

(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
2024年3月7日(07.03.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/048235 A1

(51) 国際特許分類:

C25B 13/02 (2006.01) C25B 13/04 (2021.01)
C25B 1/04 (2021.01) C25B 13/08 (2006.01)
C25B 9/00 (2021.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2023/029162

(22) 国際出願日: 2023年8月9日(09.08.2023)

(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 2022-139521 2022年9月1日(01.09.2022) JP

(71) 出願人:株式会社日本触媒(NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5410043 大阪府大阪府中央区高麗橋4丁目1番1号 Osaka (JP). 国立大学法人横浜国立大学(NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION YOKOHAMA NATIONAL UNIVERSITY) [JP/

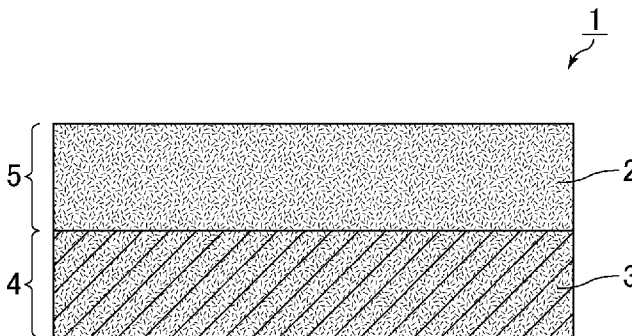
JP]; 〒2408501 神奈川県横浜市保土ヶ谷区常盤台79番1号 Kanagawa (JP).

(72) 発明者: 中山 信也 (NAKAYAMA, Shinya); 〒5640034 大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社日本触媒内 Osaka (JP). 芥川 寛信 (AKUTAGAWA, Hironobu); 〒5640034 大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社日本触媒内 Osaka (JP). 三佐和 裕二(MISAWA, Yuji); 〒5640034 大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社日本触媒内 Osaka (JP). 光島 重徳 (MITSUSHIMA, Shigenori); 〒2408501 神奈川県横浜市保土ヶ谷区常盤台79番1号 国立大学法人横浜国立大学内 Kanagawa (JP). 長澤 兼作(NAGASAWA, Kensaku); 〒2408501 神奈川県横浜市保土ヶ谷区常盤台79番1号 国立大学法人横浜国立大学内 Kanagawa (JP). 黒田 義之(KURODA, Yoshiyuki); 〒2408501 神奈川県横浜市保土ヶ谷区常盤台79番1号 国立大学法人横浜国立大学内 Kanagawa (JP). アブドルハリム アシュラフ (ABDELHALEM,

(54) Title: DIAPHRAGM FOR ALKALINE-WATER ELECTROLYSIS, ALKALINE-WATER ELECTROLYSIS CELL, AND METHOD OF ALKALINE-WATER ELECTROLYSIS

(54) 発明の名称: アルカリ水電解用隔膜、アルカリ水電解セル、及び、アルカリ水電解方法

[図1]



(57) Abstract: A purpose of the present invention is to provide a diaphragm for alkaline-water electrolysis, with which a desired gas having a higher purity can be yielded by alkaline-water electrolysis. This diaphragm for alkaline-water electrolysis comprises a porous support and a porous membrane comprising an organic polymer resin and inorganic particles, includes an intrusion portion where some of the porous membrane has intruded into the porous substrate, and has a pair of main surfaces. The intrusion portion has voids having a size of 0.5-10 μm between the porous membrane and the porous support. The diaphragm for alkaline-water electrolysis has such gas-permeation anisotropy that the gas permeability from one of the pair of main surfaces to the other differs from the gas permeability from said other main surface to said one main surface.



WO 2024/048235 A1

Ashraf); 〒2408501 神奈川県横浜市保土ヶ谷区常盤台79番1号 国立大学法人横浜国立大学内 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 弁理士法人 W i s e P l u s (WISEPLUS IP FIRM); 〒5320003 大阪府大阪市淀川区宮原3丁目5番36号 Osaka (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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

(57) 要約: 本発明は、アルカリ水電解において、目的とする生成ガスの純度を高めることができるアルカリ水電解用隔膜を提供することを目的とする。本発明は、有機高分子樹脂及び無機粒子を含む多孔膜と、多孔性支持体とを備え、前記多孔膜が前記多孔性支持体に含浸してなる含浸部を含み、一对の主面を有するアルカリ水電解用隔膜であって、前記含浸部は、前記多孔膜と前記多孔性支持体との間に、大きさが0.5~10 μ mの空隙を有し、前記一对の主面の一方から他方へのガス透過度と、前記一对の主面の前記他方から前記一方へのガス透過度とが異なるガス透過異方性を有する、アルカリ水電解用隔膜である。

明 細 書

発明の名称：

アルカリ水電解用隔膜、アルカリ水電解セル、及び、アルカリ水電解方法

技術分野

[0001] 本発明は、アルカリ水電解用隔膜、アルカリ水電解セル、及び、アルカリ水電解方法に関する。

背景技術

[0002] 従来、低炭素社会の実現に向けて、太陽光発電や風力発電等による再生可能エネルギーの導入が進められている。太陽光発電や風力発電等は気象条件によって発電量が変動するため、電力の需給バランスが取れず、余剰電力が生まれることがある。近年、そのような余剰電力をエネルギーの形で貯蔵・利用する Power to Gas という技術が注目されている。上記技術は、水の電気分解を利用して余剰電力を水素やメタン等の気体燃料に変換する技術である。

[0003] 水の電気分解によって水素ガスを得る方法としては、水酸化ナトリウムや水酸化カリウム等を添加した水に直流電流を印加する方法が一般的である。この方法はアルカリ水電解とも呼ばれる。

[0004] アルカリ水電解には、陽極室と陰極室を有し、これらが隔膜（アルカリ水電解用隔膜）により仕切られたアルカリ水電解セルが使用されている。電気分解は電子（又はイオン）の移動により行われるため、電気分解を効率良く行うために、隔膜には高いイオン透過性が必要とされる。また、陽極室で発生した酸素ガスと、陰極室で発生した水素ガスとを遮断するガスバリア性も必要とされる。更に、アルカリ水電解では30%程度の高濃度のアルカリ性水溶液が使用されたり、80～90℃程度で行われたりするので、隔膜には耐高温や耐アルカリ性も必要とされる。

[0005] そして、このような事情に応えるべく、これまでに種々のアルカリ水電解用隔膜が提案されている（例えば、特許文献1～3）。

先行技術文献

特許文献

- [0006] 特許文献1：特開2014-129563号公報
特許文献2：特開2017-2389号公報
特許文献3：特表2020-527193号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0007] ところで、アルカリ水電解においては、上述のとおり、陽極室（アノード）で酸素ガスが発生し、陰極室（カソード）で水素ガスが発生する。これらの2種のガスは、電極間に配置される隔膜で隔離されるが、隔膜は多孔質構造を有するため、それぞれ少なからず透過して混合する。これらの2種のガスは、資源利用及び安全性の観点から、高純度で回収されることが望まれる。また、回収後の用途又は運転条件に応じて、生成ガスのうちの所望のガスの純度を高めることが望まれる。
- [0008] 本発明は、上記現状に鑑みてなされたものであり、アルカリ水電解において、目的とする生成ガスの純度を高めることができるアルカリ水電解用隔膜を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

- [0009] 本発明者は、アルカリ水電解用隔膜について種々検討したところ、有機高分子樹脂及び無機粒子を含む多孔膜と、多孔性支持体とを備え、上記多孔膜が上記多孔性支持体に含浸してなる含浸部を含み、上記含浸部が上記多孔膜と多孔性支持体との間に特定の大きさの空隙を有するアルカリ水電解用隔膜が、一对の主面の一方から他方へのガス透過度と、上記一对の主面の上記他方から上記一方へのガス透過度とが異なるガス透過異方性を有することを見いだした。また、本発明は、このガス透過異方性を利用して、アルカリ水電解における隔膜の向きを設定することで、目的とする生成ガスの回収率を向上させ、純度が高い所望の生成ガスを得ることができることを見だし、本発

明を完成するに至った。

[0010] すなわち、本発明は、下記の態様の発明を提供する。

[1] 有機高分子樹脂及び無機粒子を含む多孔膜と、多孔性支持体とを備え、上記多孔膜が上記多孔性支持体に含浸してなる含浸部を含み、一对の主面を有するアルカリ水電解用隔膜であって、上記含浸部は、上記多孔膜と上記多孔性支持体との間に、大きさが $0.5 \sim 10 \mu\text{m}$ の空隙を有し、上記一对の主面の一方から他方へのガス透過度と、上記一对の主面の上記他方から上記一方へのガス透過度とが異なるガス透過異方性を有する、アルカリ水電解用隔膜。

[2] 有機高分子樹脂及び無機粒子を含む多孔膜と、多孔性支持体とを備え、上記多孔膜が上記多孔性支持体に含浸してなる含浸部と、上記多孔膜が上記多孔性支持体に含浸していない非含浸部とを含み、一对の主面を有するアルカリ水電解用隔膜であって、上記含浸部が上記一对の主面の一方の主面をなし、上記非含浸部が上記一对の主面の他方の主面をなし、上記一方の主面において、上記含浸部は、上記多孔膜と上記多孔性支持体との間に、大きさが $0.5 \sim 10 \mu\text{m}$ の空隙を有する、アルカリ水電解用隔膜。

[3] 上記アルカリ水電解用隔膜表面における、上記多孔膜と上記多孔性支持体との間の空隙量の割合が1%以上8%以下である、上記[1]又は[2]に記載のアルカリ水電解用隔膜。

[4] 上記多孔膜が上記多孔性支持体に含浸していない非含浸部を含み、上記非含浸部と上記含浸部との厚さの比〔(非含浸部の厚さ) / (含浸部の厚さ)〕が、 $0.1 \sim 1.0$ である、上記[1]～[3]のいずれかに記載のアルカリ水電解用隔膜。

[5] 上記有機高分子樹脂は、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン及びポリフェニルスルホンからなる群より選択される少なくとも1種を含む上記[1]～[4]のいずれかに記載のアルカリ水電解用隔膜。

[6] 上記無機粒子は、酸化ジルコニウム、酸化チタン、水酸化マグネシウム及び硫酸バリウムからなる群より選択される少なくとも1つを含む上記[

1] ~ [5] のいずれかに記載のアルカリ水電解用隔膜。

[7] 上記多孔性支持体は、ポリプロピレン、ポリエチレン及びポリフェニレンサルファイドからなる群より選択される少なくとも1種の樹脂を含む上記[1] ~ [6] のいずれかに記載のアルカリ水電解用隔膜。

[8] アノードと、カソードと、上記アノードと上記カソードとの間に配置された上記[1] ~ [7] のいずれかに記載のアルカリ水電解用隔膜とを備えたアルカリ水電解セル。

[9] 上記[8] に記載のアルカリ水電解セルを用いたアルカリ水電解の方法であって、上記アノード側及び上記カソード側における生成ガスのうち、目的とする上記生成ガスに応じて、上記アルカリ水電解用隔膜の向きを変更して水電解を行う、アルカリ水電解方法。

発明の効果

[0011] 本発明のアルカリ水電解用隔膜は、目的とする生成ガスの純度を高めることができる。また、そのような目的とする生成ガスの純度を効率的に高めることができるアルカリ水電解セル及びアルカリ水電解方法を好適に提供することができる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]本発明のアルカリ水電解用隔膜の一例の、主面に対して垂直方向の断面の模式図を示す。

[図2]多孔膜と多孔性支持体との間の空隙のサイズを測定する場合の、SEM（1000倍率）で取得した隔膜の含浸部の観察画像において、線分を引いた状態の一例を示す。

[図3]多孔膜と多孔性支持体との間の空隙量の割合を求める場合の、SEM（200倍率）で取得した隔膜の含浸部の観察画像の一例を示す。

発明を実施するための形態

[0013] 以下に本発明を詳述する。なお、以下において記載する本発明の個々の好ましい形態を2つ以上組み合わせたものもまた、本発明の好ましい形態である。なお、本説明において、「X~Y」と示される数値範囲は、X以上Y以下

を意味する。例えば、「0.5～10 μ m」は、0.5 μ m以上10 μ m以下を意味する。

[0014] 1. アルカリ水電解用隔膜

本発明のアルカリ水電解用隔膜は、有機高分子樹脂及び無機粒子を含む多孔膜と、多孔性支持体とを備え、上記多孔膜が上記多孔性支持体に含浸してなる含浸部を含み、一对の主面を有するアルカリ水電解用隔膜であって、上記含浸部は、上記多孔膜と上記多孔性支持体との間に、大きさが0.5～10 μ mの空隙を有し、上記一对の主面の一方から他方へのガス透過度と、上記一对の主面の上記他方から上記一方へのガス透過度とが異なるガス透過異方性を有することを特徴とする。そのため、本発明のアルカリ水電解用隔膜を用いて水の電気分解を行う際、純度を高めようとするガスに応じて、本発明のアルカリ水電解用隔膜の向きを設定することで、純度の高い目的とする生成ガスを得ることができる。

[0015] 本発明のアルカリ水電解用隔膜は、ガス透過異方性を有する。上記ガス透過異方性とは、上記隔膜の一对の主面の一方から他方へのガス透過度と、上記一对の主面の上記他方から上記一方へのガス透過度とが異なる特性をいう。更に具体的には、単位時間当たりにアルカリ水電解用隔膜を透過する水素ガス量がアルカリ水電解用隔膜の向きによって変化する特性でもあり、単位時間当たりにアルカリ水電解用隔膜を透過する酸素ガス量がアルカリ水電解用隔膜の向きによって変化する特性でもある。このように、上記アルカリ水電解用隔膜は、設置する向きによってガスの透過度が変わるため、回収しようとする生成ガスに応じて隔膜の向きを変えることで、回収するガスの純度を高めることができる。

[0016] 本発明のアルカリ水電解用隔膜は、有機高分子樹脂及び無機粒子を含む多孔膜と、多孔性支持体とを備え、上記多孔膜が上記多孔性支持体に含浸してなる含浸部を含み、一对の主面を有する。

[0017] 上記多孔膜は、上記多孔性支持体の全体に含浸しているとともに、多孔性支持体の一对の主面の一方側において、多孔膜のみからなる部分として積層し

ている。多孔性支持体の一对の主面の他方側においては、上記多孔膜と上記多孔性支持体とがおよそ面一となっている。本発明のアルカリ水電解用隔膜は、このように、上記多孔膜が上記多孔性支持体に含浸してなる含浸部と、上記多孔膜が多孔性支持体に含有しておらず、多孔膜のみからなる非含浸部とを有し、含浸部が一对の主面の一方の主面をなし、非含浸部が一对の主面の他方の主面をなしている。

[0018] 上記含浸部は、上記多孔膜と多孔性支持体との間に、大きさが0.5～10 μm の空隙を有する。上記含浸部が、上記多孔膜と多孔性支持体との間に上述した範囲の大きさの空隙を有することにより、ガス透過異方性を発揮することができる。上記空隙の大きさは、ガス透過異方性をより一層向上させる点で、1～8 μm であることが好ましく、2～7 μm であることがより好ましい。

[0019] 従って、本発明のアルカリ水電解用隔膜は、有機高分子樹脂及び無機粒子を含む多孔膜と、多孔性支持体とを備え、上記多孔膜が上記多孔性支持体に含浸してなる含浸部と、上記多孔膜が上記多孔性支持体に含浸していない非含浸部とを含み、一对の主面を有するアルカリ水電解用隔膜であって、上記含浸部が上記一对の主面の一方の主面をなし、上記非含浸部が上記一对の主面の他方の主面をなし、上記一方の主面において、上記含浸部は、上記多孔膜と上記多孔性支持体との間に、大きさが0.5～10 μm の空隙を有するものであるともいえる。本発明のアルカリ水電解用隔膜は、このような構成を有することにより、上記一对の主面の一方から他方へのガス透過度と、上記一对の主面の上記他方から上記一方へのガス透過度とが異なるガス透過異方性を有する。

[0020] 上記多孔膜と多孔性支持体との間の空隙の大きさは、SEM（走査電子顕微鏡）観察により測定して求めることができる。具体的には、まず、アルカリ水電解用隔膜の、含浸部からなる主面において、任意の10点を観察領域とする。図1に、本発明のアルカリ水電解用隔膜の一例の、主面に対して垂直方向の断面の模式図を示す。上記図1において、アルカリ水電解用隔膜1は

、多孔膜2と、多孔性支持体3とを備え、多孔膜2は、多孔性支持体3に含浸してなる含浸部4と、多孔膜のみからなる非含浸部5とを有する。含浸部4において、上記観察領域を選択する。次いで、上記観察領域において、SEMで1000倍率の観察画像を取得する。得られた10個の観察画像（10視野）のそれぞれにおいて、画像解析ソフト（Image-Pro Premier、Media Cybernetics社）を使用して空隙のサイズを測定する。空隙のサイズの測定は、繊維状に見える多孔性支持体の長手方向にそって10 μ m間隔で線分を引く。この線分は、多孔性支持体の表面に対して垂直に、多孔性支持体の表面から多孔膜の表面まで引く。図2に、1視野のSEM観察画像において、上記線分を引いた図を示す。そして、線分の長さを測定する。全ての線分の長さを測定し、それらの平均値を1視野における空隙のサイズとする。同様の処理を10視野で行い、10視野の平均値を空隙のサイズとする。

[0021] 上記アルカリ水電解用隔膜表面における、上記多孔膜と上記多孔性支持体との間の空隙量の割合は、1～8%であることが好ましい。上記空隙量の割合が上述の範囲であると、イオン透過性、ガス透過異方性に優れる。上記空隙量の割合は、イオン透過性、ガス透過異方性をより一層向上させる点で、2～7%であることがより好ましく、2.5～6.5%であることが更に好ましい。

[0022] 上記アルカリ水電解用隔膜における上記多孔膜と上記多孔性支持体との間の空隙量の割合は、以下の方法で求めることができる。すなわち、アルカリ水電解用隔膜の、含浸部からなる主面（非含浸部が形成されていない方の主面）において、任意の10点を観察領域とする。上記観察領域において、SEMで200倍率の観察画像を取得する。得られた10個の観察画像（10視野）のそれぞれにおいて、画像解析ソフト（Image-Pro Premier、Media Cybernetics社）を使用して空隙量の割合を測定する。具体的には、まず、1）上記観察画像において、目視で空隙部と非空隙部とを認識する（図3を参照）。2）空隙部にカーソルを合わせる

ことで空隙部の明度を指定する。3) 非空隙部 (図3中の白○部分) にカーソルを合わせることで非空隙部分の明度を指定する。4) 上記2) 及び3) によって、空隙部と非空隙部とが指定された明度に基づいて認識されるので、それぞれについて面積測定処理を行って、空隙部と非空隙部との面積値及びその合計値を算出する。5) 上記1) ~4) の同様の処理を10視野で行い、10視野の平均値を、上記空隙量の割合とする。なお、200倍率の観察画像において観察される空隙は上記多孔膜と上記多孔性支持体との間の空隙に相当する。多孔膜の内部に形成される空隙は非常に小さいので、1万倍率程度の観察画像でしか見られない。

[0023] 上記アルカリ水電解用隔膜において、上記非含浸部と上記含浸部との厚さの比 $[(\text{非含浸部の厚さ}) / (\text{含浸部の厚さ})]$ は、0.1~1.0であることが好ましい。上記非含浸部と上記含浸部との厚さの比が上述の範囲であると、ガス透過異方性に優れる。上記非含浸部と上記含浸部との厚さの比は、ガス透過異方性をより一層向上させる点で、0.2~0.9であることがより好ましく、0.3~0.8であることが更に好ましく、0.4~0.7であることが更に好ましい。

[0024] 上記非含浸部と上記含浸部との厚さの比は、例えば、上記アルカリ水電解用隔膜が、上記多孔膜が多孔性支持体の全体に含浸した含浸部と、上記多孔膜のみからなる非含浸部とからなる場合は、デジマチックマイクロメーター (商品名: クーラントプルーフマイクロメータMDC-PXT、ミットヨ社製) を用いて、多孔性支持体及びアルカリ水電解用隔膜のそれぞれにおいて、任意の10点を測定し、その平均値を算出して求めることができる。例えば、図1に示すような、多孔膜が多孔性支持体の全体に含浸している場合、アルカリ水電解用隔膜の厚さと、多孔性支持体の厚さをそれぞれ求め、含浸部の厚さは多孔性支持体の膜厚と同一とし、アルカリ水電解用隔膜の膜厚から上記含浸部の厚さを引いた値を非含浸部の厚さとして算出できる。

[0025] 上記アルカリ水電解用隔膜の厚さは、特に限定されず、使用する設備の大きさや取り扱い性等に応じて適宜選択すればよいが、隔膜のガスバリア性やイ

オン透過性、強度の観点から、50～1000 μmが好ましく、100～500 μmがより好ましく、200～400 μmが更に好ましい。

[0026] 上記アルカリ水電解用隔膜の気孔率は、20～80体積%であることが好ましく、25～75体積%であることがより好ましく、30～70体積%であることが更に好ましい。気孔率が上述の範囲であると、膜中の気孔に電解液が連続的に満たされるためイオン透過性に優れ、かつガスバリア性に優れた膜とすることができる。上記気孔率は、アルカリ水電解用隔膜を終夜で電解液に浸漬させ、吸液前後の隔膜の質量によって求めることができる。具体的には、下記の式によって求めることができる。

気孔率（体積%）＝〔（浸漬後の隔膜の質量－浸漬前の隔膜の質量）／電解液の密度〕×100

[0027] 上記アルカリ水電解用隔膜を構成する多孔膜と、多孔性支持体とについて説明する。

[0028] （多孔膜）

上記多孔膜は、有機高分子樹脂及び無機粒子を含む。

[0029] 上記有機高分子樹脂としては、フッ素系樹脂、オレフィン系樹脂、芳香族炭化水素系樹脂等が挙げられる。

[0030] 上記フッ素系樹脂としては、例えば、エチレンーテトラフルオロエチレン共重合体、ポリフッ化ビニリデン、ポリフッ化ビニル、フッ化ビニリデンーヘキサフルオロプロピレン共重合体、テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレン共重合体、ポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレンーパーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、ポリクロロトリフルオロエチレン、テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレンーフッ化ビニリデン共重合体等が挙げられる。

[0031] 上記オレフィン系樹脂としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、ポリメチルペンテン等が挙げられる。

[0032] 上記芳香族炭化水素系樹脂としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリブチレンナフタレート、ポリスチレン

、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリフェニレンサルファイド、ポリフェニルスルホン、ポリアリレート、ポリエーテルイミド、ポリイミド、ポリアミドイミド等が挙げられる。

[0033] 上記有機高分子樹脂は、耐熱性、耐アルカリ性に優れ、後述する溶媒への溶解性に優れる点で、芳香族炭化水素系樹脂が好ましく、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン及びポリフェニルスルホンからなる群より選択される少なくとも1種を含むことがより好ましく、ポリスルホンを含むことが更に好ましい。上記有機高分子樹脂は、1種のみを含んでいてもよいし、2種以上を含んでいてもよい。

[0034] 上記有機高分子樹脂の含有量は、多孔膜100質量%中、10～40質量%であることが好ましく、15～35質量%であることがより好ましく、20～30質量%であることが更に好ましい。

[0035] 上記無機粒子としては、例えば、マグネシウム、ジルコニウム、チタン、亜鉛、アルミニウム、タンタル等の金属水酸化物又は金属酸化物；カルシウム、バリウム、鉛、ストロンチウム等の硫酸塩；チタン、ジルコニウム、ハフニウム等の窒化物；チタン、ジルコニウム、ハフニウム等の炭化物等が挙げられる。なかでも、イオン透過性をより一層向上させる点で、金属水酸化物又は金属酸化物が好ましく、酸化ジルコニウム、酸化チタン、水酸化マグネシウム及び硫酸バリウムからなる群より選択される少なくとも1種を含むことがより好ましく、酸化ジルコニウム及び水酸化マグネシウムからなる群より選択される少なくとも1種を含むことが更に好ましい。上記無機粒子は、1種のみ含んでいてもよいし、2種以上を含んでいてもよい。

[0036] 上記無機粒子は、表面が未処理のものであっても、表面処理されたものであってもよい。上記表面処理としては、例えば、シランカップリング剤、ステアリン酸、オレイン酸、リン酸エステル等を用いた公知の表面処理が挙げられる。

[0037] 上記無機粒子の形状は、特に限定されず、不定形；粒状；顆粒状；薄片状、六角板状等の板状；繊維状等のいずれの形状であってもよいが、なかでも、

溶液に分散させ塗布液を調製しやすい点で、粒状、板状、繊維状であることが好ましく、樹脂との密着性とイオン透過性の観点から、粒状、板状であることがより好ましく、板状であることが更に好ましく、薄片状であることが特に好ましい。

[0038] 上記無機粒子の平均粒子径は、 $0.01 \sim 1.5 \mu\text{m}$ であることが好ましい。上記無機粒子の平均粒子径が上述の範囲であると、イオン透過性、ガスバリア性に優れる。上記無機粒子の平均粒子径は、イオン透過性、ガスバリア性をより一層向上させる点で、 $0.1 \sim 1.0 \mu\text{m}$ であることがより好ましく、 $0.2 \sim 0.5 \mu\text{m}$ であることが更に好ましい。

[0039] 上記平均粒子径は、レーザー回折法による粒度分布測定から求められる体積平均粒子径 (D_{50}) である。具体的には、平均粒子径はレーザー回折/散乱式粒度分布測定装置 (堀場製作所社製「型番 LA-950」) を用いて粒度分布を測定し、体積基準の粒度分布におけるメジアン径 (D_{50}) を平均粒子径とする。なお、無機粒子を 0.2 質量%のヘキサメタリン酸ナトリウム水溶液に混合し超音波照射して分散させたものを測定試料とする。具体的には、後述する実施例に記載の方法で求めることができる。

[0040] 上記無機粒子のアスペクト比は、 $1.0 \sim 8.0$ であることが好ましい。上記無機粒子のアスペクト比が上述の範囲であると、イオン透過性、ガスバリア性に優れる。上記無機粒子のアスペクト比は、イオン透過性、ガスバリア性をより一層向上させる点で、 $2.0 \sim 8.0$ であることがより好ましく、 $2.5 \sim 7.0$ であることが更に好ましく、 $3.0 \sim 6.0$ であることがより更に好ましい。

[0041] 本明細書中、アスペクト比は、最長径 (a) と最短径 (b) との比 [$(a) / (b)$] を意味する。無機粒子を SEM で観察し、得られた画像内の任意の 10 個の無機粒子のそれぞれについて、解析ソフトを使用して比 [$(a) / (b)$] を測定する。 10 個の無機粒子の比 [$(a) / (b)$] の平均値を無機粒子のアスペクト比とする。通常、最長径と直交する径のうちの最も短い径を最短径 (b) とする。

[0042] 上記無機粒子の比表面積は、 $5 \sim 35 \text{ m}^2/\text{g}$ であることが好ましい。上記無機粒子の比表面積が上述の範囲であると、イオン透過性に優れる。上記無機粒子の比表面積は、 $5.5 \sim 25 \text{ m}^2/\text{g}$ であることがより好ましく、 $6 \sim 20 \text{ m}^2/\text{g}$ であることが更に好ましい。上記比表面積は、BET比表面積計を用いて測定することにより求めることができ、具体的には、後述する実施例に記載の方法で求めることができる。

[0043] 上記無機粒子の含有量は、多孔膜100質量%中、60～95質量%であることが好ましく、65～92質量%であることがより好ましく、75～90質量%であることが更に好ましい。

[0044] 上記多孔膜は、上記無機粒子100質量部に対して、上記有機高分子樹脂を10～60質量部含むことが好ましく、15～55質量部含むことがより好ましく、20～50質量部含むことが更に好ましい。無機粒子と有機高分子樹脂の含有割合が上述した範囲であると、アルカリ水電解用隔膜はイオン透過性、ガスバリア性、耐熱性及び耐アルカリ性に優れる。

[0045] 上記多孔膜の厚さは、イオン透過性、ガスバリア性、強度をより一層向上させる点で、 $50 \sim 1000 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $100 \sim 500 \mu\text{m}$ であることがより好ましく、 $200 \sim 400 \mu\text{m}$ であることが更に好ましい。

[0046] (多孔性支持体)

多孔性支持体は、多孔質であり、アルカリ水電解用隔膜の支持体となる部材である。上記多孔性支持体は、シート状の部材であることが好ましい。

[0047] 上記多孔性支持体の材料としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリフェニルスルホン、ポリフェニレンサルファイド、ポリケトン、ポリイミド、ポリエーテルイミド、フッ素系樹脂等の樹脂が挙げられる。これらは、1種単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。なかでも、優れた耐熱性及び耐アルカリ性を発揮できる点で、ポリプロピレン、ポリエチレン及びポリフェニレンサルファイドからなる群より選択される少なくとも1種の樹脂を含むことが

好ましく、ポリプロピレン及びポリフェニレンサルファイドからなる群より選択される少なくとも1種の樹脂を含むことがより好ましい。

[0048] 上記多孔性支持体の形態としては、例えば、不織布、織布、メッシュ、多孔質膜、又は不織布と織布の混合布等が挙げられるが、好ましくは、不織布、織布、又はメッシュが挙げられ、より好ましくは、不織布、メッシュが挙げられ、更に好ましくは不織布が挙げられる。

[0049] 本発明において使用する多孔性支持体としては、なかでも、ポリプロピレン、ポリエチレン及びポリフェニレンサルファイドからなる群より選択される少なくとも1種の樹脂を含む、不織布、織布、又はメッシュが好ましい。更に、上記多孔性支持体としては、ポリフェニレンサルファイドを含む、不織布又はメッシュが好ましい。

[0050] 上記多孔性支持体がシート状である場合、上記多孔性支持体の厚さは、本発明のアルカリ水電解用隔膜が本発明の効果を発揮できる限り特に限定されないが、好ましくは30～2000 μm 、より好ましくは50～1000 μm 、更に好ましくは80～250 μm である。

[0051] 上記多孔性支持体がシート状である場合、単位当たりの質量は、20～200 g/m^2 であることが好ましい。上記単位当たりの質量が上述の範囲であると、イオン透過性、ガスバリア性に優れる。上記多孔性支持体の単位当たりの質量は、より好ましくは40～150 g/m^2 、更に好ましくは60～100 g/m^2 である。

[0052] 2. アルカリ水電解用隔膜の製造方法

本発明のアルカリ水電解隔膜は、例えば、下記の工程(1)～(4)を含む非溶媒誘起相分離法によって製造できる。

- (1) 多孔膜形成用組成物を調製する工程
- (2) 上記多孔膜形成用組成物を多孔性支持体に塗布する工程
- (3) 上記塗布後の多孔性支持体を非溶媒と接触させる工程
- (4) 上記接触後の多孔性支持体を乾燥させる工程

以下に、各工程について説明する。

- [0053] 工程（１）は、多孔膜形成用組成物を調製する工程である。上記多孔膜形成用組成物は、上述した有機高分子樹脂、無機粒子、溶媒及び非イオン性界面活性剤を混合することにより調製される。混合方法は特に限定されず、例えば、有機高分子樹脂を溶媒に溶解させた樹脂溶液と、無機粒子を溶媒に分散させた分散液（スラリー）とを調製してから、それらと非イオン性界面活性剤とを混合してもよい。
- [0054] 上記溶媒としては、上記有機高分子樹脂を溶解しうる性質を有するものであれば特に限定されず、例えば、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等が挙げられる。これらの溶媒は、１種単独で使用してもよいし、２種以上を混合して使用してもよい。
- [0055] 上記樹脂溶液中の有機高分子樹脂の含有量は、特に限定されないが、１０～５０質量%であることが好ましく、１５～４５質量%であることがより好ましく、２０～４０質量%であることが更に好ましい。
- [0056] 上記分散液中の無機粒子の含有量は、特に限定されないが、２０～８０質量%であることが好ましく、３０～７０質量%であることがより好ましく、４０～６０質量%であることが更に好ましい。
- [0057] 上記分散液は、無機粒子の分散性を向上させるために、更に、分散剤を含んでいてもよい。上記分散剤としては、リン酸ポリエステル、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸等の公知の分散剤が挙げられる。
- [0058] 上記樹脂溶液や上記分散液を調整する際やそれらを混合する際には、ミキサー、ビーズミル、ボールミル、ジェットミル、ディスパー、サンドミル、ロールミル、ポットミル、ペイントシェーカー等を用いる方法等、公知の装置を用いることができる。
- [0059] 上記樹脂溶液と上記分散液とは、好ましくは、無機粒子１００質量部に対して、有機高分子樹脂が１０～６０質量部、より好ましくは１５～５５質量部、更に好ましくは２０～５０質量部になるように混合することが好ましい。
- [0060] 上記非イオン性界面活性剤としては、例えば、グリセリン脂肪酸エステル、

ソルビタン酸脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシアルキレン誘導体等が挙げられる。これらの溶媒は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を混合して使用してもよい。多孔膜形成用組成物は、上記非イオン性界面活性剤を含むことにより、工程（3）において、含浸部に水が拡散しやすくなる。これにより、含浸部において、多孔膜と多孔性支持体との間に、大きさが0.5～10 μ mの空隙を形成しやすくなる。

[0061] 工程（2）は、上記工程（1）で得られた多孔膜形成用組成物を多孔性支持体に塗布する工程である。

[0062] 塗布方法としては、特に限定されず、ダイコーティング、スピコーティング、グラビアコーティング、カーテンコーティング、スプレー、アプリケーション、コーター等を用いる方法等、公知の装置を用いることができる。

[0063] 上記多孔膜形成用組成物の塗布量は、特に限定されないが、上記多孔膜形成用組成物が上記多孔性支持体の全体に含浸する量であればよい。例えば、シート状の多孔性支持体を使用する場合、上記多孔性支持体の片側表面上に上記多孔膜形成用組成物を塗布し、上記多孔性支持体のもう一方の片側表面に浸透するまで含浸させることが好ましい。

[0064] 工程（3）は、上記工程（2）で上記多孔膜形成用組成物を塗布した後の多孔性支持体を非溶媒と接触させる工程である。上記塗布後の多孔性支持体を非溶媒と接触させることにより、塗布された多孔膜形成用組成物中に非溶媒が拡散し、非溶媒に溶解しない有機高分子樹脂が凝固する。一方、非溶媒に溶解しうる上記多孔膜形成用組成物中の溶媒は、溶出する。このような相分離が生じることにより、有機高分子樹脂が凝固し、無機粒子を含み、孔を有する膜（多孔膜）が形成される。

[0065] 上記多孔性支持体と非溶媒とを接触させる方法としては、例えば、上記多孔性支持体を上記非溶媒中に浸漬する方法（凝固浴）等が挙げられる。

[0066] 上記非溶媒としては、上記有機高分子樹脂を実質的に溶解しない性質を有するものであれば特に限定されないが、例えば、水（イオン交換水）；メタノール、エタノール、プロピルアルコール等の低級アルコール；又は、これら

の混合溶媒等が挙げられ、なかでも経済性と排液処理の観点から水が好ましい。また上記非溶媒には、上述した成分以外に、塗膜中に含まれる溶媒と同様の溶媒を少量含んでいてもよい。

[0067] 上記多孔性支持体は、上記多孔膜と上記多孔性支持体との間に上述した大きさの空隙を形成しやすい点で、上記塗布後、なるべく早く非溶媒と接触させることが好ましい。上記塗布後、非溶媒と接触させるまでの間の時間が長いと、非溶媒と接触させる前に塗布表面が凝固して非溶媒が浸透しにくくなり、所望の構造を有する多孔膜を形成することが難しくなるおそれがある。上記塗布後、非溶媒と接触させるまでの間は20秒以下であることが好ましい。これにより、含浸部において、多孔膜と多孔性支持体との間に、大きさが0.5～10 μ mの空隙を形成しやすくなる。

[0068] 工程(4)は、上記工程(3)で非溶媒に接触させた後の多孔性支持体を乾燥させる工程である。上記工程(3)により凝固した塗膜を乾燥させて、非溶媒を除去することにより、多孔膜を形成することができる。

[0069] 上記乾燥としては、特に限定されず、公知の方法により行うことができる。乾燥温度としては、60～150℃が好ましく、70～140℃がより好ましい。乾燥時間としては、0.5～120分が好ましく、1～60分がより好ましく、1～30分が更に好ましい。

[0070] このように、上述した工程(1)～(4)により、本発明のアルカリ水電解用隔膜を簡便に製造することができる。

[0071] 3. アルカリ水電解セル

アノード(陽極)と、カソード(陰極)と、上記アノードと上記カソードの間に配置された上記アルカリ水電解用隔膜とを備えたアルカリ水電解セルもまた本発明の一つである。アルカリ水電解セルにおいて、上記アルカリ水電解用隔膜によって隔てられ、アノードが存在する側は陽極室であり、カソードが存在する側は陰極室である。アルカリ水の電気分解を行うと、アノード側(陽極室)で酸素ガスが生成される。また、カソード側(陰極室)で、水素ガスが生成される。

[0072] 上記アノード及びカソードとしては、ニッケル又はニッケル合金等を含む導電性基体を含む、公知の電極が挙げられる。

[0073] 本発明のアルカリ水電解用隔膜は、ガス透過異方性を有するので、目的とする生成ガスに応じて、上記アルカリ水電解用隔膜の向きを変更して水分解を行うことにより、目的とする生成ガスの純度を高めることができる。例えば、上記アルカリ水電解用隔膜の主面の一方が、上記多孔膜が上記多孔性支持体に含浸してなる含浸部からなり、他方の主面が、非含浸部からなる場合、上記含浸部からなる主面がアノード側に配向するように隔膜を設置して水電解を行うと、アノード側からカソード側への酸素ガスの透過が抑制されるため、カソードで発生する水素ガスの純度を高めることができる。また、逆に、上記含浸部からなる主面がカソード側に配向するように隔膜を設置して水電解を行うと、カソード側からアノード側への水素ガスの透過が抑制されるため、アノードで発生する酸素ガスの純度を高めることができる。

[0074] 4. アルカリ水電解方法

本発明のアルカリ水電解用隔膜を備えるアルカリ水電解セルを用いたアルカリ水電解方法もまた、本発明の一つである。上記アルカリ水電解セルは、アノードと、カソードと、上記アノードと上記カソードの間に配置されたアルカリ水電解用隔膜とを備える。上記アルカリ水電解用隔膜は、有機高分子樹脂及び無機粒子を含む多孔膜と、多孔性支持体とを備え、上記多孔膜が上記多孔性支持体に含浸しなる含浸部を含み、一对の主面を有する。上記含浸部は、上記多孔膜と上記多孔性支持体との間に、大きさが0.5～10 μ mの空隙を有する。上記アルカリ水電解用隔膜は、上記一对の主面の一方から他方へのガス透過度と、上記一对の主面の上記他方から上記一方へのガス透過度とが異なるガス透過異方性を有する。このようなアルカリ水電解セルを用いて、上記アノード側及び上記カソード側における生成ガスのうち、目的とする上記生成ガスに応じて、上記アルカリ水電解用隔膜の向きを変更してアルカリ水電解を行う。

[0075] 本発明のアルカリ水電解の方法は、特に限定されず、公知の方法で行うこと

ができる。例えば、上述したアルカリ水電解セルに、電解液を充填し、電解液中で電流を印加することにより行うことができる。

[0076] 上記電解液としては、水酸化カリウム又は水酸化ナトリウム等の電解質を溶解したアルカリ性水溶液が用いられる。上記電解液における電解質の濃度は、特に限定されないが、電解効率がより一層向上し得る点で、20～40質量%であることが好ましい。また、電気分解を行う場合の温度としては、電解液のイオン電導性がより向上し、電解効率がより一層向上し得る点で、50～120℃が好ましく、80～90℃がより好ましい。

[0077] 電流の印加条件は、公知の条件・方法で行うことができ、通常0.2 A/cm²以上、好ましくは0.3 A/cm²以上である。印可する電流密度が高い方が、短時間に多くの水素、酸素を得ることができるため効率的に水素を生産できる。しかし、電流密度が高すぎる場合、発生する水素、酸素がイオン透過膜や電極に付着して反応を阻害したり、電極反応抵抗により、過電圧が高くなるため、電解電圧が高くなり、電気分解をするのに必要な電力量が大きくなり、電解効率が悪くなる。このため、電解電圧が約2 Vとなるように、例えば1.5～2.5 Vを超えない範囲で、電流密度が高くなるように調整されることが好ましい。

実施例

[0078] 以下に実施例を掲げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

[0079] 本実施例において、各種物性等の測定条件は下記のとおりである。

<無機粒子の平均粒子径>

無機粒子（粉体）と0.2質量%のヘキサメタリン酸ナトリウム水溶液を混合し、超音波洗浄機を用いて分散処理を行った無機粒子分散液について、レーザー回折／散乱式粒度分布測定装置（商品名：LA-950、堀場製作所製）を用いて、赤色レーザーの透過率を90～98%、青色レーザーの透過率を85～92%に調整して粒度分布を測定し、得られた体積基準の粒度分布におけるメジアン径（d50）を無機粒子の平均粒子径（μm）とした

。

[0080] <無機粒子の比表面積>

無機粒子の比表面積は、BET比表面積計（商品名：Mac sorb HM model-1210、マウンテック社製）を用いて測定した。具体的には、測定試料として無機粒子（粉体）1gをセルに仕込み、セル内に窒素ガスを流通しながら、200℃で脱気処理を行った。脱気処理後、セル内に窒素ガスを流通しながら、セルを液体窒素に浸漬して-196℃の温度下にて測定試料に窒素を吸着させた。次いで、セルを常温下に保ち、脱離する窒素量を測定することでBET法による比表面積を測定した。測定は一試料につき3回行い、その平均値を無機粒子の比表面積（ m^2/g ）とした。

[0081] <無機粒子のアスペクト比>

無機粒子（粉体）をFE-SEM（商品名：JSM-7600F、日本電子社製）により倍率2万倍での観察画像を得た。得られた画像の任意の10粒子において、解析ソフト（商品名：Image-Pro Premier、Media Cybernetics社）を使用して、各粒子の最長径aと最短径bとの比 a/b を測定し、それらの比の平均値を算出し、無機粒子のアスペクト比とした。

[0082] <膜厚>

多孔性支持体及び得られたアルカリ水電解用隔膜の厚さは、デジマチックマイクロメーター（商品名：クーラントプルーフマイクロメータMDC-PXT、ミットヨ社製）を用いて測定した。任意の10点を測定し、その平均値を膜厚とした。アルカリ水電解用隔膜の含浸部の厚さは多孔性支持体の膜厚と同一とし、含浸後の隔膜の膜厚から含浸部の厚さを引いた値を非含浸部の厚さとして算出した。

[0083] <多孔膜と多孔性支持体との間の空隙サイズ>

得られたアルカリ水電解用隔膜の2つの主面のうち、非含浸部が形成されていない主面において、任意の10視野でFE-SEM（商品名：JSM-7600F、日本電子社製）測定による観察画像（倍率：1,000倍）を得

た。得られた観察画像に対して、解析ソフト（商品名：Image-Pro Premier、Media Cybernetics社）を用いて、多孔膜、多孔性支持体、空隙を識別した。その後、繊維状に観察される多孔性支持体の表面に沿って10 μ m間隔で、多孔性支持体表面に垂直な線分を、多孔性支持体から多孔膜の表面まで引いた。全ての線分の長さを測定し、それらの平均値を1視野における多孔性支持体と多孔膜との空隙サイズとした。同様の処理を残りの9視野で行い、10視野の平均値を多孔性支持体と多孔膜との間の空隙サイズとした。

[0084] <隔膜表面における多孔膜と多孔性支持体との間の空隙量割合>

得られたアルカリ水電解用隔膜の2つの主面のうち、非含浸部が形成されていない主面において、任意の10視野でFE-SEM（商品名：JSM-7600F、日本電子社製）測定による観察画像（倍率：200倍）を得た。得られた表面観察画像に対して、解析ソフト（商品名：Image-Pro Premier、Media Cybernetics社製）を用いて解析した。まず、解析者の認識によって空隙と判断される部分及び多孔膜と判断される部分の明度をそれぞれ5点指定した。その後、指定された明度に合致する部分を解析ソフトの処理によって抽出し、空隙領域の面積を自動計算し、観察視野全面積に対する割合を算出して1視野における空隙量割合とした。同様の処理を残りの9視野で行い、10視野の平均値を多孔性支持体と多孔膜との間の空隙量の割合とした。

[0085] <アルカリ水電解評価>

以下のセル構成を有するアルカリ水電解セル及び以下の条件を有する電解条件で、アルカリ水電解用隔膜を用いてアルカリ水電解試験を行い、ガス純度測定を実施し、水素、酸素の透過量を測定した。具体的には、隔膜の含浸部がアノード電極に配向している条件（配向条件A）で、陽極室及び陰極室のガス純度を測定し、その後、隔膜の含浸部がカソード電極に配向している条件（配向条件B）でガス純度を測定した。ガス純度の測定方法については、後述する。

[0086] ・セル構成、電解条件

セル要素は電極面積 27.8 cm^2 のアノード（Ni-Co 酸化物でコーティングされた Ni メッシュ基材）及びカソード（Ru-Ln 酸化物でコーティングされた Ni メッシュ基材）、集電体、エンドプレート、チャンバブロック、継手の構成とした。アノード、カソードは集電体のばね構造を利用してアルカリ水電解用隔膜に押し付けるゼロギャップ構造とした。電解時は 30 質量%の水酸化カリウム水溶液をアノード、カソード共に 20 mL/min で循環させた。このとき、アノード液とカソード液は完全に別系統で循環、供給され、リザーバや配管系統で両液が混ざらない構成とした。温度はアノード、カソード共に 80°C で、配管出口は大気圧開放とした。気液分離後アノードーカソード配管間にウォーターブリッジを設けることで、アノード、カソード共に同圧力となる構成とした。電解条件は 1.0 から 0.2 A cm^{-2} まで 0.2 A cm^{-2} 刻みで定電流密度を印加した。各定電流密度での待ち時間は 1.0 A cm^{-2} で 2 時間、 0.8 A cm^{-2} で 3 時間、 0.6 A cm^{-2} で 4 時間、 0.4 A cm^{-2} で 5 時間、 0.2 A cm^{-2} で 8 時間とし、待ち時間直後および更に 30 分ごとにガスクロマトグラフィーでガス純度測定を実施し、ガス純度値が安定するまで 4～5 回繰り返した。

[0087] <ガス純度>

得られたアルカリ水電解用隔膜を設置したアルカリ水電解セルに対し、アルカリ水電解時の生成ガスとしてアノードの酸素ガス純度及びカソードの水素ガス純度をそれぞれ測定した。具体的には、電解セル出口配管から気液分離器を通して得られたガスから水蒸気を除くため、ガスを $0\sim 1^\circ\text{C}$ で冷却する除水配管システムを通した後、ガスクロマトグラフィー（商品名：GC-2014A、島津製作所社製）で酸素ガス及び水素ガス純度を測定した。

[0088] [実施例 1]

<無機粒子分散液の調製>

水酸化マグネシウム粒子（板状、平均粒子径 $0.36 \mu\text{m}$ 、比表面積： $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 、アスペクト比 4.7）100 質量部と、N-メチル-2-ピロリド

ン（三菱ケミカル社製）60質量部と、リン酸ポリエステル3質量部とを混合し、ジルコニアビーズを用いたビーズミルにより30分間分散処理を行った。その後、ジルコニアビーズを除去することにより、水酸化マグネシウム粒子分散液を得た。

[0089] <多孔膜形成用組成物の調製>

得られた水酸化マグネシウム粒子分散液200質量部と、ポリスルホン樹脂（商品名：ウルトラゾンS3010、BASF社製）を35質量%の濃度でN-メチル-2-ピロリドン（三菱ケミカル社製）に溶解させたポリスルホン樹脂溶液100質量部と、ソルビタンモノオレエートを1質量部とを、自転公転ミキサー（商品名：あわとり練太郎ARE-500、シンキー社製）を用いて、室温にて、回転数 1000min^{-1} で10分間混合した。その後、SUSメッシュでろ過を行い、多孔膜形成用組成物を得た。

[0090] <隔膜の形成>

ポリフェニレンサルファイド繊維からなる不織布（目付： $100\text{g}/\text{m}^2$ 、膜厚： $190\mu\text{m}$ ）の片側の表面上にアプリケーションにて多孔膜形成用組成物を塗布し（塗布量： $28\text{mg}/\text{cm}^2$ ）、もう片方の表面に浸透するまで不織布に多孔膜形成用組成物を含浸させた。塗布15秒後に、多孔膜形成用組成物を含浸させた不織布を水槽へ浸漬させ、室温にて3分間水浴させて、水酸化マグネシウム粒子、ポリスルホン樹脂及び不織布からなる含水膜を得た。得られた膜を、乾燥機にて 80°C で30分間乾燥し、アルカリ水電解用隔膜を得た。得られたアルカリ水電解用隔膜の膜厚は $260\mu\text{m}$ であり、非含浸部の厚さは $70\mu\text{m}$ 、含浸部の厚さは $190\mu\text{m}$ であった。隔膜の多孔膜と不織布との間の空隙サイズは $2.6\mu\text{m}$ 、空隙量の割合は2%であった。

[0091] <アルカリ水電解評価>

配向条件Aでは、電流密度 $1000\text{mA}/\text{cm}^2$ における陰極室における酸素ガス濃度は0.00vol%、陽極室における水素ガス濃度は0.12vol%であった。配向条件Bでは、同電流密度における陰極室における酸素ガス濃度は0.21vol%、陽極室における水素ガス濃度は0.02vol%

%であった。

[0092] [実施例 2]

<無機粒子分散液の調製>

硫酸バリウム粒子（板状、平均粒子径 $0.90\mu\text{m}$ 、比表面積： $5\text{m}^2/\text{g}$ 、アスペクト比 5.2 ） 200 質量部と、 N,N -ジメチルアセトアミド（三菱ガス化学社製） 150 質量部と、ポリビニルピロリドン 5 質量部とを混合し、ジルコニアビーズを用いたビーズミルにより 30 分間分散処理を行った。その後、ジルコニアビーズを除去し、硫酸バリウム粒子分散液を得た。

[0093] <多孔膜形成用組成物の調製>

得られた硫酸バリウム粒子分散液 200 質量部と、ポリエーテルスルホン樹脂（商品名：ウルトラゾーンE3010、BASF社製）を 35 質量%の濃度で N,N -ジメチルアセトアミド（三菱ガス化学社製）に溶解させたポリエーテルスルホン樹脂溶液 100 質量部と、ソルビタンモノオレエート 2 質量部とを、自転公転ミキサー（商品名：あわとり練太郎ARE-500、シンキー社製）を用いて、室温にて、回転数 1000min^{-1} で約 10 分間混合した。その後、SUSメッシュでろ過を行い、多孔膜形成用組成物を得た。

[0094] <隔膜の形成>

ポリフェニレンサルファイド繊維からなる不織布（目付： $60\text{g}/\text{m}^2$ 、膜厚： $130\mu\text{m}$ ）の片側の表面上にアプリケーションにて多孔膜形成用組成物を塗布し（塗布量： $20\text{mg}/\text{cm}^2$ ）、もう片方の表面に浸透するまで不織布に多孔膜形成用組成物を含浸させた。塗布 10 秒後に、多孔膜形成用組成物を含浸させた不織布を水槽へ浸漬させ、室温にて 3 分間水浴させて、硫酸バリウム粒子、ポリエーテルスルホン樹脂および不織布からなる含水膜を得た。得られた膜を、乾燥機にて 80°C で 30 分間乾燥し、アルカリ水電解用隔膜を得た。得られたアルカリ水電解用隔膜の膜厚は $145\mu\text{m}$ であり、非含浸部の厚さは $15\mu\text{m}$ 、含浸部の厚さは $130\mu\text{m}$ であり、隔膜の多孔膜と不織布との間の空隙サイズは $0.6\mu\text{m}$ 、空隙量の割合は 1% であった。

[0095] <アルカリ水電解評価>

配向条件Aでは、陰極室における酸素ガス濃度は0.01vol%、陽極室における水素ガス濃度は0.08vol%であった。配向条件Bでは、陰極室における酸素ガス濃度は0.13vol%、陽極室における水素ガス濃度は0.02vol%であった。

[0096] [実施例3]

<無機粒子分散液の調製>

酸化ジルコニウム粒子（球状、平均粒子径0.02 μ m、比表面積：25m²/g、アスペクト比1.1）200質量部と、N-メチル-2-ピロリドン（三菱ケミカル社製）150質量部と、ポリアクリル酸5質量部とを混合し、ジルコニアビーズを用いたビーズミルにより30分間分散処理を行った。その後、ジルコニアビーズを除去し、酸化ジルコニウム粒子分散液を得た。

[0097] <多孔膜形成用組成物の調製>

得られた酸化ジルコニウム粒子分散液200質量部と、ポリフェニルスルホン樹脂（商品名：ウルトラゾーンP3010、BASF社製）を35質量%の濃度でN-メチル-2-ピロリドン（三菱ケミカル社製）に溶解させたポリフェニルスルホン樹脂溶液100質量部と、ソルビタンモノラウレートを5質量部とを、自転公転ミキサー（商品名：あわとり練太郎ARE-500、シンキー社製）を用いて、室温にて、回転数1000min⁻¹で約10分間混合した。その後、SUSメッシュでろ過を行い、多孔膜形成用組成物を得た。

[0098] <隔膜の形成>

ポリプロピレン繊維からなる不織布（目付：80g/m²、膜厚：160 μ m）の片側の表面上にアプリケーションにて多孔膜形成用組成物を塗布し（塗布量：76mg/cm²）、もう片方の表面に浸透するまで不織布に多孔膜形成用組成物を含浸させた。塗布20秒後に、多孔膜形成用組成物を含浸させた不織布を水槽へ浸漬させ、室温にて3分間水浴させることで塗布膜を凝固させて含水膜を得た。得られた膜を、乾燥機にて80℃で30分間乾燥し、ア

ルカリ水電解用隔膜を得た。得られたアルカリ水電解用隔膜の膜厚は310 μm であり、非含浸部の厚さは150 μm 、含浸部の厚さは160 μm であり、隔膜の多孔膜と不織布との間の空隙サイズは9.5 μm 、空隙量の割合は8%であった。

[0099] <アルカリ水電解評価>

配向条件Aでは、陰極室における酸素ガス濃度は0.03 vol%、陽極室における水素ガス濃度0.24 vol%であった。配向条件Bでは、陰極室における酸素ガス濃度は0.28 vol%、陽極室における水素ガス濃度は0.03 vol%であった。

[0100] [実施例4]

<無機粒子分散液の調製>

酸化ジルコニウム粒子（球状、平均粒子径0.36 μm 、比表面積：10 m^2/g 、アスペクト比1.1）200質量部と、N-メチル-2-ピロリドン（三菱ケミカル社製）150質量部と、リン酸ポリエステル6質量部とを混合し、ジルコニアビーズを用いたビーズミルにより30分間分散処理を行った。その後、ジルコニアビーズを除去し、酸化ジルコニウム粒子分散液を得た。

[0101] <多孔膜形成用組成物の調製>

得られた酸化ジルコニウム粒子分散液200質量部と、ポリスルホン樹脂（商品名：ウルトラゾーンS3010、BASF社製）を35質量%の濃度でN-メチル-2-ピロリドン（三菱ケミカル社製）に溶解させたポリスルホン樹脂溶液100質量部と、ソルビタンモノラウレートを5質量部とを、自転公転ミキサー（商品名：あわとり練太郎ARE-500、シンキー社製）を用いて、室温にて、回転数1000 min^{-1} で約10分間混合した。その後、SUSメッシュでろ過を行い、多孔膜形成用組成物を得た。

[0102] <隔膜の形成>

ポリフェニレンサルファイド繊維からなる不織布（目付：100 g/m^2 、膜厚：190 μm ）の片側の表面上にアプリケーションにて多孔膜形成用組成物

を塗布し（塗布量：45 mg/cm²）、もう片方の表面に浸透するまで不織布に多孔膜形成用組成物を含浸させた。塗布20秒後に、多孔膜形成用組成物を含浸させた不織布を水槽へ浸漬させ、室温にて3分間水浴させることで塗布膜を凝固させて含水膜を得た。得られた膜を、乾燥機にて80℃で30分間乾燥し、アルカリ水電解用隔膜を得た。得られたアルカリ水電解用隔膜の膜厚は260 μmであり、非含浸部の厚さは70 μm、含浸部の厚さは190 μmであり、隔膜の多孔膜と不織布との間の空隙サイズは2.4 μm、空隙量の割合は2%であった。

[0103] <アルカリ水電解評価>

配向条件Aでは、陰極室における酸素ガス濃度は0.02 vol%、陽極室における水素ガス濃度0.25 vol%であった。配向条件Bでは、陰極室における酸素ガス濃度は0.25 vol%、陽極室における水素ガス濃度は0.04 vol%であった。

[0104] [比較例1]

<無機粒子分散液の調整>

酸化ジルコニウム粒子（球状、平均粒子径0.02 μm、比表面積：25 m²/g、アスペクト比1.1）200質量部と、N-メチル-2-ピロリドン（三菱ケミカル社製）100質量部と、ポリビニルピロリドン2質量部とを混合し、ジルコニアビーズを用いたビーズミルにより30分間分散処理を行った。その後、ジルコニアビーズを除去することにより、酸化ジルコニウム粒子分散液を得た。

[0105] <多孔膜形成用組成物の調整>

得られた酸化ジルコニウム粒子分散液200質量部と、ポリスルホン樹脂（商品名：ウルトラゾーンS3010、BASF社製）を35質量%の濃度でN-メチル-2-ピロリドン（三菱ケミカル社製）に溶解させたポリスルホン樹脂溶液100質量部とを、自転公転ミキサー（商品名：あわとり練太郎ARE-500、シンキー社製）を用いて、室温にて、回転数1000 min⁻¹で約10分間混合した。その後、SUSメッシュでろ過を行い、多孔膜

形成用組成物を得た。

[0106] <隔膜の形成>

ポリフェニレンサルファイド繊維からなる不織布（目付：100 g/m²、膜厚：90 μm）の片側の表面上にアプリケーションにて多孔膜形成用組成物を塗布し（塗布量：59 mg/cm²）、もう片方の表面に浸透するまで不織布に多孔膜形成用組成物を含浸させた。塗布60秒後に、多孔膜形成用組成物を含浸させた不織布を水槽へ浸漬させ、室温にて3分間水浴させることで塗布膜を凝固させて含水膜を得た。得られた膜を、乾燥機にて80℃で30分間乾燥し、アルカリ水電解用隔膜を得た。得られたアルカリ水電解用隔膜の膜厚は240 μmであり、非含浸部の厚さは150 μm、含浸部の厚さは90 μmであり、隔膜の多孔膜と不織布との間の空隙サイズは0.2 μm、空隙量の割合は0.5%であった。

[0107] <アルカリ水電解評価>

配向条件Aでは、陰極室における酸素ガス濃度は0.21 vol%、陽極室における水素ガス濃度は0.22 vol%であった。配向条件Bでは、陰極室における酸素ガス濃度は0.25 vol%、陽極室における水素ガス濃度は0.20 vol%であった。

[0108] 以上より、実施例のアルカリ水電解用隔膜を用いて水電解を行った場合、配向条件によって、生成する酸素ガス又は水素ガスの濃度が変化したことから、実施例のアルカリ水電解用隔膜はガス透過異方性を有することが確認でき、隔膜の向きを変えることにより、目的とする生成ガスの純度を高められることがわかった。

符号の説明

- [0109] 1 アルカリ水電解用隔膜
2 多孔膜
3 多孔性支持体
4 含浸部
5 非含浸部

6 空隙

7 線分

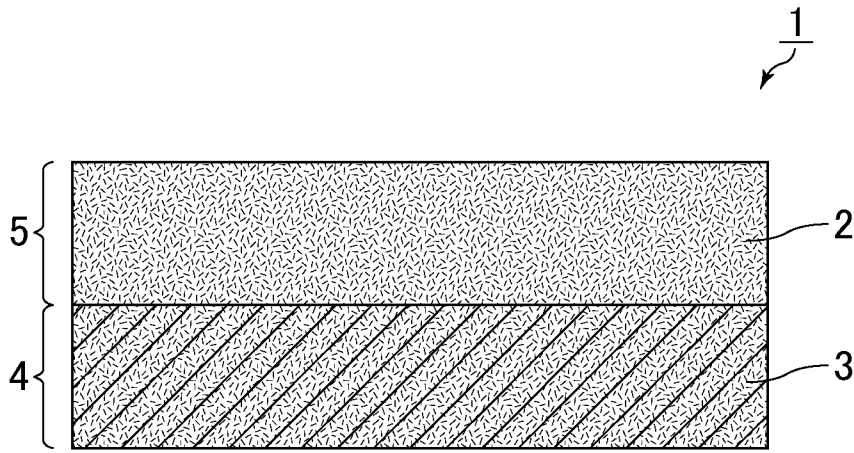
請求の範囲

- [請求項1] 有機高分子樹脂及び無機粒子を含む多孔膜と、多孔性支持体とを備え、
、
前記多孔膜が前記多孔性支持体に含浸してなる含浸部を含み、
一对の主面を有する
アルカリ水電解用隔膜であって、
前記含浸部は、前記多孔膜と前記多孔性支持体との間に、大きさが0.5～10 μ mの空隙を有し、
前記一对の主面の一方から他方へのガス透過度と、前記一对の主面の前記他方から前記一方へのガス透過度とが異なるガス透過異方性を有する、アルカリ水電解用隔膜。
- [請求項2] 有機高分子樹脂及び無機粒子を含む多孔膜と、多孔性支持体とを備え、
、
前記多孔膜が前記多孔性支持体に含浸してなる含浸部と、前記多孔膜が前記多孔性支持体に含浸していない非含浸部とを含み、
一对の主面を有する
アルカリ水電解用隔膜であって、
前記含浸部が前記一对の主面の一方の主面をなし、
前記非含浸部が前記一对の主面の他方の主面をなし、
前記一方の主面において、前記含浸部は、前記多孔膜と前記多孔性支持体との間に、大きさが0.5～10 μ mの空隙を有する、アルカリ水電解用隔膜。
- [請求項3] 前記アルカリ水電解用隔膜表面における、前記多孔膜と前記多孔性支持体との間の空隙量の割合が1%以上8%以下である、請求項1又は2に記載のアルカリ水電解用隔膜。
- [請求項4] 前記多孔膜が前記多孔性支持体に含浸していない非含浸部を含み、
前記非含浸部と前記含浸部との厚さの比〔(非含浸部の厚さ) / (含浸部の厚さ)〕が、0.1～1.0である、請求項1～3のいずれか

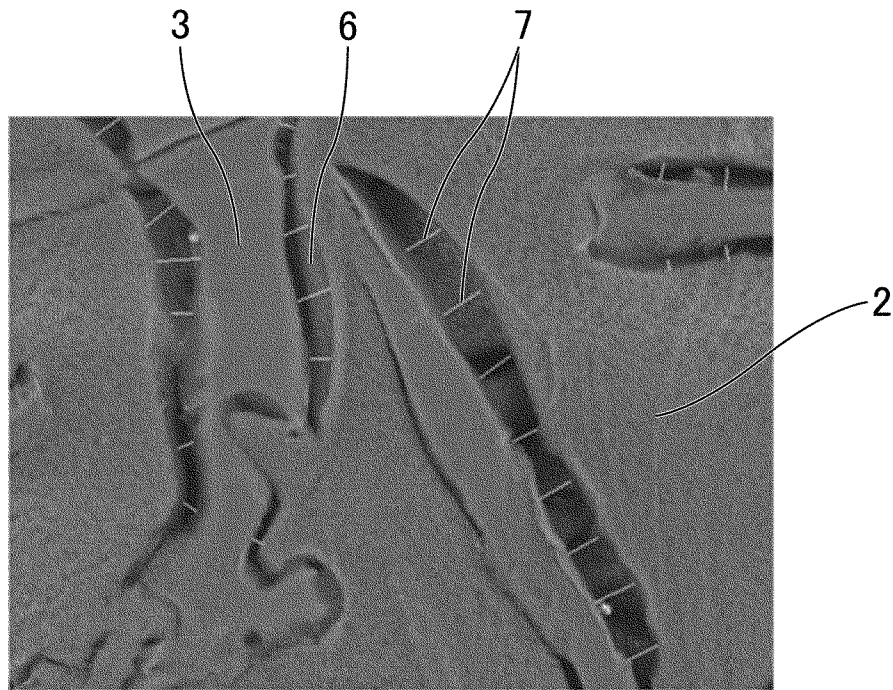
に記載のアルカリ水電解用隔膜。

- [請求項5] 前記有機高分子樹脂は、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン及びポリフェニルスルホンからなる群より選択される少なくとも1種を含む請求項1～4のいずれかに記載のアルカリ水電解用隔膜。
- [請求項6] 前記無機粒子は、酸化ジルコニウム、酸化チタン、水酸化マグネシウム及び硫酸バリウムからなる群より選択される少なくとも1つを含む請求項1～5のいずれかに記載のアルカリ水電解用隔膜。
- [請求項7] 前記多孔性支持体は、ポリプロピレン、ポリエチレン及びポリフェニレンサルファイドからなる群より選択される少なくとも1種の樹脂を含む請求項1～6のいずれかに記載のアルカリ水電解用隔膜。
- [請求項8] アノードと、カソードと、前記アノードと前記カソードとの間に配置された請求項1～7のいずれかに記載のアルカリ水電解用隔膜とを備えたアルカリ水電解セル。
- [請求項9] 請求項8に記載のアルカリ水電解セルを用いたアルカリ水電解の方法であって、
アノード側及びカソード側における生成ガスのうち、目的とする前記生成ガスに応じて、アルカリ水電解用隔膜の向きを変更して水電解を行う、アルカリ水電解方法。

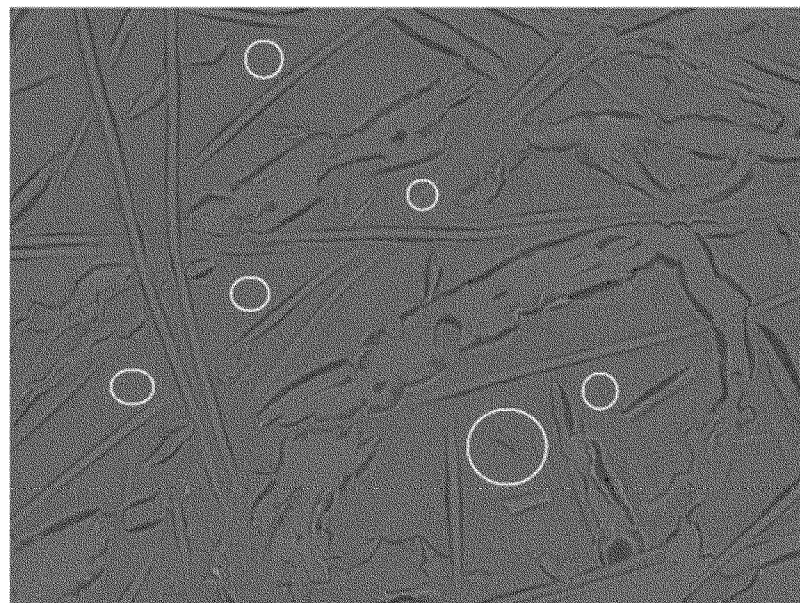
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/029162

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>C25B 13/02</i> (2006.01)i; <i>C25B 1/04</i> (2021.01)i; <i>C25B 9/00</i> (2021.01)i; <i>C25B 13/04</i> (2021.01)i; <i>C25B 13/08</i> (2006.01)i FI: C25B13/02 301; C25B13/04 301; C25B13/08 301; C25B1/04; C25B9/00 A		
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) C25B13/02; C25B1/04; C25B9/00; C25B13/04; C25B13/08		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2021-090909 A (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) 17 June 2021 (2021-06-17) entire text, all drawings	1-9
A	WO 2016/148302 A1 (ASAHI KASEI KK) 22 September 2016 (2016-09-22) entire text, all drawings	1-9
A	WO 2022/002904 A1 (AGFA-GEVAERT NV) 06 January 2022 (2022-01-06) entire text, all drawings	1-9
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 18 October 2023		Date of mailing of the international search report 31 October 2023
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2023/029162

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2021-090909	A	17 June 2021	(Family: none)	
WO	2016/148302	A1	22 September 2016	US 2018/0073155	A1
				whole document	
				EP 3272908	A1
				CN 107250437	A
WO	2022/002904	A1	06 January 2022	EP 3933069	A1
				whole document	
				KR 10-2023-0019201	A
				CN 115997046	A

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C25B 13/02(2006.01)i; C25B 1/04(2021.01)i; C25B 9/00(2021.01)i; C25B 13/04(2021.01)i; C25B 13/08(2006.01)i FI: C25B13/02 301; C25B13/04 301; C25B13/08 301; C25B1/04; C25B9/00 A		
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）） C25B13/02; C25B1/04; C25B9/00; C25B13/04; C25B13/08 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922 - 1996年 日本国公開実用新案公報 1971 - 2023年 日本国実用新案登録公報 1996 - 2023年 日本国登録実用新案公報 1994 - 2023年 国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2021-090909 A (株式会社日本触媒) 17.06.2021 (2021 - 06 - 17) 全文、全図	1-9
A	WO 2016/148302 A1 (旭化成株式会社) 22.09.2016 (2016 - 09 - 22) 全文、全図	1-9
A	WO 2022/002904 A1 (AGFA-GEVAERT NV) 06.01.2022 (2022 - 01 - 06) 全文、全図	1-9
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 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	18.10.2023	国際調査報告の発送日 31.10.2023
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） 菅原 愛 4E 5372 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/JP2023/029162

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2021-090909 A	17.06.2021	(ファミリーなし)	
WO 2016/148302 A1	22.09.2016	US 2018/0073155 A1 Whole Document	
		EP 3272908 A1	
		CN 107250437 A	
WO 2022/002904 A1	06.01.2022	EP 3933069 A1 Whole Document	
		KR 10-2023-0019201 A	
		CN 115997046 A	