(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
2021年9月2日(02.09.2021)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2021/172508 A1

(51) 国際特許分類:
C25B 9/63 (2021.01)　*C25B 13/02* (2006.01)
C25B 9/23 (2021.01)　*C25B 15/00* (2006.01)
C25B 9/00 (2021.01)

(21) 国際出願番号：　PCT/JP2021/007310

(22) 国際出願日：　2021年2月26日(26.02.2021)

(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：
特願 2020-030768　2020年2月26日(26.02.2020)　JP
特願 2020-083726　2020年5月12日(12.05.2020)　JP

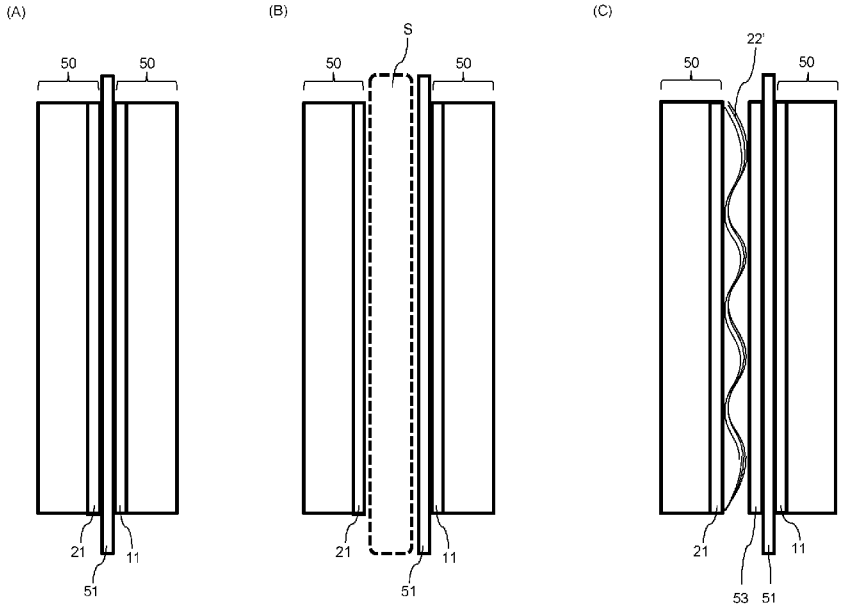
(71) 出願人: 旭化成株式会社 (**ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA**) [JP/JP]; 〒1000006 東京都千代田区有楽町一丁目１番２号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 清水　修二郎 (**SHIMIZU, Shujiro**); 〒1000006 東京都千代田区有楽町一丁目１番２号 旭化成株式会社内 Tokyo (JP). 松岡 衛 (**MATSUOKA, Mamoru**); 〒1000006 東京都千代田区有楽町一丁目１番２号 旭化成株式会社内 Tokyo (JP). 船川 明恭 (**FUNAKAWA, Akiyasu**); 〒1000006 東京都千代田区有楽町一丁目１番２号 旭化成株式会社内 Tokyo (JP). 角 佳典 (**KADO, Yoshifumi**); 〒1000006 東京都千代田区有楽町一丁目１番２号 旭化成株式会社内 Tokyo (JP).

(54) **Title:** ELECTROLYTIC TANK AND METHOD FOR MANUFACTURING ELECTROLYTIC TANK

(54) 発明の名称： 電解槽及び電解槽の製造方法

［図11］



(57) **Abstract:** This electrolytic tank comprises: a positive electrode (11); a negative electrode (21) facing the positive electrode (11); a separating membrane (51) disposed between the positive electrode (11) and the negative electrode (21); a first elastic body (22) that presses the negative electrode (21) toward the positive electrode (11); a first electrolytic electrode (53) disposed between the separating membrane (51) and the negative electrode (21); and a second elastic body (22') that is disposed between the first electrolytic electrode (53) and the negative electrode (21) and presses the first

WO 2021/172508 A1

［続葉有］

(74) 代理人：稲葉 良幸，外(**INABA, Yoshiyuki** et al.)；〒1066123 東京都港区六本木６－１０－１ 六本木ヒルズ森タワー２３階 ＴＭＩ総合法律事務所 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, 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, 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：

— 国際調査報告（条約第21条(3)）

electrolytic electrode (53) toward the positive electrode (11), wherein the first electrolytic electrode (53) functions as a negative electrode, and the first electrolytic electrode (53), the second elastic body (22'), the negative electrode (21), and the first elastic body (22) are electrically connected.

(57) 要約：陽極（１１）と、前記陽極（１１）に対向する陰極（２１）と、前記陽極（１１）と前記陰極（２１）との間に配される隔膜（５１）と、前記陰極（２１）を前記陽極（１１）へ向かう方向に押圧する第１の弾性体（２２）と、前記隔膜（５１）と前記陰極（２１）との間に配される第１の電解用電極（５３）と、前記第１の電解用電極（５３）と前記陰極（２１）との間に配され、かつ、前記第１の電解用電極（５３）を前記陽極（１１）へ向かう方向に押圧する第２の弾性体（２２'）と、を備え、前記第１の電解用電極（５３）が陰極電極として機能し、前記第１の電解用電極（５３）と前記第２の弾性体（２２'）と前記陰極（２１）と前記第１の弾性体（２２）とが、電気的に接続されている、電解槽。

明　細　書

発明の名称 ： 電解槽及び電解槽の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、電解槽及び電解槽の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 食塩水等のアルカリ金属塩化物水溶液の電気分解、水の電気分解（以下、併せて「電解」という。）では、隔膜、より具体的にはイオン交換膜や微多孔膜を備えた電解槽を用いた方法が利用されている。この電解槽は、多くの場合その内部に多数直列に接続された電解セルを備える。各電解セルの間に隔膜を介在させて電解が行われる。電解セルでは、陰極を有する陰極室と、陽極を有する陽極室とが、隔壁（背面板）を介して、あるいはプレス圧力、ボルト締め等による押し付けを介して、背中合わせに配置されている。

従来、これら電解槽に使用される陽極、陰極は、それぞれ電解セルの陽極室、陰極室に溶接、折り込み等の方法により固定され、その後、保管、顧客先へ輸送される。一方、隔膜はそれ自体単独で塩化ビニル製のパイプ等に巻いた状態で保管、顧客先へ輸送される。顧客先では電解セルを電解槽のフレーム上に並べ、隔膜を電解セルの間に挟んで電解槽を組み立てる。このようにして電解セルの製造および顧客先での電解槽の組立が実施されている。このような電解槽に適用しうる構造物として、特許文献１、２には、隔膜と電極が一体となった構造物が開示されている。

[0003] なお、従来の電解槽において、その構成単位である電解セル毎に、陽極、隔膜及び陰極をこの順に配するのみでは、その構造上、陰極と陽極との間に最大１ｍｍ程度の距離が生じ、特に隔膜と陰極との間に存在するギャップが抵抗となることに起因して電解電圧が高くなる傾向にある（以下、このようなギャップを有する従来の電解槽を「ナローギャップ電解槽」ともいう。）。かかる課題に鑑み、電解電圧を低下させるべく、陽極及び陰極を隔膜に密着させてギャップを無くした電解槽（以下、「ゼロギャップ電解槽」ともい

う。）が開発されている。また、これに関連して、ナローギャップ電解槽を改造する方法、すなわち、ナローギャップ電解槽で使用されていた電解セルを改造することによってゼロギャップ電解槽を製造する方法が提案されている（例えば、特許文献３参照）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開昭５８－０４８６８６号公報

特許文献2：特開昭５５－１４８７７５号公報

特許文献3：特許第５０４７２６５号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] （第１の目的）

電解運転をスタートし、継続していくと様々な要因で各部品は劣化、電解性能が低下し、ある時点で各部品を交換することになる。隔膜は電解セルの間から抜き出し、新しい隔膜を挿入することにより比較的簡単に更新することができる。一方、陽極や陰極は電解セルに固定されているため、電極更新時には電解槽から電解セルを取り出し、専用の更新工場まで搬出、溶接等の固定を外して古い電極を剥ぎ取った後、新しい電極を設置し、溶接等の方法で固定、電解工場に運搬、電解槽に戻す、という非常に煩雑な作業が発生するという課題がある。ここで、特許文献１、２に記載の隔膜と電極とを熱圧着にて一体とした構造物を上記の更新に利用することが考えられるが、当該構造物は、実験室レベルでは比較的容易に製造可能であっても、実際の商業サイズの電解セル（例えば、縦１．５ｍ、横３ｍ）に合わせて製造することは容易ではない。また、当該構造物を使用した場合でも、上述した煩雑な作業が発生することは避けられない。

一方、上述した課題に鑑み、既存の電極と既存の隔膜の間に新たな電解用電極を挿入することにより、劣化した電極を除去することなく更新すること

が考えられる。ここで、隔膜と陰極とが接するいわゆるゼロギャップ電解槽の場合、陰極は、弾性体により、隔膜及び陽極へ向かう方向に押圧されることでゼロギャップを維持する構造となっているが、当該弾性体が劣化すると（ゼロギャップを維持するために十分な弾性を失うと）、上述のような更新操作を実施する前に、弾性体を新品に交換せざるを得ず、電解槽の構造上、当該弾性体の交換に際しては既存の電極を一旦除去することとなる。このような操作もやはり煩雑といえる。

本発明は、上記の従来技術が有する課題に鑑みてなされたものであり、ゼロギャップ電解槽における部品更新の際の作業効率を向上させることができる、電解槽の製造方法、及びそれに対応する構造を備える電解槽を提供することを第１の目的とする。

[0006]（第２の目的）

また、特許文献３に記載の方法によれば、ナローギャップ電解槽を改造するに際して、そのギャップにクッションマット層と新たな陰極を順次設置することにより、ナローギャップ電解槽で使用されていた既存の部材を維持しつつ、安価にかつ簡単にゼロギャップ電解槽を製造できるとされている。一方、既に運転に供されたナローギャップ電解槽をベースに上記のような改造を実施する場合、ナローギャップ電解槽中の既存の部材が劣化していることも想定される。特許文献３に記載の方法によれば、新たな陰極が設置されるため、既存の陰極が劣化していたとしても、陰極部材としての性能は更新されるが、既存の陰極が劣化するほどに運転を重ねていた場合、既存の隔膜も劣化している可能性がある。その場合、特許文献３に記載の方法によってゼロギャップ化したのみでは、結果的に得られる電解性能が十分でない可能性がある。電解槽は、通常、その構成単位である電解セルを多数含むものであるため、構成単位中の一部材であっても劣化していたとすれば、その影響は顕在化しやすいといえる。

本発明は、上記課題に鑑みてなされたものであり、ナローギャップ電解槽で使用されていた電解セルを改造することによってゼロギャップ電解槽を製

造する方法において、ゼロギャップ化を図るだけでなく既存の陰極及び隔膜の性能を更新でき、さらに作業効率にも優れる電解槽の製造方法、及びそれに対応する構造を備える電解槽を提供することを第２の目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、第１の目的を達成すべく鋭意検討を重ねた結果、既存電解槽における既存の弾性体を除去する代わりに、新たな弾性体を既存電解槽内に配することにより、上記課題が解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、以下の態様を包含する。

〔１〕

陽極と、

前記陽極に対向する陰極と、

前記陽極と前記陰極との間に配される隔膜と、

前記陰極を前記陽極へ向かう方向に押圧する第１の弾性体と、

前記隔膜と前記陰極との間に配される第１の電解用電極と、

前記第１の電解用電極と前記陰極との間に配され、かつ、前記第１の電解用電極を前記陽極へ向かう方向に押圧する第２の弾性体と、

を備え、

前記第１の電解用電極が陰極電極として機能し、

前記第１の電解用電極と前記第２の弾性体と前記陰極と前記第１の弾性体とが、電気的に接続されている、電解槽。

〔２〕

前記第２の弾性体の厚みが、前記第１の弾性体の厚みよりも大きい、〔１〕に記載の電解槽。

〔３〕

前記第２の弾性体の常用面圧が、前記第１の弾性体の常用面圧よりも大きい、〔１〕又は〔２〕に記載の電解槽。

〔４〕

前記陽極と前記隔膜との間に配される第２の電解用電極をさらに備え、

前記第２の電解用電極が陽極電極として機能し、

前記第２の電解用電極と前記陽極とが、電気的に接続されている、〔１〕～〔３〕のいずれか１項に記載の電解槽。

〔５〕

陽極と、前記陽極に対向する陰極と、前記陽極と前記陰極との間に配される隔膜と、前記陰極を前記陽極へ向かう方向に押圧する第１の弾性体と、を備える既存電解槽から、新たな電解槽を製造するための方法であって、

前記既存電解槽において、前記隔膜と前記陰極との間に第１の電解用電極を配し、かつ、前記第１の電解用電極と前記陰極との間に第２の弾性体を配する工程（Ａ）を含み、

前記第２の弾性体が、前記陽極へ向かう方向に前記第１の電解用電極を押圧し、

前記第１の電解用電極が陰極電極として機能し、

前記第１の電解用電極と前記第２の弾性体と前記陰極と前記第１の弾性体とが、電気的に接続されている、電解槽の製造方法。

〔６〕

前記第２の弾性体の厚みが、前記第１の弾性体の厚みよりも大きい、〔５〕に記載の電解槽の製造方法。

〔７〕

前記第２の弾性体の常用面圧が、前記第１の弾性体の常用面圧よりも大きい、〔５〕又は〔６〕に記載の電解槽の製造方法。

〔８〕

前記陽極と前記隔膜との間に第２の電解用電極を配する工程（Ｂ）をさらに含み、

前記第２の電解用電極が陽極電極として機能し、

前記第２の電解用電極と前記陽極とが、電気的に接続されている、〔５〕～〔７〕のいずれか１項に記載の電解槽の製造方法。

〔９〕

前記工程（Ａ）が、前記隔膜を除去するサブ工程（ａ１）と、前記サブ工程（ａ１）の後、新たな隔膜と前記第１の電解用電極とを含む積層体を、前記第２の弾性体と前記陽極との間に配するサブ工程（ａ２）とを含む、〔５〕～〔７〕のいずれか１項に記載の電解槽の製造方法。

〔１０〕

前記積層体が第２の電解用電極をさらに含み、

前記第２の電解用電極が陽極電極として機能し、

前記第２の電解用電極と前記陽極とが、電気的に接続されている、〔９〕に記載の電解槽の製造方法。

[0008] また、本発明者らは、第２の目的を達成すべく鋭意検討を重ねた結果、ナローギャップ電解槽で使用されていた電解セルを改造することによってゼロギャップ電解槽を製造する方法において、新たな隔膜と電解用電極とを含む積層体を配することにより、上記課題が解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、以下の態様を包含する。

〔１１〕

陽極と、前記陽極に対向する陰極と、前記陽極と前記陰極との間に配される隔膜と、前記陰極を直接支持する支持体と、を備える既存電解槽から、新たな電解槽を製造するための方法であって、

前記既存電解槽において、前記隔膜を、新たな隔膜と第１の電解用電極とを含む積層体に交換し、かつ、前記第１の電解用電極と前記陰極との間に弾性体を配する工程（Ａ）を含み、

前記弾性体が、前記陽極へ向かう方向に前記第１の電解用電極を押圧し、

前記第１の電解用電極の厚みが１２０μｍ以下であり、

前記第１の電解用電極と前記弾性体と前記陰極と前記支持体とが、電気的に接続されている、電解槽の製造方法。

〔１２〕

前記積層体が第２の電解用電極をさらに含み、

前記第２の電解用電極が陽極電極として機能し、

前記第２の電解用電極と前記陽極とが、電気的に接続されている、〔１１〕に記載の電解槽の製造方法。

〔１３〕

陽極と、

前記陽極に対向する陰極と、

前記陽極と前記陰極との間に配される隔膜と、

前記隔膜と前記陰極との間に配される第１の電解用電極と、

前記陽極と前記隔膜との間に配される第２の電解用電極と、

前記第１の電解用電極と前記陰極との間に配され、かつ、当該第１の電解用電極を前記陽極へ向かう方向に押圧する弾性体と、

前記陰極を直接支持する支持体と、

を備え、

前記第１の電解用電極が陰極電極として機能し、

前記第２の電解用電極が陽極電極として機能し、

前記第１の電解用電極の厚みが１２０μｍ以下であり、

前記第１の電解用電極と前記弾性体と前記陰極と前記支持体とが、電気的に接続されており、

前記第２の電解用電極と前記陽極とが、電気的に接続されている、電解槽。

〔１４〕

陽極と、前記陽極に対向する陰極と、前記陽極と前記陰極との間に配される隔膜と、前記陰極を直接支持する支持体と、を備える既存電解セルから、新たな電解セルを製造するための方法であって、

前記既存電解槽において、前記隔膜を、新たな隔膜と第１の電解用電極とを含む積層体に交換し、かつ、前記第１の電解用電極と前記陰極との間に弾性体を配する工程（Ａ）を含み、

前記弾性体が、前記陽極へ向かう方向に前記第１の電解用電極を押圧し、

前記第１の電解用電極の厚みが１２０μｍ以下であり、

前記第１の電解用電極と前記弾性体と前記陰極と前記支持体とが、電気的に接続されている、電解セルの製造方法。

〔１５〕

前記積層体が第２の電解用電極をさらに含み、

前記第２の電解用電極が陽極電極として機能し、

前記第２の電解用電極と前記陽極とが、電気的に接続されている、〔１４〕に記載の電解セルの製造方法。

〔１６〕

陽極と、

前記陽極に対向する陰極と、

前記陽極と前記陰極との間に配される隔膜と、

前記隔膜と前記陰極との間に配される第１の電解用電極と、

前記陽極と前記隔膜との間に配される第２の電解用電極と、

前記第１の電解用電極と前記陰極との間に配され、かつ、当該第１の電解用電極を前記陽極へ向かう方向に押圧する弾性体と、

前記陰極を直接支持する支持体と、

を備え、

前記第１の電解用電極が陰極電極として機能し、

前記第２の電解用電極が陽極電極として機能し、

前記第１の電解用電極の厚みが１２０μｍ以下であり、

前記第１の電解用電極と前記弾性体と前記陰極と前記支持体とが、電気的に接続されており、

前記第２の電解用電極と前記陽極とが、電気的に接続されている、電解セル。

〔１７〕

〔１６〕に記載の電解セルを有する電解槽。

発明の効果

[0009] 本発明の一態様によれば、電解槽における電極更新の際の作業効率を向上させることができる、電解槽の製造方法、及びそれに対応する構造を備える電解槽を提供することができる。

また、本発明の他の態様によれば、ナローギャップ電解槽で使用されていた電解セルを改造することによってゼロギャップ電解槽を製造する方法において、ゼロギャップ化を図るだけでなく既存の陰極及び隔膜の性能を更新でき、さらに作業効率にも優れる電解槽の製造方法、及びそれに対応する構造を備える電解槽を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]図１は、第１実施形態に係る電解セルの模式的断面図である。

[図2]図２は、第１実施形態に係る既存の電解槽における、２つの電解セルが直列に接続された状態を示す模式的断面図である。

[図3]図３は、第１実施形態に係る電解槽における、２つの電解セルが直列に接続された状態を例示する模式的断面図である。

[図4]図４は、第１実施形態に係る電解槽の模式図である。

[図5]図５は、第１実施形態に係る電解槽を組み立てる工程を示す模式的斜視図である。

[図6]図６は、本実施形態における電解セルが備えうる逆電流吸収体の模式的断面図である。

[図7]図７は、本実施形態における電解用電極の模式的断面図である。

[図8]図８は、本実施形態におけるイオン交換膜の構造を例示する断面模式図である。

[図9]図９は、本実施形態におけるイオン交換膜を構成する強化芯材の開口率を説明するための概略図である。

[図10]図１０は、イオン交換膜の連通孔を形成する方法を説明するための模式図である。

[図11]図１１は、第１実施形態に係る電解槽の製造方法の一態様を例示する

説明図である。

[図12]図１２は、第１実施形態に係る電解槽の製造方法の別の態様を例示する説明図である。

[図13]図１３は、第１実施形態に係る電解槽の製造方法の更に別の態様を例示する説明図である。

[図14]図１４は、第１実施形態に係る電解槽の製造方法の更にまた別の態様を例示する説明図である。

[図15]図１５は、第２実施形態に係る電解セルの模式的断面図である。

[図16]図１６は、第２実施形態に係る電解槽の模式図である。

[図17]図１７は、第２実施形態に係る電解槽を組み立てる工程を示す模式的斜視図である。

[図18]図１８は、第２実施形態に係る電解槽の製造方法に用いられる部材の概要図である。図１８（Ａ）は、弾性体の概要図である。図１８（Ｂ）は、第１の電解用電極と隔膜との積層体の概要図である。図１８（Ｃ）は、第１の電解用電極と隔膜と第２の電解用電極との積層体の概要図である。

[図19]図１９は、第２実施形態に係る電解槽の製造方法の一態様を実施した場合に得られる、電解セルを例示する模式的断面図である。

[図20]図２０は、第２実施形態に係る電解槽の製造方法の別の態様を実施した場合に得られる、電解セルを例示する模式的断面図である。

発明を実施するための形態

[0011] 以下、本発明の実施形態（以下、本実施形態ともいう）について、必要に応じて図面を参照しつつ詳細に説明する。以下の実施形態は、本発明を説明するための例示であり、本発明は以下の内容に限定されない。また、添付図面は実施形態の一例を示したものであり、形態はこれに限定して解釈されるものではない。本発明は、その要旨の範囲内で適宜に変形して実施できる。なお、図面中上下左右等の位置関係は、特に断らない限り、図面に示す位置関係に基づく。図面の寸法及び比率は図示されたものに限られるものではない。

[0012] ＜第１実施形態＞

ここでは、本実施形態に係る第１の態様（以下、「第１実施形態」ともいう。）について、図１～１４を参照しつつ詳細に説明する。

[0013] ［電解槽］

第１実施形態（以降、特に断りがない限り、＜第１実施形態＞の項における「本実施形態」は第１実施形態を意味する。）の電解槽は、陽極と、前記陽極に対向する陰極と、前記陽極と前記陰極との間に配される隔膜と、前記陰極を前記陽極へ向かう方向に押圧する第１の弾性体と、前記隔膜と前記陰極との間に配される第１の電解用電極と、前記第１の電解用電極と前記陰極との間に配され、かつ、前記第１の電解用電極を前記陽極へ向かう方向に押圧する第２の弾性体と、を備え、前記第１の電解用電極が陰極電極として機能し、前記第１の電解用電極と前記第２の弾性体と前記陰極と前記第１の弾性体とが、電気的に接続されている。

上記の構成を有する電解槽によれば、第２の弾性体は第１の電解用電極を前記陽極へ向かう方向に押圧することとなるため、第１の弾性体が劣化してゼロギャップを維持するために十分な弾性を失った場合でも、第２の弾性体の弾性によってゼロギャップを維持することが可能となり、第１の弾性体自体を除去及び交換する必要がなくなる。さらに、仮に第２の弾性体が劣化してゼロギャップを維持するために十分な弾性を失った場合でも、当該第２の弾性体は隣接する部材に挟持されているものであるため、当該挟持を解除するのみで容易に第２の弾性体自体を新品に交換できる。

加えて、陰極が劣化した場合でも、第１の電解用電極が陰極電極として機能するため、陰極自体を除去及び交換する必要がなくなる。さらに、仮に第１の電解用電極が劣化して電解性能が低下した場合でも、当該第１の電解用電極は隣接する部材に挟持されているものであるため、当該挟持を解除するのみで容易に第１の電解用電極を新品に交換できる。

したがって、本実施形態の電解槽によれば、電解槽における電極更新の際の煩雑な作業を避けることができる。

本実施形態において、陽極を含む陽極室と、陰極を含む陰極室とを組み合わせたものを電解セルと称し、以下で各部材を詳細に説明する。

[0014] 〔電解セル〕

まず、本実施形態の電解槽の構成単位として使用できる電解セルについて説明する。図１は、電解セル５０の断面図である。

電解セル５０は、陽極室６０と、陰極室７０と、陽極室６０及び陰極室７０の間に設置された隔壁８０と、陽極室６０に設置された陽極１１と、陰極室７０に設置された陰極２１と、を備える。必要に応じて陰極室内に設置された逆電流吸収体１８を備えてもよい。１つの電解セル５０に属する陽極１１及び陰極２１は互いに電気的に接続されている。電解セル５０は、次の陰極構造体を備えるものということもできる。陰極構造体９０は、陰極室７０と、陰極室７０に設置された陰極２１と、陰極室７０内に設置された逆電流吸収体１８と、を備え、逆電流吸収体１８は、図６に示すように基材１８ａと当該基材１８ａ上に形成された逆電流吸収層１８ｂとを有し、陰極２１と逆電流吸収層１８ｂとが電気的に接続されている。陰極室７０は、集電体２３と、当該集電体を支持する支持体２４と、金属弾性体である第１の弾性体２２とを更に有する。第１の弾性体２２は、集電体２３及び陰極２１の間に設置されている。支持体２４は、集電体２３及び隔壁８０の間に設置されている。集電体２３は、第１の弾性体２２を介して、陰極２１と電気的に接続されている。隔壁８０は、支持体２４を介して、集電体２３と電気的に接続されている。したがって、隔壁８０、支持体２４、集電体２３、第１の弾性体２２及び陰極２１は電気的に接続されている。陰極２１及び逆電流吸収層１８ｂは電気的に接続されている。陰極２１及び逆電流吸収層は、直接接続されていてもよく、集電体、支持体、金属弾性体又は隔壁等を介して間接的に接続されていてもよい。陰極２１の表面全体は還元反応のための触媒層で被覆されていることが好ましい。また、電気的接続の形態は、隔壁８０と支持体２４、支持体２４と集電体２３、集電体２３と第１の弾性体２２がそれぞれ直接取り付けられ、第１の弾性体２２上に陰極２１が積層される形態で

あってもよい。これらの各構成部材を互いに直接取り付ける方法として、溶接等が挙げられる。また、逆電流吸収体１８、陰極２１、および集電体２３を総称して陰極構造体９０としてもよい。

[0015] 図２は、本実施形態の電解槽を組み立てる前の、電解槽内において隣接する２つの電解セル５０の断面図である。図３は、本実施形態の電解槽４内において隣接する２つの電解セル５０の断面図である。図４は、本実施形態の電解槽４を示す。図５は、電解槽４を組み立てる工程を示す。

[0016] 図２に示すように、電解セル５０、陽イオン交換膜５１、電解セル５０がこの順序で直列に並べられている。図２において隣接する２つの電解セルのうち一方の電解セル５０の陽極室と他方の電解セル５０の陰極室との間に陽イオン交換膜５１が配置されている。つまり、電解セル５０の陽極室６０と、これに隣接する電解セル５０の陰極室７０とは、陽イオン交換膜５１で隔てられる。図４に示すように、電解槽４は、陽イオン交換膜５１を介して直列に接続された複数の電解セル５０から構成される。つまり、電解槽４は、直列に配置された複数の電解セル５０と、隣接する電解セル５０の間に配置された陽イオン交換膜５１と、を備える複極式電解槽である。図５に示すように、電解槽４は、陽イオン交換膜５１を介して複数の電解セル５０を直列に配置して、プレス器５により連結されることにより組み立てられる。

[0017] 本実施形態の電解槽が有する構造について、図３（Ａ）を用いて説明する。図３（Ａ）に示すように、電解槽４内において、陽イオン交換膜５１とその左側の電解セル５０との間に第１の電解用電極５３が配される。すなわち、第１の電解用電極５３は、陰極２１と陽イオン交換膜５１との間に配され、陰極電極として機能する。さらに、図３（Ａ）に示すように、第１の電解用電極５３と陰極２１との間に第２の弾性体２２’が配される。

このように、本実施形態の電解槽において、第２の弾性体２２’は第１の電解用電極５３を陽極１１へ向かう方向に押圧することとなるため、第１の弾性体２２が劣化してゼロギャップを維持するために十分な弾性を失った場合でも、第２の弾性体２２’の弾性によってゼロギャップを維持することが

可能となり、第１の弾性体２２自体を除去及び交換する必要がなくなる。さらに、仮に第２の弾性体２２’が劣化してゼロギャップを維持するために十分な弾性を失った場合でも、当該第２の弾性体２２’は隣接する部材に挟持されているものであるため、当該挟持を解除するのみで容易に第２の弾性体自体を新品に交換できる。

加えて、陰極２１が劣化した場合でも、第１の電解用電極５３が陰極電極として機能するため、陰極２１自体を除去及び交換する必要がなくなる。さらに、仮に第１の電解用電極５３が劣化して電解性能が低下した場合でも、当該第１の電解用電極５３は隣接する部材に挟持されているものであるため、当該挟持を解除するのみで容易に第１の電解用電極を新品に交換できる。

[0018] 本実施形態の電解槽が有する好ましい構造について、図３（Ｂ）を用いて説明する。図３（Ｂ）に示すように、電解槽４内において、陽イオン交換膜５１とその左側の電解セル５０との間に、第１の電解用電極５３と陽イオン交換膜５１と第２の電解用電極５３’との積層体５４が配される。すなわち、第１の電解用電極５３は、陰極２１と陽イオン交換膜５１との間に配され、陰極電極として機能する一方、第２の電解用電極５３’は、陽極１１と陽イオン交換膜５１との間に配され、陽極電極として機能する。さらに、図３（Ｂ）に示すように、第１の電解用電極５３と陰極２１との間に第２の弾性体２２’が配される。

このような電解槽においても、第２の弾性体２２’は第１の電解用電極５３を陽極１１へ向かう方向に押圧することとなるため、第１の弾性体２２が劣化してゼロギャップを維持するために十分な弾性を失った場合でも、第２の弾性体２２’の弾性によってゼロギャップを維持することが可能となり、第１の弾性体２２自体を除去及び交換する必要がなくなる。さらに、仮に第２の弾性体２２’が劣化してゼロギャップを維持するために十分な弾性を失った場合でも、当該第２の弾性体２２’は隣接する部材に挟持されているものであるため、当該挟持を解除するのみで容易に第２の弾性体自体を新品に交換できる。

加えて、陰極２１が劣化した場合でも、第１の電解用電極５３が陰極電極として機能するため、陰極２１自体を除去及び交換する必要がなくなる。さらに、仮に第１の電解用電極５３が劣化して電解性能が低下した場合でも、当該第１の電解用電極５３は隣接する部材に挟持されているものであるため、当該挟持を解除するのみで容易に第１の電解用電極を新品に交換できる。

また、陽極１１が劣化した場合でも、第２の電解用電極５３’が陽極電極として機能するため、陽極１１自体を除去及び交換する必要がなくなる。さらに、仮に第２の電解用電極５３’が劣化して電解性能が低下した場合でも、当該第２の電解用電極５３’は隣接する部材に挟持されているものであるため、当該挟持を解除するのみで容易に第２の電解用電極を新品に交換できる。

[0019] 電解槽４は、電源に接続される陽極端子７と陰極端子６とを有する。電解槽４内で直列に連結された複数の電解セル５０のうち最も端に位置する電解セル５０の陽極１１は、陽極端子７に電気的に接続される。電解槽４内で直列に連結された複数の電解セル２のうち陽極端子７の反対側の端に位置する電解セルの陰極２１は、陰極端子６に電気的に接続される。電解時の電流は、陽極端子７側から、各電解セル５０の陽極及び陰極を経由して、陰極端子６へ向かって流れる。なお、連結した電解セル５０の両端には、陽極室のみを有する電解セル（陽極ターミナルセル）と、陰極室のみを有する電解セル（陰極ターミナルセル）を配置してもよい。この場合、その一端に配置された陽極ターミナルセルに陽極端子７が接続され、他の端に配置された陰極ターミナルセルに陰極端子６が接続される。

[0020] 塩水の電解を行なう場合、各陽極室６０には塩水が供給され、陰極室７０には純水又は低濃度の水酸化ナトリウム水溶液が供給される。各液体は、電解液供給管（図中省略）から、電解液供給ホース（図中省略）を経由して、各電解セル５０に供給される。また、電解液及び電解による生成物は、電解液回収管（図中省略）より、回収される。電解において、塩水中のナトリウムイオンは、一方の電解セル５０の陽極室６０から、陽イオン交換膜５１を

通過して、隣の電解セル５０の陰極室７０へ移動する。よって、電解中の電流は、電解セル５０が直列に連結された方向に沿って、流れることになる。つまり、電流は、陽イオン交換膜５１を介して陽極室６０から陰極室７０に向かって流れる。塩水の電解に伴い、陽極１１側で塩素ガスが生成し、陰極２１側で水酸化ナトリウム（溶質）と水素ガスが生成する。

[0021] （陽極室）

陽極室６０は、陽極１１または陽極給電体１１を有する。ここでいう給電体としては、劣化した電極（すなわち既存電極）や、触媒コーティングがされていない電極等を意味する。本実施形態における電解用電極を陽極側へ挿入した場合には、１１は陽極給電体として機能する。本実施形態における電解用電極を陽極側へ挿入しない場合には、１１は陽極として機能する。また、陽極室６０は、陽極室６０に電解液を供給する陽極側電解液供給部と、陽極側電解液供給部の上方に配置され、隔壁８０と略平行または斜めになるように配置されたバッフル板と、バッフル板の上方に配置され、気体が混入した電解液から気体を分離する陽極側気液分離部とを有することが好ましい。

[0022] （陽極）

本実施形態における電解用電極を陽極側へ挿入しない場合には、陽極室６０の枠（すなわち、陽極枠）内には、陽極１１が設けられている。陽極１１としては、いわゆるＤＳＡ（登録商標）等の金属電極を用いることができる。ＤＳＡとは、ルテニウム、イリジウム、チタンを成分とする酸化物によって表面を被覆されたチタン基材の電極である。

形状としては、パンチングメタル、不織布、発泡金属、エキスパンドメタル、エレクトロフォーミングにより形成した金属多孔箔、金属線を編んで作製したいわゆるウーブンメッシュ等いずれのものも使用できる。

[0023] （陽極給電体）

本実施形態における電解用電極を陽極側へ挿入した場合には、陽極室６０の枠内には、陽極給電体１１が設けられている。陽極給電体１１としては、いわゆるＤＳＡ（登録商標）等の金属電極を用いることもできるし、触媒コ

ーティングがされていないチタンを用いることもできる。また、触媒コーティング厚みを薄くしたＤＳＡを用いることもできる。さらに、使用済みの陽極を用いることもできる。

形状としては、パンチングメタル、不織布、発泡金属、エキスパンドメタル、エレクトロフォーミングにより形成した金属多孔箔、金属線を編んで作製したいわゆるウーブンメッシュ等いずれのものも使用できる。

[0024] （陽極側電解液供給部）

陽極側電解液供給部は、陽極室６０に電解液を供給するものであり、電解液供給管に接続される。陽極側電解液供給部は、陽極室６０の下方に配置されることが好ましい。陽極側電解液供給部としては、例えば、表面に開口部が形成されたパイプ（分散パイプ）等を用いることができる。かかるパイプは、陽極１１の表面に沿って、電解セルの底部１９に対して平行に配置されていることがより好ましい。このパイプは、電解セル５０内に電解液を供給する電解液供給管（液供給ノズル）に接続される。液供給ノズルから供給された電解液はパイプによって電解セル５０内まで搬送され、パイプの表面に設けられた開口部から陽極室６０の内部に供給される。パイプを、陽極１１の表面に沿って、電解セルの底部１９に平行に配置することで、陽極室６０の内部に均一に電解液を供給することができるため好ましい。

[0025] （陽極側気液分離部）

陽極側気液分離部は、バッフル板の上方に配置されることが好ましい。電解中において、陽極側気液分離部は、塩素ガス等の生成ガスと電解液を分離する機能を有する。なお、特に断りがない限り、上方とは、図１の電解セル５０における上方向を意味し、下方とは、図１の電解セル５０における下方向を意味する。

[0026] 電解時、電解セル５０で発生した生成ガスと電解液が混相（気液混相）となり系外に排出されると、電解セル５０内部の圧力変動によって振動が発生し、イオン交換膜の物理的な破損を引き起こす場合がある。これを抑制するために、本実施形態における電解セル５０には、気体と液体を分離するため

の陽極側気液分離部が設けられていることが好ましい。陽極側気液分離部には、気泡を消去するための消泡板が設置されることが好ましい。気液混相流が消泡板を通過するときに気泡がはじけることにより、電解液とガスに分離することができる。その結果、電解時の振動を防止することができる。

[0027] （バッフル板）

バッフル板は、陽極側電解液供給部の上方に配置され、かつ、隔壁８０と略平行または斜めに配置されることが好ましい。バッフル板は、陽極室６０の電解液の流れを制御する仕切り板である。バッフル板を設けることで、陽極室６０において電解液（塩水等）を内部循環させ、その濃度を均一にすることができる。内部循環を起こすために、バッフル板は、陽極１１近傍の空間と隔壁８０近傍の空間とを隔てるように配置することが好ましい。かかる観点から、バッフル板は、陽極１１及び隔壁８０の各表面に対向するように設けられていることが好ましい。バッフル板により仕切られた陽極近傍の空間では、電解が進行することにより電解液濃度（塩水濃度）が下がり、また、塩素ガス等の生成ガスが発生する。これにより、バッフル板により仕切られた陽極１１近傍の空間と、隔壁８０近傍の空間とで気液の比重差が生まれる。これを利用して、陽極室６０における電解液の内部循環を促進させ、陽極室６０の電解液の濃度分布をより均一にすることができる。

[0028] なお、図１に示していないが、陽極室６０の内部に集電体を別途設けてもよい。かかる集電体としては、後述する陰極室の集電体と同様の材料や構成とすることもできる。また、陽極室６０においては、陽極１１自体を集電体として機能させることもできる。

[0029] （隔壁）

隔壁８０は、陽極室６０と陰極室７０の間に配置されている。隔壁８０は、セパレータと呼ばれることもあり、陽極室６０と陰極室７０とを区画するものである。隔壁８０としては、電解用のセパレータとして公知のものを使用することができ、例えば、陰極側にニッケル、陽極側にチタンからなる板を溶接した隔壁等が挙げられる。

[0030] （陰極室）

陰極室７０は、本実施形態における電解用電極を陰極側へ挿入した場合には、２１は陰極給電体として機能し、本実施形態における電解用電極を陰極側へ挿入しない場合には、２１は陰極として機能する。逆電流吸収体を有する場合は、陰極あるいは陰極給電体２１と逆電流吸収体は電気的に接続されている。また、陰極室７０も陽極室６０と同様に、陰極側電解液供給部、陰極側気液分離部を有していることが好ましい。なお、陰極室７０を構成する各部位のうち、陽極室６０を構成する各部位と同様のものについては説明を省略する。

[0031] （陰極）

本実施形態における電解用電極を陰極側へ挿入しない場合には、陰極室７０の枠（すなわち、陰極枠）内には、陰極２１が設けられている。陰極２１は、ニッケル基材とニッケル基材を被覆する触媒層とを有することが好ましい。ニッケル基材上の触媒層の成分としては、Ｒｕ、Ｃ、Ｓｉ、Ｐ、Ｓ、Ａｌ、Ｔｉ、Ｖ、Ｃｒ、Ｍｎ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｃｕ、Ｚｎ、Ｙ、Ｚｒ、Ｎｂ、Ｍｏ、Ｒｈ、Ｐｄ、Ａｇ、Ｃｄ、Ｉｎ、Ｓｎ、Ｔａ、Ｗ、Ｒｅ、Ｏｓ、Ｉｒ、Ｐｔ、Ａｕ、Ｈｇ、Ｐｂ、Ｂｉ、Ｌａ、Ｃｅ、Ｐｒ、Ｎｄ、Ｐｍ、Ｓｍ、Ｅｕ、Ｇｄ、Ｔｂ、Ｄｙ、Ｈｏ、Ｅｒ、Ｔｍ、Ｙｂ、Ｌｕ等の金属及び当該金属の酸化物又は水酸化物が挙げられる。触媒層の形成方法としては、メッキ、合金めっき、分散・複合めっき、ＣＶＤ、ＰＶＤ、熱分解及び溶射が挙げられる。これらの方法を組み合わせてもよい。触媒層は必要に応じて複数の層、複数の元素を有してもよい。また、必要に応じて陰極２１に還元処理を施してもよい。なお、陰極２１の基材としては、ニッケル、ニッケル合金、鉄あるいはステンレスにニッケルをメッキしたものを用いてもよい。

形状としては、パンチングメタル、不織布、発泡金属、エキスパンドメタル、エレクトロフォーミングにより形成した金属多孔箔、金属線を編んで作製したいわゆるウーブンメッシュ等いずれのものも使用できる。

[0032] （陰極給電体）

本実施形態における電解用電極を陰極側へ挿入した場合には、陰極室７０の枠内には、陰極給電体２１が設けられている。陰極給電体２１に触媒成分が被覆されていてもよい。その触媒成分は、もともと陰極として使用されて、残存したものでもよい。触媒層の成分としては、Ｒｕ、Ｃ、Ｓｉ、Ｐ、Ｓ、Ａｌ、Ｔｉ、Ｖ、Ｃｒ、Ｍｎ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｃｕ、Ｚｎ、Ｙ、Ｚｒ、Ｎｂ、Ｍｏ、Ｒｈ、Ｐｄ、Ａｇ、Ｃｄ、Ｉｎ、Ｓｎ、Ｔａ、Ｗ、Ｒｅ、Ｏｓ、Ｉｒ、Ｐｔ、Ａｕ、Ｈｇ、Ｐｂ、Ｂｉ、Ｌａ、Ｃｅ、Ｐｒ、Ｎｄ、Ｐｍ、Ｓｍ、Ｅｕ、Ｇｄ、Ｔｂ、Ｄｙ、Ｈｏ、Ｅｒ、Ｔｍ、Ｙｂ、Ｌｕ等の金属及び当該金属の酸化物又は水酸化物が挙げられる。触媒層の形成方法としては、メッキ、合金めっき、分散・複合めっき、ＣＶＤ、ＰＶＤ、熱分解及び溶射が挙げられる。これらの方法を組み合わせてもよい。触媒層は必要に応じて複数の層、複数の元素を有してもよい。また、触媒コーティングがされてない、ニッケル、ニッケル合金、鉄あるいはステンレスに、ニッケルをメッキしたものを用いてもよい。なお、陰極給電体２１の基材としては、ニッケル、ニッケル合金、鉄あるいはステンレスにニッケルをメッキしたものを用いてもよい。

形状としては、パンチングメタル、不織布、発泡金属、エキスパンドメタル、エレクトロフォーミングにより形成した金属多孔箔、金属線を編んで作製したいわゆるウーブンメッシュ等いずれのものも使用できる。

[0033] （逆電流吸収層）

前述の陰極の触媒層用の元素の酸化還元電位よりも卑な酸化還元電位を持つ材料を逆電流吸収層の材料として選択することができる。例えば、ニッケルや鉄などが挙げられる。

[0034] （集電体）

陰極室７０は集電体２３を備えることが好ましい。これにより、集電効果が高まる。本実施形態では、集電体２３は多孔板であり、陰極２１の表面と略平行に配置されることが好ましい。

[0035] 集電体２３としては、例えば、ニッケル、鉄、銅、銀、チタンなどの電気

伝導性のある金属からなることが好ましい。集電体２３は、これらの金属の混合物、合金又は複合酸化物でもよい。なお、集電体２３の形状は、集電体として機能する形状であればどのような形状でもよく、板状、網状であってもよい。

[0036] （弾性体）

集電体２３と陰極２１との間に第１の弾性体２２が設置されることにより、直列に接続された複数の電解セル５０の各陰極２１が陽イオン交換膜５１に押し付けられ、各陽極１１と各陰極２１との間の距離が短くなり、直列に接続された複数の電解セル５０全体に掛かる電圧を下げることができる。電圧が下がることにより、消費電量を下げることができる。また、第１の弾性体２２が設置されることにより、本実施形態における電解用電極を含む積層体を電解セルに設置した際に、第１の弾性体２２による押し付け圧により、該電解用電極を安定して定位置に維持することができる。ただし、本実施形態においては、第１の弾性体２２は電解槽の長期運転に伴い経時的に劣化していくことを想定している。すなわち、第１の弾性体２２は、劣化によりゼロギャップを維持するために十分な弾性を失ったものであってもよい。このように第１の弾性体２２が劣化していたとしても、本実施形態においては、第２の弾性体の弾性によってゼロギャップを維持することができる。

[0037] 第１の弾性体２２及び第２の弾性体２２’としては、渦巻きばね、コイル等のばね部材、クッション性のマット等を用いることができる。また、第１の弾性体２２及び第２の弾性体２２’としては、イオン交換膜を押し付ける応力等を考慮して適宜好適なものを採用できる。第１の弾性体２２は陰極室７０側の集電体２３の表面上に設けてもよいし、陽極室６０側の隔壁の表面上に設けてもよい。通常、陰極室７０が陽極室６０よりも小さくなるよう両室が区画されているので、枠体の強度等の観点から、第１の弾性体２２を陰極室７０の集電体２３と陰極２１の間に設けることが好ましい。また、第１の弾性体２２及び第２の弾性体２２’は、ニッケル、鉄、銅、銀、チタンなどの電気伝導性を有する金属からなることが好ましい。

本実施形態において、第１の弾性体２２及び第２の弾性体２２’は、互いに同一の形状、材質及び物性を有するものであってもよく、これらにおいて互いに異なるものであってもよい。

[0038] 本実施形態の電解槽において、第１の弾性体の劣化に起因してゼロギャップ構造が失われることを効果的に防止する観点から、第２の弾性体の厚みは、第１の弾性体の厚みよりも大きいことが好ましい。上記同様の観点から、第２の弾性体の常用面圧が、第１の弾性体の常用面圧よりも大きいことが好ましい。

なお、第１の弾性体の厚み及び第２の弾性体の厚みは特に限定されず、いずれも、例えば０．１ｍｍ～１５ｍｍとすることができ、好ましくは０．２ｍｍ～１０ｍｍであり、より好ましくは０．５ｍｍ～７ｍｍである。

また、第１の弾性体の常用面圧及び第２の弾性体の常用面圧も特に限定されず、いずれも、例えば３０ｇｆ／ｃｍ^2～３５０ｇｆ／ｃｍ^{2}とすることができ、好ましくは４０～３００ｇｆ／ｃｍ^{2}であり、より好ましくは５０～２５０ｇｆ／ｃｍ^{2}である。

[0039] （支持体）

陰極室７０は、集電体２３と隔壁８０とを電気的に接続する支持体２４を備えることが好ましい。これにより、効率よく電流を流すことができる。

[0040] 支持体２４は、ニッケル、鉄、銅、銀、チタンなど電気伝導性を有する金属からなることが好ましい。また、支持体２４の形状としては、集電体２３を支えることができる形状であればどのような形状でもよく、棒状、板状又は網状であってよい。支持体２４は、例えば、板状である。複数の支持体２４は、隔壁８０と集電体２３との間に配置される。複数の支持体２４は、それぞれの面が互いに平行になるように並んでいる。支持体２４は、隔壁８０及び集電体２３に対して略垂直に配置されている。

[0041] （陽極側ガスケット、陰極側ガスケット）

陽極側ガスケット１２は、陽極室６０を構成する枠体表面に配置されることが好ましい。陰極側ガスケット１３は、陰極室７０を構成する枠体表面に

配置されていることが好ましい。１つの電解セルが備える陽極側ガスケット１２と、これに隣接する電解セルの陰極側ガスケット１３とが、陽イオン交換膜５１を挟持するように、電解セル同士が接続される（図２参照）。これらのガスケットにより、陽イオン交換膜５１を介して複数の電解セル５０を直列に接続する際に、接続箇所に気密性を付与することができる。

[0042] ガスケットとは、イオン交換膜と電解セルとの間をシールするものである。ガスケットの具体例としては、中央に開口部が形成された額縁状のゴム製シート等が挙げられる。ガスケットには、腐食性の電解液や生成するガス等に対して耐性を有し、長期間使用できることが求められる。そこで、耐薬品性や硬度の点から、通常、エチレン・プロピレン・ジエンゴム（ＥＰＤＭゴム）、エチレン・プロピレンゴム（ＥＰＭゴム）の加硫品や過酸化物架橋品等がガスケットとして用いられる。また、必要に応じて液体に接する領域（接液部）をポリテトラフルオロエチレン（ＰＴＦＥ）やテトラフルオロエチレン・パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体（ＰＦＡ）などのフッ素系樹脂で被覆したガスケットを用いることもできる。これらガスケットは、電解液の流れを妨げないように、それぞれ開口部を有していればよく、その形状は特に限定されない。例えば、陽極室６０を構成する陽極室枠又は陰極室７０を構成する陰極室枠の各開口部の周縁に沿って、額縁状のガスケットが接着剤等で貼り付けられる。そして、例えば陽イオン交換膜５１を介して２体の電解セル５０を接続する場合（図２参照）、陽イオン交換膜５１を介してガスケットを貼り付けた各電解セル５０を締め付ければよい。これにより、電解液、電解により生成するアルカリ金属水酸化物、塩素ガス、水素ガス等が電解セル５０の外部に漏れることを抑制することができる。

[0043] 〔積層体〕

本実施形態における電解用電極は、イオン交換膜や微多孔膜などの隔膜との積層体として用いることができる。すなわち、本実施形態における積層体は、第１の電解用電極と隔膜とを含むものであってもよく、第１の電解用電極と隔膜と第２の電解用電極とを含むものであってもよい。電解用電極及び

隔膜の具体例について、以下で詳述する。

[0044] 〔電解用電極〕

本実施形態における電解用電極は、特に限定されないが、上述のように隔膜と積層体を構成できるもの、すなわち、隔膜と一体化可能なものであることが好ましく、捲回体として用いられるものであることがより好ましい。電解用電極は、電解槽において陰極として機能するものであってもよく、陽極として機能するものであってもよい。また、電解用電極の材質・形状・物性等については、後述する本実施形態における工程（Ａ），（Ｂ）や電解槽の構成等を考慮し、適切なものを適宜選択することができる。以下、本実施形態における電解用電極の好ましい態様について説明するが、これらはあくまで工程（Ａ），（Ｂ）を実施する上で好ましい態様の例示に過ぎず、後述する態様以外の電解用電極も適宜採用することができる。

[0045] 本実施形態における電解用電極は、良好なハンドリング性が得られ、イオン交換膜や微多孔膜などの隔膜、給電体(劣化した電極及び触媒コーティングがされていない電極)などと良好な接着力を有する観点から、単位質量・単位面積あたりのかかる力が、１．６Ｎ／（ｍｇ・ｃｍ^2）以下であることが好ましく、より好ましくは１．６Ｎ／（ｍｇ・ｃｍ^2）未満であり、さらに好ましくは１．５Ｎ／（ｍｇ・ｃｍ^2）未満であり、よりさらに好ましくは１．２Ｎ／ｍｇ・ｃｍ^{2}以下であり、一層好ましくは１．２０Ｎ／ｍｇ・ｃｍ^{2}以下である。より一層好ましくは１．１Ｎ／ｍｇ・ｃｍ^{2}以下であり、さらに一層好ましくは１．１０Ｎ／ｍｇ・ｃｍ^{2}以下であり、特に好ましくは１．０Ｎ／ｍｇ・ｃｍ^{2}以下であり、１．００Ｎ／ｍｇ・ｃｍ^{2}以下であることがとりわけ好ましい。

電解性能をより向上させる観点から、好ましくは０．００５Ｎ／（ｍｇ・ｃｍ^2）超であり、より好ましくは０．０８Ｎ／（ｍｇ・ｃｍ^2）以上であり、さらに好ましくは０．１Ｎ／ｍｇ・ｃｍ^{2}以上であり、よりさらに好ましくは０．１４Ｎ／（ｍｇ・ｃｍ^2）以上である。大型サイズ（例えば、サイズ１．５ｍ×２．５ｍ）での取り扱いが容易になるとの観点から、０．２Ｎ／（ｍ

ｇ・ｃｍ^2）以上が更により好ましい。

上記かかる力は、例えば、後述する開孔率、電極の厚み、算術平均表面粗さ等を適宜調整することで上記範囲とすることができる。より具体的には、例えば、開孔率を大きくすると、かかる力は小さくなる傾向にあり、開孔率を小さくすると、かかる力は大きくなる傾向にある。

また、良好なハンドリング性が得られ、イオン交換膜や微多孔膜などの隔膜、劣化した電極及び触媒コーティングがされていない給電体などと良好な接着力を有し、さらに、経済性の観点から、単位面積あたりの質量が、４８ｍｇ／ｃｍ^{2}以下であることが好ましく、より好ましくは、３０ｍｇ／ｃｍ^{2}以下であり、さらに好ましくは、２０ｍｇ／ｃｍ^{2}以下であり、さらに、ハンドリング性、接着性及び経済性を合わせた総合的な観点から、１５ｍｇ／ｃｍ^{2}以下であることが好ましい。下限値は、特に限定されないが、例えば、１ｍｇ／ｃｍ^{2}程度である。

上記単位面積あたりの質量は、例えば、後述する開孔率、電極の厚み等を適宜調整することで上記範囲とすることができる。より具体的には、例えば、同じ厚みであれば、開孔率を大きくすると、単位面積あたりの質量は小さくなる傾向にあり、開孔率を小さくすると、単位面積あたりの質量は大きくなる傾向にある。

[0046] かかる力は、以下の方法（ｉ）または（ii）により測定できる。かかる力は、方法（ｉ）の測定により得られた値（「かかる力（１）」とも称す）と、方法（ii）の測定により得られた値（「かかる力（２）」とも称す）とが、同一であってもよく、異なっていてもよいが、いずれの値であっても１．５Ｎ／ｍｇ・ｃｍ^{2}未満となることが好ましい。

[0047] 〔方法（ｉ）〕

粒番号３２０のアルミナでブラスト加工を施して得られるニッケル板（厚み１．２ｍｍ、２００ｍｍ角）と、イオン交換基が導入されたパーフルオロカーボン重合体の膜の両面に無機物粒子と結合剤を塗布したイオン交換膜（１７０ｍｍ角、ここでいうイオン交換膜の詳細については、実施例に記載の

とおりである）と電極サンプル（１３０ｍｍ角）とをこの順で積層させ、この積層体を純水にて十分に浸漬した後、積層体表面に付着した余分な水分を除去することで測定用サンプルを得る。なお、ブラスト処理後のニッケル板の算術平均表面粗さ（Ｒａ）は、０．５～０．８μｍである。算術平均表面粗さ（Ｒａ）の具体的な算出方法は、実施例に記載のとおりである。

温度２３±２℃、相対湿度３０±５％の条件下で、この測定用サンプル中の電極サンプルのみを引張圧縮試験機を用いて、垂直方向に１０ｍｍ／分で上昇させて、電極サンプルが、垂直方向に１０ｍｍ上昇したときの加重を測定する。この測定を３回実施して平均値を算出する。

この平均値を、電極サンプルとイオン交換膜の重なり部分の面積、およびイオン交換膜と重なっている部分の電極サンプルにおける質量で除して、単位質量・単位面積あたりのかかる力（１）（Ｎ／ｍｇ・ｃｍ^2）を算出する。

[0048] 方法（ｉ）により得られる、単位質量・単位面積あたりのかかる力（１）は、良好なハンドリング性が得られ、イオン交換膜や微多孔膜などの隔膜、劣化した電極及び触媒コーティングがされていない給電体と良好な接着力を有するとの観点から、１．６Ｎ／（ｍｇ・ｃｍ^2）以下であることが好ましく、より好ましくは１．６Ｎ／（ｍｇ・ｃｍ^2）未満であり、さらに好ましくは１．５Ｎ／（ｍｇ・ｃｍ^2）未満であり、よりさらに好ましくは１．２Ｎ／ｍｇ・ｃｍ^{2}以下であり、一層好ましくは１．２０Ｎ／ｍｇ・ｃｍ^{2}以下である。より一層好ましくは１．１Ｎ／ｍｇ・ｃｍ^{2}以下であり、さらに一層好ましくは１．１０Ｎ／ｍｇ・ｃｍ^{2}以下であり、特に好ましくは１．０Ｎ／ｍｇ・ｃｍ^{2}以下であり、１．００Ｎ／ｍｇ・ｃｍ^{2}以下であることがとりわけ好ましい。また、電解性能をより向上させる観点から、好ましくは０．００５Ｎ／（ｍｇ・ｃｍ^2）超であり、より好ましくは０．０８Ｎ／（ｍｇ・ｃｍ^2）以上であり、さらに好ましくは、０．１Ｎ／（ｍｇ・ｃｍ^2）以上であり、さらに、大型サイズ（例えば、サイズ１．５ｍ×２．５ｍ）での取り扱いが容易になるとの観点から、よりさらに好ましくは、０．１４Ｎ／（ｍｇ・ｃｍ^2）であり、０．２Ｎ／（ｍｇ・ｃｍ^2）以上であることが一層好ましい。

[0049] 〔方法（ii）〕

粒番号３２０のアルミナでブラスト加工を施して得られるニッケル板（厚み１．２ｍｍ、２００ｍｍ角、上記方法（ｉ）と同様のニッケル板）と、電極サンプル（１３０ｍｍ角）とをこの順で積層させ、この積層体を純水にて十分に浸漬した後、積層体表面に付着した余分な水分を除去することで測定用サンプルを得る。温度２３±２℃、相対湿度３０±５％の条件下で、この測定用サンプル中の電極サンプルのみを、引張圧縮試験機を用いて、垂直方向に１０ｍｍ／分で上昇させて、電極サンプルが、垂直方向に１０ｍｍ上昇したときの加重を測定する。この測定を３回実施して平均値を算出する。

この平均値を、電極サンプルとニッケル板の重なり部分の面積、およびニッケル板と重なっている部分における電極サンプルの質量で除して、単位質量・単位面積あたりの接着力（２）（Ｎ／ｍｇ・ｃｍ^2）を算出する。

[0050] 方法（ii）により得られる、単位質量・単位面積あたりのかかる力（２）は、良好なハンドリング性が得られ、イオン交換膜や微多孔膜などの隔膜、劣化した電極及び触媒コーティングがされていない給電体と良好な接着力を有するとの観点から、１．６Ｎ／（ｍｇ・ｃｍ^2）以下であることが好ましく、より好ましくは１．６Ｎ／（ｍｇ・ｃｍ^2）未満であり、さらに好ましくは１．５Ｎ／（ｍｇ・ｃｍ^2）未満であり、よりさらに好ましくは１．２Ｎ／ｍｇ・ｃｍ^{2}以下であり、一層好ましくは１．２０Ｎ／ｍｇ・ｃｍ^{2}以下である。より一層好ましくは１．１Ｎ／ｍｇ・ｃｍ^{2}以下であり、さらに一層好ましくは１．１０Ｎ／ｍｇ・ｃｍ^{2}以下であり、特に好ましくは１．０Ｎ／ｍｇ・ｃｍ^{2}以下であり、１．００Ｎ／ｍｇ・ｃｍ^{2}以下であることがとりわけ好ましい。さらに、電解性能をより向上させる観点から、好ましくは０．００５Ｎ／（ｍｇ・ｃｍ^2）超であり、より好ましくは０．０８Ｎ／（ｍｇ・ｃｍ^2）以上であり、さらに好ましくは、０．１Ｎ／（ｍｇ・ｃｍ^2）以上であり、よりさらに好ましくは、さらに、大型サイズ（例えば、サイズ１．５ｍ×２．５ｍ）での取り扱いが容易になるとの観点から、よりさらに好ましくは０．１４Ｎ／（ｍｇ・ｃｍ^2）以上である。

[0051] 本実施形態における電解用電極は、電解用電極基材及び触媒層を含むことが好ましい。該電解用電極基材の厚み（ゲージ厚み）は、特に限定されないが、良好なハンドリング性が得られ、イオン交換膜や微多孔膜などの隔膜、劣化した電極（給電体）及び触媒コーティングがされていない電極（給電体）と良好な接着力を有し、好適にロール状に巻け、良好に折り曲げることができ、大型サイズ（例えば、サイズ１．５ｍ×２．５ｍ）での取り扱いが容易になるとの観点から、３００μｍ以下が好ましく、２０５μｍ以下がより好ましく、１５５μｍ以下が更に好ましく、１３５μｍ以下が更により好ましく、１２５μｍ以下がより更により好ましく、１２０μｍ以下が一層好ましく、１００μｍ以下がより一層好ましく、ハンドリング性と経済性の観点から、５０μｍ以下が更に一層好ましい。下限値は、特に限定さないが、例えば、１μｍであり、好ましく５μｍであり、より好ましくは１５μｍである。

[0052] 本実施形態において、隔膜と電解用電極とを一体化させる上で、これらの間に液体が介在することが好ましい。当該液体は、水、有機溶媒など表面張力を発生させるものであればどのような液体でも使用することができる。液体の表面張力が大きいほど、隔膜と電解用電極との間にかかる力は大きくなるため、表面張力の大きな液体が好ましい。液体としては、次のものが挙げられる（カッコ内の数値は、その液体の２０℃における表面張力である）。

ヘキサン（２０．４４ｍＮ／ｍ）、アセトン（２３．３０ｍＮ／ｍ）、メタノール（２４．００ｍＮ／ｍ）、エタノール（２４．０５ｍＮ／ｍ）、エチレングリコール（５０．２１ｍＮ／ｍ）水（７２．７６ｍＮ／ｍ）

表面張力の大きな液体であれば、隔膜と電解用電極とが一体となり（積層体となり）やすく、電極更新がより容易となる傾向にある。隔膜と電解用電極との間の液体は表面張力によりお互いが張り付く程度の量でよく、その結果液体量が少ないため、該積層体の電解セルに設置した後に電解液に混ざっても、電解自体に影響を与えることはない。

実用状の観点からは、液体としてエタノール、エチレングリコール、水等

の表面張力が２４ｍＮ／ｍから８０ｍＮ／ｍの液体を使用することが好ましい。特に水、または水に苛性ソーダ、水酸化カリウム、水酸化リチウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等を溶解させてアルカリ性にした水溶液が好ましい。また、これらの液体に界面活性剤を含ませ、表面張力を調整することもできる。界面活性剤を含むことで、隔膜と電解用電極との接着性が変化し、ハンドリング性を調整することができる。界面活性剤としては、特に限定されず、イオン性界面活性剤、非イオン性界面活性剤のいずれも使用できる。

[0053] 本実施形態における電解用電極は、特に限定されないが、良好なハンドリング性が得られ、イオン交換膜や微多孔膜などの隔膜、劣化した電極（給電体）及び触媒コーティングがされていない電極(給電体)と良好な接着力を有するとの観点から、以下の方法（２）により測定した割合が、９０％以上であることが好ましく、９２％以上であることがより好ましく、さらに、大型サイズ（例えば、サイズ１．５ｍ×２．５ｍ）での取り扱いが容易になるとの観点から、９５％以上であることがさらに好ましい。上限値は、１００％である。

[0054] 〔方法（２）〕

イオン交換膜（１７０ｍｍ角）と、電極サンプル（１３０ｍｍ角）とをこの順で積層させる。温度２３±２℃、相対湿度３０±５％の条件下で、この積層体中の電極サンプルが外側になるように、ポリエチレンのパイプ（外径２８０ｍｍ）の曲面上に積層体を置き、積層体とパイプを純水にて十分に浸漬させ、積層体表面及びパイプに付着した余分な水分を除去し、その１分後に、イオン交換膜（１７０ｍｍ角）と、電極サンプルとが密着している部分の面積の割合（％）を測定する。

[0055] 本実施形態における電解用電極は、特に限定されないが、良好なハンドリング性が得られ、イオン交換膜や微多孔膜などの隔膜、劣化した電極（給電体）及び触媒コーティングがされていない電極（給電体）と良好な接着力を有し、好適にロール状に巻け、良好に折り曲げることができるとの観点から

、以下の方法（３）により測定した割合が、７５％以上であることが好ましく、８０％以上であることがより好ましく、さらに、大型サイズ（例えば、サイズ１．５ｍ×２．５ｍ）での取り扱いが容易になるとの観点から、９０％以上であることがさらに好ましい。上限値は、１００％である。

〔方法（３）〕

イオン交換膜（１７０ｍｍ角）と、電極サンプル（１３０ｍｍ角）とをこの順で積層させる。温度２３±２℃、相対湿度３０±５％の条件下で、この積層体中の電極サンプルが外側になるように、ポリエチレンのパイプ（外径１４５ｍｍ）の曲面上に積層体を置き、積層体とパイプを純水にて十分に浸漬させ、積層体表面及びパイプに付着した余分な水分を除去し、その１分後に、イオン交換膜（１７０ｍｍ角）と、電極サンプルとが密着している部分の面積の割合（％）を測定する。

[0056] 本実施形態における電解用電極は、特に限定されないが、良好なハンドリング性が得られ、イオン交換膜や微多孔膜などの隔膜、劣化した電極（給電体）及び触媒コーティングがされていない電極（給電体）と良好な接着力を有し、電解中に発生するガスの滞留防止の観点から、多孔構造であり、その開孔率または空隙率が５～９０％以下であることが好ましい。開孔率は、より好ましくは１０～８０％以下であり、さらに好ましくは、２０～７５％である。

なお、開孔率とは、単位体積あたりの開孔部の割合である。開孔部もサブミクロンオーダーまで勘案するのか、目に見える開口のみ勘案するのかによって、算出方法が様々である。本実施形態では、電極のゲージ厚み、幅、長さの値から体積Ｖを算出し、更に重量Ｗを実測することにより、開孔率Ａを下記の式で算出できる。

Ａ＝（１－（Ｗ／（Ｖ×ρ））×１００

ρは電極の材質の密度（ｇ／ｃｍ^3）である。例えばニッケルの場合は８．９０８ｇ／ｃｍ^3、チタンの場合は４．５０６ｇ／ｃｍ^{3}である。開孔率の調整は、パンチングメタルであれば単位面積あたりに金属を打ち抜く面積を変更

する、エキスパンドメタルであればＳＷ（短径）、ＬＷ（長径）、送りの値を変更する、メッシュであれば金属繊維の線径、メッシュ数を変更する、エレクトロフォーミングであれば使用するフォトレジストのパターンを変更する、不織布であれば金属繊維径および繊維密度を変更する、発泡金属であれは空隙を形成させるための鋳型を変更する等の方法により適宜調整することができる。

[0057] 本実施形態における電解用電極は、ハンドリング性の観点から、以下の方法（Ａ）により測定した値が、４０ｍｍ以下であることが好ましく、より好ましくは２９ｍｍ以下であり、さらに好ましくは１０ｍｍ以下であり、さらにより好ましくは６．５ｍｍ以下である。

〔方法（Ａ）〕

温度２３±２℃、相対湿度３０±５％の条件下、イオン交換膜と前記電解用電極とを積層した積層体のサンプルを、外径φ３２ｍｍの塩化ビニル製芯材の曲面上に巻きつけて固定し、６時間静置したのちに当該電解用電極を分離して水平な板に載置したとき、当該電解用電極の両端部における垂直方向の高さL_1及びL_2を測定し、これらの平均値を測定値とする。

[0058] 本実施形態における電解用電極は、当該電解用電極を５０ｍｍ×５０ｍｍのサイズとし、温度２４℃、相対湿度３２％、ピストン速度０．２ｃｍ／ｓ及び通気量０．４ｃｃ／ｃｍ^2／ｓとした場合（以下、「測定条件１」ともいう）の通気抵抗（以下、「通気抵抗１」ともいう。）が、２４ｋＰａ・ｓ／ｍ以下であることが好ましい。通気抵抗が大きいことは、空気が流れづらいことを意味しており、密度が高い状態を指す。この状態では、電解による生成物が電極中にとどまり、反応基質が電極内部に拡散しにくくなるため、電解性能(電圧等)が悪くなる傾向にある。また、膜表面の濃度が上がる傾向にある。具体的には、陰極面では苛性濃度が上がり、陽極面では塩水の供給性が下がる傾向にある。その結果、隔膜と電解用電極が接している界面に生成物が高濃度で滞留するため、隔膜の損傷につながり、陰極面上の電圧上昇及び膜損傷、陽極面上の膜損傷にもつながる傾向にある。

これらの不具合を防止するべく、通気抵抗を２４ｋＰａ・ｓ／ｍ以下とすることが好ましい。

上記同様の観点から、０．１９ｋＰａ・ｓ／ｍ未満であることがより好ましく、０．１５ｋＰａ・ｓ／ｍ以下であることがさらに好ましく、０．０７ｋＰａ・ｓ／ｍ以下であることがさらにより好ましい。

なお、通気抵抗が一定以上大きいと、陰極の場合には電極で発生したＮａＯＨが電解用電極と隔膜の界面に滞留し、高濃度になる傾向があり、陽極の場合には塩水供給性が低下し、塩水濃度が低濃度になる傾向があり、このような滞留に起因して生じ得る隔膜への損傷を未然に防止する上では、０．１９ｋＰａ・ｓ／ｍ未満であることが好ましく、０．１５ｋＰａ・ｓ／ｍ以下であることがより好ましく、０．０７ｋＰａ・ｓ／ｍ以下であることが更に好ましい。

一方、通気抵抗が低い場合、電解用電極の面積が小さくなるため、電解面積が小さくなり電解性能（電圧等）が悪くなる傾向にある。通気抵抗がゼロの場合は、電解用電極が設置されていないため、給電体が電極として機能し、電解性能（電圧等）が著しく悪くなる傾向にある。かかる点から、通気抵抗１として特定される好ましい下限値は、特に限定されないが、０ｋＰａ・ｓ／ｍ超であることが好ましく、より好ましくは０．０００１ｋＰａ・ｓ／ｍ以上であり、更に好ましくは０．００１ｋＰａ・ｓ／ｍ以上である。

なお、通気抵抗１は、その測定法上、０．０７ｋＰａ・ｓ／ｍ以下では十分な測定精度が得られない場合がある。かかる観点から、通気抵抗１が０．０７ｋＰａ・ｓ／ｍ以下である電解用電極に対しては、次の測定方法（以下、「測定条件２」ともいう）による通気抵抗（以下、「通気抵抗２」ともいう。）による評価も可能である。すなわち、通気抵抗２は、電解用電極を５０ｍｍ×５０ｍｍのサイズとし、温度２４℃、相対湿度３２％、ピストン速度２ｃｍ／ｓ及び通気量４ｃｃ／ｃｍ^2／ｓとした場合の通気抵抗である。

上記通気抵抗１及び２は、例えば、後述する開孔率、電極の厚み等を適宜調整することで上記範囲とすることができる。より具体的には、例えば、同

じ厚みであれば、開孔率を大きくすると、通気抵抗１及び２は小さくなる傾向にあり、開孔率を小さくすると、通気抵抗１及び２は大きくなる傾向にある。

[0059] 以下、本実施形態における電解用電極のより具体的な実施形態について、説明する。

本実施形態における電解用電極は、電解用電極基材及び触媒層を含むことが好ましい。触媒層は以下の通り、複数の層で構成されてもよいし、単層構造でもよい。

図７に示すように、本実施形態に係る電解用電極１０１は、電解用電極基材１０と、電解用電極基材１０の両表面を被覆する一対の第一層２０とを備える。第一層２０は電解用電極基材１０全体を被覆することが好ましい。これにより、電解用電極の触媒活性及び耐久性が向上し易くなる。なお、電解用電極基材１０の一方の表面だけに第一層２０が積層されていてもよい。

また、図７に示すように、第一層２０の表面は、第二層３０で被覆されていてもよい。第二層３０は、第一層２０全体を被覆することが好ましい。また、第二層３０は、第一層２０の一方の表面だけ積層されていてもよい。

[0060] （電解用電極基材）

電解用電極基材１０としては、特に限定されるものではないが、例えばニッケル、ニッケル合金、ステンレススチール、またはチタンなどに代表されるバルブ金属を使用でき、ニッケル（Ｎｉ）及びチタン（Ｔｉ）から選ばれる少なくとも１種の元素を含むことが好ましい。

ステンレススチールを高濃度のアルカリ水溶液中で用いた場合、鉄及びクロムが溶出すること、及びステンレススチールの電気伝導性がニッケルの１／１０程度であることを考慮すると、電解用電極基材としてはニッケル（Ｎｉ）を含む基材が好ましい。

また、電解用電極基材１０は、飽和に近い高濃度の食塩水中で、塩素ガス発生雰囲気で用いた場合、材質は耐食性の高いチタンであることも好ましい。

電解用電極基材１０の形状には特に限定はなく、目的によって適切な形状を選択することができる。形状としては、パンチングメタル、不織布、発泡金属、エキスパンドメタル、エレクトロフォーミングにより形成した金属多孔箔、金属線を編んで作製したいわゆるウーブンメッシュ等いずれのものも使用できる。この中でも、パンチングメタルあるいはエキスパンドメタルが好ましい。なお、エレクトロフォーミングとは、写真製版と電気メッキ法を組み合わせて、精密なパターンの金属薄膜を製作する技術である。基板上にフォトレジストにてパターン形成し、レジストに保護されていない部分に電気メッキを施し、金属薄を得る方法である。

電解用電極基材の形状については、電解槽における陽極と陰極との距離によって好適な仕様がある。特に限定されるものではないが、陽極と陰極とが有限な距離を有する場合には、エキスパンドメタル、パンチングメタル形状を用いることができ、イオン交換膜と電極とが接するいわゆるゼロギャップ電解槽の場合には、細い線を編んだウーブンメッシュ、金網、発泡金属、金属不織布、エキスパンドメタル、パンチングメタル、金属多孔箔などを用いることができる。

電解用電極基材１０としては、金属多孔箔、金網、金属不織布、パンチングメタル、エキスパンドメタル又は発泡金属が挙げられる。

パンチングメタル、エキスパンドメタルに加工する前の板材としては、圧延成形した板材、電解箔などが好ましい。電解箔は、更に後処理として母材と同じ元素でメッキ処理を施して、片面あるいは両面に凹凸をつけることが好ましい。

また、電解用電極基材１０の厚みは、前述の通り、３００μｍ以下であることが好ましく、２０５μｍ以下であることがより好ましく、１５５μｍ以下であることが更に好ましく、１３５μｍ以下であることが更により好ましく、１２５μｍ以下であることがより更により好ましく、１２０μｍ以下であることが一層好ましく、１００μｍ以下であることがより一層好ましく、ハンドリング性と経済性の観点から、５０μｍ以下であることがより更に一

層好ましい。下限値は、特に限定さないが、例えば、１μｍであり、好ましく５μｍであり、より好ましくは１５μｍである。

[0061] 電解用電極基材においては、電解用電極基材を酸化雰囲気中で焼鈍することによって加工時の残留応力を緩和することが好ましい。また、電解用電極基材の表面には、前記表面に被覆される触媒層との密着性を向上させるために、スチールグリッド、アルミナ粉などを用いて凹凸を形成し、その後酸処理により表面積を増加させることが好ましい。または、基材と同じ元素でメッキ処理を施し、表面積を増加させることが好ましい。

[0062] 電解用電極基材１０には、第一層２０と電解用電極基材１０の表面とを密着させるために、表面積を増大させる処理を行うことが好ましい。表面積を増大させる処理としては、カットワイヤ、スチールグリッド、アルミナグリッド等を用いたブラスト処理、硫酸又は塩酸を用いた酸処理、基材と同元素でのメッキ処理等が挙げられる。基材表面の算術平均表面粗さ（Ｒａ）は、特に限定されないが、０．０５μｍ～５０μｍが好ましく、０．１～１０μｍがより好ましく、０．１～８μｍがさらに好ましい。

[0063] 次に、本実施形態における電解用電極を食塩電解用陽極として使用する場合について説明する。

（第一層）

図７において、触媒層である第一層２０は、ルテニウム酸化物、イリジウム酸化物及びチタン酸化物のうち少なくとも１種類の酸化物を含む。ルテニウム酸化物としては、RuO_2等が挙げられる。イリジウム酸化物としては、IrO_2等が挙げられる。チタン酸化物としては、TiO_2等が挙げられる。第一層２０は、ルテニウム酸化物及びチタン酸化物の２種類の酸化物を含むか、又はルテニウム酸化物、イリジウム酸化物及びチタン酸化物の３種類の酸化物を含むことが好ましい。それにより、第一層２０がより安定な層になり、さらに、第二層３０との密着性もより向上する。

[0064] 第一層２０が、ルテニウム酸化物及びチタン酸化物の２種類の酸化物を含む場合には、第一層２０に含まれるルテニウム酸化物１モルに対して、第一

層２０に含まれるチタン酸化物は１～９モルであることが好ましく、１～４モルであることがより好ましい。２種類の酸化物の組成比をこの範囲とすることによって、電解用電極１０１は優れた耐久性を示す。

[0065] 第一層２０が、ルテニウム酸化物、イリジウム酸化物及びチタン酸化物の３種類の酸化物を含む場合、第一層２０に含まれるルテニウム酸化物１モルに対して、第一層２０に含まれるイリジウム酸化物は０．２～３モルであることが好ましく、０．３～２．５モルであることがより好ましい。また、第一層２０に含まれるルテニウム酸化物１モルに対して、第一層２０に含まれるチタン酸化物は０．３～８モルであることが好ましく、１～７モルであることがより好ましい。３種類の酸化物の組成比をこの範囲とすることによって、電解用電極１０１は優れた耐久性を示す。

[0066] 第一層２０が、ルテニウム酸化物、イリジウム酸化物及びチタン酸化物の中から選ばれる少なくとも２種類の酸化物を含む場合、これらの酸化物は、固溶体を形成していることが好ましい。酸化物固溶体を形成することにより、電解用電極１０１はすぐれた耐久性を示す。

[0067] 上記の組成の他にも、ルテニウム酸化物、イリジウム酸化物及びチタン酸化物のうち少なくとも１種類の酸化物を含んでいる限り、種々の組成のものを用いることができる。例えば、ＤＳＡ（登録商標）と呼ばれる、ルテニウム、イリジウム、タンタル、ニオブ、チタン、スズ、コバルト、マンガン、白金等を含む酸化物コーティングを第一層２０として用いることも可能である。

[0068] 第一層２０は、単層である必要はなく、複数の層を含んでいてもよい。例えば、第一層２０が３種類の酸化物を含む層と２種類の酸化物を含む層とを含んでいてもよい。第一層２０の厚みは０．０５～１０μｍが好ましく、０．１～８μｍがより好ましい。

[0069] （第二層）

第二層３０は、ルテニウムとチタンを含むことが好ましい。これにより電解直後の塩素過電圧を更に低くすることができる。

[0070] 第二層３０が酸化パラジウム、酸化パラジウムと白金の固溶体あるいはパラジウムと白金の合金を含むことが好ましい。これにより電解直後の塩素過電圧を更に低くすることができる。

[0071] 第二層３０は、厚い方が電解性能を維持できる期間が長くなるが、経済性の観点から０．０５～３μｍの厚みであることが好ましい。

[0072] 次に、本実施形態における電解用電極を食塩電解用陰極として使用する場合について説明する。

（第一層）

触媒層である第一層２０の成分としては、Ｃ、Ｓｉ、Ｐ、Ｓ、Ａｌ、Ｔｉ、Ｖ、Ｃｒ、Ｍｎ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｃｕ、Ｚｎ、Ｙ、Ｚｒ、Ｎｂ、Ｍｏ、Ｒｕ、Ｒｈ、Ｐｄ、Ａｇ、Ｃｄ、Ｉｎ、Ｓｎ、Ｔａ、Ｗ、Ｒｅ、Ｏｓ、Ｉｒ、Ｐｔ、Ａｕ、Ｈｇ、Ｐｂ、Ｂｉ、Ｌａ、Ｃｅ、Ｐｒ、Ｎｄ、Ｐｍ、Ｓｍ、Ｅｕ、Ｇｄ、Ｔｂ、Ｄｙ、Ｈｏ、Ｅｒ、Ｔｍ、Ｙｂ、Ｌｕ等の金属及び当該金属の酸化物又は水酸化物が挙げられる。

白金族金属、白金族金属酸化物、白金族金属水酸化物、白金族金属を含む合金の少なくとも１種類を含んでもよいし、含まなくてもよい。

白金族金属、白金族金属酸化物、白金族金属水酸化物、白金族金属を含む合金の少なくとも１種類を含む場合、白金族金属、白金族金属酸化物、白金族金属水酸化物、白金族金属を含む合金が白金、パラジウム、ロジウム、ルテニウム、イリジウムのうち少なくとも1種類の白金族金属を含むことが好ましい。

白金族金属としては、白金を含むことが好ましい。

白金族金属酸化物としては、ルテニウム酸化物を含むことが好ましい。

白金族金属水酸化物としては、ルテニウム水酸化物を含むことが好ましい。

白金族金属合金としては、白金とニッケル、鉄、コバルトとの合金を含むことが好ましい。

更に必要に応じて第二成分として、ランタノイド系元素の酸化物あるいは

水酸化物を含むことが好ましい。これにより、電解用電極１０１はすぐれた耐久性を示す。

ランタノイド系元素の酸化物あるいは水酸化物としては、ランタン、セリウム、プラセオジム、ネオジム、プロメチウム、サマリウム、ユーロピウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウムから選ばれる少なくとも１種類を含むことが好ましい。

さらに必要に応じて、第三成分として遷移金属の酸化物あるいは水酸化物を含むことが好ましい。

第三成分を添加することにより、電解用電極１０１はよりすぐれた耐久性を示し、電解電圧を低減させることができる。

好ましい組み合わせの例としては、ルテニウムのみ、ルテニウム＋ニッケル、ルテニウム＋セリウム、ルテニウム＋ランタン、ルテニウム＋ランタン＋白金、ルテニウム＋ランタン＋パラジウム、ルテニウム＋プラセオジム、ルテニウム＋プラセオジム＋白金、ルテニウム＋プラセオジム＋白金＋パラジウム、ルテニウム＋ネオジム、ルテニウム＋ネオジム＋白金、ルテニウム＋ネオジム＋マンガン、ルテニウム＋ネオジム＋鉄、ルテニウム＋ネオジム＋コバルト、ルテニウム＋ネオジム＋亜鉛、ルテニウム＋ネオジム＋ガリウム、ルテニウム＋ネオジム＋硫黄、ルテニウム＋ネオジム＋鉛、ルテニウム＋ネオジム＋ニッケル、ルテニウム＋ネオジム＋銅、ルテニウム＋サマリウム、ルテニウム＋サマリウム＋マンガン、ルテニウム＋サマリウム＋鉄、ルテニウム＋サマリウム＋コバルト、ルテニウム＋サマリウム＋亜鉛、ルテニウム＋サマリウム＋ガリウム、ルテニウム＋サマリウム＋硫黄、ルテニウム＋サマリウム＋鉛、ルテニウム＋サマリウム＋ニッケル、白金＋セリウム、白金＋パラジウム＋セリウム、白金＋パラジウム＋ランタン＋セリウム、白金＋イリジウム、白金＋パラジウム、白金＋イリジウム＋パラジウム、白金＋ニッケル＋パラジウム、白金＋ニッケル＋ルテニウム、白金とニッケルの合金、白金とコバルトの合金、白金と鉄の合金、などが挙げられる。

白金族金属、白金族金属酸化物、白金族金属水酸化物、白金族金属を含む

合金を含まない場合、触媒の主成分がニッケル元素であることが好ましい。

ニッケル金属、酸化物、水酸化物のうち少なくとも１種類を含むことが好ましい。

第二成分として、遷移金属を添加してもよい。添加する第二成分としては、チタン、スズ、モリブデン、コバルト、マンガン、鉄、硫黄、亜鉛、銅、炭素のうち少なくとも１種類の元素を含むことが好ましい。

好ましい組み合わせとして、ニッケル＋スズ、ニッケル＋チタン、ニッケル＋モリブデン、ニッケル＋コバルトなどが挙げられる。

必要に応じ、第１層２０と電解用電極基材１０の間に、中間層を設けることができる。中間層を設置することにより、電解用電極１０１の耐久性を向上させることができる。

中間層としては、第１層２０と電解用電極基材１０の両方に親和性があるものが好ましい。中間層としては、ニッケル酸化物、白金族金属、白金族金属酸化物、白金族金属水酸化物が好ましい。中間層としては、中間層を形成する成分を含む溶液を塗布、焼成することで形成することもできるし、基材を空気雰囲気中で３００～６００℃の温度で熱処理を実施して、表面酸化物層を形成させることもできる。その他、熱溶射法、イオンプレーティング法など既知の方法で形成させることができる。

[0073]（第二層）

触媒層である第一層３０の成分としては、Ｃ、Ｓｉ、Ｐ、Ｓ、Ａｌ、Ｔｉ、Ｖ、Ｃｒ、Ｍｎ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｃｕ、Ｚｎ、Ｙ、Ｚｒ、Ｎｂ、Ｍｏ、Ｒｕ、Ｒｈ、Ｐｄ、Ａｇ、Ｃｄ、Ｉｎ、Ｓｎ、Ｔａ、Ｗ、Ｒｅ、Ｏｓ、Ｉｒ、Ｐｔ、Ａｕ、Ｈｇ、Ｐｂ、Ｂｉ、Ｌａ、Ｃｅ、Ｐｒ、Ｎｄ、Ｐｍ、Ｓｍ、Ｅｕ、Ｇｄ、Ｔｂ、Ｄｙ、Ｈｏ、Ｅｒ、Ｔｍ、Ｙｂ、Ｌｕ等の金属及び当該金属の酸化物又は水酸化物が挙げられる。

白金族金属、白金族金属酸化物、白金族金属水酸化物、白金族金属を含む合金の少なくとも１種類を含んでもよいし、含まなくてもよい。第二層に含まれる元素の好ましい組み合わせの例としては、第一層で挙げた組み合わせ

などがある。第一層と第二層の組み合わせは、同じ組成で組成比が異なる組み合わせでもよいし、異なる組成の組み合わせでもよい。

[0074] 触媒層の厚みとしては、形成させた触媒層および中間層の合算した厚みが０．０１μｍ～２０μｍが好ましい。０．０１μｍ以上であれば、触媒として十分機能を発揮できる。２０μｍ以下であれば、基材からの脱落が少なく強固な触媒層を形成することができる。０．０５μｍ～１５μｍがより好ましい。より好ましくは、０．１μｍ～１０μｍである。更に好ましくは、０．２μｍ～８μｍである。

[0075] 電極の厚み、すなわち、電解用電極基材と触媒層の合計の厚みとしては、電極のハンドリング性の点から、３１５μｍ以下が好ましく、２２０μｍ以下がより好ましく、１７０μｍ以下が更に好ましく、１５０μｍ以下が更により好ましく、１４５μｍ以下が特に好ましく、１４０μｍ以下が一層好ましく、１３８μｍ以下がより一層好ましく、１３５μｍ以下が更に一層好ましい。１３５μｍ以下であれば、特に良好なハンドリング性が得られる。さらに、上記と同様の観点から、１３０μｍ以下であることが好ましく、より好ましくは、１３０μｍ未満であり、更に好ましくは、１２０μｍ以下であり、より更に好ましくは、１１５μｍ以下であり、一層好ましくは、６５μｍ以下である。下限値は、特に限定されないが、１μｍ以上が好ましく、実用上から５μｍ以上がより好ましく、２０μｍ以上であることがより好ましい。なお、電極の厚みは、デジマチックシックスネスゲージ(株式会社ミツトヨ、最少表示０．００１ｍｍ)で測定することで求めることができる。電極用電極基材の厚みは、電極厚みと同様に測定する。触媒層厚みは、電極厚みから電解用電極基材の厚みを引くことで求めることができる。

[0076] 本実施形態において、十分な電解性能を確保する観点から、電解用電極が、Ｒｕ、Ｒｈ、Ｐｄ、Ｉｒ、Ｐｔ、Ａｕ、Ｔｉ、Ｖ、Ｃｒ、Ｍｎ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｃｕ、Ｚｎ、Ｙ，Ｚｒ、Ｎｂ、Ｍｏ、Ａｇ、Ｔａ、Ｗ、Ｒｅ、Ｏｓ、Ａｌ、Ｉｎ、Ｓｎ、Ｓｂ、Ｇａ、Ｇｅ、Ｂ、Ｃ、Ｎ、Ｏ、Ｓｉ、Ｐ、Ｓ、Ｌａ、Ｃｅ、Ｐｒ、Ｎｄ、Ｐｍ、Ｓｍ、Ｅｕ、Ｇｄ、Ｔｂ及びＤｙからな

る群より選択される少なくとも一種の触媒成分を含むことが好ましい。

[0077] 本実施形態において、電解用電極は、弾性変形領域が広い電極であると、より良好なハンドリング性が得られ、イオン交換膜や微多孔膜などの隔膜、劣化した電極及び触媒コーティングがされていない給電体などとより良好な接着力を有する観点から、電解用電極の厚みは、３１５μｍ以下が好ましく、２２０μｍ以下がより好ましく、１７０μｍ以下が更に好ましく、１５０μｍ以下が更により好ましく、１４５μｍ以下が特に好ましく、１４０μｍ以下が一層好ましく、１３８μｍ以下がより一層好ましく、１３５μｍ以下が更に一層好ましい。１３５μｍ以下であれば、特に良好なハンドリング性が得られる。さらに、上記と同様の観点から、１３０μｍ以下が好ましく、１３０μｍ未満がより好ましく、１１５μｍ以下が更に好ましく、６５μｍ以下がより更に好ましい。下限値は、特に限定されないが、１μｍ以上が好ましく、実用上から５μｍ以上がより好ましく、２０μｍ以上であることがより好ましい。なお、本実施形態において、「弾性変形領域が広い」とは、電解用電極を捲回して捲回体とし、捲回状態を解除した後、捲回に由来する反りが生じ難いことを意味する。また、電解用電極の厚みとは、後述の触媒層を含む場合、電解用電極基材と触媒層を合わせた厚みを言う。

[0078] なお、第１の電解用電極としては、前述した材質・形状・物性等を有する電解用電極のうち、陰極として機能するものを適宜選択して用いることができる。また、第２の電解用電極としては、前述した材質・形状・物性等を有する電解用電極のうち、陽極として機能するものを適宜選択して用いることができる。

[0079] （電解用電極の製造方法）

次に電解用電極１０１の製造方法の一実施形態について詳細に説明する。

本実施形態では、酸素雰囲気下での塗膜の焼成（熱分解）、あるいはイオンプレーティング、メッキ、熱溶射等の方法によって、電解用電極基材上に第一層２０、好ましくは第二層３０を形成することにより、電解用電極１０１を製造できる。このような本実施形態の製造方法では、電解用電極１０１

の高い生産性を実現できる。具体的には、触媒を含む塗布液を塗布する塗布工程、塗布液を乾燥する乾燥工程、熱分解を行う熱分解工程により、電解用電極基材上に触媒層が形成される。ここで熱分解とは、前駆体となる金属塩を加熱して、金属又は金属酸化物とガス状物質に分解することを意味する。用いる金属種、塩の種類、熱分解を行う雰囲気等により、分解生成物は異なるが、酸化性雰囲気では多くの金属は酸化物を形成しやすい傾向がある。電極の工業的な製造プロセスにおいて、熱分解は通常空気中で行われ、多くの場合、金属酸化物あるいは金属水酸化物が形成される。

[0080] （陽極の第一層の形成）

（塗布工程）

第一層２０は、ルテニウム、イリジウム及びチタンのうち少なくとも１種類の金属塩を溶解した溶液（第一塗布液）を電解用電極基材に塗布後、酸素の存在下で熱分解（焼成）して得られる。第一塗布液中のルテニウム、イリジウム及びチタンの含有率は、第一層２０と概ね等しい。

[0081] 金属塩としては、塩化物塩、硝酸塩、硫酸塩、金属アルコキシド、その他のいずれの形態でもよい。第一塗布液の溶媒は、金属塩の種類に応じて選択できるが、水及びブタノール等のアルコール類等を用いることができる。溶媒としては、水または水とアルコール類の混合溶媒が好ましい。金属塩を溶解させた第一塗布液中の総金属濃度は特に限定されないが、１回の塗布で形成される塗膜の厚みとの兼ね合いから１０～１５０ｇ／Ｌの範囲が好ましい。

[0082] 第一塗布液を電解用電極基材１０上に塗布する方法としては、電解用電極基材１０を第一塗布液に浸漬するディップ法、第一塗布液を刷毛で塗る方法、第一塗布液を含浸させたスポンジ状のロールを用いるロール法、電解用電極基材１０と第一塗布液とを反対荷電に帯電させてスプレー噴霧を行う静電塗布法等が用いられる。この中でも工業的な生産性に優れた、ロール法又は静電塗布法が好ましい。

[0083] （乾燥工程、熱分解工程）

電解用電極基材１００に第一塗布液を塗布した後、１０～９０℃の温度で乾燥し、３５０～６５０℃に加熱した焼成炉で熱分解する。乾燥と熱分解の間に、必要に応じて１００～３５０℃で仮焼成を実施してもよい。乾燥、仮焼成及び熱分解温度は、第一塗布液の組成や溶媒種により、適宜選択することが出来る。一回当たりの熱分解の時間は長い方が好ましいが、電極の生産性の観点から３～６０分が好ましく、５～２０分がより好ましい。

[0084] 上記の塗布、乾燥及び熱分解のサイクルを繰り返して、被覆（第一層２０）を所定の厚みに形成する。第一層２０を形成した後に、必要に応じて更に長時間焼成する後加熱を行うと、第一層２０の安定性を更に高めることができる。

[0085] （第二層の形成）

第二層３０は、必要に応じて形成され、例えば、パラジウム化合物及び白金化合物を含む溶液あるいはルテニウム化合物およびチタン化合物を含む溶液（第二塗布液）を第一層２０の上に塗布した後、酸素の存在下で熱分解して得られる。

[0086] （熱分解法での陰極の第一層の形成）

（塗布工程）

第一層２０は、種々の組み合わせの金属塩を溶解した溶液（第一塗布液）を電解用電極基材に塗布後、酸素の存在下で熱分解（焼成）して得られる。第一塗布液中の金属の含有率は、第一層２０と概ね等しい。

[0087] 金属塩としては、塩化物塩、硝酸塩、硫酸塩、金属アルコキシド、その他のいずれの形態でもよい。第一塗布液の溶媒は、金属塩の種類に応じて選択できるが、水及びブタノール等のアルコール類等を用いることができる。溶媒としては、水または水とアルコール類の混合溶媒が好ましい。金属塩を溶解させた第一塗布液中の総金属濃度は特に限定されないが、１回の塗布で形成される塗膜の厚みとの兼ね合いから１０～１５０ｇ／Ｌの範囲が好ましい。

[0088] 第一塗布液を電解用電極基材１０上に塗布する方法としては、電解用電極

基材１０を第一塗布液に浸漬するディップ法、第一塗布液を刷毛で塗る方法、第一塗布液を含浸させたスポンジ状のロールを用いるロール法、電解用電極基材１０と第一塗布液とを反対荷電に帯電させてスプレー噴霧を行う静電塗布法等が用いられる。この中でも工業的な生産性に優れた、ロール法又は静電塗布法が好ましい。

[0089] （乾燥工程、熱分解工程）

電解用電極基材１０に第一塗布液を塗布した後、１０～９０℃の温度で乾燥し、３５０～６５０℃に加熱した焼成炉で熱分解する。乾燥と熱分解の間に、必要に応じて１００～３５０℃で仮焼成を実施してもよい。乾燥、仮焼成及び熱分解温度は、第一塗布液の組成や溶媒種により、適宜選択することが出来る。一回当たりの熱分解の時間は長い方が好ましいが、電極の生産性の観点から３～６０分が好ましく、５～２０分がより好ましい。

[0090] 上記の塗布、乾燥及び熱分解のサイクルを繰り返して、被覆（第一層２０）を所定の厚みに形成する。第一層２０を形成した後に、必要に応じて更に長時間焼成する後加熱を行うと、第一層２０の安定性を更に高めることができる。

[0091] （中間層の形成）

中間層は、必要に応じて形成され、例えば、パラジウム化合物あるいは白金化合物を含む溶液（第二塗布液）を基材の上に塗布した後、酸素の存在下で熱分解して得られる。あるいは、溶液を塗布することなく基材を加熱するだけで基材表面に酸化ニッケル中間層を形成させてもよい。

[0092] （イオンプレーティングでの陰極の第一層の形成）

第一層２０はイオンプレーティングで形成させることもできる。

一例として、基材をチャンバー内に固定し、金属ルテニウムターゲットに電子線を照射する方法が挙げられる。蒸発した金属ルテニウム粒子は、チャンバー内のプラズマ中でプラスに帯電され、マイナスに帯電させた基板上に堆積する。プラズマ雰囲気はアルゴン、酸素であり、ルテニウムはルテニウム酸化物として基材上に堆積する。

[0093] （メッキでの陰極の第一層の形成）

第一層２０は、メッキ法でも形成させることもできる。

一例として、基材を陰極として使用し、ニッケルおよびスズを含む電解液中で電解メッキを実施すると、ニッケルとスズの合金メッキを形成させることができる。

[0094] （熱溶射での陰極の第一層の形成）

第一層２０は、熱溶射法でも形成させることができる。

一例として、酸化ニッケル粒子を基材上にプラズマ溶射することにより、金属ニッケルと酸化ニッケルが混合した触媒層を形成させることができる。

[0095] 以下、隔膜の一態様に係るイオン交換膜について詳述する。

〔イオン交換膜〕

イオン交換膜としては、電解用電極と積層体とすることができれば、特に限定されず、種々のイオン交換膜を適用することができる。本実施形態においては、イオン交換基を有する炭化水素系重合体あるいは含フッ素系重合体を含む膜本体と、該膜本体の少なくとも一方面上に設けられたコーティング層とを有するイオン交換膜を用いることが好ましい。また、コーティング層は、無機物粒子と結合剤とを含み、コーティング層の比表面積は、０．１～１０m^2／ｇであることが好ましい。かかる構造のイオン交換膜は、電解中に発生するガスによる電解性能への影響が少なく、安定した電解性能を発揮する傾向にある。

上記、イオン交換基が導入されたパーフルオロカーボン重合体の膜とは、スルホ基由来のイオン交換基（－SO_3－で表される基、以下「スルホン酸基」ともいう。）を有するスルホン酸層と、カルボキシル基由来のイオン交換基（－CO_2－で表される基、以下「カルボン酸基」ともいう。）を有するカルボン酸層のいずれか一方を備えるものである。強度及び寸法安定性の観点から、強化芯材をさらに有することが好ましい。

無機物粒子及び結合剤については、以下コーティング層の説明の欄に詳述する。

[0096] 図８は、イオン交換膜の一実施形態を示す断面模式図である。イオン交換膜１は、イオン交換基を有する炭化水素系重合体あるいは含フッ素系重合体を含む膜本体１ａと、膜本体１ａの両面に形成されたコーティング層１１ａ及び１１ｂを有する。

[0097] イオン交換膜１において、膜本体１ａは、スルホ基由来のイオン交換基（－SO_3^-で表される基、以下「スルホン酸基」ともいう。）を有するスルホン酸層３と、カルボキシル基由来のイオン交換基（－CO_2^-で表される基、以下「カルボン酸基」ともいう。）を有するカルボン酸層２とを備え、強化芯材４により強度及び寸法安定性が強化されている。イオン交換膜１は、スルホン酸層３とカルボン酸層２とを備えるため、陽イオン交換膜として好適に用いられる。

[0098] なお、イオン交換膜は、スルホン酸層及びカルボン酸層のいずれか一方のみを有するものであってもよい。また、イオン交換膜は、必ずしも強化芯材により強化されている必要はなく、強化芯材の配置状態も図８の例に限定されるものではない。

[0099] （膜本体）

先ず、イオン交換膜１を構成する膜本体１ａについて説明する。

膜本体１０は、陽イオンを選択的に透過する機能を有し、イオン交換基を有する炭化水素系重合体あるいは含フッ素系重合体を含むものであればよく、その構成や材料は特に限定されず、適宜好適なものを選択することができる。

[0100] 膜本体１ａにおけるイオン交換基を有する炭化水素系重合体あるいは含フッ素系重合体は、例えば、加水分解等によりイオン交換基となり得るイオン交換基前駆体を有する炭化水素系重合体あるいは含フッ素系重合体から得ることができる。具体的には、例えば、主鎖がフッ素化炭化水素からなり、加水分解等によりイオン交換基に変換可能な基（イオン交換基前駆体）をペンダント側鎖として有し、且つ溶融加工が可能な重合体（以下、場合により「含フッ素系重合体（ａ）」という。）を用いて膜本体１ａの前駆体を作製し

た後、イオン交換基前駆体をイオン交換基に変換することにより、膜本体１ａを得ることができる。

[0101] 含フッ素系重合体（ａ）は、例えば、下記第１群より選ばれる少なくとも一種の単量体と、下記第２群及び／又は下記第３群より選ばれる少なくとも一種の単量体と、を共重合することにより製造することができる。また、下記第１群、下記第２群、及び下記第３群のいずれかより選ばれる１種の単量体の単独重合により製造することもできる。

[0102] 第１群の単量体としては、例えば、フッ化ビニル化合物が挙げられる。フッ化ビニル化合物としては、例えば、フッ化ビニル、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、フッ化ビニリデン、トリフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、パーフルオロアルキルビニルエーテル等が挙げられる。特に、イオン交換膜をアルカリ電解用膜として用いる場合、フッ化ビニル化合物は、パーフルオロ単量体であることが好ましく、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、パーフルオロアルキルビニルエーテルからなる群より選ばれるパーフルオロ単量体が好ましい。

[0103] 第２群の単量体としては、例えば、カルボン酸型イオン交換基（カルボン酸基）に変換し得る官能基を有するビニル化合物が挙げられる。カルボン酸基に変換し得る官能基を有するビニル化合物としては、例えば、$CF_2=CF(OCF_2CYF)_s-O(CZF)_t-COOR$で表される単量体等が挙げられる（ここで、ｓは０～２の整数を表し、ｔは１～１２の整数を表し、Ｙ及びＺは、各々独立して、Ｆ又はCF_3を表し、Ｒは低級アルキル基を表す。低級アルキル基は、例えば炭素数１～３のアルキル基である。）。

[0104] これらの中でも、$CF_2=CF(OCF_2CYF)_n-O(CF_2)_m-COOR$で表される化合物が好ましい。ここで、ｎは０～２の整数を表し、ｍは１～４の整数を表し、ＹはＦ又はCF_3を表し、ＲはCH_3、C_2H_5、又はC_3H_7を表す。

[0105] なお、イオン交換膜をアルカリ電解用陽イオン交換膜として用いる場合、単量体としてパーフルオロ化合物を少なくとも用いることが好ましいが、エ

ステル基のアルキル基（上記Ｒ参照）は加水分解される時点で重合体から失われるため、アルキル基（Ｒ）は全ての水素原子がフッ素原子に置換されているパーフルオロアルキル基でなくてもよい。

[0106] 第２群の単量体としては、上記の中でも下記に表す単量体がより好ましい。

$CF_2=CFOCF_2-CF(CF_3)OCF_2COOCH_3$、

$CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)O(CF_2)_2COOCH_3$、

$CF_2=CF[OCF_2-CF(CF_3)]_2O(CF_2)_2COOCH_3$、

$CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)O(CF_2)_3COOCH_3$、

$CF_2=CFO(CF_2)_2COOCH_3$、

$CF_2=CFO(CF_2)_3COOCH_3$。

[0107] 第３群の単量体としては、例えば、スルホン型イオン交換基（スルホン酸基）に変換し得る官能基を有するビニル化合物が挙げられる。スルホン酸基に変換し得る官能基を有するビニル化合物としては、例えば、$CF_2=CFO-X-CF_2-SO_2F$で表される単量体が好ましい（ここで、Ｘはパーフルオロアルキレン基を表す。）。これらの具体例としては、下記に表す単量体等が挙げられる。

$CF_2=CFOCF_2CF_2SO_2F$、

$CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2SO_2F$、

$CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2CF_2SO_2F$、

$CF_2=CF(CF_2)_2SO_2F$、

$CF_2=CFO[CF_2CF(CF_3)O]_2CF_2CF_2SO_2F$、

$CF_2=CFOCF_2CF(CF_2OCF_3)OCF_2CF_2SO_2F$。

[0108] これらの中でも、$CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2CF_2SO_2F$、及び$CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2SO_2F$がより好ましい。

[0109] これら単量体から得られる共重合体は、フッ化エチレンの単独重合及び共重合に対して開発された重合法、特にテトラフルオロエチレンに対して用い

られる一般的な重合方法によって製造することができる。例えば、非水性法においては、パーフルオロ炭化水素、クロロフルオロカーボン等の不活性溶媒を用い、パーフルオロカーボンパーオキサイドやアゾ化合物等のラジカル重合開始剤の存在下で、温度０～２００℃、圧力０．１～２０ＭＰａの条件下で、重合反応を行うことができる。

[0110] 上記共重合において、上記単量体の組み合わせの種類及びその割合は、特に限定されず、得られる含フッ素系重合体に付与したい官能基の種類及び量によって選択決定される。例えば、カルボン酸基のみを含有する含フッ素系重合体とする場合、上記第１群及び第２群から各々少なくとも１種の単量体を選択して共重合させればよい。また、スルホン酸基のみを含有する含フッ素系重合体とする場合、上記第１群及び第３群の単量体から各々少なくとも１種の単量体を選択して共重合させればよい。さらに、カルボン酸基及びスルホン酸基を有する含フッ素系重合体とする場合、上記第１群、第２群及び第３群の単量体から各々少なくとも１種の単量体を選択して共重合させればよい。この場合、上記第１群及び第２群よりなる共重合体と、上記第１群及び第３群よりなる共重合体とを、別々に重合し、後に混合することによっても目的の含フッ素系重合体を得ることができる。また、各単量体の混合割合は、特に限定されないが、単位重合体当たりの官能基の量を増やす場合、上記第２群及び第３群より選ばれる単量体の割合を増加させればよい。

[0111] 含フッ素系共重合体の総イオン交換容量は特に限定されないが、０．５～２．０ｍｇ当量／ｇであることが好ましく、０．６～１．５ｍｇ当量／ｇであることがより好ましい。ここで、総イオン交換容量とは、乾燥樹脂の単位重量あたりの交換基の当量のことをいい、中和滴定等によって測定することができる。

[0112] イオン交換膜１の膜本体１ａにおいては、スルホン酸基を有する含フッ素系重合体を含むスルホン酸層３と、カルボン酸基を有する含フッ素系重合体を含むカルボン酸層２とが積層されている。このような層構造の膜本体１ａとすることで、ナトリウムイオン等の陽イオンの選択的透過性を一層向上さ

せることができる。

[0113] イオン交換膜１を電解槽に配置する場合、通常、スルホン酸層３が電解槽の陽極側に、カルボン酸層２が電解槽の陰極側に、それぞれ位置するように配置する。

[0114] スルホン酸層３は、電気抵抗が低い材料から構成されていることが好ましく、膜強度の観点から、膜厚がカルボン酸層２より厚いことが好ましい。スルホン酸層３の膜厚は、好ましくはカルボン酸層２の２～２５倍であり、より好ましくは３～１５倍である。

[0115] カルボン酸層２は、膜厚が薄くても高いアニオン排除性を有するものであることが好ましい。ここでいうアニオン排除性とは、イオン交換膜１へのアニオンの侵入や透過を妨げようとする性質をいう。アニオン排除性を高くするためには、スルホン酸層に対し、イオン交換容量の小さいカルボン酸層を配すること等が有効である。

[0116] スルホン酸層３に用いる含フッ素系重合体としては、例えば、第３群の単量体としてCF_2＝ＣＦＯＣＦ$_2$ＣＦ（ＣＦ$_3$）ＯＣＦ$_2$ＣＦ$_2$ＳＯ$_2$Ｆを用いて得られた重合体が好適である。

[0117] カルボン酸層２に用いる含フッ素系重合体としては、例えば、第２群の単量体としてCF_2＝ＣＦＯＣＦ$_2$ＣＦ（ＣＦ$_2$）Ｏ（ＣＦ$_2$）$_2$ＣＯＯＣＨ$_3$を用いて得られた重合体が好適である。

[0118] （コーティング層）

イオン交換膜は、膜本体の少なくとも一方面上にコーティング層を有することが好ましい。また、図８に示すとおり、イオン交換膜１においては、膜本体１ａの両面上にそれぞれコーティング層１１ａ及び１１ｂが形成されている。

コーティング層は無機物粒子と結合剤とを含む。

[0119] 無機物粒子の平均粒径は、０．９０μｍ以上であることがより好ましい。無機物粒子の平均粒径が０．９０μｍ以上であると、ガス付着だけでなく不純物への耐久性が極めて向上する。すなわち、無機物粒子の平均粒径を大き

くしつつ、且つ上述の比表面積の値を満たすようにすることで、特に顕著な効果が得られるようになる。このような平均粒径と比表面積を満たすため、不規則状の無機物粒子が好ましい。溶融により得られる無機物粒子、原石粉砕により得られる無機物粒子を用いることができる。好ましくは原石粉砕により得られる無機物粒子を好適に用いることができる。

[0120] また、無機物粒子の平均粒径は、２μｍ以下とすることができる。無機物粒子の平均粒径が２μｍ以下であれば、無機物粒子によって膜が損傷することを防止できる。無機物粒子の平均粒径は、より好ましくは、０．９０～１．２μｍである。

[0121] ここで、平均粒径は、粒度分布計（「ＳＡＬＤ２２００」島津製作所）によって測定することができる。

[0122] 無機物粒子の形状は、不規則形状であることが好ましい。不純物への耐性がより向上する。また、無機物粒子の粒度分布は 、ブロードであることが好ましい。

[0123] 無機物粒子は、周期律表第ＩＶ族元素の酸化物、周期律表第ＩＶ族元素の窒化物、及び周期律表第ＩＶ族元素の炭化物からなる群より選ばれる少なくとも一種の無機物を含むことが好ましい。より好ましくは、耐久性の観点から、酸化ジルコニウムの粒子である。

[0124] この無機物粒子は、無機物粒子の原石を粉砕されることにより製造された無機物粒子であるか、または、無機物粒子の原石を溶融して精製することによって、粒子の径が揃った球状の粒子を無機物粒子であることが好ましい。

[0125] 原石粉砕方法としては、特に限定されないが、ボールミル、ビーズミル、コロイドミル、コニカルミル、ディスクミル、エッジミル、製粉ミル、ハンマーミル、ペレットミル、ＶＳＩミル、ウィリーミル、ローラーミル、ジェットミルなどが挙げられる。また、粉砕後、洗浄されることが好ましく、そのとき洗浄方法としては、酸処理されることが好ましい。それによって、無機物粒子の表面に付着した鉄等の不純物を削減することができる。

[0126] コーティング層は結合剤を含むことが好ましい。結合剤は、無機物粒子を

イオン交換膜の表面に保持して、コーティング層を成す成分である。結合剤は、電解液や電解による生成物への耐性の観点から、含フッ素系重合体を含むことが好ましい。

[0127] 結合剤としては、電解液や電解による生成物への耐性、及び、イオン交換膜の表面への接着性の観点から、カルボン酸基又はスルホン酸基を有する含フッ素系重合体であることがより好ましい。スルホン酸基を有する含フッ素重合体を含む層（スルホン酸層）上にコーティング層を設ける場合、当該コーティング層の結合剤としては、スルホン酸基を有する含フッ素系重合体を用いることがさらに好ましい。また、カルボン酸基を有する含フッ素重合体を含む層（カルボン酸層）上にコーティング層を設ける場合、当該コーティング層の結合剤としては、カルボン酸基を有する含フッ素系重合体を用いることがさらに好ましい。

[0128] コーティング層中、無機物粒子の含有量は４０～９０質量％であることが好ましく、５０～９０質量％であることがより好ましい。また、結合剤の含有量は、１０～６０質量％であることが好ましく、１０～５０質量％であることがより好ましい。

[0129] イオン交換膜におけるコーティング層の分布密度は、１ｃｍ^{2}当り０．０５～２ｍｇであることが好ましい。また、イオン交換膜が表面に凹凸形状を有する場合には、コーティング層の分布密度は、１ｃｍ^{2}当り０．５～２ｍｇであることが好ましい。

[0130] コーティング層を形成する方法としては、特に限定されず、公知の方法を用いることがきる。例えば、無機物粒子を結合剤を含む溶液に分散したコーティング液を、スプレー等により塗布する方法が挙げられる。

[0131] （強化芯材）

イオン交換膜は、膜本体の内部に配置された強化芯材を有することが好ましい。

[0132] 強化芯材は、イオン交換膜の強度や寸法安定性を強化する部材である。強化芯材を膜本体の内部に配置させることで、特に、イオン交換膜の伸縮を所

望の範囲に制御することができる。かかるイオン交換膜は、電解時等において、必要以上に伸縮せず、長期に優れた寸法安定性を維持することができる。

[0133] 強化芯材の構成は、特に限定されず、例えば、強化糸と呼ばれる糸を紡糸して形成させてもよい。ここでいう強化糸とは、強化芯材を構成する部材であって、イオン交換膜に所望の寸法安定性及び機械的強度を付与できるものであり、かつ、イオン交換膜中で安定に存在できる糸のことをいう。かかる強化糸を紡糸した強化芯材を用いることにより、一層優れた寸法安定性及び機械的強度をイオン交換膜に付与することができる。

[0134] 強化芯材及びこれに用いる強化糸の材料は、特に限定されないが、酸やアルカリ等に耐性を有する材料であることが好ましく、長期にわたる耐熱性、耐薬品性が必要であることから、含フッ素系重合体から成る繊維が好ましい。

[0135] 強化芯材に用いられる含フッ素系重合体としては、例えば、ポリテトラフルオロエチレン（ＰＴＦＥ）、テトラフルオロエチレン－パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体（ＰＦＡ）、テトラフルオロエチレン－エチレン共重合体（ＥＴＦＥ）、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、トリフルオロクロルエチレン－エチレン共重合体及びフッ化ビニリデン重合体（ＰＶＤＦ）等が挙げられる。これらのうち、特に耐熱性及び耐薬品性の観点からは、ポリテトラフルオロエチレンからなる繊維を用いることが好ましい。

[0136] 強化芯材に用いられる強化糸の糸径は、特に限定されないが、好ましくは２０～３００デニール、より好ましくは５０～２５０デニールである。織り密度（単位長さあたりの打ち込み本数）は、好ましくは５～５０本／インチである。強化芯材の形態としては、特に限定されず、例えば、織布、不織布、編布等が用いられるが、織布の形態であることが好ましい。また、織布の厚みは、好ましくは３０～２５０μｍ、より好ましくは３０～１５０μｍのものが使用される。

[0137] 織布又は編布は、モノフィラメント、マルチフィラメント又はこれらのヤーン、スリットヤーン等が使用でき、織り方は平織り、絡み織り、編織り、コード織り、シャーサッカ等の種々の織り方が使用できる。

[0138] 膜本体における強化芯材の織り方及び配置は、特に限定されず、イオン交換膜の大きさや形状、イオン交換膜に所望する物性及び使用環境等を考慮して適宜好適な配置とすることができる。

[0139] 例えば、膜本体の所定の一方向に沿って強化芯材を配置してもよいが、寸法安定性の観点から、所定の第一の方向に沿って強化芯材を配置し、かつ第一の方向に対して略垂直である第二の方向に沿って別の強化芯材を配置することが好ましい。膜本体の縦方向膜本体の内部において、略直行するように複数の強化芯材を配置することで、多方向において一層優れた寸法安定性及び機械的強度を付与することができる。例えば、膜本体の表面において縦方向に沿って配置された強化芯材（縦糸）と横方向に沿って配置された強化芯材（横糸）を織り込む配置が好ましい。縦糸と横糸を交互に浮き沈みさせて打ち込んで織った平織りや、２本の経糸を捩りながら横糸と織り込んだ絡み織り、２本又は数本ずつ引き揃えて配置した縦糸に同数の横糸を打ち込んで織った斜子織り（ななこおり）等とすることが、寸法安定性、機械的強度及び製造容易性の観点からより好ましい。

[0140] 特に、イオン交換膜のＭＤ方向（Ｍａｃｈｉｎｅ　Ｄｉｒｅｃｔｉｏｎ方向）及びＴＤ方向（Ｔｒａｎｓｖｅｒｓｅ　Ｄｉｒｅｃｔｉｏｎ方向）の両方向に沿って強化芯材が配置されていることが好ましい。すなわち、ＭＤ方向とＴＤ方向に平織りされていることが好ましい。ここで、ＭＤ方向とは、後述するイオン交換膜の製造工程において、膜本体や各種芯材（例えば、強化芯材、強化糸、後述する犠牲糸等）が搬送される方向（流れ方向）をいい、ＴＤ方向とは、ＭＤ方向と略垂直の方向をいう。そして、ＭＤ方向に沿って織られた糸をＭＤ糸といい、ＴＤ方向に沿って織られた糸をＴＤ糸という。通常、電解に用いるイオン交換膜は、矩形状であり、長手方向がＭＤ方向となり、幅方向がＴＤ方向となることが多い。ＭＤ糸である強化芯材とＴＤ

糸である強化芯材を織り込むことで、多方向において一層優れた寸法安定性及び機械的強度を付与することができる。

[0141] 強化芯材の配置間隔は、特に限定されず、イオン交換膜に所望する物性及び使用環境等を考慮して適宜好適な配置とすることができる。

[0142] 強化芯材の開口率は、特に限定されず、好ましくは３０％以上、より好ましくは５０％以上９０％以下である。開口率は、イオン交換膜の電気化学的性質の観点からは３０％以上が好ましく、イオン交換膜の機械的強度の観点からは９０％以下が好ましい。

[0143] 強化芯材の開口率とは、膜本体のいずれか一方の表面の面積（Ａ）におけるイオン等の物質（電解液及びそれに含有される陽イオン（例えば、ナトリウムイオン））が通過できる表面の総面積（Ｂ）の割合（Ｂ／Ａ）をいう。イオン等の物質が通過できる表面の総面積（Ｂ）とは、イオン交換膜において、陽イオンや電解液等が、イオン交換膜に含まれる強化芯材等によって遮断されない領域の総面積ということができる。

[0144] 図９は、イオン交換膜を構成する強化芯材の開口率を説明するための概略図である。図９はイオン交換膜の一部を拡大し、その領域内における強化芯材２１ａ及び２１ｂの配置のみを図示しているものであり、他の部材については図示を省略している。

[0145] 縦方向に沿って配置された強化芯材２１ａと横方向に配置された強化芯材２１ｂによって囲まれた領域であって、強化芯材の面積も含めた領域の面積（Ａ）から強化芯材の総面積（Ｃ）を減じることにより、上述した領域の面積（Ａ）におけるイオン等の物質が通過できる領域の総面積（Ｂ）を求めることができる。すなわち、開口率は、下記式（Ｉ）により求めることができる。

開口率＝（Ｂ）／（Ａ）＝（（Ａ）－（Ｃ））／（Ａ）　…（Ｉ）

[0146] 強化芯材の中でも、特に好ましい形態は、耐薬品性及び耐熱性の観点から、ＰＴＦＥを含むテープヤーン又は高配向モノフィラメントである。具体的には、ＰＴＦＥからなる高強度多孔質シートをテープ状にスリットしたテー

プヤーン、又はＰＴＦＥからなる高度に配向したモノフィラメントの５０～３００デニールを使用し、かつ、織り密度が１０～５０本／インチである平織りであり、その厚みが５０～１００μｍの範囲である強化芯材であることがより好ましい。かかる強化芯材を含むイオン交換膜の開口率は６０％以上であることが更に好ましい。

[0147] 強化糸の形状としては、丸糸、テープ状糸等が挙げられる。

[0148] （連通孔）

イオン交換膜は、膜本体の内部に連通孔を有することが好ましい。

[0149] 連通孔とは、電解の際に発生するイオンや電解液の流路となり得る孔をいう。また、連通孔とは、膜本体内部に形成されている管状の孔であり、後述する犠牲芯材（又は犠牲糸）が溶出することで形成される。連通孔の形状や径等は、犠牲芯材（犠牲糸）の形状や径を選択することによって制御することができる。

[0150] イオン交換膜に連通孔を形成することで、電解の際に電解液の移動性を確保できる。連通孔の形状は特に限定されないが、後述する製法によれば、連通孔の形成に用いられる犠牲芯材の形状とすることができる。

[0151] 連通孔は、強化芯材の陽極側（スルホン酸層側）と陰極側（カルボン酸層側）を交互に通過するように形成されることが好ましい。かかる構造とすることで、強化芯材の陰極側に連通孔が形成されている部分では、連通孔に満たされている電解液を通して輸送されたイオン（例えば、ナトリウムイオン）が、強化芯材の陰極側にも流れることができる。その結果、陽イオンの流れが遮蔽されることがないため、イオン交換膜の電気抵抗を更に低くすることができる。

[0152] 連通孔は、イオン交換膜を構成する膜本体の所定の一方向のみに沿って形成されていてもよいが、より安定した電解性能を発揮するという観点から、膜本体の縦方向と横方向との両方向に形成されていることが好ましい。

[0153] 〔製造方法〕

イオン交換膜の好適な製造方法としては、以下の（１）工程～（６）工程

を有する方法が挙げられる。

（１）工程：イオン交換基、又は、加水分解によりイオン交換基となり得るイオン交換基前駆体を有する含フッ素系重合体を製造する工程。

（２）工程：必要に応じて、複数の強化芯材と、酸又はアルカリに溶解する性質を有し、連通孔を形成する犠牲糸と、を少なくとも織り込むことにより、隣接する強化芯材同士の間に犠牲糸が配置された補強材を得る工程。

（３）工程：イオン交換基、又は、加水分解によりイオン交換基となり得るイオン交換基前駆体を有する前記含フッ素系重合体をフィルム化する工程。

（４）工程：前記フィルムに必要に応じて前記補強材を埋め込んで、前記補強材が内部に配置された膜本体を得る工程。

（５）工程：（４）工程で得られた膜本体を加水分解する工程（加水分解工程）。

（６）工程：（５）工程で得られた膜本体に、コーティング層を設ける工程（コーティング工程）。

[0154] 以下、各工程について詳述する。

[0155] （１）工程：含フッ素系重合体を製造する工程

（１）工程では、上記第１群～第３群に記載した原料の単量体を用いて含フッ素系重合体を製造する。含フッ素系重合体のイオン交換容量を制御するためには、各層を形成する含フッ素系重合体の製造において、原料の単量体の混合比を調整すればよい。

[0156] （２）工程：補強材の製造工程

補強材とは、強化糸を織った織布等である。補強材が膜内に埋め込まれることで、強化芯材を形成する。連通孔を有するイオン交換膜とするときには、犠牲糸も一緒に補強材へ織り込む。この場合の犠牲糸の混織量は、好ましくは補強材全体の１０～８０質量％、より好ましくは３０～７０質量％である。犠牲糸を織り込むことにより、強化芯材の目ズレを防止することもできる。

[0157] 犠牲糸は、膜の製造工程もしくは電解環境下において溶解性を有するものであり、レーヨン、ポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）、セルロース及びポリアミド等が用いられる。また、２０～５０デニールの太さを有し、モノフィラメント又はマルチフィラメントからなるポリビニルアルコール等も好ましい。

[0158] なお、（２）工程において、強化芯材や犠牲糸の配置を調整することにより、開口率や連通孔の配置等を制御することができる。

[0159] （３）工程：フィルム化工程

（３）工程では、前記（１）工程で得られた含フッ素系重合体を、押出し機を用いてフィルム化する。フィルムは単層構造でもよいし、上述したように、スルホン酸層とカルボン酸層との２層構造でもよいし、３層以上の多層構造であってもよい。

[0160] フィルム化する方法としては例えば、以下のものが挙げられる。

カルボン酸基を有する含フッ素重合体、スルホン酸基を有する含フッ素重合体をそれぞれ別々にフィルム化する方法。

カルボン酸基を有する含フッ素重合体と、スルホン酸基を有する含フッ素重合体とを共押出しにより、複合フィルムとする方法。

[0161] なお、フィルムはそれぞれ複数枚であってもよい。また、異種のフィルムを共押出しすることは、界面の接着強度を高めることに寄与するため、好ましい。

[0162] （４）工程：膜本体を得る工程

（４）工程では、（２）工程で得た補強材を、（３）工程で得たフィルムの内部に埋め込むことで、補強材が内在する膜本体を得る。

[0163] 膜本体の好ましい形成方法としては、（ｉ）陰極側に位置するカルボン酸基前駆体（例えば、カルボン酸エステル官能基）を有する含フッ素系重合体（以下、これからなる層を第一層という）と、スルホン酸基前駆体（例えば、スルホニルフルオライド官能基）を有する含フッ素系重合体（以下、これからなる層を第二層という）を共押出し法によってフィルム化し、必要に応

じて加熱源及び真空源を用いて、表面上に多数の細孔を有する平板またはドラム上に、透気性を有する耐熱性の離型紙を介して、補強材、第二層／第一層複合フィルムの順に積層して、各重合体が溶融する温度下で減圧により各層間の空気を除去しながら一体化する方法；（ｉｉ）第二層／第一層複合フィルムとは別に、スルホン酸基前駆体を有する含フッ素系重合体（第三層）を予め単独でフィルム化し、必要に応じて加熱源及び真空源を用いて、表面上に多数の細孔を有する平板又はドラム上に透気性を有する耐熱性の離型紙を介して、第三層フィルム、強化芯材、第二層／第一層からなる複合フィルムの順に積層して、各重合体が溶融する温度下で減圧により各層間の空気を除去しながら一体化する方法が挙げられる。

[0164] ここで、第一層と第二層とを共押出しすることは、界面の接着強度を高めることに寄与している。

[0165] また、減圧下で一体化する方法は、加圧プレス法に比べて、補強材上の第三層の厚みが大きくなる特徴を有している。更に、補強材が膜本体の内面に固定されているため、イオン交換膜の機械的強度が十分に保持できる性能を有している。

[0166] なお、ここで説明した積層のバリエーションは一例であり、所望する膜本体の層構成や物性等を考慮して、適宜好適な積層パターン（例えば、各層の組合せ等）を選択した上で、共押出しすることができる。

[0167] なお、イオン交換膜の電気的性能をさらに高める目的で、第一層と第二層との間に、カルボン酸基前駆体とスルホン酸基前駆体の両方を有する含フッ素系重合体からなる第四層をさらに介在させることや、第二層の代わりにカルボン酸基前駆体とスルホン酸基前駆体の両方を有する含フッ素系重合体からなる第四層を用いることも可能である。

[0168] 第四層の形成方法は、カルボン酸基前駆体を有する含フッ素系重合体と、スルホン酸基前駆体を有する含フッ素系重合体と、を別々に製造した後に混合する方法でもよく、カルボン酸基前駆体を有する単量体とスルホン酸基前駆体を有する単量体とを共重合したものを使用する方法でもよい。

[0169] 第四層をイオン交換膜の構成とする場合には、第一層と第四層との共押出しフィルムを成形し、第三層と第二層はこれとは別に単独でフィルム化し、前述の方法で積層してもよいし、第一層／第四層／第二層の３層を一度に共押し出しでフィルム化してもよい。

[0170] この場合、押出しされたフィルムが流れていく方向が、ＭＤ方向である。このようにして、イオン交換基を有する含フッ素系重合体を含む膜本体を、補強材上に形成することができる。

[0171] また、イオン交換膜は、スルホン酸層からなる表面側に、スルホン酸基を有する含フッ素重合体からなる突出した部分、すなわち凸部を有することが好ましい。このような凸部を形成する方法としては、特に限定されず、樹脂表面に凸部を形成する公知の方法を採用することができる。具体的には、例えば、膜本体の表面にエンボス加工を施す方法が挙げられる。例えば、前記した複合フィルムと補強材等とを一体化する際に、予めエンボス加工された離型紙を用いることによって、上記の凸部を形成させることができる。エンボス加工により凸部を形成する場合、凸部の高さや配置密度の制御は、転写するエンボス形状（離型紙の形状）を制御することで行うことができる。

[0172] （５）加水分解工程

（５）工程では、（４）工程で得られた膜本体を加水分解して、イオン交換基前駆体をイオン交換基に変換する工程（加水分解工程）を行う。

[0173] また、（５）工程では、膜本体に含まれている犠牲糸を酸又はアルカリで溶解除去することで、膜本体に溶出孔を形成させることができる。なお、犠牲糸は、完全に溶解除去されずに、連通孔に残っていてもよい。また、連通孔に残っていた犠牲糸は、イオン交換膜が電解に供された際、電解液により溶解除去されてもよい。

[0174] 犠牲糸は、イオン交換膜の製造工程や電解環境下において、酸又はアルカリに対して溶解性を有するものであり、犠牲糸が溶出することで当該部位に連通孔が形成される。

[0175] （５）工程は、酸又はアルカリを含む加水分解溶液に（４）工程で得られ

た膜本体を浸漬して行うことができる。該加水分解溶液としては、例えば、ＫＯＨとＤＭＳＯ（Ｄｉｍｅｔｈｙｌ　ｓｕｌｆｏｘｉｄｅ）とを含む混合溶液を用いることができる。

[0176] 該混合溶液は、ＫＯＨを２．５～４．０Ｎ含み、ＤＭＳＯを２５～３５質量％含むことが好ましい。

[0177] 加水分解の温度としては、７０～１００℃であることが好ましい。温度が高いほど、見かけ厚みをより厚くすることができる。より好ましくは、７５～１００℃である。

[0178] 加水分解の時間としては、１０～１２０分であることが好ましい。時間が長いほど、見かけ厚みをより厚くすることができる。より好ましくは、２０～１２０分である。

[0179] ここで、犠牲糸を溶出させることで連通孔形成する工程についてより詳細に説明する。図１０（ａ）、（ｂ）は、イオン交換膜の連通孔を形成する方法を説明するための模式図である。

[0180] 図１０（ａ）、（ｂ）では、強化糸５２と犠牲糸５０４ａと犠牲糸５０４ａにより形成される連通孔５０４のみを図示しており、膜本体等の他の部材については、図示を省略している。

[0181] まず、イオン交換膜中で強化芯材を構成することとなる強化糸５２と、イオン交換膜中で連通孔５０４を形成するための犠牲糸５０４ａとを、編み込み補強材とする。そして、（５）工程において犠牲糸５０４ａが溶出することで連通孔５０４が形成される。

[0182] 上記方法によれば、イオン交換膜の膜本体内において強化芯材、連通孔を如何なる配置とするのかに応じて、強化糸５２と犠牲糸５０４ａの編み込み方を調整すればよいため簡便である。

[0183] 図１０（ａ）では、紙面において縦方向と横方向の両方向に沿って強化糸５２と犠牲糸５０４ａを織り込んだ平織りの補強材を例示しているが、必要に応じて補強材における強化糸５２と犠牲糸５０４ａの配置を変更することができる。

[0184] （６）コーティング工程

（６）工程では、原石粉砕または原石溶融により得られた無機物粒子と、結合剤とを含むコーティング液を調整し、コーティング液を（５）工程で得られたイオン交換膜の表面に塗布及び乾燥させることで、コーティング層を形成することができる。

[0185] 結合剤としては、イオン交換基前駆体を有する含フッ素系重合体を、ジメチルスルホキシド（ＤＭＳＯ）及び水酸化カリウム（ＫＯＨ）を含む水溶液で加水分解した後、塩酸に浸漬してイオン交換基の対イオンをH^+に置換した結合剤（例えば、カルボキシル基又はスルホ基を有する含フッ素系重合体）が好ましい。それによって、後述する水やエタノールに溶解しやすくなるため、好ましい。

[0186] この結合剤を、水とエタノールを混合した溶液に溶解する。なお、水とエタノールの好ましい体積比１０：１～１：１０であり、より好ましくは、５：１～１：５であり、さらに好ましくは、２：１～１：２である。このようにして得た溶解液中に、無機物粒子をボールミルで分散させてコーティング液を得る。このとき、分散する際の、時間、回転速度を調整することで、粒子の平均粒径等を調整することもできる。なお、無機物粒子と結合剤の好ましい配合量は、前述の通りである。

[0187] コーティング液中の無機物粒子及び結合剤の濃度については、特に限定されないが、薄いコーティング液とする方が好ましい。それによって、イオン交換膜の表面に均一に塗布することが可能となる。

[0188] また、無機物粒子を分散させる際に、界面活性剤を分散液に添加してもよい。界面活性剤としては、ノニオン系界面活性剤界面活性剤が好ましく、例えば、日油株式会社性ＨＳ－２１０、ＮＳ－２１０、Ｐ－２１０、Ｅ－２１２等が挙げられる。

[0189] 得られたコーティング液を、スプレー塗布やロール塗工でイオン交換膜表面に塗布することでイオン交換膜が得られる。

[0190] 〔微多孔膜〕

本実施形態の微多孔膜としては、前述の通り、電解用電極と積層体とすることができれば、特に限定されず、種々の微多孔膜を適用することができる。

本実施形態の微多孔膜の気孔率は、特に限定されないが、例えば、２０～９０とすることができ、好ましくは３０～８５である。上記気孔率は、例えば、下記の式にて算出できる。

気孔率＝（１－（乾燥状態の膜重量）／（膜の厚み、幅、長さから算出される体積と膜素材の密度から算出される重量））×１００

本実施形態の微多孔膜の平均孔径は、特に限定されないが、例えば、０．０１μｍ～１０μとすることができ、好ましくは０．０５μｍ～５μｍである。上記平均孔径は、例えば、膜を厚み方向に垂直に切断し、切断面をＦＥ－ＳＥＭで観察する。観察される孔の直径を１００点程度測定し、平均することで求めることができる。

本実施形態の微多孔膜の厚みは、特に限定されないが、例えば、１０μｍ～１０００μｍとすることができ、好ましくは５０μｍ～６００μｍである。上記厚みは、例えば、マイクロメーター（株式会社ミツトヨ製）等を用いて測定することができる。

上述のような微多孔膜の具体例としては、Ａｇｆａ社製のＺｉｒｆｏｎ Ｐｅｒｌ　ＵＴＰ　５００（本実施形態において、Ｚｉｒｆｏｎ膜とも称す）、国際公開第２０１３－１８３５８４号パンフレット、国際公開第２０１６－２０３７０１号パンフレットなどに記載のものが挙げられる。

[0191] 本実施形態においては、隔膜が、第１のイオン交換樹脂層と、当該第１のイオン交換樹脂層とは異なるＥＷ（イオン交換当量）を有する第２のイオン交換樹脂層とを含むことが好ましい。また、隔膜が、第１のイオン交換樹脂層と、当該第１のイオン交換樹脂層とは異なる官能基を有する第２のイオン交換樹脂層とを含むことが好ましい。イオン交換当量は導入する官能基によって調整でき、導入しうる官能基については前述したとおりである。

[0192] （水電解）

本実施形態の電解槽であって、水電解を行う場合の電解槽は、上述した食塩電解を行う場合の電解槽におけるイオン交換膜を微多孔膜に変更した構成を有するものである。また、供給する原料が水である点において、上述した食塩電解を行う場合の電解槽とは相違するものである。その他の構成については、水電解を行う場合の電解槽も食塩電解を行う場合の電解槽と同様の構成を採用することができる。食塩電解の場合には、陽極室で塩素ガスが発生するため、陽極室の材質はチタンが用いられるが、水電解の場合には、陽極室で酸素ガスが発生するのみであるため、陰極室の材質と同じものを使用できる。例えば、ニッケル等が挙げられる。また、陽極コーティングは酸素発生用の触媒コーティングが適当である。触媒コーティングの例としては、白金族金属および遷移金族の金属、酸化物、水酸化物などが挙げられる。例えば、白金、イリジウム、パラジウム、ルテニウム、ニッケル、コバルト、鉄等の元素を使用することができる。

[0193] ［電解槽の製造方法］

本実施形態の電解槽の製造方法は、陽極（以下、「既存陽極」ともいう。）と、前記陽極に対向する陰極（以下、「既存陰極」ともいう。）と、前記陽極と前記陰極との間に配される隔膜（以下、「既存隔膜」ともいう。）と、前記陰極を前記陽極へ向かう方向に押圧する第１の弾性体（以下、「既存弾性体」ともいう。）と、を備える既存電解槽から、新たな電解槽を製造するための方法であって、前記既存電解槽において、前記隔膜と前記陰極との間に第１の電解用電極を配し、かつ、前記第１の電解用電極と前記陰極との間に第２の弾性体を配する工程（Ａ）を含み、前記第２の弾性体が、前記陽極へ向かう方向に前記第１の電解用電極を押圧する。

上記のように、本実施形態に係る電解槽の製造方法によれば、陰極（すなわち、既存電解槽における既存の陰極）を除去することなく、当該陰極の性能を更新できるだけでなく、さらに第１の弾性体（すなわち、既存電解槽における既存の弾性体）を除去することなく、ゼロギャップ構造を維持するための部材更新が可能となるため、電解セルの取出、搬出、古い電極の除去、

古い弾性体の除去、新しい弾性体の設置・固定、新しい電極の設置・固定、電解槽への運搬・設置、といった煩雑な作業を伴うことなく、電解槽における部材の更新の際の作業効率を向上させることができる。

[0194] 本実施形態において、既存電解槽は、陽極と、前記陽極に対向する陰極と、前記陽極と前記陰極との間に配される隔膜と、前記陰極を前記陽極へ向かう方向に押圧する第１の弾性体とを構成部材として含むものであり、換言すると、電解セルを含むものである。既存電解槽は、上記した構成部材を含む限り特に限定されず、種々公知の構成を適用することができる。なお、既存電解槽における陽極は、後述する第２の電解用電極と接している場合、実質的には給電体として機能するものであり、第２の電解用電極と接していない場合、それ自体が陽極として機能するものである。同様に、既存電解槽における陰極は、第１の電解用電極と接している場合、実質的には給電体として機能するものであり、第１の電解用電極と接していない場合、それ自体が陰極として機能するものである。ここで、本実施形態及び後述する第２実施形態において、給電体とは、劣化した電極（すなわち既存電極）や、触媒コーティングがされていない電極等を意味する。

[0195] 本実施形態において、新たな電解槽は、既存電解槽において既に陽極又は陰極として機能している部材に加えて、第２の弾性体と第１の電解用電極とを更に備えるものであり、全体的な更新の観点から、好ましくは第２の弾性体と第１の電解用電極と新たな隔膜とを含む積層体を更に備えるものであり、より好ましくは第２の弾性体と第１の電解用電極と新たな隔膜と第２の電解用電極とを含む積層体を更に備えるものである。すなわち、新たな電解槽の製造の際に配される第１の電解用電極は、陰極として機能するものであり、第２の電解用電極は陽極として機能するものであり、これらは既存電解槽における陰極及び陽極とは別体である。本実施形態では、既存電解槽の運転に伴って陽極及び／又は陰極として機能する電解用電極の電解性能が劣化した場合であっても、劣化した電解用電極をこれとは別体の新たな電解用電極に交換することで、陽極及び／又は陰極の性能を更新することができる。さ

らに、上述した積層体を用いる場合、既存隔膜が新たな隔膜に交換されることとなるため、運転に伴って性能が劣化した隔膜の性能も同時に更新することができる。本実施形態及び後述する第２実施形態において、「更新」とは、電解槽における各部品の性能を更新することを意味し、より詳細には、既存電解槽が運転に供される前に有していた初期性能と同等の性能にする、又は、当該初期性能よりも高い性能とすることを意味する。

[0196] 本実施形態において、既存電解槽は、「既に運転に供した電解槽」を想定しており、また、新たな電解槽は、「未だ運転に供していない電解槽」を想定している。すなわち、新たな電解槽として製造された電解槽をひとたび運転に供すると、「本実施形態における既存電解槽」となり、この既存電解槽に新たな積層体を配したものは「本実施形態における新たな電解槽」となる。

[0197] 本実施形態において、既存電解槽における隔膜と新たな隔膜とは、それぞれ、形状・材質・物性において同様とすることができる。したがって、本明細書においては、「本実施形態における隔膜」は、「本実施形態における新たな隔膜」を包含するものとする。

[0198] （工程（Ａ））

本実施形態における工程（Ａ）を実施するための一例について、図１１を用いて説明する。図１１（Ａ）に示すように、既存電解槽においては、陽イオン交換膜５１が一方の電解セル５０の陰極２１側と他方の電解セル５０の陽極１１側とで挟持されている。ここで、例えば既存電解槽におけるプレス器を操作すること等により、当該挟持を解除し、図１１（Ｂ）に示すように陰極２１と陽イオン交換膜５１との間に空隙Ｓを形成することができる。次いで、この空隙Ｓに第２の弾性体２２’と第１の電解用電極５３とを配し、再度プレス器を操作すること等によりこれらを挟持し、図１１（Ｃ）に示す状態とすることができる。すなわち、図１１（Ｃ）に示す状態において、陽イオン交換膜５１と陰極２１との間に第１の電解用電極５３が配されており、かつ、第１の電解用電極５３と陰極２１との間に第２の弾性体２２’が配

されることとなる。なお、図１１（Ｃ）に示す状態において、第１の電解用電極５３は陰極電極として機能し、かつ、第１の電解用電極５３と第２の弾性体２２’と陰極２１と図示しない第１の弾性体２２（図３参照）とは、電気的に接続されることとなる。

第１の電解用電極５３と第２の弾性体２２’とを配置する順番は特に限定されず、同時に配置してもよいし、いずれか一方を先に配置してもよい。

[0199] （工程（Ｂ））

本実施形態における工程（Ｂ）を実施するための一例について、図１２を用いて説明する。図１２（Ａ）に示すように、既存電解槽においては、陽イオン交換膜５１が一方の電解セル５０の陰極２１側と他方の電解セル５０の陽極１１側とで挟持されている。ここで、例えば既存電解槽におけるプレス器を操作すること等により、当該挟持を解除し、図１２（Ｂ）に示すように陰極２１と陽イオン交換膜５１との間、及び陽極１１と陽イオン交換膜５１との間に各々空隙Ｓを形成することができる。次いで、陰極２１側の空隙Ｓに第２の弾性体２２’と第１の電解用電極５３とを配し、陽極１１側の空隙Ｓに第２の電解用電極５３’を配し、再度プレス器を操作すること等によりこれらを挟持し、図１２（Ｃ）に示す状態とすることができる。すなわち、図１２（Ｃ）に示す状態において、陽イオン交換膜５１と陰極２１との間に第１の電解用電極５３が配されており、かつ、第１の電解用電極５３と陰極２１との間に第２の弾性体２２’が配されており、かつ、陽極１１と陽イオン交換膜５１との間に第２の電解用電極５３’が配されることとなる。なお、図１２（Ｃ）に示す状態において、第１の電解用電極５３は陰極電極として機能し、かつ、第２の電解用電極５３’は陽極電極として機能し、かつ、第２の電解用電極５３’と陽極１１とは電気的に接続され、かつ、第１の電解用電極５３と第２の弾性体２２’と陰極２１と図示しない第１の弾性体２２（図３参照）とは電気的に接続されることとなる。

第１の電解用電極５３と第２の弾性体２２’と第２の電解用電極５３’とを配置する順番は特に限定されず、同時に配置してもよいし、いずれか一方

を先に配置してもよい。

[0200] （サブ工程（ａ１）～（ａ２））

本実施形態において、全体的な更新の観点から、工程（Ａ）は、隔膜を除去するサブ工程（ａ１）と、前記サブ工程（ａ１）の後、新たな隔膜と前記第１の電解用電極とを含む積層体を、前記第２の弾性体と前記陽極との間に配するサブ工程（ａ２）とを含むことが好ましい。ここで、サブ工程（ａ１）～（ａ２）を実施するための一例について、図１３を用いて説明する。図１３（Ａ）に示すように、既存電解槽においては、陽イオン交換膜５１が一方の電解セル５０の陰極２１側と他方の電解セル５０の陽極１１側とで挟持されている。ここで、例えば既存電解槽におけるプレス器を操作すること等により、当該挟持を解除し、さらに陽イオン交換膜５１を除去することで、図１３（Ｂ）に示すように陰極２１と陽極１１との間に空隙Ｓを形成することができる。次いで、この空隙Ｓに、第２の弾性体２２’と、第１の電解用電極５３と、新たな隔膜としての陽イオン交換膜５１’を配し、再度プレス器を操作すること等によりこれらを挟持し、図１３（Ｃ）に示す状態とすることができる。すなわち、図１３（Ｃ）に示す状態において、陽イオン交換膜５１’と陰極２１との間に第１の電解用電極５３が配されており、かつ、第１の電解用電極５３と陰極２１との間に第２の弾性体２２’が配されることとなる。なお、図１３（Ｃ）に示す状態において、第１の電解用電極５３は陰極電極として機能し、かつ、第１の電解用電極５３と第２の弾性体２２’と陰極２１と図示しない第１の弾性体２２（図３参照）とは、電気的に接続されることとなる。

第１の電解用電極５３と第２の弾性体２２’と陽イオン交換膜５１’とを配置する順番は特に限定されず、同時に配置してもよいし、いずれか一方を先に配置してもよい。ここで、これらを同時に配置する場合、第１の電解用電極５３と陽イオン交換膜５１’とを含む積層体を用いることが好ましい。更新に係る操作のハンドリング性の観点から、かかる積層体は、本実施形態の電解槽について説明した積層体と同様の構成ないし物性を有することが好

ましい。

[0201] サブ工程（ａ１）～（ａ２）において、第１の電解用電極５３と陽イオン交換膜５１’とを含む積層体を用いる場合、全体的な更新の観点から、当該積層体は、第２の電解用電極５３’を更に含むことが好ましい。上記工程を実施するための一例について、図１４を用いて説明する。図１４（Ａ）に示すように、既存電解槽においては、陽イオン交換膜５１が一方の電解セル５０の陰極２１側と他方の電解セル５０の陽極１１側とで挟持されている。ここで、例えば既存電解槽におけるプレス器を操作すること等により、当該挟持を解除し、さらに陽イオン交換膜５１を除去することで、図１４（Ｂ）に示すように陰極２１と陽極１１との間に空隙Ｓを形成することができる。次いで、空隙Ｓに、第１の電解用電極５３と新たな隔膜としての陽イオン交換膜５１’と第２の電解用電極５３’とを含む積層体５４と、第２の弾性体２２’とを配し、再度プレス器を操作すること等によりこれらを挟持し、図１４（Ｃ）に示す状態とすることができる。すなわち、図１４（Ｃ）に示す状態において、陽イオン交換膜５１’と陰極２１との間に第１の電解用電極５３が配されており、かつ、第１の電解用電極５３と陰極２１との間に第２の弾性体２２’が配されており、かつ、陽極１１と陽イオン交換膜５１’との間に第２の電解用電極５３’が配されることとなる。なお、図１４（Ｃ）に示す状態において、第１の電解用電極５３は陰極電極として機能し、かつ、第２の電解用電極５３’は陽極電極として機能し、かつ、第２の電解用電極５３’と陽極１１とは電気的に接続され、かつ、第１の電解用電極５３と第２の弾性体２２’と陰極２１と図示しない第１の弾性体２２（図３参照）とは電気的に接続されることとなる。

積層体５４と第２の弾性体２２’とを配置する順番は特に限定されず、同時に配置してもよいし、いずれか一方を先に配置してもよい。

[0202] 本実施形態において、第１の弾性体の劣化に起因してゼロギャップ構造が失われることを効果的に防止する観点から、第２の弾性体の厚みは、第１の弾性体の厚みよりも大きいことが好ましい。同様の観点から、第２の弾性体

の常用面圧が、第１の弾性体の常用面圧よりも大きいことが好ましい。

[0203] ＜第２実施形態＞

ここでは、本実施形態に係る第２の態様（以下、「第２実施形態」ともいう。）について、図１５～２０を参照しつつ詳細に説明する。

[0204] ［電解槽の製造方法］

第２実施形態（以降、特に断りがない限り、＜第２実施形態＞の項における「本実施形態」は第２実施形態を意味する。）に係る電解槽の製造方法（以下、「本実施形態の方法」ともいう。）は、陽極と、前記陽極に対向する陰極と、前記陽極と前記陰極との間に配される隔膜と、前記陰極を直接支持する支持体と、を備える既存電解槽から、新たな電解槽を製造するための方法であって、前記既存電解槽において、前記隔膜を、新たな隔膜と第１の電解用電極とを含む積層体に交換し、かつ、前記第１の電解用電極と前記陰極との間に弾性体を配する工程（Ａ）を含み、前記弾性体が、前記陽極へ向かう方向に前記第１の電解用電極を押圧し、前記第１の電解用電極の厚みが１２０μｍ以下であり、前記第１の電解用電極と前記弾性体と前記陰極と前記支持体とが、電気的に接続されている。

上記のように構成されているため、本実施形態の方法によれば、ナローギャップ電解槽で使用されていた既存の構造を活かしつつゼロギャップ化を図るだけでなく、既存の隔膜の性能を更新でき、さらに作業効率にも優れる。

[0205] 新たな電解槽は、本実施形態の方法により得られるものであれば特に限定されない。すなわち、本実施形態の電解槽は既存電解槽を改造して得ることができる。以下、既存電解槽の構造を踏まえつつ説明する。

[0206] 本実施形態において、新たな電解槽は、既存電解槽（ナローギャップ電解槽）をゼロギャップ化した電解槽であって、未だ運転に供していない電解槽を想定している。また、既存電解槽は、「既に運転に供した電解槽」を想定しており、以下に説明するような構成を有する。

[0207] ［既存電解槽］

本実施形態において、既存電解槽は、陽極と、前記陽極に対向する陰極と

、前記陽極と前記陰極との間に配される隔膜と、前記陰極を直接支持する支持体と、を構成部材として含むものであり、換言すると、少なくとも陽極と陰極と隔膜と支持体とを含む電解セルを備えるものである。既存電解槽は、上記した構成部材を含む限り特に限定されず、種々公知の構成を適用することができる。

[0208] また、本実施形態における新たな電解槽は、既存電解槽における電解セル（既存電解セル）を改造して得られる新たな電解セルを備えるものということもできる。このように、本実施形態における新たな電解槽を製造するに際しては、新たな電解セルが得られることから、本実施形態に係る電解槽の製造方法は、電解セルの製造方法（新たな電解セルを製造する方法）に対応するということができ、より具体的には、本実施形態に係る電解セルの製造方法は、陽極と、前記陽極に対向する陰極と、前記陽極と前記陰極との間に配される隔膜と、前記陰極を直接支持する支持体と、を備える既存電解セルから、新たな電解セルを製造するための方法であって、前記既存電解槽において、前記隔膜を、新たな隔膜と第１の電解用電極とを含む積層体に交換し、かつ、前記第１の電解用電極と前記陰極との間に弾性体を配する工程（Ａ）を含み、前記弾性体が、前記陽極へ向かう方向に前記第１の電解用電極を押圧し、前記第１の電解用電極の厚みが１２０μｍ以下であり、前記第１の電解用電極と前記弾性体と前記陰極と前記支持体とが、電気的に接続されている、ということができる。

上述の観点から、以降の本実施形態に係る電解槽の製造方法に関する説明は、電解セルの製造方法に関する説明として読み替えることができる。

[0209] 以下、隔膜としてイオン交換膜を用い、食塩電解を行う場合を例として、既存電解槽の一実施形態を詳述する。ただし、本実施形態において、既存電解槽及び新たな電解槽は、食塩電解に用いられることに限定されず、例えば、水電解や燃料電池にも用いられる。

[0210] 〔電解セル〕

まず、本実施形態における電解槽の構成単位として使用できる電解セルの

一例について説明する。

図１５は、電解セル５０の模式的断面図である。

図１５に示すように、電解セル５０は、陽イオン交換膜５１と、陽イオン交換膜５１及び陽極フレーム２４で画成される陽極室６０と、陽イオン交換膜５１及び陰極フレーム２５で画成される陰極室７０と、陽極室６０に設置された陽極１１と、陰極室７０に設置された陰極２１と、を備えるものであり、陽極１１は陽極フレーム２４に、陽極１１は陰極フレーム２５に、それぞれ直接支持されている。すなわち、陽極フレーム２４及び陰極フレーム２５は、それぞれ、陽極１１及び陰極２１の支持体として機能している。また、図１５において、説明の便宜上、陽イオン交換膜５１、陽極フレーム２４及び陰極フレーム２５を離して示しているが、電解槽に配置された状態では、これらは接触している。ただし、既存電解槽内において、電解セル中の陽イオン交換膜５１と陰極２１との間にはギャップが存在する。

[0211] 図１６は、電解槽４を示す。図１７は、電解槽４を組み立てる工程を示す。

図１６に示すように、電解槽４は、直列に接続された複数の電解セル５０から構成される。つまり、電解槽４は、直列に配置された複数の電解セル５０を備える複極式電解槽である。また、図１６～１７に示すように、電解槽４は、複数の電解セル５０を直列に配置して、プレス器５により連結されることにより組み立てられる。

[0212] 電解槽４は、電源に接続される陽極端子７と陰極端子６とを有する。電解槽４内で直列に連結された複数の電解セル５０のうち最も端に位置する電解セル５０の陽極１１は、陽極端子７に電気的に接続される。電解槽４内で直列に連結された複数の電解セル２のうち陽極端子７の反対側の端に位置する電解セルの陰極２１は、陰極端子６に電気的に接続される。電解時の電流は、陽極端子７側から、各電解セル５０の陽極及び陰極を経由して、陰極端子６へ向かって流れる。なお、連結した電解セル５０の両端には、陽極室のみを有する電解セル（陽極ターミナルセル）と、陰極室のみを有する電解セル

（陰極ターミナルセル）を配置してもよい。この場合、その一端に配置された陽極ターミナルセルに陽極端子７が接続され、他の端に配置された陰極ターミナルセルに陰極端子６が接続される。

[0213] 塩水の電解を行なう場合、各陽極室６０には塩水が供給され、陰極室７０には純水又は低濃度の水酸化ナトリウム水溶液が供給される。各液体は、電解液供給管（図中省略）から、電解液供給ホース（図中省略）を経由して、各電解セル５０に供給される。また、電解液及び電解による生成物は、電解液回収管（図中省略）より、回収される。電解において、塩水中のナトリウムイオンは、一方の電解セル５０の陽極室６０から、陽イオン交換膜５１を通過して、陰極室７０へ移動する。よって、電解中の電流は、電解セル５０が直列に連結された方向に沿って、流れることになる。つまり、電流は、陽イオン交換膜５１を介して陽極室６０から陰極室７０に向かって流れる。塩水の電解に伴い、陽極１１側で塩素ガスが生成し、陰極２１側で水酸化ナトリウム（溶質）と水素ガスが生成する。

[0214] （陽極室）

陽極室６０は、陽極１１を有する。また、陽極室６０は、陽極室６０に電解液を供給する陽極側電解液供給部と、陽極側電解液供給部の上方に配置され、陽極フレーム２４と略平行または斜めになるように配置されたバッフル板と、バッフル板の上方に配置され、気体が混入した電解液から気体を分離する陽極側気液分離部とを有することが好ましい。

[0215] （陽極）

陽極１１としては、いわゆるＤＳＡ（登録商標）等の金属電極を用いることができる。ＤＳＡとは、ルテニウム、イリジウム、チタンを成分とする酸化物によって表面を被覆されたチタン基材の電極である。

形状としては、パンチングメタル、不織布、発泡金属、エキスパンドメタル、エレクトロフォーミングにより形成した金属多孔箔、金属線を編んで作製したいわゆるウーブンメッシュ等いずれのものも使用できる。

[0216] （陽極側電解液供給部）

陽極側電解液供給部は、陽極室６０に電解液を供給するものであり、電解液供給管に接続される。陽極側電解液供給部は、陽極室６０の下方に配置されることが好ましい。陽極側電解液供給部としては、例えば、表面に開口部が形成されたパイプ（分散パイプ）等を用いることができる。かかるパイプは、陽極１１の表面に沿って、電解セルの底部に対して平行に配置されていることがより好ましい。このパイプは、電解セル５０内に電解液を供給する電解液供給管（液供給ノズル）に接続される。液供給ノズルから供給された電解液はパイプによって電解セル５０内まで搬送され、パイプの表面に設けられた開口部から陽極室６０の内部に供給される。パイプを、陽極１１の表面に沿って、電解セルの底部に平行に配置することで、陽極室６０の内部に均一に電解液を供給することができるため好ましい。

[0217] （陽極側気液分離部）

陽極側気液分離部は、バッフル板の上方に配置されることが好ましい。電解中において、陽極側気液分離部は、塩素ガス等の生成ガスと電解液を分離する機能を有する。なお、特に断りがない限り、上方とは、図１５の電解セル５０における右方向を意味し、下方とは、図１５の電解セル５０における左方向を意味する。

[0218] 電解時、電解セル５０で発生した生成ガスと電解液が混相（気液混相）となり系外に排出されると、電解セル５０内部の圧力変動によって振動が発生し、イオン交換膜の物理的な破損を引き起こす場合がある。これを抑制するために、電解セル５０には、気体と液体を分離するための陽極側気液分離部が設けられていることが好ましい。陽極側気液分離部には、気泡を消去するための消泡板が設置されることが好ましい。気液混相流が消泡板を通過するときに気泡がはじけることにより、電解液とガスに分離することができる。その結果、電解時の振動を防止することができる。

[0219] （バッフル板）

バッフル板は、陽極側電解液供給部の上方に配置され、かつ、陽極フレーム２４と略平行または斜めに配置されることが好ましい。バッフル板は、陽

極室６０の電解液の流れを制御する仕切り板である。バッフル板を設けることで、陽極室６０において電解液（塩水等）を内部循環させ、その濃度を均一にすることができる。内部循環を起こすために、バッフル板は、陽極１１近傍の空間と陽極フレーム２４近傍の空間とを隔てるように配置することが好ましい。かかる観点から、バッフル板は、陽極１１及び陽極フレーム２４の各表面に対向するように設けられていることが好ましい。バッフル板により仕切られた陽極近傍の空間では、電解が進行することにより電解液濃度（塩水濃度）が下がり、また、塩素ガス等の生成ガスが発生する。これにより、バッフル板により仕切られた陽極１１近傍の空間と、陽極フレーム２４近傍の空間とで気液の比重差が生まれる。これを利用して、陽極室６０における電解液の内部循環を促進させ、陽極室６０の電解液の濃度分布をより均一にすることができる。

[0220] （陽極フレーム）

陽極フレーム２４は、陽イオン交換膜５１と共に陽極室６０を画成するものである。陽極フレーム２４としては、電解用のセパレータとして公知のものを使用することができ、例えば、チタンからなる板を溶接した金属板が挙げられる。

[0221] なお、図１５に示していないが、陽極室６０内において、陽極１１と陽極フレーム２４との間に集電体を別途設けてもよい。かかる集電体としては、後述する陰極室の集電体と同様の材料や構成とすることもできる。

[0222] （陰極室）

陰極室７０は、陰極２１を有する。また、陰極室７０も陽極室６０と同様に、陰極側電解液供給部、陰極側気液分離部を有していることが好ましい。なお、陰極室７０を構成する各部位のうち、陽極室６０を構成する各部位と同様のものについては説明を省略する。

[0223] （陰極）

陰極２１の表面全体は還元反応のための触媒層で被覆されていることが好ましい。より具体的には、陰極２１は、ニッケル基材とニッケル基材を被覆

する触媒層とを有することが好ましい。ニッケル基材上の触媒層の成分としては、Ｒｕ、Ｃ、Ｓｉ、Ｐ、Ｓ、Ａｌ、Ｔｉ、Ｖ、Ｃｒ、Ｍｎ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｃｕ、Ｚｎ、Ｙ、Ｚｒ、Ｎｂ、Ｍｏ、Ｒｈ、Ｐｄ、Ａｇ、Ｃｄ、Ｉｎ、Ｓｎ、Ｔａ、Ｗ、Ｒｅ、Ｏｓ、Ｉｒ、Ｐｔ、Ａｕ、Ｈｇ、Ｐｂ、Ｂｉ、Ｌａ、Ｃｅ、Ｐｒ、Ｎｄ、Ｐｍ、Ｓｍ、Ｅｕ、Ｇｄ、Ｔｂ、Ｄｙ、Ｈｏ、Ｅｒ、Ｔｍ、Ｙｂ、Ｌｕ等の金属及び当該金属の酸化物又は水酸化物が挙げられる。触媒層の形成方法としては、メッキ、合金めっき、分散・複合めっき、ＣＶＤ、ＰＶＤ、熱分解及び溶射が挙げられる。これらの方法を組み合わせてもよい。触媒層は必要に応じて複数の層、複数の元素を有してもよい。また、必要に応じて陰極２１に還元処理を施してもよい。なお、陰極２１の基材としては、ニッケル、ニッケル合金、鉄あるいはステンレスにニッケルをメッキしたものを用いてもよい。

形状としては、パンチングメタル、不織布、発泡金属、エキスパンドメタル、エレクトロフォーミングにより形成した金属多孔箔、金属線を編んで作製したいわゆるウーブンメッシュ等いずれのものも使用できる。

[0224] （陰極フレーム）

陰極フレーム２５は、陽イオン交換膜５１と共に陰極室７０を画成するものである。陰極フレーム２５としては、電解用のセパレータとして公知のものを使用することができ、例えば、ニッケルからなる板を溶接した金属板が挙げられる。

[0225] 本実施形態において、陰極は、支持体に直接支持されている。ここでいう「直接支持」は、支持体が後述する弾性体を介して陰極を支持する態様を除外する趣旨であり、支持体が集電体を介して陰極を支持する態様は包含される。なお、図１５では、陰極フレーム２５が陰極２１を直接支持する支持体として機能する例を示しているが、陰極室を画成する枠体は本実施形態における支持体と別体であってもよい。

[0226] （集電体）

上記のように、陰極室７０内において、陰極２１と陰極フレーム２５との

間に図示しない集電体が配されていていてもよい。これにより、集電効果が高まる傾向にある。かかる集電体としては、例えば、ニッケル、鉄、銅、銀、チタンなどの電気伝導性のある金属からなることが好ましい。集電体は、これらの金属の混合物、合金又は複合酸化物でもよい。なお、集電体の形状は、集電体として機能する形状であればどのような形状でもよく、板状、網状等の多孔板であってもよい。

[0227] （逆電流吸収体）

電解セル５０は、必要に応じ、陰極室内に図示しない逆電流吸収体を設置することができる。逆電流吸収体は、陰極と電気的に接続されるように配されるものであり、基材と当該基材上に形成された逆電流吸収層とを有する多層構造とすることができる。陰極２１及び逆電流吸収層は、直接接続されていてもよく、集電体、後述する弾性体又は陰極フレーム等を介して間接的に接続されていてもよい。

前述の陰極の触媒層用の元素の酸化還元電位よりも卑な酸化還元電位を持つ材料を逆電流吸収層の材料として選択することができる。例えば、ニッケルや鉄などが挙げられる。基材については導電性があるものであれば特に限定されず種々公知の材料を適用できる。

[0228] （陽極側ガスケット、陰極側ガスケット）

陽極側ガスケット１２は、陽極室６０を構成する陽極フレーム２４の表面に配置されることが好ましい。また、陰極側ガスケット１３は、陰極室７０を構成する陰極フレーム２５の表面に配置されていることが好ましい。電解セル５０が備える陽極側ガスケット１２と、陰極側ガスケット１３とが、陽イオン交換膜５１を挟持するように、陽極フレーム２４及び陰極フレーム２５が一体化される（図１５参照）。これらのガスケットにより、上述の一体化の際、接続箇所に気密性を付与することができる。

[0229] ガスケットは、隔膜と各電極との間をシールするものである。ガスケットの具体例としては、中央に開口部が形成された額縁状のゴム製シート等が挙げられる。ガスケットは、腐食性の電解液や生成するガス等に対して耐性を

有し、長期間使用できることが好ましい。そこで、耐薬品性や硬度の点から、通常、エチレン・プロピレン・ジエンゴム（ＥＰＤＭゴム）、エチレン・プロピレンゴム（ＥＰＭゴム）の加硫品や過酸化物架橋品等がガスケットとして用いられる。また、必要に応じて液体に接する領域（接液部）をポリテトラフルオロエチレン（ＰＴＦＥ）やテトラフルオロエチレン・パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体（ＰＦＡ）などのフッ素系樹脂で被覆したガスケットを用いることもできる。これらガスケットは、電解液の流れを妨げないように、それぞれ開口部を有していればよく、その形状は特に限定されない。例えば、陽極室６０を構成する陽極フレーム２４又は陰極室７０を構成する陰極フレーム２５の各開口部の周縁に沿って、額縁状のガスケットが接着剤等で貼り付けられる。例えば、陽イオン交換膜５１を介して陽極フレーム２４及び陰極フレーム２５を接続する場合（図１５参照）、陽極フレーム２４及び陰極フレーム２５の各ガスケットを貼り付けた面で陽イオン交換膜５１を挟む形で締め付ければよい。これにより、電解液、電解により生成するアルカリ金属水酸化物、塩素ガス、水素ガス等が電解セル５０の外部に漏れることを抑制することができる。

[0230] 本実施形態の製造方法では、上述したような既存電解槽を用い、以下に詳述する工程により新たな電解槽を製造する。

[0231] （工程（Ａ））

工程（Ａ）では、既存電解槽において、隔膜を、新たな隔膜と第１の電解用電極とを含む積層体に交換し、かつ、第１の電解用電極と陰極との間に弾性体を配する。

以下、工程（Ａ）を実施するための一例について、図１８，１９を用いて説明する。工程（Ａ）では、図１８（Ａ）に示すような弾性体２２と、図１８（Ｂ）に示すような新たな隔膜５１’と第１の電解用電極２１’とを含む積層体を使用することができる。

なお、本実施形態における第１の電解用電極は、厚みが１２０μｍ以下であれば特に限定されない。また、弾性体は、陽極へ向かう方向に第１の電解

用電極を押圧できるものであって、陰極と電気的に接続できるものであれば特に限定されない。第１の電解用電極及び弾性体の詳細については後述する。

また、既存電解槽における隔膜と新たな隔膜とは、それぞれ、形状・材質・物性において同様とすることができる。したがって、本明細書においては、「本実施形態における隔膜」は、「本実施形態における新たな隔膜」を包含するものとする。本実施形態における隔膜の詳細については後述する。

[0232] 図１５における既存電解槽中の電解セル５０を例にすれば、既存電解槽におけるプレス器を操作すること等により、陽イオン交換膜５１の挟持が解除され、電解セル５０から陽イオン交換膜５１を取り出すことができる。次いで、陰極２１上に図１８（Ａ）に示す弾性体２２を配すると共に、弾性体２２上に図１８（Ｂ）に示す積層体と配することで、図１９に示す構造となる。

図１９においては、説明の便宜上、陽極１１、新たな隔膜５１’、第１の電解用電極２１’、及び弾性体２２を離して示しているが、電解槽に配置された状態では、これらは接触している。すなわち、新たな電解槽内において、電解セル中の陽イオン交換膜５１と陰極２１との間にはギャップが存在せず、第１の電解用電極２１’と弾性体２２と陰極２１と陰極フレーム２５（陰極２１の支持体）とは、電気的に接続されることとなる。

[0233] 新たな隔膜５１’と第１の電解用電極２１’とを含む積層体と、弾性体２２とを配置する順番は特に限定されず、同時に配置してもよいし、いずれか一方を先に配置してもよい。

[0234] また、工程（Ａ）において、図１８（Ａ）に示すような弾性体２２と、図１８（Ｃ）に示すような新たな隔膜５１’と第１の電解用電極２１’と第２の電解用電極１１’とを含む積層体を使用することもできる。すなわち、本実施形態に係る電解槽の製造方法においては、前記積層体が第２の電解用電極をさらに含み、前記第２の電解用電極が陽極電極として機能し、前記第２の電解用電極と前記陽極とが、電気的に接続されている態様を採用すること

ができる。また、本実施形態に係る電解セルの製造方法においては、前記積層体が第２の電解用電極をさらに含み、前記第２の電解用電極が陽極電極として機能し、前記第２の電解用電極と前記陽極とが、電気的に接続されている態様を採用することができる。

なお、本実施形態における第２の電解用電極は、陽極電極として機能するものであって、陽極と電気的に接続できるものであれば特に限定されない。第２の電解用電極の詳細については後述する。

図１８（Ｃ）に示す積層体を用いる場合も、前述と同様に電解セル５０から陽イオン交換膜５１を取り出すことができる。次いで、陰極２１上に図１８（Ａ）に示す弾性体２２を配すると共に、弾性体２２上に図１８（Ｃ）に示す積層体と配することで、図２０に示す構造となる。

図２０においても、説明の便宜上、陽極１１、第２の電解用電極１１’、新たな隔膜５１’、第１の電解用電極２１’、及び弾性体２２を離して示しているが、電解槽に配置された状態では、これらは接触している。すなわち、新たな電解槽内において、電解セル中の陽イオン交換膜５１と陰極２１との間にはギャップが存在せず、第１の電解用電極２１’と弾性体２２と陰極２１と陰極フレーム２５（陰極２１の支持体）とは、電気的に接続されることとなる。さらに、第２の電解用電極１１’と陽極１１とも電気的に接続されることとなる。

上記のとおり、本実施形態における新たな電解槽は、陽極と、前記陽極に対向する陰極と、前記陽極と前記陰極との間に配される隔膜と、前記隔膜と前記陰極との間に配される第１の電解用電極と、前記陽極と前記隔膜との間に配される第２の電解用電極と、前記第１の電解用電極と前記陰極との間に配され、かつ、当該第１の電解用電極を前記陽極へ向かう方向に押圧する弾性体と、前記陰極を直接支持する支持体と、を備え、前記第１の電解用電極が陰極電極として機能し、前記第２の電解用電極が陽極電極として機能し、前記第１の電解用電極の厚みが１２０μｍ以下であり、前記第１の電解用電極と前記弾性体と前記陰極と前記支持体とが、電気的に接続されており、前

記第２の電解用電極と前記陽極とが、電気的に接続されていることが好ましい。

また、本実施形態における新たな電解セルは、陽極と、前記陽極に対向する陰極と、前記陽極と前記陰極との間に配される隔膜と、前記隔膜と前記陰極との間に配される第１の電解用電極と、前記陽極と前記隔膜との間に配される第２の電解用電極と、前記第１の電解用電極と前記陰極との間に配され、かつ、当該第１の電解用電極を前記陽極へ向かう方向に押圧する弾性体と、前記陰極を直接支持する支持体と、を備え、前記第１の電解用電極が陰極電極として機能し、前記第２の電解用電極が陽極電極として機能し、前記第１の電解用電極の厚みが１２０μｍ以下であり、前記第１の電解用電極と前記弾性体と前記陰極と前記支持体とが、電気的に接続されており、前記第２の電解用電極と前記陽極とが、電気的に接続されていることが好ましい。

[0235] 新たな隔膜５１’と第１の電解用電極２１’と第２の電解用電極１１’とを含む積層体と、弾性体２２とを配置する順番は特に限定されず、同時に配置してもよいし、いずれか一方を先に配置してもよい。

[0236] 本実施形態において、新たな電解槽は、既存電解槽における隔膜と陽極と陰極と前述した任意の部材に加えて、後述する弾性体と第１の電解用電極と新たな隔膜と含む積層体を更に備えるものであり、全体的な更新の観点から、好ましくは弾性体と第１の電解用電極と新たな隔膜と第２の電解用電極とを含む積層体を更に備えるものである。すなわち、新たな電解槽の製造の際に配される第１の電解用電極は、陰極として機能するものであり、第２の電解用電極は陽極として機能するものであり、これらは既存電解槽における陰極及び陽極とは別体である。

[0237] 既存電解槽における陰極は、第１の電解用電極と接することにより、実質的には給電体として機能するものである。同様に、既存電解槽における陽極は、後述する第２の電解用電極と接している場合、実質的には給電体として機能するものであり、第２の電解用電極と接していない場合、それ自体が陽極として機能するものである。

[0238] 上記のとおり、本実施形態では、既に運転に供されたナローギャップ電解槽をベースとしてゼロギャップ化を図るに際して、ナローギャップ電解槽中の既存の陰極及び隔膜の性能が運転に伴って劣化していた場合であっても、陰極とは別体の第１の電解用電極を新たに陰極として機能させると共に既存の隔膜が新たな隔膜に交換されるため、陰極及び隔膜の性能を更新することができる。さらに、第１の電解用電極は、その厚みが１２０μｍ以下と非常に薄く、新たな隔膜と容易に一体化できる結果、これら第１の電解用電極と新たな隔膜との積層体として工程（Ａ）で使用することができる。なお、広く実用されている電解セルのサイズは、例えば、縦１．５ｍ、横３ｍ程度であり、部材の更新にあたって、このようなサイズの部材を出し入れする作業は煩雑となる傾向にあるが、本実施形態における積層体を用いることで、隔膜や電極の出し入れの回数を低減できるため、作業効率が大きく向上する。すなわち、本実施形態の製造方法によれば、ナローギャップ電解槽をゼロギャップ化して電解槽を製造できるだけでなく、既存の陰極及び隔膜の性能を更新でき、さらに作業効率にも優れるということができる。さらに、本実施形態における積層体が第２の電解用電極をさらに含む場合、運転に伴って性能が劣化した陽極の性能も同時に更新することができる。

[0239] （弾性体）

図１９，２０に示すように、第１の電解用電極２１’と陰極２１との間に弾性体２２が設置されることにより、第１の電解用電極２１’が陽イオン交換膜５１に押し付けられ、陽極１１と陰極２１との間の距離が短くなり、電圧を下げることができる。電圧が下がることにより、電解槽全体として消費電量を大きく下げることができる。また、弾性体２２が設置されることにより、本実施形態における積層体を電解セルに設置した際に、弾性体２２による押し付け圧により、第１の電解用電極２１’を安定して定位置に維持することができる。

[0240] 弾性体としては、渦巻きばね、コイル等のばね部材、クッション性のマット等を用いることができる。また、弾性体としては、イオン交換膜を押し付

ける応力等を考慮して適宜好適なものを採用できる。弾性体は、ニッケル、鉄、銅、銀、チタンなどの電気伝導性を有する金属からなることが好ましい。

弾性体の厚みは特に限定されず、例えば、０．１ｍｍ～１５ｍｍとすることができ、好ましくは０．２ｍｍ～１０ｍｍであり、より好ましくは０．５ｍｍ～７ｍｍである。

また、弾性体の常用面圧も特に限定されず、例えば、３０ｇｆ／ｃｍ^2～３５０ｇｆ／ｃｍ^{2}とすることができ、好ましくは４０～３００ｇｆ／ｃｍ^{2}であり、より好ましくは５０～２５０ｇｆ／ｃｍ^{2}である。

[0241] （積層体）

本実施形態における積層体は、イオン交換膜や微多孔膜などの隔膜と第１の電解用電極とを含み、好ましくは第２の電解用電極をさらに含む。以下、特に断りがない限り、単に「電解用電極」と称するときは、第１の電解用電極及び第２の電解用電極の双方を含むものとし、これらと隔膜の具体例について詳述する。

[0242] 〔電解用電極〕

本実施形態における電解用電極は、上述のように隔膜と積層体を構成できるもの、すなわち、隔膜と一体化可能なものであることが好ましく、捲回体として用いられるものであることがより好ましい。

第１の電解用電極としては、厚みが１２０μｍ以下であれば特に限定されず、例えば、＜第１実施形態＞の項における電解用電極として前述した材質・形状・物性等を有するもののうち、陰極として機能するものを適宜選択して用いることができる。

第２の電解用電極としては、特に限定されず、例えば、＜第１実施形態＞の項における第２の電解用電極として前述した材質・形状・物性等を有するもののうち、陽極として機能するものを適宜選択して用いることができる。

すなわち、本実施形態における電解用電極の材質・形状・物性等については、本実施形態における工程（Ａ）や電解槽の構成等を考慮し、適切なもの

を適宜選択することができる。

[0243] 本実施形態における隔膜としては、特に限定されないが、＜第１実施形態＞の項におけるイオン交換膜及び微多孔膜として前述した材質・形状・物性等を有するもののうち、前述した電解用電極との積層体を形成し得るものを適宜選択して用いることができる。

[0244] （水電解）

本実施形態の電解槽であって、水電解を行う場合の電解槽は、上述した食塩電解を行う場合の電解槽におけるイオン交換膜を微多孔膜に変更した構成を有するものである。また、供給する原料が水である点において、上述した食塩電解を行う場合の電解槽とは相違するものである。その他の構成については、水電解を行う場合の電解槽も食塩電解を行う場合の電解槽と同様の構成を採用することができる。食塩電解の場合には、陽極室で塩素ガスが発生するため、陽極室の材質はチタンが用いられるが、水電解の場合には、陽極室で酸素ガスが発生するのみであるため、陰極室の材質と同じものを使用できる。例えば、ニッケル等が挙げられる。また、陽極コーティングは酸素発生用の触媒コーティングが適当である。触媒コーティングの例としては、白金族金属および遷移金族の金属、酸化物、水酸化物などが挙げられる。例えば、白金、イリジウム、パラジウム、ルテニウム、ニッケル、コバルト、鉄等の元素を使用することができる。

[0245] 本出願は、２０２０年２月２６日出願の日本特許出願（特願２０２０－０３０７６８号）及び２０２０年５月１２日出願の日本特許出願（特願２０２０－０８３７２６号）に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

符号の説明

[0246] 図１～６及び図１１～１４に対する符号の説明

４…電解槽、５…プレス器、６…陰極端子、７…陽極端子、

１１…陽極、１２…陽極ガスケット、１３…陰極ガスケット、

１８…逆電流吸収体、１８ａ…基材、１８ｂ…逆電流吸収層、１９…陽極

室の底部、

２１…陰極、２２…第１の弾性体、２２’…第２の弾性体、２３…集電体、２４…支持体、

５０…電解セル、５１…陽イオン交換膜（隔膜）、５１’…新たな陽イオン交換膜、５３…第１の電解用電極、５３’…第２の電解用電極、５４…積層体、Ｓ…空隙、６０…陽極室、７０…陰極室、

８０…隔壁、９０…電解用陰極構造体

[0247] 図７に対する符号の説明

１０…電解用電極基材、２０…基材を被覆する第一層、３０…第二層、１０１…電解用電極

[0248] 図８に対する符号の説明

１…イオン交換膜、１ａ…膜本体、２…カルボン酸層、３…スルホン酸層、４…強化芯材、１１ａ，１１ｂ…コーティング層

[0249] 図９に対する符号の説明

２１ａ，２１ｂ…強化芯材

[0250] 図１０に対する符号の説明

５２…強化糸、５０４…連通孔、５０４ａ…犠牲糸

[0251] 図１５～２０に対する符号の説明

４…電解槽、５…プレス器、６…陰極端子、７…陽極端子、

１１…陽極、１１’…第２の電解用電極、１２…陽極ガスケット、１３…陰極ガスケット、

２１…陰極、２１’…第１の電解用電極、２２…弾性体、

２４…陽極フレーム（陽極支持体）、２５…陰極フレーム（陰極支持体）、

５０…電解セル、５１…陽イオン交換膜（隔膜）、５１’…新たな隔膜（陽イオン交換膜）

６０…陽極室、７０…陰極室

請求の範囲

[請求項1] 陽極と、

前記陽極に対向する陰極と、

前記陽極と前記陰極との間に配される隔膜と、

前記陰極を前記陽極へ向かう方向に押圧する第１の弾性体と、

前記隔膜と前記陰極との間に配される第１の電解用電極と、

前記第１の電解用電極と前記陰極との間に配され、かつ、前記第１の電解用電極を前記陽極へ向かう方向に押圧する第２の弾性体と、

を備え、

前記第１の電解用電極が陰極電極として機能し、

前記第１の電解用電極と前記第２の弾性体と前記陰極と前記第１の弾性体とが、電気的に接続されている、電解槽。

[請求項2] 前記第２の弾性体の厚みが、前記第１の弾性体の厚みよりも大きい、請求項１に記載の電解槽。

[請求項3] 前記第２の弾性体の常用面圧が、前記第１の弾性体の常用面圧よりも大きい、請求項１又は２に記載の電解槽。

[請求項4] 前記陽極と前記隔膜との間に配される第２の電解用電極をさらに備え、

前記第２の電解用電極が陽極電極として機能し、

前記第２の電解用電極と前記陽極とが、電気的に接続されている、請求項１～３のいずれか１項に記載の電解槽。

[請求項5] 陽極と、前記陽極に対向する陰極と、前記陽極と前記陰極との間に配される隔膜と、前記陰極を前記陽極へ向かう方向に押圧する第１の弾性体と、を備える既存電解槽から、新たな電解槽を製造するための方法であって、

前記既存電解槽において、前記隔膜と前記陰極との間に第１の電解用電極を配し、かつ、前記第１の電解用電極と前記陰極との間に第２の弾性体を配する工程（Ａ）を含み、

前記第２の弾性体が、前記陽極へ向かう方向に前記第１の電解用電極を押圧し、

前記第１の電解用電極が陰極電極として機能し、

前記第１の電解用電極と前記第２の弾性体と前記陰極と前記第１の弾性体とが、電気的に接続されている、電解槽の製造方法。

[請求項6] 前記第２の弾性体の厚みが、前記第１の弾性体の厚みよりも大きい、請求項５に記載の電解槽の製造方法。

[請求項7] 前記第２の弾性体の常用面圧が、前記第１の弾性体の常用面圧よりも大きい、請求項５又は６に記載の電解槽の製造方法。

[請求項8] 前記陽極と前記隔膜との間に第２の電解用電極を配する工程（Ｂ）をさらに含み、

前記第２の電解用電極が陽極電極として機能し、

前記第２の電解用電極と前記陽極とが、電気的に接続されている、請求項５～７のいずれか１項に記載の電解槽の製造方法。

[請求項9] 前記工程（Ａ）が、前記隔膜を除去するサブ工程（ａ１）と、前記サブ工程（ａ１）の後、新たな隔膜と前記第１の電解用電極とを含む積層体を、前記第２の弾性体と前記陽極との間に配するサブ工程（ａ２）とを含む、請求項５～７のいずれか１項に記載の電解槽の製造方法。

[請求項10] 前記積層体が第２の電解用電極をさらに含み、

前記第２の電解用電極が陽極電極として機能し、

前記第２の電解用電極と前記陽極とが、電気的に接続されている、請求項９に記載の電解槽の製造方法。

[請求項11] 陽極と、前記陽極に対向する陰極と、前記陽極と前記陰極との間に配される隔膜と、前記陰極を直接支持する支持体と、を備える既存電解槽から、新たな電解槽を製造するための方法であって、

前記既存電解槽において、前記隔膜を、新たな隔膜と第１の電解用電極とを含む積層体に交換し、かつ、前記第１の電解用電極と前記陰

極との間に弾性体を配する工程（Ａ）を含み、

前記弾性体が、前記陽極へ向かう方向に前記第１の電解用電極を押圧し、

前記第１の電解用電極の厚みが１２０μｍ以下であり、

前記第１の電解用電極と前記弾性体と前記陰極と前記支持体とが、電気的に接続されている、電解槽の製造方法。

[請求項12] 前記積層体が第２の電解用電極をさらに含み、

前記第２の電解用電極が陽極電極として機能し、

前記第２の電解用電極と前記陽極とが、電気的に接続されている、請求項１１に記載の電解槽の製造方法。

[請求項13] 陽極と、

前記陽極に対向する陰極と、

前記陽極と前記陰極との間に配される隔膜と、

前記隔膜と前記陰極との間に配される第１の電解用電極と、

前記陽極と前記隔膜との間に配される第２の電解用電極と、

前記第１の電解用電極と前記陰極との間に配され、かつ、当該第１の電解用電極を前記陽極へ向かう方向に押圧する弾性体と、

前記陰極を直接支持する支持体と、

を備え、

前記第１の電解用電極が陰極電極として機能し、

前記第２の電解用電極が陽極電極として機能し、

前記第１の電解用電極の厚みが１２０μｍ以下であり、

前記第１の電解用電極と前記弾性体と前記陰極と前記支持体とが、電気的に接続されており、

前記第２の電解用電極と前記陽極とが、電気的に接続されている、電解槽。

[請求項14] 陽極と、前記陽極に対向する陰極と、前記陽極と前記陰極との間に配される隔膜と、前記陰極を直接支持する支持体と、を備える既存電

解セルから、新たな電解セルを製造するための方法であって、

前記既存電解槽において、前記隔膜を、新たな隔膜と第１の電解用電極とを含む積層体に交換し、かつ、前記第１の電解用電極と前記陰極との間に弾性体を配する工程（Ａ）を含み、

前記弾性体が、前記陽極へ向かう方向に前記第１の電解用電極を押圧し、

前記第１の電解用電極の厚みが１２０μｍ以下であり、

前記第１の電解用電極と前記弾性体と前記陰極と前記支持体とが、電気的に接続されている、電解セルの製造方法。

[請求項15] 前記積層体が第２の電解用電極をさらに含み、

前記第２の電解用電極が陽極電極として機能し、

前記第２の電解用電極と前記陽極とが、電気的に接続されている、請求項１４に記載の電解セルの製造方法。

[請求項16] 陽極と、

前記陽極に対向する陰極と、

前記陽極と前記陰極との間に配される隔膜と、

前記隔膜と前記陰極との間に配される第１の電解用電極と、

前記陽極と前記隔膜との間に配される第２の電解用電極と、

前記第１の電解用電極と前記陰極との間に配され、かつ、当該第１の電解用電極を前記陽極へ向かう方向に押圧する弾性体と、

前記陰極を直接支持する支持体と、

を備え、

前記第１の電解用電極が陰極電極として機能し、

前記第２の電解用電極が陽極電極として機能し、

前記第１の電解用電極の厚みが１２０μｍ以下であり、

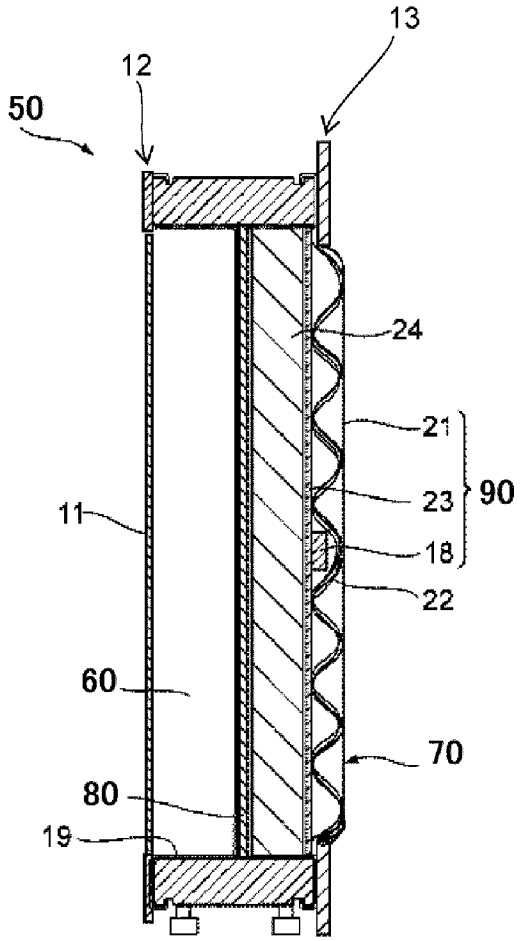
前記第１の電解用電極と前記弾性体と前記陰極と前記支持体とが、電気的に接続されており、

前記第２の電解用電極と前記陽極とが、電気的に接続されている、

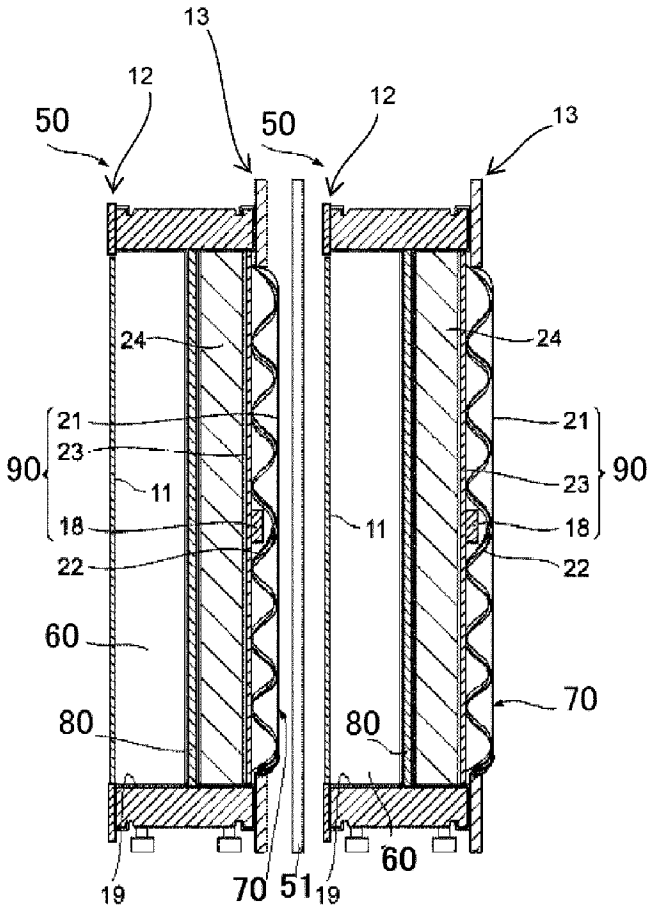
電解セル。

[請求項17] 請求項１６に記載の電解セルを有する電解槽。

[図1]

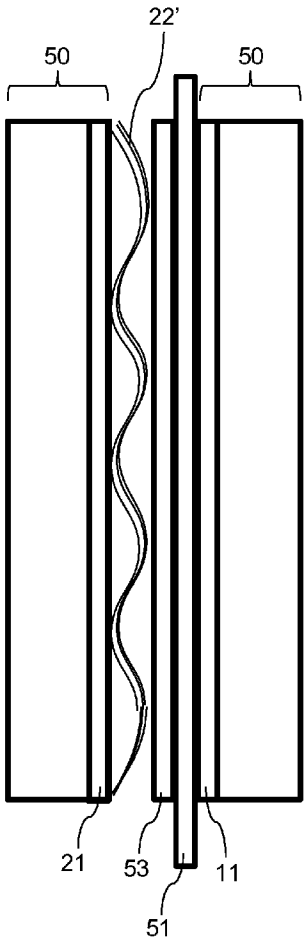

13
12
50
24
21
23
90
11
18
22
60
70
80
19

[図2]

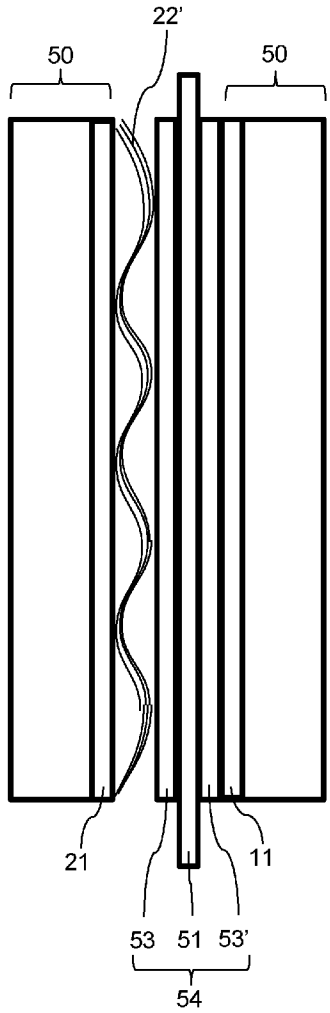

13
12
50
50
12
13
24
24
21
21
90
23
23
90
11
11
18
18
22
22
60
70
80
80
19
70
51
19
60

[図3]

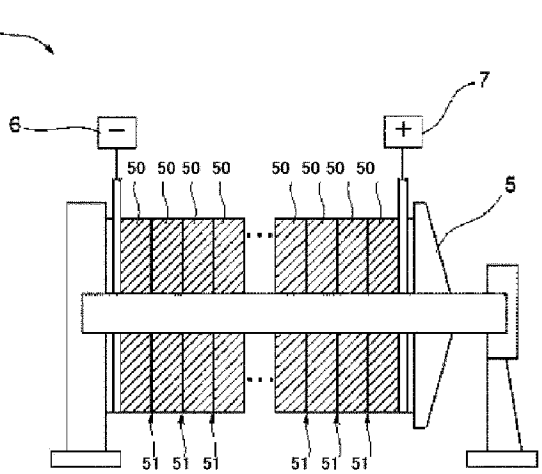
(A)


22'
50
50
21
53
11
51

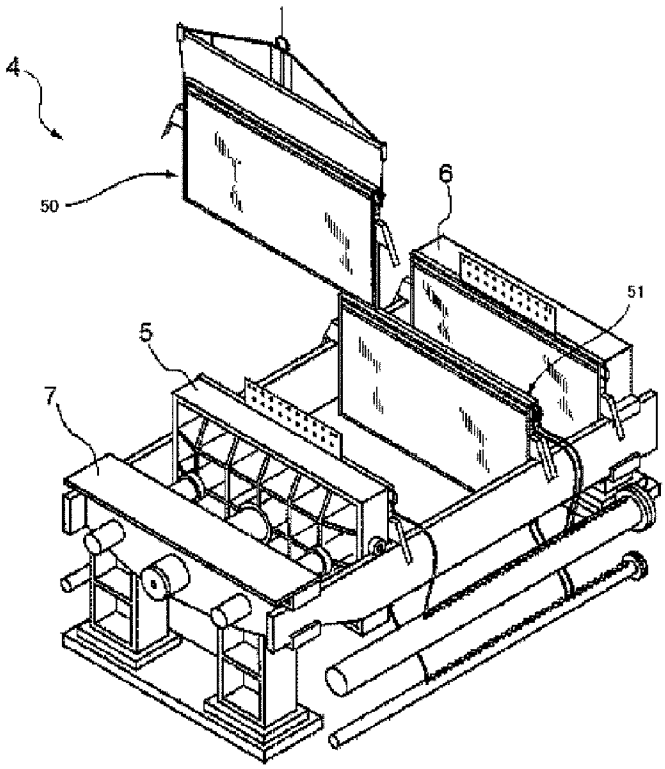
(B)


22'
50
50
21
11
53
51
53'
54

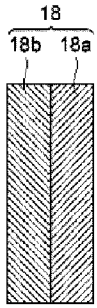
[図4]


4
6
7
5
50 50 50 50
50 50 50 50
51 51 51
51 51 51

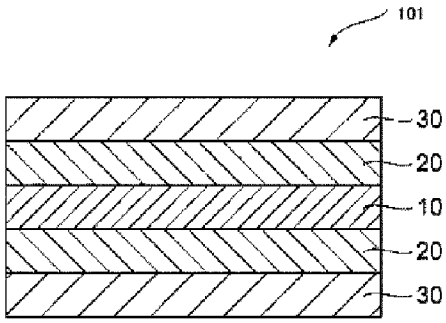
[図5]



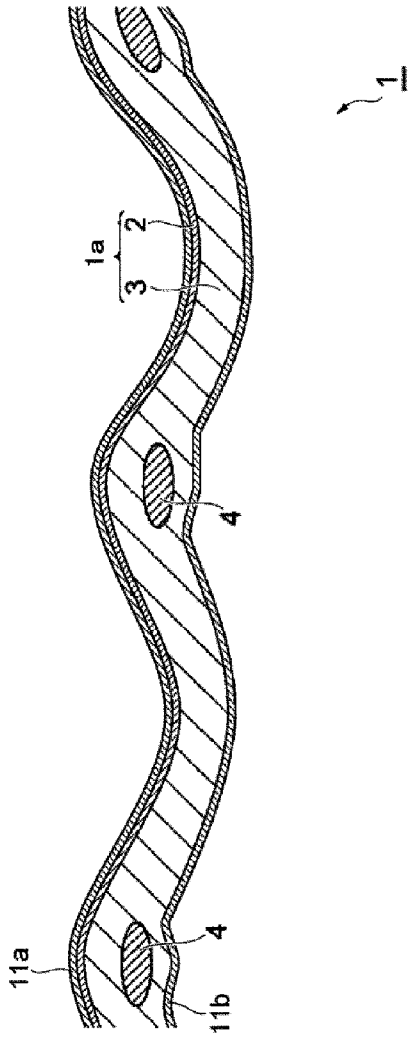
[図6]



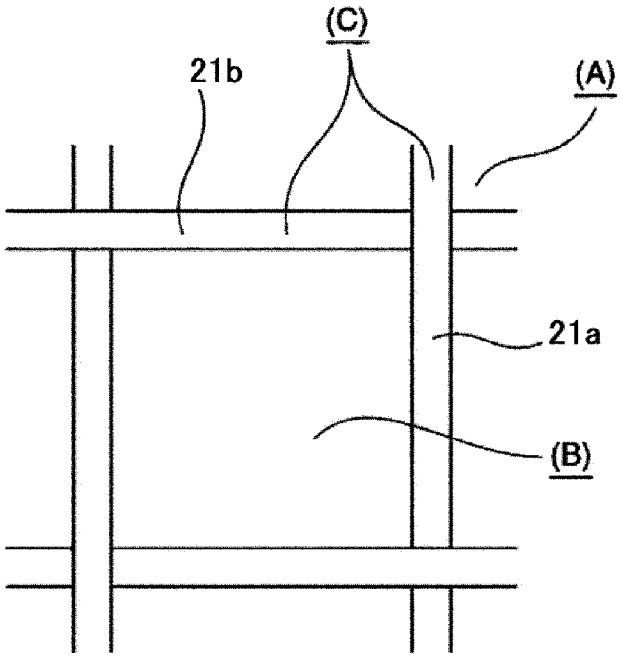
[図7]



[図8]



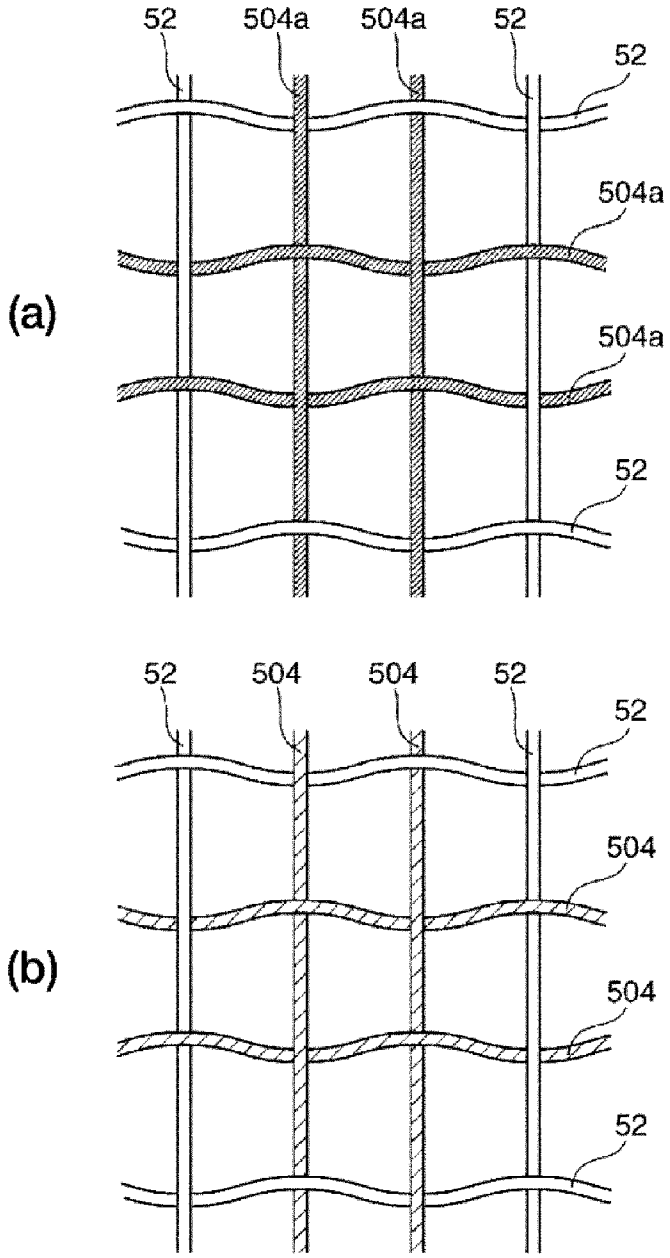
[図9]



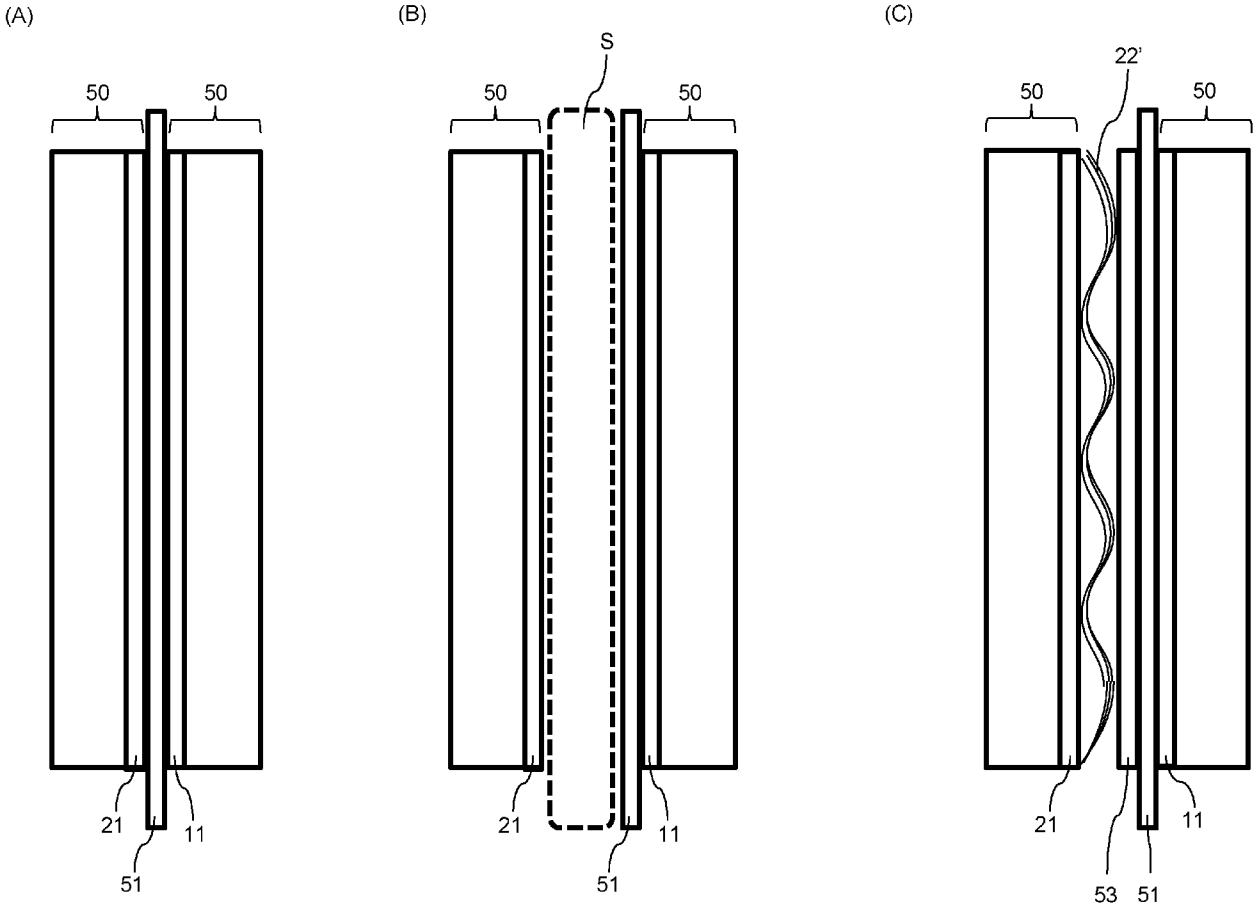
(B) = (A) − (C)

(B)/(A) = ((A) − (C))/(A)

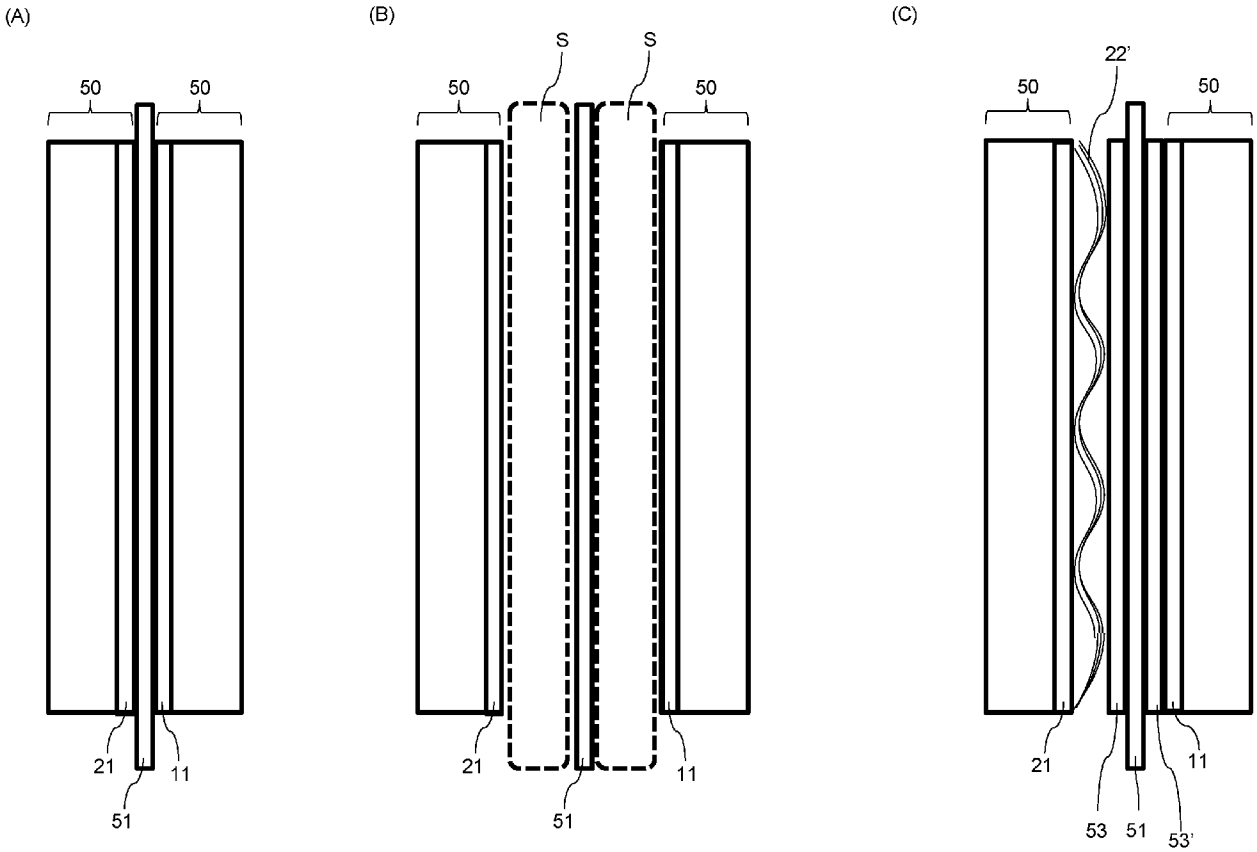
[図10]



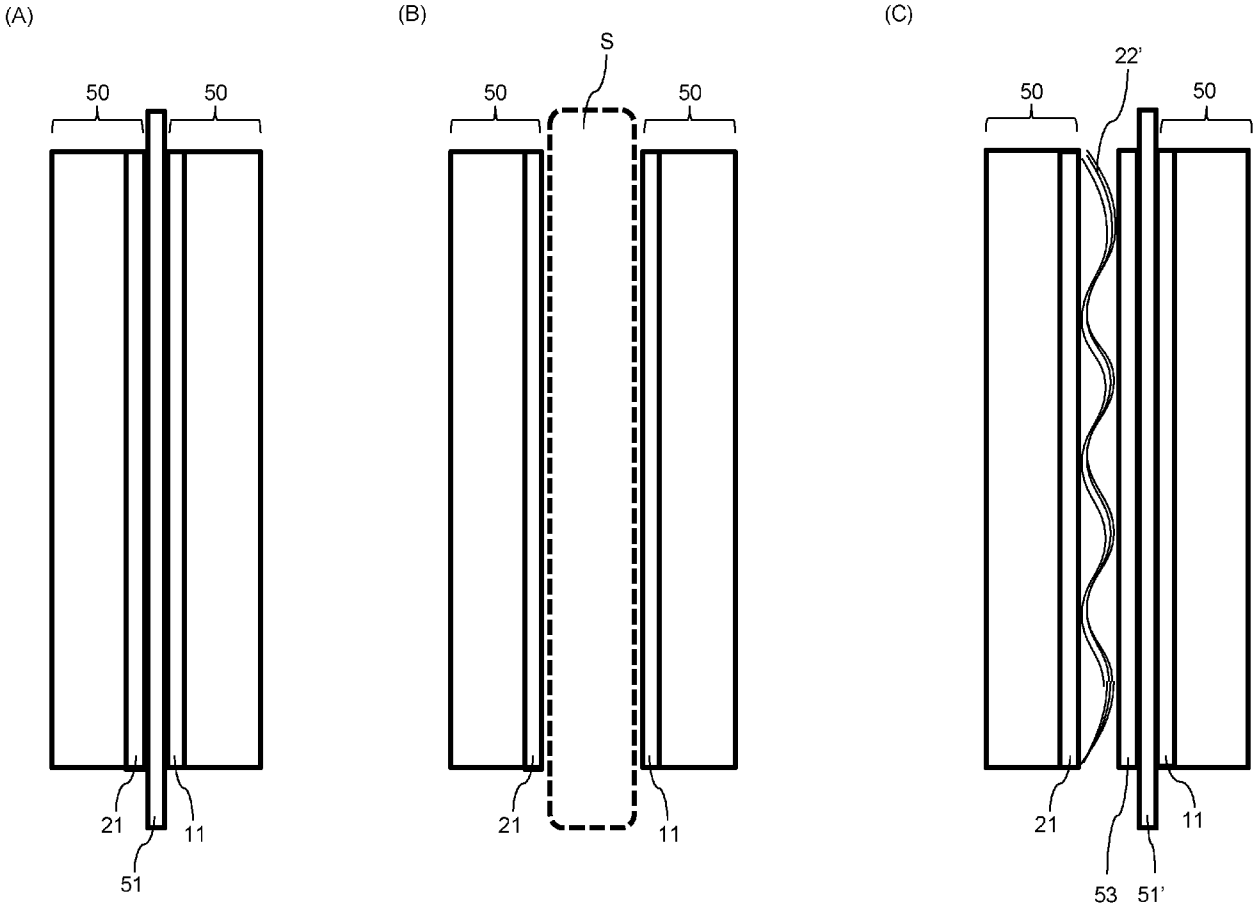
[図11]



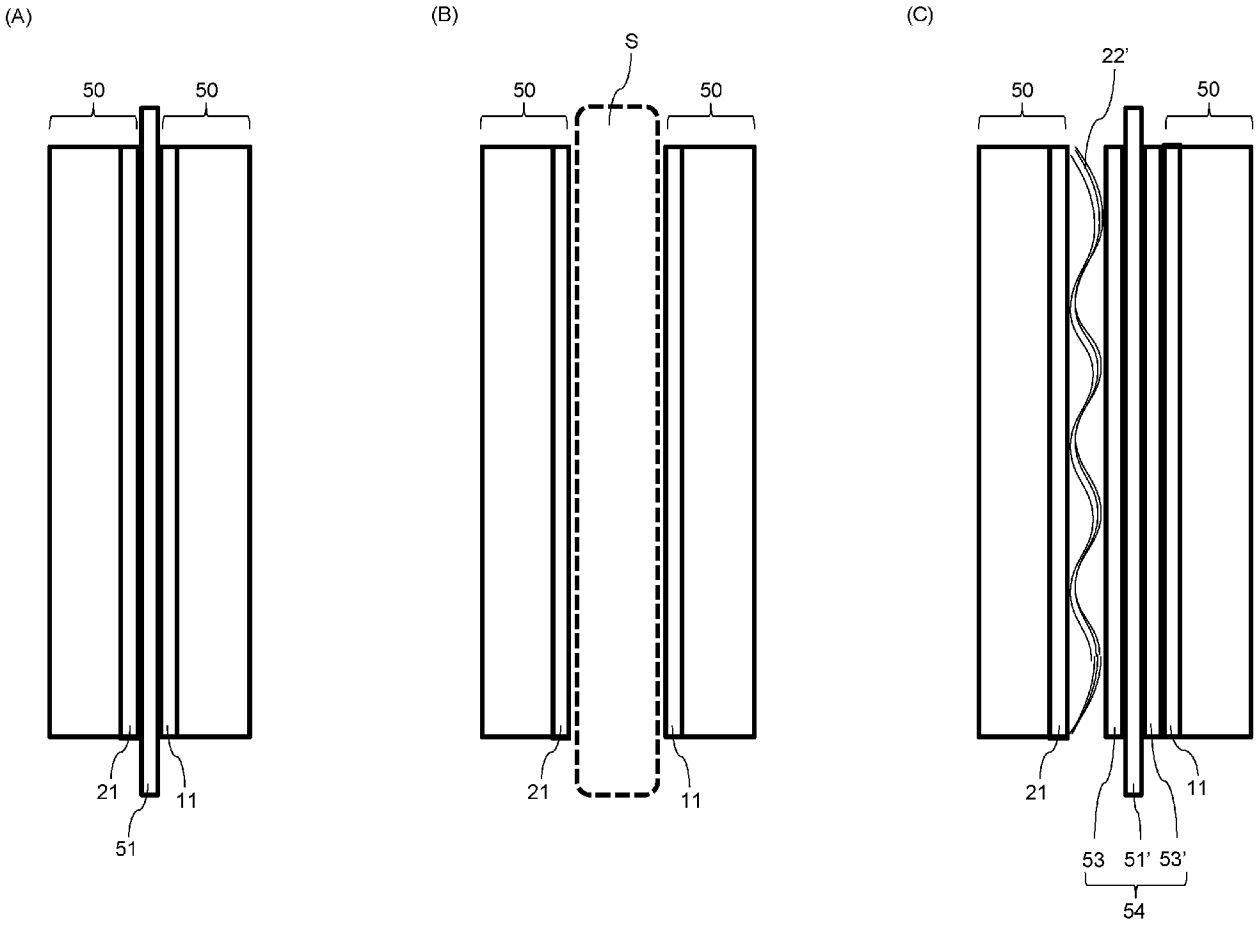
[図12]



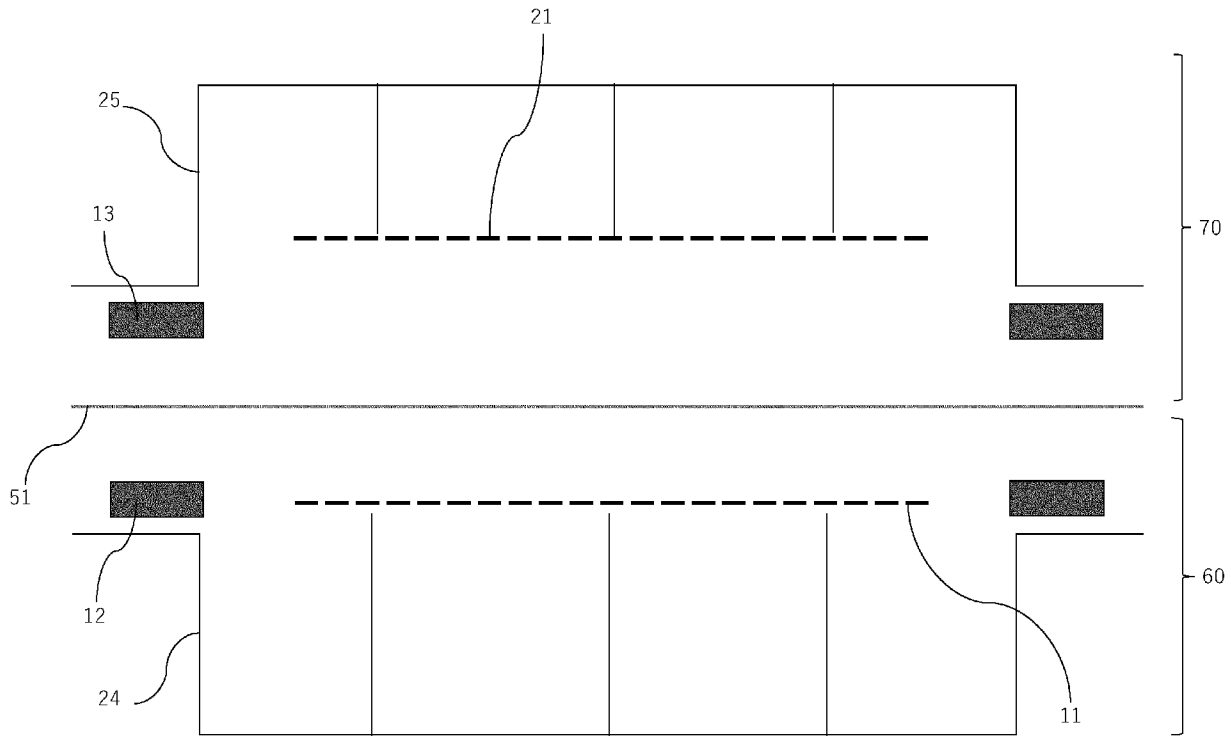
[図13]



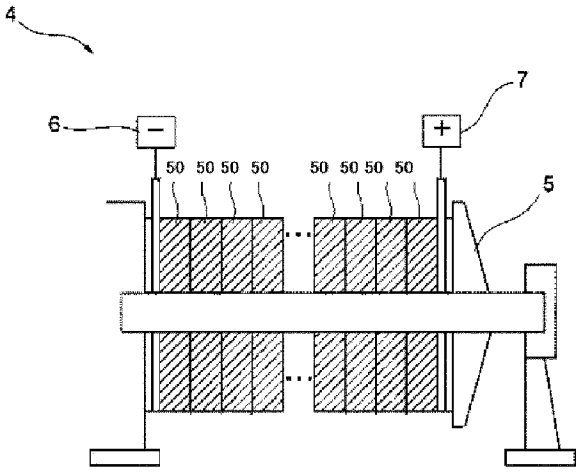
[図14]



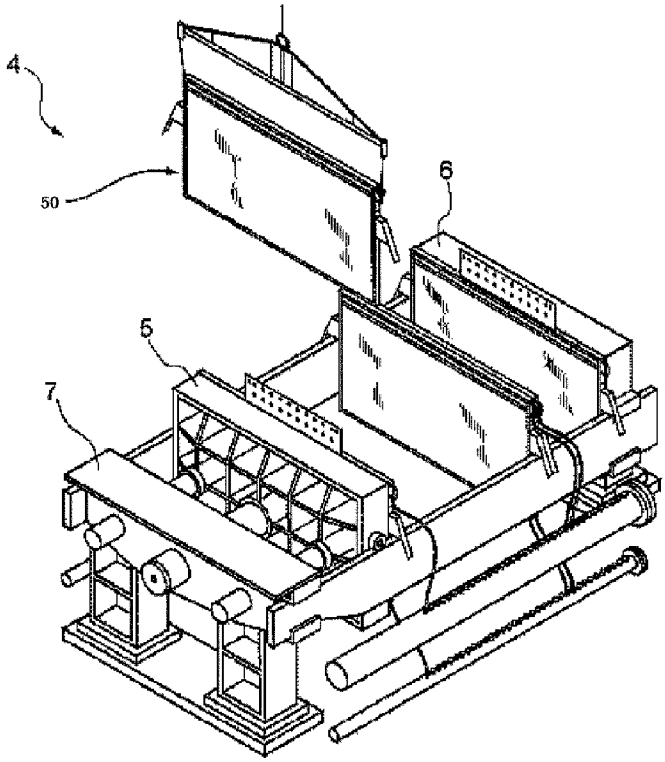
[図15]



[図16]

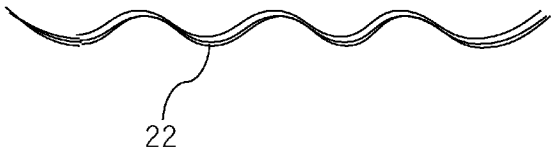


[図17]



[図18]

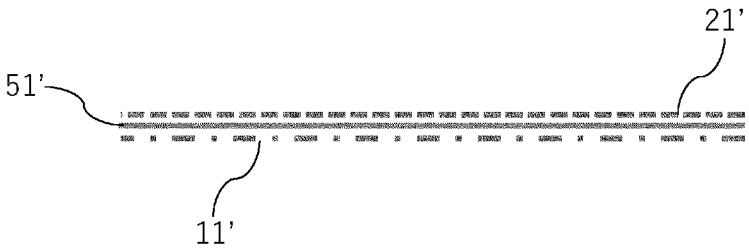
(A)



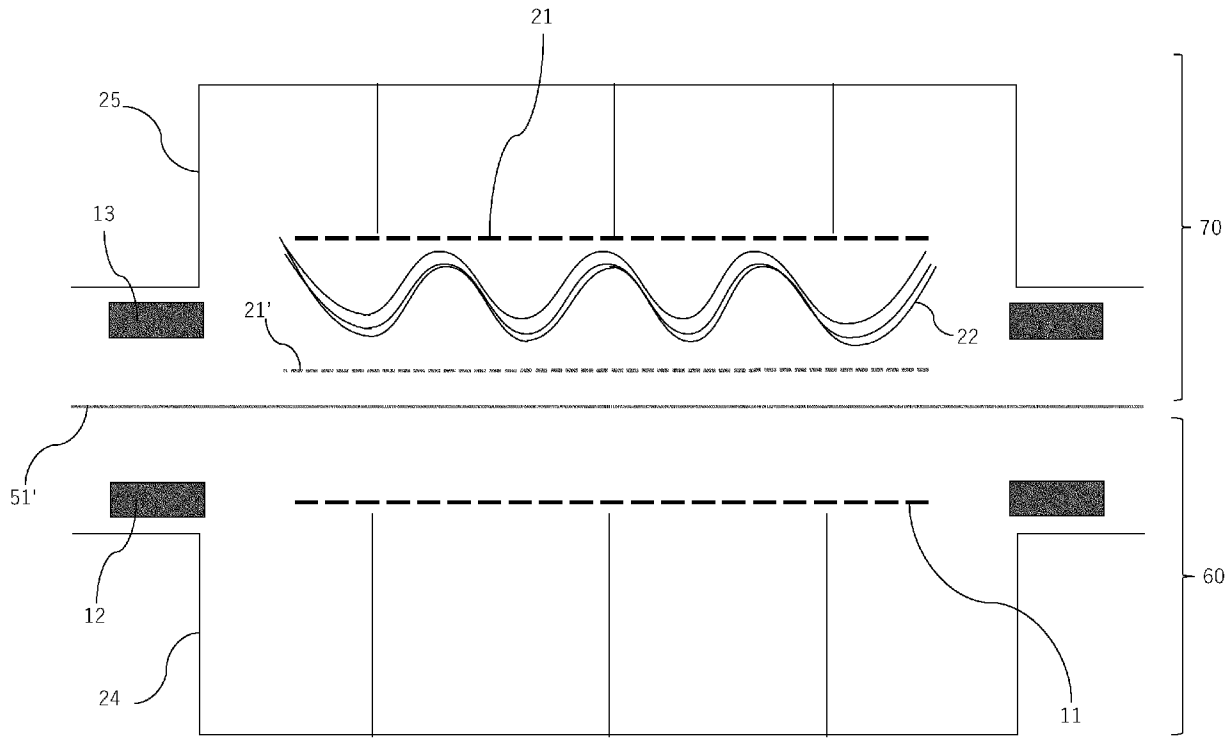
(B)



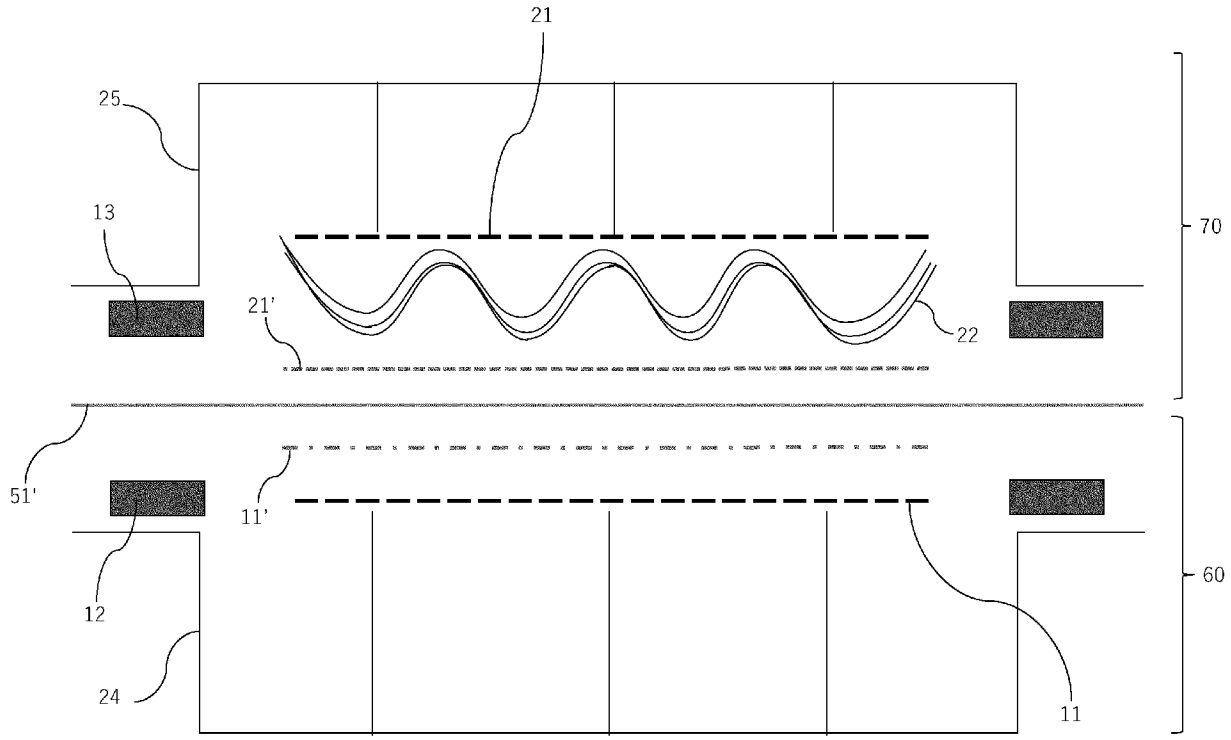
(C)



[図19]


50
21
25
13
21'
22
70
51'
12
24
11
60

[図20]


50
21
25
13
21'
22
70
51'
11'
12
24
11
60

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2021/007310

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl. C25B9/63(2021.01)i, C25B9/23(2021.01)i, C25B9/00(2021.01)i, C25B13/02(2006.01)i, C25B15/00(2006.01)i
FI: C25B9/02302, C25B9/00A, C25B9/00E, C25B9/10, C25B15/00302A, C25B13/02302
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl. C25B9/63, C25B9/00, C25B9/23, C25B13/02, C25B15/00

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.
X Y	JP 2013-231218 A (CHLORINE ENGINEERS CORP., LTD.) 14 November 2013 (2013-11-14), claims, paragraphs [0007]-[0051], fig. 1-11	1-3, 5-7 4, 8-10
X Y	JP 2017-088952 A (OSAKA SODA CO., LTD.) 25 May 2017 (2017-05-25), claims, paragraphs [0012], [0027]-[0061], fig. 3	13, 16-17 4, 8, 10, 12-13, 15-17
Y	JP 2019-163524 A (ASAHI KASEI CORPORATION) 26 September 2019 (2019-09-26), claims, paragraphs [0011], [0198]-[0200]	9-12, 14-15

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
18 March 2021	30 March 2021
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/JP2021/007310

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2015/068579 A1 (DAISO CO., LTD.) 14 May 2015 (2015-05-14), claims, paragraphs [0018]-[0072], fig. 1-16	11-17
A	JP 2010-111947 A (ASAHI KASEI CHEMICALS CORPORATION) 20 May 2010 (2010-05-20)	1-17
A	JP 2012-140653 A (TOSOH CORPORATION) 26 July 2012 (2012-07-26)	1-17

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2021/007310

JP 2013-231218 A	14 November 2013	US 2015/0114830 A1 claims, paragraphs [0008]-[0066], fig. 1-11 WO 2013/161836 A1 EP 2843084 A1 CN 104254644 A KR 10-2015-0013171 A IN 2335MUN2014 A
JP 2017-088952 A	25 May 2017	(Family: none)
JP 2019-163524 A	26 September 2019	EP 3604618 A1 claims 56-60, paragraphs [1591], [2949]-[2960] TW 201840907 A CN 110382740 A KR 10-2019-0119631 A RU 2020114494 A US 2020/0102662 A1 WO 2018/174199 A1
WO 2015/068579 A1	14 May 2015	US 2016/0237577 A1 claims, paragraphs [0048]-[0102], fig. 1-16 EP 3067441 A CN 105531399 A KR 10-2016-0083844 A
JP 2010-111947 A	20 May 2010	US 2006/0042935 A1 WO 2004/048643 A1 EP 1577424 A1 EP 2039806 A1 TW 200409834 A KR 10-2005-0052516 A CN 1717507 A CN 101220482 A AU 2003302453 A ES 2533254 T ES 2547403 T
JP 2012-140653 A	26 July 2012	(Family: none)

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2021/007310

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C25B 9/63(2021.01)i; C25B 9/23(2021.01)i; C25B 9/00(2021.01)i; C25B 13/02(2006.01)i; C25B 15/00(2006.01)i
FI: C25B9/02 302; C25B9/00 A; C25B9/00 E; C25B9/10; C25B15/00 302A; C25B13/02 302

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））

C25B9/63; C25B9/00; C25B9/23; C25B13/02; C25B15/00

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	１９７１－２０２１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
X	JP 2013-231218 A (クロリンエンジニアズ株式会社) 14.11.2013 (2013-11-14) 特許請求の範囲、段落０００７～００５１、図１～図１１	1-3, 5-7
Y		4, 8-10
X	JP 2017-088952 A (株式会社大阪ソーダ) 25.05.2017 (2017-05-25) 特許請求の範囲、段落００１２、００２７～００６１、図３	13, 16-17
Y		4, 8, 10, 12-13, 15-17
Y	JP 2019-163524 A (旭化成株式会社) 26.09.2019 (2019-09-26) 特許請求の範囲、段落００１１、０１９８～０２００	9-12, 14-15
Y	WO 2015/068579 A1 (ダイソー株式会社) 14.05.2015 (2015-05-14) 請求の範囲、段落００１８～００７２、図１～１６	11-17
A	JP 2010-111947 A (旭化成ケミカルズ株式会社) 20.05.2010 (2010-05-20)	1-17
A	JP 2012-140653 A (東ソー株式会社) 26.07.2012 (2012-07-26)	1-17

☐ Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☑ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー
"A" 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
"E" 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
"L" 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
"O" 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
"P" 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
"T" 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
"X" 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
"Y" 特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
"&" 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
18.03.2021	30.03.2021

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）
▲辻▼　弘輔 4E 3239
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/JP2021/007310

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2013-231218 A	14.11.2013	US 2015/0114830 A1 請求の範囲、段落０００８～００６６、図１～図１１ WO 2013/161836 A1 EP 2843084 A1 CN 104254644 A KR 10-2015-0013171 A IN 2335MUN2014 A	
JP 2017-088952 A	25.05.2017	（ファミリーなし）	
JP 2019-163524 A	26.09.2019	EP 3604618 A1 請求項５６～６０、段落１５９１、２９４９～２９６０ TW 201840907 A CN 110382740 A KR 10-2019-0119631 A RU 2020114494 A US 2020/0102662 A1 WO 2018/174199 A1	
WO 2015/068579 A1	14.05.2015	US 2016/0237577 A1 請求の範囲、段落００４８～０１０２、図１～１６ EP 3067441 A CN 105531399 A KR 10-2016-0083844 A	
JP 2010-111947 A	20.05.2010	US 2006/0042935 A1 WO 2004/048643 A1 EP 1577424 A1 EP 2039806 A1 TW 200409834 A KR 10-2005-0052516 A CN 1717507 A CN 101220482 A AU 2003302453 A ES 2533254 T ES 2547403 T	
JP 2012-140653 A	26.07.2012	（ファミリーなし）	