

(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  
2016年9月22日(22.09.2016)



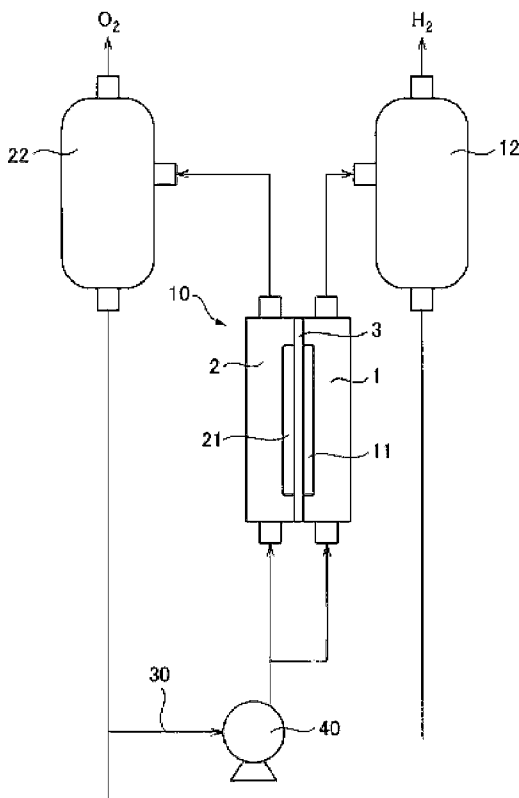
(10) 国際公開番号  
WO 2016/148302 A1

- (51) 国際特許分類:  
C25B 13/02 (2006.01) C25B 13/08 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/058873
- (22) 国際出願日: 2016年3月18日(18.03.2016)
- (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 2015-054517 2015年3月18日(18.03.2015) JP
- (71) 出願人: 旭化成株式会社 (ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒1018101 東京都千代田区神田神保町一丁目105番地 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 鈴木 悠介 (SUZUKI, Yusuke); 〒1018101 東京都千代田区神田神保町一丁目105番地 Tokyo (JP). 中川 兼次 (NAKAGAWA, Kenji); 〒1018101 東京都千代田区神田神保町一丁目105番地 Tokyo (JP). 高見 英史 (TAKAMI, Hidefumi); 〒1018101 東京都千代田区神田神保町一丁目105番地 Tokyo (JP). 藤本 則和 (FUJIMOTO, Norikazu); 〒1018101 東京都千代田区神田神保町一丁目105番地 Tokyo (JP).
- (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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨー

[続葉有]

(54) Title: DIAPHRAGM FOR ALKALINE WATER ELECTROLYSIS, ALKALINE WATER ELECTROLYSIS APPARATUS, METHOD FOR PRODUCING HYDROGEN, AND METHOD FOR PRODUCING DIAPHRAGM FOR ALKALINE WATER ELECTROLYSIS

(54) 発明の名称: アルカリ水電解用隔膜、アルカリ水電解装置、水素の製造方法及びアルカリ水電解用隔膜の製造方法



(57) Abstract: A diaphragm for alkaline water electrolysis according to the present invention is provided with a polymeric porous membrane including a polymeric resin and hydrophilic inorganic particles. The porosity of the polymeric porous membrane is at least 30%, but not more than 60%. The average pore size of both surfaces of the polymeric porous membrane is at least 0.5  $\mu\text{m}$ , but not more than 2.0  $\mu\text{m}$ . The ratio (mode particle size/average pore size) of the mode particle size of the hydrophilic inorganic particles to the average pore size of the polymeric porous membrane is at least 2.0.

(57) 要約: 本発明に係るアルカリ水電解用隔膜は、高分子樹脂と親水性無機粒子を含む高分子多孔膜を有し、前記高分子多孔膜の気孔率が30%以上60%以下であり、前記高分子多孔膜の両表面の平均孔径が、0.5  $\mu\text{m}$ 以上2.0  $\mu\text{m}$ 以下であり、前記高分子多孔膜の平均孔径に対する前記親水性無機粒子のモード粒径の比(モード粒径/平均孔径)が、2.0以上である。

WO 2016/148302 A1

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))

## 明 細 書

発明の名称：

アルカリ水電解用隔膜、アルカリ水電解装置、水素の製造方法及びアルカリ水電解用隔膜の製造方法

### 技術分野

[0001] 本発明は、アルカリ水電解用隔膜、アルカリ水電解装置、水素の製造方法及びアルカリ水電解用隔膜の製造方法に関する。

### 背景技術

[0002] 水素は、石油精製、化学合成材料、金属精製、定置用燃料電池等、工業的に広く利用されている。近年は、燃料電池車（FCV）向けの水素ステーションやスマートコミュニティ、水素発電所等における利用の可能性も広がっている。さらに、再生可能エネルギーの導入が進むにつれて、電力網の需給バランスを維持する必要性が出てきたため、大容量の電力を長期間貯められる水素ストレージのニーズも高まっている。かかる観点から、高純度の水素の製造技術に注目が集まっている。

[0003] 水素の工業的な製造方法の一つとして、水の電気分解がある。この方法は、化石燃料を改質する水素の製造方法に比べ、高純度の水素が得られるという利点がある。水の電気分解では、導電性を高めるために、水酸化ナトリウムや水酸化カリウム等の電解質を添加した水溶液を、電解液として用いることが一般的である。この電解液に、陰極と陽極によって直流電流を印加することで、水を電気分解する。

[0004] 電気分解（以下、単に「電解」という場合がある。）を行うための電解槽は、隔膜を介して陽極室と陰極室に仕切られている。陽極室では酸素ガスが生成し、陰極室では水素ガスが生成する。隔膜には、この酸素ガスと水素ガスが混合しないように、ガス遮断性が求められる。

[0005] 水の電気分解において電気（電子）を運ぶ媒体はイオンである。そのため、電気分解を効率よく行うために、隔膜には、高いイオン透過性が求められ

る。かかる観点から、高いイオン透過性を発現する隔膜として、多孔膜構造を有する隔膜が考えられている。

[0006] 加えて、電気分解を効率よく行うために、陽極、陰極及び隔膜間の溶液抵抗を軽減することが望まれている。かかる観点から、隔膜を両電極で挟み込むように配置することが好ましいと考えられている。

[0007] かかる隔膜に関する技術として、特許文献1及び4には、芳香族高分子樹脂であるポリスルホンに酸化ジルコニウム又は酸化マグネシウムを混ぜ込み、非溶媒誘起相分離法で形成された多孔膜である、アルカリ水電解用隔膜が開示されている。また、特許文献2及び3には、膜の厚み方向において、孔径が変化するように制御したアルカリ水電解用隔膜が開示されている。

## 先行技術文献

### 特許文献

- [0008] 特許文献1：国際公開第93／15529号  
特許文献2：特開2013-204146号公報  
特許文献3：特開2014-129563号公報  
特許文献4：仏国特許出願公開第2546535号明細書

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0009] しかしながら、上記した技術には未だ改善すべき点もある。例えば、多孔膜構造である隔膜を電極（陽極、陰極）で挟み込んだ際、電極から発生した水素や酸素が多孔膜表面に気泡として付着してしまい、多孔膜表面の孔を塞いでしまう。気泡で塞がれた孔からはイオンが透過できなくなるため、電解時の隔膜の電圧損失が増加してしまうといった問題がある。多孔膜表面が疎水性であると、気泡が付着しやすくなり、この問題は一層顕著になる。

[0010] また、風力や太陽光などの再生可能エネルギーで発電した電力を利用して電解を行う場合（以下、単に「変動電源環境下」ともいう）、季節や時間帯によって電力が変動する為、発生ガス量が刻一刻と変化する。このとき、陽

極室及び陰極室の内圧も付随して変動する上に、隔膜の陽極側及び陰極側にかかる圧力の差（差圧）も変動する。従って、隔膜にはこのような変動電源での電解における圧力変動に対しても形態を維持し、安定した電解性能を維持することが求められる。

[0011] また、親水性無機粒子を細孔内に保持するような多孔膜を用いて電解を行なうと、孔内の親水性無機粒子は電解を続けると共に欠落していき、多孔膜表面の親水性無機粒子が減少する。これにより多孔膜表面の親水性が失われ、多孔膜表面の孔に気泡が付着してしまい、イオンの透過が阻害されるという問題があることを本発明者らは見出した。

[0012] また、電解中は電解液が電解槽内を循環するため、多孔膜表面でも液流が発生する。さらに、運転中には、陽極や陰極からガスが発生することにより、多孔膜等の構成部材が電解槽内で振動する。特に上述の変動差圧下での電解は、差圧に応じて隔膜を通過する液流も発生する為、親水性無機粒子の欠落がより顕著になる。かかる液流や振動等の外力が隔膜に加わった場合であっても、親水性無機粒子が多孔膜表面から欠落せず、長時間電解しても、高い親水性とイオン透過性を維持できる隔膜は、特許文献1～4等の従来の技術では実現できていない。

[0013] 本発明は、上記した問題に鑑みなされたものであり、ガス遮断性が良好であり、長期の電解においても親水性が維持され、気泡の付着によりイオン透過性が阻害されることのない、アルカリ水電解用隔膜を提供することを目的とする。また、変動電源環境下においても、親水性無機粒子の欠落を抑え、維持することにより、低い電圧損失とガス遮断性を維持することができる、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

[0014] 本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、高分子樹脂と親水性無機粒子を含む高分子多孔膜で構成されるアルカリ水電解用隔膜であって、高分子多孔膜の表面の平均孔径、及びこの平均孔径に対する親水性無機粒子のモード粒径の比（モード粒径／平均孔径）を特定の範囲に制

御することにより、又は、所定の条件下で測定されるバブルポイントの値を特定の範囲に制御することにより、上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

[0015] すなわち、本発明は、以下のとおりである。

[1]

高分子樹脂と親水性無機粒子を含む高分子多孔膜を有し、  
前記高分子多孔膜の気孔率が30%以上60%以下であり、  
前記高分子多孔膜の両表面の平均孔径が、0.5  $\mu\text{m}$ 以上2.0  $\mu\text{m}$ 以下であり、  
前記高分子多孔膜の平均孔径に対する前記親水性無機粒子のモード粒径の比（モード粒径／平均孔径）が、2.0以上である、アルカリ水電解用隔膜。

[2]

高分子樹脂と親水性無機粒子を含む高分子多孔膜を有し、  
前記高分子多孔膜の気孔率が30%以上60%以下であり、  
周波数40kHz、音圧190dBの超音波洗浄処理を60分間行うキャビテーション試験の前後において、90°Cで測定される前記高分子多孔膜のバブルポイントが100kPa以上である、アルカリ水電解用隔膜。

[3]

前記高分子多孔膜の両表面の平均孔径が、0.5  $\mu\text{m}$ 以上2.0  $\mu\text{m}$ 以下であり、  
前記高分子多孔膜の平均孔径に対する前記親水性無機粒子のモード粒径の比（モード粒径／平均孔径）が、2.0以上である、[2]に記載のアルカリ水電解用隔膜。

[4]

前記高分子多孔膜の両表面において、粒子解析測定により算出される前記親水性無機粒子の存在割合が、前記キャビテーション試験前後において、10%以上である、[2]又は[3]に記載のアルカリ水電解用隔膜。

[5]

前記高分子多孔膜の断面において、粒子解析測定により算出される前記親水性無機粒子の存在割合が、前記キャビテーション試験前後において、10%以上である、[2]～[4]のいずれかに記載のアルカリ水電解用隔膜。

[6]

前記高分子多厚膜の両表面又は断面における前記親水性無機粒子の存在割合の、前記キャビテーション試験による減少度が0.20未満である、[4]又は[5]に記載のアルカリ水電解用隔膜。

[7]

前記高分子樹脂が、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ばれる少なくとも1種を含む、[1]～[6]のいずれかに記載のアルカリ水電解用隔膜。

[8]

前記高分子多孔膜の厚みが、300 $\mu$ m以上600 $\mu$ m以下である、[1]～[7]のいずれかに記載のアルカリ水電解用隔膜。

[9]

前記親水性無機粒子が、酸化ジルコニウムを含む、[1]～[8]のいずれかに記載のアルカリ水電解用隔膜。

[10]

多孔性支持体をさらに含む、[1]～[9]のいずれかに記載のアルカリ水電解用隔膜。

[11]

前記多孔性支持体が、メッシュ、不織布、織布、及び、不織布と前記不織布に内在する織布とを含む複合布からなる群より選ばれるいずれか1種である、[10]に記載のアルカリ水電解用隔膜。

[12]

前記多孔性支持体が、ポリフェニレンサルファイドを含む、[10]又は[11]に記載のアルカリ水電解用隔膜。

[ 1 3 ]

陽極と、

陰極と、

前記陽極と前記陰極との間に配置された、 [ 1 ] ~ [ 1 2 ] のいずれかに記載のアルカリ水電解用隔膜と、

を備える、アルカリ水電解装置。

[ 1 4 ]

[ 1 3 ] に記載のアルカリ水電解装置に対して、変動電源を用いて電圧を印加することにより、アルカリ水を電解する工程を含む、水素の製造方法。

[ 1 5 ]

(A) 前記高分子樹脂と、当該高分子樹脂を溶解する溶媒と、前記親水性無機粒子とを含有する溶液を調製する工程と、

(B) 前記溶液を基材に塗工し、当該基材上に塗膜を形成する工程と、

(C) 前記塗膜の基材とは反対側の表面を、前記高分子樹脂の貧溶媒の蒸気を含む気体に晒す工程と、

(D) 基材上の塗膜を、前記高分子樹脂の貧溶媒を含む凝固浴に浸漬させ、高分子多孔膜を形成する工程と、

を含む、 [ 1 ] ~ [ 1 2 ] のいずれかに記載のアルカリ水電解用隔膜の製造方法。

[ 1 6 ]

前記凝固浴中の前記貧溶媒が、更に前記溶媒を含む、 [ 1 5 ] に記載のアルカリ水電解用隔膜の製造方法。

[ 1 7 ]

前記凝固浴中の溶媒の濃度が、30~70質量%である、 [ 1 5 ] 又は [ 1 6 ] に記載のアルカリ水電解用隔膜の製造方法。

[ 1 8 ]

前記溶媒が、N-メチル-2-ピロリドンを含む、 [ 1 5 ] ~ [ 1 7 ] のいずれかに記載のアルカリ水電解用隔膜の製造方法。

[ 1 9 ]

(E) 前記高分子樹脂と、当該高分子樹脂を溶解する溶媒と、前記親水性無機粒子とを、得られる分散溶液の相分離温度よりも高い温度で混合して均一な分散溶液を得る工程と、

(F) 前記分散溶液を分散溶液の相分離温度よりも高い温度で押出して成形して押出成形物を得る工程と、

(G) 前記 (F) 工程で得た押出成形物を分散溶液の相分離温度以下に冷却して凝固させる工程と、

(H) 前記 (G) 工程で得た押出成形物から溶媒を抽出して高分子多孔膜を得る工程と、

を含む、[ 1 ] ~ [ 1 2 ] のいずれかに記載のアルカリ水電解用隔膜の製造方法。

[ 2 0 ]

さらに延伸工程を含む、[ 1 9 ] に記載のアルカリ水電解隔膜の製造方法。

[ 2 1 ]

(I) 高分子樹脂及び親水性無機粒子を含む混合物をペースト押出する工程と、

(J) 押出されたペーストを圧延してシート状多孔質膜を得る工程と、

(K) 得られたシート状多孔質膜をさらに縦方向及び／又は横方向に延伸する工程と、

を含む、[ 1 ] ~ [ 1 2 ] のいずれかに記載のアルカリ水電解用隔膜の製造方法。

## 発明の効果

[0016] 本発明によれば、ガス遮断性が良好であり、長期の電解においても親水性が維持され、気泡の付着によるイオン透過性の阻害が抑制され、また、変動電源環境下においても、親水性無機粒子の欠落を抑え、維持することにより、低い電圧損失とガス遮断性を維持できる、アルカリ水電解用隔膜を提供す

ることができる。

### 図面の簡単な説明

[0017] [図1]図1は、実施例で作製したアルカリ水電解装置の概念図を示す。

### 発明を実施するための形態

[0018] 以下、本発明の実施の形態（以下、「本実施形態」という。）について詳細に説明する。なお、本発明は、以下の本実施形態に限定されるものではなく、その要旨の範囲内で種々変形して実施することができる。

[0019] 本実施形態のアルカリ水電解用隔膜（以下、単に「隔膜」という場合がある。）は、高分子樹脂と親水性無機粒子を含む高分子多孔膜を有し、高分子多孔膜の気孔率が30%以上60%以下であり、高分子多孔膜の両表面の平均孔径が、 $0.5\mu\text{m}$ 以上 $2.0\mu\text{m}$ 以下であり、高分子多孔膜の平均孔径に対する親水性無機粒子のモード粒径の比（モード粒径／平均孔径）が、2.0以上である、アルカリ水電解用隔膜である。

このように構成されているため、本実施形態のアルカリ水電解用隔膜は、ガス遮断性が良好であり、長期の電解においても親水性が維持され、気泡の付着によるイオン透過性の障害が抑制され、また、変動電源環境下においても、親水性無機粒子の欠落を抑え、アルカリ水電解用隔膜に保持することにより、低い電圧損失とガス遮断性を維持できる。

また、本実施形態の他の態様に係るアルカリ水電解用隔膜は、高分子樹脂と親水性無機粒子を含む高分子多孔膜を有し、高分子多孔膜の気孔率が30%以上60%以下であり、周波数40kHz、音圧190dBの超音波洗浄処理を60分間行うキャピテーション試験の前後において、90°Cで測定されるバブルポイントが100kPa以上である、アルカリ水電解用隔膜である。

上記のような構成を有するアルカリ水電解用隔膜も、ガス遮断性が良好であり、長期の電解においても親水性が維持され、気泡の付着によるイオン透過性の障害が抑制され、また、変動電源環境下においても、親水性無機粒子の欠落を抑え、維持することにより、低い電圧損失とガス遮断性を維持でき

る。

なお、本実施形態においては、上述の他の態様に係るアルカリ水電解用隔膜を達成するための一手段として、上述の隔膜の構成を採用することができる。すなわち、上述の他の態様に係るアルカリ水電解用隔膜において、高分子多孔膜の両表面の平均孔径が、 $0.5\ \mu\text{m}$ 以上 $2.0\ \mu\text{m}$ 以下であり、高分子多孔膜の平均孔径に対する前記親水性無機粒子のモード粒径の比（モード粒径／平均孔径）が、 $2.0$ 以上であることが好ましい。

[0020]（高分子多孔膜）

本実施形態において、高分子多孔膜とは、高分子樹脂と親水性無機粒子を含む多孔膜であり、親水性無機粒子が存在することによって多孔膜に親水性が付与される。高分子樹脂としては、以下に限定されないが、例えば、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、ポリビニリデンフルオライド、ポリカーボネート、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、テトラフルオロエチレン・エチレン共重合体、ポリビニリデンフルオライド、ポリテトラフルオロエチレン、パーフルオロスルホン酸、パーフルオロカルボン酸、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリフェニレンサルファイド、ポリパラフェニレンベンゾビスオキサゾール、ポリケトン、ポリイミド、ポリエーテルイミド等が挙げられる。さらに、ポリフェニレン共重合体やポリエーテルエーテルケトンを用いてもよい。これらの中でも、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であることが好ましく、ポリスルホンであることがより好ましい。これらは1種単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0021] 高分子樹脂が、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ばれる少なくとも1種を含む場合、高温、高濃度のアルカリ溶液に対する耐性が一層向上する傾向にあるため好ましい。また、例えば、非溶媒誘起相分離法等の方法を用いることで、本実施形態の隔膜を一層簡便に製膜することができる。特にポリスルホンであれば、孔径を一層精度よく制御することができる傾向にある。

- [0022] 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は、構造内にSO<sub>2</sub>基を有しており、このSO<sub>2</sub>基の電子吸引性により強い共鳴構造を形成する。また構造内に分解され易いエステルやアミド等を有していないため、化学的な安定性を発揮し、高温高濃度のアルカリ溶液であっても一層優れた耐性を示す。
- [0023] 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の重量平均分子量は、標準ポリスチレン換算の重量平均分子量として、4万以上15万以下であることが好ましい。重量平均分子量が4万以上であれば、劣化により分子量が低減した場合の機械強度等の物性の低下をより効果的に防止できる傾向にある。重量平均分子量が15万以下であれば、高分子樹脂を溶媒に溶かして親水性無機粒子を分散させた製膜用溶液を調製した際に、高粘度化を効果的に抑制できるため、塗工時の斑の発生をより効果的に防止できる傾向にある。
- [0024] 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は架橋処理が施されていてもよい。かかる架橋処理が施されたポリスルホン、ポリエーテルスルホン及びポリフェニルスルホンの重量平均分子量は、標準ポリスチレン換算の重量平均分子量として、4万以上15万以下であることが好ましい。架橋処理の方法は、特に限定されないが、例えば、電子線やγ線等の放射線照射による架橋や架橋剤による熱架橋等が挙げられる。
- [0025] 上記した樹脂は、市販品を用いることもできる。ポリスルホンとしては、以下に限定されないが、例えば、BASF社の「Ultrason S PSU (商標)」、ソルベイアドバンストポリマーズ社の「ユーデル (商標)」等が挙げられる。ポリエーテルスルホンとしては、以下に限定されないが、例えば、BASF社の「Ultrason E PES (商標)」、ソルベイアドバンストポリマーズ社の「ベラデル (商標)」、「レーデル A (商標)」等が挙げられる。ポリフェニルスルホンとしては、以下に限定されないが、例えば、BASF社の「Ultrason P PPSU (商標)」、ソルベイアドバンストポリマーズ社の「レーデル R (商標)」等が挙

げられる。

[0026] (高分子多孔膜の孔径)

本実施形態における高分子多孔膜は、分離能、強度など適切な膜物性を得る為に両表面の孔径を制御しなければならない。即ち、アルカリ水電解用隔膜として、陽極から発生する酸素ガス及び陰極から発生する水素ガスの混合を防止し、かつ電解時の電圧損失が低くなるように孔径を制御しなければならない。ここで、両表面とは、陽極又は陰極と向かい合う高分子多孔膜の2つの表面を意味し、孔径は後述する平均孔径に基づいて制御する。高分子多孔膜の平均孔径が大きい程、高分子多孔膜のイオン透過性が良好であり、電圧損失を低減しやすい傾向にある。また、高分子多孔膜の平均孔径が大きい程、電解液との接触表面積が小さくなるので、高分子樹脂の劣化を抑制できる傾向にある。一方、高分子多孔膜の平均孔径が小さい程、高分子多孔膜の分離精度が高くなり、アルカリ水電解用隔膜のガス遮断性が良好となる傾向にある。さらに、後述する粒径の小さな親水性無機粒子が凝集した二次粒子に対しても、欠落せずしっかりと保持することができる。これにより、親水性無機粒子の高い保持能力を付与でき、長期に亘ってその効果を維持することができる。

[0027] 本実施形態における高分子多孔膜は、両表面の平均孔径が0.5  $\mu\text{m}$ 以上2.0  $\mu\text{m}$ 以下とされている。高分子多孔膜の平均孔径が上記範囲内であれば、低い電圧損失と優れたガス遮断性が得られる。同時に、親水性無機粒子の高い保持能力を付与でき、長期に亘ってその効果を維持できる。かかる観点から、高分子多孔膜の平均孔径は0.7  $\mu\text{m}$ 以上1.5  $\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、0.8  $\mu\text{m}$ 以上1.2  $\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。また、高分子多孔膜の平均孔径は実際に使用する温度域において制御されることが好ましい。

[0028] 本実施形態における高分子多孔膜の両表面の平均孔径は、走査型電子顕微鏡 (SEM) を使用して以下の方法で測定することができる。高分子多孔膜の両表面の平均孔径は、常温で測定されるものである。測定画面内に、観察

対象面に存在する孔が100個以上400個以下写るように倍率を調節して撮像し、その画像を保存する。得られた画像は、画像解析ソフト（三谷商事社製、「WinROOF」）を用いて2値化し、写った孔のそれぞれに対し、 $0.5\mu\text{m}$ 以上の絶対最大長の個数平均を算出する。この相加平均を多孔質膜の表面の平均孔径とする。SEMの測定は、膜の観察面に垂直な方向から観察する。孔とは、周囲を途切れなく樹脂で囲まれたものとする。また、測定画面内で孔の一部が見切れているものは、孔と見なさないものとする。

[0029] 長時間電解を行う場合であっても、高分子多孔膜の表面の孔等から親水性無機粒子が欠落しないようにする観点等から、高分子多孔膜の両表面の孔径を制御する。例えば、電解中は電解槽内で電解液が循環しているため、高分子多孔膜の表面では電解液の液流が生じる。また、電極からガス（水素ガス、酸素ガス等）が発生することにより高分子多孔膜等の電解槽の部材が振動する。また、出力変動を伴う再生可能エネルギーを利用した電解を行う場合には、変動に応じて発生ガス量及び両電極室間の内圧が変動する為、高分子多孔膜の両表面には変動する圧力差（以下、単に「変動差圧」という場合がある）が生じる。電解を続けると、この差圧によって高分子多孔膜を透過する電解液や上述の振動によって高分子多孔膜内の親水性無機粒子が高分子多孔膜から徐々に欠落していき、親水性無機粒子の含有量が減少していく。その結果、高分子多孔膜の表面の親水性が低下する。親水性が低下すると、極性がない気泡（水素ガスや酸素ガス等）が高分子多孔膜の表面に付着しやすくなりため、高分子多孔膜のイオンの透過が阻害される。イオン透過性が低下すると、隔膜での電圧損失が増大するといった問題が生じる。本実施形態のアルカリ水電解用隔膜はかかる現象も考慮してなされたものであり、上記したような種々の外力が隔膜に加わった場合であっても、親水性無機粒子が高分子多孔膜から欠落しない様に、親水性無機粒子が高分子多孔膜に強固に保持されている。

[0030] 本実施形態において、親水性無機粒子を高分子多孔膜に十分に保持させるために、高分子多孔膜の両表面の平均孔径を、親水性無機粒子が欠落しない

程度の大きさに制御する。親水性無機粒子が欠落しない程度の孔径とは、高分子多孔膜の平均孔径に対する親水性無機粒子のモード径の比（モード粒径／平均孔径）が、2.0以上である。上記モード粒径／平均孔径が2.0以上であれば、変動電源下での電解において孔から親水性無機粒子が欠落し難くなり、高分子多孔膜の親水性を維持できる。一方で、高分子多孔膜のイオン透過性を高く維持する観点から、上記モード粒径／平均孔径比は、5.0未満であることが好ましい。上記モード粒径／平均孔径比が5.0未満であれば、イオン透過性を高く維持できるだけでなく、電解中に不純物が付着しても高分子多孔膜が目詰まりを起こすのを抑制できる傾向にある。かかる観点から、上記モード粒径／平均孔径比は4.0未満であることがより好ましい。

ここで、上記モード粒径／平均孔径比は、高分子多孔膜の表裏それぞれの面の平均孔径に対して、2.0以上である。上記モード粒径／平均孔径比は、特に限定されないが、後述のアルカリ水電解用隔膜の製造方法により制御することができる。

[0031] 従来より、電極から発生する水素ガスや酸素ガス等の気泡が高分子多孔膜の孔に付着し、その孔を塞いでしまうため、イオンの透過性が悪くなるという問題がある。本発明者らがこの問題について鋭意検討した結果、水素ガスや酸素ガスは非親水性であるので、高分子多孔膜の表面が親水性であればそこには付着し難いはずであるが、親水性無機粒子の欠落により高分子多孔膜の親水性が徐々に低下してしまうことが原因であることを見出した。この点、本実施形態のアルカリ水電解用隔膜では、少なくとも孔からの親水性無機粒子の欠落を抑制できるので、高い親水性を長期的に維持できる。その結果、孔の表面に対する水素ガスや酸素ガス等の気泡の付着を長期的に抑制でき、高分子多孔膜としての高いイオン透過性を長期的に維持できる。

[0032] 本実施形態において、高分子多孔膜の孔径は、高分子多孔膜の中心から両表面へと厚み方向に向かって略対称に制御することが好ましい。高分子多孔膜の孔径分布が対称であると、例えば高分子多孔膜を電解槽に組み込む際に

表裏どちらでも同様の機能が発現でき、差圧の変動に対してもより安定した性能を発現できる傾向にある。また、電解中に異物が多孔膜内部に詰まりにくくなる傾向にある。さらに、高分子多孔膜の孔径は、高分子多孔膜の表面から厚み方向に内部に向かって、徐々に小さくなるのがより好ましい。孔径が内部に向かって徐々に小さくなると、例えば使用中に高分子多孔膜の表面に異物による傷がついた場合であっても、高い分離能を維持できる傾向にある。

[0033] 本実施形態における高分子多孔膜は、アルカリ水電解に使用する上で、変動電源を用いた電解であってもガス純度を安全な濃度範囲に保つ為、平均透水孔径及び最大孔径を制御する事が好ましい。かかる観点から高分子多孔膜の平均透水孔径は、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上 $1.0\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。また、最大孔径は $0.2\ \mu\text{m}$ 以上 $2.0\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。平均透水孔径が上記範囲内であれば、十分なイオン透過性を確保できる傾向にある一方で、変動差圧によって電解液が隔膜を透過し、親水性無機粒子が脱離することを効果的に防止できる傾向にある。また、最大孔径が上記範囲内であれば、十分なイオン透過性を維持しつつも、発生ガスの透過を効果的に抑制できる傾向にある。かかる観点から、平均透水孔径は $0.1\ \mu\text{m}$ 以上 $0.5\ \mu\text{m}$ 以下がより好ましく、最大孔径は $0.5\ \mu\text{m}$ 以上 $1.8\ \mu\text{m}$ 以下がより好ましい。高分子多孔膜の平均透水孔径と最大孔径は、以下の方法で測定することが出来る。

[0034] 本実施形態における高分子多孔膜の平均透水孔径は、例えば、完全性試験機（ザルトリウス・ステディム・ジャパン社製、「Sartochek Junior BP-Plus」）を使用して以下の方法で測定することができる。まず、高分子多孔膜を芯材も含めて所定の大きさに切り出して、これをサンプルとする。このサンプルを任意の耐圧容器にセットして、容器内を純水で満たす。次に、耐圧容器を所定温度に設定した恒温槽内で保持し、耐圧容器内部が所定温度になってから測定を開始する。測定が始まると、サンプルの上面側が窒素で加圧されていき、サンプルの下面側から純水が透過

してくる際の圧力及び透過流量の数値を記録する。平均透水孔径は、圧力が10kPaから30kPaの間の圧力と透水流量との勾配を使い、以下のハーゲンポアズイユの式から求めることが出来る。

$$\text{平均透水孔径 (m)} = 32 \eta L \mu_0 / (\varepsilon P)$$

ここで、 $\eta$ は水の粘度 (Pa·s)、 $L$ は高分子多孔膜の厚み (m)、 $\mu_0$ は見かけの流速であり $\mu_0$  (m/s) = 流量 (m<sup>3</sup>/s) / 流路面積 (m<sup>2</sup>)である。また、 $\varepsilon$ は気孔率、 $P$ は圧力 (Pa)である。

[0035] 本実施形態における高分子多孔膜の最大孔径は、例えば、完全性試験機 (ザルトリウス・ステディム・ジャパン社製、「Sartochek Junior BP-Plus」) を使用して以下の方法で測定することが出来る。まず、高分子多孔膜を芯材も含めて所定の大きさに切り出して、これをサンプルとする。このサンプルを純水で濡らし、高分子多孔膜の孔内に純水を含浸させ、これを測定用の耐圧容器にセットする。次に、耐圧容器を所定温度に設定した恒温槽内で保持し、耐圧容器内部が所定温度になってから測定を開始する。測定が始まると、サンプルの上面側が窒素で加圧されていき、サンプルの下面側から気泡が連続して発生してくるときの窒素圧力を、バブルポイントとする。最大孔径はヤングーラプラスの式を変形させた下記バブルポイント式から求めることが出来る。

$$\text{最大孔径 (m)} = 4 \gamma \cos \theta / P$$

ここで、 $\gamma$ は水の表面張力 (N/m)、 $\cos \theta$ は高分子多孔膜表面と水の接触角 (rad)、 $P$ はバブルポイント (Pa)である。

[0036] また、平均孔径と最大孔径との差が小さい程、高分子多孔膜の分離性能は高くなる傾向にある。高分子多孔膜内の厚み方向の孔径のばらつきを小さく保てる為、ピンホールが発生して両電極室から発生するガスの純度が低下する可能性を低く出来る。

[0037] (気孔率)

本実施形態のアルカリ水電解用隔膜は、ガス遮断性、親水性の維持、気泡の付着によるイオン透過性低下の防止、さらには長時間安定した電解性能 (

低電圧損失等) が得られるといった観点から、高分子多孔膜の気孔率を制御する。高分子多孔膜の気孔率は、平均孔径が上記範囲にあり、かつ、平均孔径に対する親水性無機粒子のモード粒径の比が上記範囲にある孔が、高分子多孔膜に占める割合と関連するものともいえる。

高分子多孔膜の気孔率が高い程、電解においてはイオン透過性が良好で、目詰まりを起こし難くなり、電圧損失を低減し易くなる傾向にある。また、単位体積当たりの重量が軽くなる為、ハンドリング性が良好になる傾向にある。

一方で、高分子多孔膜の気孔率が低い程、機械強度の低下を抑制できる為、破れや裂け等の機械的破損の発生が少なく、安全性を高めることが出来、厚みを薄くすることが可能となる。

本実施形態のアルカリ水電解用隔膜では、ガス遮断性や低電圧損失等を高いレベルで両立させるといった観点から、高分子多孔膜の気孔率は30%以上であり、35%以上であることが好ましく、40%以上であることがより好ましい。また、高分子多孔膜の気孔率は60%以下であり、55%以下であることが好ましい。高分子多孔膜の気孔率が上記範囲であれば、低い電圧損失と高いガス遮断性を両立し、機械強度を担保することで厚みを薄くすることができる。

高分子多孔膜の気孔率は、特に限定されないが、例えば、後述のアルカリ水電解用隔膜の製造方法等により制御することができる。

[0038] 高分子多孔膜の気孔率とは、アルキメデス法により求めた開気孔率をいい、比重測定装置を使って以下の式により求めることができる。

$$\text{気孔率 } P (\%) = \rho / (1 + \rho) \times 100$$

ここで、 $\rho = (W3 - W1) / (W3 - W2)$  であり、 $W1$  は高分子多孔膜の乾燥質量 (g)、 $W2$  は高分子多孔膜の水中質量 (g)、 $W3$  は高分子多孔膜の飽水質量 (g) である。水中重量とは、水中で測定した重量を表す。また、飽水重量とは、孔内に水を含んだ状態の多孔膜を空気中で測定した重量を表す。

[0039] 気孔率の測定方法としては、純水で洗浄した高分子多孔膜を3 cm×3 cmの大きさに3枚に切出して、測定サンプルとする。まず、サンプルのW2及びW3を測定する。その後、高分子多孔膜を50℃に設定された乾燥機で12時間以上静置して乾燥させて、W1を測定する。そして、W1、W2、W3の値から気孔率を求める。3枚のサンプルについて気孔率を求め、それらの算術平均値を気孔率Pとする。

[0040] 本実施形態における高分子多孔膜は、高分子多孔膜の表面の親水性を一層高いレベルで維持するといった観点から表面の開口度を制御することが好ましい。高い親水性を維持する観点から、開口度が20%以上であることが好ましく、25%以上であることがより好ましく、30%以上であることが更に好ましい。一方で本実施形態における高分子多孔膜は、親水性無機粒子の担持や高分子多孔膜表面の強度を維持する為、開口度が80%以下であることが好ましく、75%以下であることがより好ましく、70%以下であることが更に好ましい。

[0041] 本実施形態における高分子多孔膜の開口度は以下の方法で求めることが出来る。まず、高分子多孔膜表面画像をSEMで取り込む。次に、この画像を画像解析ソフト（三谷商事社製、「WinROOF」）で2値化し、孔と孔以外の部分とを分ける。続いて、得られた2値化像を分析し画像全体に対する孔の割合を求め、これを開口度とする。開口度はそれぞれ観察箇所の違う3枚以上のSEM画像から得られた開口度の平均値を用いる。

[0042] （高分子多孔膜の厚み）

高分子多孔膜の厚みは、特に限定されないが、300 μm以上600 μm以下であることが好ましい。高分子多孔膜の厚みが、300 μm以上であれば、一層優れたガス遮断性が得られ、また、衝撃に対する多孔膜の強度が一層向上する傾向にある。同様の観点より、高分子多孔膜の厚みの下限は、350 μm以上であることがより好ましく、400 μm以上であることが更に好ましい。一方で、高分子多孔膜の厚みが、600 μm以下であれば、運転時に孔内に含まれる電解液の抵抗によりイオンの透過性を阻害されにくく、

一層優れたイオン透過性を維持できる傾向にある。同様の観点から、高分子多孔膜の厚みの上限は、 $550\ \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、 $500\ \mu\text{m}$ 以下であることが更に好ましい。特に、高分子樹脂が、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ばれる少なくとも1種を含むものである場合に、かかる効果は一層向上する傾向にある。

なお、本実施形態において、高分子多孔膜の厚みは、後述の実施例に記載の方法により測定することができる。

[0043] (親水性無機粒子)

本実施形態における高分子多孔膜は、親水性を付与することや、多孔膜孔内の表面形状を制御する目的で、親水性無機粒子を含有する。この場合、親水性無機粒子は、高分子多孔膜あるいは高分子多孔膜の空孔の表面に付着していてもよい。また、高分子多孔膜から親水性無機粒子が欠落すると、上記の機能が損なわれる可能性がある為、親水性無機粒子は、その一部が高分子樹脂に埋没する形で含有されていてもよい。さらに、親水性無機粒子は高分子樹脂により結着していてもよい。

[0044] 親水性無機粒子としては、特に限定されないが、例えば、ジルコニウム、ビスマス、セリウムの酸化物又は水酸化物；周期律表第Ⅴ族元素の酸化物；周期律表第Ⅴ族元素の窒化物、及び周期律表第Ⅴ族元素の炭化物からなる群より選ばれる少なくとも1種の無機物が挙げられる。これらの中でも、化学的安定性の観点から、ジルコニウム、ビスマス、セリウムの酸化物、周期律表第Ⅴ族元素の酸化物が好ましく、ジルコニウム、ビスマス、セリウムの酸化物がより好ましく、酸化ジルコニウムが更に好ましい。親水性無機粒子の粒子表面は、極性を帯びている。水溶液である電解液内における、極性の小さな酸素分子や水素分子と、極性の大きな水分子との親和性等を踏まえると、極性の大きな水分子の方が親水性無機粒子と吸着し易いと考えられる。よって、このような親水性無機粒子が膜表面に存在することで、膜表面には水分子が優先的に吸着し、酸素分子や水素分子等の気泡は膜表面に吸

着しない。その結果、高分子多孔膜の表面への気泡の付着を効果的に抑制することができると考えられる。ただし、本実施形態の作用効果は上記に限定されない。

[0045] 親水性無機粒子のモード粒径は、親水性無機粒子が多孔膜孔内に存在しているときの二次粒子（凝集体）の状態のものであり、粒子径分布の極大値の粒子径である。

親水性無機粒子のモード粒径を制御する方法としては、例えば、焼結法であれば焼結温度を変える方法が挙げられる。

[0046] モード粒径は、以下の方法によって測定できる。高分子樹脂を溶解可能な溶媒を用いて、高分子多孔膜から高分子樹脂を溶解除去する。その後に残った親水性無機粒子を、親水性無機粒子の重量の1000倍以上の量の当該溶媒を用いて、3回以上繰り返し洗浄する。洗浄した親水性無機粒子を測定試料として、レーザー回折・散乱法により、体積分布からモード粒径を計測する。親水性無機粒子のモード粒径は、例えば、レーザー回折・散乱式粒度分布測定装置（堀場製作所社製、「LA-950」）によって測定することができる。

[0047] 親水性無機粒子の形態は、高分子樹脂との混合容易性の観点から微粒子形状であることが好ましい。高分子多孔膜を作製する際に用いられる、材料としての親水性無機粒子のモード粒径は、 $0.3\ \mu\text{m}$ 以上 $5\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。上記親水性無機粒子のモード粒径が、 $0.3\ \mu\text{m}$ 以上であると、例えば、非溶媒誘起相分離法で高分子多孔膜を作製する際、親水性無機粒子を含む高分子樹脂溶液の粘度が高くなり過ぎず、塗工の際に斑の発生を効果的に抑制できるので、均一な高分子多孔膜を作製しやすい傾向にある。また、非溶媒誘起相分離法で親水性無機粒子が高分子多孔膜孔内に取り込まれた際、そこで凝集して形成される二次粒子の粒径が高分子多孔膜の孔径より大きくなるため、高分子多孔膜から親水性無機粒子が欠落することを一層抑制できる傾向にある。親水性無機粒子のモード粒径が $5\ \mu\text{m}$ 以下であれば、親水性無機粒子の大きさに対して、親水性無機粒子と孔内以外の高分子多

孔膜との結着面積が小さくなり過ぎることを防止できるとともに、親水性無機粒子が高分子多孔膜から欠落することを一層抑制できる傾向にある。さらに、親水性無機粒子によって多孔膜が損傷されること等も一層防止できる傾向にある。ただし、本実施形態の作用効果は上記に限定されない。

[0048] 本実施形態の他の態様に係るアルカリ水電解用隔膜は、周波数40kHz、音圧190dbの超音波洗浄処理を60分間行うキャビテーション試験の前後において、90℃で測定されるバブルポイントが100kPa以上である。

[0049] 本実施形態の他の態様に係るアルカリ水電解用隔膜は、変動電源を印加した電解においても長期間性能を維持する為、上記キャビテーション試験前後で、隔膜の親水性が維持されている。本発明者らは、特定のキャビテーション試験が、変動電源を印加した電解において、隔膜が受ける振動や差圧によるストレスを加速的に再現する事を見出した。即ち、音圧190±5dbの超音波洗浄によって与えるキャビテーションが、変動電源で電圧を印加するときの隔膜の受ける差圧変動や気泡との接触によるストレスを再現し、その周波数によって加速条件を与えることができる。従って、本実施形態におけるキャビテーション試験前後で上記バブルポイントを有する隔膜は、長期の変動電源下での電解において、安定して性能を維持することが可能なものである。キャビテーション試験に対して、バブルポイントを維持する隔膜は、親水性無機微粒子が多孔膜中に保持されていることを意味している。このような隔膜は、上記で説明した高分子多孔膜の孔径と親水性無機粒子の粒径とを制御することでも得ることができる。加えて、親水性無機粒子の二次粒子をより強固に保持させることも、本実施形態の他の態様に係るアルカリ水電解用隔膜を得る上で好ましい手段である。例えば、親水性無機粒子の二次粒子自体を樹脂で結着させることにより強固な凝集体にすることが挙げられる。強固な凝集体を得る方法は、特に限定されないが、後述のアルカリ水電解用隔膜の製造方法により制御することができる。

[0050] 本実施形態の他の態様に係るアルカリ水電解用隔膜は、高分子多孔膜の両

表面において、粒子解析測定により算出される親水性無機粒子の存在割合（以下、単に「無機粒子存在割合」ともいう。）が、キャビテーション試験前後において、10%以上であることが好ましく、13%以上であることがより好ましく、15%以上であることがさらに好ましい。親水性無機粒子の割合が上記範囲であれば、高分子多孔膜の親水性が十分発現され、ガス遮断性及びイオン透過性が良好となる傾向にある。また、キャビテーション試験の前後においても上記範囲であることは、親水性無機粒子が強固な二次粒子を形成していることを表し、変動電源を印加した電解においても、優れた親水性を維持できる傾向にある。

なお、本実施形態において、「親水性無機粒子の存在割合」とは、後述する粒子解析測定により算出されるものであり、高分子多孔膜の特定部分に含まれる親水性無機粒子の量を評価するための指標である。本実施形態における粒子解析測定では、高分子多孔膜の両表面又は断面を表面処理した後、走査型電子顕微鏡（SEM）で観察し、当該SEM観察において撮像した画像を画像解析して、縦軸を画素数、横軸を輝度とする輝度分布を得る。すなわち、無機粒子存在割合は、所定の値以上の輝度を有する画素の数を全画素数で除した値（%）として得られる。詳細な粒子解析測定の方法については、実施例に記載する。

[0051] 本実施形態の他の形態に係るアルカリ水電解用隔膜における無機粒子存在割合は、高分子多孔膜の厚み方向においても制御されることが好ましい。上記無機粒子存在割合が厚み方向においても制御されると、万が一電解中に隔膜表面が損傷しても、隔膜の親水性が十分に保持される傾向にある。かかる観点から、高分子多孔膜の断面において、粒子解析測定により算出される前記親水性無機粒子の存在割合が、前記キャビテーション試験前後において、10%以上であることが好ましく、13%以上であることがより好ましく、15%以上であることがさらに好ましい。ここで、「高分子多孔膜の断面」とは、本実施形態における高分子多孔膜を当該高分子多孔膜の表面に対して垂直となる方向（すなわち、厚み方向）に切断して露出する断面のうち、両

表面から50 $\mu$ m以内の範囲に対応する断面を意味する。高分子多孔膜を上記キャビテーション試験に供する場合又は変動電源環境下におく場合に生じうる親水性無機粒子の脱落は、当該高分子多孔膜の表面近傍から起こる傾向にある。かかる観点から、高分子多孔膜の両表面から50 $\mu$ m以内の範囲の断面を対象として無機粒子存在割合を上記のように制御することが好ましい。

[0052] また、高分子多厚膜の両表面又は断面における前記親水性無機粒子の存在割合の、前記キャビテーション試験による減少度が0.20未満であることが好ましく、より好ましくは0.15以下であり、さらに好ましくは0.1未満である。上記減少度が上述の範囲内であることは、親水性無機粒子が強固な二次粒子を形成していることを表し、変動電源を印加した電解においても、優れた親水性を維持できる傾向にある。また、隔膜表面の損傷による親水性の低下を効果的に防止できるだけでなく、隔膜の破断強度の低下も効果的に防止でき、長期間安定して電解できる傾向にある。

[0053] 上記減少度とは、キャビテーション試験前後における、親水性無機粒子の存在割合の値を用いて、下記式で求めることができる。

$$\text{減少度} = (\alpha - \beta) / \alpha$$

ここで、 $\alpha$ 及び $\beta$ は、それぞれ、キャビテーション試験前の親水性無機粒子の存在割合(%)、及びキャビテーション試験後の親水性無機粒子の存在割合(%)を表す。

[0054] 上記高分子多孔膜の両表面及び断面の親水性無機粒子の存在割合及びその減少度を上記範囲内に制御する方法は、特に限定されないが、例えば、基材に塗工する溶液中の親水性無機粒子の含有量を調整する方法や、凝固浴に含まれる溶媒の割合を調整する方法の他、親水性無機粒子のモード径と高分子多孔膜両表面の平均孔径の比を制御する方法等が挙げられる。

[0055] 高分子多孔膜の孔径は、上述と同様に制御する事が好ましい。ここで、高分子多孔膜の平均透水孔径、最大孔径及び、キャビテーション試験前後のバブルポイントとは、上述の平均透水孔径及び最大孔径の測定方法に従い、9

0℃の条件下で測定したものをいう。

[0056] 高分子多孔膜孔内の親水性無機粒子の二次粒子は、高分子樹脂によって強固に結着していることが好ましい。例えば、非溶媒誘起相分離法の場合、凝固浴に高分子樹脂を溶解する溶媒を含有していると、極性を帯びている親水性無機粒子は、より親和性の高い、溶媒を含む貧溶媒相に選択的に移動し、高分子樹脂相には留まらない。その為、高分子多孔膜孔内で凝集する。この相分離過程において、貧溶媒相は溶媒を含む混合液となる為、一部溶解している高分子樹脂が親水性無機粒子間の結着剤として作用し、凝集体である二次粒子をより強固にする。二次粒子がより強固になれば、高分子多孔膜の振動や差圧による電解液の透過などによる親水性無機粒子の二次凝集体の崩壊及び脱離を防ぐことができる。

[0057] 非溶媒誘起相分離法では、相分離に伴う溶媒置換によって凝固浴中の溶媒の割合が増加してくる。凝固浴中の溶媒が増加すると、相分離の進行が遅くなり、製膜速度が上げられず、かつ孔径制御難しくなる事から、従来は凝固浴の溶媒量を低く保つ為に、溶媒の分離回収あるいは貧溶媒の添加が行われる。本発明者らが高分子多孔膜孔内の親水性無機粒子の脱離防止に対して鋭意検討した結果、非溶媒誘起相分離法の場合には、適切な割合の溶媒を含む凝固浴を使って製膜し、アルカリ水電解用隔膜が適切な気孔率を有する事により、高分子樹脂による親水性無機粒子の二次粒子を強固に結着させ、長期間ガス遮断性とイオン透過性を両立する事を見出した。

[0058] 本実施形態において、高分子多孔膜中に含まれる高分子樹脂に対する親水性無機粒子の重量比は1.0以上10以下である事が好ましく、2以上7以下であることがより好ましく、2以上5以下であることが更に好ましい。高分子樹脂に対する親水性無機粒子の重量比が前記下限値以上であると、例えば電解中も高分子多孔膜内部の親水性をより高くでき、発生するガスが高分子多孔膜を通して反対側の電極室に抜けるのを防ぎやすい。さらに、電解液が高分子多孔膜内に浸透する事が出来る為、高分子多孔膜の電圧損失をより低く保つ事が出来る。一方で、高分子樹脂に対する親水性無機粒子の重量比

が前記上限値以下であると、高分子多孔膜の気孔率をより高く制御し易い。

[0059] (多孔性支持体)

本実施形態のアルカリ水電解用隔膜は、多孔性支持体をさらに含むことが好ましい。好ましくは高分子多孔膜が多孔性支持体を内在した構造であり、より好ましくは、多孔性支持体の両面に高分子多孔膜を積層した構造である。また、多孔性支持体の両面に、対称に高分子多孔膜を積層した構造であってもよい。

[0060] 多孔性支持体を含むことにより、隔膜の強度を一層向上することができる。例えば、機械的なストレスによる、隔膜の切れや破れや伸び等といった不具合を防止できる。また、多孔性支持体の両面に多孔膜が積層されている構造では、多孔性支持体の片面に傷や穴（ピンホール等）が生じた場合でも、多孔性支持体の他方に積層された多孔膜によりガス遮断性を担保することができる。多孔性支持体の両面に、対称に多孔膜が積層される構造では、膜のカール等を効果的に防止でき、運搬時や膜設置時等における取り扱い性が一層向上する。

[0061] 多孔性支持体の材質は、特に限定されないが、隔膜における電解液のイオン透過性を実質的に低減させない材質であることが好ましい。多孔性支持体の材質は、特に限定されないが、例えば、ポリフェニレンサルファイド、ポリエチレン、ポリプロピレン、フッ素系樹脂、ポリパラフェニレンベンゾビスオキサゾール、ポリケトン、ポリイミド、ポリエーテルイミド等が挙げられる。これらの中でも、ポリフェニレンサルファイドを含むことが好ましい。ポリフェニレンサルファイドを用いることで、高温、高濃度のアルカリ溶液に対しても優れた耐性を示し、また、水の電気分解時に陽極から発生する活性酸素に対しても化学的に優れた安定性を示す。さらに、織布や不織布等のような様々に形態に加工し易いので、使用目的や使用環境に即して好適に調節することができる。これらは1種単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0062] 多孔性支持体としては、特に限定されないが、例えば、メッシュ、多孔質

膜、不織布、織布、不織布及びこの不織布に内在する織布とを含む複合布等が挙げられる。これらは1種単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。多孔性支持体のより好適な態様としては、例えば、ポリフェニレンサルファイドのモノフィラメントで構成されるメッシュ基材、又は不織布及び該不織布内に内在する織布とを含む複合布等が挙げられる。

[0063] 多孔性支持体が、メッシュであれば、多孔性支持体が十分な開口度を有するため、隔膜のイオン透過性をより高いレベルで維持できる傾向にある。また、機械的強度が高いため、隔膜の破断や寸法の変化を一層効果的に抑制できる傾向にあり、すなわち、機械的強度及び寸法安定性の観点から好ましい。さらに、アンカー効果によって高分子多孔膜から多孔性支持体が剥離することも効果的に抑制できる。モノフィラメントである場合の繊維径は、特に限定されないが、 $50\ \mu\text{m}$ 以上 $300\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。モノフィラメントの繊維径の下限が、 $50\ \mu\text{m}$ 以上であれば、十分な機械的強度が得られ、高分子多孔膜が一層破れにくくなる傾向にある。また、繊維径の上限が $300\ \mu\text{m}$ 以下であれば、メッシュ表面の凸凹をより一層抑制でき、高分子多孔膜表面の平滑性が一層向上する傾向にある。

[0064] 多孔性支持体が、不織布及びこの不織布に内在する織布を含む複合布であれば、平滑な基材のため、多孔性支持体の上に高分子多孔膜を斑なく積層しやすい。さらに、多孔性支持体が十分な開口度を有するため、隔膜のイオン透過性をより高いレベルで維持できる傾向にある。また、機械的強度が高いため、隔膜の破断や寸法の変化を一層効果的に抑制できる傾向にあり、すなわち、機械的強度及び寸法安定性の観点から好ましい。またさらに、アンカー効果によって高分子多孔膜から多孔性支持体が剥離することも効果的に抑制できる。不織布は、その作製時に繊維の方向がMD方向又はTD方向に配向するため、一方向の引張破断強度、引張破断伸度、引き裂き強度が不十分となることがある。このような場合、不織布の中に織布を内在させることで、MD方向、TD方向共に引張破断強度、引張破断伸度、引き裂き強度を増加させることができ、芯材として、十分な強度を有することができる。また

不織布に内在させるものは、織布でなくても、例えば、MD方向、TD方向の一方に繊維が配向している不織布を、その配向の方向が直交するように重ね、それを不織布に内在させるものでもよい。なお、本明細書において、特に断りがない限り、MD (Machine Direction) 方向とは製膜時の流れ方向であり、TD (Transverse Direction) 方向とはMD方向と直交する方向である。

[0065] 本実施形態のアルカリ水電解用隔膜の破断のし易さを示す指標の1つとして、多孔性支持体の引張破断強度が挙げられる。多孔性支持体の引張破断強度は、JIS K 7161に準じた方法により測定することができる。多孔性支持体の引張破断強度が高ければ、隔膜を電解槽に設置して水の電気分解を行った場合、電解槽内の圧力変化等に対する強度が一層向上し、破断を一層効果的に抑制できる傾向にある。引張破断強度は、特に限定されないが、30N以上200N以下であることが好ましく、50N以上150N以下であることがより好ましい。引張破断強度が上記下限値以上であると、隔膜に十分な強度を付与でき、破断がより効果的に抑制できる傾向にある。とりわけ、引張破断強度が50N以上であれば、長期の電解運転時においても、隔膜に一層十分な強度を長期にわたって付与でき、破断を一層効果的に抑制できる傾向にある。

[0066] 引張破断強度が上記上限値以下であれば、隔膜が剛直になり過ぎず、適度な柔軟性を維持し、優れた形状追従性を有するので、電解槽への設置時にガasketとの間に隙間ができず、電解液の漏れが生じにくい。とりわけ、引張破断強度が150N以下であれば、隔膜をより容易に曲げることが可能となり、輸送時や設置時等の取り扱い性が一層向上する傾向にある。なお、ここで多孔性支持体の引張破断強度は、MD方向、TD方向のそれぞれにおける其々の引張破断強度である。

[0067] 本実施形態のアルカリ水電解用隔膜の取り扱い性を示す指標の1つとして、多孔性支持体の引張破断伸度が挙げられる。多孔性支持体の引張破断伸度は、JIS K 7161に準じた方法で測定することができる。多孔性支

持体の引張破断伸度が高ければ、隔膜の可撓性が一層向上し一層優れた柔軟性を付与でき、隔膜を電解槽に設置する際や運搬時等に切れたり、ひびが入る不具合を一層抑制でき、さらには取り扱い性も一層向上する傾向にある。多孔性支持体の引張破断伸度は、特に限定されないが、取り扱い性の観点から、5%以上60%以下であることが好ましく、10%以上50%以下であることがより好ましい。引張破断伸度が5%以上であれば、運搬時や電解槽への設置時における隔膜の破損を一層効果的に抑制できる傾向にあり、60%以下であれば、容易に変形せず、芯材としての形状を維持し易くなる傾向にある。さらに、引張破断伸度が10%以上であれば、長期に高温条件下で電解運転した後でも十分な可撓性を維持し易く、50%以下であれば、長期に高温条件下に曝された場合であっても容易に変形せず、より高い寸法安定性を維持できる。なお、ここで多孔性支持体の引張破断伸度は、MD方向、TD方向それぞれにおける其々の引張破断伸度である。

[0068] 本実施形態のアルカリ水電解用隔膜にノッチやピンホールが生じた際、それらを起点とする破断のし易さを示す指標の1つとして、多孔性支持体の引き裂き強度が挙げられる。多孔性支持体の引き裂き強度は、JIS L 1096に準じた方法で測定することができる。多孔性支持体の引き裂き強度が高ければ、隔膜を電解槽に設置した後に、例えば、電極との接触によりノッチやピンホールが生じた場合であっても、自重で隔膜が破断するといった不具合を一層効果的に抑制できる。多孔性支持体の引き裂き強度は、特に限定されないが、10N以上100N以下であることが好ましい。引き裂き強度が10N以上であれば、隔膜にノッチやピンホール等が生じた場合であっても、そこから傷口が大きくなることが一層効果的に抑制される傾向にある。引き裂き強度が100N以下であれば、多孔性支持体が分厚いものや、密で孔がほとんどない様なものになりやすく、イオン透過性を一層高いレベルで維持できる傾向にある。ここで多孔性支持体の引き裂き強度は、MD方向、TD方向それぞれにおける其々の引き裂き強度である。

[0069] (イオン透過性評価)

本実施形態のアルカリ水電解用隔膜を用いて電解を行う際のセル電圧の評価指標の1つとして、隔膜のイオン透過性が挙げられる。イオン透過性が高ければ、電解時の電気抵抗を低減でき、これに伴って隔膜に起因する電圧損失も低減できる。この点、本実施形態の隔膜は高いイオン透過性を維持できるので、これを用いることで、電解時のセル電圧を小さくできる。

[0070] 本実施形態のアルカリ水電解用隔膜を用いて電解を行う際のセル電圧は、例えば、以下の方法によって評価することができる。ニッケル電極の間に隔膜を設置し、隔膜によって隔てられた両電極室を90℃、30wt%のKOH水溶液で満たす。両電極間に電流密度0.60A/cm<sup>2</sup>の直流電流を印加し、長時間電解する。電解開始後24時間の両電極間の電位差を測定し、この両電極間の電位差をセル電圧とする。なお、電解中はKOH水溶液中の水が、電解により消費されるため、KOH濃度が一定になるように純水を定期的に添加させる。また電解セル内に電極から発生した、酸素、水素が滞留しない様に、ポンプで両電極室内の電解液を循環させる。かかる条件で運転した場合、本実施形態のアルカリ水電解用隔膜を使用した場合のセル電圧は、特に限定されるものではないが、好適な一例を挙げると、電流密度0.60A/cm<sup>2</sup>時に1.80V以下とすることができ、さらには1.75V以下とすることができ、運転条件によって一層セル電圧を低下させることができる。アルカリ水電解用隔膜における電圧損失を低減することができれば、イオン透過性に優れ、少ない電力量で効率的に水の電気分解が行える。さらには、長期に高電流密度で運転した場合も、電圧損失による発熱で電解槽内の電解液を加熱し過ぎるといったリスクや、電解槽や電極等の材質の劣化を早めるといったリスク等を軽減することができる。

[0071] (ガス遮断性評価)

本実施形態のアルカリ水電解用隔膜のガス遮断性の評価指標の1つとして、アルカリ水電解用隔膜のバブルポイントの評価が挙げられる。本評価方法におけるバブルポイントは、隔膜を水で十分に濡らして、孔内を水で満たした後、隔膜の片側面を窒素で加圧し、隔膜の反対側面から、150mL/分

の割合で気泡が連続して発生してくるときの圧力とする。隔膜のガス遮断性が低いほど、バブルポイントの値は小さくなり、隔膜のガス遮断性が高いほど、ガスが通過し難いため、バブルポイントの値は大きくなる。

[0072] 本実施形態のアルカリ水電解用隔膜のバブルポイントは、25℃の常温下で500kPa以上であることが好ましい。隔膜のバブルポイントが500kPa以上であれば、電解時に隔膜表面に水素ガスや酸素ガスが付着した場合であっても、これらのガスが容易に隔膜を透過できないため、酸素と水素の混合がより効果的に抑制される傾向にある。また、本実施形態の他の態様に係るアルカリ水電解用隔膜では、90℃におけるバブルポイントが、キャピテーション試験前後で100kPa以上である。90℃において上記バブルポイント以上であれば、変動電源を印加した電解においても、親水性無機粒子が電解中の振動や電解液の通過で脱離せず、隔膜の性能を長期間維持できる。

[0073] (アルカリ水電解用隔膜の製造方法)

本実施形態のアルカリ水電解用隔膜の製造方法は、特に限定されないが、以下の工程を備えることが好ましい：

(A) 高分子樹脂と、溶媒と、親水性無機粒子とを含有する溶液を調製する工程、

(B) 溶液を基材に塗工し、基材上に塗膜を形成する工程、

(C) 前記塗膜の基材とは反対側の表面を、この高分子樹脂の貧溶媒の蒸気を含む気体に晒す工程、

(D) 基材上の塗膜を、この高分子樹脂の貧溶媒を含む凝固浴に浸漬させ、高分子多孔膜を形成する工程。

本実施形態の作用効果が得られる範囲であれば、上記各工程はこの順に行うことに限定されるものではなく、必要に応じて同時に行ってもよいし、連続的に行ってもよい。

[0074] 上記(A)工程における溶媒は、高分子樹脂を溶解する性質を有するものであり、使用する高分子樹脂について高い溶解性を有する良溶媒であること

が好ましい。この溶媒は、使用する高分子樹脂の種類等に応じて適宜選択することができる。かかる溶媒としては、特に限定されないが、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、ジメチルスルホオキシド等が挙げられる。これらの溶媒は、1種単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。これらの中で、種々の樹脂に対する溶解性、不揮発性、及び溶媒の管理の容易性等の観点から、N-メチル-2-ピロリドンがより好ましい。

[0075] 高分子樹脂、親水性無機粒子及び溶媒を含有する溶液における高分子樹脂の含有量は、5質量%以上25質量%以下であることが好ましく、10質量%以上15質量%以下であることがより好ましい。高分子樹脂の含有量を上記上限値以下とすることで、高分子多孔膜の機械的強度が一層向上する傾向にある。高分子樹脂の含有量を上記下限値以上とすることで、溶液の高粘度化を抑制でき、製膜性が一層向上する傾向にあるため、高分子多孔膜の厚みが一層均一になる傾向にある。

[0076] 溶液における親水性無機粒子の含有量は、10質量%以上60質量%以下であることが好ましく、25質量%以上40質量%以下であることがより好ましい。親水性無機粒子の含有量を上記上限値以下とすることで、溶液の高粘度化を抑制でき、製膜性が一層向上する傾向にあるため、高分子多孔膜の厚みが一層均一になる傾向にある。親水性無機粒子の含有量を上記下限値以上とすることで、高分子多孔膜の親水性が一層向上する傾向にある。

[0077] 溶液における溶媒の含有量は、30質量%以上80質量%以下であることが好ましく、45質量%以上60質量%以下であることがより好ましい。溶媒の含有量を上記上限値以下とすることで、溶液の高粘度化を抑制でき、塗工時のむらや斑も一層抑制される傾向にある。溶媒の含有量を上記下限値以上とすることで、高分子樹脂をより溶解させることができるとともに、親水性無機粒子を溶液中に一層分散できる傾向にある。

[0078] 溶液を調製する方法は、特に限定されないが、例えば、次の様な方法を用いることができる。ボールミルのポット内に高分子樹脂の溶媒と親水性無機

粒子を投入した後、ボールミルのポットを攪拌し、親水性無機粒子を高分子樹脂の溶媒に細分化しながら分散させる。その後、得られた液からボールを濾過により分離する。その後、親水性無機粒子を分散した溶液を攪拌翼で攪拌しながら、高分子樹脂を少量ずつ添加して溶解させ、製膜溶液を調節する。また必要があれば添加剤を添加して溶液を調製することもできる。この他、溶液の調節は、例えば、ボールミルのポット内に高分子樹脂の溶媒と親水性無機粒子と添加剤を一緒に投入した後、ボールミルのポットを攪拌することや、高分子樹脂の溶媒に添加剤を溶解させることでも可能である。

[0079] 上記（B）工程において、高分子樹脂、親水性無機粒子及び溶媒を含有する溶液を基材に塗工する方法は、特に限定されないが、例えば、基材上に溶液を供給した後、コーターを用いて、目的とした塗工量以外の部分を掻き取る方法；溶液に基材を浸漬させた後、目的とした塗工量以外の部分をロールで絞り取る方法；溶液に基材を浸漬させた後、目的とした塗工量以外の部分をコーターで掻き取る方法；Tダイにより塗工液を基材にフィードして塗工する方法等が挙げられる。また、高分子多孔膜の厚みの調節としては、特に限定されるものではないが、例えば、溶液を塗工するコーターと基材の間隔を調節する方法や、Tダイにより塗工される液量を調節する方法が用いられる。

[0080] 上記（C）工程及び（D）工程における貧溶媒は、高分子樹脂を実質的に溶解しない溶媒であり、全く溶かさない非溶媒であることが好ましい。貧溶媒は、使用する高分子樹脂の種類に応じて適宜選択することができる。貧溶媒としては、特に限定されないが、例えば、水、メタノール、エタノール、プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、ブチルアルコール、イソブチルアルコール等が挙げられる。

[0081] 高分子多孔膜の表面の孔径を制御するには、例えば、（B）溶液を基材に塗工し、基材上に塗膜を形成する工程と、（D）基材上の塗膜を、高分子樹脂の貧溶媒を含む凝固浴に浸漬させ、高分子多孔膜を形成する工程との間に、（C）塗膜の基材とは反対側の表面を、高分子樹脂の貧溶媒の蒸気を含む

気体に晒す工程を行うことが好ましい。

[0082] 基材に塗工した塗膜が貧溶媒の蒸気を含む気体に晒されると、蒸気に晒されている表面から、微量な貧溶媒が塗膜表面内に浸透する。貧溶媒が浸透したところは非溶媒誘起相分離が始まり、凝固浴に浸漬されるまでの間に相分離が十分に進行する。塗膜を、貧溶媒の蒸気を含む気体に晒すことなく、高分子樹脂の貧溶媒を含む凝固浴に浸漬させると、塗膜表面の相分離がほとんど進行していない状態で、塗膜表面が固化するため、表面の孔径は小さくなる傾向にある。表面の孔径が過度に小さくなると、隔膜内へのイオン透過性が悪くなり、結果として電圧損失が増大する傾向にある。また、塗膜内部の高分子樹脂の溶媒と貧溶媒の置換は、塗膜表面に形成された小さな孔から行われるため、内部が固化するまでの置換に長い時間を有することとなる。これにより、塗膜内部の相分離時間が長くなる傾向にあり、膜内部に大きなボイドが形成され易くなる。膜内に大きなボイドが形成されると、ガス遮断性が低下したり、膜が脆くなったりする問題が生じる場合もある。この点、塗膜表面に貧溶媒の蒸気を含む気体を晒し、塗膜表面に貧溶媒を浸透させる工程を有することで、高分子多孔膜の表面の平均孔径を上記下限値以上に制御しやすいという観点等から好ましい。また、高分子多孔膜の表面の孔径は、例えば、塗膜に浸透させる蒸気量等を調整することで制御できる。

[0083] 蒸気の発生方法としては、例えば、塗工した溶液を浸漬する凝固浴の温度上げて蒸気を発生させてもよいし、凝固浴とは別に蒸気を発生させるための蒸気発生浴を用いてもよい。蒸気発生温度は、特に限定されないが、30℃以上100℃以下であることが好ましい。蒸気発生温度が30℃以上であれば、塗工した溶液に浸透して相分離を進行できる量の蒸気を発生させ易い。

[0084] 塗膜表面を貧溶媒の蒸気を含む気体に晒す時間は、特に限定されないが、3秒以上60秒以下であることが好ましい。塗膜表面を貧溶媒の蒸気を含む気体に晒す時間は、塗膜の組成、蒸気発生浴の温度等によって適宜好適な条件を選択できる。通常、3秒以上であれば、高分子多孔膜表面の孔径が小さ

くなり過ぎず、高分子多孔膜の表面の平均孔径を上記下限値以上に制御しやすくなるという観点等から好ましい。これにより隔膜のイオン透過性が良好で、運転時の電圧損失の増大を一層効果的に抑制できる。また、高分子多孔膜内部に大きなボイドが形成されにくく、高いガス遮断性を維持できる。60秒以下であれば、蒸気発生浴の温度が高い場合でも、貧溶媒の蒸気を含む気体により膜が固化しづらく、また多孔膜表面の孔径が大きくなり過ぎず、高分子多孔膜の表面の平均孔径を上記上限値以下に制御しやすくなるという観点等から好ましい。これにより高分子多孔膜の孔内等からの親水性無機粒子の欠落を一層効果的に抑制できる。

[0085] 高分子多孔膜の孔径を制御する方法としては、特に限定されないが、例えば、親水性無機粒子と高分子樹脂とその溶媒を含有する溶液に、孔径を制御するための添加剤を加える方法等が挙げられる。これにより該溶液が高分子樹脂の貧溶媒を含む凝固浴に接触した際に生じる非溶媒誘起相分離の速度を変化させる、あるいは、高分子樹脂を凝固させた後に、添加剤を溶出させることにより、多孔膜における孔径を制御することができる。孔径を制御するための添加剤としては、特に限定されないが、以下の有機化合物や無機化合物等が挙げられる。

[0086] 有機化合物としては、上述した溶媒と高分子樹脂の貧溶媒の両方に溶解するものを用いることが好ましい。有機化合物は、使用する溶媒や貧溶媒の種類等を踏まえて適宜好適なものを選択することができるが、例えば、ポリエチレングリコール、ポリエチレンオキサイド、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンイミン、ポリアクリル酸、デキストラン等が好ましい。これらの中で、特に溶媒との相溶性の観点から、ポリエチレングリコール、ポリエチレンオキサイド、ポリビニルピロリドン等がより好ましい。さらに、少量の添加量であっても相分離速度を大幅に変化させること等が可能といった観点から、分子量が1万～5万のポリエチレングリコール、分子量が5万～30万のポリエチレンオキサイド、分子量が3万～100万のポリビニルピロリドン等が更に好ましい。これらは1種単独で用いてもよいし、2種以上を併用

してもよい。

[0087] 無機化合物としては、上述した溶媒及び高分子樹脂の貧溶媒の両方に溶解するものを用いることが好ましい。無機化合物は、使用する溶媒や貧溶媒の種類等を踏まえて適宜好適なものを選択することができるが、例えば、塩化カルシウム、塩化マグネシウム、塩化リチウム、硫酸バリウム等が好ましい。これらは1種単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0088] 上記添加剤の使用量は、特に限定されないが、親水性無機粒子と高分子樹脂とその溶媒を含有する溶液に対して0.1wt%以上10wt%以下含まれる事が好ましい。添加剤の使用量が上記範囲内であれば、相分離の速度及び孔径を適切に制御しやすく、かつ高分子多孔膜内部に残存した添加剤を洗浄等により容易に抑制できる傾向にある。かかる観点から、添加剤の使用量は、0.5wt%以上5wt%以下である事がより好ましい。

[0089] また、添加剤を用いずに、凝固浴における貧溶媒の種類、濃度及び温度によって相分離速度を制御し、高分子多孔膜表面の孔径を制御することも可能である。一般的には、相分離速度が速いと平均孔径が小さくなり、相分離速度が遅いと平均孔径が大きくなる傾向にある。また、高分子樹脂とそれらの溶媒を含有する溶液に、高分子樹脂の貧溶媒を添加することも、相分離速度を変化させて、高分子多孔膜における平均孔径を制御することに有効である。かかる観点から、凝固浴に含まれる貧溶媒の濃度は、30体積%以上70体積%以下が好ましく、40体積%以上60体積%以下がより好ましい。また、凝固浴の温度は、20℃以上60℃以下が好ましく、30℃以上50℃以下がより好ましい。

[0090] 上記(D)工程における凝固浴は貧溶媒以外に上記した高分子樹脂を溶解する溶媒を含むことが好ましい。該溶媒を加えることにより、相分離速度を制御して、多孔膜における孔径を制御することができる。溶媒を凝固浴に加えることにより、塗膜内の溶媒と凝固浴内の貧溶媒の置換速度が遅くなり、これにより固化するまでの相分離時間を長くすることができ、孔径が大きくなる傾向にある。また、凝固浴に溶媒が含まれると、相分離過程において、

貧溶媒相に溶出する高分子樹脂が増大し、同時に貧溶媒相に移動する親水性無機粒子の凝集が溶出した高分子樹脂との結着によってより強固になる傾向にある。溶媒としては、上記したものを使用することができる。

[0091] 上記（D）工程における貧溶媒は、非溶媒誘起相分離を十分に進行させる観点、及び高分子樹脂を十分に固化させる観点から、凝固浴中に含まれる貧溶媒の割合は30体積%以上が好ましい。一方で、凝固浴内には貧溶媒が70体積%以下になるよう溶媒が含まれることが好ましい。上記範囲内の貧溶媒が含まれる、つまり30体積%以上の溶媒が含まれると、親水性無機粒子の二次粒子の凝集が結着によって強くなり、変動差圧下でもより長期間隔膜の性能が維持される傾向にある。同様の観点から、凝固浴内に含まれる貧溶媒は、40体積%以上60体積%以下がより好ましい。凝固浴内に含まれる溶媒は、1種単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。また、上記（A）工程における溶媒と同様のものを用いてもよいし、別の溶媒を用いてもよい。凝固浴中に含まれる溶媒は、種々の樹脂に対する溶解性、不揮発性、及び溶媒の管理の容易性等の観点から、N-メチル-2-ピロリドンがより好ましい。

[0092] 上記した製造例により得られる高分子多孔膜は、多孔性支持体の孔内に一部入り込み、一体となっていることが好ましい。これらが一体となっていれば、いわゆるアンカー効果により、高分子多孔膜からの多孔性支持体の剥離が一層効果的に抑制される傾向にある。

[0093] 高分子多孔膜を製膜した後に、更に熱処理を施してもよい。熱処理を行うと、高分子樹脂の高分子鎖を結晶化又は固定化させて、高分子多孔膜の構造を一層安定化することができる。熱処理の方法としては、以下に限定されないが、例えば、高分子多孔膜を湯浴に浸漬させる方法；高温の金属板で高分子多孔膜を挟み、プレスする方法；高温のロールで高分子多孔膜を挟み、プレスする方法等が挙げられる。熱処理温度は、特に限定されないが、80℃以上210℃以下であることが好ましく、180℃以上210℃以下であることがより好ましい。熱処理温度が80℃以上であれば、水電解における使

用温度より高い温度となるため、隔膜とした際に、高分子樹脂の高分子鎖が再び動き始めて高分子多孔膜の構造が不安定となるといった不具合を効果的に抑制できる傾向にある。熱処理温度が210℃以下であれば、高分子の熱劣化を効果的に抑制できる傾向にある。熱処理温度が180℃以上であれば、通常汎用される高分子樹脂のガラス転移点温度以上の温度であるため、高分子鎖を結晶化又は固定化して、より優れた耐熱性を有する高分子多孔膜とすることができる。

[0094] 本実施形態のアルカリ水電解用隔膜の製造方法は、以下の工程を備えることが好ましい：

(E) 高分子樹脂と、前記高分子樹脂を溶解する溶媒と、親水性無機粒子とを、得られる分散溶液の相分離温度よりも高い温度で混合して均一な分散溶液を得る工程と、

(F) 前記分散溶液を分散溶液の相分離温度よりも高い温度で押出して成形して押出成形物を得る工程と、

(G) 前記(F)工程で得た押出成形物を分散溶液の相分離温度以下に冷却して凝固させる工程と、

(H) 前記(G)工程で得た押出成形物から溶媒を抽出して高分子多孔膜を得る工程。

前記工程(E)における高分子樹脂と高分子樹脂の溶媒との重量比(高分子樹脂：溶媒)は5：95から50：50の範囲であることが好ましい。

[0095] さらに、前記工程(G)は、前記工程(F)直後の押出成形物を0℃以上かつ前記分散溶液の相分離温度以下の前記高分子樹脂の非溶媒を含む溶液へ浸漬して冷却する工程を含むことがより好ましい。

[0096] 高分子多孔膜の孔径を制御する方法として、例えば、高分子樹脂の溶媒として、可塑剤を使用する事が好ましい。可塑剤とは、常温では溶解性を示さないが、高温で溶解性を発現するものであり、可塑剤の混合比を増やす事で分散溶液の相分離温度を低下させることができる。高分子多孔膜の孔径は相分離温度と冷却温度との差、及びその相分離過程によって制御することが出

来る為、高分子樹脂とその可塑剤との混合比を制御する事により、高分子多孔膜の孔径を制御する事ができる。代表的な相分離過程（熱誘起相分離）として、固-液相分離及び液-液相分離が挙げられる。前者は、高分子樹脂（固体）と可塑剤（液体）の相分離であり、高分子樹脂のドメインが比較的大きくなる為、孔径分布の広い多孔体が形成される傾向にある。一方後者は、高分子樹脂または可塑剤リッチな相が液体のまま共連続構造を形成する相分離過程であり、高分子樹脂のドメインが比較的小さくなる為、孔径分布が小さく、孔径分布の狭い多孔体が形成される傾向にある。上記熱誘起相分離の場合には、適切な割合の可塑剤を含む分散溶液を使って、適切な温度条件によって液-液相分離過程を経て高分子多孔膜を製膜すること、又はさらに延伸工程を適宜加えることで、高分子樹脂による親水性無機粒子の二次粒子を強固に結着させることができ、結果としてより長期間にわたるガス遮断性とイオン透過性が両立される傾向にある。

[0097] 高分子樹脂の可塑剤としては、特に限定されないが、例えば、アセトン、テトラヒドロフラン、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルスルホキシド、クロロホルム、N,N-ジメチルホルムアミドや、フタル酸ジブチル、フタル酸ジオクチル、フタル酸ジ(2-エチルヘキシル)等のフタル酸エステル類；セバシン酸ジブチル、セバシン酸ジオクチル等のセバシン酸エステル類；アジピン酸ジブチル、アジピン酸ジオクチル等のアジピン酸エステル類；トリメット酸トリブチル、トリメリット酸トリオクチル等のトリメリット酸エステル類；メチルベンゾエイト、エチルベンゾエイト等の安息香酸エステル類；リン酸トリブチル、リン酸トリクレジル、リン酸トリオクチル等のリン酸エステル類；γ-ブチロラクトン、エチレンカーボネイト、プロピレンカーボネイト、シクロヘキサンノン、アセトフェノン、イソホロン等のケトン類；プロピレングリコールジカプレート、プロピレングリコールジオレエート等のグリセリンエステル類；流動パラフィン等のパラフィン類；ギ酸オクチル、ギ酸2-エチルヘキシル等のギ酸エステル類；酢酸オクチル、酢酸ヘプチル等の酢酸エステル類；プロピオン酸ヘプチル、プロピオン酸ヘキ

シル等のプロピオン酸エステル類；酪酸ヘキシル、酪酸ブチル等の酪酸エステル類；イソ酪酸メチル、イソ酪酸エチル等のイソ酪酸エステル類；吉草酸ブチル、吉草酸プロピル等の吉草酸エステル類；イソ吉草酸エチル、イソ吉草酸メチル等のイソ吉草酸エステル類；ヘキサン酸ブチル、ヘキサン酸プロピル等のヘキサン酸エステル類；ヘプタン酸メチル、ヘプタン酸エチル等のヘプタン酸エステル類；オクタン酸メチル、オクタン酸エチル等のオクタン酸エステル類；シクロヘキサンカルボン酸メチル、シクロヘキサンカルボン酸エチル等のシクロヘキサンカルボン酸エステル類；トリフルオロ酢酸オクチル、トリフルオロ酢酸ヘプチル、等のトリフルオロ酢酸エステル類；ジフルオロ酢酸エチル、ジフルオロ酢酸メチル、ジフルオロ酢酸エチル等のジフルオロ酢酸エステル類；ペルフルオロプロピオン酸メチル、ペルフルオロプロピオン酸エチル等のペルフルオロプロピオン酸エステル類；ペルフルオロブタン酸メチル、ペルフルオロブタン酸エチル等のペルフルオロブタン酸エステル類；ペルフルオロペンタン酸メチル、ペルフルオロペンタン酸エチル等のペルフルオロペンタン酸エステル類；デカンニトリル、ノナンニトリル等のニトリル類；ペンタフルオロベンゾニトリル、2，6-ジフルオロベンゾニトリル等のベンゾニトリル類、ペンタフルオロ安息香酸エチル、ペンタフルオロ安息香酸メチル等のペンタフルオロ安息香酸類；7，7，8，8，8-ペンタフルオロ-1-オクタノール、7，8，8，8-テトラフルオロ-7-(トリフルオロメチル)-1-オクタノール等のアルコール類及びこれらの混合物を挙げることが出来る。

[0098] 高分子樹脂とその可塑剤の混合物の重量比（高分子樹脂：可塑剤）は、特に限定されるものではないが、10：90～50：50であることが好ましい。高分子樹脂の重量比が10質量%以上であると高分子多孔膜の強度が十分に確保される傾向にある。一方で高分子樹脂の重量比が50質量%以下であると、相分離過程において高分子樹脂と可塑剤との共連続構造を形成する為、より均一な孔径に制御される傾向にある。さらにアルカリ水電解に最適な孔径に制御する為、高分子樹脂とその可塑剤との混合の重量比（高分子樹

脂：可塑剤)は、20：80～40：60であることがより好ましい。また、上記のような高分子樹脂とその可塑剤に加えて、高分子樹脂の溶媒を加えてもよい。

[0099] 高分子多孔膜の孔径を制御する別の方法として、例えば、高分子樹脂と高分子樹脂の溶媒とを含有する分散溶液に、孔径を制御するための添加剤を加える方法が挙げられる。これにより該分散溶液が押出して成形した後に冷却される際に生じる熱誘起相分離の速度を変化させる、あるいは、高分子樹脂を凝固させた後に、添加剤を溶出させることにより、高分子多孔膜における孔径を制御することができる。孔径を制御するための添加剤としては、特に限定されないが、例えば、以下の有機化合物や無機化合物等が挙げられる。

[0100] 上記分散溶液に添加しうる有機化合物としては、上述した高分子樹脂の溶媒に溶解するものを用いることが好ましい。有機化合物は、使用する溶媒の種類等を踏まえて適宜好適なものを選択することができるが、例えば、ポリエチレングリコール、ポリエチレンオキサイド、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンイミン、ポリアクリル酸、デキストラン等が好ましい。これらの中で、特に高分子樹脂の溶媒との相溶性の観点から、ポリエチレングリコール、ポリエチレンオキサイド、ポリビニルピロリドン等がより好ましい。さらに、少量の添加量であっても分散溶液の相分離速度を大幅に変化させること等が可能といった観点から、重量平均分子量が1万～5万のポリエチレングリコール、重量平均分子量が5万～30万のポリエチレンオキサイド、重量平均分子量が3万～100万のポリビニルピロリドン等が更に好ましい。これらは1種単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0101] 上記分散溶液に添加しうる無機化合物としては、上述した高分子樹脂の溶媒に溶解するものを用いてもよいし、アルカリ溶液で溶解できることが好ましい。無機化合物は、使用する溶媒の種類等を踏まえて適宜好適なものを選択することができるが、例えば、塩化カルシウム、塩化マグネシウム、塩化リチウム、硫酸バリウム、シリカ等が好ましい。これらは1種単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

- [0102] 上記添加剤の使用量は、特に限定されないが、高分子樹脂と高分子樹脂の溶媒とを含有する分散溶液に対して0.1wt%以上10wt%以下含まれる事が好ましい。添加剤の使用量が上記範囲内であれば、相分離の速度及び孔径を適切に制御しやすく、かつ高分子多孔膜内部に残存した添加剤を洗浄等により容易に抑制できる傾向にある。かかる観点から、添加剤の使用量は、0.5wt%以上5wt%以下である事がより好ましい。
- [0103] また、添加剤を用いずに、濃度及び温度によって分散溶液の相分離速度を制御し、高分子多孔膜表面の孔径を制御することも可能である。一般的には、相分離速度が速いと平均孔径が小さくなり、相分離速度が遅いと平均孔径が大きくなる傾向にある。また、高分子樹脂と高分子樹脂の溶媒を含有する分散溶液に、高分子樹脂の貧溶媒を添加することも、分散溶液の相分離速度を変化させて、高分子多孔膜における平均孔径を制御することに有効である。
- [0104] 分散溶液に添加しうる高分子樹脂の貧溶媒は、高分子樹脂を実質的に溶解しない溶媒であり、全く溶かさない非溶媒であることが好ましい。高分子樹脂の貧溶媒は、使用する高分子樹脂の種類に応じて適宜選択することができる。高分子樹脂の貧溶媒としては、特に限定されないが、例えば、水、メタノール、エタノール、プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、ブチルアルコール、イソブチルアルコール等が挙げられる。
- [0105] 高分子樹脂、親水性無機粒子及び高分子樹脂の溶媒を含有する分散溶液における高分子樹脂の含有量は、5質量%以上50質量%以下であることが好ましく、15質量%以上40質量%以下であることがより好ましい。高分子樹脂の含有量を上記上限値以下とすることで、高分子多孔膜の機械的強度が一層向上する傾向にある。高分子樹脂の含有量を上記下限値以上とすることで、分散溶液の高粘度化を抑制でき、製膜性が一層向上する傾向にあるため、高分子多孔膜の厚みが一層均一になる傾向にある。
- [0106] 分散溶液における親水性無機粒子の含有量は、5質量%超40質量%以下であることが好ましく、10質量%以上30質量%以下であることがより好

ましい。親水性無機粒子の含有量を上記上限値以下とすることで、分散溶液の高粘度化を抑制でき、製膜性が一層向上する傾向にあるため、高分子多孔膜の厚みが一層均一になる傾向にある。親水性無機粒子の含有量が上記下限値を超えることで、高分子多孔膜の親水性が一層向上する傾向にある。

[0107] 分散溶液における高分子樹脂の溶媒の含有量は、35質量%以上90質量%以下であることが好ましく、45質量%以上80質量%以下であることがより好ましい。高分子樹脂の溶媒の含有量を上記上限値以下とすることで、分散溶液の高粘度化を抑制でき、塗工時のむらや斑も一層抑制される傾向にある。高分子樹脂の溶媒の含有量を上記下限値以上とすることで、高分子樹脂をより溶解させることができるとともに、親水性無機粒子を溶液中に一層分散できる傾向にある。

[0108] 分散溶液を調製する方法は、特に限定されないが、例えば、次の様な方法を用いることができる。プラストミル内に高分子樹脂と親水性無機粒子とを投入して混練し、親水性無機粒子を高分子樹脂内に均一に分散させる。その後、得られた混合物と高分子樹脂の溶媒とを押出機に投入し、混練しながら押し出し成形する。その後、塩化メチレンを使って溶媒を抽出して高分子多孔膜を得ることが出来る。また必要があれば添加剤を添加して混練する事も出来る。この他、混合物の調節は、例えば、プラストミルの内に高分子樹脂と高分子樹脂の溶媒、親水性無機粒子、添加剤を一緒に投入した後混練する事も可能である。

[0109] 本実施形態のアルカリ水電解用隔膜において高分子樹脂を含む上述の高分子多孔膜は多孔性支持体と積層されていることが好ましい。積層させる方法は、特に限定されないが、例えば多孔性支持体上に高分子多孔膜を供給した後、熱プレスによって圧着する方法、Tダイにより分散溶液を多孔性支持体上に押し出して一体化する方法などが挙げられる。また、高分子多孔膜の厚みの調節としては、特に限定されるものではないが、例えば分散溶液の温度を調整する方法や、Tダイにより塗工される液量を調節する方法が用いられる。

- [0110] また、高分子多孔膜は多孔性支持体の孔内に一部入り込み、一体となっていることが好ましい。これらが一体となっていれば、いわゆるアンカー効果により、高分子多孔膜から多孔性支持体の剥離を一層効果的に抑制できる。
- [0111] 高分子多孔膜を製膜した後に、更に熱処理を施してもよい。熱処理を行うと、高分子樹脂の高分子鎖を結晶化又は固定化させて、高分子多孔膜の構造を一層安定化することができる。熱処理の方法としては、以下に限定されないが、例えば、高分子多孔膜を湯浴に浸漬させる方法；高温の金属板で高分子多孔膜を挟み、プレスする方法；高温のロールで高分子多孔膜を挟み、プレスする方法等が挙げられる。熱処理温度は、特に限定されないが、120℃以上160℃以下であることが好ましく、120℃以上140℃以下であることがより好ましい。熱処理温度が120℃以上であれば、水電解における使用温度より高い温度となるため、隔膜とした際に、高分子樹脂の高分子鎖が再び動き始めて高分子多孔膜の構造が不安定となるといった不具合を効果的に抑制できる傾向にある。熱処理温度が170℃以下であれば、高分子の熱劣化を効果的に抑制できる傾向にある。熱処理温度が120℃以上であれば、通常汎用される高分子樹脂のガラス転移点温度以上の温度であるため、高分子鎖を結晶化又は固定化して、より優れた耐熱性を有する高分子多孔膜とすることができる。
- [0112] 高分子多孔膜を製膜した後に、更に延伸工程を経てもよい。高分子多孔膜を延伸してアルカリ水電解用隔膜を得る工程は、特に限定されないが、例えば2軸延伸機を用いることができる。延伸温度は、高分子樹脂のガラス転移温度以上融点以下であれば適宜選択する事ができる。また、延伸工程は2軸同時に行ってもよいし、MD方向／TD方向をそれぞれ独立に行ってもよい。延伸倍率は、延伸前の高分子多孔膜の厚み及び最終的に得る隔膜の厚みを鑑み、MD方向／TD方向それぞれ独立に設定する事ができるが、伸長面積倍率は10倍以上100倍以下が好ましい。ここで、伸長面積倍率とは、延伸後の高分子多孔膜面積の延伸前アルカリ水電解用隔膜面積に対する割合をいう。従って、MD方向／TD方向それぞれの延伸倍率は、それぞれ4倍以

上10倍以下が好ましい。さらに、延伸後のアルカリ水電解用隔膜は、高分子樹脂の融点以上の温度で、焼成してもよい。

[0113] 本実施形態のアルカリ水電解用隔膜の製造方法は、以下の工程を備えることが好ましい：

(I) 高分子樹脂及び親水性無機粒子を含む混合物をペースト押出する工程と、

(J) 押出されたペーストを圧延してシート状多孔質膜を得る工程と、

(K) 得られたシート状多孔質膜をさらに縦方向(MD)及び／又は横方向(TD)に延伸する工程。

[0114] 混合物を得る方法は、特に限定されないが、例えばボールミルを用いて粉碎混合する方法が挙げられる。粉碎混合は乾式で行ってもよいし、水やエタノールその他、市販の液状潤滑剤などの分散媒を用いた湿式で行ってもよい。乾式で行う場合、混合物中の高分子樹脂の含有量は20質量%以上50質量%未満が好ましく、親水性無機粒子の含有量は50質量%以上80質量%未満が好ましい。混合物中の組成が上記範囲内であれば、アルカリ水電解用隔膜としての親水性が十分に確保される傾向にある。一方で、湿式で粉碎混合する場合、上記組成の混合物100質量部に対して、20質量部以上300質量部以下の分散媒中で粉碎混合する事が好ましい。分散媒が上記範囲内であれば、混合物中の分散状態が良好であり、均一な隔膜が得られる傾向にある。また、分散媒の均一性が高い程、親水性無機粒子の隙間に入り込んだ高分子樹脂により、圧延後の親水性無機粒子の二次粒子を強固に結着でき、結果としてより長期間にわたるガス遮断性とイオン透過性が両立される傾向にある。

尚、粉碎混合後の分散媒は、加熱などにより除去してもよい。

また、混合物を得る別の方法として、高分子樹脂及び親水性無機粒子を含むマスターバッチを作製する方法が挙げられる。マスターバッチを作製することで、均一な粒径の親水性無機粒子を高分子樹脂内に均一に分散できる傾向にある。

[0115] シート状多孔質膜を得る方法は、特に限定されないが、ガラス転移温度以下で棒状にペースト押し出し、その後融点以下の温度で圧延する方法が挙げられる。この際、分散媒が含まれていれば押し出し助剤としての効果が期待できる。また、圧延後は加熱乾燥により分散媒を除去する事が好ましい。また、圧延後の厚みは、延伸工程を加味して適宜選択する事ができるが、 $300\mu\text{m}$ 以上 $10\text{mm}$ 以下であることが好ましい。圧延後の厚みが上記範囲内であれば、延伸後もアルカリ水電解用隔膜に必要な機械強度を十分に確保でき、延伸工程における破れの可能性が低減する傾向にある。同様の観点から、圧延後の厚みは $500\mu\text{m}$ 以上 $1.5\mu\text{m}$ 以下がより好ましい。

[0116] シート状多孔質膜を延伸してアルカリ水電解用隔膜を得る工程は、特に限定されないが、例えば2軸延伸機を用いることができる。延伸温度は、高分子樹脂のガラス転移温度以上融点以下であれば適宜選択する事ができる。また、延伸工程は2軸同時に行ってもよいし、MD方向/TD方向をそれぞれ独立に行ってもよい。延伸倍率は、延伸前のシート状多孔質膜の厚み及び最終的に得る隔膜の厚みを鑑み、MD方向/TD方向それぞれ独立に設定する事ができるが、伸長面積倍率は10倍以上100倍以下が好ましい。ここで、伸長面積倍率とは、延伸後のシート状多孔質膜面積の延伸前アルカリ水電解用隔膜面積に対する割合をいう。従って、MD方向/TD方向それぞれの延伸倍率は、それぞれ4倍以上10倍以下が好ましい。さらに、延伸後のアルカリ水電解用隔膜は、高分子樹脂の融点以上の温度で、焼成してもよい。尚、アルカリ水電解用隔膜とする際の孔径を制御する方法は、特に限定されないが、例えば、上記延伸倍率を制御する他、高分子樹脂及び親水性無機粒子を含む混合物の組成を制御することが挙げられる。

[0117] 本実施形態のアルカリ水電解用隔膜において高分子樹脂を含む上述の高分子多孔膜は多孔性支持体と積層されていることが好ましい。積層させる方法は、特に限定されないが、例えば多孔性支持体上に高分子多孔膜を供給した後、熱プレスによって圧着する方法、Tダイにより分散溶液を多孔性支持体上に押し出して一体化する方法などが挙げられる。また、高分子多孔膜の厚み

の調節としては、特に限定されるものではないが、例えば分散溶液の温度を調整する方法や、Tダイにより塗工される液量を調節する方法が用いられる。

[0118] また、高分子多孔膜は多孔性支持体の孔内に一部入り込み、一体となっていることが好ましい。これらが一体となっていれば、いわゆるアンカー効果により、高分子多孔膜から多孔性支持体の剥離を一層効果的に抑制できる。

[0119] (電解装置)

本実施形態のアルカリ水電解用隔膜は、アルカリ水電解装置の部材として用いることができる。すなわち、本実施形態のアルカリ水電解装置としては、例えば、陽極と、陰極と、陽極と陰極との間に配置された本実施形態のアルカリ水電解用隔膜とを備えたものが挙げられる。より具体的な例として、アルカリ水電解装置の内部は、アルカリ水電解用隔膜を介して、陽極が備えられている陽極室と、陰極が備えられている陰極室に仕切られ、それぞれの電極で発生した酸素ガスと水素ガスが混合しないよう構成されているもの等が挙げられる。また、本実施形態のアルカリ水電解用隔膜は、容易に複極式電解セルに組み込むことができ、大量の水素を製造できる大型の電解槽を工業的に提供する事ができる。本実施形態のアルカリ水電解装置は、上記したアルカリ水電解用隔膜を備えるものであれば、その装置構成は特に限定されるものではない。例えば、公知の電極や電解槽を適宜採用することもできる。具体的には、発生したガスと電解液を分離する為の気液分離タンクを備えていてもよい。また、電解を安定して行う為のコンデンサーやミストセパレータを備えていてもよい。電解を行うに当たっては必要なガス生成量に応じて、電解セルの面積やスタック数を適宜変更することが出来る。例えば6 kA/m<sup>2</sup>の電流を投入し、1000 Nm<sup>3</sup>/hrの水素を得たい場合、面積約3 m<sup>2</sup>の電解セルを150対スタックすればよい。一方で、同様の電流で50 Nm<sup>3</sup>/hrの水素を得たい場合、面積約0.25 m<sup>2</sup>の電解セルを80対スタックすればよい。

[0120] (電解方法)

本実施形態のアルカリ水電解装置を使用して行う電解の方法や条件等は、特に限定されず、公知の方法や条件を採用することができる。例えば、アルカリ水電解装置の内部をアルカリ溶液で満たし、陽極と陰極の間に直流電流を印加して行うものとする。電解液としては、例えば、水酸化ナトリウムや水酸化カリウムの水溶液が用いられる。電解液の濃度は、特に限定されないが、15質量%以上40質量%以下であることが好ましい。電解液の濃度が上記範囲であれば、溶液のイオン伝導性が十分発現され、溶液による電圧の損失を軽減し易い。

[0121] また、電解を行うときの温度は、特に限定されるものではないが、60℃以上100℃以下であることが好ましい。かかる温度範囲であれば、溶液のイオン伝導性が一層向上し、溶液による電圧損失を一層軽減できる。

[0122] 本実施形態のアルカリ水電解装置を用いて、変動電源を印加することで水の電気分解を行い、工業的に水素を製造することができる。即ち、本実施形態に係る水素の製造方法は、本実施形態のアルカリ水電解装置に対して、変動電源を用いて電圧を印加することにより、アルカリ水を電解する工程を含む。本実施形態に係る水素の製造方法によれば、大規模な風力発電や太陽光発電等の再生可能エネルギー由来の変動電源を効率的かつ安定的に水素に変換し、貯蔵することができる。変動電源には、安定して得られる電力と変動の多い電力に分けることが出来る。前者はそのまま使用しても問題ないが、後者は設備に大きな負荷がかかる。従って、本実施形態のアルカリ水電解用隔膜を適用した電解槽のより有意義な利用方法として、変動する電力を水素に変換し貯蔵することが挙げられる。これにより、変動する電力を安定的な電力として利用することが出来る。

## 実施例

[0123] 以下、実施例及び比較例を挙げて、本実施形態を更に詳細に説明するが、本実施形態は以下の実施例に限定されるものではない。なお、本実施例で用いた評価方法及び測定方法は、以下のとおりである。

[0124] (1) 表面の平均孔径

高分子多孔膜の両表面の平均孔径の測定は、走査型電子顕微鏡（SEM、日立ハイテクノロジーズ社製、「Miniscope TM3000」）を使用して行った。まず、アルカリ水電解用隔膜を芯材（多孔性支持体）も含めて5mm角の大きさに切り出して、これをサンプルとした。このサンプルに対して、マグネトロンスパッタ装置（真空デバイス社製、「MSP-1S型」）を用いて1分間Au-Pdコーティングを行った。次に、このサンプルをSEMの観察用試料台にセットして測定を開始した。このとき、SEMによる観察が測定対象の膜表面の垂直方向から行えるように、測定試料である隔膜をセットした。測定が開始すると、測定画面内に、観察対象の高分子多孔膜面に存在する孔が100個以上400個以下写るようにSEMの倍率を調節して撮像し、その撮像画面を画像として保存した。得られた画像は、画像解析ソフト（三谷商事社製、「WinROOF」）を用いて2値化し、写った孔のそれぞれに対し、0.5 $\mu$ m以上の絶対最大長の個数平均を算出した。この平均を、高分子多孔質膜の平均孔径とし、2つの表面について求めた。SEMによる観察は膜の観察面と垂直になるように行い、周囲を途切れなく樹脂で囲まれたものを孔とした。また、測定画面内で孔の一部が見切れているものは孔と見なさないこととした。

[0125] (2) ガス遮断性試験

アルカリ水電解用隔膜のガス遮断性の評価は、バブルポイント試験機（ザルトリウス・ステディム・ジャパン社製、「Sartochek Junior BP-Plus」）を使用して行った。まず、アルカリ水電解用隔膜を芯材も含めて8cm角の大きさに切り出して、これをサンプルとした。サンプルは隔膜1m<sup>2</sup>から9枚を切り出して用意した。このサンプルを純水で濡らし、高分子多孔膜の孔内に純水を含浸させた。次に、これを測定用のホルダーにセットして測定を開始した。測定が始まると、サンプルの上面側が窒素で加圧されていき、サンプルの下面側から150mL/分の割合で気泡が連続して発生してくるときの窒素圧力を、バブルポイントとした。ガス遮断性は、25 $^{\circ}$ Cにおけるバブルポイントが700kPa以上であれば「A

」、600kPa以上700kPa未満であれば「B」、500kPa以上600kPa未満であれば「C」、400kPa以上500kPa未満であれば「D」、400kPa未満であれば「E」と判断した。尚、9枚の平均値を試験結果とした。

[0126] (3) 平均透水孔径評価

アルカリ水電解用隔膜の平均透水孔径は、完全性試験機（ザルトリウス・ステディム・ジャパン社製、「Sartochek Junior BP-Plus」）を使用して以下の方法で測定した。まず、高分子多孔膜を芯材も含めて8cm角の大きさに切り出して、これをサンプルとした。サンプルは隔膜1m<sup>2</sup>から9枚を切り出して用意した。このサンプルを純水で濡らし、高分子多孔膜の孔内に純水を含浸させた。次に、飽水したサンプルを、上下に開口した筒状の耐圧ホルダーの下部にセットし、当該サンプルの上側から純水を注入し、ホルダーが純水で満たされるようにした。次に、耐圧ホルダーを温度90℃に設定した恒温槽内で保持し、耐圧ホルダー内部が90℃になってから測定を開始した。測定が始まると、水面側、すなわち、サンプルの上面側が窒素で加圧されていき、サンプルの下面側から純水が透過してくる際の圧力及び透過流量の数値を記録した。平均透水孔径は、圧力が10kPaから30kPaの間の圧力と透水流量との勾配を使い、以下のハーゲンポアズイユの式から求めた。

$$\text{平均透水孔径 (m)} = 32 \eta L \mu_0 / (\varepsilon P)$$

ここで、 $\eta$ は水の粘度（Pa・s）、 $L$ は高分子多孔膜の厚み（m）、 $\mu_0$ は見かけの流速であり $\mu_0$ （m/s）＝流量（m<sup>3</sup>/s）／流路面積（m<sup>2</sup>）である。また、 $\varepsilon$ は気孔率、 $P$ は圧力（Pa）である。

[0127] (4) 最大孔径評価

アルカリ水電解用隔膜の最大孔径は、完全性試験機（ザルトリウス・ステディム・ジャパン社製、「Sartochek Junior BP-Plus」）を使用して以下の方法で測定した。まず、高分子多孔膜を芯材も含めて8cm角の大きさに切り出して、これをサンプルとした。このサン

ルを純水で濡らし、高分子多孔膜の孔内に純水を含浸させ、これを測定用のホルダーにセットした。次に、耐圧容器を温度 90℃に設定した恒温槽内で保持し、耐圧容器内部が 90℃になってから測定を開始した。測定が始まると、サンプルの上面側が窒素で加圧されていき、サンプルの下面側から気泡が連続して発生してくるときの窒素圧力を、バブルポイントとした。最大孔径はヤングラプラスの式を変形させた下記バブルポイント式から求めた。

$$\text{最大孔径 (m)} = 4 \gamma \cos \theta / P$$

ここで、 $\gamma$ は水の表面張力 (N/m)、 $\cos \theta$ は高分子多孔膜表面と水の接触角 (rad)、 $P$ はバブルポイント (Pa)である。

#### [0128] (5) キャビテーション試験

アルカリ水電解用隔膜のキャビテーション試験は、卓上型超音波洗浄機 (BRANSON社製、「BRANSONIC Model 5800」) を使用して行った。まず、卓上型超音波洗浄機内に純水を 3 L 入れ、さらに 500 mL 用の PP (ポリプロピレン) 製ビーカーに純水を 500 mL 入れた。PP 製ビーカーを洗浄器中央に置き、スイッチを入れ、水温が 30℃になるまで運転を続けた。その後、隔膜 1 m<sup>2</sup> から 8 cm 角に切出したサンプルをディスポカップの内に立てて入れ、超音波洗浄を 60 分間行った。取り出したサンプルを純水が入った洗瓶で表面を洗い流した。

上記超音波洗浄前のサンプルと洗浄後のサンプルを対象とし、以下の点を除き、上記「ガス遮断性試験」と同様にしてバブルポイントを測定した。すなわち、キャビテーション試験前後の 90℃におけるバブルポイントの測定を行った。尚、キャビテーション試験前後それぞれ 9 枚のうちで最も低いバブルポイントの値を試験結果とした。

#### [0129] (6) セル電圧評価

アルカリ水電解用隔膜のイオン透過性の評価は、自作のアルカリ水電解装置を用い (図 1 参照)、以下の方法で行った。

図 1 に示すとおり、電解槽 10 は、アルカリ水電解用隔膜 3 を介して、陰極 (40 メッシュの白金メッシュ電極) 11 を有する陰極室 1 と、陽極 (対

角線の長さが1.5 mmと2.5 mmの菱形形状を有するエキスパンドメタル型ニッケル電極) 21を有する陽極室2を有している。また、電解液供給ライン30を介して、ポンプ40によって電解槽10に電解液が供給されている。陰極11にて発生した水素ガスは、陰極室1から陰極タンク12に送られ、陽極21にて発生した酸素ガスは、陽極室2から陽極タンク22に送られる。なお、図示はしないが、電解槽は直列に連結された6個のバイポーラセルで構成されており、各セルの陽極面積、陰極面積はどちらも30 cm<sup>2</sup>である。

隔膜によって隔てられた陰極室1及び陽極室2を90℃、30 wt %のKOH水溶液で満たした。陰極11と陽極21の間に電流密度0.60 A/cm<sup>2</sup>の直流電流を印加し、電解運転を開始した。電解開始から24時間経過後、両電極間の電位差を測定し、この両電極間の電位差をセル電圧とした。セル電圧の判定は、1.90 V以下であればイオン透過性が良好であるものと評価し、1.91 V以上であればイオン透過性に劣るものと評価した。なお、電解中はKOH水溶液中の水が、電解により消費されるため、KOH濃度が一定になるように純水を定期的に陰極タンク12に添加した。また電解セル内に電極から発生した、酸素ガスや水素ガスが滞留しない様に、ポンプ40で両電極室内の電解液を50 L/分の流量で循環させた。

[0130] (7) モード径評価

親水性無機粒子のモード径は、レーザー回折・散乱式粒度分布測定装置(堀場製作所社製、「LA-950」)を使用して求めた。まず、溶媒としてN-メチル-2-ピロリドンを用いて、アルカリ水電解用隔膜から高分子多孔膜を構成する高分子樹脂を溶解除去した。その後に残った無機粒子をその重量の1000倍以上の量のN-メチル-2-ピロリドンを用いて3回繰り返し洗浄した。洗浄した無機粒子を、イオン交換水が入った超音波洗浄槽に投入した。酸化ジルコニウムを、洗浄槽内で循環・攪拌しながら1分間超音波を照射した後、穏やかに攪拌して空気抜きを行い、サンプルとした。サンプルである親水性無機粒子のモード径は、以下の方法によって測定した。赤

色レーザー（波長：655nm）の透過強度80～90%、青色LED（波長：405nm）の透過強度70～90%である範囲で、レーザー回折・散乱法により、体積分布からモード径を計測した。なお、水の屈折率は1.33、酸化ジルコニウムの屈折率は2.4とした。

[0131] (8) 接触角評価

アルカリ水電解用隔膜の接触角は、「Drop Master DM-701」（協和界面化学社製）を用いて行った。接触角は、水接触角を液滴3 $\mu$ Lで、 $\theta/2$ 法により測定し、測定雰囲気条件は温度23 $^{\circ}$ C、湿度65%RHとした。なお、上記セル電圧評価における電解の前と電解開始から24時間経過後との双方について接触角を測定した。

[0132] (9) 親水性評価

アルカリ水電解用隔膜の親水性は、電解実施前と24時間電解実施後のアルカリ水電解用隔膜の接触角の差分により評価した。差が5deg未満であった場合は、親水性が良好であるものと評価し、5deg以上であった場合は、親水性が劣るものと評価した。なお、接触角は上記した方法に準じて測定した。

(接触角の差分 [deg]) = (接触角 (電解前) [deg]) - (接触角 (24hr後) [deg])

[0133] (10) 引張破断強度評価

温度23 $^{\circ}$ C、湿度65%RHの雰囲気下において、JIS K 7161に準じた方法で測定した。アルカリ水電解用隔膜のMD方向（製膜時の塗工の流れ方向（ライン方向））、TD方向（MD方向と直交する方向）に沿って、それぞれ幅10mm、長さ100mmに切り出したものを試験片とした。「オートグラフAGS-1kNX」（島津製作所社製）を用いて、チャック間長さ50mm、引張り速度100mm/分の条件で、試験片について引張り試験を行い、5回の測定値の相加平均を引張破断強度の測定値とした。これをMD方向及びTD方向のそれぞれについて算出した。

[0134] (11) 引き裂き強度評価

温度 23℃、湿度 65%RH の雰囲気下において、JIS L 1096 に準じた方法で測定した。アルカリ水電解用隔膜の MD 方向、TD 方向に沿うように、それぞれ幅 100mm、長さ 63mm に切り出したものを試験片とした。そして、エルメンドルフ引き裂き法による耐引き裂き強度測定を以下のように行った。マイズ試験機社製、「エルメンドルフ引裂試験機」を用いて、測定は試験片について 10 回行い、10 回の測定値の相加平均を引き裂き強度の測定値とした。これを MD 方向及び TD 方向のそれぞれについて算出した。

[0135] (12) 膜厚評価

塗工厚みは、基材上に塗工された塗工液の厚みを示すものとし、当該塗工厚みを基材とコンマコータ間の間隙により調節した。具体的には、基材とコンマコータの間に隙間ゲージを挿入し、コンマコータの位置を動かすことにより調整した。膜厚は、高分子多孔膜の厚みであり、ダイヤルゲージを用いて測定した。測定対象の高分子多孔膜について、MD 方向及び TD 方向のそれぞれの方向に沿って 10cm 間隔で測定を行い、その相加平均を膜厚とした。

[0136] (13) 気孔率測定

高分子多孔膜の気孔率測定は、電子天秤精密比重計（島津製作所社製、「AUX120+SMK-401」）を用いて行った。アルキメデス法により求めた高分子多孔膜の開気孔率をアルカリ水電解用隔膜の気孔率とし、以下の式により求めた。まず、純水で洗浄した高分子多孔膜を 3cm×3cm の大きさで 3 枚に切出して、測定サンプルとし、サンプルの W2 及び W3 を測定した。その後、高分子多孔膜を 50℃ に設定された乾燥機で 12 時間以上静置して乾燥させて、W1 を測定した。そして、W1、W2、W3 の値から気孔率を求める。3 枚のサンプルについて気孔率 P を求め、それらの算術平均値を気孔率とした。

$$\text{気孔率 } P (\%) = \rho / (1 + \rho) \times 100$$

ここで、 $\rho = (W3 - W1) / (W3 - W2)$  であり、W1 は高分子多孔

膜の乾燥重量（g）、W2は高分子多孔膜の水中重量（g）、W3は高分子多孔膜の飽水重量（g）である。水中重量とは、針金で水中に懸垂された天秤上で測定した重量を表す。また、飽水重量とは、高分子多孔膜をエタノール中に浸漬して多孔膜内部にエタノールを含浸させた後、純水中に浸漬してエタノールを純水に置換して、孔内に水を含んだ状態のサンプルを空気中で測定した重量を表す。

[0137] (14) モード径／孔径比評価

高分子多孔膜のモード径と孔径の比（モード径／孔径比）は、(1)の表面の平均孔径及び(5)モード径の測定結果を用い、以下の式により算出した。尚、表面の平均孔径は、2面ある表面のうち、測定値が大きい面の値を用いた。

$$(\text{モード径／孔径比}) = (\text{モード径} [\mu\text{m}]) / (\text{表面の平均孔径} [\mu\text{m}])$$

[0138] (15) 無機粒子存在割合評価（粒子解析測定）

キャピテーション試験前後における、高分子多孔膜の両表面及び断面の無機粒子存在割合は、走査型電子顕微鏡（SEM、日立ハイテクノロジーズ社製、「Miniscope TM3000」）を使用して求めた。

両表面に対しては、まず、アルカリ水電解用隔膜を芯材（多孔性支持体）も含めて5mm角の大きさに切り出して、これをサンプルとした。このサンプルに対して、マグネトロンスパッタ装置（真空デバイス社製、「MSP-1S型」）を用いて1分間Au-Pdコーティングを行った。次に、このサンプルをSEMの観察用試料台にセットして測定を開始した。このとき、SEMによる観察が測定対象の膜表面に垂直な方向から行えるように、測定試料である隔膜をセットした。測定を開始し、SEMの倍率が3000倍になるように調節して撮像し、その撮像画面を画像として保存した。

断面に対しては、まず、アルカリ水電解用隔膜を芯材（多孔性支持体）も含めて5mm角の大きさに切り出して、これをサンプルとした。このサンプルを加工台に固定し、サンプルの表面に垂直な方向からBIB（Broad

Ion Beam) 加工を施し、サンプルの断面を露出させた。上記BIB加工は、BIB装置(JEOL製、「SM-09010」)を使い、加速電圧3.8kVのアルゴンイオン(Ar+)によって行った。加工後のサンプルは、3秒間オスミウム(Os)プラズマコート処理(真空デバイス社製、「HPC-1Sオスミウムコーター」)を行って、観察試料とした。次に、このサンプルをSEMの観察用試料台にセットして測定を開始した。このとき、SEMによる観察が測定対象の断面に垂直な方向から行えるように、測定試料である隔膜をセットした。測定を開始し、SEMの倍率が2000倍になるように調節して撮像し、その撮像画面を画像として保存した。

得られた両表面及び断面画像は、粒子解析ソフト(日鉄住金テクノロジー社製「粒子解析VERSION3.5」)を用いて0~255のいずれかの輝度を持つ画素から構成されるグレースケール画像に変換した。以下において、全体画素数とは、上記グレースケールに変換された画素の合計数とする。続いて輝度分布(縦軸:画素数、横軸:輝度)を測定し、輝度0からの累積画素数が全体画素数に対して25%となる輝度を下限閾値として、輝度0からの累積画素数が全体画素数に対して99%となる輝度を上限閾値とした。次に、上記のようにして特定された下限閾値及び上限閾値が、それぞれ、輝度0及び輝度255になるようにレベル補正を行い、当該レベル補正後の輝度が125以上になる画素数の全体画素数に対する割合を無機粒子存在割合(%)として求めた。測定結果には、キャビテーション試験の前後各9枚ずつのサンプルに対して両表面及び両表面から50μm以内の断面を測定し、その平均値を用いた。また、無機粒子存在割合の減少度は、キャビテーション試験前後の相当部(%)を比較して、減少度が0.10未満であった場合を「A」、0.20未満であった場合を「B」、0.20以上であった場合を「C」と評価した。尚、無機粒子存在割合の減少度は、キャビテーション試験前後における、前記無機粒子存在割合の値から、下記式で求めた。

$$\text{減少度} = (\alpha - \beta) / \alpha$$

ここで、 $\alpha$ 及び $\beta$ はそれぞれキャビテーション試験前の無機粒子存在割合

(%)、キャビテーション試験後の無機粒子存在割合 (%) を表す。

[0139] (16) 変動試験

上記セル電圧測定と同様の構成の電解セルを用いて、周波数30Hz、振幅5~6kA/m<sup>2</sup>のSinカーブを描く変動電流を流し、3000時間後電解を行った。試験後取り出した隔膜について、(5)キャビテーション試験と同様の手順で90℃におけるバブルポイントを測定した。また、同時に(15)と同様の手順で無機粒子存在割合及び減少度を評価した。それぞれの判定も、各評価と同様の基準で判別した。

[0140] [実施例1]

酸化ジルコニウム(「EP酸化ジルコニウム」、第一稀元素化学工業社製)135gとN-メチル-2-ピロリドン(和光純薬工業社製)210gを、粒径0.5mmのSUSボールが1kg入った容量1000mLのボールミルポットに投入した。これらを回転数70rpmで25℃雰囲気下において3時間攪拌して、分散させて混合物を得た。得られた混合物を、ステンレス製のざる(網目30メッシュ)により濾過し、混合物からボールを分離した。ボールを分離した混合物に、ポリスルホン(「ユーデル」(商標)、ソルベイアドバンストポリマーズ社製)45g及びポリビニルピロリドン(重量平均分子量(Mw)900000、和光純薬工業社製)18gを加え、スリーワンモータを用いて60℃で12時間攪拌して溶解させ、以下の成分組成の塗工液を得た。

ポリスルホン	: 15質量部
ポリビニルピロリドン	: 6質量部
N-メチル-2-ピロリドン	: 70質量部
酸化ジルコニウム	: 45質量部

[0141] この塗工液を、基材であるポリフェニレンサルファイドメッシュ(くれば社製、膜厚280μm、目開き358μm、糸径150μm)の両表面に対して、コンマコータを用いて塗工厚みが各面150μmとなるよう塗工した。塗工後直ちに、塗工液を塗工した基材を、30℃の純水/イソプロパノ

ール混合液（和光純薬工業社製、純水／イソプロパノール＝50／50（v／v））を溜めた凝固浴の蒸気下へ1分間晒した。その後直ちに、塗工液を塗工した基材を、凝固浴中へ4分間浸漬した。そして、ポリスルホンを凝固させることで基材表面に塗膜を形成させた。その後、純水で塗膜を十分洗浄して高分子多孔膜を有するアルカリ水電解用隔膜を得た。

この高分子多孔膜両表面の平均孔径はどちらも1.1 $\mu$ mであった。高分子多孔膜の平均孔径に対する無機粒子のモード径の比（モード径／平均孔径）は4.9であった。また、高分子多孔膜を使用した24時間電解後のセル電圧の結果は、1.78Vであり、良好な結果であった。キャビテーション試験前後のバブルポイントは、それぞれ150kPa及び145kPaであった。また、無機粒子存在割合はキャビテーション試験の前後で両表面がそれぞれ18.5%及び17.1%であり、断面はそれぞれ19.1%及び17.3%であった。変動試験前後のバブルポイントは、それぞれ150kPa及び140kPaであった。また、無機粒子存在割合は変動試験の前後で両表面がそれぞれ18.5%及び16.9%であり、断面はそれぞれ19.1%及び17.1%であった。

[0142] [実施例2]

酸化ジルコニウム（「EP酸化ジルコニウム」、第一稀元素化学工業社製）135gとN-メチル-2-ピロリドン（和光純薬工業社製）210gを、粒径0.5mmのSUSボールが1kg入った容量1000mLのボールミルポットに投入した。これらを回転数70rpmで25℃雰囲気下において3時間攪拌して、分散させて混合物を得た。得られた混合物を、ステンレス製のざる（網目30メッシュ）により濾過し、混合物からボールを分離した。ボールを分離した混合物にポリスルホン（「ユーデル」（商標）、ソルベイアドバンストポリマーズ社製）45g及びポリビニルピロリドン（重量平均分子量（Mw）900000、和光純薬工業社製）18gを加え、スリーワンモータを用いて60℃で12時間攪拌して溶解させ、以下の成分組成の塗工液を得た。

ポリスルホン	: 15 質量部
ポリビニルピロリドン	: 6 質量部
N-メチル-2-ピロリドン	: 70 質量部
酸化ジルコニウム	: 45 質量部

[0143] この塗工液を、基材であるポリフェニレンサルファイドメッシュ（くればあ社製、膜厚280 $\mu$ m、目開き358 $\mu$ m、糸径150 $\mu$ m）の両表面に対して、コンマコータを用いて塗工厚みが各面150 $\mu$ mとなるよう塗工した。塗工後直ちに、塗工液を塗工した基材を、30 $^{\circ}$ Cの純水／イソプロパノール混合液（和光純薬工業社製、純水／イソプロパノール=50／50（v／v））を溜めた凝固浴の蒸気下へ2分間晒した。その後直ちに、塗工液を塗工した基材を、凝固浴中へ4分間浸漬した。そして、ポリスルホンを凝固させることで基材表面に塗膜を形成させた。その後、純水で塗膜を十分洗浄して高分子多孔膜を有するアルカリ水電解用隔膜を得た。

この高分子多孔膜表面の両平均孔径は1.9 $\mu$ m及び2.0 $\mu$ mであった。高分子多孔膜の平均孔径に対する無機粒子のモード径の比（モード径／平均孔径）は2.5であった。そして、高分子多孔膜を使用した24時間電解後のセル電圧の結果は、1.86Vであり、良好な結果であった。キャビテーション試験前後のバブルポイントは、それぞれ120kPa及び105kPaであった。また、無機粒子存在割合はキャビテーション試験の前後で両表面がそれぞれ19.6%及び16.5%であり、断面はそれぞれ19.2%及び17.5%であった。変動試験前後のバブルポイントは、それぞれ120kPa及び100kPaであった。また、無機粒子存在割合は変動試験の前後で両表面がそれぞれ19.6%及び17.4%であり、断面はそれぞれ19.2%及び17.3%であった。

[0144] [実施例3]

酸化ジルコニウム（「EP 酸化ジルコニウム」、第一稀元素化学工業社製）135gとN-メチル-2-ピロリドン（和光純薬工業社製）210gを、粒径0.5mmのSUSボールが1kg入った容量1000mLのボー

ルミルポットに投入した。これらを回転数70rpmで25℃雰囲気下において3時間攪拌して、分散させて混合物を得た。得られた混合物を、ステンレス製のざる（網目30メッシュ）により濾過し、混合物からボールを分離した。ボールを分離した混合物に、ポリスルホン（「ユーデル」（商標）、ソルベイアドバンストポリマーズ社製）45g及びポリビニルピロリドン（重量平均分子量（Mw）900000、和光純薬工業社製）18gを加え、スリーワンモータを用いて60℃で12時間攪拌して溶解させ、以下の成分組成の塗工液を得た。

ポリスルホン	: 15 質量部
ポリビニルピロリドン	: 6 質量部
N-メチル-2-ピロリドン	: 70 質量部
酸化ジルコニウム	: 45 質量部

[0145] この塗工液を、基材であるポリフェニレンサルファイドメッシュ（くれば社製、膜厚280 $\mu$ m、目開き358 $\mu$ m、糸径150 $\mu$ m）の両表面に対して、コンマコータを用いて塗工厚みが各面150 $\mu$ mとなるよう塗工した。塗工後直ちに、塗工液を塗工した基材を、30℃の純水/N-メチル-2-ピロリドン混合液（=50/50（v/v））を溜めた凝固浴の蒸気下へ30秒間晒した。その後直ちに、塗工液を塗工した基材を、凝固浴中へ4分間浸漬した。そして、ポリスルホンを凝固させることで基材表面に塗膜を形成させた。その後、純水で塗膜を十分洗浄して、高分子多孔膜を有するアルカリ水電解用隔膜を得た。

この高分子多孔膜表面の両平均孔径は0.6 $\mu$ m及び0.8 $\mu$ mであった。高分子多孔膜の平均孔径に対する無機粒子のモード径の比（モード粒/平均孔径）は7.0であった。また、高分子多孔膜を使用した24時間電解後のセル電圧の結果は、1.79Vであり、良好な結果であった。キャビテーション試験前後のバブルポイントは、それぞれ130kPa及び120kPaであった。また、無機粒子存在割合はキャビテーション試験の前後で両表面がそれぞれ17.5%及び16.7%であり、断面はそれぞれ18.1%

及び17.2%であった。変動試験前後のバブルポイントは、それぞれ130kPa及び120kPaであった。また、無機粒子存在割合は変動試験の前後で両表面がそれぞれ17.5%及び16.9%であり、断面はそれぞれ18.1%及び17.5%であった。

[0146] [実施例4]

酸化ジルコニウム（「EP 酸化ジルコニウム」、第一稀元素化学工業社製）135gとN-メチル-2-ピロリドン（和光純薬工業社製）210gを、粒径0.5mmのSUSボールが1kg入った容量1000mLのボールミルポットに投入した。これらを回転数70rpmで25℃雰囲気下において3時間攪拌して、分散させて混合物を得た。得られた混合物を、ステンレス製のざる（網目30メッシュ）により濾過し、混合物からボールを分離した。ボールを分離した混合物に、ポリスルホン（「ユーデル」（商標）、ソルベイアドバンスポリマーズ社製）45g及びポリビニルピロリドン（重量平均分子量（Mw）900000、和光純薬工業社製）18gを加え、スリーワンモータを用いて60℃で12時間攪拌して溶解させ、以下の成分組成の塗工液を得た。

ポリスルホン	: 15質量部
ポリビニルピロリドン	: 6質量部
N-メチル-2-ピロリドン	: 70質量部
酸化ジルコニウム	: 45質量部

[0147] この塗工液を、基材であるポリフェニレンサルファイドメッシュ（くれば社製、膜厚280 $\mu$ m 目開き358 $\mu$ m、糸径150 $\mu$ m）の両表面に対して、コンマコータを用いて塗工厚みが各面50 $\mu$ mとなるよう塗工した。塗工後直ちに、塗工液を塗工した基材を30℃の純水/N-メチル-2-ピロリドン（=50/50（v/v））を溜めた凝固浴の蒸気下へ1分間晒した。その後直ちに、塗工液を塗工した基材を、凝固浴中へ4分間浸漬した。そして、ポリスルホンを凝固させることで基材表面に塗膜を形成させた。その後、純水で塗膜を十分洗浄して、高分子多孔膜を有するアルカリ水電解

用隔膜を得た。

この高分子多孔膜両表面の平均孔径は、 $1.5\ \mu\text{m}$ 、及び $1.7\ \mu\text{m}$ であった。高分子多孔膜の平均孔径に対する無機粒子のモード径の比（モード径／平均孔径）は $3.4$ であった。また、高分子多孔膜を使用した24時間電解後のセル電圧の結果は、 $1.88\ \text{V}$ であり、良好な結果であった。キャビテーション試験前後のバブルポイントは、それぞれ $110\ \text{kPa}$ 及び $105\ \text{kPa}$ であった。また、無機粒子存在割合はキャビテーション試験の前後で両表面がそれぞれ $15.3\%$ 及び $13.4\%$ であり、断面はそれぞれ $15.4\%$ 及び $13.6\%$ であった。変動試験前後のバブルポイントは、それぞれ $110\ \text{kPa}$ 及び $100\ \text{kPa}$ であった。また、無機粒子存在割合は変動試験の前後で両表面がそれぞれ $15.3\%$ 及び $13.2\%$ であり、断面はそれぞれ $15.4\%$ 及び $13.5\%$ であった。

[0148] [比較例1]

N-メチル-2-ピロリドン（和光純薬工業社製） $210\ \text{g}$ に、ポリスルホン（「ユーデル」（商標）、ソルベイアドバンスポリマーズ社製） $45\ \text{g}$ 及びポリビニルピロリドン（重量平均分子量（Mw） $900000$ 、和光純薬工業社製） $18\ \text{g}$ を加え、スリーワンモータを用いて $60^\circ\text{C}$ で12時間攪拌して溶解させ、以下の成分組成の塗工液を得た。

ポリスルホン : 15質量部

ポリビニルピロリドン : 6質量部

N-メチル-2-ピロリドン : 70質量部

[0149] この塗工液を、基材であるポリフェニレンサルファイドメッシュ（くればあ社製、膜厚 $280\ \mu\text{m}$ 、目開き $358\ \mu\text{m}$ 、糸径 $150\ \mu\text{m}$ ）の両表面に対して、コンマコータを用いて塗工厚みが各面 $150\ \mu\text{m}$ となるよう塗工した。塗工後直ちに、塗工液を塗工した基材を、 $30^\circ\text{C}$ の純水／イソプロパノール混合液（和光純薬工業社製、（純水／イソプロパノール） $=50/50$ （v/v））を溜めた凝固浴の蒸気下へ1分間晒した。その後直ちに、塗工液を塗工した基材を、凝固浴中へ4分間浸漬した。そして、ポリスルホンを

凝固させることで基材表面に塗膜を形成させた。その後、純水で塗膜を十分洗浄して高分子多孔膜を有するアルカリ水電解用隔膜を得た。

この高分子多孔膜両表面は平均孔径が $0.8\ \mu\text{m}$ 及び $1.1\ \mu\text{m}$ であった。なお、この高分子多孔膜は親水性無機粒子を含んでいない。また、高分子多孔膜を使用した24時間電解後のセル電圧の結果は、 $2.28\ \text{V}$ と大きい値であり、不良な結果であった。

[0150] [比較例2]

酸化ジルコニウム（「RC-100 酸化ジルコニウム」、第一稀元素化学工業社製） $135\ \text{g}$ とN-メチル-2-ピロリドン（和光純薬工業社製） $210\ \text{g}$ を、粒径 $0.5\ \text{mm}$ のSUSボールが $1\ \text{kg}$ 入った容量 $1000\ \text{mL}$ のボールミルポットに投入した。これらを回転数 $70\ \text{rpm}$ で $25^\circ\text{C}$ 雰囲気下において3時間分散させて混合物を得た。得られた混合物を、ステンレス製のざる（網目30メッシュ）により濾過し、混合物からボールを分離した。ボールを分離した混合物に、ポリスルホン（「ユーデル」（商標）、ソルベイアドバンストポリマーズ社製） $45\ \text{g}$ 及びポリビニルピロリドン（重量平均分子量（Mw） $900000$ 、和光純薬工業社製） $30\ \text{g}$ を加え、スリーワンモータを用いて $60^\circ\text{C}$ で12時間攪拌して溶解させ、以下の成分組成の塗工液を得た。

ポリスルホン	: 15 質量部
ポリビニルピロリドン	: 10 質量部
N-メチル-2-ピロリドン	: 70 質量部
酸化ジルコニウム	: 45 質量部

[0151] この塗工液を、基材であるポリフェニレンサルファイドメッシュ（くればあ社製、膜厚 $280\ \mu\text{m}$ 、目開き $358\ \mu\text{m}$ 、糸径 $150\ \mu\text{m}$ ）の両表面に対して、コンマコータを用いて塗工厚みが各面 $150\ \mu\text{m}$ となるよう塗工した。塗工後直ちに、塗工液を塗工した基材を、 $30^\circ\text{C}$ の純水/N-メチル-2-ピロリドン混合液（ $=50/50\ (\text{v}/\text{v})$ ）を溜めた凝固浴の蒸気下へ3分間晒した。その後直ちに、塗工液を塗工した基材を、凝固浴中へ4分

間浸漬した。そして、ポリスルホンを凝固させることで基材表面に塗膜を形成させた。その後、純水で塗膜を十分洗浄して高分子多孔膜を有するアルカリ水電解用隔膜を得た。

この高分子多孔膜両表面の平均孔径は $3.6\ \mu\text{m}$ 及び $3.8\ \mu\text{m}$ であった。高分子多孔膜の平均孔径に対する無機粒子のモード径の比（モード径／平均孔径）は $1.7$ であった。また、高分子多孔膜を使用した24時間電解後のセル電圧の結果は、 $1.93\ \text{V}$ であり、不良な結果であった。キャビテーション試験前後のバブルポイントは、どちらも $10\ \text{kPa}$ 未満であった。また、無機粒子存在割合はキャビテーション試験の前後で両表面がそれぞれ $19.4\%$ 及び $3.3\%$ であり、断面はそれぞれ $18.7\%$ 及び $7.8\%$ であった。変動試験前後のバブルポイントは、どちらも $10\ \text{kPa}$ 未満であった。また、無機粒子存在割合は変動試験の前後で両表面がそれぞれ $19.4\%$ 及び $7.7\%$ であり、断面はそれぞれ $18.7\%$ 及び $7.7\%$ であった。

[0152] [比較例3]

酸化ジルコニウム（「RC-100 酸化ジルコニウム」、第一稀元素化学工業社製） $135\ \text{g}$ とN-メチル-2-ピロリドン（和光純薬工業社製） $210\ \text{g}$ を、粒径 $0.5\ \text{mm}$ のSUSボールが $1\ \text{kg}$ 入った容量 $1000\ \text{mL}$ のボールミルポットに投入した。これらを回転数 $70\ \text{rpm}$ で $25\ \text{C}$ 雰囲気下において3時間攪拌して、分散させて混合物を得た。得られた混合物を、ステンレス製のざる（網目30メッシュ）により濾過し、混合物からボールを分離した。ボールを分離した混合物に、ポリスルホン（「ユーデル」（商標）、ソルベイアドバンスポリマーズ社製） $45\ \text{g}$ 及びポリビニルピロリドン（重量平均分子量（Mw） $900000$ 、和光純薬工業社製） $30\ \text{g}$ を加え、スリーワンモータを用いて $60\ \text{C}$ で12時間攪拌して溶解させ、以下の成分組成の塗工液を得た。

ポリスルホン	: 15質量部
ポリビニルピロリドン	: 10質量部
N-メチル-2-ピロリドン	: 70質量部

酸化ジルコニウム : 45質量部

[0153] この塗工液を、基材であるポリフェニレンサルファイドメッシュ（くればあ社製、膜厚280 $\mu$ m、目開き358 $\mu$ m、糸径150 $\mu$ m）の両表面に対して、コンマコータを用いて塗工厚みが各面100 $\mu$ mとなるよう塗工した。塗工後直ちに、塗工液を塗工した基材を、30 $^{\circ}$ Cの純水／イソプロパノール混合液（和光純薬工業社製純水／イソプロパノール＝50／50（v／v））を溜めた凝固浴の蒸気下へ2分間晒した。その後直ちに、塗工液を塗工した基材を、凝固浴中へ4分間浸漬した。そして、ポリスルホンを凝固させることで基材表面に塗膜を形成させた。その後、純水で塗膜を十分洗浄して高分子多孔膜を有するアルカリ水電解用隔膜を得た。

この高分子多孔膜両表面の平均孔径は2.8 $\mu$ m及び2.9 $\mu$ mであった。高分子多孔膜の平均孔径に対する無機粒子のモード径の比（モード径／平均孔径）は2.0であった。また、高分子多孔膜を使用した24時間電解後のセル電圧の結果は、1.91Vであり、不良な結果であった。キャビテーション試験前後のバブルポイントは、それぞれ40kPa及び15kPaであった。また、無機粒子存在割合はキャビテーション試験の前後で両表面がそれぞれ17.8%及び4.3%であり、断面はそれぞれ18.0%及び8.4%であった。変動試験前後のバブルポイントは、それぞれ40kPa及び20kPaであった。また、無機粒子存在割合は変動試験の前後で両表面がそれぞれ17.8%及び5.0%であり、断面はそれぞれ18.0%及び8.4%であった。

[0154] [比較例4]

酸化ジルコニウム（「RC-100 酸化ジルコニウム」、第一稀元素化学工業）135gとN-メチル-2-ピロリドン（和光純薬工業社製）210gを、粒径0.5mmのSUSボールが1kg入った容量1000mLのボールミルポットに投入した。これらを回転数70rpmで25 $^{\circ}$ C雰囲気下において3時間攪拌して、分散させて混合物を得た。得られた混合物を、ステンレス製のざる（網目30メッシュ）により濾過し、混合物からボールを

分離した。ボールを分離した混合物に、ポリスルホン（「ユーデル」（商標）、ソルベイアドバンストポリマーズ社製）45g及びポリビニルピロリドン（重量平均分子量（Mw）900000、和光純薬工業社製）30gを加え、スリーワンモータを用いて60℃で12時間攪拌して溶解させ、以下の成分組成の塗工液を得た。

ポリスルホン	: 15質量部
ポリビニルピロリドン	: 10質量部
N-メチル-2-ピロリドン	: 70質量部
酸化ジルコニウム	: 45質量部

[0155] この塗工液を、基材であるポリフェニレンサルファイドメッシュ（くれば社製、膜厚280 $\mu$ m、目開き358 $\mu$ m、糸径150 $\mu$ m）の両表面に対して、コンマコータを用いて塗工厚みが各面200 $\mu$ mとなるよう塗工した。塗工後直ちに、塗工液を塗工した基材を、30℃の純水／イソプロパノール混合液（和光純薬工業社製、純水／イソプロパノール=50／50（v／v））を溜めた凝固浴の蒸気下へ2分間晒した。その後直ちに、塗工液を塗工した基材を、凝固浴中へ4分間浸漬した。そして、ポリスルホンを凝固させることで基材表面に塗膜を形成させた。その後、純水で塗膜を十分洗浄して、高分子多孔膜を有するアルカリ水電解用隔膜を得た。

この高分子多孔膜表面の平均孔径は2.4 $\mu$ m及び2.6 $\mu$ mであった。高分子多孔膜の平均孔径に対する無機粒子のモード径の比（モード径／平均孔径）は、2.2であった。また、高分子多孔膜を使用した24時間電解後のセル電圧の結果は、2.13Vであり、不良な結果であった。キャビテーション試験前後のバブルポイントは、それぞれ60kPa及び20kPaであった。また、無機粒子存在割合はキャビテーション試験の前後で両表面がそれぞれ18.3%及び4.8%であり、断面はそれぞれ18.1%及び9.1%であった。変動試験前後のバブルポイントは、それぞれ60kPa及び25kPaであった。また、無機粒子存在割合は変動試験の前後で両表面がそれぞれ18.3%及び3.9%であり、断面はそれぞれ18.1%及び

9. 4%であった。

[0156] 各実施例及び各比較例の隔膜の製造条件及び評価結果等を、表1及び表2に示す。

[0157] [表1]

		単位	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4		
表面1平均孔径		μm	1.1	1.9	0.6	1.5	0.8	3.6	2.8	2.4		
表面2平均孔径		μm	1.1	2.0	0.8	1.7	1.1	3.8	2.9	2.6		
厚み		μm	540	580	550	330	610	580	510	660		
気孔率		%	45	43	34	50	32	40	35	46		
モード粒径		μm	5.4	5.0	5.6	5.8	N.A.	6.3	5.9	5.7		
モード粒径/平均孔径比		—	4.9	2.5	7.0	3.4	N.A.	1.7	2.0	2.2		
セル電圧(24hr後)		V	1.78	1.86	1.79	1.88	2.28	1.93	1.91	2.13		
接触角(電解前)		deg	41.7	41.0	39.6	42.2	86.6	42.7	41.3	43.8		
接触角(24hr後)		deg	42.1	41.5	40.2	43.5	86.7	53.3	49.2	52.7		
親水性評価		deg	0.4	0.5	0.6	1.3	0.1	10.6	7.9	8.9		
引張破断強度(MD/TD)		N	92/101	98/97	103/101	100/101	94/104	92/101	101/99	94/100		
引き裂き強度(MD/TD)		N	35/38	45/43	36/45	41/37	34/43	35/35	42/38	45/36		
ガス遮断性		—	A	C	B	B	E	A	D	B		
平均透水孔径		μm	0.4	0.5	0.2	0.6	0.4	0.7	0.6	0.6		
最大孔径		μm	1.2	1.5	1.4	1.6	18.0<	18.0<	4.5	3.0		
キャピタリシオン試験	バブルポイント	前	kPa	150	120	130	110	<10	<10	40	60	
		後	kPa	145	105	120	105	<10	<10	15	20	
	親水性無機粒子の存在割合(表面)	前	%	18.5	19.6	17.5	15.3	—	19.4	17.8	18.3	
		後	%	17.1	16.5	16.7	13.4	—	3.3	4.3	4.8	
		減少度	—	0.08	0.16	0.05	0.12	—	0.83	0.76	0.74	
		判定	—	A	B	A	B	—	C	C	C	
	親水性無機粒子の存在割合(断面)	前	%	19.1	19.2	18.1	15.4	—	18.7	18.0	18.1	
		後	%	17.3	17.5	17.2	13.6	—	7.8	8.4	9.1	
		減少度	—	0.09	0.09	0.05	0.12	—	0.58	0.53	0.50	
		判定	—	A	A	A	B	—	C	C	C	
	変動試験	バブルポイント	前	kPa	150	120	130	110	<10	<10	40	60
			後	kPa	140	100	120	100	<10	<10	20	25
親水性無機粒子の存在割合(表面)		前	%	18.5	19.6	17.5	15.3	—	19.4	17.8	18.3	
		後	%	16.9	17.4	16.9	13.2	—	4.3	5.0	3.9	
		減少度	—	0.09	0.11	0.03	0.14	—	0.78	0.72	0.79	
		判定	—	A	B	A	B	—	C	C	C	
親水性無機粒子の存在割合(断面)		前	%	19.1	19.2	18.1	15.4	—	18.7	18.0	18.1	
		後	%	17.1	17.3	17.5	13.5	—	7.7	8.4	9.4	
		減少度	—	0.10	0.10	0.03	0.12	—	0.59	0.53	0.48	
		判定	—	B	B	A	B	—	C	C	C	

[0158] [表2]

塗工液組成	高分子樹脂	単位	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
		—	PSF	PSF	PSF	PSF	PSF	PSF	PSF	PSF
塗工液組成	質量部	15	15	15	15	15	15	15	15	15
	PVP	6	6	6	6	6	6	10	10	10
	NMP	70	70	70	70	70	70	70	70	70
	ZrO <sub>2</sub> (グレード)	—	EP	EP	EP	EP	—	RC100	RC100	RC100
凝固浴	割合(組成)	—	H2O/IPA	H2O/IPA	H2O/NMP	H2O/NMP	H2O/IPA	H2O/NMP	H2O/IPA	H2O/IPA
		v/v	50/50	50/50	50/50	50/50	50/50	50/50	50/50	50/50
	温度	°C	38.0	41.0	39.9	40.5	38.7	40.1	41.0	40.6
	塗工厚み	μm	150	150	150	50	150	150	100	200
蒸気暴露時間	min	1.0	2.0	0.5	1.0	1.0	3.0	2.0	2.0	
凝固浴浸漬時間	min	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	

[0159] 表中、以下の略称を用いた。

PSF：ポリスルホン、PVP：ポリビニルピロリドン、NMP：N-メチル-2-ピロリドン、ZrO<sub>2</sub>：酸化ジルコニウム

[0160] [実施例5~10]

表4の塗工液組成及び製膜条件を基に、実施例1と同様の要領で高分子多孔膜を有するアルカリ水電解用隔膜を作製した。それぞれの高分子多孔膜に

対して各種測定した結果を表3に示す。尚、実施例で使用した高分子樹脂は、下記の通りである。

P P S F : ポリフェニルスルホン「レーデルR-5000」(商標)、ソルベイアドバンストポリマーズ社製

P E S : ポリエーテルスルホン「ベラデル3200」(商標)、ソルベイアドバンストポリマーズ社製

[0161] [比較例5～8、比較例10]

表4の塗工液組成及び製膜条件を基に、実施例1と同様の要領で高分子多孔膜を有するアルカリ水電解用隔膜を作製した。それぞれの多孔膜に対して各種測定した結果を表3に示す。

[0162] [比較例9]

比較例1と同様にして製膜した多孔膜を、特開2014-12889号公報の実施例7に記載の方法と同様にして親水化処理及び酸化ジルコニウム析出を行った。具体的には、比較例1で得られた多孔膜を、2-プロパノールに浸漬させて濡らし、次いで多孔膜を乾燥させない様にしてポリビニルアルコール(PVA、重合度1500)水溶液(濃度1.0重量%)に浸漬し、室温にて60分間静置して置換した。その後、この多孔膜をグルタルアルデヒド水溶液(濃度25重量%)30g、6モル塩酸5gおよび純水250gを混合して調製した架橋液に浸漬させ、1時間架橋反応させた。次いで、多孔膜を架橋液から取り出し、純水で5回洗浄した後、湿潤したままの状態多孔膜をSUS製の枠にクリップで固定し、50℃の熱風循環式乾燥機で3時間乾燥して、親水処理された多孔膜を得た。別に、ジルコニウム化水素酸(森田化学製 濃度40%)7.0gを純水65.0gに溶解して得られた溶液と、ホウ酸(和光純薬製)0.6gを純水20.0gに溶解して得られた溶液を混合して、酸化ジルコニウム析出用の溶液を調製した。この溶液90.0gに対して、上記親水処理された多孔膜(80mm角)を浸漬し、25℃にて100時間静置して、微多孔膜にZrO<sub>2</sub>を析出させた。その後、多孔膜を溶液から取り出し、湿潤したままの状態SUS製の枠にクリップ

で固定し、50℃の熱風循環式乾燥機で60分間加熱処理して、ZrO<sub>2</sub>含有多孔膜を得た。得られた多孔膜に対して各種測定した結果を表3に示す。

[0163] [比較例11～13]

実施例1において、塗工液を基材に対してコンマコータの片面にのみ注ぎ、表4の(1)に記載の塗工液組成及び製膜条件で高分子多孔膜を製膜した。その後、得られた多孔膜を再度コンマコータに通し、同様の手順で(2)の塗工液組成及び製膜条件で、(1)とは反対の基材面に高分子多孔膜を製膜した。尚、比較例11については、基材に対して片面のみに塗工して製膜した。それぞれの高分子多孔膜に対して各種測定した結果を表3に示す。

[0164]

[表3]

単位	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9	比較例10	比較例11	比較例12	比較例13
表面1平均孔径	1.7	0.7	0.7	1.4	0.8	1.5	0.4	1.8	3.3	0.3	0.8	0.1	0.3	0.4	1.8
表面2平均孔径	1.8	0.8	0.9	1.5	0.8	1.7	0.5	1.9	3.4	0.4	1.1	4.5	4.0	1.5	3.3
厚み	460	540	500	490	490	280	320	570	460	580	610	140	250	520	590
気孔率	58	41	38	45	56	54	65	65	62	66	28	61	58	49	64
モド粒径	4.7	5.1	4.6	5.1	4.8	5.3	5.2	5	4.9	4.8	2.1	4.9	4.5	5.1	5
モド粒径/平均孔径比	2.6	6.4	5.1	3.4	6.0	3.1	10.4	2.6	1.4	11.5	1.9	1.1	1.1	3.4	1.5
セル電圧(24hr後)	1.81	1.84	1.84	1.82	1.90	1.83	1.99	1.86	1.84	2.06	1.85	1.95	1.86	1.91	1.86
接触角(電解質)	44.1	43.4	39.9	38.7	40.1	39.4	37.5	39.6	38.8	37.9	86.6	43.3	39.7	39.7	38.6
接触角(24hr後)	45.2	43.6	40.5	41.5	40.5	40.2	38.1	42.5	48.7	38.2	86.7	79.5	74.5	43.4	44.4
親水性評価	1.1	0.2	0.6	2.8	0.4	0.8	0.8	2.9	7.9	0.3	0.1	38.2	34.8	3.7	5.8
親水性評価	98/98	100/99	98/95	97/100	90/92	88/85	95/92	98/102	95/94	96/99	94/104	10/8	11/10	101/103	98/100
引き裂き強度	38/39	40/38	38/38	39/41	42/39	35/33	44/43	40/38	39/40	41/44	34/43	5/8	6/6	39/44	43/45
ガス透過性	C	B	A	B	C	B	B	D	E	B	C	C	E	B	D
平均透水孔径	0.6	0.5	0.4	0.7	0.4	0.6	0.3	0.5	0.8	0.3	0.5	1.0	1.3	0.7	0.8
最大孔径	1.8	1.1	1.1	1.6	1.2	1.6	0.9	2.0	18.0<	0.9	18.0<	18.0<	1.8	1.6	18.0<
ハフポポイント	前	100	160	115	150	110	195	90	<10	205	<10	<10	100	110	<10
後	100	150	150	105	135	105	180	85	<10	180	<10	<10	<10	45	<10
親水性無機粒子の存在割合(表面)	前	18.5	17.4	18.3	16.2	15.9	13.2	17.8	16.2	15.6	—	17.1	15.8	16.0	17.7
後	17.7	15.8	16.7	14.9	15.1	15.3	7.6	5.2	3.8	5.4	—	5.1	4.8	6.2	3.7
減少度	—	0.04	0.09	0.08	0.05	0.11	0.42	0.71	0.77	0.65	—	0.70	0.70	0.61	0.79
判定	A	A	A	A	A	B	C	C	C	C	—	C	C	C	C
親水性無機粒子の存在割合(断面)	前	19.0	18.2	17.9	17.2	17.5	19.1	18.2	17.1	16.3	—	17.5	16.3	16.8	18.9
後	17.5	16.2	16.5	15.6	15.7	16.7	8.3	9.0	7.2	8.7	—	6.5	7.8	7.9	8.5
減少度	—	0.08	0.11	0.08	0.09	0.10	0.46	0.51	0.58	0.47	—	0.63	0.52	0.53	0.55
判定	A	B	A	A	B	B	C	C	C	C	—	C	C	C	C
ハフポポイント	前	105	160	115	150	110	195	90	<10	205	<10	<10	100	110	<10
後	100	145	150	110	140	110	170	50	<10	190	<10	<10	<10	40	<10
親水性無機粒子の存在割合(表面)	前	18.5	17.4	18.3	16.2	15.9	17.2	17.8	16.2	15.6	—	17.1	15.8	16.0	17.7
後	17.5	15.6	16.8	14.7	15.3	15.7	5.5	6.0	3.2	3.4	—	1.7	4.4	3.7	2.2
減少度	—	0.05	0.10	0.08	0.09	0.04	0.58	0.66	0.80	0.78	—	0.90	0.72	0.77	0.88
判定	A	B	A	A	A	A	C	C	C	C	—	C	C	C	C
親水性無機粒子の存在割合(断面)	前	19.0	18.2	17.9	17.2	17.5	19.1	18.2	17.1	16.3	—	17.5	16.3	16.8	18.9
後	17.3	16.4	16.2	15.4	16.0	16.2	8.5	8.6	7.7	8.2	—	7.0	7.4	7.4	7.4
減少度	—	0.09	0.10	0.09	0.10	0.09	0.44	0.53	0.55	0.50	—	0.60	0.55	0.52	0.61
判定	A	B	A	B	A	B	C	C	C	C	—	C	C	C	C

キャピラリー試験

変動試験



## [0166] [実施例 1 1]

酸化ジルコニウム（「EP酸化ジルコニウム」、第一稀元素化学工業社製）30g、フタル酸ジオクチル（和光純薬工業社製、以下DOP）50g、ポリエーテルスルホン（「ベラデル3200」（商標）、ソルベイアドバンストポリマーズ社製）を、200℃に昇温したプラストミル（東洋精機社製「50MR」）で10分間50rpmの回転速度で混練した。次いで、得られた混練物を9cm角で厚み1mmのSUS製スペーサの空隙部に置き、200℃のホットプレスで3分間予熱し、その後、5分間圧縮成形した。成形後の混練物は、直ぐに50℃のホットプレスで冷却し、プレス成型物を得た。得られた成形物は、イソプロパノール（和光純薬工業社製）に24時間浸漬して、DOPを抽出した。抽出後の成形物は、乾燥後、90℃の2軸延伸機（井元製作所社製「IMC-1907」）で面積が4倍になるよう縦横に延伸し、高分子多孔膜を有するアルカリ水電解用隔膜を得た。組成及び製膜条件の詳細を表6に示す。また、得られた高分子多孔膜に対して各種測定した結果を表5に示す。

## [0167] [実施例 1 2、比較例 1 3 及び 1 4]

表6の組成及び製膜条件を基に、実施例11と同様の要領で高分子多孔膜を有するアルカリ水電解用隔膜を作製した。それぞれの高分子多孔膜に対して各種測定した結果を表5に示す。

## [0168]

[表5]

		単位	実施例11	実施例12	比較例14	比較例15		
表面1平均孔径		μm	0.8	1.9	0.9	3.4		
表面2平均孔径		μm	0.9	2	1.2	3.9		
厚み		μm	260	270	240	250		
気孔率		%	56	46	62	55		
モード粒径		μm	3.5	4.1	N.A.	N.A.		
モード粒径／平均孔径比		—	3.9	2.1	N.A.	N.A.		
セル電圧(24hr後)		V	1.83	1.85	2.05	2.13		
接触角(電解前)		deg	43.5	41.2	106.5	110.1		
接触角(24hr後)		deg	45.4	42.7	105.6	106.6		
親水性評価		deg	1.9	1.5	-0.9	-3.5		
ガス遮断性		—	A	C	E	E		
平均透水孔径		μm	0.4	0.6	0.5	0.8		
最大孔径		μm	1.1	1.7	18.0<	18.0<		
キャピテーション試験	バブルポイント	前	kPa	160	105	<10	<10	
		後	kPa	150	100	<10	<10	
	親水性無機粒子の存在割合(表面)	前	%	15.2	14.4	—	—	
		後	%	13.7	12.5	—	—	
		減少度	—	0.10	0.13	—	—	
		判定	—	B	B	—	—	
	親水性無機粒子の存在割合(断面)	前	%	17.6	18.4	—	—	
		後	%	16.0	15.8	—	—	
		減少度	—	0.09	0.14	—	—	
		判定	—	A	B	—	—	
	変動試験	バブルポイント	前	kPa	160	105	<10	<10
			後	kPa	145	105	<10	<10
親水性無機粒子の存在割合(表面)		前	%	15.2	14.4	—	—	
		後	%	14.0	12.3	—	—	
		減少度	—	0.08	0.15	—	—	
		判定	—	A	B	—	—	
親水性無機粒子の存在割合(断面)		前	%	17.6	18.4	—	—	
		後	%	16.6	15.3	—	—	
		減少度	—	0.06	0.17	—	—	
		判定	—	A	B	—	—	

[0169] [表6]

		単位	実施例11	実施例12	比較例14	比較例15
塗工液	高分子樹脂	—	PES	PPSF	PES	PPSF
		質量部	38	15	35	35
	可塑剤	—	DOP	DOP	DOP	DOP
		質量部	70	70	65	65
	ZrO <sub>2</sub> (グレード)	—	EP	EP	—	—
		質量部	45	45	0	0
混合温度		°C	200	200	200	200
製膜	厚み	μm	1000	1000	1000	1000
	プレス温度 加熱	°C	200	200	200	200
	プレス温度 冷却	°C	50	50	50	50
延伸	倍率(MD×TD)	倍	2×2	2×2	2×2	2×2
	温度	°C	90	80	90	80

[0170] [実施例13]

酸化ジルコニウム（「EP酸化ジルコニウム」、第一稀元素化学工業社製）30g、流動パラフィン（松村石油研究所社製）120g、高密度ポリエチレン（密度0.95、粘度平均分子量25万）を、容量1Lのボールミル中で粉碎混合した。得られた混合物は9cm角で厚み1mmのSUS製スペーサの空隙部に置き、120℃のホットプレスで3分間予熱し、その後、5分間圧縮成形した。成形後の混練物は、直ぐに100℃のホットプレスで冷却し、プレス成型物を得た。得られた成形物は、イソプロパノール（和光純薬工業社製）に24時間浸漬して、DOPを抽出した。抽出後の成形物は、乾燥後、120℃の2軸延伸機（井元製作所社製「IMC-1907」）で面積が4倍になるよう縦横に延伸し、高分子多孔膜を有するアルカリ水電解用隔膜を得た。組成及び製膜条件を表8に示す。得られた高分子多孔膜に対して各種測定した結果を表7に示す。

[0171] [実施例14、比較例15及び16]

表8の組成及び製膜条件を基に、実施例13と同様の要領で高分子多孔膜を有するアルカリ水電解用隔膜を作製した。それぞれの高分子多孔膜に対して各種測定した結果を表7に示す。

[0172]

[表7]

		単位	実施例13	実施例14	比較例16	比較例17		
表面1平均孔径		μm	0.8	1.5	2.7	2.5		
表面2平均孔径		μm	1.0	1.7	2.8	2.8		
厚み		μm	260	240	270	260		
気孔率		%	43	46	49	47		
モード粒径		μm	3.3	3.4	N.A.	N.A.		
モード粒径/平均孔径比		—	3.3	2.0	N.A.	N.A.		
セル電圧(24hr後)		V	1.82	1.86	2.19	2.13		
接触角(電解前)		deg	39.9	42.2	95.2	93.7		
接触角(24hr後)		deg	40.6	45.3	94.5	92.2		
親水性評価		deg	0.7	3.1	-0.7	-1.5		
ガス遮断性		—	B	B	E	E		
平均透水孔径		μm	0.4	0.5	0.7	0.6		
最大孔径		μm	1.3	1.6	18.0<	18.0<		
キャピテーション試験	バブルポイント	前	kPa	135	115	<10	<10	
		後	kPa	120	110	<10	<10	
	親水性無機粒子の存在割合(表面)	前	%	13.1	14.0	—	—	
		後	%	11.9	13.2	—	—	
		減少度	—	0.09	0.06	—	—	
		判定	—	A	A	—	—	
	親水性無機粒子の存在割合(断面)	前	%	14.5	14.1	—	—	
		後	%	13.1	12.3	—	—	
		減少度	—	0.10	0.13	—	—	
		判定	—	B	B	—	—	
	変動試験	バブルポイント	前	kPa	135	115	<10	<10
			後	kPa	125	110	<10	<10
親水性無機粒子の存在割合(表面)		前	%	13.1	14.0	—	—	
		後	%	12.0	12.9	—	—	
		減少度	—	0.08	0.08	—	—	
		判定	—	A	A	—	—	
親水性無機粒子の存在割合(断面)		前	%	14.5	14.1	—	—	
		後	%	13.4	12.1	—	—	
		減少度	—	0.08	0.14	—	—	
		判定	—	A	B	—	—	

[0173] [表8]

		単位	実施例13	実施例14	比較例16	比較例17
混合液	高分子樹脂	—	PE	PP	PE	PP
		質量部	10	10	10	10
	滑剤	—	流動パラフィン	流動パラフィン	流動パラフィン	流動パラフィン
		質量部	40	40	40	40
	ZrO <sub>2</sub> (グレード)	—	EP	EP	—	—
		質量部	10	10	0	0
製膜	厚み	μm	1000	1000	1000	1000
	製膜温度	°C	100	100	100	100
延伸	倍率(MD×TD)	倍	2×2	2×2	2×2	2×2
	温度	°C	120	120	120	120

[0174] 本出願は、2015年3月18日出願の日本特許出願(特願2015-054517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。

### 産業上の利用可能性

[0175] 本発明によれば、長期の電解においても高分子多孔膜表面孔内の親水性無機粒子が欠落することなく、親水性が維持され、泡付着によりイオン透過性が阻害されないアルカリ水電解用隔膜、アルカリ水電解装置及びアルカリ水

電解用隔膜の製造方法を提供することができ、水の電気分解等に幅広く利用することができる。

### 符号の説明

- [0176]
- 1 . . . 陰極室、
  - 2 . . . 陽極室、
  - 3 . . . アルカリ水電解用隔膜、
  - 10 . . . 電解槽、
  - 11 . . . 陰極、
  - 12 . . . 陰極タンク、
  - 21 . . . 陽極、
  - 22 . . . 陽極タンク、
  - 30 . . . 電解液供給ライン、
  - 40 . . . ポンプ

## 請求の範囲

- [請求項1] 高分子樹脂と親水性無機粒子を含む高分子多孔膜を有し、  
前記高分子多孔膜の気孔率が30%以上60%以下であり、  
前記高分子多孔膜の両表面の平均孔径が、 $0.5\ \mu\text{m}$ 以上 $2.0\ \mu\text{m}$ 以下であり、  
前記高分子多孔膜の平均孔径に対する前記親水性無機粒子のモード粒径の比（モード粒径／平均孔径）が、2.0以上である、アルカリ水電解用隔膜。
- [請求項2] 高分子樹脂と親水性無機粒子を含む高分子多孔膜を有し、  
前記高分子多孔膜の気孔率が30%以上60%以下であり、  
周波数40kHz、音圧190dbの超音波洗浄処理を60分間行うキャビテーション試験の前後において、90°Cで測定される前記高分子多孔膜のバブルポイントが100kPa以上である、アルカリ水電解用隔膜。
- [請求項3] 前記高分子多孔膜の両表面の平均孔径が、 $0.5\ \mu\text{m}$ 以上 $2.0\ \mu\text{m}$ 以下であり、  
前記高分子多孔膜の平均孔径に対する前記親水性無機粒子のモード粒径の比（モード粒径／平均孔径）が、2.0以上である、請求項2に記載のアルカリ水電解用隔膜。
- [請求項4] 前記高分子多孔膜の両表面において、粒子解析測定により算出される前記親水性無機粒子の存在割合が、前記キャビテーション試験前後において、10%以上である、請求項2又は3に記載のアルカリ水電解用隔膜。
- [請求項5] 前記高分子多孔膜の断面において、粒子解析測定により算出される前記親水性無機粒子の存在割合が、前記キャビテーション試験前後において、10%以上である、請求項2～4のいずれか一項に記載のアルカリ水電解用隔膜。
- [請求項6] 前記高分子多厚膜の両表面又は断面における前記親水性無機粒子の

存在割合の、前記キャビテーション試験による減少度が0.20未満である、請求項4又は5に記載のアルカリ水電解用隔膜。

[請求項7] 前記高分子樹脂が、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ばれる少なくとも1種を含む、請求項1～6のいずれか一項に記載のアルカリ水電解用隔膜。

[請求項8] 前記高分子多孔膜の厚みが、300 $\mu$ m以上600 $\mu$ m以下である、請求項1～7のいずれか一項に記載のアルカリ水電解用隔膜。

[請求項9] 前記親水性無機粒子が、酸化ジルコニウムを含む、請求項1～8のいずれか一項に記載のアルカリ水電解用隔膜。

[請求項10] 多孔性支持体をさらに含む、請求項1～9のいずれか一項に記載のアルカリ水電解用隔膜。

[請求項11] 前記多孔性支持体が、メッシュ、不織布、織布、及び、不織布と前記不織布に内在する織布とを含む複合布からなる群より選ばれるいずれか1種である、請求項10に記載のアルカリ水電解用隔膜。

[請求項12] 前記多孔性支持体が、ポリフェニレンサルファイドを含む、請求項10又は11に記載のアルカリ水電解用隔膜。

[請求項13] 陽極と、  
陰極と、  
前記陽極と前記陰極との間に配置された、請求項1～12のいずれか一項に記載のアルカリ水電解用隔膜と、  
を備える、アルカリ水電解装置。

[請求項14] 請求項13に記載のアルカリ水電解装置に対して、変動電源を用いて電圧を印加することにより、アルカリ水を電解する工程を含む、水素の製造方法。

[請求項15] (A) 前記高分子樹脂と、当該高分子樹脂を溶解する溶媒と、前記親水性無機粒子とを含有する溶液を調製する工程と、

(B) 前記溶液を基材に塗工し、当該基材上に塗膜を形成する工程と、

(C) 前記塗膜の基材とは反対側の表面を、前記高分子樹脂の貧溶媒の蒸気を含む気体に晒す工程と、

(D) 基材上の塗膜を、前記高分子樹脂の貧溶媒を含む凝固浴に浸漬させ、高分子多孔膜を形成する工程と、

を含む、請求項 1 ～ 12 のいずれか一項に記載のアルカリ水電解用隔膜の製造方法。

[請求項16] 前記凝固浴中の前記貧溶媒が、更に前記溶媒を含む、請求項 15 に記載のアルカリ水電解用隔膜の製造方法。

[請求項17] 前記凝固浴中の溶媒の濃度が、30～70質量%である、請求項 15 又は 16 に記載のアルカリ水電解用隔膜の製造方法。

[請求項18] 前記溶媒が、N-メチル-2-ピロリドンを含む、請求項 15 ～ 17 のいずれか一項に記載のアルカリ水電解用隔膜の製造方法。

[請求項19] (E) 前記高分子樹脂と、当該高分子樹脂を溶解する溶媒と、前記親水性無機粒子とを、得られる分散溶液の相分離温度よりも高い温度で混合して均一な分散溶液を得る工程と、

(F) 前記分散溶液を分散溶液の相分離温度よりも高い温度で押出して成形して押出成形物を得る工程と、

(G) 前記 (F) 工程で得た押出成形物を分散溶液の相分離温度以下に冷却して凝固させる工程と、

(H) 前記 (G) 工程で得た押出成形物から溶媒を抽出して高分子多孔膜を得る工程と、

を含む、請求項 1 ～ 12 のいずれか一項に記載のアルカリ水電解用隔膜の製造方法。

[請求項20] さらに延伸工程を含む、請求項 19 に記載のアルカリ水電解隔膜の製造方法。

[請求項21] (I) 高分子樹脂及び親水性無機粒子を含む混合物をペースト押出する工程と、

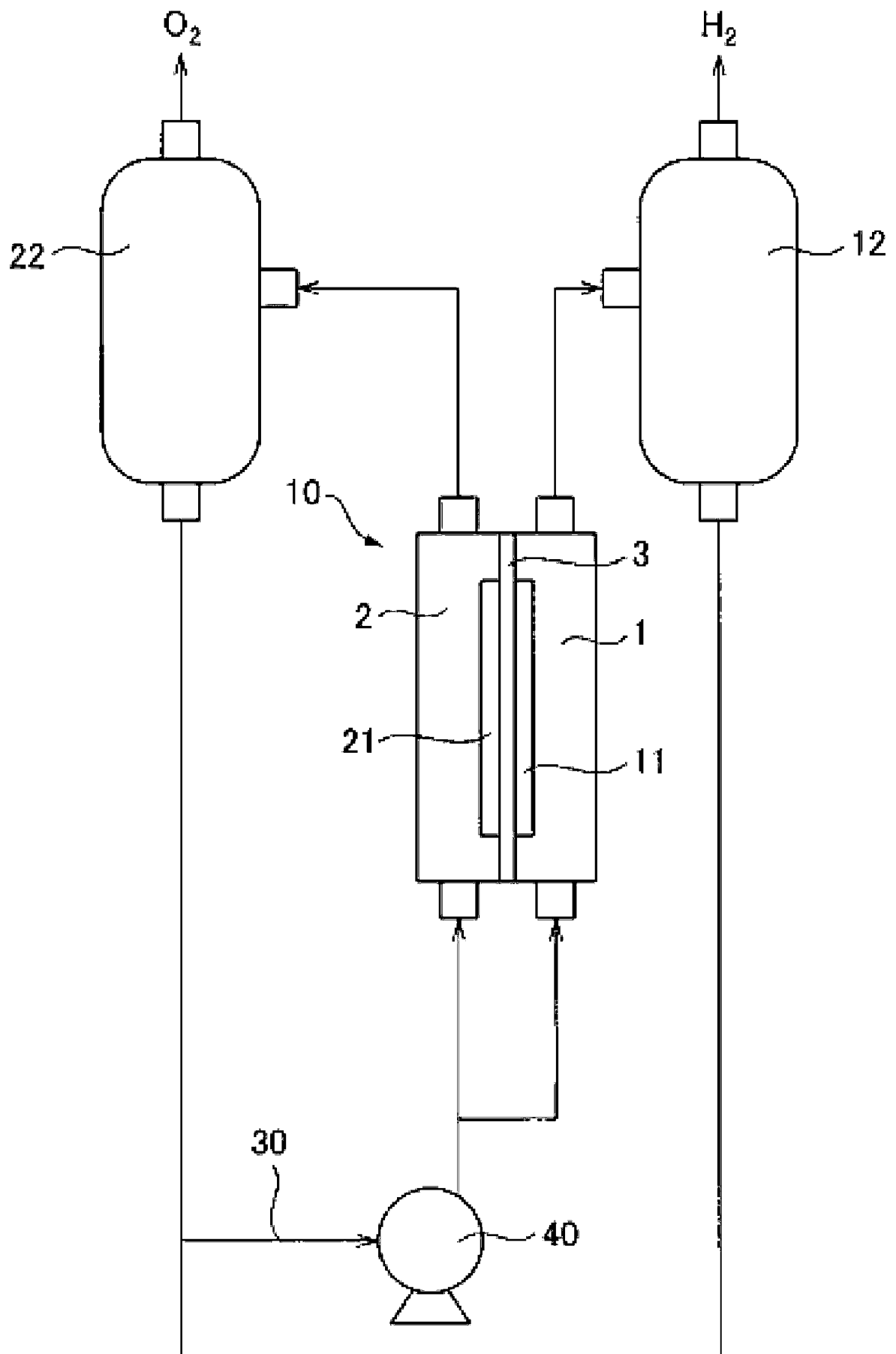
(J) 押出されたペーストを圧延してシート状多孔質膜を得る工程

と、

(K) 得られたシート状多孔質膜をさらに縦方向及び／又は横方向に延伸する工程と、

を含む、請求項 1 ～ 12 のいずれか一項に記載のアルカリ水電解用隔膜の製造方法。

[図1]





## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/058873

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2013/183584 A1 (Nitto Denko Corp.), 12 December 2013 (12.12.2013), entire text & JP 2014-12889 A	1-21
A	JP 62-199629 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 03 September 1987 (03.09.1987), entire text (Family: none)	1-21
A	JP 61-130347 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 18 June 1986 (18.06.1986), entire text & US 4604170 A                      & EP 185228 A2 & DE 3581791 D                      & CA 1269346 A & CN 85109358 A	1-21
P,A	JP 2015-117417 A (Asahi Kasei Corp.), 25 June 2015 (25.06.2015), entire text (Family: none)	1-21

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C25B13/02(2006.01)i, C25B13/08(2006.01)i		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C25B13/02, 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 1971-2016年 日本国実用新案登録公報 1996-2016年 日本国登録実用新案公報 1994-2016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) JSTPlus (JDreamIII)		
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 2002-505506 A (ラモツト・ユニバーシテイ・オーソリテイ・フ オー・アプライド・リサーチ・アンド・インダストリアル・デベロ ツプメント・リミテツド) 2002.02.19, 全文 & JP 4937449 B & US 6811911 B1 & WO 1999/044245 A1 & EP 1066656 A & DE 69943335 D & IL 123419 A & IL 126830 A & AU 2636999 A & CA 2320696 A & IL 123419 A0	1-21
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。		
<input 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矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「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 03.06.2016	国際調査報告の発送日 14.06.2016	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 向井 佑 電話番号 03-3581-1101 内線 3425	4E 5078

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 59-166541 A (ジャパンゴアテックス株式会社) 1984. 09. 19, 全文 (ファミリーなし)	1-21
A	WO 2013/183584 A1 (日東電工株式会社) 2013. 12. 12, 全文 & JP 2014-12889 A	1-21
A	JP 62-199629 A (旭硝子株式会社) 1987. 09. 03, 全文 (ファミリーなし)	1-21
A	JP 61-130347 A (旭硝子株式会社) 1986. 06. 18, 全文 & US 4604170 A & EP 185228 A2 & DE 3581791 D & CA 1269346 A & CN 85109358 A	1-21
P, A	JP 2015-117417 A (旭化成株式会社) 2015. 06. 25, 全文 (ファミリーなし)	1-21