えば、界面活性剤、ラジカル捕捉剤、過酸化水素分解剤、非電解質ポリマー、エラ

スター、などを含有することができる。

[0076] 第1の中間層の固形分坪量は、 0.05 mg/cm^2 以上が好ましく、 0.1 mg/cm^2 以上がより好ましく、 0.2 mg/cm^2 以上が特に好ましい。また、 5.0 mg/cm^2 以下が好ましく、 3.0 mg/cm^2 以下がより好ましく、 2.0 mg/cm^2 以下が特に好ましい。上記固形分坪量とすることにより接合機能とイオン電導抵抗の両方に優れた中間層を製造することができる。

[0077] [第2の電解質膜]

第2の電解質膜は、高分子電解質と遷移金属元素を含有する粒子とを含有する。第2の電解質膜は、カソードからアノードへ水素が移動するのを防止する機能（水素分解機能）を有する。すなわち、第2の電解質膜に含まれる遷移金属元素を含有する粒子の触媒作用を利用して、電解質膜中を透過拡散する水素と酸素を反応せしめて水として除去することによって、アノードにおける水素濃度を低減させる。

[0078] 第2の電解質膜は、高分子電解質溶液にさらに遷移金属元素を含有する粒子を添加した第2の電解質膜用塗液を塗布方式または転写方式により第1の中間層上に積層して形成される。

[0079] 第2の電解質膜に含まれる高分子電解質として、前述の炭化水素系高分子電解質、前述のフッ素系高分子電解質を用いることができる。これらの中でも、後述する触媒層との密着性の観点から、フッ素系高分子電解質が好ましい。

[0080] 第2の電解質膜に含まれる遷移金属元素を含有する粒子としては、白金、金、銀、銅、パラジウム、ルテニウム、ロジウム、セリウム、マンガン、イリジウム、ニッケルおよびコバルトから選ばれる少なくとも一種の遷移金属元素を含有する粒子であることが好ましい。また、遷移金属元素を含有する粒子は、0価金属の粒子、金属酸化物の粒子および難溶性金属塩の粒子から選ばれる少なくとも1種を含むことが好ましい。具体的には上記0価金属の粒子としては、上記0価の金属元素1種からなる単体粒子または複数種の金

属元素からなる合金粒子が挙げられる。金属酸化物の粒子としては酸化金、酸化銀、酸化銅、酸化パラジウム、酸化ルテニウム、酸化ロジウム、酸化セリウム、酸化マンガン、酸化イリジウム、酸化ニッケル、酸化コバルトから選ばれる1種からなる粒子や複数種の上記酸化物を含む複合粒子などが挙げられる。ここで、酸化銅としては、銅の価数に応じて酸化銅(Ⅰ)と酸化銅(Ⅱ)の2種類の化合物が考えられるが、本発明においてはこれらの総称として用いる。酸化ルテニウムや酸化マンガンなど他の酸化物及び後述する難溶性金属塩についても同様である。難溶性金属塩としては塩化銀、硫酸銀、炭酸銀、リン酸銀、塩基性炭酸銅、リン酸銅、硫酸パラジウム、硫酸セリウム、炭酸セリウム、リン酸セリウム、炭酸マンガン、リン酸マンガン、塩化イリジウム、硫酸コバルト、リン酸コバルトなどが挙げられる。

- [0081] 遷移金属を含有する粒子がさらに無機粒子、有機粒子、有機・無機複合粒子に担持されている態様も好ましい。この場合、無機粒子、有機粒子、有機・無機複合粒子としては、中間層と同様のものを用いることができる。
- [0082] 第2の電解質膜において、高分子電解質に対する遷移金属元素を含有する粒子の質量比(遷移金属元素を含有する粒子の質量/高分子電解質の質量)は、0.01以上が好ましく、0.03以上がより好ましく、0.05以上が特に好ましい。また、0.85以下が好ましく、0.7以下がより好ましく、0.5以下が特に好ましい。上記範囲内であれば、水素遮断性とイオン電導抵抗の両方に優れた電解質膜積層体を製造することができる。
- [0083] 第2の電解質膜は、本発明の効果を阻害しない範囲で各種添加剤、例えば、界面活性剤、ラジカル捕捉剤、過酸化水素分解剤、非電解質ポリマー、エラストマー、フィラーなどを含有することができる。
- [0084] 第2の電解質膜の厚みは、0.1 μm 以上が好ましく、0.5 μm 以上がより好ましく、1 μm 以上が特に好ましい。また、20 μm 以下が好ましく、10 μm 以下がより好ましく、7 μm 以下が特に好ましい。上記範囲内であれば、水素遮断性とイオン電導抵抗の両方に優れた電解質膜積層体を製造することができる。

[0085] [第3の電解質膜]

本発明の電解質膜積層体は、第1の電解質膜の第2主面に第3の電解質膜を配置することができる。第3の電解質膜は、前述の第2の電解質膜と同様に、水素分解機能を有することが好ましい。この観点から、第3の電解質膜は、第2の電解質膜と同様の構成であることが好ましい。第3の電解質膜を設けることによって、水素バリア性がさらに向上する。

[0086] 第3の電解質膜は、高分子電解質溶液にさらに遷移金属元素を含有する粒子を添加した第3の電解質膜用塗液を塗布方式または転写方式により第1の電解質膜の第2主面上または第2の中間層上に積層して形成される。

[0087] [第2の中間層]

本発明の電解質膜積層体において、上記したように第3の電解質膜を配置する場合、第1の電解質膜の第2主面と第3の電解質膜との間に第2の中間層を設けることが好ましい。ここで、第2の中間層は、前述の第1の中間層と同様に接合層として機能することが好ましい。この観点から、第2の中間層は、第1の中間層と同様の構成であることが好ましい。

[0088] 後述するように、第2の中間層は中間層用塗液を塗布方式または転写方式により第1の電解質膜の第2主面上に積層して形成される。

[0089] [触媒層付電解質膜]

本発明の電解質膜積層体は、その両面にそれぞれ触媒層を配置して触媒層付電解質膜とすることができる。すなわち、触媒層付電解質膜は、本発明の電解質膜積層体（以下、「電解質膜積層体」ということがある）の両面にそれぞれ触媒層を備える。具体的には、電解質膜積層体の第1の電解質膜の第1主面側に第1の触媒層、第1の電解質膜の第2主面側に第2の触媒層を、それぞれ備える。ここで、第1の触媒層がアノード触媒層、第2の触媒層がカソード触媒層であることが好ましい。

[0090] 本発明における触媒層付電解質膜の好ましい形態として、以下の構成が挙げられる。

i) 第1の触媒層（アノード触媒層）／第2の電解質膜／第1の中間層／第

1の電解質膜／第2の触媒層（カソード触媒層）、
i i）第1の触媒層（アノード触媒層）／第2の電解質膜／第1の中間層／
第1の電解質膜／第2の中間層／第3の電解質膜／第2の触媒層（カソード
触媒層）。

[0091] [触媒層]

触媒層は、一般的には、触媒粒子と高分子電解質を含む層である。触媒層は、高分子電解質溶液にさらに触媒粒子を添加した触媒層用塗液を塗布方式または転写方式により本発明の電解質膜積層体上に積層して形成される。高分子電解質としては、前述したようなフッ素系高分子電解質が一般的に用いられており、さらに、ガス拡散性や化学的耐久性の観点から、パーフルオロカーボンスルホン酸系ポリマーが好ましく用いられている。

[0092] 触媒粒子としては、一般的に、白金族元素（白金、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム）、鉄、鉛、金、銀、銅、クロム、コバルト、ニッケル、マンガン、バナジウム、モリブデン、ガリウム、アルミニウム等の金属又はこれらの合金、又は酸化物、複酸化物等が用いられ、また、上記金属を担持した炭素粒子（触媒担持炭素粒子）も一般的に用いられる。上記炭素粒子としては、微粒子状で導電性を有し、触媒との反応により腐食、劣化しないものであれば特に限定されることはないが、カーボンブラック、グラファイト、活性炭、カーボンファイバー、カーボンナノチューブ、およびフラーレン粒子が好ましく使用できる。

[0093] 触媒層における、高分子電解質の含有量に対する触媒粒子の含有量の質量比（触媒粒子質量／高分子電解質）は、0.5～1.5の範囲が一般的であり、1以上が好ましく、1.5以上がより好ましい。また、1.3以下が好ましく1.1以下がより好ましい。

[0094] 触媒層の厚みは、ガス拡散性や耐久性の観点から、0.1 μm以上であることが好ましく0.5 μm以上であることがより好ましく1 μm以上であることが特に好ましい。また、500 μm以下であることが好ましく、100 μm以下であることがより好ましく、30 μm以下であることが特に好まし

い。

[0095] 第1の触媒層（アノード触媒層）と第2の触媒層（カソード触媒層）とは同一材料で構成されていてもよいし、異なる材料で構成されていてもよい。触媒層付電解質膜を水電解式水素発生装置に適用する場合、第1の触媒層（アノード触媒層）は、触媒粒子として水または水酸化物を原料とし酸素を生成する触媒であればよく、イリジウム、ルテニウム、ロジウム、パラジウムなどの貴金属あるいはそれらの酸化物を用いることが好ましい。このとき、触媒粒子は単独粒子の状態でアイオノマーと混合し触媒層とすることもできるし、酸化チタンなどに担持しアイオノマーと混合し触媒層とすることもできる。第2の触媒層（カソード触媒層）は、触媒粒子としてプロトンまたは水を原料とし水素を生成する触媒であればよく、白金担持炭素粒子を用いることが好ましい。

[0096] [膜電極接合体]

膜電極接合体は、上記触媒層付電解質膜と、その両面に配置されるガス拡散層（ガス拡散電極）とを含む。具体的には、触媒層付電解質膜の第1の触媒層（アノード触媒層）側に第1のガス拡散層（アノードガス拡散層）を、第2の触媒層（カソード触媒層）側に第2のガス拡散層（カソードガス拡散層）を、それぞれ配置・接合したものである。

[0097] ガス拡散層は、一般に、ガス透過性および電子伝導性を有する部材で構成されており、例えば、カーボン多孔質体や金属多孔質体が挙げられる。カーボン多孔質体としては、カーボンペーパー、カーボンクロス、カーボンメッシュ、カーボン不織布等が挙げられる。金属多孔質体としては、金属メッシュ、発泡金属、金属織物、金属焼結体、金属不織布等が挙げられる。この金属としては、例えば、チタン、アルミニウム及びその合金、ニッケル及びその合金、銅およびその合金、銀、亜鉛合金、鉛合金、ニオブ、タンタル、鉄、ステンレス、金、白金等が挙げられる。

[0098] ガス拡散層には、水の滞留によるガス拡散・透過性の低下を防ぐための撥水処理や、水の排出路を形成するための部分的撥水処理および部分的親水処

理や、抵抗を下げるための炭素粉末の添加等を行うこともできる。また、ガス拡散層には、触媒層付電解質膜側に、少なくとも無機導電性物質と疎水性ポリマーを含む導電性中間層を設けることもできる。特に、ガス拡散層が空隙率の大きい炭素繊維織物や不織布で構成されている場合、導電性中間層を設けることで、触媒溶液がガス拡散層にしみ込むことによる性能低下を抑えることができる。

[0099] ガス拡散層の厚みは、50 μm 以上が好ましく、100 μm 以上がより好ましく、150 μm 以上が特に好ましい。また、1,000 μm 以下が好ましく、700 μm 以下がより好ましく、500 μm 以下が特に好ましい。

[0100] 第1のガス拡散層（アノードガス拡散層）と第2のガス拡散層（カソードガス拡散層）とは同一材料で構成されていてもよいし、異なる材料で構成されていてもよい。膜電極接合体を水電解式水素発生装置に適用する場合は、第1のガス拡散層（アノードガス拡散層）と第2のガス拡散層（カソードガス拡散層）とは異なる材料で構成されていることが好ましい。例えば、第1のガス拡散層（アノードガス拡散層）は金属多孔質体で構成され、第2のガス拡散層（カソードガス拡散層）はカーボン多孔質体で構成されることが好ましい。

[0101] [電解質膜積層体の製造方法]

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

[0102] まず、第1の電解質膜の製造方法について説明する。第1の電解質膜は、例えば、製膜基材上に高分子電解質溶液を塗布、乾燥することによって製造することができる。上記製膜基材としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンテレフタレートなどのポリエステル、ポリカーボネート、ポリエーテルイミド、ポリフェニレンサルファイド、ポリイミド、ポリスチレン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリビニリデンフルオリド、エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体、ペルフルオロアルコキシ

フッ素樹脂等が挙げられる。これらのなかでも、耐薬品性、耐熱性、価格の観点から、ポリエステルが好ましく、ポリエチレンテレフタレートが特に好ましい。製膜基材は、最終的には剥離除去されるものであり、必要に応じ離型処理が施されていてもよい。製膜基材の厚みは、30～1,000 μm が好ましく、50～800 μm がより好ましく、100～600 μm が特に好ましい。

[0103] 上記塗布する方法としては、ナイフコート、ダイレクトロールコート、マイヤーバーコート、グラビアコート、リバースコート、エアナイフコート、スプレーコート、刷毛塗り、ディップコート、ダイコート、バキュームダイコート、カーテンコート、フローコート、スピンコート、スクリーン印刷、インクジェットコートなどを用いることができる。

[0104] 第1の電解質膜は、多孔質基材で補強された、いわゆる、「複合膜」であってもよく、この複合膜は、高分子電解質を含浸させた多孔質基材の片面もしくは両面に高分子電解質層を有することが好ましい。上記複合膜の製造方法としては、例えば、製膜基材上に塗布された高分子電解質溶液の上に多孔質基材を貼り合わせて含浸させ、さらに、多孔質基材上に高分子電解質溶液を塗布し、乾燥する方法が挙げられる。

[0105] また、高分子電解質としては、イオン性基がアルカリ金属またはアルカリ土類金属の陽イオンと塩を形成している状態のものを用いることもできる。この場合は、製膜基材上に電解質膜または複合膜を形成した後、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の陽イオンをプロトンと交換するための酸処理を施すことが好ましい。ここで、酸処理は公知の方法を採用することができる。

[0106] 本発明の電解質膜積層体は、上記のようにして製造された第1の電解質膜に、第1の中間層および第2の電解質膜が積層されて製造される。積層方法としては、塗布方式または塗布方式と転写方式との併用方式を採用することができる。例えば、以下の方法が例示できる。

i) 製膜基材上に形成された第1の電解質膜に、第1の中間層用塗液および

第2の電解質膜用塗液を順次塗布して積層する方法、

i i) 製膜基材上に形成された第1の電解質膜に、第1の中間層用塗液を塗布して積層した後、第2の電解質膜を転写方式により積層する方法、

i i i) 製膜基材上に形成された第1の電解質膜に、第1の中間層と第2の電解質膜を転写方式により順次積層する方法、

i v) 製膜基材上に形成された第1の電解質膜に、第1の中間層を転写方式により積層した後、第2の電解質膜用塗液を塗布して積層する方法、

v) 支持体上に形成された第1の電解質膜に、第1の中間層と第2の電解質膜の積層体を転写方式により積層する方法。

[0107] 上記 i i) ~ v) における転写方法は、支持体上に第2の電解質膜を積層した転写シート T 1、および/または支持体上に第1の中間層を積層した転写シート T 2、または支持体上に第2の電解質膜と第1の中間層を順次積層した転写シート T 3をそれぞれ用意し、上記 i i) は第1の中間層と転写シート T 1の第2の電解質膜とを接触させて第1の中間層上に第2の電解質膜を転写する方法であり、上記 i i i) は第1の電解質膜と転写シート T 2の第1の中間層を接触させて第1の電解質膜上に第1の中間層を転写した後に、支持体を剥離し第1の中間層と転写シート T 1の第2の電解質膜を接触させて第1の中間層上に第2の電解質膜を転写する方法であり、上記 i v) は第1の電解質膜と転写シート T 2の第1の中間層を接触させて第1の電解質膜上に第1の中間層を転写した後に、第1の中間層の支持体を剥離し露出した第1の中間層の支持体側表面上に第2の電解質膜用塗液を塗布する方法であり、上記 v) は第1の電解質膜と転写シートの第1の中間層とを接触させて第1の電解質膜上に第1の中間層と第2の電解質膜とを転写する方法である。第1の中間層や第2の電解質膜の支持体としては、前述の製膜基材と同様のプラスチックフィルムを用いることができる。

[0108] 上記製造方法は、第1の電解質膜の第1主面に第1の中間層と第2の電解質膜とを積層した「積層体1」の製造方法を例示したものであるが、第1の電解質膜の第2主面に第2の中間層と第3の電解質膜を積層した「積層体2

」の場合は、上記 i) ~ iv) で得られた製膜基材付積層体 1 から製膜基材を剥離し、その剥離面（第 1 の電解質膜の第 2 主面）に、第 2 の中間層と第 3 の電解質膜とを、上記 i) ~ iv) と同様の方法で積層することができる。

[0109] また、製膜基材付積層体 1 から製膜基材を剥離し第 1 主面と第 2 主面を露出させた第 1 の電解質膜に対して上記 i) ~ iv) と同様の方法を両面に同時または順次適用することにより、第 1 主面上に第 1 の中間層と第 2 の電解質膜が順次積層し、第 2 主面上に第 2 の中間層と第 3 の電解質膜が順次積層した「積層体 2」を得る方法も好適である。

[0110] また、積層体 2 の製造方法において、製膜基材付積層体 1 から製膜基材を剥離する前または剥離後で第 2 の中間層を積層する前に、積層体 1 の第 2 の電解質膜側に別の支持体を積層して積層体 1 を補強することができる。別の支持体としては、前述の製膜基材と同様のプラスチックフィルムを用いることができる。

[0111] [触媒層付電解質膜の製造方法]

本発明の電解質膜積層体に触媒層を積層する方法としては、例えば、塗布方式、転写方式、または塗布方式と転写方式との併用方式が挙げられる。これらの方式は、特に限定されず、公知の方法を採用することができる。

[0112] 塗布方式としては、電解質膜積層体に前述の塗布方法を用いて触媒層用塗液を塗布することができる。具体的には、電解質膜積層体の第 2 の電解質膜側に第 1 の触媒層用塗液を塗布、乾燥してアノード触媒層を形成し、電解質膜積層体の反対面に第 2 の触媒層用塗液を塗布、乾燥してカソード触媒層を形成する方法が挙げられる。アノード触媒層とカソード触媒層の積層順は、上記と逆であってもよい。塗布方式を採用する場合は、電解質膜積層体の触媒層用塗液を塗布する面と反対面に製膜基材を積層しておくことが好ましい。以下、第 1 の触媒層をアノード触媒層、第 2 の触媒層をカソード触媒層ということがある。

[0113] 転写方式としては、支持体にアノード触媒層を積層したアノード触媒層転

写シート（アノード触媒デカール）と、支持体にカソード触媒層を積層したカソード触媒層転写シート（カソード触媒デカール）とを用意し、電解質膜積層体の第2の電解質膜側にアノード触媒層転写シートを、電解質膜積層体の反対面にカソード触媒層転写シートを、それぞれ貼り合わせて、加熱プレスして、アノード触媒層とカソード触媒層をそれぞれ転写する方式が挙げられる。支持体としては、前述の支持体と同様のプラスチックフィルムを用いることができる。

[0114] 塗布方式と転写方式との併用は、まず、電解質膜積層体の第2の電解質膜側にアノード触媒層用塗液を塗布、乾燥してアノード触媒層を形成し、電解質膜積層体の反対面にカソード触媒層転写シートを貼り合わせ、加熱プレスしてカソード触媒層を転写する方式が挙げられる。上記とは逆に、カソード触媒層用塗液を塗布し、アノード触媒層を転写する方式であってもよい。

[0115] [電解質膜積層体と触媒層付電解質膜との併合製造方法]

上記の併合製造方法とは、触媒層付電解質膜の製造工程の中で電解質膜積層体を完成させる製造方法である。触媒層付電解質膜の一つの形態である、「第1の触媒層（アノード触媒層）／第2の電解質膜／第1の中間層／第1の電解質膜／第2の触媒層（カソード触媒層）」の製造方法について説明する。かかる製造方法として、例えば、以下の製造方法（以下、「第1の製造方法」という）が例示できる。

[0116] すなわち、第1の電解質膜に第1の中間層を積層した積層体（L）と、第1の支持体に第1の触媒層と第2の電解質膜を順次積層した第1の触媒層転写シート（ T_{c1} ）と、第2の支持体に第2の触媒層を積層した第2の触媒層転写シート（ T_{c2} ）と、をそれぞれ用意し、

積層体（L）の第1の中間層と第1の触媒層転写シート（ T_{c1} ）の第2の電解質膜とを接触させ、かつ積層体（L）の第1の電解質膜と第2の触媒層転写シート（ T_{c2} ）の第2の触媒層とを接触させる、触媒層付電解質膜の製造方法、である。

[0117] ここで、第1の電解質膜に第1の中間層を積層する方法としては、第1の

中間層用塗液を第1の電解質膜に直接塗布した後に乾燥させる方法と、第1の中間層用塗液を支持体に塗布し乾燥させ中間層転写シートとしたうえで、第1の電解質膜と中間層転写シートの第1の中間層を接触させ転写させる方法が挙げられるが、いずれも好適に用いることができる。

[0118] 上記第1の製造方法において、積層体(L)に第1の触媒層転写シート(T_{c1})と第2の触媒層転写シート(T_{c2})を接触させる工程(「転写工程」ということがある)では、熱圧着することが好ましい。熱圧着するときの加熱温度は50℃以上が好ましく、70℃以上がより好ましく100℃以上がさらに好ましい。また、220℃以下が好ましく、200℃以下がより好ましく、180℃以下がさらに好ましい。圧力は、1MPa以上が好ましく2MPa以上がより好ましい。また、20MPa以下が好ましく、10MPa以下がより好ましい。上記、好ましい範囲内の条件を用いて熱圧着することにより高い水電解性能と耐久性を有する触媒層付電解質膜を得ることができる。

[0119] 上記第1の製造方法において、積層体(L)、第1の触媒層転写シート(T_{c1})および第2の触媒層転写シート(T_{c2})は、それぞれ長尺ロール状で供給され、長尺ロール状物の触媒層付電解質膜を長尺ロール状物として製造することが好ましい。つまり、少なくとも上記転写工程は、ロール・ツー・ロール方式で行うことが好ましい。ここで、ロール・ツー・ロール方式とは、それぞれの部材を長尺ロール状で供給し、それぞれ連続的に、巻き出し、搬送して、転写工程を実施し、得られた触媒層付電解質膜を長尺ロール状に巻き取る方式である。第1の触媒層転写シート(T_{c1})の支持体および第2の触媒層転写シート(T_{c2})の支持体は、それぞれ、触媒層付電解質膜をロール状に巻き取るまでに剥離してもよいし、剥離せずに一緒に巻き取ってもよいし、一方を剥離し他方を一緒に巻き取ってもよい。

[0120] 上記積層体(L)は、製膜基材上に形成された第1の電解質膜に第1の中間層を積層して、製膜基材付積層体Lとして製造することができる。詳細は、前述の電解質膜積層体の製造方法に記載のとおりである。上記製膜基材付

積層体（L）を用いる場合は、製膜基材付積層体（L）から製膜基材を剥離した後に転写工程を実施する必要がある。

[0121] 次に、触媒層付電解質膜の他の形態である、「第1の触媒層（アノード触媒層）／第2の電解質膜／第1の中間層／第1の電解質膜／第2の中間層／第3の電解質膜／第2の触媒層（カソード触媒層）」の製造方法について説明する。かかる製造方法として、例えば、以下の製造方法（以下、「第2の製造方法」という）が例示できる。

[0122] すなわち、第1の電解質膜に第1の中間層を積層した積層体（L）と、第1の支持体に第1の触媒層と第2の電解質膜を順次積層した第1の触媒層転写シート（ T_{c1} ）と、第2の支持体に第2の触媒層、第3の電解質膜および第2の中間層を順次積層した第2の触媒層転写シート（ T_{c3} ）と、をそれぞれ用意し、

積層体（L）の第1の中間層と第1の触媒層転写シート（ T_{c1} ）の第2の電解質膜とを接触させ、かつ積層体（L）の第1の電解質膜と第2の触媒層転写シート（ T_{c3} ）の第2の中間層とを接触させる、触媒層付電解質膜の製造方法、である。

[0123] 上記第2の製造方法において、積層体（L）に第1の触媒層転写シート（ T_{c1} ）と第2の触媒層転写シート（ T_{c3} ）を接触させる工程（「転写工程」ということがある）では、熱圧着することが好ましい。熱圧着条件は、上記第1の製造方法と同様である。また、その他の製造条件についても、上記第1の製造方法と同様とすることができる。

実施例

[0124] 以下、実施例により本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、各種測定条件は次の通りである。

[0125] （1）ポリマーの分子量

ポリマー溶液の数平均分子量及び重量平均分子量をGPCにより測定した。紫外検出器と示差屈折計の一体型装置として東ソー（株）製HLC-8022GPCを用いた。また、GPCカラムとして東ソー（株）製TSK g

e l SuperHM-H (内径6.0mm、長さ15cm) 2本を用いた。N-メチル-2-ピロリドン溶媒 (臭化リチウムを10mmol/L含有するN-メチル-2-ピロリドン溶媒) にて、流量0.2mL/minで測定し、標準ポリスチレン換算により数平均分子量及び重量平均分子量を求めた。

[0126] (2) イオン交換容量 (IEC)

中和滴定法により測定した。測定は3回実施し、その平均値を取った。

[0127] プロトン置換し、純水で十分に洗浄した電解質膜の膜表面の水分を拭き取った後、100℃にて12時間以上真空乾燥し、乾燥重量を求めた。

[0128] 電解質膜に5質量%硫酸ナトリウム水溶液を50mL加え、12時間静置してイオン交換した。

[0129] 0.01mol/L水酸化ナトリウム水溶液を用いて、生じた硫酸を滴定した。指示薬として市販の滴定用フェノールフタレイン溶液0.1w/v%を加え、薄い赤紫色になった点を終点とした。

[0130] イオン交換容量 (IEC) は下記式により求めた。

[0131] $IEC (meq/g) = [水酸化ナトリウム水溶液の濃度 (mmol/mL) \times 滴下量 (mL)] / 試料の乾燥重量 (g)$ 。

[0132] (3) 透過型電子顕微鏡 (TEM) トモグラフィーによる相分離構造の観察

染色剤として2質量%酢酸鉛水溶液中に電解質膜の試料片を浸漬させ、25℃下で48時間静置して染色処理を行った。染色処理された試料を取りだし、エポキシ樹脂で包埋し、可視光を30秒照射し固定した。ウルトラミクロトームを用いて室温下で薄片100nmを切削し、以下の条件に従って観察を実施した。

[0133] 装置：電界放出型電子顕微鏡 (HRTEM) JEM2100F (日本電子 (株) 製)

画像取得：Digital Micrograph

システム：マーカー法

加速電圧 : 200 kV
撮影倍率 : 30,000倍
傾斜角度 : +61° ~ -62°
再構成解像度 : 0.71 nm / pixel

3次元再構成処理は、マーカー法を適用した。3次元再構成を実施する際の位置合わせマーカーとして、コロジオン膜上に付与したAuコロイド粒子を用いた。マーカーを基準として、+61° から-62° の範囲で、試料を1° 毎に傾斜しTEM像を撮影する連続傾斜像シリーズより取得した計124枚のTEM像を基にCT再構成処理を実施し、3次元相分離構造を観察した。

[0134] (4) 層間接着性（剥離性）の評価

実施例および比較例で作製した触媒層付電解質膜を2cm×2cmのサイズに切り出して試験片とした。この試験片を23℃のイオン交換水に20gに浸漬し16時間静置した後に、層間剥離が発生しているか否かを観察し、以下の基準で評価した。

良好：層間剥離が起こらなかった

不良：層間剥離が起きた。

[0135] (5) 水電解性能及び水素バリア性の評価

電解質膜積層体の水素バリア性（水素分解性能）を評価するに当たり、電解質膜積層体および触媒層付電解質膜を使用した膜電極接合体（MEA）を以下のようにして作製した。

[0136] 市販のSGL社製ガス拡散電極24BCHを5cm角にカットしカソードガス拡散電極とした。また、市販の多孔質チタン焼結体プレートを5cm角にカットしアノードガス拡散電極とした。上記、カソードガス拡散電極及びアノードガス拡散電極を用いて触媒層付電解質膜を挟持することによりMEAを作製した。

[0137] [水電解性能の評価]

上記で作製したMEAを英和（株）製JAR I標準セル“Ex-1”（電

極面積 25 cm^2) にセットし、セル温度 80°C をとした。カソード電極とアノード電極の双方に電気伝導度 $1\ \mu\text{S}/\text{cm}$ 以下の脱イオン水を大気圧で $0.2\ \text{L}/\text{min}$ の流量にて供給し、 $2\ \text{A}/\text{cm}^2$ の電流を印加して水電解反応により水素ガスと酸素ガスを製造した。このときのセルへの印可電圧を水電解性能とした。

[0138] [酸素ガス中の水素ガス濃度の測定]

上記、水電解性能評価においてアノードから排出される生成酸素ガスから水を除去した後にガスクロマトグラフィー分析装置に導入し、以下の条件に従い酸素ガス中の水素ガス濃度 (ppm、体積比) を測定した。

[0139] 装置： アジレント・テクノロジー (株) 製、490マイクロGC

カラム： アジレント・テクノロジー (株) 製、部品番号493001360、タイプBFCHA 10m MS5A Uni, FacI

キャリアーガス： Ar

カラム温度： 100°C 。

[0140] (6) 化学的耐久性評価

水電解性能及び水素バリア性評価の後、同じ装置及びセルを用いて耐久性を評価した。このとき、セル温度 50°C にて $1.0\ \text{A}/\text{cm}^2$ で保持し水電解電圧 $1.9\ \text{V}$ に到達するまでの時間を電解性能保持時間として耐久性評価の指標とした。

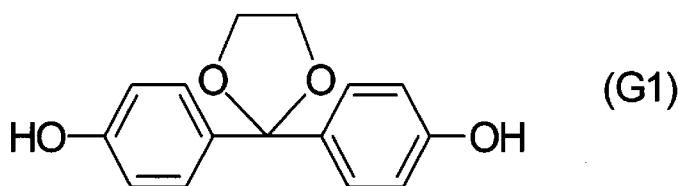
[0141] [合成例1]

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

攪拌器、温度計及び留出管を備えた $500\ \text{mL}$ フラスコに、4, 4'-ジヒドロキシベンゾフェノン $49.5\ \text{g}$ 、エチレングリコール $134\ \text{g}$ 、オルトギ酸トリメチル $96.9\ \text{g}$ 及びp-トルエンスルホン酸一水和物 $0.50\ \text{g}$ を仕込み溶解した。その後 $78\sim 82^\circ\text{C}$ で2時間保温攪拌した。更に、内温を 120°C まで徐々に昇温、ギ酸メチル、メタノール、オルトギ酸トリメチルの留出が完全に止まるまで加熱した。この反応液を室温まで冷却後、反

応液を酢酸エチルで希釈し、有機層を5%炭酸カリウム水溶液100 mLで洗浄し分液後、溶媒を留去した。残留物にジクロロメタン80 mLを加え結晶を析出させ、これを濾過し、乾燥して下記化学式(G1)で示される2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1,3-ジオキサラン52.0 gを得た。この結晶をGC分析したところ99.9%の2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1,3-ジオキサランと0.1%の4,4'-ジヒドロキシベンゾフェノンであった。純度は99.9%であった。

[0142] [化3]

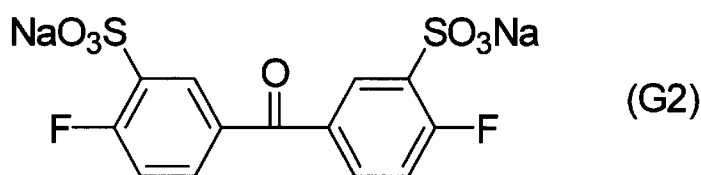


[0143] [合成例2]

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

4,4'-ジフルオロベンゾフェノン109.1 g (シグマアルドリッチジャパン(同)試薬)を発煙硫酸(50%SO₃)150 mL(富士フィルム和光純薬(株)試薬)中、100℃で10時間反応させた。その後、多量の水中に少しずつ投入し、NaOHで中和した後、食塩(NaCl)200 gを加え合成物を沈殿させた。得られた沈殿を濾別し、エタノール水溶液で再結晶し、下記化学式(G2)で示されるジソジウム-3,3'-ジスルホネート-4,4'-ジフルオロベンゾフェノンを得た。純度は99.3%であった。

[0144] [化4]



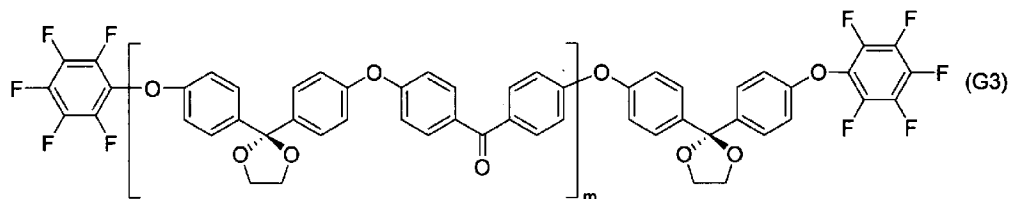
[0145] [合成例3]

(下記一般式 (G3) で表される非イオン性オリゴマー a1 の合成)

攪拌機、窒素導入管、Dean-Starkトラップを備えた2,000 mL SUS製重合装置に、炭酸カリウム16.59g (アルドリッチ試薬、120mmol)、合成例1で得たK-DHBP25.83g (100mmol) および4,4'-ジフルオロベンゾフェノン20.3g (アルドリッチ試薬、93mmol) を入れた。窒素置換後、N-メチルピロリドン (NMP) 300mLとトルエン100mLを加え、150℃で脱水後、昇温してトルエンを除去し、170℃で3時間重合を行った。多量のメタノールで再沈殿精製を行い、非イオン性オリゴマー a1 の末端ヒドロキシ体を得た。この非イオン性オリゴマー a1 の末端ヒドロキシ体の数平均分子量は10,000であった。

[0146] 攪拌機、窒素導入管、Dean-Starkトラップを備えた500mL三口フラスコに、炭酸カリウム1.1g (シグマアルドリッチジャパン (同) 試薬、8mmol)、上記非イオン性オリゴマー a1 の末端ヒドロキシ体20.0g (2mmol) を入れた。装置内を窒素置換した後、NMP100mL及びトルエン30mLを加え、100℃で脱水後、昇温してトルエンを除去した。さらに、ヘキサフルオロベンゼン2.2g (シグマアルドリッチジャパン (同) 試薬、12mmol) を加え、105℃で12時間反応を行った。多量のイソプロピルアルコールで再沈殿精製を行い、下記一般式 (G3) で示される非イオン性オリゴマー a1 (末端：フルオロ基) を得た。数平均分子量は11,000であった。

[0147] [化5]

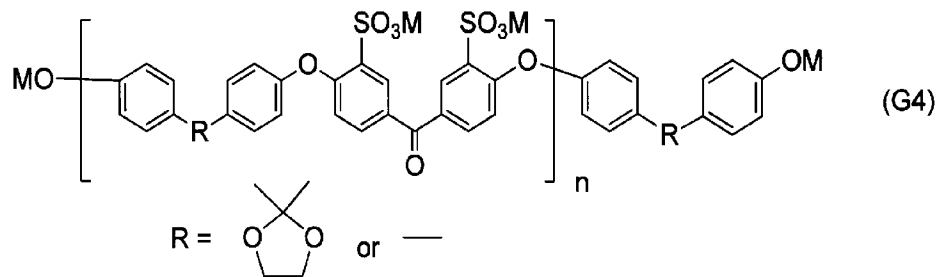


[0148] [合成例4]

(下記一般式 (G4) で表されるイオン性オリゴマー a2 の合成)

攪拌機、窒素導入管、Dean-Starkトラップを備えた2,000 mL SUS製重合装置に、炭酸カリウム27.6 g (シグマアルドリッチジャパン (同) 試薬、200 mmol)、合成例1で得たK-DHBP12.9 g (50 mmol)、4,4'-ビフェノール9.3 g (シグマアルドリッチジャパン (同) 試薬、50 mmol)、合成例2で得たジソジウム-3,3'-ジスルホネート-4,4'-ジフルオロベンゾフェノン39.3 g (93 mmol)、および18-クラウン-6 17.9 g (富士フィルム和光純薬 (株) 82 mmol) を入れ、窒素置換後、NMP 300 mL 及びトルエン100 mL を加え、150°Cで脱水後、昇温してトルエンを除去し、170°Cで6時間重合を行った。多量のイソプロピルアルコールで再沈殿精製を行い、下記一般式 (G4) で示されるイオン性オリゴマー a2 (末端: ヒドロキシ基) を得た。数平均分子量は16,000であった。

[0149] [化6]



[0150] (一般式 (G4) において、Mは、H、NaまたはKを表す。)

[合成例5]

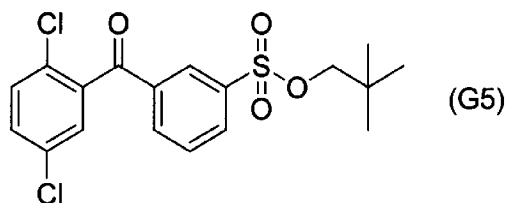
(下記化学式 (G5) で表される3-(2,5-ジクロロベンゾイル)ベンゼンスルホン酸ネオペンチルの合成)

攪拌機、冷却管を備えた3 Lの三口フラスコに、クロロスルホン酸245 g (2.1 mol) を入れ、続いて2,5-ジクロロベンゾフェノン105 g (420 mmol) を加え、100°Cのオイルバスで8時間反応させた。所定時間後、反応液を砕氷1,000 gにゆっくりと注ぎ、酢酸エチルで抽出した。有機層を食塩水で洗浄、硫酸マグネシウムで乾燥後、酢酸エチルを

留去し、淡黄色の粗結晶 3-(2,5-ジクロロベンゾイル)ベンゼンスルホン酸クロリドを得た。粗結晶は精製せず、そのまま次工程に用いた。

[0151] 2,2-ジメチル-1-プロパノール(ネオペンチルアルコール) 41.1 g (462 mmol) をピリジン 300 mL に加え、約 10°C に冷却した。ここに上記で得られた粗結晶を約 30 分かけて徐々に加えた。全量添加後、さらに 30 分攪拌し反応させた。反応後、反応液を塩酸水 1,000 mL 中に注ぎ、析出した固体を回収した。得られた固体を酢酸エチルに溶解させ、炭酸水素ナトリウム水溶液、食塩水で洗浄後、硫酸マグネシウムで乾燥後、酢酸エチルを留去し、粗結晶を得た。これをメタノールで再結晶し、下記化学式 (G5) で示される 3-(2,5-ジクロロベンゾイル)ベンゼンスルホン酸ネオペンチルの白色結晶を得た。

[0152] [化7]



[0153] [合成例 6]

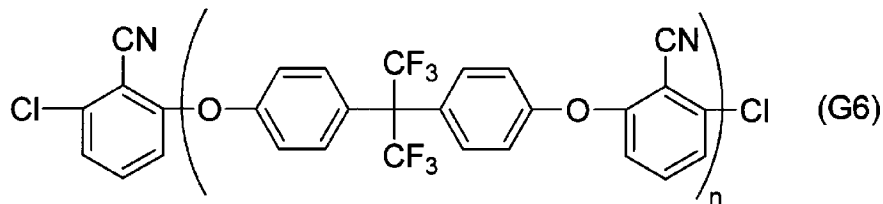
(下記一般式 (G6) で表されるイオン性基を含有しないオリゴマーの合成)

攪拌機、温度計、冷却管、Dean-Stark管、窒素導入の三方コックを取り付けた 1 L の三つ口のフラスコに、2,6-ジクロロベンゾニトリル 49.4 g (0.29 mol)、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン 88.4 g (0.26 mol)、炭酸カリウム 47.3 g (0.34 mol) をはかりとった。窒素置換後、スルホラン 346 mL、トルエン 173 mL を加えて攪拌した。フラスコをオイルバスにつけ、150°C に加熱還流させた。反応により生成する水をトルエンと共沸させ、Dean-Stark管で系外に除去しながら反応させると、約 3 時間で水の生成がほとんど認められなくなった。反

応温度を徐々に上げながら大部分のトルエンを除去した後、200℃で3時間反応を続けた。次に、2,6-ジクロロベンゾニトリル12.3g (0.072mol)を加え、さらに5時間反応した。

[0154] 得られた反応液を放冷後、トルエン100mLを加えて希釈した。副生した無機化合物の沈殿物を濾過除去し、濾液を2lのメタノール中に投入した。沈殿した生成物を濾別、回収し乾燥後、テトラヒドロフラン250mLに溶解した。これをメタノール2Lに再沈殿し、下記一般式(G6)で表される目的のオリゴマー107gを得た。数平均分子量は11,000であった。

[0155] [化8]



[0156] [合成例7]

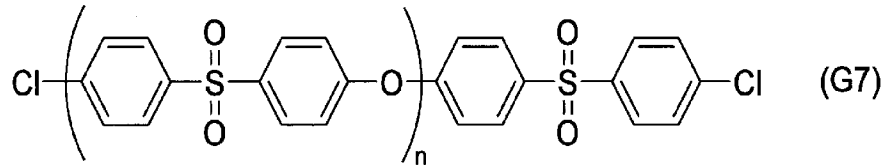
(下記化学式(G8)で表されるセグメントと下記一般式(G9)で表されるセグメントからなるポリエーテルスルホン(PES)系ブロック共重合体前駆体b4'の合成)

無水塩化ニッケル1.62gとジメチルスルホキシド15mLとを混合し、70℃に調整した。これに、2,2'-ビピリジル2.15gを加え、同温度で10分攪拌し、ニッケル含有溶液を調製した。

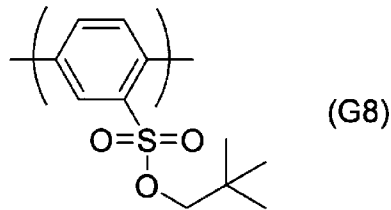
[0157] ここに、2,5-ジクロロベンゼンスルホン酸(2,2-ジメチルプロピル)1.49gと下記一般式(G7)で示される、スミカエクセルPES5200P(住友化学(株)製、 $M_n=40,000$ 、 $M_w=94,000$)0.50gとを、ジメチルスルホキシド5mLに溶解させて得られた溶液に、亜鉛粉末1.23gを加え、70℃に調整した。これに前記ニッケル含有溶液を注ぎ込み、70℃で4時間重合反応を行った。反応混合物をメタノール60mL中に加え、次いで、6mol/L塩酸60mLを加え1時間攪拌

した。析出した固体を濾過により分離し、乾燥し、灰白色の下記一般式（G8）と下記一般式（G9）で表されるセグメントを含むブロック共重合体前駆体 b 4' を 1.62 g、収率 99% で得た。重量平均分子量は 23 万であった。

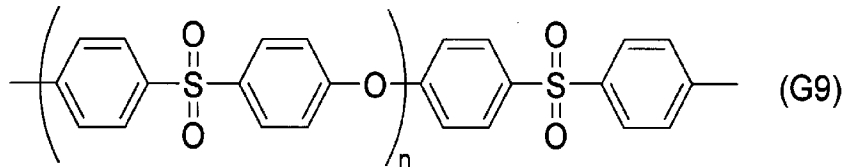
[0158] [化9]



[0159] [化10]



[0160] [化11]



[0161] [第1の電解質膜用塗液P1] イオン性セグメントとしてオリゴマー a 2、非イオン性セグメントとしてオリゴマー a 1 を含有するブロック共重合体 C 1 からなる高分子電解質溶液

攪拌機、窒素導入管、Dean-Starkトラップを備えた 2,000 mL の SUS 製重合装置に、16 g のイオン性オリゴマー a 2 及び 11 g の非イオン性オリゴマー a 1 を入れ、オリゴマーの総仕込み量が 7 wt % となるように NMP を加えて、105℃ で 24 時間反応を行った。

[0162] 多量のイソプロピルアルコール/NMP 混合液（重量比 2/1）への再沈殿を行い、得られた沈殿をろ過により回収し多量のイソプロピルアルコール

ブロックで洗浄して共重合体P1を得た。重量平均分子量は34万であった。このブロック共重合体P1のイオン交換容量(IEC)は2.1 meq/gであった。続いてブロック共重合体P1をNMPに溶解させ、1 μ mのポリプロピレン製フィルターを用いて加圧ろ過し、第1の電解質膜用塗液とする高分子電解質溶液P1(高分子電解質濃度13質量%)を得た。高分子電解質溶液P1の粘度は1,300 mPa \cdot sであった。

[0163] [第1の電解質膜用塗液P2] ランダム共重合体C2からなる高分子電解質溶液

攪拌機、窒素導入管、Dean-Starkトラップを備えた5Lの反応容器に、合成例1で合成した2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1,3-ジオキソラン129g、4,4'-ビフェノール93g(シグマアルドリッチジャパン(同)試薬)、および合成例2で合成したジソジウム-3,3'-ジスルホネート-4,4'-ジフルオロベンゾフェノン422g(1.0mol)を入れ、窒素置換後、NMP 3,000g、トルエン450g、18-クラウン-6を232g(富士フィルム和光純薬(株)試薬)に加え、モノマーが全て溶解したことを確認後、炭酸カリウム304g(シグマアルドリッチジャパン(同)試薬)を加え、環流しながら160 $^{\circ}$ Cで脱水後、昇温してトルエン除去し、200 $^{\circ}$ Cで1時間脱塩重縮合を行った。得られたランダム共重合体C2の重量平均分子量は32万、イオン交換容量(IEC)は2.1であった。

[0164] 次に重合原液の粘度が500 mPa \cdot sになるようにNMPを添加して希釈し、(株)久保田製作所製インバーター・コンパクト高速冷却遠心機(型番6930)にアングルローターRA-800をセット、25 $^{\circ}$ C、30分間、遠心力20,000Gで重合原液の直接遠心分離を行った。沈降固形物(ケーキ)と上澄み液(塗液)がきれいに分離できたので上澄み液を回収した。次に、攪拌しながら80 $^{\circ}$ Cで減圧蒸留し、ポリマー濃度が14質量%になるまでNMPを除去し、さらに5 μ mのポリエチレン製フィルターで加圧濾過して、第1の電解質膜用塗液とする高分子電解質溶液P2を得た。この高

分子電解質溶液P2の粘度は1,000 mPa・sであった。

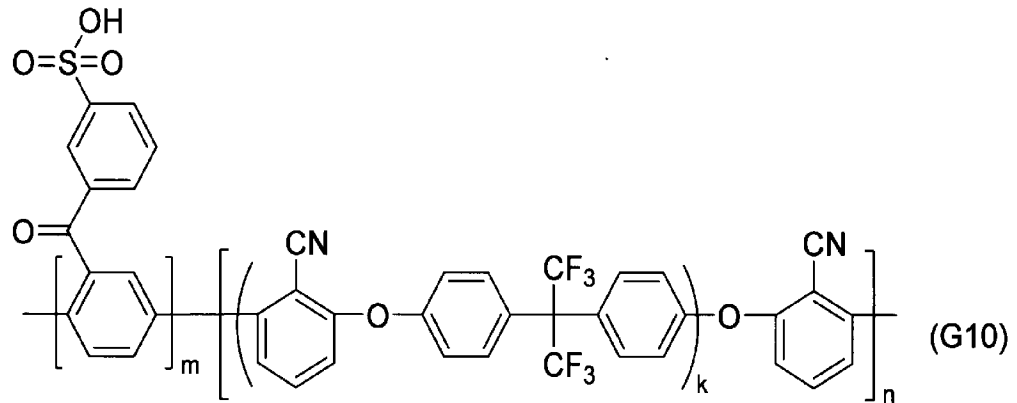
[0165] [第1の電解質膜用塗液P3] 下記一般式(G10)で表されるポリアリーレン系ブロック共重合体C3からなる高分子電解質溶液

乾燥したN,N-ジメチルアセトアミド(DMAc)540 mLを、3-(2,5-ジクロロベンゾイル)ベンゼンスルホン酸ネオペンチル135.0 g (0.336 mol)と、合成例6で合成した一般式(G6)で表される非イオン性オリゴマーを40.7 g (5.6 mmol)、2,5-ジクロロ-4'-(1-イミダゾリル)ベンゾフェノン6.71 g (16.8 mmol)、ビス(トリフェニルホスフィン)ニッケルジクロリド6.71 g (10.3 mmol)、トリフェニルホスフィン35.9 g (0.137 mol)、ヨウ化ナトリウム1.54 g (10.3 mmol)、亜鉛53.7 g (0.821 mol)の混合物中に窒素下で加えた。

[0166] 反応系を攪拌下に加熱し(最終的には79℃まで加温)、3時間反応させた。反応途中で系中の粘度上昇が観察された。重合反応溶液をDMAc730 mLで希釈し、30分攪拌し、セライトを濾過助剤に用い、濾過した。

[0167] 前記濾液をエバポレーターで濃縮し、濾液に臭化リチウム43.8 g (0.505 mol)を加え、内温110℃で7時間、窒素雰囲気下で反応させた。反応後、室温まで冷却し、アセトン4 Lに注ぎ、凝固した。凝固物を濾集、風乾後、ミキサーで粉碎し、1 N塩酸1,500 mLで攪拌しながら洗浄を行った。濾過後、生成物は洗浄液のpHが5以上となるまで、イオン交換水で洗浄後、80℃で一晩乾燥し、ポリアリーレン系ブロック共重合体C3を23.0 g得た。この脱保護後のポリアリーレン系ブロック共重合体C3の重量平均分子量は19万、イオン交換容量(IEC)は2.0であった。得られたポリアリーレン系ブロック共重合体C3を、0.1 g/gとなるように、N-メチル-2-ピロリドン/メタノール=30/70(質量%)の混合有機溶媒に溶解して、第1の電解質膜用塗液とする高分子電解質溶液P3を得た。高分子電解質溶液P3の粘度は1,200 mPa・sであった。

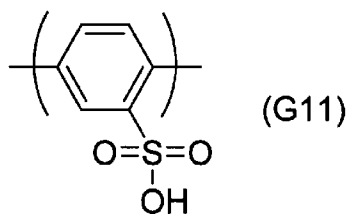
[0168] [化12]



[0169] [第1の電解質膜用塗液P4] ポリエーテルスルホン系ブロック共重合体C4からなる高分子電解質溶液

合成例7で得られたブロック共重合体前駆体b4'を0.23g計量し、臭化リチウム水和物0.16gとNMP8mLとの混合溶液に加え、120°Cで24時間反応させた。反応混合物を、6mol/L塩酸80mL中に注ぎ込み、1時間攪拌した。析出した固体を濾過により分離した。分離した固体を乾燥し、灰白色の前記一般式(G9)で示されるセグメントと下記化学式(G11)で表されるセグメントからなるブロック共重合体C4を得た。得られたポリエーテルスルホン系ブロック共重合体C4の重量平均分子量は19万、イオン交換容量(IEC)は2.0であった。得られたポリエーテルスルホン系ブロック共重合体C4を、0.1g/gとなるように、N-メチル-2-ピロリドン/メタノール=30/70(質量%)有機溶媒に溶解して、第1の電解質膜用塗液とする高分子電解質溶液P4を得た。高分子電解質溶液P4の粘度は1,300mPa·sであった。

[0170] [化13]



[0171] [第1の中間層用塗液E]

田中貴金属工業（株）製白金触媒担持炭素粒子TEC10V60TPM（白金担持率60質量%）と、ケマーズ（Chemours）（株）製D2020“ナフィオン”（登録商標）（“Nafion”（登録商標））分散液を、白金触媒担持炭素粒子：“ナフィオン”（登録商標）の質量比が3：1となるように混合し調製した。この第1の中間層用塗液Eは、第2の中間層用塗液としても使用する。

[0172] [第1の中間層用塗液F]

TEC10V60TPMの代わりにCabot Corporation製炭素粒子“VULCAN”（登録商標）XC72を用いて、炭素粒子：“ナフィオン”（登録商標）の質量比を1.2：1とした以外は、第1の中間層用塗液Eと同様にして第1の中間層用塗液Fを調製した。

[0173] [第1の中間層用塗液G]

“ナフィオン”（登録商標）の代わりにブロック共重合体C1を用いた以外は、第1の中間層用塗液Fと同様にして、第1の中間層用塗液Gを調製した。

[0174] [アノード触媒層用塗液H]

TEC10V60TPMの代わりにUmicore社製IrO₂触媒Elyst Ir750480（Ir含有率75%）を用いて、IrO₂触媒：“ナフィオン”（登録商標）の質量比を10：1とした以外は、第1の中間層用塗液Eと同様にしてアノード触媒層用塗液Hを調製した。

[0175] [カソード触媒層用塗液I]

TEC10V60TPMの代わりに田中貴金属工業（株）製白金触媒担持炭素粒子TEC10E50E（白金担持率50質量%）を用いて、白金触媒担持炭素粒子：“ナフィオン”の質量比を2：1とした以外は、第1の中間層用塗液Eと同様にしてカソード触媒層用塗液Iを調製した。

[0176] [第2の電解質膜用塗液J]

TEC10V60TPMの代わりにシグマアルドリッチジャパン（同）製

白金ナノ粒子（平均粒径200nm）を用いて、白金ナノ粒子：“ナフィオン”（登録商標）の質量比を0.1：1とした以外は、第1の中間層用塗液Eと同様にして第2の電解質膜用塗液Jを調製した。この第2の電解質膜用塗液Jは、第3の電解質膜用塗液としても使用する。

[0177] [第1の中間層用塗液K]

TEC10V60TPMの代わりに富士フィルム和光純薬（株）製パラジウム-活性炭素（パラジウム担持率10質量%）を用いて、パラジウム担持炭素粒子：“ナフィオン”の質量比を1.33：1とした以外は、第1の中間層用塗液Eと同様にして第1の中間層用塗液Kを調製した。

[0178] [第2の電解質膜用塗液L]

ケマーズ（Chemours）（株）製D2020“ナフィオン”（登録商標）（“Nafion”（登録商標））分散液を、そのまま加工せず第2の電解質膜用塗液Lとして使用した。

[0179] [触媒層付電解質膜の製造]

電解質膜積層体の性能を評価するに当たり、電解質膜積層体の適用形態である触媒層付電解質膜を作製して評価した。

[0180] [実施例1]

[第1の電解質膜の作製]

“カプトン”（登録商標）テープを用いて東レ（株）製PETフィルム“ルミラー”（登録商標）125T60をSUS板に張り合わせて固定した。ナイフコーターを用いて高分子電解質溶液P1をPETフィルム上に流延塗布した後、100℃にて4時間乾燥しフィルム状の重合体を得た。10質量%硫酸水溶液に80℃で24時間浸漬してプロトン置換、脱保護反応した後に、大過剰量の純水に24時間浸漬して充分洗浄し、第1の電解質膜（膜厚100μm）を得た。

[0181] [第1の電解質膜と第1の中間層との積層体Lの作製]

ナイフコーターを用いて第1の電解質膜上に第1の中間層用塗液Eを流延塗布し、100℃にて4時間乾燥することにより、第1の電解質膜上に白金

触媒担持炭素粒子及び“ナフィオン”（登録商標）からなる第1の中間層を積層した。このとき、固形分坪量が 0.67 mg/cm^2 となるように厚みを調整した。

[0182] [第2の電解質膜が積層されたアノード触媒層転写シートの作製]

市販のポリテトラフルオロエチレン製フィルムにイリジウム量が 1.0 mg/cm^2 となるようにアノード触媒用塗液Hを流延塗布し 100°C にて4時間乾燥することにより触媒層を作製した。この触媒層上に第2の電解質膜用塗液Jを更に流延塗布し 100°C にて4時間乾燥して第2の電解質膜が積層されたアノード触媒層転写シート（デカール）を得た。このとき、第2の電解質膜の厚みが $3.5\text{ }\mu\text{m}$ となるように塗布厚みを調整した。

[0183] [カソード触媒層転写シートの作製]

市販のポリテトラフルオロエチレン製フィルムに白金量が 0.3 mg/cm^2 となるようにカソード触媒用塗液Hを流延塗布し 100°C にて4時間乾燥することによりカソード触媒層転写シート（デカール）を作製した。

[0184] [触媒層付電解質膜の作製]

積層体LをPETフィルムから剥離し、積層体Lの第1の中間層がアノード触媒層転写シートの第2の中間層と、積層体Lの第1の電解質膜がカソード触媒層転写シートのカソード触媒層とそれぞれ接触するように重ね合わせ、 150°C 、 5 MPa で3分間加熱プレスを行い、加圧した状態で 40°C 以下まで降温させてから圧力を開放し、触媒層付電解質膜を得た。この触媒層付電解質膜は、アノード触媒層／第2の電解質膜／第1の中間層／第1の電解質膜／カソード触媒層から構成される。

[0185] [実施例2]

第1の中間層用塗液Eの代わりに第1の中間層用塗液Fを使用した以外は、実施例1と同様にして触媒層付電解質膜を得た。

[0186] [実施例3]

[第2の中間層と第3の電解質膜を積層したカソード触媒層転写シートの作製]

市販のポリテトラフルオロエチレン製フィルムに白金量が 0.3 mg/cm^2 となるようにカソード触媒用塗液Iを流延塗布し 100°C にて4時間乾燥することによりカソード触媒層を作製した。このカソード触媒層上に第3の電解質膜用塗液J（第2の電解質膜用塗液Jと同じ）を流延塗布し 100°C にて4時間乾燥することによりカソード触媒層上に第3の電解質膜を積層し、さらに第3の電解質膜上に第2の中間層用塗液E（第1の中間層用塗液Eと同じ）を流延塗布し 100°C にて4時間乾燥することによりカソード触媒層転写シート（デカール）を得た。このとき、第3の電解質膜の厚みが $3.5\ \mu\text{m}$ 、第2の中間層の固形分坪量が 0.67 mg/cm^2 となるように塗布厚みをそれぞれ調整した。

[0187] [触媒層付電解質膜の作製]

上記カソード触媒層転写シートを用いた以外は、実施例1と同様にして触媒層付電解質膜を得た。この触媒層付電解質膜は、アノード触媒層／第2の電解質膜／第1の中間層／第1の電解質膜／第2の中間層／第3の電解質膜／カソード触媒層から構成される。

[0188] [実施例4]

第1の中間層用塗液Eの代わりに第1の中間層用塗液Gを使用した以外は、実施例1と同様にして触媒層付電解質膜を得た。

[0189] [実施例5]

第1の電解質膜用塗液P1の代わりに第1の電解質膜用塗液P2を使用した以外は、実施例1と同様にして触媒層付電解質膜を得た。

[0190] [実施例6]

第1の電解質膜用塗液P1の代わりに第1の電解質膜用塗液P3を使用した以外は、実施例1と同様にして触媒層付電解質膜を得た。

[0191] [実施例7]

第1の電解質膜用塗液P1の代わりに第1の電解質膜用塗液P4を使用した以外は、実施例1と同様にして触媒層付電解質膜を得た。

[0192] [実施例8]

〔第1の中間層転写シートの作製〕

ナイフコーターを用いて市販のポリテトラフルオロエチレン製フィルムに第1の中間層用塗液Eを流延塗布し、100℃にて4時間乾燥することにより、白金触媒担持炭素粒子及び“ナフィオン”（登録商標）からなる第1の中間層転写シートを作製した。このとき、固形分坪量が0.67mg/cm²となるように厚みを調整した。

[0193] 〔第2の触媒層と第1の電解質膜と第1の中間層との積層体Mの作製〕

実施例1と同様にして第1の電解質膜用塗液P1を用いてPETフィルム上に第1の電解質膜を作製した。第1の電解質膜をPETフィルムから剥離し、実施例1と同様にして作製したカソード触媒転写シートと上記第1の中間層転写シートで第1の電解質膜を挟持して150℃、5MPaで3分間加熱プレスを行い、加圧した状態で40℃以下まで降温させてから圧力を開放し、第2の触媒層と第1の電解質膜と第1の中間層との積層体Mを得た。

[0194] 〔触媒層付電解質膜の作製〕

実施例1と同様にして第2の電解質膜が積層されたアノード触媒層転写シートを作製した。上記積層体Mから、第1の中間層と接触しているポリテトラフルオロエチレンフィルムを剥離し、第1の中間層と第2の電解質膜を接触させた状態で、150℃、5MPaで3分間加熱プレスを行い、加圧した状態で40℃以下まで降温させてから圧力を開放し触媒層付電解質膜を得た。この触媒層付電解質膜は、アノード触媒層／第2の電解質膜／第1の中間層／第1の電解質膜／カソード触媒層から構成される。

[0195] 〔実施例9〕

第1の電解質膜の膜厚を50μmにした以外は、実施例1と同様にして触媒層付電解質膜を得た。

[0196] 〔実施例10〕

第1の中間層塗液Eの代わりに第1の中間層塗液Kを使用した以外は、実施例1と同様にして触媒層付電解質膜を得た。

[0197] 〔比較例1〕

実施例1において、第1の中間層および第2の電解質膜を配置しないこと以外は、実施例1と同様にいて触媒層付電解質膜を得た。この触媒層付電解質膜は、アノード触媒層／第1の電解質膜／カソード触媒層から構成される。

[0198] [比較例2]

実施例1において、第1の中間層を配置しないこと以外は、実施例1と同様にして触媒層付電解質膜を得た。この触媒層付電解質膜は、アノード触媒層／第2の電解質膜／第1の電解質膜／カソード触媒層から構成される。

[0199] [比較例3]

市販のポリテトラフルオロエチレン製フィルムに白金量が 0.3 mg/cm^2 となるように触媒用塗液Hを流延塗布し 100°C にて4時間乾燥することによりアノード触媒のみを有するアノード触媒転写シートを作製した。第2の電解質膜が積層されたアノード触媒層転写シートのかわりに、上記アノード触媒のみを有するアノード触媒転写シートを用いた以外は実施例1と同様にして触媒層付電解質膜を得た。この触媒層付電解質膜は、アノード触媒層／第1の中間層／第1の電解質膜／カソード触媒層から構成される。

[0200] [比較例4]

[第2の電解質膜が積層されたアノード触媒層転写シートの作製]

市販のポリテトラフルオロエチレン製フィルムにイリジウム量が 1.0 mg/cm^2 となるようにアノード触媒用塗液Hを流延塗布し 100°C にて4時間乾燥することにより触媒層を作製した。別途市販のポリテトラフルオロエチレン製フィルムに第2の電解質膜用塗液Lを流延塗布し 100°C にて4時間乾燥して“ナフィオン”（登録商標）膜を得た。このとき、“ナフィオン”（登録商標）膜の厚みが $3.5\text{ }\mu\text{m}$ となるように塗布厚みを調整した。続いてシグマアルドリッチジャパン（同）製白金ナノ粒子（平均粒径 200 nm ）をエタノール中に分散させ、“ナフィオン”（登録商標）膜上に白金ナノ粒子：“ナフィオン”（登録商標）の質量比を $0.1:1$ で塗工した。白金ナノ粒子塗工“ナフィオン”（登録商標）膜をテトラフルオロエチレン製

フィルムから剥離し、白金ナノ粒子塗工面がアノード触媒層と接触するように積層させた状態で、150℃、5 MPaで3分間加熱プレスを行い、加圧した状態で40℃以下まで降温させてから圧力を開放し第2の電解質膜が積層されたアノード触媒層転写シートを得た。

[0201] [触媒層付電解質膜の作製]

上記アノード触媒層転写シートを用いた以外は、実施例1と同様にして触媒層付電解質膜を得た。

[0202] [比較例5]

シグマアルドリッチジャパン（同）製白金ナノ粒子（平均粒径200 nm）の代わりにシグマアルドリッチジャパン（同）製酸化セリウムナノ粒子（粒径<50 nm）を使用した以外は、比較例4と同様にして触媒層付電解質膜を得た。

[0203] [評価]

上記実施例および比較例で製造した第1の電解質膜について、IECと相分離構造の評価を行った。また、上記実施例および比較例で製造した触媒層付電解質膜について、層間接着性（剥離性）、水電解性能（2.0 A/cm²の電流により水電解を行う際にセルに印可する必要のある電圧）、水素バリア性（酸素ガス中水素濃度測定）、電解性能保持時間（1.9 V到達までの時間）を評価した。その結果を表1～表3に示す。なお、水電解性能評価と酸素ガス中水素濃度測定は、層間接着性（剥離性）の評価において層間剥離が起こらなかったサンプルについてのみ実施した。

[0204]

[表1]

[表1]

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6
第1の電 解質膜	第1の電解質膜用塗液	P1	P1	P1	P2	P3
	上記塗液中の高分子電解質	C1	C1	C1	C2	C3
	イオン交換容量 (IEC) [meq/g]	2.1	2.1	2.1	2.1	2.0
	相分離構造	共連続	共連続	共連続	なし	ラメラ
第1の中 間層	膜厚 [μm]	100	100	100	100	100
	第1の中間層用塗液	E	F	E	E	E
	上記塗液中の高分子電解質	"ナフイオン"®	"ナフイオン"®	"ナフイオン"®	"ナフイオン"®	"ナフイオン"®
	粒子 / 高分子電解質 (質量比)	TEC10V60TPM	"Vulcan"®XC72	TEC10V60TPM	"Vulcan"®XC72	TEC10V60TPM
第2の電 解質膜	粒子 / 高分子電解質 [mg/cm ²]	3.0	1.2	3.0	1.2	3.0
	塗工量	0.67	0.37	0.67	0.37	0.67
	積層方法	塗布	塗布	塗布	塗布	塗布
	第2の電解質膜用塗液	J	J	J	J	J
第2の中 間層	上記塗液中の高分子電解質	"ナフイオン"®	"ナフイオン"®	"ナフイオン"®	"ナフイオン"®	"ナフイオン"®
	遷移金属含有粒子	Ptナノ粒子	Ptナノ粒子	Ptナノ粒子	Ptナノ粒子	Ptナノ粒子
	遷移金属含有粒子配置箇所	膜内分散	膜内分散	膜内分散	膜内分散	膜内分散
	遷移金属含有粒子 / 高分子電解質 (質量比)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
第3の電 解質膜	膜厚 [μm]	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
	第2の中間層用塗液	-	-	E	-	-
	上記塗液中の高分子電解質	-	-	"ナフイオン"®	-	-
	粒子 / 高分子電解質 (質量比)	-	-	TEC10V60TPM	-	-
触媒層付 電解質膜 評価	塗工量 [mg/cm ²]	-	-	0.67	-	-
	第3の電解質膜用塗液	-	-	J	-	-
	上記塗液中の高分子電解質	-	-	"ナフイオン"®	-	-
	遷移金属含有粒子 / 高分子電解質 (質量比)	-	-	Ptナノ粒子	-	-
膜厚 [μm]	-	-	0.1	-	-	
層間剥離性	良好	良好	良好	良好	良好	
水電解性能	1.73	1.72	1.80	1.69	1.79	
酸素ガス中水素濃度 [ppm]	200	310	70	180	130	
電解性能保持時間 [時間]	390	520	280	490	380	

[表2]

【表2】

	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10
第1の電解質膜	第1の電解質膜用塗液	P4	P1	P1
	上記塗液中の高分子電解質	C4	C1	C1
	イオン交換容量 (IEC) [meq/g]	2.0	2.1	2.1
	相分離構造	共連続	共連続	共連続
第1の中間層	膜厚 [μm]	100	100	100
	第1の中間層用塗液	E	E	K
	上記塗液中の高分子電解質	“ナフイオン” [®]	“ナフイオン” [®]	“ナフイオン” [®]
	粒子	TEC10V60TPM	TEC10V60TPM	TEC10V60TPM
第2の電解質膜	粒子/高分子電解質 (質量比)	3.0	3.0	3.0
	塗工量 [mg/cm^2]	0.67	0.67	0.67
	積層方法	塗布	転写	塗布
	第2の電解質膜用塗液	J	J	J
第2の中間層	上記塗液中の高分子電解質	“ナフイオン” [®]	“ナフイオン” [®]	“ナフイオン” [®]
	遷移金属含有粒子	Ptナノ粒子	Ptナノ粒子	Ptナノ粒子
	遷移金属含有粒子配置箇所	膜内分散	膜内分散	膜内分散
	遷移金属含有粒子/高分子電解質 (質量比)	0.1	0.1	0.1
第3の電解質膜	膜厚 [μm]	3.5	3.5	3.5
	第2の中間層用塗液	-	-	-
	上記塗液中の高分子電解質	-	-	-
	粒子	-	-	-
触媒層付電解質膜評価	粒子/高分子電解質 (質量比)	-	-	-
	塗工量 [mg/cm^2]	-	-	-
	第3の電解質膜用塗液	-	-	-
	上記塗液中の高分子電解質	-	-	-
触媒層付電解質膜評価	遷移金属含有粒子/高分子電解質 (質量比)	-	-	-
	膜厚 [μm]	-	-	3.5
	層間剥離性	良好	良好	良好
	水電解性能 [$\text{V}@2\text{A}/\text{cm}^2$]	1.81	1.74	1.71
触媒層付電解質膜評価	酸素ガス中水蒸気濃度 [ppm]	360	210	380
	電解性能保持時間 [時間]	360	400	270
触媒層付電解質膜評価				80

[0206]

[表3]

【表3】

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
第1の電解質膜	PI	PI	PI	PI	PI
第1の電解質膜用塗液	C1	C1	C1	C1	C1
上記塗液中の高分子電解質イオン交換容量 (EC)	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1
相分離構造	共連続	共連続	共連続	共連続	共連続
膜厚	100	100	100	100	100
膜厚	[μm]				
第1の中間層	-	-	E	E	E
第1の中間層用塗液	-	-	“ナフイオン”®	“ナフイオン”®	“ナフイオン”®
上記塗液中の高分子電解質	-	-	TEC10V60TPM	TEC10V60TPM	TEC10V60TPM
粒子	-	-	3.0	3.0	3.0
粒子/高分子電解質 (質量比)	-	-	0.67	0.67	0.67
塗工量	-	-	塗布	塗布	塗布
積層方法	-	-	-	-	-
第2の電解質膜	-	J	-	L	L
第2の電解質膜用塗液	-	“ナフイオン”®	-	“ナフイオン”®	“ナフイオン”®
上記塗液中の高分子電解質	-	Ptナノ粒子	-	Ptナノ粒子	CeO2ナノ粒子
遷移金属含有粒子	-	膜内分散	-	触媒側表面	触媒側表面
遷移金属含有粒子配置箇所	-	0.1	-	0.1	0.1
遷移金属含有粒子/高分子電解質 (質量比)	-	3.5	-	3.5	3.5
膜厚	-	-	-	-	-
膜厚	[μm]				
第2の中間層	-	-	“ナフイオン”®	-	-
第2の中間層用塗液	-	-	-	-	-
上記塗液中の高分子電解質	-	-	-	-	-
粒子	-	-	-	-	-
粒子/高分子電解質 (質量比)	-	-	-	-	-
塗工量	-	-	-	-	-
塗工量	[mg/cm ²]				
第3の電解質膜	-	-	“ナフイオン”®	-	-
第3の電解質膜用塗液	-	-	-	-	-
上記塗液中の高分子電解質	-	-	-	-	-
遷移金属含有粒子	-	-	-	-	-
遷移金属含有粒子/高分子電解質 (質量比)	-	-	-	-	-
膜厚	-	-	3.5	-	-
膜厚	[μm]				
層間剥離性	良好	不良	良好	良好	良好
水電解性能	1.65	-	1.70	1.76	1.77
水電解性能	[V@2A/cm ²]				
酸素ガス中水素濃度	2680	-	2570	1760	2660
電解性能保持時間	350	-	360	370	410
電解性能保持時間	[時間]				

[0207] 注1) 第1の電解質膜用塗液P1中の高分子電解質：ブロック共重合体C1、第1の電解質膜用塗液P2中の高分子電解質：ランダム共重合体C2、第1の電解質膜用塗液P3中の高分子電解質：ポリアリーレン系ブロック共重合体C3、第1の電解質膜用塗液P4中の高分子電解質：ポリエーテルス

ルホン系ブロック共重合体C4、第1の中間層用塗液Eおよび第1の中間層用塗液F中の高分子電解質：“ナフィオン”（登録商標）、第1の中間層用塗液G中の高分子電解質：ブロック共重合体C1、アノード触媒層用塗液Hおよびカソード触媒層用塗液I中の高分子電解質：“ナフィオン”（登録商標）、第2の電解質膜塗液J中の高分子電解質：“ナフィオン”（登録商標）、TEC10V60TPM：白金触媒担持炭素粒子（白金担持率60質量%）、“Vulcan”（登録商標）XC72：炭素粒子、Ptナノ粒子：平均粒径200nmの白金ナノ粒子、CeO₂ナノ粒子：粒径<50nmのCeO₂ナノ粒子

産業上の利用可能性

[0208] 本発明の電解質膜積層体、触媒層付電解質膜および膜電極接合体は、それぞれ、種々の用途に適用可能である。例えば、体外循環カラム、人工皮膚などの医療用途、ろ過用途、イオン交換樹脂用途、各種構造材用途、電気化学用途に適用可能である。中でも種々の電気化学用途により好ましく利用できる。電気化学用途としては、例えば、燃料電池、レドックスフロー電池、水電解式水素発生装置、電気化学式水素圧縮装置等が挙げられるが、中でも水電解式水素発生装置が最も好ましい。

請求の範囲

- [請求項1] 第1主面と第2主面とを有する第1の電解質膜と、前記第1の電解質膜の第1主面に第1の中間層と第2の電解質膜とをこの順に備える電解質膜積層体であって、前記第1の電解質膜が炭化水素系高分子電解質を含み、前記第1の中間層が高分子電解質と粒子とを含み、前記第2の電解質膜が高分子電解質と遷移金属元素を含有する粒子とを含む電解質膜積層体。
- [請求項2] 前記第1の電解質膜の第2主面に第3の電解質膜を備える請求項1に記載の電解質膜積層体。
- [請求項3] 前記第1の電解質膜の第2主面と前記第3の電解質膜との間に第2の中間層を備え、前記第2の中間層が高分子電解質と粒子とを含む請求項2に記載の電解質膜積層体。
- [請求項4] 前記第2の電解質膜および／または前記第3の電解質膜に含まれる高分子電解質がフッ素系高分子電解質を含む請求項1～3のいずれかに記載の電解質膜積層体。
- [請求項5] 前記第2の電解質膜および／または前記第3の電解質膜に含まれる遷移金属元素を含有する粒子が、白金、金、銀、銅、パラジウム、ルテニウム、ロジウム、セリウム、マンガン、イリジウム、ニッケルおよびコバルトから選ばれる少なくとも一種の遷移金属元素を含有する粒子である請求項1～4のいずれかに記載の電解質膜積層体。
- [請求項6] 前記第2の電解質膜および／または前記第3の電解質膜に含まれる遷移金属元素を含有する粒子が、0価金属の粒子、金属酸化物の粒子および難溶性金属塩の粒子から選ばれる少なくとも1種を含む請求項1～5のいずれかに記載の電解質膜積層体。
- [請求項7] 前記第2の電解質膜および／または前記第3の電解質膜に含まれる高分子電解質に対する遷移金属元素を含有する粒子の質量比（遷移金属元素を含有する粒子の質量／高分子電解質の質量）が0.01～0.85である請求項1～6のいずれかに記載の電解質膜積層体。

- [請求項8] 前記第1の中間層および／または前記第2の中間層に含まれる粒子が無機粒子である請求項1～7のいずれかに記載の電解質膜積層体。
- [請求項9] 前記第1の中間層および／または前記第2の中間層に含まれる粒子が炭素原子を含有する粒子である請求項1～8のいずれかに記載の電解質膜積層体。
- [請求項10] 前記第1の中間層および／または前記第2の中間層に含まれる粒子が炭素粒子および／または金属担持炭素粒子である請求項1～9のいずれかに記載の電解質膜積層体。
- [請求項11] 前記第1の中間層および／または前記第2の中間層に含まれる粒子が炭素粒子である請求項1～10のいずれかに記載の電解質膜積層体。
- [請求項12] 前記第1の中間層および／または前記第2の中間層に含まれる高分子電解質がフッ素系高分子電解質を含む請求項1～11のいずれかに記載の電解質膜積層体。
- [請求項13] 前記第1の中間層および／または前記第2の中間層に含まれる高分子電解質に対する粒子の質量比（粒子の質量／高分子電解質の質量）が0.4～20.0である請求項1～12のいずれかに記載の電解質膜積層体。
- [請求項14] 前記第1の電解質膜に含まれる炭化水素系高分子電解質が芳香族ポリエーテル系高分子電解質を含む請求項1～13のいずれかに記載の電解質膜積層体。
- [請求項15] 請求項1～14のいずれかに記載の電解質膜積層体の両面にそれぞれ触媒層を備える触媒層付電解質膜であって、前記電解質膜積層体の前記第1の電解質膜の第1主面側に第1の触媒層、前記前記第1の電解質膜の第2主面側に第2の触媒層を、それぞれ備える触媒層付電解質膜。
- [請求項16] 前記第1の触媒層がアノード触媒層であり、第2の触媒層がカソード触媒層である請求項15に記載の触媒層付電解質膜。
- [請求項17] 請求項15または16に記載の触媒層付電解質膜を含む膜電極接合

体。

[請求項18] 請求項15または16に記載の触媒層付電解質膜を含む水電解式水素発生装置。

[請求項19] 第1の電解質膜に第1の中間層を積層した積層体(L)と、第1の支持体に第1の触媒層と第2の電解質膜を順次積層した第1の触媒層転写シート(T_{c1})と、第2の支持体に第2の触媒層を積層した第2の触媒層転写シート(T_{c2})と、をそれぞれ用意し、

積層体(L)の第1の中間層と第1の触媒層転写シート(T_{c1})の第2の電解質膜とを接触させ、かつ積層体(L)の第1の電解質膜と第2の触媒層転写シート(T_{c2})の第2の触媒層とを接触させる触媒層付電解質膜の製造方法。

[請求項20] 第1の電解質膜に第1の中間層を積層した積層体(L)と、第1の支持体に第1の触媒層と第2の電解質膜を順次積層した第1の触媒層転写シート(T_{c1})と、第2の支持体に第2の触媒層、第3の電解質膜および第2の中間層を順次積層した第2の触媒層転写シート(T_{c3})と、をそれぞれ用意し、

積層体(L)の第1の中間層と第1の触媒層転写シート(T_{c1})の第2の電解質膜とを接触させ、かつ積層体(L)の第1の電解質膜と第2の触媒層転写シート(T_{c3})の第2の中間層とを接触させる触媒層付電解質膜の製造方法。

[請求項21] 第1の電解質膜が炭化水素系高分子電解質を含み、第1の接合層が高分子電解質と無機粒子とを含む請求項19または請求項20に記載の触媒層付電解質膜の製造方法。

[請求項22] 前記触媒層付電解質膜が長尺のフィルム状である請求項19～21のいずれかに記載の触媒層付電解質膜の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/019910

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<p><i>C25B 13/02</i>(2006.01)i; <i>C25B 1/04</i>(2021.01)i; <i>C25B 9/00</i>(2021.01)i; <i>C25B 9/23</i>(2021.01)i; <i>C25B 11/052</i>(2021.01)i; <i>C25B 11/054</i>(2021.01)i; <i>C25B 11/065</i>(2021.01)i; <i>C25B 11/081</i>(2021.01)i; <i>C25B 13/04</i>(2021.01)i; <i>C25B 13/08</i>(2006.01)i; <i>H01B 1/06</i>(2006.01)i; <i>H01B 1/12</i>(2006.01)i; <i>H01M 8/10</i>(2016.01)i; <i>H01M 8/1004</i>(2016.01)i; <i>H01M 8/1046</i>(2016.01)i; <i>H01M 8/1051</i>(2016.01)i; <i>H01M 8/1053</i>(2016.01)i</p> <p>FI: C25B13/02 301; C25B1/04; C25B9/00 A; C25B9/23; C25B11/052; C25B11/054; C25B11/065; C25B11/081; C25B13/04 301; C25B13/08 301; C25B13/08 303; H01B1/06 A; H01B1/12 Z; H01M8/10 101; H01M8/1004; H01M8/1046; H01M8/1051; H01M8/1053</p> <p>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
C25B13/00-13/08,H01M8/18-8/1088		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
<p>Published examined utility model applications of Japan 1922-1996</p> <p>Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022</p> <p>Registered utility model specifications of Japan 1996-2022</p> <p>Published registered utility model applications of Japan 1994-2022</p>		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
JDreamIII		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2015-117417 A (ASAHI KASEI CORP) 25 June 2015 (2015-06-25) claims 1, 3, 6, paragraphs [0017]-[0019], [0022], [0025]-[0036], [0042]-[0045], [0059], [0064], fig. 3	1-9, 12-13
Y		14-18
X	JP 2019-061863 A (TORAY INDUSTRIES, INC.) 18 April 2019 (2019-04-18) claim 1, paragraphs [0017]-[0018], [0039]	1-14
Y		1-8, 12-18, 21
X	CN 112803029 A (HYUNDAI MOTOR COMPANY) 14 May 2021 (2021-05-14) paragraphs [0041]-[0063], fig. 1-3	19-20, 22
Y		1-8, 12-18, 21
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
08 July 2022		26 July 2022
Name and mailing address of the ISA/JP		Authorized officer
Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/019910

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2020/196278 A1 (TORAY INDUSTRIES, INC.) 01 October 2020 (2020-10-01) paragraphs [0006], [0015], [0046]-[0048]	14-18
X	WO 2020/148545 A1 (JOHNSON MATTHEY FUEL CELLS LIMITED) 23 July 2020 (2020-07-23) claims 1-14, p. 8, lines 14-21, p. 8, line 33 to p. 9, line 22, p. 12, line 28 to p. 13, line 22, p. 15, lines 6-18, fig. 1	1-13, 15-18
Y		14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/019910

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2015-117417	A	25 June 2015	(Family: none)	
JP	2019-061863	A	18 April 2019	(Family: none)	
CN	112803029	A	14 May 2021	US 2021/0151777	A1
				paragraphs [0042]-[0064], fig. 1-3	
				DE 102020213533	A
				KR 10-2021-0058269	A
WO	2020/196278	A1	01 October 2020	CN 113454270	A
				KR 10-2021-0142623	A
				TW 202104670	A
WO	2020/148545	A1	23 July 2020	US 2021/0384540	A1
				GB 201900646	D
				EP 3912213	A1
				CN 113169346	A
				KR 10-2021-0113979	A

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>C25B 13/02(2006.01)i; C25B 1/04(2021.01)i; C25B 9/00(2021.01)i; C25B 9/23(2021.01)i; C25B 11/052(2021.01)i; C25B 11/054(2021.01)i; C25B 11/065(2021.01)i; C25B 11/081(2021.01)i; C25B 13/04(2021.01)i; C25B 13/08(2006.01)i; H01B 1/06(2006.01)i; H01B 1/12(2006.01)i; H01M 8/10(2016.01)i; H01M 8/1004(2016.01)i; H01M 8/1046(2016.01)i; H01M 8/1051(2016.01)i; H01M 8/1053(2016.01)i FI: C25B13/02 301; C25B1/04; C25B9/00 A; C25B9/23; C25B11/052; C25B11/054; C25B11/065; C25B11/081; C25B13/04 301; C25B13/08 301; C25B13/08 303; H01B1/06 A; H01B1/12 Z; H01M8/10 101; H01M8/1004; H01M8/1046; H01M8/1051; H01M8/1053</p>																							
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C25B13/00-13/08, H01M8/18-8/1088</p> <p>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</p> <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>1971-2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2022年</td> </tr> </table> <p>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） JDreamIII</p>			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2022年	日本国実用新案登録公報	1996-2022年	日本国登録実用新案公報	1994-2022年													
日本国実用新案公報	1922-1996年																						
日本国公開実用新案公報	1971-2022年																						
日本国実用新案登録公報	1996-2022年																						
日本国登録実用新案公報	1994-2022年																						
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>JP 2015-117417 A (旭化成株式会社) 25.06.2015 (2015 - 06 - 25) 請求項1, 3, 6, [0017]-[0019], [0022], [0025]-[0036], [0042]-[0045], [0059], [0064], 図3</td> <td>1-9, 12-13</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td></td> <td>14-18</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>JP 2019-061863 A (東レ株式会社) 18.04.2019 (2019 - 04 - 18) 請求項1, [0017]-[0018], [0039]</td> <td>1-14</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td></td> <td>1-8, 12-18, 21</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>CN 112803029 A (HYUNDAI MOTOR COMPANY) 14.05.2021 (2021 - 05 - 14) [0041]-[0063], Fig. 1-3</td> <td>19-20, 22</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td></td> <td>1-8, 12-18, 21</td> </tr> </tbody> </table> <p><input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p> <p>* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献</p>			引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	X	JP 2015-117417 A (旭化成株式会社) 25.06.2015 (2015 - 06 - 25) 請求項1, 3, 6, [0017]-[0019], [0022], [0025]-[0036], [0042]-[0045], [0059], [0064], 図3	1-9, 12-13	Y		14-18	X	JP 2019-061863 A (東レ株式会社) 18.04.2019 (2019 - 04 - 18) 請求項1, [0017]-[0018], [0039]	1-14	Y		1-8, 12-18, 21	X	CN 112803029 A (HYUNDAI MOTOR COMPANY) 14.05.2021 (2021 - 05 - 14) [0041]-[0063], Fig. 1-3	19-20, 22	Y		1-8, 12-18, 21
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号																					
X	JP 2015-117417 A (旭化成株式会社) 25.06.2015 (2015 - 06 - 25) 請求項1, 3, 6, [0017]-[0019], [0022], [0025]-[0036], [0042]-[0045], [0059], [0064], 図3	1-9, 12-13																					
Y		14-18																					
X	JP 2019-061863 A (東レ株式会社) 18.04.2019 (2019 - 04 - 18) 請求項1, [0017]-[0018], [0039]	1-14																					
Y		1-8, 12-18, 21																					
X	CN 112803029 A (HYUNDAI MOTOR COMPANY) 14.05.2021 (2021 - 05 - 14) [0041]-[0063], Fig. 1-3	19-20, 22																					
Y		1-8, 12-18, 21																					
<p>国際調査を完了した日</p> <p>08.07.2022</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>26.07.2022</p>																						
<p>名称及びあて先</p> <p>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</p>	<p>権限のある職員（特許庁審査官）</p> <p>池ノ谷 秀行 4E 1965</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3425</p>																						

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	WO 2020/196278 A1 (東レ株式会社) 01.10.2020 (2020 - 10 - 01) [0006], [0015], [0046]-[0048]	14-18
X	WO 2020/148545 A1 (JOHNSON MATTHEY FUEL CELLS LIMITED) 23.07.2020 (2020 - 07 - 23) 請求項1-14, 第8頁14-21行, 第8頁第33行-第9頁第22行, 第12頁第28行-第13頁第22行, 第15頁第6-18行, Fig. 1	1-13, 15-18
Y		14

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/JP2022/019910

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
JP	2015-117417	A	25.06.2015	(ファミリーなし)			
JP	2019-061863	A	18.04.2019	(ファミリーなし)			
CN	112803029	A	14.05.2021	US	2021/0151777	A1	
				[0042]-[0064], Fig. 1-3			
				DE	102020213533	A	
				KR	10-2021-0058269	A	
WO	2020/196278	A1	01.10.2020	CN	113454270	A	
				KR	10-2021-0142623	A	
				TW	202104670	A	
WO	2020/148545	A1	23.07.2020	US	2021/0384540	A1	
				GB	201900646	D	
				EP	3912213	A1	
				CN	113169346	A	
				KR	10-2021-0113979	A	