

(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
2019年1月31日(31.01.2019)



(10) 国際公開番号

WO 2019/021774 A1

(51) 国際特許分類:

C25B 13/08 (2006.01) **C08K 3/22** (2006.01)
B32B 5/18 (2006.01) **C08L 81/06** (2006.01)
C08J 9/28 (2006.01) **C25B 1/10** (2006.01)

SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(21) 国際出願番号: PCT/JP2018/025398

(22) 国際出願日: 2018年7月4日(04.07.2018)

(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 2017-144676 2017年7月26日(26.07.2017) JP
特願 2018-005048 2018年1月16日(16.01.2018) JP

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

(71) 出願人:株式会社日本触媒(NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5410043 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号 Osaka (JP).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(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). 古性 和樹(FURUSHO, Kazuki); 〒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).

(74) 代理人: 特許業務法人 安富国際特許事務所(YASUTOMI & ASSOCIATES); 〒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, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,

(54) **Title:** DIAPHRAGM FOR ALKALINE WATER ELECTROLYSIS, METHOD FOR PRODUCING SAME, AND METHOD FOR PRODUCING INORGANIC-ORGANIC COMPOSITE MEMBRANE

(54) 発明の名称: アルカリ水電解用隔膜、その製造方法、及び無機有機複合膜の製造方法

(57) **Abstract:** The present invention addresses the problem of providing a diaphragm for alkaline water electrolysis, which does not undergo the elution of inorganic components in an alkaline solution, at low cost. The present invention is a diaphragm for alkaline water electrolysis, characterized by containing magnesium hydroxide and an organic polymeric resin.

(57) 要約: 本発明は、アルカリ溶液中で無機成分の溶出が抑制されたアルカリ水電解用隔膜を安価で提供することを目的とする。本発明は、水酸化マグネシウム、及び、有機高分子樹脂を含むことを特徴とするアルカリ水電解用隔膜である。



WO 2019/021774 A1

明 細 書

発明の名称：

アルカリ水電解用隔膜、その製造方法、及び無機有機複合膜の製造方法 技術分野

[0001] 本発明は、アルカリ水電解用隔膜、及びその製造方法に関する。より詳しくは、無機成分の溶出が抑制され、安価なアルカリ水電解用隔膜、及びその製造方法に関する。本発明はまた、無機有機複合膜の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 従来、低炭素社会の実現に向けて、太陽光、風力、地熱等の自然エネルギーを利用した再生可能エネルギーの導入が進められている。再生可能エネルギーのうち風力発電や太陽光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、余剰電力が生まれてしまう。そのような余剰電力をエネルギーの形で貯蔵・利用するための Power to Gas という技術が近年注目されている。上記技術は、具体的には、余剰電力を水の電気分解を利用して水素やメタン等の気体燃料に変換し、貯蔵・利用する技術である。

[0003] 水の電気分解は、水素の工業的な製造方法の一つとして知られており、一般的に、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を電解質として添加した水に、直流電流を印加することにより行われている。そのような水の電気分解には、陽極室と陰極室を有し、これらが隔膜により仕切られた電解槽が使用される。

[0004] 水の電気分解は、電子（又はイオン）の移動により行われる。そのため、電気分解を効率良く行うためには、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と、陰極室で発生した水素とを遮断し得るガスバリア性が必要とされる。水の電気分解では、30％程度の高濃度のアルカリ性水溶液が使用され、80～90℃程度で行われるので、隔膜には耐高温や耐アルカリ性も必要とされる。

[0005] 水の電気分解に使用されるアルカリ水電解用隔膜としては、これまでに種々提案されている。

例えば、特許文献1では、イオン透過膜と、上記イオン透過膜の片側または両側に配置された多孔性補強体とを備え、上記イオン透過膜がイオン交換基を有するポリマーから構成され、上記多孔性補強体が金属酸化物を含む、アルカリ水電解用隔膜が提案されている。また例えば、特許文献2では、シート状の多孔性支持体と有機高分子樹脂を含む微多孔膜とを備え、多孔性支持体の片面又は両面に前記微多孔膜が積層されたアルカリ水電解用隔膜が提案されている。また例えば、特許文献3では、特定範囲の平均孔径と空隙率を有し、ポリフェニレン共重合体を含む微多孔膜と支持基材を構成要素として含むことにより、高温かつ高濃度の酸性又はアルカリ性環境下での耐加水分解性が高く、高いガス遮断性とイオン透過性を両立したアルカリ水電解用隔膜が提案されている。

[0006] このような従来のアルカリ水電解用隔膜では、イオン透過性を向上させ、発生するガスの膜への付着を防止するために、隔膜の表面に酸化ジルコニウムや酸化チタン等の金属酸化物又は金属水酸化物を含ませて、隔膜を親水化させることが行われている。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開2013-249510号公報

特許文献2：特開2013-204146号公報

特許文献3：特開2017-66184号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] しかしながら、従来のアルカリ水電解用隔膜で使用される酸化ジルコニウムや酸化チタンは非常に高価であるため、上記隔膜の製造費用が高くなるといった問題があった。また、電解装置の大型化に合わせてアルカリ水電解用隔

膜を大型化する場合、酸化ジルコニウムや酸化チタンは比重が大きいので、これらを使用したアルカリ水電解用隔膜では重量が大きくなり、当該隔膜の製造時や使用時の取り扱い性が低下するという問題があった。また、水の電気分解では、30%程度の高濃度のアルカリ溶液が使用されるので、アルカリ溶液中で、アルカリ水電解用隔膜から無機成分ができるだけ溶出しないことが望まれる。

[0009] 本発明は、上記現状に鑑みてなされたものであり、アルカリ溶液中での無機成分の溶出が抑制されたアルカリ水電解用隔膜を安価で提供することを目的とする。本発明はまた、安価で、無機成分が溶出しにくいアルカリ水電解用隔膜を製造する方法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

[0010] 本発明者は、アルカリ水電解用隔膜の材料について種々検討したところ、水酸化マグネシウムと有機高分子樹脂を使用して隔膜を形成することにより、イオン透過性に優れるとともに緻密でガスバリア性が高く、アルカリ溶液と接しても無機成分が溶出しにくいアルカリ水電解用隔膜を安価で実現できることを見いだした。従来、アルカリ水電解用隔膜の製造において水酸化マグネシウムを使用すると、水の電気分解（「電解」ともいう。）中、隔膜から無機成分（マグネシウム）が溶出し、水に溶解した炭酸イオンと反応して水不溶性の炭酸マグネシウムが生成され、それが電極や隔膜に付着して電子又はイオンの移動が妨げられ、電解効率を著しく低下させるという懸念があった。そのため、水酸化マグネシウムはアルカリ水電解用隔膜の材料としてこれまで使用されてこなかったが、本発明者は、水酸化マグネシウムと有機高分子樹脂を含む隔膜はアルカリ溶液中で使用した場合でも無機成分（マグネシウム）の溶出が少なく、アルカリ水電解用隔膜として使用できることを見いだした。また、水酸化マグネシウムは、従来使用されていた酸化ジルコニウムや酸化チタンと比べて安価であり、比重も小さいので、水酸化マグネシウムを使用することにより、より安価で、より軽量のアルカリ水電解用隔膜を得ることができることを見いだした。

- [0011] すなわち本発明は、水酸化マグネシウム、及び、有機高分子樹脂を含むことを特徴とするアルカリ水電解用隔膜である。
- [0012] 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種であることが好ましい。
- [0013] 上記水酸化マグネシウムの平均粒子径は $0.05 \sim 2.0 \mu\text{m}$ であることが好ましい。
- 上記アルカリ水電解用隔膜は、気孔率が $20 \sim 80$ 体積％であることが好ましい。
- [0014] 上記アルカリ水電解用隔膜は、水酸化マグネシウム 100 質量部に対して有機高分子樹脂を $20 \sim 40$ 質量部含むことが好ましい。
- [0015] 上記アルカリ水電解用隔膜は、更に多孔性支持体を含むことが好ましい。
- 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種の樹脂を含むことが好ましい。
- 上記多孔性支持体は、不織布、織布、又はメッシュであることが好ましい。
- [0016] 本発明はまた、水酸化マグネシウム、及び、有機高分子樹脂を含むアルカリ水電解用隔膜を製造する方法であって、上記製造方法は、水酸化マグネシウム及び溶媒を含む分散液を調製する工程、上記分散液と有機高分子樹脂を混合して樹脂混合液を調製する工程、及び、上記樹脂混合液を用いて膜を形成する工程を含むことを特徴とするアルカリ水電解用隔膜の製造方法である。
- [0017] 上記膜を形成する工程は、樹脂混合液の塗膜を形成する工程、上記塗膜を非溶媒と接触させることにより上記塗膜を凝固させる工程、及び、上記凝固した塗膜を乾燥させることにより多孔膜を得る工程を含むことが好ましい。
- [0018] 本発明はまた、水酸化マグネシウム、及び、有機高分子樹脂を含む膜をアルカリ水電解装置の隔膜として使用する方法でもある。
- [0019] 本発明はまた、水酸化マグネシウム、及び、有機高分子樹脂を含む膜の、アルカリ水電解装置の隔膜としての使用でもある。

[0020] 本発明はまた、金属水酸化物粒子、及び、疎水性樹脂を含む無機有機複合膜を製造する方法であって、上記製造方法は、金属水酸化物粒子、疎水性樹脂、及び溶媒を含む樹脂組成物の塗膜を形成する工程、及び、上記塗膜を水に接触させて凝固させる工程を含み、上記溶媒は、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、及びジメチルスルホキシドからなる群より選択される少なくとも1種であることを特徴とする無機有機複合膜の製造方法でもある。

[0021] 上記樹脂組成物は、金属水酸化物粒子、疎水性樹脂、及び溶媒を混合分散することにより調製されることが好ましい。

[0022] 上記疎水性樹脂は、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種であることが好ましい。

[0023] 上記金属水酸化物粒子は、水酸化マグネシウム、水酸化ジルコニウム、及び水酸化チタンからなる群より選択される少なくとも1種の粒子であることが好ましい。

[0024] 上記樹脂組成物は、樹脂組成物100質量%中、金属水酸化物粒子15～50質量%、疎水性樹脂3～22質量%、及び溶媒45～75質量%を含むことが好ましい。

[0025] 上記水酸化マグネシウムの平均粒子径は、0.1～1.5 μm であることが好ましい。

上記水酸化マグネシウムの形状は、板状であることが好ましい。

上記水酸化マグネシウムのアスペクト比は、2.0～8.0であることが好ましい。

上記水酸化マグネシウムは、X線回折により測定される(110)面に垂直な方向の結晶子径が35 nm以上であることが好ましい。

上記水酸化マグネシウムは、X線回折により測定される(001)面に垂直な方向の結晶子径が15 nm以上であることが好ましい。

発明の効果

[0026] 本発明のアルカリ水電解用隔膜は、安価でありながらイオン透過性に優れるとともに緻密でガスバリア性が高く、アルカリ溶液中での無機成分の溶出が極めて高く抑制されたものであり、アルカリ水の電気分解に好適に用いることができる。また、本発明のアルカリ水電解用隔膜の製造方法は、このようなアルカリ水電解用隔膜を製造する際の好適な製造方法である。

図面の簡単な説明

[0027] [図1]実施例1で得られたアルカリ水電解用隔膜の表面の、アルカリ耐久試験前の電界放出形走査電子顕微鏡（F E - S E M）画像（倍率：25000倍）を示す写真である。

[図2]実施例1で得られたアルカリ水電解用隔膜の表面の、アルカリ耐久試験後の電界放出形走査電子顕微鏡（F E - S E M）画像（倍率：25000倍）を示す写真である。

発明を実施するための形態

[0028] 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。

[0029] 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、水酸化マグネシウム、及び、有機高分子樹脂を含むことを特徴とし、アルカリ溶液中で無機成分が溶出しにくいものである。水酸化マグネシウムを含むことにより、隔膜の耐アルカリ性を向上させることができる。また、水酸化マグネシウムは安価であるので、アルカリ水電解用隔膜を安価で製造することができる。

水酸化マグネシウムと有機高分子樹脂を含むことにより、アルカリ水電解用隔膜から無機成分の溶出が抑制されるのは、水酸化マグネシウムがアルカリ溶液に溶けにくい性質を有することに加えて、水酸化マグネシウムが有機高分子樹脂に被覆されることで、アルカリ溶液と水酸化マグネシウムとの接触が極めて高く抑制され、水酸化マグネシウムの溶出が抑制されると推測される。

[0030] まず、アルカリ水電解用隔膜を構成する成分について説明する。

(水酸化マグネシウム)

本発明のアルカリ水電解用隔膜は、水酸化マグネシウムを含む。本発明のアルカリ水電解用隔膜は、水酸化マグネシウムと有機高分子樹脂との空隙部分に電解液が満たされてイオン透過性を発揮することができる。また、水酸化マグネシウムを含むことにより、アルカリ水電解用隔膜が親水化し、水の電気分解において発生する酸素ガスや水素ガスが隔膜に付着して電気分解の妨げになることを抑制することができる。

[0031] 本発明において使用する水酸化マグネシウムとしては、特に限定されず、天然物であっても合成物であってもよい。また、表面が未処理のものであってもよく、シランカップリング剤、ステアリン酸、オレイン酸、リン酸エステル等により表面処理したものであってもよい。

[0032] 上記水酸化マグネシウムの形状は、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。

[0033] 上記水酸化マグネシウムは、アスペクト比が2.0～8.0であることが好ましい。アスペクト比が上述の範囲であると、イオン透過性がより一層優れ、均一性に優れた隔膜とすることができる。上記アスペクト比は、2.5～7.0であることがより好ましく、3.0～6.0であることが更に好ましい。

本明細書中、アスペクト比とは、最長径aと最短径bとの比(a/b)を意味し、水酸化マグネシウムの粒子をSEMで観察し、得られた画像の任意の10粒子において、解析ソフト等を使用して、各粒子の最長径aと最短径bとの比(a/b)を測定し、それらの比の単純平均値をその粒子のアスペクト比として求めることができる。

通常、最長径 a の中点を通して最長径と直交する径のうちの最も短い径を最短径 b とすることが好ましい。

上記最長径 a としては、例えば、粒子の形状が薄片状や六角板状等の板状の場合、粒子の板面の長径を採用し、繊維状である場合は、繊維の長さを採用する。

上記最短径 b としては、例えば、粒子の形状が薄片状や六角板状等の板状の場合は、粒子の厚みを採用し、繊維状である場合は、繊維の太さを採用する。粒子の厚み及び繊維の太さとしては、最長径 a の中点における厚み、太さをそれぞれ採用することが好ましい。

上記アスペクト比は、より具体的には、後述する実施例に記載の方法により求めることができる。

[0034] 上記水酸化マグネシウムの平均粒子径は、好ましくは $0.05 \sim 2.0 \mu\text{m}$ である。上記水酸化マグネシウムの平均粒子径が上述の範囲であると、イオン透過性、ガスバリア性により優れた隔膜とすることができる。上記水酸化マグネシウムの平均粒子径は、 $0.1 \mu\text{m}$ 以上であることがより好ましく、 $0.2 \mu\text{m}$ 以上であることが更に好ましく、また、 $1.5 \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、 $1.0 \mu\text{m}$ 以下であることが更に好ましく、 $0.5 \mu\text{m}$ 以下であることが特に好ましい。

上記水酸化マグネシウムの平均粒子径は、より好ましくは $0.1 \sim 1.5 \mu\text{m}$ 、更に好ましくは $0.2 \sim 1.0 \mu\text{m}$ 、特に好ましくは $0.2 \sim 0.5 \mu\text{m}$ である。

なお、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-920」）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、粒子をエタノール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。上記平均粒子径は、より具体的には、後述する実施例に記載の方法により求めることができる。

[0035] 上記水酸化マグネシウムは、X線回折により測定される（110）面に垂直な方向の結晶子径が35 nm以上であることが好ましい。上記（110）面に垂直な方向の結晶子径が上述の範囲であると、隔膜のイオン透過性や隔膜の均一性がより一層優れる。

上記（110）面に垂直な方向の結晶子径は、40 nm以上であることが好ましく、50 nm以上であることがより好ましく、60 nm以上であることが更に好ましく、65 nm以上であることが特に好ましい。

上記（110）面に垂直な方向の結晶子径は、その上限値は特に限定されないが、通常は例えば400 nm以下であり、好ましくは350 nm以下、更に好ましくは300 nm以下である。

[0036] 上記水酸化マグネシウムは、X線回折により測定される（001）面に垂直な方向の結晶子径が15 nm以上であることが好ましい。

上記（001）面に垂直な方向の結晶子径は、18 nm以上であることがより好ましく、21 nm以上であることが更に好ましく、24 nm以上であることが特に好ましい。

上記（001）面に垂直な方向の結晶子径は、その上限値は特に限定されないが、通常は例えば300 nm以下であり、好ましくは250 nm以下、更に好ましくは200 nm以下である。

[0037] 上記結晶子径は、粉末X線回折法により水酸化マグネシウム粒子のX線回折パターンを測定し、対象の格子面に帰属される回折線の広がり（半値幅）から、Scherrerの式を用いて結晶子径（上記格子面に垂直方向の結晶子径）を算出して求めることができる。より具体的には、後述の実施例に記載の方法に従って測定することができる。

[0038] 上述した特定の結晶子径範囲の水酸化マグネシウムを得るための方法は、例えば、以下の通りである。

マグネシウム塩（塩化マグネシウム、硝酸マグネシウム等）の水溶液、又は、従来公知の方法で得られた酸化マグネシウムの水分散液を原料とし、アルカリ性物性（水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カルシウム、アン

モニア水等)の添加により、水和反応を行うことで水酸化マグネシウムを調製する。この際に、蟻酸、酢酸、プロピオン酸等の有機酸、硝酸、硫酸等の多塩基酸、又は、これらの混合物の添加により、生成した水酸化マグネシウムの溶解度を調整したり、水熱反応の温度(例えば150℃から270℃)や時間(例えば30分～10時間)を適宜調整したりすることにより、結晶子径の異なる粒子を調製できる。酸の添加量が多い方が結晶成長は進み、結晶子径が大きくなる。また、水熱反応の温度は高い方が、時間は長い方が、結晶成長が進み、結晶子径は大きくなる。

[0039] 本発明においては、水酸化マグネシウムとして、一般的な市販品を使用することもできる。本発明において使用することができる水酸化マグネシウムの市販品としては、例えば、協和化学工業社製の200-06H、宇部マテリアル社製UP650-1、タテホ化学工業社製MAGSTAR#20、神島化学工業社製#200等が挙げられる。

[0040] 上記水酸化マグネシウムの含有量は、好ましくは、アルカリ水電解用隔膜100質量%中30～90質量%である。上記水酸化マグネシウムの含有量が上述の範囲であると、アルカリ溶液中での無機成分の溶出がより一層抑制され、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た隔膜とすることができる。上記水酸化マグネシウムの含有量は、アルカリ水電解用隔膜100質量%中、より好ましくは32～85質量%、更に好ましくは35～80質量%である。

上記水酸化マグネシウムの含有量は、本発明のアルカリ水電解用隔膜が後述する多孔性支持体を含まない場合は、アルカリ水電解用隔膜100質量%中60～90質量%であることが好ましく、より好ましくは65～85質量%、更に好ましくは70～80質量%である。

本発明のアルカリ水電解用隔膜が後述する多孔性支持体を含む場合は、上記水酸化マグネシウムの含有量は、好ましくはアルカリ水電解用隔膜100質量%中30～45質量%、より好ましくは32～43質量%、更に好ましくは35～40質量%である。

[0041] (有機高分子樹脂)

本発明のアルカリ水電解用隔膜は、更に有機高分子樹脂を含む。有機高分子樹脂は水酸化マグネシウム粒子を保持する。さらに、水酸化マグネシウム自体がアルカリ溶液中での安定性に優れるものの、有機高分子樹脂を含むことにより、水酸化マグネシウムの粒子の表面が有機高分子樹脂で被覆され、アルカリ溶液と水酸化マグネシウムの接触が極めて抑制されるので、アルカリ溶液中で当該隔膜から無機成分が溶出するのを一層抑制することができる。

[0042] 上記有機高分子樹脂としては、水酸化マグネシウムの粒子表面を保持し、好ましくは充分被覆することができ、本発明の効果を発揮できる樹脂であれば特に限定されないが、例えば、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン等のフッ素系樹脂；ポリプロピレン等のオレフィン系樹脂；又は、ポリエチレンテレフタレート、ポリスチレン等の芳香族炭化水素系樹脂等が挙げられる。これらは1種単独で使用してもよいし、2種以上を組み合わせ使用してもよい。なかでも、更に耐熱性、耐アルカリ性に優れたアルカリ水電解用隔膜とすることができる点で、芳香族炭化水素系樹脂が好ましい。

[0043] 上記芳香族炭化水素系樹脂としては、より具体的には、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。なかでも、より一層優れた耐アルカリ性を付与することができる点で、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種が好ましく、製造上の観点で、ポリスルホンがより好ましい。

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種を用いることで、得られるアルカリ水電解用隔膜の抵抗値が更に低くなり、また、耐アルカリ性が更に高くなることで、アルカリ溶液中で長時間使用した場合の寸法や質量、抵抗値の安定性や空孔の発生抑制効果により優れたものとなる。

[0044] 上記有機高分子樹脂の含有量は、好ましくはアルカリ水電解用隔膜１００質量％中５～４０質量％である。上記有機高分子樹脂の含有量が上述の範囲であると、アルカリ溶液中でのアルカリ水電解用隔膜からの無機成分の溶出が更に一層抑制される。また、イオン透過性、ガスバリア性、耐熱性及び耐アルカリ性にも優れたアルカリ水電解用隔膜となり得る。上記有機高分子樹脂の含有量は、アルカリ水電解用隔膜１００質量％中、より好ましくは７～３５質量％であり、更に好ましくは１０～３０質量％である。

上記有機高分子樹脂の含有量は、本発明のアルカリ水電解用隔膜が後述する多孔性支持体を含まない場合は、アルカリ水電解用隔膜１００質量％中１０～４０質量％であることが好ましく、より好ましくは１５～３５質量％、更に好ましくは２０～３０質量％である。

本発明のアルカリ水電解用隔膜が後述する多孔性支持体を含む場合は、上記有機高分子樹脂の含有量は、好ましくはアルカリ水電解用隔膜１００質量％中５～２０質量％、より好ましくは７～１８質量％、更に好ましくは１０～１５質量％である。

[0045] 本発明のアルカリ水電解用隔膜は、上記水酸化マグネシウム１００質量部に対して上記有機高分子樹脂を２０～４０質量部含むことが好ましく、２２～３８質量部含むことがより好ましく、２５～３５質量部含むことが更に好ましい。水酸化マグネシウムと有機高分子樹脂の含有割合が上述した範囲であると、アルカリ溶液中でのアルカリ水電解用隔膜からの無機成分の溶出が更に一層抑制される。また、イオン透過性、ガスバリア性、耐熱性及び耐アルカリ性にも優れたアルカリ水電解用隔膜となり得る。

[0046] （多孔性支持体）

本発明のアルカリ水電解用隔膜は、上述した水酸化マグネシウムと有機高分子樹脂を含む膜からなるものであるが、当該膜と更に多孔性支持体を含んでもよい。上記多孔性支持体は、多孔質であり、イオン透過性を有し、アルカリ水電解用隔膜の支持体となり得る部材である。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、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みは、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、例えば、好ましくは30～300 μm 、より好ましくは50～250 μm 、更に好ましくは100～200 μm である。

[0051] 本発明のアルカリ水電解用隔膜において、上述した水酸化マグネシウムと有機高分子樹脂を含む膜は、上記多孔性支持体の一方の面に形成されていてもよいし、両面に形成されていてもよい。

また、本発明のアルカリ水電解用隔膜は、上述した水酸化マグネシウム、及び有機高分子樹脂を含む膜と、上記多孔性支持体とが一体化した複合体であってもよい。多孔性支持体との複合体とすることにより、アルカリ水電解用

隔膜の強度と靱性を単膜の場合よりも向上させることができる。

- [0052] 本発明のアルカリ水電解用隔膜の気孔率は、20～80体積％が好ましく、25～75体積％がより好ましく、30～70体積％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。

$$\text{気孔率（体積％）} = (\text{浸漬後の隔膜の質量} - \text{浸漬前の隔膜の質量}) / \text{電解液の密度} / \text{隔膜の体積} \times 100$$

- [0053] 本発明のアルカリ水電解用隔膜の空孔の大きさは、0.01～1 μmであることが好ましく、0.05～0.9 μmであることがより好ましく、0.1～0.8 μmであることが更に好ましい。空孔の大きさが上述の範囲であると、イオン透過性がより一層優れる。

上記空孔の大きさは、アルカリ水電解用隔膜のFE-SEM測定による表面観察画像（倍率×25000）から測定して求めることができる。具体的には、アルカリ水電解用隔膜のFE-SEM画像における任意の空隙10点について、解析ソフト（Image-Pro Premier、日本ローパー社製）を使用して、選択した各空隙の重心を通るような直径を空孔の大きさとして測定し、平均値を算出して求める。

- [0054] また、本発明のアルカリ水電解用隔膜は、アルカリ耐久試験前後の空孔の変化率が50％以下であることが好ましく、30％以下であることがより好ましい。

上記空孔の変化率は、下記の式で求めることができる。

$$\text{空孔の変化率（％）} = [(\text{アルカリ耐久試験後の空孔の大きさ}) - (\text{アルカリ耐久試験前の空孔の大きさ})] / (\text{アルカリ耐久試験前の空孔の大きさ}) \times 100$$

なお、アルカリ耐久試験前の空孔の大きさとは、アルカリ水電解用隔膜を3

0%水酸化カリウム水溶液に90℃で20時間浸漬して取り出した後の隔膜の空孔の大きさをいい、アルカリ耐久試験後の空孔の大きさとは、更に30%水酸化カリウム水溶液に90℃で1週間浸漬して取り出した後の隔膜の空孔の大きさをいう。

空孔の大きさは、上述した方法で求めることができる。

上記アルカリ水電解用隔膜の空孔の大きさ、及び、空孔の変化率は、より具体的には、実施例に記載の方法で求めることができる。

[0055] 本発明のアルカリ水電解用隔膜の厚みは、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、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。

また、上述した多孔性支持体を含む場合、本発明のアルカリ水電解用隔膜の厚みは、好ましくは50～1000 μm 、より好ましくは100～500 μm 、更に好ましくは200～400 μm である。

[0056] 本発明のアルカリ水電解用隔膜は、マグネシウム溶出量が0.5 ppm以下であることが好ましく、0.3 ppm以下であることがより好ましく、0.2 ppm以下であることが更に好ましい。

上記マグネシウム溶出量は、アルカリ水電解用隔膜を30%水酸化カリウム水溶液Aに90℃で20時間浸漬して取り出した後、次いで、別の30%水酸化カリウム水溶液Bに90℃で1週間浸漬して取り出し、20時間浸漬後の水酸化カリウム水溶液A中のマグネシウム量A1と、1週間浸漬後の水酸化カリウム水溶液B中のマグネシウム量B1との差(B1－A1)を算出した値である。水酸化カリウム水溶液A及びB中のマグネシウム量は、誘導結合プラズマ質量分析計を用いて求めることができる。

上記マグネシウム溶出量は、より具体的には、実施例に記載の方法で求めることができる。

[0057] 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用隔膜を製造する方法について説明する。

本発明のアルカリ水電解用隔膜を製造する方法としては、特に限定されず、公知の方法を適用することができるが、アルカリ溶液中での無機成分の溶出が抑制され、更にイオン透過性、ガスバリア性に優れたアルカリ水電解用隔膜を効率良く製造できる点で、非溶媒誘起相分離法が好ましい。

[0058] 本発明のアルカリ水電解隔膜を製造する方法としては、具体的には下記の工程（１）～（３）を含むことが好ましい。

（１）水酸化マグネシウム及び溶媒を含む分散液を調製する工程、

（２）上記分散液と有機高分子樹脂を混合して樹脂混合液を調製する工程、及び、

（３）上記樹脂混合液を用いて膜を形成する工程

このようなアルカリ水電解用隔膜を製造する方法、すなわち、水酸化マグネシウム、及び、有機高分子樹脂を含むアルカリ水電解用隔膜を製造する方法であって、上記製造方法は、水酸化マグネシウム及び溶媒を含む分散液を調製する工程、上記分散液と有機高分子樹脂を混合して樹脂混合液を調製する工程、及び、上記樹脂混合液を用いて膜を形成する工程を含むことを特徴とするアルカリ水電解用隔膜の製造方法もまた、本発明の１つである。

以下に、各工程について説明する。

[0059] （１）水酸化マグネシウム及び溶媒を含む分散液を調製する工程

本発明の製造方法では、水酸化マグネシウムを有機高分子樹脂と混合する場合、水酸化マグネシウムを固形のまま混合してもよく、溶媒に分散させた分散液（スラリー）を調製してから、混合してもよいが、溶媒に分散させた分散液（スラリー）を調製してから、混合することが好ましい。水酸化マグネシウムの分散液（スラリー）を調製してから有機高分子樹脂と混合することで、水酸化マグネシウムと有機高分子樹脂とをより均一に混合することができ、これにより、水酸化マグネシウムが有機高分子樹脂によって十分に被覆され、無機成分の溶出がより十分に抑制されたアルカリ水電解用隔膜を得ることができる。

[0060] 水酸化マグネシウムを分散させるための溶媒としては、後に混合する有機高

分子樹脂を溶解し得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。なかでも、水酸化マグネシウムの分散性が良好となる点で、N-メチル-2-ピロリドンが好ましい。

[0061] 上記分散液中の水酸化マグネシウムの含有量は、20～70質量%であることが好ましく、より好ましくは30～60質量%、更に好ましくは40～50質量%である。

[0062] 水酸化マグネシウムを溶媒に分散させる方法としては、特に限定されず、ミキサー、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、公知の混合分散の手段を適用することができる。

[0063] (2) 上記分散液と有機高分子樹脂を混合して樹脂混合液を調製する工程工程(1)で調製された分散液に有機高分子樹脂を混合する方法としては、上記分散液と有機高分子樹脂を十分に混合することができる方法であれば特に限定されず、上記分散液に有機高分子樹脂をそのまま混合してもよいし、予め有機高分子樹脂を溶媒に溶解させた樹脂溶液を調製して、上記樹脂溶液と上記分散液とを混合してもよい。なかでも、上記水酸化マグネシウムと上記有機高分子樹脂をより均一に分散・混合できる点で、上記樹脂溶液を調製して、上記樹脂溶液と上記分散液とを混合する方法が好ましい。

[0064] 上記樹脂溶液を調製する場合に使用する溶媒としては、上記有機高分子樹脂を溶解す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。なかでも、上記水酸化マグネシウムと有機高分子樹脂がより均一に分散・混合できる点で、上記分散液の調製に使用した溶媒と同じ溶媒が好ましい。

[0065] 上記樹脂溶液中の有機高分子樹脂の含有量は、10～50質量%であること

が好ましく、１５～４０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。

上記混合する方法としては、工程（１）で記載した混合分散の手段と同様の手段が挙げられる。

[0066] 上記分散液と有機高分子樹脂とは、好ましくは、水酸化マグネシウム１００質量部に対して、有機高分子樹脂が２０～４０質量部、より好ましくは２２～３８質量部、更に好ましくは２５～３５質量部になるように混合することが好ましい。

[0067] 上記水酸化マグネシウムの分散液と有機高分子樹脂溶液とを混合する場合、水酸化マグネシウムの分散液中の溶媒と有機高分子樹脂溶液中の溶媒との合計含有量は、水酸化マグネシウムの分散液と有機高分子樹脂溶液の合計質量１００質量％に対して、４５～７５質量％であることが好ましい。より好ましくは、５０～７０質量％であり、更に好ましくは、５５～６５質量％である。アルカリ水電解用隔膜の気孔率を好ましい範囲に調整するためにはこのような割合で溶媒を用いることが好ましい。

[0068] （３）上記樹脂混合液を用いて膜を形成する工程

工程（２）で得られた樹脂混合液を用いて膜を形成する。

上記膜を形成する方法としては、アルカリ溶液中での無機成分の溶出がより一層抑制されたアルカリ水電解用隔膜を容易に製造することができる点で、下記の工程（３－ａ）～（３－ｃ）を含むことが好ましい。

（３－ａ）上記樹脂混合液の塗膜を形成する工程、

（３－ｂ）上記塗膜を非溶媒と接触させることにより上記塗膜を凝固させる工程、及び、

（３－ｃ）上記凝固した塗膜を乾燥させることにより多孔膜を得る工程

[0069] このように、上記工程（３）の膜を形成する工程が、上記樹脂混合液の塗膜を形成する工程、上記塗膜を非溶媒と接触させることにより上記塗膜を凝固させる工程、及び、上記凝固した塗膜を乾燥させることにより多孔膜を得る工程を含む場合もまた、本発明のアルカリ水電解用隔膜の製造方法における

好ましい実施態様の一つである。

[0070] (3-a) 樹脂混合液の塗膜を形成する工程

上記樹脂混合液の塗膜を形成する方法としては、例えば、上記で得られた樹脂混合液を基材上に塗布する方法や、上記樹脂混合液中に基材を浸漬させ、上記樹脂混合液が含浸した基材を得る方法等が挙げられる。なかでも、簡便に塗膜を形成できる点で、上記樹脂混合液を基材上に塗布する方法が好ましい。

[0071] 上記樹脂混合液を基材上に塗布する方法としては、特に限定されず、ダイコーティング、スピンコーティング、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の公知の塗布手段を適用することができる。

[0072] 上記基材としては、上記樹脂混合液を塗布して塗膜を形成することができるものであれば、特に限定されず、例えば、ポリテトラエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリ塩化ビニル、ポリビニルアセタール、ポリメタクリル酸メチル、ポリカーボネート等の樹脂からなるフィルム又はシート、ガラス板等が挙げられる。なかでも、原料コストが低減できる点で、ポリテトラエチレンテレフタレートが好ましい。

また、上述した多孔性支持体を含むアルカリ水電解用隔膜を製造する場合は、上記基材として上記多孔性支持体を使用してもよい。

[0073] また、水酸化マグネシウムと有機高分子樹脂を含む膜と多孔性支持体とが一体化した複合体であるアルカリ水電解用隔膜を製造する場合は、上記基材上に、上記樹脂混合液を塗布し、その塗液上に上記多孔性支持体を置いて塗液を上記多孔性支持体に含浸させてもよい。

[0074] 上記樹脂混合液の塗布量としては、特に限定されず、上記隔膜が、上述した効果が発揮できる厚みを有するよう適宜設定すればよい。

[0075] (3-b) 上記塗膜を非溶媒と接触させることにより上記塗膜を凝固させる工程

上記塗膜を非溶媒と接触させることにより、上記塗膜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塗膜中の溶媒は、塗膜から溶出する。このように相分離が生じることにより、有機高分子樹脂（及び水酸化マグネシウム）が凝固し、孔を有する膜が形成される。

上記塗膜と非溶媒とを接触させる方法としては、上記塗膜を上記非溶媒中に浸漬させる方法（凝固浴）等が挙げられる。

[0076] 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、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イオン交換水が好ましい。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。

[0077] 上記非溶媒の使用量は、塗膜の質量 100 質量%、すなわち、塗膜の形成に用いられる樹脂混合液の固形分 100 質量%に対して、50～10000 質量%であることが好ましい。より好ましくは、100～5000 質量%であり、更に好ましくは、200～1000 質量%である。得られる多孔膜の気孔率を好ましい範囲に調整するためには、非溶媒をこのような割合で使用する事が好ましい。

[0078] （3-c）上記凝固した塗膜を乾燥させることにより多孔膜を得る工程
前記工程で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、多孔膜を得ることができる。

上記塗膜の乾燥温度としては、60～80℃が好ましい。

乾燥時間としては、2～120分が好ましく、5～60分がより好ましく、10～30分が更に好ましい。

[0079] このように、上述した工程（1）～（3）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。

[0080] 3. 用途

本発明のアルカリ水電解用隔膜は、アルカリ溶液中で無機成分が溶出しにくいものであり、耐アルカリ性に優れるものである。また、イオン透過性、ガスバリア性を有する。そのため、本発明のアルカリ水電解用隔膜は、アルカリ性水溶液を電解液とした水の電気分解用の隔膜として好適に使用することができる。

以下に、本発明のアルカリ水電解用隔膜を使用した電解装置と電解方法について説明する。

[0081] (電解装置)

本発明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られる。上記アルカリ水電解装置としては、例えば、陽極、陰極、及び、陽極と陰極の間に配置された上記アルカリ水電解用隔膜を含むものが挙げられる。より具体的には、上記アルカリ水電解装置は、上記アルカリ水電解用隔膜によって隔てられた、陽極が存在する陽極室と、陰極が存在する陰極室とを有する。

陽極、及び陰極としては、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。

[0082] (電解方法)

本発明のアルカリ水電解用隔膜を備えたアルカリ水電解装置を用いて行う水の電気分解の方法は、特に限定されず、公知の方法で行うことができる。例えば、上述した本発明のアルカリ水電解用隔膜を備えたアルカリ水電解装置に、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。

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、8

0～90℃がより好ましい。電流の印加条件は、公知の条件・方法で行うことができる。

[0083] 以上のように、本発明のアルカリ水電解用隔膜は、アルカリ水電解装置の隔膜として好適に使用することができる。このような、水酸化マグネシウム、及び、有機高分子樹脂を含む膜をアルカリ水電解装置の隔膜として使用する方法（水酸化マグネシウム、及び、有機高分子樹脂を含む膜の、アルカリ水電解装置の隔膜としての使用）も、本発明の一つである。

[0084] 4. 無機有機複合膜の製造方法

また、本発明は、金属水酸化物粒子、及び、疎水性樹脂を含む無機有機複合膜を製造する方法であって、上記製造方法は、金属水酸化物粒子、疎水性樹脂、及び溶媒を含む樹脂組成物の塗膜を形成する工程、及び、上記塗膜を水に接触させて凝固させる工程を含み、上記溶媒は、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、及びジメチルスルホキシドからなる群より選択される少なくとも1種であることを特徴とする無機有機複合膜の製造方法でもある。

本発明の無機有機複合膜の製造方法によれば、金属水酸化物粒子が凝集せず、膜中に均一に分散した状態の無機有機複合膜を得ることができ、膜の性能を十分に発揮させることができる。

本発明の製造方法により、金属水酸化物粒子が膜中に均一に分散した状態の無機有機複合膜を得ることができるのは、溶媒が金属水酸化物粒子と疎水性樹脂を相溶化させ、凝集を抑制することによると推測される。

[0085] 本発明の無機有機複合膜の製造方法は、金属水酸化物粒子、疎水性樹脂、及び溶媒を含む樹脂組成物の塗膜を形成する工程（以下、「工程（１）」とも記載する。）、及び、上記塗膜を水に接触させて凝固させる工程（以下、「工程（２）」とも記載する。）を含む。

[0086] <工程（１）>

本発明の無機有機複合膜の製造方法は、まず、金属水酸化物粒子、疎水性樹脂、及び溶媒を含む樹脂組成物の塗膜を形成する工程を有する。

上記塗膜を形成する方法としては、金属水酸化物粒子、疎水性樹脂、及び溶媒を含む樹脂組成物を調製し、得られた上記樹脂組成物を使用して塗膜を形成する方法が挙げられる。

[0087] (金属水酸化物粒子)

上記金属水酸化物粒子としては、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、タンタル等の水酸化物が挙げられる。なかでも、金属水酸化物粒子の分散性がより一層優れる点で、水酸化マグネシウム、水酸化ジルコニウム、水酸化チタンが好ましく、水酸化マグネシウムがより好ましい。上記水酸化マグネシウムとしては、上述の「アルカリ水電解用隔膜」に使用される水酸化マグネシウムと同様のものが好ましい。上記金属水酸化物粒子は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を組み合わせ使用してもよい。

[0088] 上記金属水酸化物粒子は、天然物であっても合成物であってもよい。また、表面が未処理のものであってもよく、シランカップリング剤、ステアリン酸、オレイン酸、リン酸エステル等により表面処理したものであってもよい。

[0089] 上記金属水酸化物粒子の形状は、粒子状であれば特に限定されず、不定形、球状、薄片状、六角板状等のいずれの形状であってもよいが、溶媒に分散しやすく、樹脂組成物を調製しやすい点で、球状、薄片状であることが好ましい。

[0090] 上記金属水酸化物粒子の平均粒子径は、上記金属水酸化物粒子の分散性がより一層優れる点で、 $0.01 \sim 5.0 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $0.05 \sim 2.0 \mu\text{m}$ であることがより好ましく、 $0.1 \sim 1.0 \mu\text{m}$ であることが更に好ましい。

上記金属水酸化物粒子の平均粒子径は、上述した「アルカリ水電解用隔膜」における水酸化マグネシウムの平均粒子径と同様の方法により測定して求めることができる。

[0091] (疎水性樹脂)

上記疎水性樹脂としては、例えば、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。

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。

[0092] 上記オレフィン系樹脂としては、例えば、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、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。

[0093] 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。

[0094] なかでも、上記疎水性樹脂としては、上記金属水酸化物粒子の分散性がより一層優れる点で、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種がより好ましい。上記疎水性樹脂は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を組み合わせ使用してもよい。

[0095] (溶媒)

本発明の製造方法においては、上記溶媒として、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、及びジメチルスルホキシドからなる群より選択される少なくとも1種を使用する。これらの溶媒を使用することで、上記金属水酸化物と上記疎水性樹脂とを均一に混合分散した樹脂組成物を調製することができ、上記樹脂組成物を使用して、上記金属水酸化物が膜中に均一に分散した無機有機複合膜を製造す

ることができる。なかでも、上記金属水酸化物の分散性がより一層優れる点で、N-メチル-2-ピロリドン好ましい。

[0096] 上記溶媒は、上述した溶媒以外の他の溶媒を含んでいてもよいが、上記金属水酸化物の分散性がより一層優れた膜を製造することができる点で、上記溶媒は、上記樹脂組成物中の溶媒成分全量100質量%に対し、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、及びジメチルスルホキシドからなる群より選択される少なくとも1種の溶媒を、好ましくは80質量%以上、より好ましくは90質量%以上、更に好ましくは95質量%以上含む。

[0097] 上記樹脂組成物は、上述した金属水酸化物粒子、疎水性樹脂、及び溶媒を混合分散することにより調製するのが好ましい。上記混合分散することにより、上記金属水酸化物粒子が凝集せず、膜中に均一に分散した状態の無機有機複合膜をより好適に得ることができる。

上記混合分散の方法としては、特に限定されず、ミキサー、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の公知の混合分散の手段を適用するとよい。

[0098] 上述した成分の混合は、特に限定されず、上記金属水酸化物粒子と上記疎水性樹脂と上記溶媒を同時に混合してもよいし、上記金属水酸化物粒子を上記溶媒に分散した溶液（スラリー）を予め調製し、上記スラリーに上記疎水性樹脂を混合してもよいし、上記疎水性樹脂を上記溶媒に溶解した溶液を調製し、上記スラリーと上記疎水性樹脂を溶解した溶液とを混合してもよい。

[0099] 上記樹脂組成物は、上記樹脂組成物100質量%中、上記金属水酸化物粒子15～50質量%、上記疎水性樹脂3～22質量%、及び溶媒45～75質量%を含むことが好ましい。上記樹脂組成物が各成分を上述の範囲で含むと、金属水酸化物粒子の分散性に優れた無機有機複合膜を容易に製造することができる。

上記樹脂組成物は、樹脂組成物100質量%中、より好ましくは金属水酸化物粒子20～45質量%、疎水性樹脂5～18質量%、及び溶媒47～70

質量%を含み、更に好ましくは金属水酸化物粒子 25～40 質量%、疎水性樹脂 7～15 質量%、及び溶媒 50～65 質量%を含む。

[0100] 上記樹脂組成物の塗膜を形成する方法としては、特に限定されず公知の方法を採用すればよく、例えば、上記樹脂組成物を基材上に塗布することにより塗膜を形成したり、上記樹脂組成物中に基材を浸漬することにより塗膜を形成する方法が挙げられる。塗布方法としては、上述の「アルカリ水電解用隔膜の製造方法」に記載の塗布方法と同様の方法が挙げられる。

上記基材としては、上述の「アルカリ水電解用隔膜の製造方法」において使用される基材と同様のものが挙げられる。

[0101] <工程（2）>

本発明の無機有機複合膜の製造方法は、次いで、工程（1）で形成された塗膜を水に接触させて凝固させる工程（以下、「工程（2）」とも記載する。）を含む。

上記塗膜を水に接触させることにより、上記塗膜中に水が拡散し、水に溶解しない疎水性樹脂が凝固する。一方、水に溶解することができる塗膜中の溶媒は、塗膜から溶出する。このように水に対する溶解性に応じて相分離が生じることにより、疎水性樹脂が凝固し、孔を有する膜が形成される。上記塗膜と水とを接触させる方法としては、上記塗膜を水中に浸漬する方法（凝固浴）等が挙げられる。水としては、蒸留水、イオン交換水が挙げられるが、イオン交換水が好ましい。

[0102] 水の使用量は、塗膜の質量 100 質量%、すなわち、塗膜の形成に用いられる樹脂組成物の固形分 100 質量%に対して、50～10000 質量%であることが好ましく、100～5000 質量%であることがより好ましく、200～1000 質量%が更に好ましい。

[0103] 工程（2）の後、更に、凝固した塗膜を乾燥させて水を除去することにより、多孔膜を得る工程を有することが好ましい。

上記塗膜の乾燥温度及び加熱時間としては、特に限定されず、無機有機複合膜の用途・目的・大きさ等に応じて適宜設計すればよいが、例えば、上述の

「アルカリ水電解用隔膜の製造方法」における塗膜の乾燥温度及び加熱時間と同じ乾燥温度、乾燥時間が挙げられる。

[0104] このように、上述した工程（１）及び（２）により、無機有機複合膜を製造することができる。また、こうして得られる無機有機複合膜は、金属水酸化物粒子の二次凝集が抑制され、膜中での分散性が非常に優れるものであり、膜の性能を十分に発揮することができる。

[0105] 上記無機有機複合膜は、更に支持体を有していてもよい。すなわち、上記無機有機複合膜は、金属水酸化物粒子及び疎水性樹脂を含む膜と支持体とを含むもの（無機有機複合体）であってもよい。また上記無機有機複合体は、金属水酸化物粒子及び疎水性樹脂を含む膜と支持体が一体化した複合体であってもよい。

上記支持体としては、上述の「アルカリ水電解用隔膜」における多孔性支持体と同様のものを挙げることができる。

上記支持体を有する無機有機複合膜は、上述の多孔性支持体を含む場合のアルカリ水電解用隔膜の製造方法と同様の方法により製造することができる。すなわち、支持体を有する無機有機複合膜を製造する場合、上記支持体上に塗膜の形成に用いられる樹脂組成物を塗布したり、基材上に上記樹脂組成物を塗布し、その塗液上に上記支持体を置いて塗液を上記支持体に含浸させてもよい。

[0106] 上記無機有機複合膜における上記金属水酸化物粒子の含有量は、好ましくは３０～９０質量％、より好ましくは３２～８５質量％、更に好ましくは３５～８０質量％である。

上記無機有機複合膜が支持体を有しない場合、上記金属水酸化物粒子の含有量は、好ましくは６０～９０質量％、より好ましくは６５～８５質量％、更に好ましくは７０～８０質量％である。

上記無機有機複合膜が支持体を有する場合、上記金属水酸化物粒子の含有量は、好ましくは３０～４５質量％、より好ましくは３２～４３質量％、更に好ましくは３５～４０質量％である。

[0107] 上記無機有機複合膜における上記疎水性樹脂の含有量は、好ましくは5～40質量%、より好ましくは7～35質量%、更に好ましくは10～30質量%である。

上記無機有機複合膜が支持体を有しない場合、上記疎水性樹脂の含有量は、好ましくは10～40質量%、より好ましくは15～35質量%、更に好ましくは20～30質量%である。

上記無機有機複合膜が支持体を有する場合、上記疎水性樹脂の含有量は、好ましくは5～20質量%、より好ましくは7～18質量%、更に好ましくは10～15質量%である。

[0108] 上記無機有機複合膜の厚みは、特に限定されず、目的、用途に応じて適宜設計することができるが、通常10～1000 μm 、好ましくは20～500 μm 、より好ましくは30～300 μm である。

[0109] 上記無機有機複合膜の気孔率としては、10～90体積%が好ましく、20～70体積%がより好ましく、30～70体積%が更に好ましい。

上記気孔率は、上述の「アルカリ水電解用隔膜」における気孔率と同様の測定方法により求めることができる。

[0110] 上記無機有機複合膜の空孔の大きさは、0.01～1 μm であることが好ましく、0.05～0.9 μm であることがより好ましく、0.1～0.8 μm であることが更に好ましい。空孔の大きさが上述の範囲であると、イオン透過性がより一層優れる。

上記空孔の大きさは、上述の「アルカリ水電解用隔膜」における空孔の大きさと同様の測定方法により求めることができる。

[0111] 上記無機有機複合膜の用途としては、特に限定されず、例えば、上述したアルカリ水電解用隔膜の他、アルカリ形燃料電池用セパレーター、1次電池用セパレーター、2次電池用セパレーター等の電池用セパレーター、食塩電解用セパレーター等の用途に用いることができる。

[0112] このように本発明の無機有機複合膜の製造方法によれば、金属水酸化物粒子が二次凝集せず、膜中に均一に分散した無機有機複合膜を得ることができる。

。本発明の無機有機複合膜の製造方法は、アルカリ水電解用隔膜や、アルカリ形燃料電池用セパレーター、１次電池用セパレーター、又は２次電池用セパレーター等の電池用セパレーターや、食塩電解用セパレーターの製造方法としても好適に適用することができる。

実施例

[0113] 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。なお、特に断りのない限り、「部」は「質量部」を、「％」は「質量％」を意味するものとする。

[0114] 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。

（１）アルカリ耐久試験

（１－１）耐久試験前評価

アルカリ水電解用隔膜を３ｃｍ角に切り出し、これを試験片とした。この試験片を、フッ素樹脂容器（ＰＦＡ製）に入れ、３０ｇの３０％ＫＯＨ水溶液に、９０℃にて２０時間浸漬させた。浸漬後、試験片を取り出し、膜抵抗測定、質量測定、及び寸法測定を行った。膜抵抗は、バッテリーハイテスタ３５５５（日置電機社製）により測定した。

膜抵抗の値は、実測値（Ω）と、測定試料面積（９ｃｍ^２）を考慮した値（Ω・ｃｍ^２）とを示した。

（１－２）耐久試験後評価

上記（１）と同様に、試験片（３ｃｍ角）をフッ素樹脂容器に入れ、３０ｇの３０％ＫＯＨ水溶液に、９０℃の恒温乾燥機内にて１週間浸漬させた。浸漬後、上記（１－１）と同様に膜抵抗測定、質量測定、及び寸法測定を行った。

膜抵抗の値は、実測値（Ω）と、測定試料面積（９ｃｍ^２）を考慮した値（Ω・ｃｍ^２）とを示した。

（２）無機成分溶出量の測定

アルカリ耐久試験後のアルカリ水電解用隔膜からの無機成分（マグネシウム、ジルコニウム）の溶出の有無を確認するため、アルカリ耐久試験にて試験

片を浸漬した後のKOH水溶液中のマグネシウム（又はジルコニウム）の量について、誘導結合プラズマ質量分析計（ICP-MS、Agilent社製7700S）を用いて、Sレンズ条件にて、定量を行った。サンプルとして、上記（1-1）及び（1-2）の耐久試験において試験片を浸漬した後のKOH水溶液を、純水で1000倍希釈したものを用いた。耐久試験後のマグネシウム（又はジルコニウム）量から、耐久試験前のマグネシウム（又はジルコニウム）量を減じた値をマグネシウム（又はジルコニウム）溶出量とした。

[0117] （3）空孔測定

アルカリ耐久試験後のアルカリ水電解用隔膜のFE-SEM測定の表面観察画像（倍率×25000）から、空孔の大きさを測定して求めた。より具体的にはアルカリ耐久試験後のアルカリ水電解用隔膜のFE-SEM像について、任意の空隙10点において解析ソフト（Image-Pro Premier）を使用し、選択した空隙の重心を通るような直径を空孔の大きさとし測定して求めた。

[0118] （4）気孔率の測定

アルカリ水電解用隔膜を3cm角で3枚切り出し、サンプルとした。このサンプルを終夜、電解液（30%KOH水溶液）に浸漬させ、浸漬前後のサンプルの質量を測定し、下記の式に基づいて各サンプルの気孔率を求め、その平均値を隔膜の気孔率の値とした。

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／隔膜の体積×100

[0119] （5）FE-SEM測定

アルカリ耐久試験前後のアルカリ水電解用隔膜の表面を、FE-SEMにより観察した。

装置：日本電子社製、型番「JSM-7600F」

倍率：25000倍

[0120] （6）アスペクト比の測定

水酸化マグネシウム粒子等の粒子をFE-SEM（日本電子社製、型番「JSM-7600F」）により2万倍率で観察し、得られた画像の任意の10粒子において解析ソフト（Image-Pro Premier）を使用し、各粒子の最長径aと最短径bとの比（ a/b ）を測定し、それらの比の単純平均値をその粒子のアスペクト比とした。

粒子の最短径bとしては、最長径の中点を通して最長径と直交する径のうちの最も短い径を最短径とした。例えば、粒子が薄片状の粒子の場合、薄片面内における最長径を最長径とし、最長径の中点における厚みを最短径とした。

[0121] （7）平均粒子径の測定

水酸化マグネシウム粒子等の粒子の平均粒子径は以下のようにして測定した。すなわち、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-920」）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（D50）を平均粒子径とした。なお、粒子をエタノールに混合し超音波照射して分散させたものを測定試料とした。

[0122] （8）水酸化マグネシウム粒子の粉末X線回折測定および結晶子径の算出

水酸化マグネシウム粒子（粉体）に対し、X線回折装置（商品名：Smart Lab、リガク社製）を用い、以下の条件で測定を行った。

（測定条件）

X線管球	Cu
X線出力	45 kV、200 mA
スキンスピード	5° / min
走査範囲	5～90°

得られた水酸化マグネシウムの各結晶面のピークから、以下の結晶子径の算出方法により、各結晶面に垂直な方向の結晶子径を算出した。

（結晶子径の算出）

結晶子径は、Scherrerの式（下記式）により算出した。

（結晶子径） $= K\lambda / (\beta \cos \theta)$

K はScherrer定数であり、0.94とした。

λ は、使用したX線管球の波長である。

β は、 $\beta = b - B$ より求められる値であり、 b は完全でよく結晶成長した結晶における半

値幅であり、 B は実際の測定により得られた半値幅である。

θ は、回折角 2θ における θ の値である。

[0123] <実施例1>

(1. 水酸化マグネシウム分散液の調製)

水酸化マグネシウム（協和化学工業社製、品番200-06H、平均粒子径 $0.54\mu\text{m}$ 、アスペクト比3.52、(110)面に垂直な方向の結晶子径 70.7nm ）とN-メチル-2-ピロリドン（和光純薬工業社製）を質量比1:1となるよう混合し、ジルコニアメディアボールを入れたポットミルにて、室温で6時間分散処理を行うことにより水酸化マグネシウム分散液を調製した。

[0124] (2. ポリスルホン樹脂溶解液の調製)

ポリスルホン樹脂（BASF社製、品番ウルトラゾーンS3010）を30質量%の濃度で $80\sim 100^{\circ}\text{C}$ にてN-メチル-2-ピロリドン（和光純薬工業社製）に熱溶解させることによりポリスルホン樹脂溶解液を調製した。

[0125] (3. 塗液の調製)

上記で得られた水酸化マグネシウム分散液とポリスルホン樹脂溶解液とを、水酸化マグネシウム100質量部に対してポリスルホン樹脂（PSU）が33質量部になるように計量し、自転公転ミキサー（シンキー社製、品番あわとり練太郎ARE-500）にて室温で 1000rpm で約10分間混合した。得られた混合液を、SUSの200メッシュで濾過することで塗液を得た。

[0126] (4. 塗膜の形成)

ポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム上に、アプリケーションにて塗液を、乾燥後の塗液の秤量値が $12.0\text{mg}/\text{cm}^2$ となるように塗布して

塗膜を形成した。その後、室温にて10分間水浴させることで塗膜を凝固させ、水中でPETから塗膜を剥離した。水浴後、得られた膜を乾燥機にて80℃、30分間乾燥し、水酸化マグネシウム及びポリスルホン樹脂を含む、厚み300 μ mのアルカリ水電解用隔膜を得た。

[0127] <実施例2>

実施例1において（4．塗膜の形成）を下記のように行ったこと以外は、実施例1と同様の方法でアルカリ水電解用隔膜を得た。

（4'．塗膜の形成）

PETフィルム上に、アプリケーターにて塗液を、乾燥後の塗液の秤量値が12.0mg/cm²となるように塗布し、その上にポリプロピレン（PP）不織布（日本バイリーン社製、品番OA16728F、厚み160 μ m、目付60g/m²）を接触させることで、不織布に塗液を完全に含浸させた。その後、塗液を含浸させた不織布を、室温にて10分間水浴させ、塗液を凝固させて膜を形成し、水中でPETフィルムから不織布ごと膜を剥離した。水浴後、得られた膜を、乾燥機にて80℃で、30分間乾燥し、不織布と水酸化マグネシウム及びポリスルホン樹脂を含む膜との複合体からなる、総厚み300 μ mのアルカリ水電解用隔膜を得た。

[0128] <実施例3>

ポリスルホン樹脂の代わりに、ポリエーテルスルホン（PESU）（BASF社製、ウルトラゾーンE3010）を使用した以外は、実施例1と同様の方法でアルカリ水電解用隔膜を得た。

[0129] <実施例4>

ポリスルホン樹脂の代わりに、ポリエーテルスルホン（PESU）（BASF社製、ウルトラゾーンE3010）を使用した以外は、実施例2と同様の方法でアルカリ水電解用隔膜を得た。

[0130] <実施例5>

ポリスルホン樹脂の代わりに、ポリフェニルスルホン（PPSU）（BASF社製、ウルトラゾーンP3010）を使用した以外は実施例1と同様の方

法でアルカリ水電解用隔膜を得た。

[0131] <実施例 6>

ポリスルホン樹脂の代わりに、ポリフェニルスルホン（PPSU）（BASF 社製、ウルトラゾーン P3010）を使用した以外は実施例 2 と同様の方法でアルカリ水電解用隔膜を得た。

[0132] <実施例 7>

水酸化マグネシウムとして、水酸化マグネシウム粒子（平均粒子径 $0.2 \mu\text{m}$ 、アスペクト比 6.21、(110) 面に垂直な方向の結晶子径 40.1 nm ）を使用した以外は、実施例 2 と同様の方法でアルカリ水電解用隔膜を得た。

[0133] <実施例 8>

水酸化マグネシウムとして、水酸化マグネシウム粒子（平均粒子径 $0.2 \mu\text{m}$ 、アスペクト比 6.21、(110) 面に垂直な方向の結晶子径 40.1 nm ）を使用した以外は、実施例 4 と同様の方法でアルカリ水電解用隔膜を得た。

[0134] <実施例 9>

水酸化マグネシウムとして、水酸化マグネシウム粒子（平均粒子径 $0.2 \mu\text{m}$ 、アスペクト比 6.21、(110) 面に垂直な方向の結晶子径 40.1 nm ）を使用した以外は、実施例 6 と同様の方法でアルカリ水電解用隔膜を得た。

[0135] <実施例 10>

水酸化マグネシウムとして、水酸化マグネシウム粒子（平均粒子径 $0.2 \mu\text{m}$ 、アスペクト比 6.21、(110) 面に垂直な方向の結晶子径 40.1 nm ）を使用し、多孔性支持体として、ポリフェニレンサルファイド（PPS）不織布（目付 110 g/m^2 、厚み $214 \mu\text{m}$ ）を使用した以外は、実施例 2 と同様の方法でアルカリ水電解用隔膜を得た。

[0136] <実施例 11>

水酸化マグネシウムとして、水酸化マグネシウム粒子（平均粒子径 $0.2 \mu\text{m}$

m、アスペクト比6.21、(110)面に垂直な方向の結晶子径40.1 nm)を使用し、多孔性支持体としてポリフェニレンサルファイド(PPS)不織布(目付110 g/m²、厚み214 μm)を使用した以外は、実施例4と同様の方法でアルカリ水電解用隔膜を得た。

[0137] <実施例12>

水酸化マグネシウムとして、水酸化マグネシウム(平均粒子径0.2 μm、アスペクト比6.21、(110)面に垂直な方向の結晶子径40.1 nm)を使用し、多孔性支持体としてポリフェニレンサルファイド(PPS)不織布(目付110 g/m²、厚み214 μm)を使用した以外は、実施例6と同様の方法でアルカリ水電解用隔膜を得た。

[0138] <実施例13>

水酸化マグネシウムとして、水酸化マグネシウム粒子(平均粒子径0.2 μm、アスペクト比6.21、(110)面に垂直な方向の結晶子径40.1 nm)を使用し、多孔性支持体としてポリフェニレンサルファイド(PPS)のメッシュ(150メッシュ、厚み100 μm)を使用した以外は、実施例2と同様の方法でアルカリ水電解用隔膜を得た。

[0139] <実施例14>

水酸化マグネシウムとして、水酸化マグネシウム粒子(平均粒子径0.74 μm、アスペクト比4.75、(110)面に垂直な方向の結晶子径52.3 nm)を使用し、多孔性支持体としてポリフェニレンサルファイド(PPS)不織布(目付110 g/m²、厚み214 μm)を使用した以外は、実施例2と同様の方法でアルカリ水電解用隔膜を得た。

[0140] <実施例15>

水酸化マグネシウムとして、水酸化マグネシウム粒子(平均粒子径0.2 μm、アスペクト比6.21、(110)面に垂直な方向の結晶子径が40.1 nm)を使用し、多孔性支持体としてポリフェニレンサルファイド(PPS)不織布(目付110 g/m²、厚み214 μm)を使用した以外は、実施例2と同様の方法でアルカリ水電解用隔膜を得た。

[0141] <比較例 1>

水酸化マグネシウムの代わりに、ジルコニア（第一稀元素化学工業社製、品番 U E P）を使用した以外は実施例 1 と同様の方法でアルカリ水電解用隔膜を得た。得られた隔膜の無機成分の溶出量として、ジルコニウム量を定量した。

[0142] <比較例 2>

水酸化マグネシウムの代わりに、ジルコニア（第一稀元素化学工業社製、品番 U E P）を使用した以外は実施例 2 と同様の方法でアルカリ水電解用隔膜を得た。得られた隔膜の無機成分の溶出量として、ジルコニウム量を定量した。

[0143] <比較例 3>

多孔性支持体としてポリフェニレンサルファイド（P P S）不織布（目付 1 1 0 g / m²、厚み 2 1 4 μ m）を使用した以外は、比較例 2 と同様の方法でアルカリ水電解用隔膜を得た。

[0144] <比較例 4>

多孔性支持体としてポリフェニレンサルファイドのメッシュ（1 5 0 メッシュ、厚み 1 0 0 μ m）を使用した以外は、比較例 2 と同様の方法でアルカリ水電解用隔膜を得た。

[0145] 上記で得られたアルカリ水電解用隔膜について、気孔率を測定した。また、アルカリ耐久試験を行い、耐久試験前後の隔膜の寸法変化、質量変化、膜抵抗を評価した。またアルカリ耐久試験後の無機成分溶出量、及び空孔の大きさを評価した。結果を表 1 に示す。

また、図 1 及び 2 に、実施例 1 で得られたアルカリ水電解用隔膜の、アルカリ耐久試験前後の表面を、電界放出形走査電子顕微鏡（F E - S E M）で観察して得られた画像の写真を示す。

[0146]

[表1]

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15
組成	無機成分	Mg(OH) ₂	Mg(OH) ₂	Mg(OH) ₂	Mg(OH) ₂	Mg(OH) ₂	Mg(OH) ₂	Mg(OH) ₂	Mg(OH) ₂	Mg(OH) ₂	Mg(OH) ₂	Mg(OH) ₂	Mg(OH) ₂	Mg(OH) ₂	Mg(OH) ₂	Mg(OH) ₂
	無機成分の平均粒子径(μm)	0.54	0.54	0.54	0.54	0.54	0.54	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.74	0.2
	樹脂	PSU	PSU	PESU	PESU	PPSU	PPSU	PPSU	PESU	PPSU	PSU	PESU	PPSU	PSU	PSU	PSU
	多孔性支持体	なし	PP 不織布	なし	PP 不織布	なし	PP 不織布	PP 不織布	PP 不織布	PP 不織布	PPS 不織布	PPS 不織布	PPS 不織布	PPS メッシュ	PPS 不織布	PPS 不織布
	気孔率(体積%)	30	42	35	38	33	45	44	41	43	40	41	41	37	45	63
アルカリ 耐久試験	寸法変化	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし
	質量変化	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし
	無機(Mg, Zr)溶出量(ppm)	0.1	0.3	0.2	0.1	0.1	0.2	0.2	0.3	0.3	0.2	0.2	0.3	0.3	0.1	0.3
	試験前膜抵抗(Ω)	0.09	0.08	0.08	0.1	0.09	0.09	0.06	0.05	0.06	0.07	0.06	0.06	0.05	0.11	0.1
	試験前膜抵抗(Ω cm ²)	0.81	0.72	0.72	0.9	0.81	0.81	0.54	0.45	0.54	0.63	0.54	0.54	0.45	0.99	0.9
	試験後膜抵抗(Ω)	0.1	0.08	0.07	0.09	0.1	0.08	0.04	0.05	0.04	5	0.04	0.05	0.04	0.11	0.1
	試験後膜抵抗(Ω cm ²)	0.9	0.72	0.63	0.81	0.9	0.72	0.36	0.45	0.36	45	0.36	0.45	0.36	0.99	0.9
空孔(μm)		0.8	0.5	0.6	0.9	0.7	0.8	0.4	0.5	0.5	0.4	0.4	0.3	0.3	0.9	0.9

[0147] [表2]

		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
組成	無機成分	ZrO ₂	ZrO ₂	ZrO ₂	ZrO ₂
	無機成分の平均粒子径(μm)	0.2	0.2	0.2	0.2
	樹脂	PSU	PSU	PSU	PSU
	多孔性支持体	なし	PP 不織布	PPS 不織布	PPS メッシュ
気孔率(体積%)		63	51	55	58
アルカリ 耐久試験	寸法変化	なし	なし	なし	なし
	質量変化	なし	なし	なし	なし
	無機(Mg, Zr)溶出量(ppm)	0.1	0.1	0.1	0.2
	試験前膜抵抗(Ω)	0.08	0.09	0.11	0.15
	試験前膜抵抗(Ω cm ²)	0.72	0.81	0.99	1.35
	試験後膜抵抗(Ω)	0.07	0.09	0.09	0.11
	試験後膜抵抗(Ω cm ²)	0.63	0.81	0.81	0.99
	空孔(μm)	1.4	1.2	1.1	1.3

[0148] 表1及び表2より、水酸化マグネシウムと有機高分子樹脂を含むアルカリ水電解用隔膜は、アルカリ溶液中でも無機成分の溶出が充分抑制されることが認められた。

また、水酸化マグネシウムと有機高分子樹脂を含むアルカリ水電解用隔膜は、90℃の高濃度アルカリ溶液を用いたアルカリ耐久試験前後において、寸法変化、質量変化が見られず、膜抵抗値も変化が見られず、充分低い値のままであったことから、イオン透過性、耐アルカリ性、耐熱性に優れることが認められた。

[0149] また、水酸化マグネシウムと有機高分子樹脂を含むアルカリ水電解用隔膜は、従来の酸化ジルコニウムを含むアルカリ水電解用隔膜と、少なくとも同等のイオン透過性、耐アルカリ性、耐熱性に優れることが認められた。

また、水酸化マグネシウムと有機高分子樹脂を含むアルカリ水電解用隔膜は、従来の酸化ジルコニウムを含むアルカリ水電解用隔膜と比べて、空孔が小さいことから、ガスバリア性に優れることが期待できる。

[0150] このように、水酸化マグネシウムと有機高分子樹脂を含むことにより、アルカリ溶液中での無機成分の溶出が抑制され、イオン透過性、耐アルカリ性、

耐熱性にも優れたアルカリ水電解用隔膜を得ることができることがわかった。また、本発明で得られるアルカリ水電解用隔膜は、比較的安価な水酸化マグネシウムを利用できるので、安価で得ることができる。

請求の範囲

- [請求項1] 水酸化マグネシウム、及び、有機高分子樹脂を含むことを特徴とするアルカリ水電解用隔膜。
- [請求項2] 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種であることを特徴とする請求項1に記載のアルカリ水電解用隔膜。
- [請求項3] 前記水酸化マグネシウムの平均粒子径が0.05～2.0 μm であることを特徴とする請求項1又は2に記載のアルカリ水電解用隔膜。
- [請求項4] 気孔率が20～80体積％であることを特徴とする請求項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] 前記アルカリ水電解用隔膜は、水酸化マグネシウム100質量部に対して有機高分子樹脂を20～40質量部含むことを特徴とする請求項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] 更に多孔性支持体を含むことを特徴とする請求項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種の樹脂を含むことを特徴とする請求項6に記載のアルカリ水電解用隔膜。
- [請求項8] 前記多孔性支持体は、不織布、織布、又はメッシュであることを特徴とする請求項6又は7に記載のアルカリ水電解用隔膜。
- [請求項9] 水酸化マグネシウム、及び、有機高分子樹脂を含むアルカリ水電解用隔膜を製造する方法であって、該製造方法は、
水酸化マグネシウム及び溶媒を含む分散液を調製する工程、
該分散液と有機高分子樹脂を混合して樹脂混合液を調製する工程、及び、
該樹脂混合液を用いて膜を形成する工程を含む
ことを特徴とするアルカリ水電解用隔膜の製造方法。
- [請求項10] 前記膜を形成する工程は、

樹脂混合液の塗膜を形成する工程、
該塗膜を非溶媒と接触させることにより該塗膜を凝固させる工程、及び、
該凝固した塗膜を乾燥させることにより多孔膜を得る工程を含む
ことを特徴とする請求項 9 に記載のアルカリ水電解用隔膜の製造方法
。

[請求項11] 水酸化マグネシウム、及び、有機高分子樹脂を含む膜をアルカリ水電解装置の隔膜として使用する方法。

[請求項12] 金属水酸化物粒子、及び、疎水性樹脂を含む無機有機複合膜を製造する方法であって、
該製造方法は、金属水酸化物粒子、疎水性樹脂、及び溶媒を含む樹脂組成物の塗膜を形成する工程、及び、該塗膜を水に接触させて凝固させる工程を含み、
該溶媒は、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、及びジメチルスルホキシドからなる群より選択される少なくとも 1 種であることを特徴とする無機有機複合膜の製造方法。

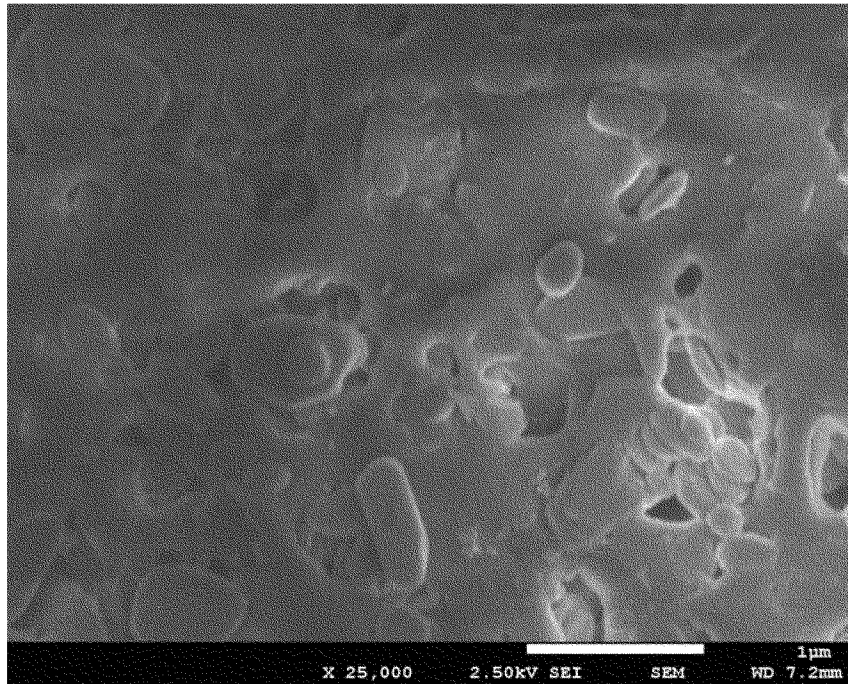
[請求項13] 前記樹脂組成物は、金属水酸化物粒子、疎水性樹脂、及び溶媒を混合分散することにより調製されることを特徴とする請求項 1 2 に記載の無機有機複合膜の製造方法。

[請求項14] 前記疎水性樹脂は、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 種であることを特徴とする請求項 1 2 又は 1 3 に記載の無機有機複合膜の製造方法。

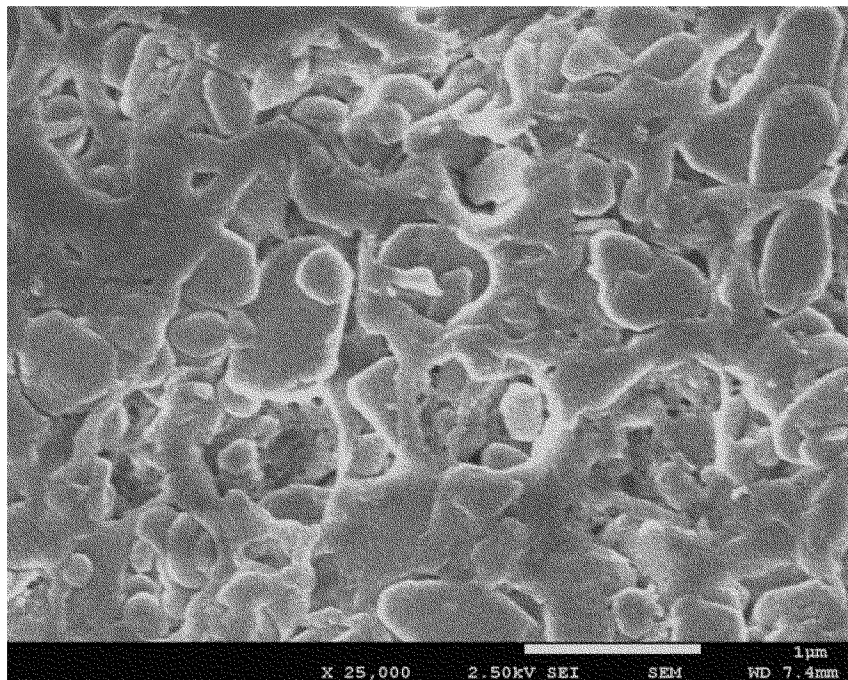
[請求項15] 前記金属水酸化物粒子は、水酸化マグネシウム、水酸化ジルコニウム、及び水酸化チタンからなる群より選択される少なくとも 1 種の粒子であることを特徴とする請求項 1 2 ～ 1 4 のいずれかに記載の無機有機複合膜の製造方法。

- [請求項16] 前記樹脂組成物は、樹脂組成物100質量%中、金属水酸化物粒子15～50質量%、疎水性樹脂3～22質量%、及び溶媒45～75質量%を含むことを特徴とする請求項12～15のいずれかに記載の無機有機複合膜の製造方法。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/025398

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C25B13/08 (2006.01) i, B32B5/18 (2006.01) i, C08J9/28 (2006.01) i, C08K3/22 (2006.01) i, C08L81/06 (2006.01) i, C25B1/10 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. C25B13/08, B32B5/18, C08J9/28, C08K3/22, C08L81/06, C25B1/10

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	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

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	WO 2016/148302 A1 (ASAHI KASEI CORPORATION) 22 September 2016 & US 2018/0073155 A1 & EP 3272908 A1 & CN 107250437 A	1-11
A	JP 2013-220608 A (NIPPON SODA CO., LTD.) 28 October 2013 (Family: none)	12-16

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

* Special categories of cited documents:	"I" 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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search
03 September 2018 (03.09.2018)

Date of mailing of the international search report
18 September 2018 (18.09.2018)

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

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C25B13/08(2006.01)i, B32B5/18(2006.01)i, C08J9/28(2006.01)i, C08K3/22(2006.01)i, C08L81/06(2006.01)i, C25B1/10(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. C25B13/08, B32B5/18, C08J9/28, C08K3/22, C08L81/06, C25B1/10

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	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018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	W0 2016/148302 A1 (旭化成株式会社) 2016. 09. 22, & US 2018/0073155 A1 & EP 3272908 A1 & CN 107250437 A	1-11
A	JP 2013-220608 A (日本曹達株式会社) 2013. 10. 28, (ファミリーなし)	12-16

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と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. 09. 2018

国際調査報告の発送日

18. 09. 2018

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)

坂本 薫昭

4 E

9265

電話番号 03-3581-1101 内線 3425