

(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
2018年10月4日(04.10.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/182006 A1

(51) 国際特許分類:

C25B 13/08 (2006.01) **C25B 9/00** (2006.01)
B01D 53/22 (2006.01) **C25B 9/20** (2006.01)
B01D 71/02 (2006.01) **C25B 13/02** (2006.01)
B01D 71/36 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2018/013957

(22) 国際出願日: 2018年3月30日(30.03.2018)

(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 2017-072978 2017年3月31日(31.03.2017) JP
特願 2017-199785 2017年10月13日(13.10.2017) JP

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

(72) 発明者: 平野 稔幸 (HIRANO Toshiyuki); 〒1018101 東京都千代田区神田神保町一丁目105番地 旭化成株式会社内 Tokyo (JP). 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 旭化成株式会社内 Tokyo (JP). 大海 一洋 (DAIKAI Kazuhiro); 〒1018101 東京都千代田区神田神保町一丁目105番地 旭化成株式会社内 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 旭化成株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 杉村 憲司 (SUGIMURA Kenji); 〒1000013 東京都千代田区霞が関三丁目2番1号 霞が関コモンゲート西館36階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ,

BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, 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, 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))

(54) Title: DIAPHRAGM, ELECTROLYTIC BATH, AND METHOD FOR PRODUCING HYDROGEN

(54) 発明の名称: 隔膜、電解槽及び水素製造方法

(57) Abstract: The present invention is characterized by including at least polytetrafluoroethylene (PTFE) and an inorganic compound, by having an average water-permeable pore diameter of 0.02 μ m to 1.0 μ m, a maximum pore diameter of 0.2 μ m to 2.0 μ m, a porosity of 30% to 90%, and a thickness of 100 μ m to 600 μ m, and in that the content of the inorganic compound therein is 70% by mass to 95% by mass with respect to a total amount of 100% by mass of PTFE and the inorganic compound.

(57) 要約: 本発明は、少なくともポリテトラフルオロエチレン (PTFE) 及び無機化合物を含み、平均透水孔径が0.02 μ m以上1.0 μ m以下、最大孔径が0.2 μ m以上2.0 μ m以下、気孔率が30%以上90%以下、厚みが100 μ m以上600 μ m以下であって、無機化合物の含有量が、PTFEおよび無機化合物の合計量を100質量%として、70質量%以上95質量%以下であることを特徴とする。



WO 2018/182006 A1

明 細 書

発明の名称： 隔膜、電解槽及び水素製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、隔膜、電解槽及び水素製造方法に関する。

背景技術

[0002] 隔膜は濃縮、精製、濾過、透析など様々な分野で利用されており、その素材、孔径、厚みなどを最適化する為、開発が盛んに行われている。また、近年は目的ごとにさらなる高性能化や機能特化を目指して、特に、燃料電池や再生可能エネルギーなどの新エネルギー分野やリチウムイオン二次電池等の蓄電池分野では、安全性と性能を両立する隔膜の需要が日に日に高まっている。とりわけ広い温度、圧力、pHの範囲でも使用できる隔膜の開発要求は非常に高い。

[0003] 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。

[0004] 水素の工業的な製造方法の1つとして、水の電気分解（以下、単に「電解」という場合がある。）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。

[0005] 電気分解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。

[0006] 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、特許文献1では高いイオン透過性を発現する隔膜として、隔膜構造を有する隔膜が提案されている。

[0007] 加えて、電気分解を長期間効率よく安定して行うために、電解槽を構成する陽極、陰極、及び隔膜には物理的、及び化学的安定性が求められる。かかる観点から、隔膜は耐久性に優れた材料を用いて、ガス遮断性と高いイオン透過性を両立することが求められる。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：国際公開第2013／183584号

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、上記した技術は未だ改善すべき点がある。例えば、隔膜として汎用的に使用されているポリエーテルスルホンやポリスルホンは繰り返し単位中にエーテル基を有する為、酸性あるいはアルカリ性環境下で徐々に加水分解される。加水分解が進行すると、孔径や気孔率が変化し隔膜としての機能の低下や機械強度の低下を引き起こす恐れがある。特に高温、高濃度の酸性、アルカリ性環境下では、加水分解速度は増加し、この問題は一層顕著になる。

[0010] 一方、イオンの透過効率は導電率で表され、電解液の濃度及び温度と密接に関係している。例えば、80℃以上の高温域では水酸化カリウム水溶液の導電率は濃度約30質量%が最大となる。そのため、イオンの透過効率の向上を目的に、導電率の高い条件で隔膜を使用することは、前記加水分解速度の問題を顕在化させる恐れがある。

[0011] 加えて、隔膜のイオン透過効率を最適化する上で、隔膜の多孔質構造を制御することが非常に重要となる。特に水の電気分解の隔膜として使用する上では、高いイオン透過性と共に、高いガス遮断性を両立しなければならない。その為、耐加水分解性が高い材料で、かつ高い電解効率を得られる最適な隔膜が求められている。

[0012] ところで、フッ素系の高分子であるポリテトラフルオロエチレン（PTFE）は、耐熱性、耐薬品性の高い材料として汎用的に利用されており、アルカリ性環境下であっても非常に高い耐性を有することが知られている。特に ePTFE と呼ばれる多孔質 PTFE は、PTFE の性質を維持した多孔質であるため、耐熱・耐薬品性が必要な環境でのフィルターやシールといった用途に利用されている。

[0013] ePTFE は、例えば国際公開第 1997/20881 号に記載の方法、つまり滑剤と混合した PTFE ファインパウダーの押出、圧延及び延伸により作製することができる。しかしながら、PTFE は疎水性材料であり、アルカリ水電解に使用に適した隔膜はいまだに存在しない。

[0014] 本発明は、上記した問題に鑑みなされたものであり、長期間安定して高い機能を有する隔膜を提供することを目的とする。特に、高温かつ高濃度の酸性、またはアルカリ性環境下での耐加水分解性が高く、かつ高い分離能とイオン透過性とを両立した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

[0015] 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、親水性無機化合物及びポリテトラフルオロエチレン（PTFE）を含む材料で、適切な平均透水孔径、最大孔径、気孔率、厚み、及び親水性無機化合物の含有量を有する隔膜を実現することにより、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。

[0016] すなわち、本発明は、以下のとおりである。

[1]

少なくともポリテトラフルオロエチレン（PTFE）及び無機化合物を含

み、

平均透水孔径が $0.02\ \mu\text{m}$ 以上 $1.0\ \mu\text{m}$ 以下、

最大孔径が $0.2\ \mu\text{m}$ 以上 $2.0\ \mu\text{m}$ 以下、

気孔率が30%以上90%以下、

厚みが $100\ \mu\text{m}$ 以上 $600\ \mu\text{m}$ 以下であって、

前記無機化合物の含有量が、前記PTFEおよび前記無機化合物の合計量を100質量%として、70質量%以上95質量%以下であることを特徴とする、

隔膜。

[2]

少なくともポリテトラフルオロエチレン（PTFE）及び無機化合物を含み、

平均透水孔径が $0.02\ \mu\text{m}$ 以上 $1.0\ \mu\text{m}$ 以下、

最大孔径が $0.2\ \mu\text{m}$ 以上 $2.0\ \mu\text{m}$ 以下、

気孔率が30%以上90%以下、

厚みが $100\ \mu\text{m}$ 以上 $600\ \mu\text{m}$ 以下であって、

前記無機化合物の含有量が、前記PTFEおよび前記無機化合物の合計量を100質量%として、70質量%以上95質量%以下であることを特徴とする、

アルカリ水電解用隔膜。

[3]

前記平均透水孔径が $0.1\ \mu\text{m}$ 以上 $1.0\ \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする、[1]または[2]に記載の隔膜。

[4]

前記無機化合物が親水性無機粒子又は親水性無機多孔体であることを特徴とする、[1]～[3]のいずれかに記載の隔膜。

[5]

前記親水性無機粒子の1次粒径が $10\ \text{nm}$ 以上 $300\ \text{nm}$ 以下であること

を特徴とする、[1]～[4]のいずれかに記載の隔膜。

[6]

前記親水性無機粒子が、少なくとも TiO_2 、 $\text{Ti}(\text{OH})_4$ 、 ZrO_2 、 $\text{Zr}(\text{OH})_4$ のうちいずれかを含むことを特徴とする、[1]～[5]のいずれかに記載の隔膜。

[7]

水接触角が 10° よりも大きく 90° 以下であることを特徴とする、[1]～[6]のいずれかに記載の隔膜。

[8]

流れ(MD)方向の引張破断強度が 10MPa 以上 30MPa 以下
かつ流れ方向と直交する(TD)方向の引張破断強度が 10MPa 以上 30MPa 以下であることを特徴とする、[1]～[7]のいずれかに記載の隔膜。

[9]

[1]～[8]のいずれかに記載の隔膜を備え、
陰極及び陽極を含む複数のエレメントが、前記隔膜を挟んで重ね合わされ、
前記隔膜が前記陰極及び前記陽極と接触してゼロギャップ構造が形成されている
ことを特徴とする、電解槽。

[10]

[9]に記載の電解槽を使用し、電解液温度 85°C ～ 125°C 、電流密度 $4\text{kA}/\text{m}^2$ ～ $20\text{kA}/\text{m}^2$ で水酸化カリウム又は水酸化ナトリウムの水溶液を電気分解することを特徴とする、水素製造方法。

[11]

アルカリを含有する水を電解槽により水電解し、水素を製造する水素製造方法において、

前記電解槽は少なくとも、陽極と陰極との間に隔膜を有し、

前記隔膜は、
少なくともポリテトラフルオロエチレン（PTFE）及び無機化合物を含み、
平均透水孔径が $0.02\mu\text{m}$ 以上 $1.0\mu\text{m}$ 以下、
最大孔径が $0.2\mu\text{m}$ 以上 $2.0\mu\text{m}$ 以下、
気孔率が30%以上90%以下、
厚みが $100\mu\text{m}$ 以上 $600\mu\text{m}$ 以下であって、
前記無機化合物の含有量が、前記PTFEおよび前記無機化合物の合計量を100質量%として、70質量%以上95質量%以下であることを特徴とする、水素製造方法。

発明の効果

[0017] 本発明によれば、ガス遮断性及びイオン透過性が良好であり、高温かつ長期間の電解においても電解効率の高い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

[0018] [図1]本実施形態のアルカリ水電解用複極式電解槽の一例の全体について示す側面図である。

[図2]本実施形態のアルカリ水電解用複極式電解槽の一例のゼロギャップ構造を破線四角枠の部分について示す側面図である。

[図3]本実施形態のアルカリ水電解用複極式電解槽の一例の電極室部分について示す平面図である。

[図4]本実施形態のアルカリ水電解用複極式電解槽の一例を備えるアルカリ水電解装置の概要を示す図である。

[図5]本実施形態のアルカリ水電解用複極式電解槽の多孔体電極の一例のエキスパンド型基材の網目部分について示す平面図、及び、前記平面図の線A-Aに沿う面により切断したときの断面図である。

[図6]本実施形態のアルカリ水電解用複極式電解槽の多孔体電極の一例の平織メッシュ型基材の網目部分について示す平面図である。

[図7]本実施形態のアルカリ水電解用複極式電解槽の多孔体電極の一例のパンチング型基材について示す平面図である。

発明を実施するための形態

[0019] (アルカリ水電解用隔膜)

以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。なお、本発明は、以下の実施の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。

[0020] 本実施形態のアルカリ水電解用隔膜は、少なくともポリテトラフルオロエチレン（PTFE）及び親水性無機化合物を含み、平均透水孔径が $0.02\mu\text{m}$ 以上 $1.0\mu\text{m}$ 以下、最大孔径が $0.2\mu\text{m}$ 以上 $2.0\mu\text{m}$ 以下、気孔率が30%以上90%以下、厚みが $100\mu\text{m}$ 以上 $600\mu\text{m}$ 以下であって、親水性無機化合物の含有量がPTFEおよび親水性無機化合物の合計量を100質量%として、70質量%以上95質量%以下であることを特徴とする。

[0021] −PTFE−

本実施形態におけるアルカリ水電解用隔膜は、ポリテトラフルオロエチレンを含む多孔膜である。隔膜に含まれるPTFEは、種々のPTFEの中から適宜選択されて良いが、中でもPTFEファインパウダーであることが好ましい。PTFEファインパウダーを用いることで、隔膜の引張強度を高くすることができる。PTFEファインパウダーは、テトラフルオロエチレンの乳化重合により得られたPTFE微粒子（例えば、平均粒径が $0.1\sim0.5\mu\text{m}$ のPTFE微粒子）の水性分散体（PTFEディスパージョン）を凝析及び乾燥して製造される、PTFEの粉末である。このPTFE粉末の平均粒径は、例えば、 $200\sim1000\mu\text{m}$ である。

[0022] PTFEとしては、テトラフルオロエチレンのみを重合させたホモポリマーからなる純PTFEを用いることができ、又は少量の他のモノマーを含む共重合体である変性PTFEを用いることもできる。テトラフルオロエチレンと共重合させる成分としては、例えば、ヘキサフルオロプロピレン、パー

フルオロプロピルビニルエーテルの一方又は両方を用いることができる。本実施形態で用いられる P T F E は、これらのうちの 1 種を単独で使用しても良いし、2 種類以上を組合わせて使用しても良い。

上記した P T F E ファインパウダーの具体的な例としては、S O L V A Y 社の「アルゴフロン（商標、以下同様）」、三井・デュポン・フロロケミカル社の「テフロン（商標、以下同様）」、ダイキン社の「ポリフロン（商標、以下同様）」が挙げられる。

[0023] P T F E として、テトラフルオロエチレンが主鎖骨格に含まれる共重合体を用いることで、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。また、例えば特許第 2 8 1 0 8 6 9 号に記載されているような公知の一般的な製法を用いることで、P T F E 多孔膜を作製することが出来る。

[0024] 本発明の P T F E の標準比重は、2. 0 0 以上 2. 3 0 以下であることが好ましい。比重が 2. 0 0 以上であれば、広い温度範囲で機械強度を担保でき、隔膜の機能を安定して発現することが出来る。比重が 2. 3 0 以下であれば、加工性が良好で、製膜時の孔径が制御し易くなる。

[0025] P T F E は架橋処理が施されていてもよい。架橋処理の方法は、特に限定されないが、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。これらの架橋処理は、多孔質構造を付与した後に施すことがより好ましい。

[0026] ー親水性無機化合物ー

本実施形態におけるアルカリ水電解用隔膜は、高い電解液透過性、高いイオン透過性及び高いガス遮断性を発現するために、無機化合物を含有する。ここで、無機化合物は隔膜の表面に付着していても良いし、一部が多孔膜を構成する高分子材料に埋没していても良い。また無機化合物が隔膜の空隙部に内包されると、隔膜から脱離しにくくなり、隔膜の性能を長時間維持できる。無機化合物としては、親水性無機化合物が好ましく、微粒子形状の親水性無機粒子または親水性無機多孔体であることがより好ましい。

[0027] ー親水性無機粒子ー

親水性無機粒子としては、例えば、ジルコニウム、チタン、ビスマス、セリウムの酸化物又は水酸化物；周期律表第ⅠⅤ族元素の酸化物；周期律表第ⅠⅤ族元素の窒化物、及び周期律表第ⅠⅤ族元素の炭化物からなる群より選ばれる少なくとも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、チタン、ビスマス、セリウムの酸化物、周期律表第ⅠⅤ族元素の酸化物もしくは水酸化物が好ましく、酸化ジルコニウム (ZrO_2)、水酸化ジルコニウム ($Zr(OH)_4$)、酸化チタン (TiO_2)、水酸化チタン ($Ti(OH)_4$) がより好ましい。これら親水性無機粒子は、１種単独で用いてもよいし、２種以上を併用してもよい。アルカリ水電解の電解液としては、 $NaOH$ 水溶液、 KOH 水溶液等のアルカリ性溶液がよく用いられる。このような環境に酸化チタンを曝すと、チタン酸ナトリウムやチタン酸カリウムといったチタン酸塩に変化することがある。そのため、親水性無機粒子として、あらかじめチタン酸塩を用いてもよい。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と考えられる。よって、このような親水性無機粒子が隔膜表面に存在することで、隔膜表面に水分子が優先的に吸着し、酸素分子や水素分子等の気泡が隔膜表面に吸着しない。その結果、隔膜表面への気泡の付着を効果的に抑制することができる。

[0028] 親水性無機粒子の平均一次粒径は、特に限定されないが、 10 nm 以上 300 nm 以下であることが好ましく、 25.0 nm 以上 250 nm 以下であることがより好ましい。親水性無機粒子の平均一次粒径が、この範囲であると、隔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隔膜の孔径より大きくなり、隔膜から親水性無機粒子が脱落することを抑制できる。また、親水性無機粒子の二次粒子の表面積を増加させて、隔膜の細孔内を一層親水化することができる。また、隔膜から脱落した親水性無機粒子が、多孔体電極の細孔を閉塞することを防止して、過電圧の上昇を防止

することができる。

隔膜中の親水性無機粒子の平均一次粒径は、次の方法で求めることができる。測定サンプルを隔膜表面の垂直方向から走査型電子顕微鏡（SEM）で観察し、親水性無機粒子が観察できる倍率で撮像する。その画像を、画像解析ソフトを用いて2値化し、凝集していない10点の無機粒子のそれぞれに対して絶対最大長を測定し、その個数平均を求める。

[0029] 親水性無機粒子の平均二次粒径は、特に限定されないが、隔膜からの脱落防止及び多孔膜孔内の親水化の観点から、 $0.2\ \mu\text{m}$ 以上 $10\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $0.5\ \mu\text{m}$ 以上 $8.0\ \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。平均二次粒径は、親水性無機粒子が隔膜中で形成している二次粒子の状態の平均粒径である。

なお、平均二次粒径は、隔膜から高分子樹脂を溶解除去して残っ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、体積分布から平均二次粒径を計測することができる。より具体的には、後述する実施例に記載の方法によって求めることができる。

[0030] ー親水性無機多孔体ー

親水性無機多孔体としては、例えば、ジルコニウム、チタン、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、チタン、ビスマス、セリウムの酸化物、周期律表第Ⅴ族元素の酸化物もしくは水酸化物が好ましく、酸化ジルコニウム（ ZrO_2 ）、水酸化ジルコニウム（ $\text{Zr}(\text{OH})_4$ ）、酸化チタン（ TiO_2 ）、水酸化チタン（ $\text{Ti}(\text{OH})_4$ ）がより好ましい。これら親水性無機多孔体は、1種単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。アルカリ水電解の電解液としては、 NaOH 水溶液、 KOH 水溶液等のアルカリ性溶液がよく用いられる。このような環境に酸化チタンを曝すと、チタン酸ナトリウムやチタン酸カリウムといったチタン酸塩に変化することがある。そ

のため、親水性無機多孔体として、あらかじめチタン酸塩を用いてもよい。親水性無機多孔体表面は、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多孔体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多孔体が隔膜表面に存在することで、隔膜表面に水分子が優先的に吸着し、酸素分子や水素分子等の気泡が隔膜表面に吸着しない。その結果、隔膜表面への気泡の付着を効果的に抑制することができる。

[0031] 親水性無機多孔体の平均孔径は、特に限定されないが、10 nm以上500 nm以下であることが好ましく、20 nm以上300 nm以下であることがより好ましい。親水性無機多孔体の平均孔径が、この範囲であると、高いガス遮断性と高イオン透過性の両立が可能となる。

[0032] 本実施形態において、隔膜中に含まれるPTFEおよび親水性無機化合物の合計量を100質量%として、親水性無機化合物の含有量は70質量%以上95質量%以下とする。親水性無機化合物の含有量が70質量%以上であると、例えば電解中も隔膜内部の親水性をより高くでき、発生するガスが隔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、電解液が隔膜内に浸透する事が出来る為、隔膜の電圧損失をより低く保つことが出来る。一方で、親水性無機粒子の含有量が95質量%以下であると、隔膜の気孔率をより高く制御し易い。

[0033] [耐加水分解性]

本実施形態において、長期間安定した性能を得る観点から、隔膜は高い耐加水分解性を有することが好ましい。隔膜電解中は常に高温高濃度のアルカリ溶液に浸漬される為、加水分解性が不十分だと隔膜が徐々に劣化して脆くなる可能性がある。脆くなった隔膜は、循環する電解液や発生するガスによって浸食され、孔が大きくなり、気孔率も大きくなる。その結果、ガス遮断性が低下し、両電極から発生するガスが混合してガス純度が低下しやすくなる。

[0034] 本実施形態における隔膜には、さらなる機能の付与を目的として、隔膜の機能を阻害しない範囲で、P T F E以外の物質が含まれていても良い。例えば、酸化防止剤、熱安定化剤等の添加剤を含有しても良いし、フッ素系樹脂等のコーティングを施しても良い。

[0035] [隔膜の孔径]

本実施形態における隔膜は分離能、強度など適切な膜物性を得る為に孔径を制御しなければならない。また、アルカリ水電解においては、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、かつ電解における電圧損失低減する観点から、隔膜の孔径を制御しなければならない。

[0036] 隔膜の平均透水孔径が大きい程、隔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、隔膜の平均透水孔径が大きい程、アルカリ溶液との接触表面積が小さくなるので、ポリマーの劣化が抑制される傾向にある。

[0037] 一方、隔膜の平均透水孔径が小さい程、隔膜の分離能は高くなり、電解においては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化合物を隔膜に担持した場合、欠落せずしっかりと保持することができる。これにより、親水性無機化合物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。

[0038] また、隔膜の最大孔径は隔膜の分離精度を高める為、制御されなければならない。具体的には、平均透水孔径と最大孔径の差が小さい程分離性能は高くなる傾向にある。特に、電解においては、隔膜内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。

[0039] かかる観点から本発明の隔膜においては、隔膜の平均透水孔径は、 $0.02\mu\text{m}$ 以上 $1.0\mu\text{m}$ 以下、かつ最大孔径は $0.2\mu\text{m}$ 以上 $2.0\mu\text{m}$ 以下の範囲でなければならない。孔径がこの範囲であれば、優れたガス遮断性と高イオン透過性の両立も達成できる。また、隔膜の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。従って、例えば 90°C の環境下で

の電解用隔膜として使用する場合は、90℃で上記の孔径の範囲を満足させることが必要である。また、アルカリ水電解用隔膜として、より優れたガス遮断性と高いイオン透過性を発現できる範囲として、平均透水孔径が0.1 μm以上1.0 μm以下、かつ最大孔径が0.5 μm以上1.8 μm以下であることがより好ましく、0.1 μm以上0.5 μm以下、かつ最大孔径が0.5 μm以上1.8 μm以下であることがより好ましい。

[0040] 隔膜の孔径は、隔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。隔膜の孔径分布が対称であると、例えば隔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、ハンドリング性も向上する。また、電解中に異物が隔膜内部に詰まりにくくなる。さらに、隔膜の孔径は、隔膜の表面から厚み方向に内部に向かって、徐々に小さくなることがより好ましい。孔径が内部に向かって徐々に小さくなると、例えば使用中に隔膜の表面に異物による傷がついた場合であっても、高い分離能を維持することが出来る。

[0041] 隔膜の平均透水孔径と最大孔径とは、以下の方法で測定することが出来る。

隔膜の平均透水孔径とは、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平均透水孔径をいう。まず、隔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と透過流量の数値を記録する。平均透水孔径は、圧力が10 kPaから30 kPaの間の圧力と透水流量の勾配を使い、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。

[0042] 平均透水孔径 (m) = $\{32 \eta L \mu_0 / (\varepsilon P)\}^{0.5}$

ここで、 η は水の粘度 ($\text{Pa} \cdot \text{s}$)、 L は隔膜の厚み (m)、 μ_0 は見かけの流速であり $\mu_0 (\text{m}/\text{s}) = \text{流量} (\text{m}^3/\text{s}) / \text{流路面積} (\text{m}^2)$ である。また、 ε は気孔率、 P は圧力 (Pa) である。

[0043] 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することが出来る。まず、隔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、隔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、バブルポイント圧力とする。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。

[0044] 最大孔径 (m) $= 4 \gamma \cos \theta / P$

ここで、 γ は水の表面張力 (N/m)、 $\cos \theta$ は隔膜表面と水の接触角 (rad)、 P はバブルポイント圧力 (Pa) である。

[0045] [隔膜の気孔率]

適切な分離能の発現や目詰まりによる寿命の短縮防止の観点から、隔膜の気孔率を制御しなければならない。また、隔膜を電解に使用した場合はガス遮断性、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、隔膜の気孔率を制御しなければならない。隔膜の気孔率は、平均孔径及び最大孔径が上記範囲にある孔が、隔膜に占める割合と関連するものともいえる。隔膜の高い機能、特にアルカリ水電解用隔膜におけるガス遮断性や低電圧損失の両立性を発現させるために、隔膜の気孔率の下限は 30% 以上である必要があり、35% 以上であることがより好ましく、40% 以上であることが更に好ましい。また、気孔率の上限は 80% 以下である必要があり、70% 以下であることがより好ましい。隔膜の気孔率が上記上限値以下であれば

、多孔構造を保持することが出来る。

[0046] ここで、隔膜の気孔率 ε とは、アルキメデス法により求めた開気孔率をいい、以下の式により求めることができる。

$$\text{気孔率 } \varepsilon (\%) = (\rho_1 - \rho_2) \times 100$$

ρ_1 は、飽水密度 (g / cm^3)、すなわち、開気孔内が水を含んで飽和した状態のサンプルの密度を表す。 ρ_2 は、乾燥密度 (g / cm^3)、すなわち、開気孔内から水が十分に除去されて乾燥した状態のサンプルの密度を表す。

ρ_1 及び ρ_2 は、それぞれの状態のサンプルについて、 w : 重量 (g)、 d : 厚み (cm)、 s : 厚み方向に垂直な面の面積 (cm^2) を測定し、 $\rho = w / (d \times s)$ として求めることができる。

隔膜サンプルの水接触面が低吸水性であって、サンプルが水を含んだ状態と乾燥状態との間で厚みや面積が有意に変化しない場合には、 d 及び s は一定値とみなすこともできる。

気孔率 ε は、具体的に、 25°C に設定した室内で次の手順で測定することができる。純水で洗浄した隔膜を $3\text{ cm} \times 3\text{ cm}$ の大きさに3枚に切出して、シックネスゲージで厚み d を測定する。これら測定サンプルを純水中に24時間浸し、余分な水分を取り除いて重量 w_1 (g)を測定する。続いて、取り出したサンプルを 50°C に設定された乾燥機で12時間以上静置して乾燥させて、重量 w_2 (g)を測定する。そして、 w_1 、 w_2 、及び d 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隔膜の気孔率 ε とする。

[0047] そして、隔膜の気孔率と膜表面の開口度は相関性がある。例えば、気孔率が大きい程、開口度が高くなる傾向にある。また、開口度が高い程、後述する親水性無機化合物の効果を受けやすく、より高い親水性を維持する傾向にある。これらの理由から本実施形態の隔膜の開口度は、前記した孔径の範囲に多孔構造を制御した上で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、開口度は20%以上にする必要があり、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。一方で親水性無機化

合物の担持や隔膜表面の強度を維持する為、開口度は80%以下である必要があり、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。

[0048] 本実施形態における隔膜の開口度は以下の方法で求めることが出来る。まず、隔膜表面画像を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。

[0049] 上記のような孔径と気孔率を有する隔膜をポリフェニレン共重合体でなすことにより、他のポリマーに比べて機械強度が高く丈夫で、高い機能を有する隔膜構造を実現することが出来る。その上、広い温度、圧力、pHの範囲でも長期に亘って上記隔膜が安定して機能を発現することを見出した。

[0050] [隔膜の厚み]

本実施形態の隔膜の厚みは、適切な膜物性及び電解性能を得る為に制御されなければならない。アルカリ水電解においては、隔膜の機械強度と電解効率を高める為に適切に制御されなければならない。

[0051] かかる観点から、隔膜の厚みは100 μ m以上600 μ m以下でなければならない。隔膜の厚みが100 μ m以上であれば、隔膜が破れにくくなり、衝撃に対する強度が一層向上する。この観点より、隔膜の厚みは、200 μ m以上であることがより好ましく、300 μ m以上であることが更に好ましい。

一方で、隔膜の厚みが600 μ m以下であれば、製膜時に厚み斑を少なくでき、孔径の制御がしやすくなる。また、隔膜を電解に使用した場合、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することができる。かかる観点より、隔膜の厚みは、500 μ m以下であることがより好ましく、450 μ m以下であることが更に好ましい。

[0052] [機械強度]

本実施形態の隔膜の引張破断強度は、MD方向、TD方向それぞれに対して制御されることが好ましい。具体的には、MD方向の引張破断強度は10MPa以上30MPa以下であることが好ましく、TD方向の引張破断強度は10MPa以上30MPa以下であることが好ましい。それぞれの範囲の引張破断強度を有する隔膜であれば、電解槽に組み込む際のハンドリング性が高く、破れやピンホールが発生しにくい隔膜となる。また、隔膜の引張破断強度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。従って、例えば90℃の環境下での電解用隔膜として使用する場合は、90℃で上記の引張破断強度の範囲を満足させることが必要である。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。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。

[0053] 本実施形態の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、引き裂き強度が挙げられる。隔膜の引き裂き強度は、JIS L 1096に準じた方法で測定することができる。隔膜の引き裂き強度が高ければ、例えば、電解時に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。隔膜の引き裂き強度は、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を一層効果的に抑制できる。引き裂き強度が100N以下であれば、水電解時に電極との密着性が向上し、電解効率を上げることができる。ここで隔膜の引き裂き強度は、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。

[0054] [水接触角]

多孔膜の水接触角は、特に限定されないが、ガス遮断性及び電解液透過性

の観点から、 10° 以上 90° 以下とすることができ、 20° 以上 80° 以下であることが好ましく、 30° 以上 70° 以下であることがより好ましい。水接触角がこの範囲であると、電極で発生したガスが電極表面へ付着して電極反応を阻害するのを防止することができ、電解効率を一層高めることができる。

多孔膜の水接触角は、多孔膜の表面を構成する高分子等の材料の親水性を制御することにより、制御することができる。ここで、多孔体電極の水接触角とは、多孔体電極の表面に水を滴下し、水滴が多孔体電極と接する部位から水滴の表面に接線を引いたときに、接線と多孔体電極表面のなす角度である。

多孔体電極の水接触角は、市販の接触角計を用いて、 $\theta/2$ 法により測定することができる。

[0055] <隔膜の製造方法(1)>

本実施形態のアルカリ水電解用隔膜は、特に限定されず公知の方法で製膜できるが、以下の工程を備えるのが好ましい。これらの工程は手順を限定するものではなく、適宜選択することができる。

<<工程A>> PTFEファインパウダーと親水性無機粒子と滑剤を混合する工程

<<工程B>> 工程Aで得られた混合物を予備成形し、ペースト押出する工程

<<工程C>> 押出されたシートを一對のロールの間に通して圧延する工程

<<工程D>> 圧延されたシートから滑剤を除去する工程

<<工程E>> 得られたシートをMD方向またはTD方向に延伸する工程

<<工程F>> 延伸されたシートをPTFEの融点以上の温度で焼成する工程

[0056] 以下各工程について詳細に説明する。

<<工程A>>

原料としては、標準比重が2.19以下、特に2.16以下、であるPT

F E ファインパウダーを使用することが好ましい。標準比重は J I S K 6 8 9 2 に従って測定される比重である。

滑剤は、P T F E ファインパウダーの表面を濡らすことが可能であり、上記混合物をシートに成形した後に、蒸発や抽出などの手段によって除去可能な物質である限り、特に限定されない。滑剤は、例えば、流動パラフィン、ナフサ、ホワイトオイル、トルエン、キシレンなどの炭化水素油であり、各種のアルコール類、ケトン類、エステル類などを用いることができる。中でも流動パラフィンを用いると、P T F E との親和性が良く、成形性が良好であり、工程 F において完全に蒸発する物が良い。具体的には、沸点が 1 0 0 °C 以上 1 6 0 °C 以下であるものがより好ましい。このような流動パラフィンの例としては、東燃ゼネラル社の「アイソパー E」「アイソパー M」などが挙げられる。

[0057] P T F E に添加される滑剤の量は、特に限定されないが、P T F E と親水性無機粒子の合計を 1 0 0 質量部としたときに、2 0 質量部以上 2 0 0 質量部以下であることが好ましい。この範囲であれば、滑剤が P T F E に十分浸透し、親水性無機粒子の分散状態も良好となるため、斑の無い隔膜を得ることが出来る。

[0058] 滑剤中に親水性無機粒子を均一に分散させる為、滑材中で分散剤の存在下、分散処理を施し、分散液（分散ペースト）とすることが好ましい。分散剤としては、特に限定されないが、ステアリン酸、ラウリン酸、デカン酸、オクタン酸、2-エチルヘキサン酸などの水溶解性の低い長鎖カルボン酸、6 以上の炭素原子の鎖長を有する極性有機溶媒が挙げられる。分散処理は、公知の装置が利用でき、具体的には、ビーズミル、ボールミル、プラネタリーミキサー、ディスパー、ホモジナイザー等が挙げられる。

[0059] 添加される分散剤の混合量は、親水性無機粒子の表面を疎水化できれば特に限定されないが、親水性無機粒子に対して 1 質量%以上 1 0 質量%以下であることが好ましい。この範囲であれば、親水性無機粒子の表面を十分親水化でき、滑剤中で過飽和し析出しない。

[0060] 混合する温度は、特に限定されないが、P T F Eの転移点である19℃以下で行うことが好ましい。また、工程Aと工程Bの間に滑剤をP T F Eへ十分浸透させるため、熟成させることが好ましい。熟成は、P T F EをP T F Eの転移点以上の温度、つまり20℃以上30℃以下で熟成することが好ましい。熟成工程を経れば、工程Bにおいて均一な押出しシートを得ることが出来る。

[0061] <<工程B>>

工程Aにおいて得られた混合物は、工程Bにおいて予備成形の後、Tダイを用いてシート状に押し出される。押し出しには、特に限定されないが、フラットダイを用いることが好ましい。押し出すP T F Eシートの厚さは、0.5～5.0mmが好ましい。

[0062] ペーストの嵩を小さくし、余分な空気を排除することを目的として、予備成形を行う事が好ましい。成形は、成形圧力、圧縮速度、保持時間を適切に制御することで、得られるシートの物性が均一にすることができる。

[0063] 押し出し温度は、特に限定されないが、20℃以上100℃以下が好ましい。この範囲であれば、P T F Eに適切なせん断を与えることが出来、後段の工程において成形性が良好となる。かかる観点から、押し出し温度は30℃以上80℃以下がより好ましい。

[0064] <<工程C>>

工程Cにおいて、ダイから押し出されたシートは、MD方向に沿って一対のロールの間を通して圧延される。この際、TD方向についてはシートの幅を維持しながら圧延されることが好ましい。すなわち、シートはMD方向のみに引き延ばされることになる。この圧延は、具体的には、一対の圧延ロールよりもシート流れ方向の下流側に配置した引っ張りロールによりシートを引っ張りながら、そのシートを当該一対の圧延ロールの間を通過させて圧延することにより、実施することができる。このとき、引っ張りロールの回転速度を圧延ロールの回転速度よりもやや高く設定すると、シートがTD方向の長さを一定に保ちながらそのMD方向に圧延される。

[0065] 工程Cでは、P T F Eシートが液状潤滑剤を含んだ状態で圧延され、P T F Eシートが押出時よりも薄く引き延ばされ、厚さが均一化される。

[0066] 圧延されたシートの温度は、ロール及び雰囲気温度の影響を受けるが、P T F Eの相転移点である19℃を下回ることがある。しかし、P T F Eシートの温度がこの程度に低いと、得られるP T F E多孔膜の幅方向における膜厚分布が大きくなる。そこで、19℃未満の温度にあるP T F Eシートを、19℃以上の温度になるように加熱する。すなわち、工程Cでは、P T F Eの相転移点未満の温度にあるP T F Eシートが、P T F Eの相転移点以上の温度になるように加熱される。ただし、P T F Eシートは、用いる滑剤の沸点未満となるように加熱することが好ましい。

[0067] P T F Eシートの圧延は、圧延前の幅方向の長さに対する圧延後の幅方向の長さが90%以上110%以下の範囲となるように、実施することが好ましい。本明細書では、幅方向の長さの変化が上記範囲内にある場合に、「幅方向の長さを維持しながら」圧延したものとする。工程Cにおいては、圧延後のP T F Eシートの厚さを、50μm以上2000μmにすることが好ましい。また、工程Cでは、P T F Eシートの厚さを、圧延前の厚さと比較して、5%以上60%以下とすることが好ましい。工程BにおけるP T F Eシートの厚さは、圧延前の厚さと比較して、30%以下にすることが好ましい。工程Cにおける圧延は、P T F Eシートに液状潤滑剤が保持された状態で実施することが好ましい。このため、P T F Eシートの温度を、液状潤滑剤の沸点未満に保ちながら実施することが好ましい。

[0068] <<工程D>>

工程Dにおいて、シートを加熱または抽出することにより滑剤が除去される。この際、分散剤の沸点以上で加熱すれば、分散剤も併せて除去することが出来る。乾燥除去する場合、温度は100℃以上300℃以下であることが好ましい。

[0069] <<工程E>>

工程Eにおいて、シートがそのMD方向及びTD方向に延伸され、P T F

Eを含有する多孔膜が製造される。延伸は、P T F Eの融点未満の温度で実施することが好ましい。

[0070] 長手方向への延伸はロール延伸法、幅方向への延伸は、テンター延伸法により実施することが好ましい。長手方向への延伸と幅方向への延伸とはいずれを先に実施しても構わない。工程Eにおいて所望の特性が得られるように延伸倍率は適宜調整される。長手方向についての延伸倍率と幅方向についての延伸倍率との積により算出される延伸面倍率は、所望の電解性能に合わせて適宜調整される。工程Fにおける延伸は、P T F Eの融点未満の温度、実施することが好ましい。工程Fにおける延伸により細いファイブリルが生成される。

[0071] <<工程F>>

工程Fにおいて、延伸された多孔膜は、P T F Eの融点以上の温度に加熱され、焼成される。この加熱工程によりP T F E多孔質シートの強度が向上する。

[0072] <隔膜の製造方法（2）>

上述の隔膜の製造方法（1）とは別の、以下の工程を備える方法で製造することもできる。これらの工程は手順を限定するものではなく、適宜選択することができる。

<<工程G>> P T F E多孔膜に無機化合物の溶液を含浸させる工程

<<工程H>> P T F E多孔膜中の無機化合物溶液から無機化合物を析出させる工程

[0073] 以下各工程について詳細に説明する。

<<工程G>>

P T F E多孔膜の形態は、特に限定されず抄紙、不織布、延伸開口膜が挙げられるが、延伸開口膜が好ましく、厚みは100 μ m以上、600 μ m以下、平均孔径が1.0 μ m以下、気孔率50%以上、90%以下が好ましい。

[0074] 含浸させる溶液の溶媒は、P T F Eに浸透する物であれば特に限定されな

いが、乾燥除去させる必要があるため、沸点が低く揮発性であるエタノール、プロパノール、ブタノールなどの低分子量アルコール類や、アセトンやブタノンなどのケトン類およびエステル類が好ましい。

[0075] 無機化合物としては、チタン、ビスマス、ジルコニウム、セシウムの塩や有機化合物が用いられる。溶解性および安定性の観点から、チタンやジルコニウムのアルコキシド化合物のアルコール溶液が好ましく用いられる。

P T F E 多孔膜に無機化合物の溶液を含浸させる工程としては、ディップコート、スリットコート、ロールコート、ブレードコートなどが挙げられる。

[0076] <<工程H>>

P T F E 多孔膜中に含浸させた無機化合物は、乾燥や化学反応により溶解性の低い化合物を合成することで、P T F E 多孔膜中に析出させることができる。化学反応により溶解性の低い化合物を合成する手法としては、加水分解が挙げられる。酸塩化物やアルコキシド化合物は水と反応し、塩素やアルコキシ基の一部もしくは全てがヒドロキシ基に置換されることで、析出する。反応させる水の形態は限定されず、液体でも気体でもよい。化学反応により溶解性の低い化合物を析出させた後に、酸化物などのさらに安定な化合物を得るために、加熱する工程が追加されてもよい。加熱するときの温度は、P T F E が分解しない400℃以下が好ましい。加熱環境は、液体中でも気体中でもよい。液体は特に限定されないが、塩酸や硝酸、硫酸などの酸性溶液や、アンモニアや水酸化ナトリウム、水酸化カリウムを含むアルカリ性の水溶液が挙げられる。さらに、例えば、液体中で高温高圧に曝されることで、水熱合成法により、短時間で安定な化合物を得ることもできる。

[0077] (アルカリ水電解用複極式電解槽)

以下、上述した陰極、陽極、隔膜を備える、本実施形態のアルカリ水電解用複極式電解槽の一例について、図を参照しながら説明する。

なお、本実施形態のアルカリ水電解用複極式電解槽は、下記で説明するものに限定されるものではない。また、アルカリ水電解用複極式電解槽に含ま

れる、陽極、陰極及び隔膜以外の部材も、下記で挙げられるものに限定されず、公知のものを適宜選択、設計等して用いることができる。

[0078] 本実施形態のアルカリ水電解用電解槽は、上述した本発明のアルカリ水電解用隔膜と、陰極と陽極とを保持した複極式エレメントとを積層（スタック）してなる複極式電解槽である。言い換えると、本実施形態のアルカリ水電解用電解槽は、陽極と、陰極と、前記陽極と前記陰極との間に配置された上述の本発明によるアルカリ水電解用隔膜との組み合わせ（「電解セル」とも称する）を、複数備える、複極式電解槽である。本発明のアルカリ水電解用隔膜は、親水性無機化合物及びポリテトラフルオロエチレン（PTFE）を含む材料で、適切な平均透水孔径、最大孔径、気孔率、厚み、及び親水性無機化合物の含有量を有している。これにより、ガス遮断性及びイオン透過性が良好であり、高温かつ長期間の電解においても電解効率の高いアルカリ水電解用隔膜を提供することができる。

[0079] このように、本実施形態のアルカリ水電解用複極式電解槽は、上述した本発明のアルカリ水電解用隔膜を備えることを特徴とするものであり、それ以外の構成については特に限定されない。以下、本実施形態のアルカリ水電解用複極式電解槽の一例の構成について、図を参照しながら説明する。

[0080] 図1に、本実施形態のアルカリ水電解用複極式電解槽の一例の全体についての側面図を示す。

図2に、本実施形態のアルカリ水電解用複極式電解槽の一例のゼロギャップ構造を（A）に示す破線四角枠の部分についての側面図を示す。

図3に、本実施形態のアルカリ水電解用複極式電解槽の一例の電極室部分についての平面図を示す。

本実施形態のアルカリ水電解用複極式電解槽は、図1に示すとおり、陽極2aと、陰極2cと、陽極2aと陰極2cとを隔離する隔壁1と、隔壁1を縁取る外枠3とを備える複数の電解セル65が隔膜4を挟んで重ね合わせられている複極式電解槽50である。

[0081] 本実施形態のアルカリ水電解用複極式電解槽では、特に限定されないが、

隔膜4が陽極2a及び陰極2cと接触したゼロギャップ構造Zが形成されていることが好ましい（図2参照）。

[0082] そして、本実施形態における複極式電解槽50では、隔壁1と外枠3と隔膜4とにより電解液が通過する電極室5が画成されている（図2、図3参照）。

[0083] （（複極式エレメント））

一例のアルカリ水電解用複極式電解槽に用いられる複極式エレメント60は、図2～図3に示すように、陽極2aと陰極2cとを隔離する隔壁1を備え、隔壁を縁取る外枠3を備えている。より具体的には、隔壁1は導電性を有し、外枠3は隔壁1の外縁に沿って隔壁1を取り囲むように設けられている。

[0084] なお、本実施形態では、複極式エレメント60は、通常、隔壁1に沿う所与の方向D1が、鉛直方向となるように、使用してよい。具体的には、図2、図3に示すように隔壁1の平面視形状が長方形である場合、隔壁1に沿う所与の方向D1が、向かい合う2組の辺のうちの1組の辺の方向と同じ方向となるように、使用してよい（図1～図3参照）。そして、本明細書では、上記鉛直方向を電解液通過方向とも称する。

[0085] 本実施形態では、図1に示すとおり、複極式電解槽50は複極式エレメント60を必要数積層することで構成されている。

図1に示す一例では、複極式電解槽50は、一端からファストヘッド51g、絶縁板51i、陽極ターミナルエレメント51aが順番に並べられ、更に、陽極側ガスケット部分7、隔膜4、陰極側ガスケット部分7、複極式エレメント60が、この順番で並べて配置される。このとき、複極式エレメント60は、陽極ターミナルエレメント51a側に陰極2cを向けるよう配置する。陽極側ガスケット部分7から複極式エレメント60までは、設計生産量に必要な数だけ繰り返し配置される。陽極側ガスケット部分7から複極式エレメント60までを必要数だけ繰り返し配置した後、再度、陽極側ガスケット部分7、隔膜4、陰極側ガスケット部分7を並べて配置し、最後に陰極

ターミナルエレメント 5 1 c、絶縁板 5 1 i、ルーズヘッド 5 1 g をこの順番で配置する。複極式電解槽 5 0 は、全体をタイロッド 5 1 r（図 1 参照）や油圧シリンダー方式等の締め付け機構で締め付けることにより一体化され、複極式電解槽 5 0 となる。

複極式電解槽 5 0 を構成する配置は、陽極 2 a 側からでも陰極 2 c 側からでも任意に選択でき、上述の順序に限定されるものではない。

[0086] 図 1 に示すように、複極式電解槽 5 0 では、複極式エレメント 6 0 が、陽極ターミナルエレメント 5 1 a と陰極ターミナルエレメント 5 1 c との間に配置され、隔膜 4 は、陽極ターミナルエレメント 5 1 a と複極式エレメント 6 0 との間、隣接して並ぶ複極式エレメント 6 0 同士の間、及び複極式エレメント 6 0 と陰極ターミナルエレメント 5 1 c との間に配置されている。

[0087] また、本実施形態における複極式電解槽 5 0 では、図 2、図 3 に示すとおり、隔壁 1 と外枠 3 と隔膜 4 とにより、電解液が通過する電極室 5 が画成されている。

[0088] 詳細には、電極室 5 は、外枠 3 との境界において、電極室 5 に電解液を導入する電解液入口と、電極室 5 から電解液を導出する電解液出口とを有する。より具体的には、陽極室 5 a には、陽極室 5 a に電解液を導入する陽極電解液入口と、陽極室 5 a から導出する電解液を導出する陽極電解液出口とが設けられ、陰極室 5 c には、陰極室 5 c に電解液を導入する陰極電解液入口と、陰極室 5 c から導出する電解液を導出する陰極電解液出口とが設けられる。

[0089] なお、図 1 ～図 3 に示した例では、長方形形状の隔壁 1 と長方形形状の隔膜 4 とが平行に配置され、また、隔壁 1 の端縁に設けられた直方体形状の外枠 3 の隔壁 1 側の内面が隔壁 1 に垂直となっているため、電極室 5 の形状が直方体となっている。

[0090] 複極式電解槽 5 0 には、通常、電解液を配液又は集液する管であるヘッダーが取り付けられ、隔壁 1 の端縁にある外枠 3 のうちの下方に、陽極室 5 a に電解液を入れる陽極入口ヘッダーと、陰極室 5 c に電解液を入れる陰極入

口ヘッダーとを備えている。また、同様に、隔壁 1 の端縁にある外枠 3 のうち上方に、陽極室 5 a から電極液を出す陽極出口ヘッダーと、陰極室 5 c から電解液を出す陰極出口ヘッダーとを備えている。

なお、図 1 ～図 3 に示す複極式電解槽 5 0 に取り付けられるヘッダーの配設態様として、代表的には、内部ヘッダー型と外部ヘッダー型とがあるが、本発明では、いずれの型を採用してもよく、特に限定されない。

[0091] 本実施形態の複極式電解槽 5 0 では、陽極入口ヘッダーで配液された電解液が、陽極電解液入口を通して陽極室 5 a に導入され、陽極室 5 a を通過し、陽極電解液出口を通して陽極室 5 a から導出され、陽極出口ヘッダーで集液される。

[0092] [アルカリ水分解用隔膜]

本実施形態のアルカリ水分解用電解槽に用いる隔膜 4 は、上述した本発明のアルカリ水電解用隔膜であり、説明は割愛する。

[0093] [電極（陽極、陰極）]

アルカリ水電解反応では、電源に接続されている電極対（すなわち、陽極及び陰極）を備える電解槽で、アルカリ水を電気分解して、陽極で酸素ガスを発生させ、陰極で水素ガスを発生させる。

以下、本実施形態のアルカリ水電解用複極式電解槽 5 0 に含まれる電極 2 について、詳述する。

なお、本明細書中において、「電極」と称する場合には、陽極 2 a 及び陰極 2 c のいずれか一方又は両方を意味するものとする。

[0094] 後述するゼロギャップ電解槽の場合は、隔膜 4 との接触面の裏側から発生するガスを脱泡する必要があるため、多孔体電極は、隔膜 4 に接する面と反対に位置する面が、貫通していることが好ましい。

[0095] 本実施形態における多孔体電極としては、特に限定されないが、平均孔径の制御の観点から、平織メッシュ型、パンチング型、エキスパンド型などの網（メッシュ）状構造を有する電極、金属発泡体等が挙げられる。中でも、細孔の寸法や形状の制御の観点から、平織メッシュ型、パンチング型、エキ

スパンド型からなる群より選択される網状構造を有することが好ましい。

[0096] 本実施形態における多孔体電極は、基材そのものとしてもよく、基材の表面に反応活性の高い触媒層を有するものとしてもよいが、基材の表面に反応活性の高い触媒層を有するものが好ましい。

[0097] 基材の材料としては、特に制限されず、ニッケル、鉄、軟鋼、ステンレス、バナジウム、モリブデン、銅、銀、マンガン、白金族、黒鉛及びクロム等から群より選ばれる少なくとも一種からなる導電性基材が挙げられる。二種以上の金属からなる合金又は、二種以上の導電性物質の混合物からなる導電性基材を用いてもよい。中でも、基材の導電性及び使用環境への耐性の観点から、ニッケル及びニッケル基合金などが好ましい。

[0098] 基材上に触媒層を形成させる方法としては、めっき法、プラズマ溶射法等の溶射法、基材上に前駆体層溶液を塗布した後に熱を加える熱分解法、触媒物質をバインダー成分と混合して基材に固定化する方法、及び、スパッタリング法等の真空成膜法といった手法が挙げられる。

[0099] 後述するゼロギャップ構成では、隔膜4が、従来の電解セルより強く電極に押しつけられる。例えばエキスパンド型基材を用いた電極では開口部の端部で、隔膜4が破損すること或いは、開口部に隔膜4が食い込んで、陰極2cと隔膜4の間に隙間ができて電圧が上昇する場合がある。

[0100] 上記の課題を解決するためには、できるだけ平面的な電極形状とすることが好ましい。例えば、エキスパンド加工した基材（例えば、エキスパンド型基材）をローラーでプレスして平面状に加工する方法が適用できる。この際、エキスパンド加工前の元の金属平板厚みに対し、95%から110%までプレスし、平面化することが望ましい。

[0101] 上記の処理を施して製造した電極2は、隔膜4の損傷を防げるだけでなく、意外なことに電圧も低減できる。この理由は明確ではないが隔膜4の表面と電極面が均一に接触するので電流密度が均一化するためと予想される。

[0102] 電極2のサイズとしては、特に限定されず、アルカリ水電解用複極式電解槽、電解セル、複極式エレメント、隔壁などの形状やサイズに合わせて、ま

た所望する電解能力などに応じて、定めることができる。例えば、隔壁が板状の形状の場合、隔壁のサイズに合わせて定められてよい。

[0103] [ガスケット]

本実施形態のアルカリ水電解用複極式電解槽 50 では、隔膜のシーリング領域 (B) と複極式エレメントとが、さらにガスケット 7 を介してスタックされることが好ましい。

ガスケット 7 は、複極式エレメント 60 と隔膜 4 の間、複極式エレメント 60 間を電解液と発生ガスに対してシールするために使用され、電解液や発生ガスのセル外への漏れや両極室間におけるガス混合を防ぐことができる。

[0104] ガスケット 7 の材質としては、特に制限されるものではなく、絶縁性を有する公知のゴム材料や樹脂材料等を選択することができる。

[0105] ガスケット 7 は、補強材が埋設されていてもよい。これにより、スタック時に枠体に挟まれて押圧されたときに、ガスケット 7 が潰れることを抑制でき、破損を防止し易くできる。

[0106] [[ゼロギャップ構造]]

本実施形態のアルカリ水電解用複極式電解槽 50 では、特に限定されないが、図 2 に示すように、隔膜 4 が陽極 2 a 及び陰極 2 c と接触した、いわゆる「ゼロギャップ構造」Z が形成されていることが好ましい。「ゼロギャップ構造」Z は、電極全面にわたり、陽極 2 a と隔膜 4 とが互いに接触し、且つ、陰極 2 c と隔膜 4 とが互いに接触している状態、又は、電極全面にわたり、極間距離が隔膜 4 の厚みとほぼ同じとなる距離で、陽極 2 a と隔膜 4 との間及び陰極 2 c と隔膜 4 との間に隙間のほとんど無い状態、に保つことのできる構造である。

アルカリ水電解において、隔膜 4 と、陽極 2 a や陰極 2 c との間に隙間がある場合、この部分には電解液の他に電解で発生した大量のガスバブルが滞留することで、電気抵抗が非常に高くなる。

一方、ゼロギャップ構造 Z を形成すると、発生するガスを電極 2 の細孔を通して電極 2 の隔膜 4 側とは反対側に素早く逃がすことによって、陽極 2 a

と陰極 2 c の間隔（以下、「極間距離」ともいう。）を低減しつつ、電解液による電圧損失や電極近傍におけるガス溜まりの発生を極力抑え、電解電圧を低く抑制することができる。

[0107] ゼロギャップ構造 Z を構成する手段は、既にいくつか提案されており、例えば、陽極 2 a と陰極 2 c を完全に平滑に加工して、隔膜 4 を挟むように押し付ける方法や、電極 2 と隔壁 4 との間にバネ等の弾性体を配置し、この弾性体で電極 2 を支持する方法が挙げられる。

なお、本実施形態のアルカリ水電解用複極式電解槽 5 0 において、ゼロギャップ構造 Z を構成する手段の好ましい実施形態については、後述する。

[0108] ゼロギャップ型セルにおける複極式エレメント 6 0 では、極間距離を小さくする手段として、電極 2 と隔壁 1 との間に弾性体であるバネを配置し、このバネで電極 2 を支持する形態をとることが好ましい。例えば、第 1 の例では、隔壁 1 に導電性の材料で製作されたバネを取り付け、このバネに電極 2 を取り付けてよい。また、第 2 の例では、隔壁 1 に取り付けた電極リブ 6 にバネを取り付け、そのバネに電極 2 を取り付けてよい。なお、このような弾性体を用いた形態を採用する場合には、電極 2 が隔膜 4 に接する圧力が不均一にならないように、バネの強度、バネの数、形状等必要に応じて適宜調節する必要がある。

[0109] また弾性体を介して支持した電極 2 の対となるもう一方の電極 2 の剛性を強くすること（例えば、陽極の剛性を陰極の剛性よりも強くすること）で、押しつけても変形の少ない構造としている。一方で、弾性体を介して支持した電極 2 については、隔膜 4 を押しつけると変形する柔軟な構造とすることで、電解槽 5 0 の製作精度上の公差や電極 2 の変形等による凹凸を吸収してゼロギャップ構造 Z を保つことができる。

[0110] 本実施形態のアルカリ水電解用複極式電解槽 5 0 では、図 2 に示すように、陰極 2 c 又は陽極 2 a と隔壁 1 との間に、導電性弾性体 2 e 及び集電体 2 r が、導電性弾性体 2 e が陰極 2 c 又は陽極 2 a と集電体 2 r とに挟まれるように、設けられている。

[0111] (アルカリ水電解装置)

本実施形態のアルカリ水電解用複極式電解槽を用いることができる、アルカリ水電解装置の一例を図4に示す。

アルカリ水電解装置70は、本実施形態のアルカリ水電解用複極式電解槽50に加えて、送液ポンプ71、気液分離タンク72、水補給器73以外にも、整流器74、酸素濃度計75、水素濃度計76、流量計77、圧力計78、熱交換器79、圧力制御弁80などを備えてよい。

[0112] (アルカリ水電解)

本実施形態のアルカリ水電解用複極式電解槽を備えたアルカリ水電解装置に電解液を循環させて電解を行うことにより、高密度電流運転や変動電源運転後の場合でも、優れた電解効率及び高い発生ガス純度を維持して、高効率なアルカリ水電解を実施することができる。

[0113] 本実施形態のアルカリ水電解に用いることができる電解液としては、アルカリ塩が溶解されたアルカリ性の水溶液としてよく、例えば、NaOH水溶液、KOH水溶液等が挙げられる。

アルカリ塩の濃度としては、特に限定されないが、20質量%～50質量%が好ましく、25質量%～40質量%がより好ましい。

中でも、イオン導電率、動粘度、冷温化での凍結の観点から、25質量%～40質量%のKOH水溶液が特に好ましい。

[0114] 電解セル内にある電解液の温度は、特に限定されないが、80℃～130℃であることが好ましい。

上記温度範囲とすれば、高い電解効率を維持しながら、ガスケット、隔膜等の電解装置の部材が熱により劣化することを効果的に抑制することができる。

電解液の温度は、85℃～125℃であることがさらに好ましく、90℃～115℃であることが特に好ましい。

[0115] 本実施形態のアルカリ水電解において、電解セルに与える電流密度としては、特に限定されないが、4kA/m²～20kA/m²であることが好まし

く、 $6 \text{ k A} / \text{m}^2 \sim 15 \text{ k A} / \text{m}^2$ であることがさらに好ましい。

特に、変動電源を使用する場合には、電流密度の上限を上記範囲にすることが好ましい。

[0116] 本実施形態のアルカリ水電解において、電解セル内の圧力としては、特に限定されないが、 $3 \text{ k P a} \sim 1000 \text{ k P a}$ であることが好ましく、 $3 \text{ k P a} \sim 300 \text{ k P a}$ であることがさらに好ましい。

[0117] 電極室当たりの電解液の流量その他の条件は、アルカリ水電解用複極式電解層の各構成に応じて適宜制御すればよい。

[0118] 以上、図面を参照して、本発明の実施形態のアルカリ水電解用複極式電解槽について例示説明したが、本発明のアルカリ水電解用複極式電解槽は、上記の例に限定されることはなく、上記実施形態には、適宜変更を加えることができる。

[0119] (ガス遮断性評価)

本実施形態の隔膜のガス遮断性の評価指標の1つとして、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、隔膜を純水で十分に濡らして、孔内を純水で満たした後、隔膜の片側面を窒素で加圧し、隔膜の反対側面から、 $150 \text{ mL} / \text{分}$ 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。

[0120] 隔膜のバブルポイントは、特に限定されないが、 10 k P a 以上であることが好ましい。隔膜のバブルポイントが 10 k P a 以上であれば、 $0.2 \mu \text{ m}$ 以上のピンホールが無い為、隔膜の分離能を担保できる。また、隔膜を電解に使用した場合、陰極室と陽極室に差圧がついた場合であっても、発生したガスが容易に隔膜を透過できないため、酸素と水素の混合を効果的に抑制できる。かかる観点から、隔膜のバブルポイントは 100 k P a 以上であることがより好ましい。

[0121] (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、これに伴ってアルカリ水電解用隔膜に起因する電圧損失も低減できる。この点、本実施形態のアルカリ水電解用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。

- [0122] 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℃、30質量%のKOH水溶液で満たす。両電極間に電流密度0.60 A/cm²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ならば、電流密度0.60 A/cm²時に1.80 V以下とすることができ、さらには1.75 V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。隔膜における電圧損失を低減することができるならば、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。

実施例

- [0123] 以下、実施例及び比較例を挙げて、本発明を更に詳細に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。
- [0124] 実施例及び比較例で使用した電極（陽極、陰極）及び隔膜は、下記の通りに作製した。

[0125] [実施例 1]

n-デカン酸（関東化学社製、以下同様）10gを溶解させたアイソパーM（東燃ゼネラル社製、以下同様）300g中で酸化ジルコニウム（「UEP酸化ジルコニウム」、第一稀元素化学工業社製、以下 ZrO_2 と記載）475gを予めボールミル（テラオカ社製万能型ボールミル架台BKFD-203）で均一分散させ、 ZrO_2 分散溶液を作製した。続いて、15℃に調整した ZrO_2 分散溶液にPTFE（「テフロンPTFEファインパウダー6-J」、三井・デュポンフロロケミカル社製、以下PTFE-Aと記載）25gを混合した。得られた混合物は予備成形の後に70℃でシート状に押出した。シートは120℃に設定された1対のロール間を通して圧延した。圧延したシートを200℃に加熱して滑剤取り除き、320℃に設定したストレッチャーでMD方向、TD方向それぞれに延伸した。延伸したシートは350℃で焼成し、アルカリ水電解用隔膜を得た。

得られた隔膜の最大孔径は0.2 μm 、平均透水孔径は0.1 μm であった。また、厚みは360 μm 、気孔率は30%、水接触角は30°だった。そしてMD方向、TD方向の引張破断強度はそれぞれ20 MPa、16 MPaだった。得られたアルカリ水電解用隔膜の詳細を表1に示す。

[0126] [実施例 2]

10gのn-デカン酸を溶解させた300gのアイソパーM中で350gの ZrO_2 を均一分散させ、 ZrO_2 分散溶液を作製した。続いて、15℃に調整した ZrO_2 分散溶液に150gのPTFE-Aを混合した。得られた混合物は予備成形の後に70℃でシート状に押出した。シートは120℃に設定された1対のロール間を通して圧延した。圧延したシートを200℃に加熱して滑剤取り除き、320℃に設定したストレッチャーでMD方向、TD方向それぞれに延伸した。延伸したシートは350℃で焼成し、アルカリ水電解用隔膜を得た。

得られた隔膜の最大孔径は2.0 μm 、平均透水孔径は1.0 μm であった。また、厚みは360 μm 、気孔率は80%、水接触角は85°だった。

そしてMD方向、TD方向の引張破断強度はそれぞれ28MPa、24MPaだった。得られたアルカリ水電解用隔膜の詳細を表1に示す。

[0127] [実施例3]

10gのn-デカン酸を溶解させた300gのアイソパーM中で425gのZrO₂を均一分散させ、ZrO₂分散溶液を作製した。続いて、15℃に調整したZrO₂分散溶液に75gのPTFE-Aを混合した。得られた混合物は予備成形の後に70℃でシート状に押出した。シートは120℃に設定された1対のロール間を通して圧延した。圧延したシートを200℃に加熱して滑剤取り除き、320℃に設定したストレッチャーでMD方向、TD方向それぞれに延伸した。延伸したシートは350℃で焼成し、アルカリ水電解用隔膜を得た。

得られた隔膜の最大孔径は1.4μm、平均透水孔径は0.6μmであった。また、厚みは110μm、気孔率は40%、水接触角は15°だった。そしてMD方向、TD方向の引張破断強度はそれぞれ25MPa、19MPaだった。得られたアルカリ水電解用隔膜の詳細を表1に示す。

[0128] [実施例4]

10gのn-デカン酸を溶解させた300gのアイソパーM中で酸化チタン（「TTO-51A」、石原産業社製、以下TiO₂）425gを均一分散させ、TiO₂分散溶液を作製した。続いて、15℃に調整したTiO₂分散溶液に75gのPTFE-Aを混合した。得られた混合物は予備成形の後に70℃でシート状に押出した。シートは120℃に設定された1対のロール間を通して圧延した。圧延したシートを200℃に加熱して滑剤取り除き、320℃に設定したストレッチャーでMD方向、TD方向それぞれに延伸した。延伸したシートは350℃で焼成し、アルカリ水電解用隔膜を得た。

得られた隔膜の最大孔径は1.4μm、平均透水孔径は0.6μmであった。また、厚みは480μm、気孔率は40%、水接触角は90°だった。そしてMD方向、TD方向の引張破断強度はそれぞれ25MPa、19MPaだった。得られたアルカリ水電解用隔膜の詳細を表1に示す。

[0129] [実施例 5]

二軸延伸開口法で厚み $300\ \mu\text{m}$ 、気孔率 80% 、孔径 $200\ \text{nm}$ の PTFE 多孔膜を得た。得られた PTFE 多孔膜を $80\ \text{wt}\%$ ジルコニウムテトラブトキシド 1-ブタノール溶液 (Sigma Aldrich 社製) に浸漬し、多孔膜中にジルコニウムテトラブトキシドを含浸させた。1-ブタノール溶液から PTFE 多孔膜を取出し、PE 製のへらを用いて、余剰の溶液を除去した後に蒸留水に浸漬することで、PTFE 多孔膜中にジルコニウム化合物を析出させた。ジルコニウム化合物を析出させた PTFE 多孔膜を 60°C で 1 時間乾燥させた後に、 200°C の加熱炉の中で 1 時間加熱し、アルカリ水電解用隔膜を得た。

得られた隔膜の最大孔径は $0.8\ \mu\text{m}$ 、平均透水孔径は $0.025\ \mu\text{m}$ であった。また、厚みは $300\ \mu\text{m}$ 、気孔率は 40% 、水接触角は 80° だった。

そして MD 方向、TD 方向の引張破断強度はそれぞれ $25\ \text{MPa}$ 、 $22\ \text{MPa}$ だった。得られたアルカリ水電解用隔膜の詳細を表 2 に示す。

[0130] [実施例 6]

二軸延伸開口法で厚み $300\ \mu\text{m}$ 、気孔率 80% 、孔径 $100\ \text{nm}$ の PTFE 多孔膜を得た。得られた PTFE 多孔膜を $80\ \text{wt}\%$ ジルコニウムテトラブトキシド 1-ブタノール溶液 (Sigma Aldrich 社製) に浸漬し、多孔膜中にジルコニウムテトラブトキシドを含浸させた。1-ブタノール溶液から PTFE 多孔膜を取出し、PE へらを用いて、余剰の溶液を除去した後に蒸留水に浸漬することで、PTFE 多孔膜中にジルコニウム化合物を析出させた。ジルコニウム化合物を析出させた PTFE 多孔膜を 60°C で 1 時間乾燥させた後に、 200°C で 1 時間加熱した。さらに、 $80\ \text{mL}$ の 30% 水酸化カリウム水溶液とともに内容量 $100\ \text{mL}$ の PTFE 製容器に入れて、SUS 製の耐圧容器内で $150^\circ\text{C} \times 24$ 時間加熱し、アルカリ水電解用隔膜を得た。

得られた隔膜の最大孔径は $1.0\ \mu\text{m}$ 、平均透水孔径は $0.03\ \mu\text{m}$ であ

った。また、厚みは $300\mu\text{m}$ 、気孔率は 45% 、水接触角は 80° だった。

そしてMD方向、TD方向の引張破断強度はそれぞれ 11MPa 、 24MPa だった。得られたアルカリ水電解用隔膜の詳細を表2に示す。

[0131] [実施例7]

二軸延伸開口法で厚み $300\mu\text{m}$ 、気孔率 80% 、孔径 100nm のPTFE多孔膜を得た。得られたPTFE多孔膜を $80\text{wt}\%$ ジルコニウムテトラブトキシド 1-ブタノール溶液に浸漬し、多孔膜中にジルコニウムテトラブトキシドを含浸させた。1-ブタノール溶液からPTFE多孔膜を取り出し、PEへらを用いて、余剰の溶液を除去した後に蒸留水に浸漬することで、PTFE多孔膜中にジルコニウム化合物を析出させた。ジルコニウム化合物を析出させたPTFE多孔膜を 60°C で1時間乾燥させた後に、 200°C で1時間加熱した。さらに、 80mL の 30% 水酸化カリウム水溶液とともに内容量 100mL のPTFE製容器に入れて、SUS製の耐圧容器内で $200^\circ\text{C}\times 24$ 時間加熱し、アルカリ水電解用隔膜を得た。

得られた隔膜の最大孔径は $1.6\mu\text{m}$ 、平均透水孔径は $0.03\mu\text{m}$ であった。また、厚みは $300\mu\text{m}$ 、気孔率は 45% 、水接触角は 80° だった。

そしてMD方向、TD方向の引張破断強度はそれぞれ 12MPa 、 22MPa だった。得られたアルカリ水電解用隔膜の詳細を表2に示す。

[0132] [比較例1]

10g のn-デカン酸（関東化学社製）を溶解させた 300g のアイソパーM中で 485g の ZrO_2 を均一分散させ、 ZrO_2 分散溶液を作製した。続いて、 15°C に調整した ZrO_2 分散溶液に 15g のPTFE-Aを混合した。得られた混合物は予備成形の後に 70°C でシート状に押出した。シートは 120°C に設定された1対のロール間を通して圧延した。圧延したシートを 200°C に加熱して滑剤取り除き、 320°C に設定したストレッチャーでMD方向、TD方向それぞれに延伸した。延伸したシートは 350°C で焼成

し、アルカリ水電解用隔膜を得た。

得られた隔膜の最大孔径は $0.1\ \mu\text{m}$ 、平均透水孔径は $0.1\ \mu\text{m}$ より小さく測定できなかった。また、厚みは $300\ \mu\text{m}$ 、気孔率は 15% 、水接触角は 20° だった。そしてMD方向、TD方向の引張破断強度はそれぞれ $6\ \text{MPa}$ 、 $5\ \text{MPa}$ だった。得られたアルカリ水電解用隔膜の詳細を表1に示す。

[0133] [比較例2]

$10\ \text{g}$ のn-デカン酸を溶解させた $300\ \text{g}$ のアイソパーM中で $300\ \text{g}$ の ZrO_2 を均一分散させ、 ZrO_2 分散溶液を作製した。続いて、 15°C に調整した ZrO_2 分散溶液に $200\ \text{g}$ のPTFE-Aを混合した。得られた混合物は予備成形の後に 70°C でシート状に押出した。シートは 120°C に設定された1対のロール間を通して圧延した。圧延したシートを 200°C に加熱して滑剤取り除き、 320°C に設定したストレッチャーでMD方向、TD方向それぞれに延伸した。延伸したシートは 350°C で焼成し、アルカリ水電解用隔膜を得た。

得られた隔膜の最大孔径は $2.5\ \mu\text{m}$ 、平均透水孔径は $1.4\ \mu\text{m}$ だった。また、厚みは $300\ \mu\text{m}$ 、気孔率は 85% 、水接触角は 110° だった。そしてMD方向、TD方向の引張破断強度はそれぞれ $12\ \text{MPa}$ 、 $9\ \text{MPa}$ だった。得られたアルカリ水電解用隔膜の詳細を表1に示す。

[0134] [比較例3]

$10\ \text{g}$ のn-デカン酸を溶解させた $300\ \text{g}$ のアイソパーM中で $385\ \text{g}$ の ZrO_2 を均一分散させ、 ZrO_2 分散溶液を作製した。続いて、 15°C に調整した ZrO_2 分散溶液に $125\ \text{g}$ のPTFE-Aを混合した。得られた混合物は予備成形の後に 70°C でシート状に押出した。シートは 120°C に設定された1対のロール間を通して圧延した。圧延したシートを 200°C に加熱して滑剤取り除き、 320°C に設定したストレッチャーでMD方向、TD方向それぞれに延伸した。延伸したシートは 350°C で焼成し、アルカリ水電解用隔膜を得た。

得られた隔膜の最大孔径は $0.9\mu\text{m}$ 、平均透水孔径は $0.4\mu\text{m}$ だった。また、厚みは $30\mu\text{m}$ 、気孔率は50%、水接触角は 45° だった。そしてMD方向、TD方向の引張破断強度はそれぞれ27MPa、20MPaだった。得られたアルカリ水電解用隔膜の詳細を表1に示す。

[0135] [比較例4]

10gのn-デカン酸を溶解させた300gのアイソパーM中で385gの ZrO_2 を均一分散させ、 ZrO_2 分散溶液を作製した。続いて、 15°C に調整した ZrO_2 分散溶液に125gのPTFE-Aを混合した。得られた混合物は予備成形の後に 70°C でシート状に押出した。シートは 120°C に設定された1対のロール間を通して圧延した。圧延したシートを 200°C に加熱して滑剤取り除き、 320°C に設定したストレッチャーでMD方向、TD方向それぞれに延伸した。延伸したシートは 350°C で焼成し、アルカリ水電解用隔膜を得た。

得られた隔膜の最大孔径は $0.9\mu\text{m}$ 、平均透水孔径は $0.4\mu\text{m}$ だった。また、厚みは $800\mu\text{m}$ 、気孔率は50%、水接触角は 50° だった。そしてMD方向、TD方向の引張破断強度はそれぞれ27MPa、20MPaだった。得られたアルカリ水電解用隔膜の詳細を表1に示す。

[0136] [比較例5]

15°C に調整した300gのアイソパーMと125gのPTFE-Aを混合した。得られた混合物は予備成形の後に 70°C でシート状に押出した。シートは 120°C に設定された1対のロール間を通して圧延した。圧延したシートを 200°C に加熱して滑剤取り除き、 320°C に設定したストレッチャーでMD方向、TD方向それぞれに延伸した。延伸したシートは 350°C で焼成し、アルカリ水電解用隔膜を得た。

得られた隔膜の最大孔径は $0.8\mu\text{m}$ 、平均透水孔径は $0.3\mu\text{m}$ だった。また、厚みは $110\mu\text{m}$ 、気孔率は70%、水接触角は 125° だった。そしてMD方向、TD方向の引張破断強度はそれぞれ30MPa、26MPaだった。得られたアルカリ水電解用隔膜の詳細を表1に示す。

[0137] [比較例 6]

PTFE 多孔膜として、市販の PTFE メンブレンフィルター（「オムニポア J GWP」メルクミリポア社製）を用いた。得られたアルカリ水電解用隔膜の詳細を表 1 に示す。

[0138] [比較例 7]

ZrO₂ と N-メチル-2-ピロリドン（和光純薬工業社製、以下 NMP）を、粒径 0.5 mm の SUS ボールが入ったボールミルポットに投入した。これらを回転数 70 rpm で 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、ポリエーテルスルホン（「Ultrason E7020」（商標）、BASF 社製、以下 PES）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、以下 PVP）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。

PES : 15 質量部

PVP : 6 質量部

NMP : 70 質量部

ZrO₂ : 45 質量部

[0139] この塗工液を、支持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 μm、目開き 358 μm、糸径 150 μm、以下 PPS メッシュ）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 μm となるよう塗工した。塗工後直ちに、塗工液を塗工した支持基材を、40℃ の純水／NMP 混合液（純水／NMP = 50／50（v／v））を溜めた凝固浴の蒸気下へ晒した。その後直ちに、塗工液を塗工した支持基材を、凝固浴中へ浸漬した。そして、PES を凝固させることで支持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た。

得られた隔膜の最大孔径は 1.2 μm、平均透水孔径は 0.2 μm であった。また、厚みは 600 μm、気孔率は 40%、水接触角は 25° だった。

そしてMD方向、TD方向の引張破断強度はそれぞれ16 MPa、17 MPaだった。得られたアルカリ水電解用隔膜の詳細を表1に示す。

[0140] [比較例8]

一軸延伸開口法で得られた厚み200 μm、気孔率55%、孔径1000 nmのPTFE多孔膜を用いた以外は、実施例7と同様にして、アルカリ水電解用隔膜を得た。

得られた隔膜の最大孔径は2.5 μm、平均透水孔径は0.1 μmであった。また、厚みは200 μm、気孔率は20%、水接触角は90°だった。

そしてMD方向、TD方向の引張破断強度はそれぞれ20 MPa、10 MPaだった。得られたアルカリ水電解用隔膜の詳細を表2に示す。

[0141] [物性の測定・評価方法]

以下、隔膜についての物性の測定・評価方法について説明する。

[0142] (1) 平均透水孔径

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・ジャン社製、「Sartochek Junior BP-Plus」）を使用して以下の方法の測定で得られる平均透水孔径とした。まず、隔膜を芯材も含めて所定の大きさに切り出して、これをサンプルとした。このサンプルを測定用の耐圧容器（透過部面積12.57 cm²）にセットして、容器内を150 mLの純水で満たした。次に、耐圧容器を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純水が透過してくるので、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10 kPaから30 kPa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。

$$\text{平均透水孔径 (m)} = \{32 \eta L \mu_0 / (\varepsilon P)\}^{0.5}$$

ここで、 η は水の粘度（Pa・s）、 L は隔膜の厚み（m）、 μ_0 は見かけの流速であり μ_0 （m/s）＝流量（m³/s）／流路面積（m²）である。また、 ε は気孔率、 P は圧力（Pa）である。

[0143] (2) 最大孔径

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、隔膜を芯材も含めて所定の大きさに切り出して、これをサンプルとした。このサンプルを純水で濡らし、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した。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150 mL／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、バブルポイント圧力とした。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、 γ は水の表面張力（N／m）、 $\cos \theta$ は隔膜表面と水との接触角（rad）、 P はバブルポイント圧力（Pa）である。

[0144] (3) 親水性無機粒子の平均一次粒径

隔膜の親水性無機粒子の平均一次粒径の測定は、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、隔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分間メタル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。測定を開始し、観察対象の無機粒子が見えるように倍率を調節（2万倍以上が好ましい）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、凝集していない10点の無機粒子のそれぞれに対し絶対最大長を測定し、その個数平均を算出した。この平均を、無機粒子の一次粒径とした。

[0145] (4) 気孔率

隔膜の気孔率は、電子天秤を用いて、25℃に保った室内で測定した。

隔膜を3cm×3cmの大きさ(9cm²)で3枚に切出して測定サンプルとし、シックネスゲージで厚みd(cm)を測定した。次いで、測定サンプルを純水中に24時間浸し、余分な水分を取り除いて、重量w₁(g)を測定した。続いて、これらを50℃に設定した乾燥機内で12時間以上静置して乾燥させて、重量w₂(g)を測定した。

測定対象の隔膜は、水接触面が非常に低吸水性であり、測定サンプルが水を含んだ状態と乾燥状態とで厚み及び面積が有意に変化しなかった。そのため、厚みd及び面積を一定値とみなして、下記式で、w₁、w₂の値から気孔率を求めた。

$$\text{気孔率 (\%)} = \{ (w_1 - w_2) / (d \times 9) \} \times 100$$

3枚の測定サンプルについてそれぞれ気孔率を求め、それらの算術平均値を隔膜の気孔率εとした。

[0146] (5) 水接触角

隔膜について、水接触角の測定は、「Drop Master DM-701」(協和界面化学社製)を用いて行った。純水3μLを測定対象(隔膜又は多孔体電極)の表面に滴下し、水接触角をθ/2法により測定した。測定雰囲気条件は、温度23℃、湿度65%RHとした。

[0147] (6) 引張破断応力

温度23℃、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、TD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。

[0148] [電解試験]

実施例 1 ～ 7 及び比較例 1 ～ 8 の隔膜を用いて、電流密度が 10 k A/m^2 の高電流密度下で連続して 2500 時間通電し、アルカリ水電解を行った。

2500 時間後、各実施例及び比較例ごとに 4 つの電解セルの対電圧の平均値を算出し、セル電圧 (V) として評価した。

また、陰極側及び陽極側の気液分離タンクから気体をサンプリングし、陰極側での水素濃度 (%) 及び陽極側での酸素濃度 (%) をガスクロマトグラフィで測定して、それぞれ水素純度 (%) 及び酸素純度 (%) として評価した。実施例 1 ～ 4 及び比較例 1 ～ 7 の結果を表 1 に、実施例 5 ～ 7 及び比較例 8 の結果を表 2 にそれぞれ示す。

[0149]

[表1]

PTFE	含有量	質量部	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	比較例5	比較例6	比較例7
			5	30	15	15	3	40	25	25	100	100	—
無機 粒子	化合物名	—	ZrO ₂	ZrO ₂	ZrO ₂	TiO ₂	ZrO ₂	ZrO ₂	ZrO ₂	ZrO ₂	—	—	ZrO ₂
	1次粒径	nm	50	50	50	20	50	50	50	50	—	—	50
	含有量	質量部	95	70	85	85	97	60	75	75	0	0	0
滑剤	化合物名	—	I-M	I-M	I-M	I-M	I-M	I-M	I-M	I-M	I-M	—	—
	含有量	質量部	60	60	60	60	60	60	60	60	60	—	—
	化合物名	—	デカン酸	デカン酸	デカン酸	デカン酸	デカン酸	デカン酸	デカン酸	デカン酸	—	—	—
分散剤	含有量	質量部	2	2	2	2	2	2	2	2	—	—	—
	最大孔径	μm	0.2	2.0	1.4	1.4	0.1	2.5	0.9	0.9	0.8	—	1.2
	平均透水孔径	μm	0.1	1.0	0.6	0.6	<0.1	1.4	0.4	0.4	0.3	0.2	0.2
厚み	気孔率	%	360	360	110	480	300	300	30	800	110	65	600
	水接触角	°	30	80	40	40	15	85	50	50	70	80	40
	引張 破断強度	MPa	20	28	25	25	6	12	27	27	30	—	16
電解試験	セル電圧	V	1.90	1.95	1.90	1.95	2.85	2.30	2.40	2.55	3.30	7.10	2.00
	水素濃度	%	99.9	99.1	99.4	99.1	99.9	95.5	96.5	98.7	93.0	99.9	78.0
	酸素濃度	%	99.9	99.0	99.3	99.1	99.9	94.5	97.0	98.5	92.0	99.9	86.5

[0150]

[表2]

			実施例5	実施例6	実施例7	比較例8
PTFE多孔膜	含有量	質量部	15	17	17	32
無機化合物	化合物名	-	Zr(OH) ₄	ZrO ₂	ZrO ₂	ZrO ₂
	含有量	質量部	85	83	83	68
最大孔径		μm	0.8	1.0	1.6	2.5
平均透水孔径		μm	0.025	0.03	0.03	0.1
厚み		μm	300	300	300	200
気孔率		%	40	45	45	20
水接触角		°	80	80	80	90
引張破断強度	MD	MPa	25	11	12	20
	TD	MPa	22	24	22	10
電解試験	セル電圧	V	1.95	1.95	1.95	2.2
	水素濃度	%	99.5	99.2	99.3	95.8
	酸素濃度	%	99.1	99.0	99.0	94.0

[0151] 以下、使用した複極式電解槽及び電解システムについて説明する。

[0152] [複極式電解槽]

陽極ターミナルエレメント、陰極ターミナルエレメント、4個の複極式エレメントから構成される、図1のような、複極式ゼロギャップ構造の電解槽を作製した。各電解槽にはそれぞれの実施例及び比較例の隔膜が組み込まれている。電解槽のヘッダー管の配設は外部ヘッダー型とした。

[0153] <陽極>

陽極としては、あらかじめブラスト処理を施したニッケルエキスパンド基材を用い、酸化ニッケルの造粒物をプラズマ溶射法によって導電性基材の両面に吹き付けて製作した。

[0154] <陰極>

導電性基材として、直径0.15mmのニッケルの細線を40メッシュの目開きで編んだ平織メッシュ基材上に白金を担持したものをを用いた。

[0155] <ガスケット>

ガスケットは、厚み4.0mmの内寸60mm×50mmの四角形状のもので、内側に隔膜を挿入することで保持するためのスリット構造を有するも

のを使用した。スリット構造は、隔膜の縁部を収容するためにガスケット内側に0.4 mmの隙間を幅方向6 mmに設けた構造とした。このガスケットは、フッ素系ゴムを材質とし、100%変形時の弾性率が4.0 MPaであった。

[0156] <導電性弾性体>

導電性弾性体は、線径0.15 mmのニッケル製ワイヤーを織ったものを、波高さ5 mmになるように波付け加工したものをを使用した。

[0157] <複極式エレメント>

複極式エレメントは、90 mm×70 mmの長方形で、陽極及び陰極の面積は58 mm×48 mmとした。また陽極室の深さ（陽極室深さ）は10 mm、陰極室の深さ（陰極室深さ）10 mmとし、材質をニッケルとした。高さ11 mm、厚み1.5 mmのニッケル製の陽極リブと、高さ11 mm、厚み1.5 mmのニッケル製の陰極リブを溶接により取り付けしたニッケル製の隔壁の厚みは2 mmとした。

[0158] 集電対として、厚み1 mm、開口部の横方向長さ4.5 mm、縦方向長さ3.2 mmのニッケルエキスパンドメタルを用いた。上述した導電性弾性体を、集電対上にスポット溶接して固定した。このゼロギャップ複極式エレメントを、60 mm×50 mmの隔膜を介してスタックさせることで、陰極と陽極が隔膜に押し付けられたゼロギャップ構造を形成した。

[0159] [電解システム]

上記複極式電解槽を、図4に示す電解装置70に組み込んでアルカリ水電解に使用した。以下、図4を参照しながら、電解システムの概略を説明する。

気液分離タンク72及び外部ヘッダー型の複極式電解槽50には、電解液として30% KOH水溶液が封入されている。この電解液は、送液ポンプ71により、陽極室と陽極用気液分離タンク（酸素分離タンク72o）との間、陰極室と陰極用気液分離タンク（水素分離タンク72h）との間をそれぞれ循環している。電解液の流量は、流量計77で測定して10 L/minに

、温度は、熱交換器 7 9 によって 1 2 0℃に調整した。循環流路の電解液接液部には、S G P 炭素鋼配管にテフロンライニング内面処理を施した、2 0 A の配管を用いた。

気液分離タンク 7 2 (7 2 h 及び 7 2 o) は、高さ 5 0 0 m m 、容積 0 . 0 2 m³ のものを使用した。各気液分離タンク 7 2 h 及び 7 2 o の液量は、設計容積の 5 0 % 程度とした。整流器 7 4 から、各電解セルの陰極及び陽極に対して、所定の電極密度で通電した。

通電開始後のセル内圧力は、圧力計 7 8 で測定し、陰極側圧力が 3 0 1 k P a 、酸素側圧力が 3 0 0 k P a となるとように調整した。圧力調整は、圧力計 7 8 の下流に圧力制御弁 8 0 を設置し、これにより行った。

[0160] なお、整流器 7 4 、酸素濃度計 7 5 、水素濃度計 7 6 、圧力計 7 8 、流量計 7 7 、熱交換器 7 9 、送液ポンプ 7 1 、気液分離タンク 7 2 (7 2 h 及び 7 2 o) 、水補給器 7 3 等は、いずれも当該技術分野において通常使用されるものを用いた。

[0161] [電解試験の結果]

実施例 1 ～ 7 においては、2 5 0 0 時間電解後のセル電圧が 2 . 0 0 V 以下であり、低電圧が維持されていた。また、ガス純度も酸素、水素共に 9 9 . 0 % 以上であり、隔膜のガス遮断性も良好であった。

[0162] 一方、比較例 1 ～ 6 及び 8 においては、2 5 0 0 時間電解後のセル電圧が 2 . 2 0 V 以上であり、セル電圧が高く、電解効率が低かった。また、比較例 7 においては、隔膜が劣化しガス純度が酸素、水素共に 9 8 . 5 % 未満であった。

産業上の利用可能性

[0163] 本発明によれば、ガス遮断性及びイオン透過性が良好であり、高温かつ長期間の電解においても電解効率の高いアルカリ水電解用隔膜を提供することができる。

符号の説明

[0164] 1 隔壁

2	電極
2 a	陽極
2 c	陰極
2 e	導電性弾性体
2 r	集電体
3	外枠
4	隔膜
5	電極室
5 a	陽極室
5 c	陰極室
6	整流板（リブ）
7	ガスケット
5 0	複極式電解槽
5 1 g	ファストヘッド、ルーズヘッド
5 1 i	絶縁板
5 1 a	陽極ターミナルエレメント
5 1 c	陰極ターミナルエレメント
5 1 r	タイロッド
6 0	複極式エレメント
6 5	電解セル
7 0	電解装置
7 1	送液ポンプ
7 2	気液分離タンク
7 2 h	水素分離タンク
7 2 o	酸素分離タンク
7 3	水補給器
7 4	整流器
7 5	酸素濃度計

7 6	水素濃度計
7 7	流量計
7 8	圧力計
7 9	熱交換器
8 0	圧力制御弁
D 1	隔壁に沿う所与の方向（電解液通過方向）
Z	ゼロギャップ構造
S W	メッシュの短目方向の中心間距離
L W	メッシュの長目方向の中心間距離
C	メッシュの目開き
T E	メッシュの厚み
B	メッシュのボンド長さ
T	板厚
W	送り幅（刻み幅）
A	平織メッシュ型の目開き
d	平織メッシュ型の線径
D	パンチング型の穴径
P	パンチング型の穴間ピッチ

請求の範囲

- [請求項1] 少なくともポリテトラフルオロエチレン（P T F E）及び無機化合物を含み、
平均透水孔径が0.02 μ m以上1.0 μ m以下、
最大孔径が0.2 μ m以上2.0 μ m以下、
気孔率が30%以上90%以下、
厚みが100 μ m以上600 μ m以下であって、
前記無機化合物の含有量が、前記P T F Eおよび前記無機化合物の合計量を100質量%として、70質量%以上95質量%以下であることを特徴とする、
隔膜。
- [請求項2] 少なくともポリテトラフルオロエチレン（P T F E）及び無機化合物を含み、
平均透水孔径が0.02 μ m以上1.0 μ m以下、
最大孔径が0.2 μ m以上2.0 μ m以下、
気孔率が30%以上90%以下、
厚みが100 μ m以上600 μ m以下であって、
前記無機化合物の含有量が、前記P T F Eおよび前記無機化合物の合計量を100質量%として、70質量%以上95質量%以下であることを特徴とする、
アルカリ水電解用隔膜。
- [請求項3] 前記平均透水孔径が0.1 μ m以上1.0 μ m以下であることを特徴とする、請求項1または2に記載の隔膜。
- [請求項4] 前記無機化合物が親水性無機粒子又は親水性無機多孔体であることを特徴とする、請求項1～3のいずれか1項に記載の隔膜。
- [請求項5] 前記親水性無機粒子の1次粒径が10 nm以上300 nm以下であることを特徴とする、請求項1～4のいずれか1項に記載の隔膜。
- [請求項6] 前記親水性無機粒子が、少なくともT i O₂、T i (O H)₄、Z

rO_2 、 $\text{Zr}(\text{OH})_4$ のうちいずれかを含むことを特徴とする、請求項1～5のいずれか1項に記載の隔膜。

[請求項7] 水接触角が 10° よりも大きく 90° 以下であることを特徴とする、請求項1～6のいずれか1項に記載の隔膜。

[請求項8] 流れ(MD)方向の引張破断強度が 10MPa 以上 30MPa 以下かつ流れ方向と直交する(TD)方向の引張破断強度が 10MPa 以上 30MPa 以下であることを特徴とする、請求項1～7のいずれか1項に記載の隔膜。

[請求項9] 請求項1～8のいずれか1項に記載の隔膜を備え、
陰極及び陽極を含む複数のエレメントが、前記隔膜を挟んで重ね合わされ、

前記隔膜が前記陰極及び前記陽極と接触してゼロギャップ構造が形成されている

ことを特徴とする、電解槽。

[請求項10] 請求項9に記載の電解槽を使用し、電解液温度 85°C ～ 125°C 、電流密度 $4\text{kA}/\text{m}^2$ ～ $20\text{kA}/\text{m}^2$ で水酸化カリウム又は水酸化ナトリウムの水溶液を電気分解することを特徴とする、水素製造方法。

[請求項11] アルカリを含有する水を電解槽により水電解し、水素を製造する水素製造方法において、

前記電解槽は少なくとも、陽極と陰極との間に隔膜を有し、

前記隔膜は、

少なくともポリテトラフルオロエチレン(PTFE)及び無機化合物を含み、

平均透水孔径が $0.02\mu\text{m}$ 以上 $1.0\mu\text{m}$ 以下、

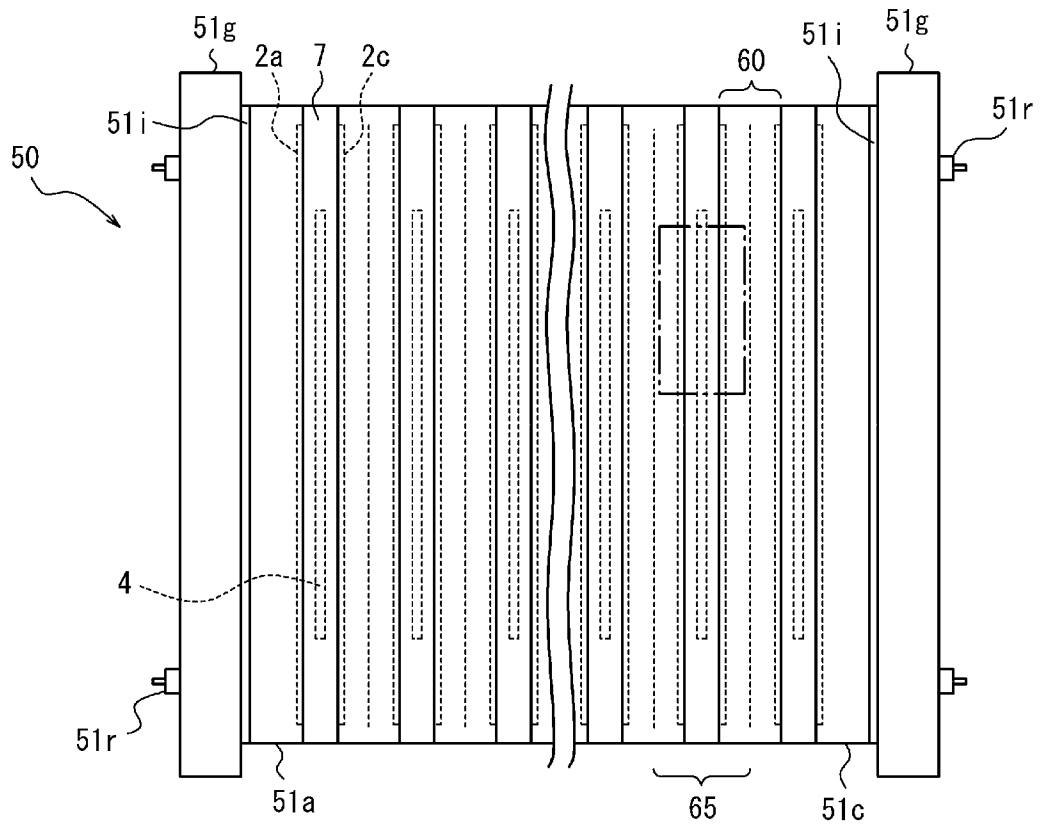
最大孔径が $0.2\mu\text{m}$ 以上 $2.0\mu\text{m}$ 以下、

気孔率が30%以上90%以下、

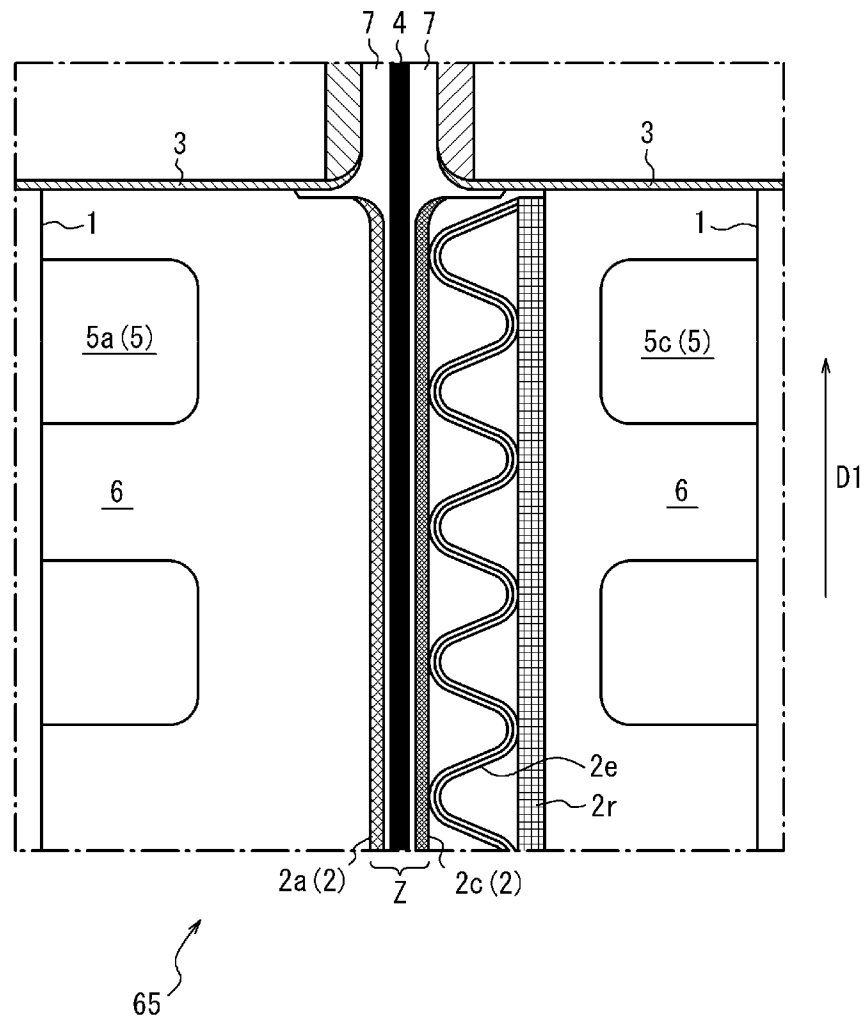
厚みが $100\mu\text{m}$ 以上 $600\mu\text{m}$ 以下であって、

前記無機化合物の含有量が、前記 P T F E および前記無機化合物の合計量を 1 0 0 質量%として、7 0 質量%以上 9 5 質量%以下であることを特徴とする、水素製造方法。

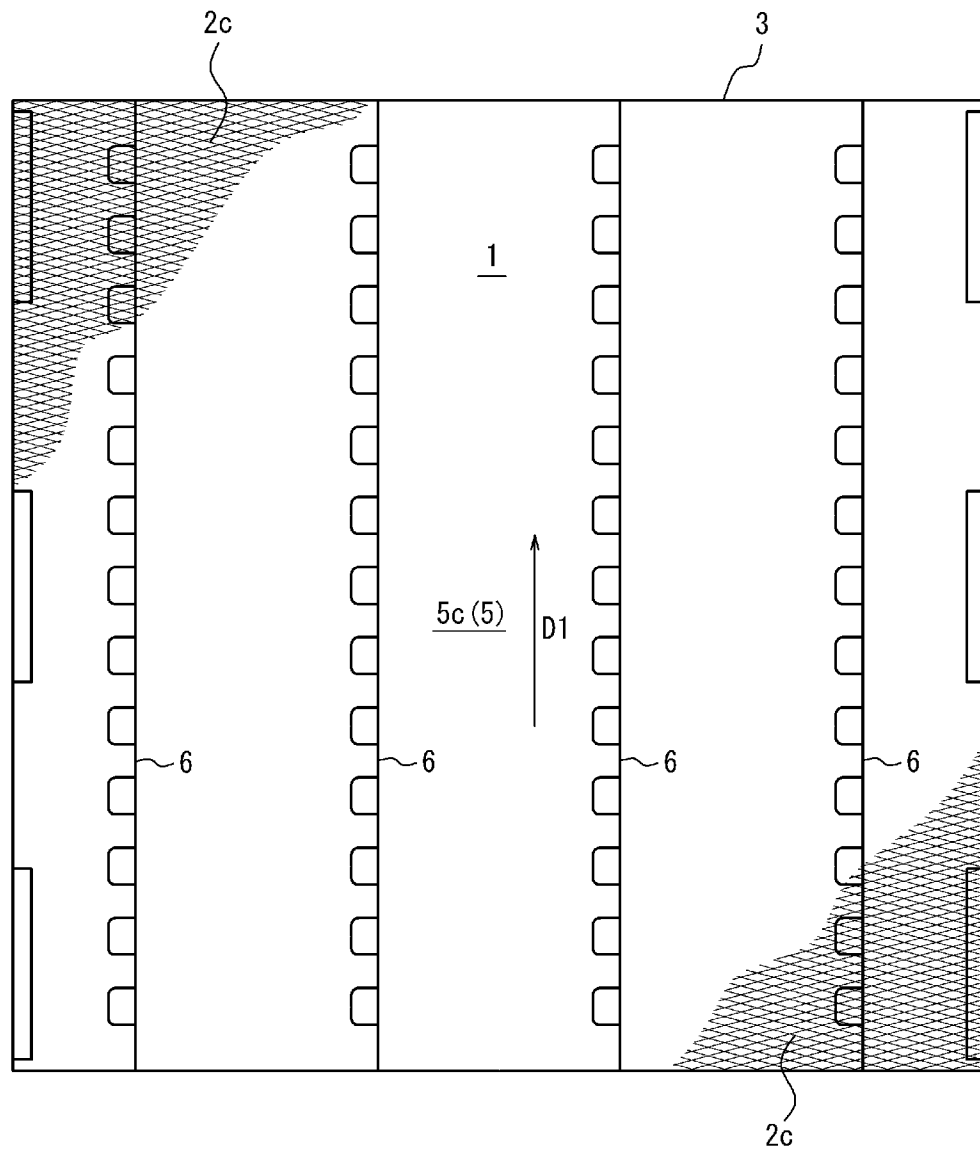
[図1]



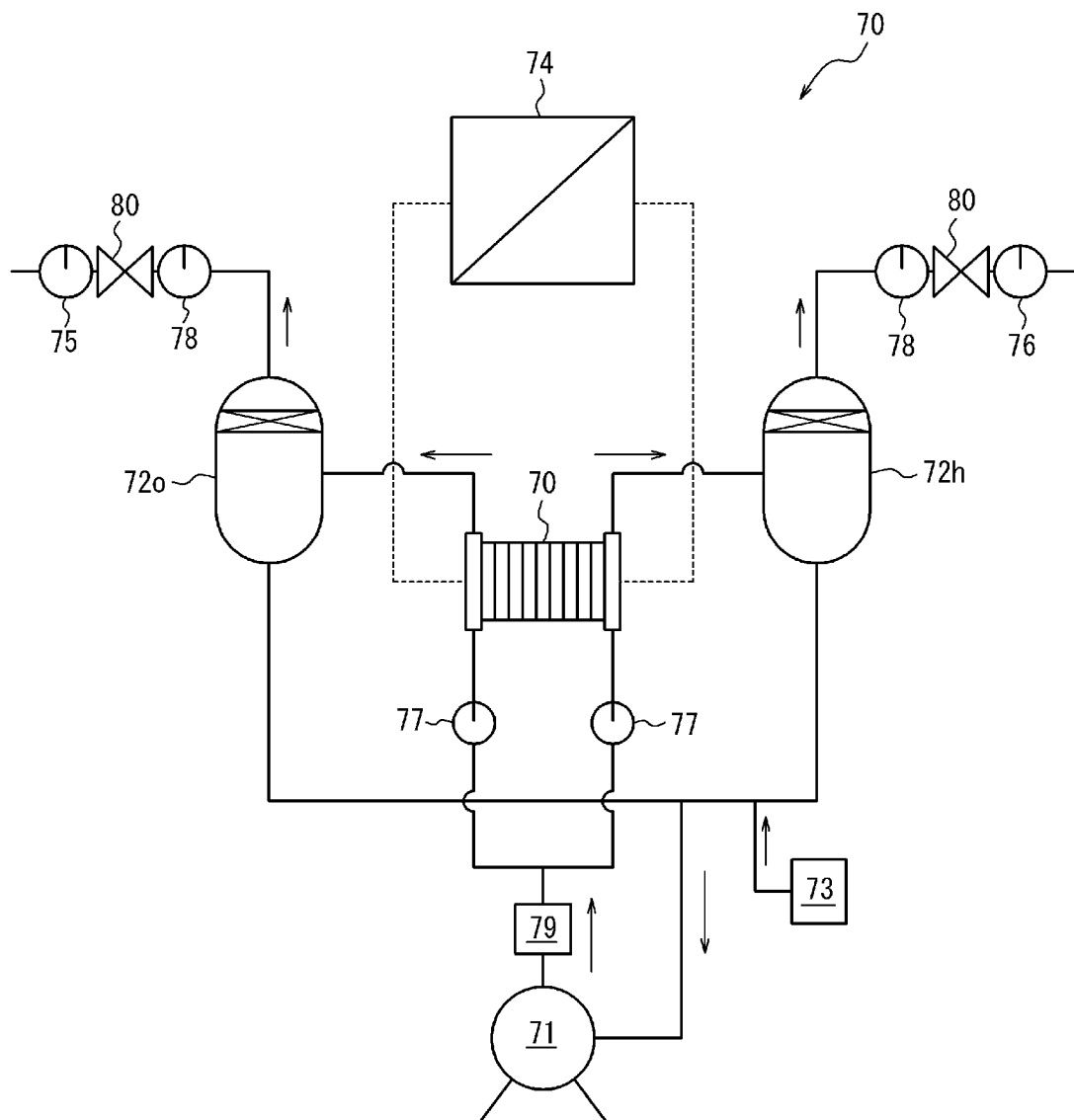
[図2]



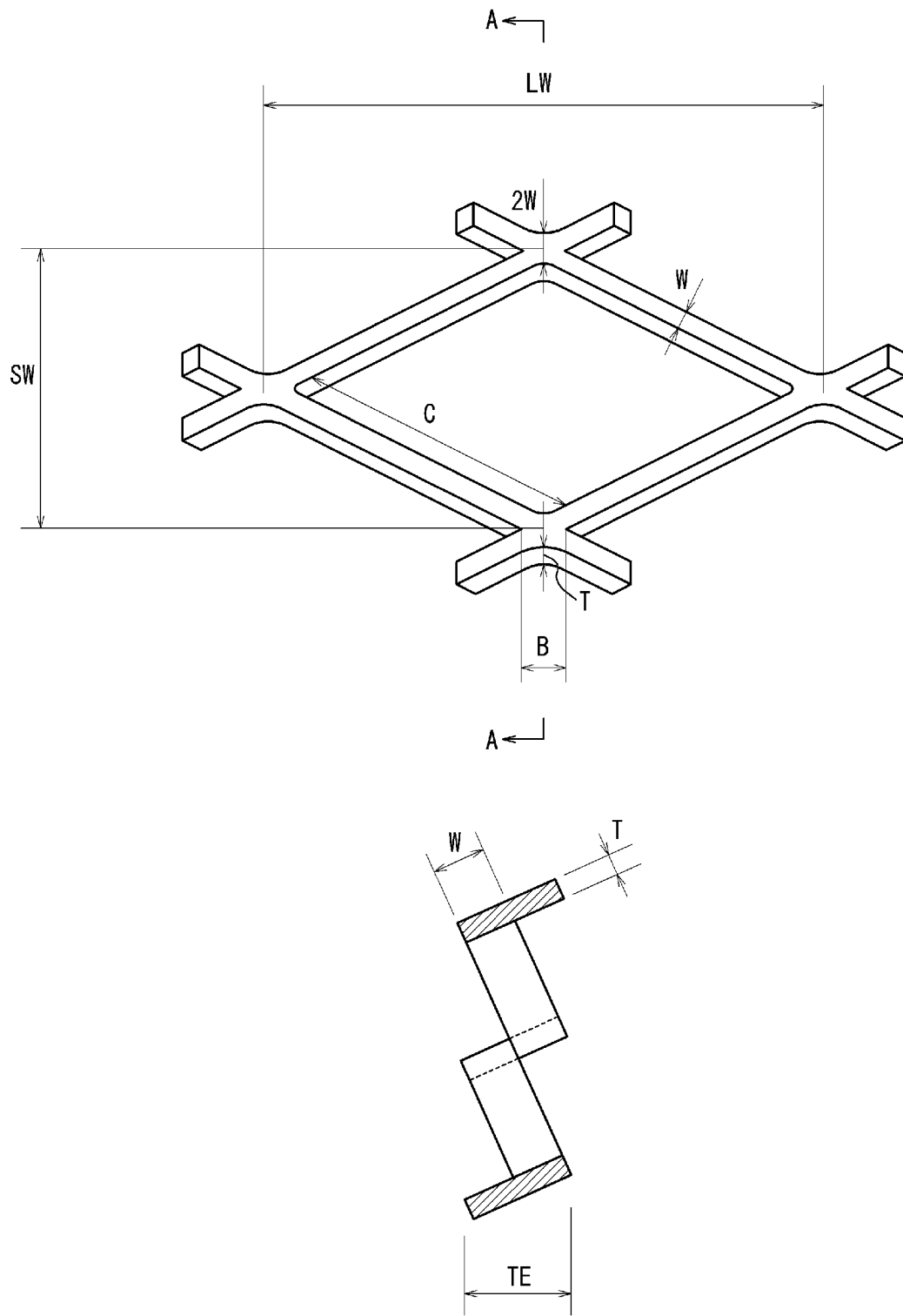
[図3]



[図4]

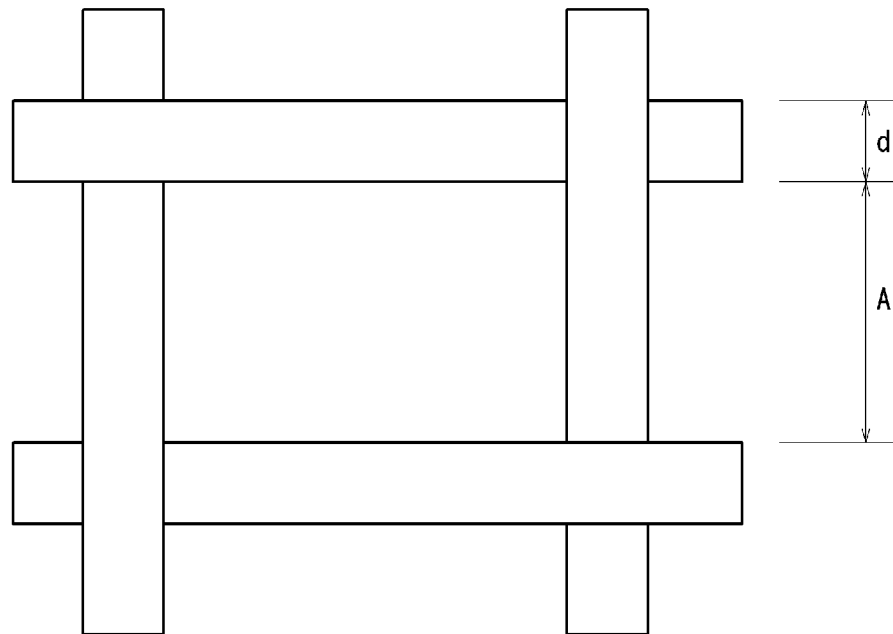


[図5]

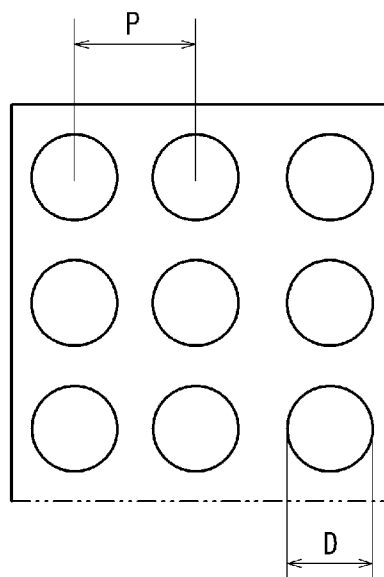


A-A断面図

[図6]



[図7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/013957

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. C25B13/08 (2006.01) i, B01D53/22 (2006.01) i, B01D71/02 (2006.01) i, B01D71/36 (2006.01) i, C25B9/00 (2006.01) i, C25B9/20 (2006.01) i, C25B13/02 (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, B01D53/22, B01D71/02, B01D71/36, C25B9/00, C25B9/20, C25B13/02

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.
Y	JP 59-166541 A (JAPAN GORE TEX INC.) 19 September 1984, claims, page 4, upper right column, line 16 to page 5, lower left column, line 16 (Family: none)	1-11
Y	WO 2016/148302 A1 (ASAHI KASEI CORP.) 22 September 2016, paragraphs [0020], [0033], [0064]-[0068] & EP 3272908 A1, paragraphs [0024], [0038], [0081]-[0085]	1-11
Y	JP 57-131236 A (W. L. GORE & ASSOCIATES, INC.) 14 August 1982, claims, examples I, IV & US 4385093 A, examples I, IV	5-8



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
28.05.2018

Date of mailing of the international search report
12.06.2018

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

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/013957

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 59-1690 A (IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES PLC) 07 January 1984, & US 4713163 A & EP 00096991 A1	1-11
A	JP 62-17193 A (SHIRAKAWA SEISAKUSHO KK) 26 January 1987, (Family: none)	1-11
A	JP 56-169782 A (ASAHI GLASS CO., LTD.) 26 December 1981, & US 4661218 A	1-11
A	JP 51-77674 A (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD.) 06 July 1976, (Family: none)	1-11

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, B01D53/22(2006.01)i, B01D71/02(2006.01)i, B01D71/36(2006.01)i,
C25B9/00(2006.01)i, C25B9/20(2006.01)i, C25B13/02(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, B01D53/22, B01D71/02, B01D71/36, C25B9/00, C25B9/20, C25B13/02

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
Y	JP 59-166541 A（ジャパングアテックス株式会社）1984.09.19, 特許請求の範囲、第4頁右上欄第16行-第5頁左下欄第16行（ファミリーなし）	1-11
Y	WO 2016/148302 A1（旭化成株式会社）2016.09.22, [0020], [0033], [0064]-[0068] & EP 3272908 A1, [0024], [0038], [0081]-[0085]	1-11

☑ 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

28.05.2018

国際調査報告の発送日

12.06.2018

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）

神田 和輝

4E

3439

電話番号 03-3581-1101 内線 3425

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
Y	JP 57-131236 A (ダブリュ・エル・ゴア・アンド・アソシエーツ・インコーポレイテッド) 1982.08.14, 特許請求の範囲、例 I、I V & US 4385093 A, EXAMPLE I, IV	5-8
A	JP 59-1690 A (インペリアル・ケミカル・インダストリーズ・ピーエルシー) 1984.01.07, & US 4713163 A & EP 0096991 A1	1-11
A	JP 62-17193 A (株式会社白川製作所) 1987.01.26, (ファミリーなし)	1-11
A	JP 56-169782 A (旭硝子株式会社) 1981.12.26, & US 4661218 A	1-11
A	JP 51-77674 A (住友電気工業株式会社) 1976.07.06, (ファミリーなし)	1-11