

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)公開番号

特開2022-171645
(P2022-171645A)

(43)公開日 令和4年11月11日(2022.11.11)

(51)国際特許分類	F I	テーマコード (参考)
B 0 1 J 47/12 (2017.01)	B 0 1 J 47/12	4 D 0 0 6
B 0 1 J 47/028 (2017.01)	B 0 1 J 47/028	4 F 0 7 1
B 0 1 D 61/46 (2006.01)	B 0 1 D 61/46	5 0 0
C 0 8 J 5/22 (2006.01)	C 0 8 J 5/22	1 0 1
	C 0 8 J 5/22	C E X
	審査請求 未請求	請求項の数 13 O L (全59頁)

(21)出願番号 特願2022-76133(P2022-76133)
 (22)出願日 令和4年5月2日(2022.5.2)
 (31)優先権主張番号 特願2021-78122(P2021-78122)
 (32)優先日 令和3年4月30日(2021.4.30)
 (33)優先権主張国・地域又は機関
 日本国(JP)

(71)出願人 304020177
 国立大学法人山口大学
 山口県山口市吉田1 6 7 7 - 1
 (74)代理人 100107984
 弁理士 廣田 雅紀
 (74)代理人 100182305
 弁理士 廣田 鉄平
 (74)代理人 100096482
 弁理士 東海 裕作
 (74)代理人 100131093
 弁理士 堀内 真
 (74)代理人 100150902
 弁理士 山内 正子
 (74)代理人 100141391
 弁理士 園元 修一

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 イオン交換膜、イオン交換膜の製造方法及びイオン交換膜セル

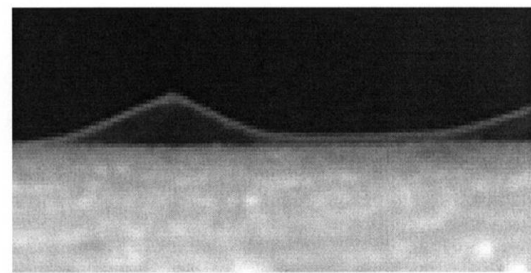
(57)【要約】 (修正有)

【課題】イオン透過に有効な膜の表面積を広くでき、膜間の流路の電気抵抗及び付着物の付着を適切に減少させ、さらには、膜自体の機械的強度を高めるイオン交換膜を提供する。また、対向する陽イオン交換膜と陰イオン交換膜の間の溶液の流路における電気抵抗及び付着物の付着を適切に減少させることができるイオン交換膜セルを提供する。

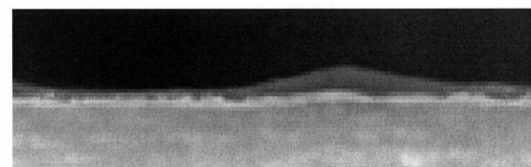
【解決手段】凹凸形状を有するイオン交換膜であって、端近傍に平坦部を有し、イオン交換膜自体の曲がりによる凸部と凹部が、それぞれイオン交換膜の凹凸形状における凸部と凹部となり、凸部が直線状又は曲線状に延設され、凸部と凸部の間の凹部が平坦であり、凹部は、凸部の長手方向に沿って凸部の短手方向に隣接する第1の凹部と凸部の長手方向の端面と向かい合う他の凸部の長手方向の端面との間の第2の凹部を含み、凸部は長手方向に頂部と側面とを有し、側面が頂部から第1の凹部に向かって傾斜しているイオン交換膜。

【選択図】図4

(a)



(b)



10

20

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

凹凸形状を有するイオン交換膜であって、端近傍に平坦部を有し、前記イオン交換膜自体の曲がりによる凸曲部と凹曲部が、それぞれ前記イオン交換膜の凹凸形状における凸部と凹部となり、

前記凸部が直線状又は曲線状に延設され、

前記凸部と凸部の間の前記凹部が平坦であり、前記凹部は、前記凸部の長手方向に沿って前記凸部の短手方向に隣接する第 1 の凹部と前記凸部の長手方向の端面と向かい合う他の凸部の長手方向の端面との間の第 2 の凹部を含み、

前記凸部は長手方向に頂部と側面とを有し、前記側面が前記頂部から前記第 1 の凹部に向かって傾斜しているイオン交換膜。

10

【請求項 2】

凸部がイオン交換膜の一方の端近傍から他方の端近傍まで直線状又は曲線状に延設され、前記凸部の長手方向の両端面が、上端から隣接する前記端近傍の平坦部に向かって傾斜する面をなしている請求項 1 記載のイオン交換膜。

【請求項 3】

凸部と第 2 の凹部がイオン交換膜の一方の端近傍から他方の端近傍まで、長手方向に交互に並んで配置された請求項 1 又は 2 記載のイオン交換膜。

【請求項 4】

凸部の短手方向に隣り合う凸部間において、一方の凸部の長手方向の少なくとも一方の端部の短手方向には、他方の凸部の端部が配置されないように凹凸形状が形成された請求項 3 記載のイオン交換膜。

20

【請求項 5】

端近傍の平坦部又は凹部の膜厚と、凸部の少なくとも一部の膜厚が異なる請求項 1 又は 2 記載のイオン交換膜。

【請求項 6】

イオン交換膜が、架橋され荷電基を有する可塑性のポリマーの膜である請求項 1 又は 2 記載のイオン交換膜。

【請求項 7】

イオン交換膜が、支持体及び前記支持体の両面又は片面に設けられたイオン交換層から少なくとも構成され、前記支持体の曲がりによる凸曲部と凹曲部に、前記イオン交換膜の凸部と凹部がそれぞれ形成されたイオン交換膜である請求項 1 又は 2 記載のイオン交換膜。

30

【請求項 8】

イオン交換層が、架橋され荷電基を有する可塑性のポリマー層である請求項 7 記載のイオン交換膜。

【請求項 9】

陽イオン交換膜と陰イオン交換膜が対向して配置されたイオン交換膜セルであって、前記陽イオン交換膜及び前記陰イオン交換膜の少なくとも一方が凹凸形状を有するイオン交換膜であり、

40

前記凹凸形状を有するイオン交換膜は、端近傍に平坦部を有し、前記イオン交換膜自体の曲がりによる凸曲部と凹曲部が、それぞれ前記イオン交換膜の凹凸形状における凸部と凹部となり、前記凸部が直線状又は曲線状に延設され、前記凸部と凸部の間の前記凹部が平坦であり、前記凹部は、前記凸部の長手方向に沿って前記凸部の短手方向に隣接する第 1 の凹部と前記凸部の長手方向の端面と向かい合う他の凸部の長手方向の端面との間の第 2 の凹部を含み、前記凸部が長手方向に頂部と側面とを有し、前記側面が前記頂部から前記第 1 の凹部に向かって傾斜しているイオン交換膜であり、

前記凹凸形状を有するイオン交換膜の凸部が他方のイオン交換膜と対向するように配置されたイオン交換膜セル。

【請求項 10】

50

陽イオン交換膜及び陰イオン交換膜のいずれもが凹凸形状を有するイオン交換膜であり、一方のイオン交換膜の凸部が他方のイオン交換膜と接しないように配置された請求項 9 記載のイオン交換膜セル。

【請求項 1 1】

凹凸形状を有するイオン交換膜の少なくとも一方が、支持体及び前記支持体の両面又は片面に設けられたイオン交換層から少なくとも構成され、前記支持体の曲がりによる凸曲部と凹曲部に、前記イオン交換膜の凸部と凹部がそれぞれ形成されたイオン交換膜である請求項 9 又は 10 記載のイオン交換膜セル。

【請求項 1 2】

請求項 1 又は 2 に記載の凹凸形状を有するイオン交換膜の製造方法であって、荷電基を有さない可塑性のポリマーの膜を凹凸が形成され凹部が平坦である型に押し付けて曲げることにより前記膜に凹凸を形成し、その後荷電基を導入する工程を含むイオン交換膜の製造方法。

10

【請求項 1 3】

請求項 6 記載の凹凸形状を有するイオン交換膜の製造方法であって、次の (i) ~ (i v) 工程のいずれか 1 つの工程を含む製造方法。

(i) 可塑性の支持体の両面又は片面に荷電基を有さないポリマー層を設け、前記ポリマー層に荷電基を導入することにより荷電基を有する可塑性のポリマー層が両面又は片面に設けられた可塑性の支持体を形成し、前記支持体を凹凸が形成され凹部が平坦である型に押し付けて曲げることにより、前記支持体に凹凸を形成する工程；

20

(ii) 可塑性の支持体を凹凸が形成され凹部が平坦である型に押し付けて曲げることにより、前記支持体に凹凸を形成し、前記凹凸の形成後に前記支持体の両面又は片面に荷電基を有さないポリマー層を設け、前記ポリマー層に荷電基を導入することにより前記支持体の両面又は片面に荷電基を有するポリマー層を設ける工程；

(iii) 荷電基を有さない可塑性のポリマー層が両面又は片面に設けられた可塑性の支持体を凹凸が形成された型に押し付けて曲げることにより前記支持体に凹凸を形成し、その後荷電基を導入する工程；

(iv) 可塑性の支持体の片面又は両面に荷電基を有さない可塑性のポリマー層を設け荷電基を導入した後、凹凸を形成する工程、若しくは可塑性の支持体の片面又は両面に荷電基を有さない可塑性のポリマー層を設け凹凸を形成した後、荷電基を導入する工程；

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、凹凸形状を有するイオン交換膜、前記イオン交換膜の製造方法及び前記イオン交換膜を使用したイオン交換膜セルに関する。

【背景技術】

【0002】

近年、再生可能エネルギーの利用促進が求められている。再生可能エネルギーの 1 つとして、海水や河川水などの塩分濃度が異なる 2 つの塩水間に存在する塩分濃度差エネルギー (S G E) を電力に変換する技術がある。この S G E は太陽光発電や風力発電と比較して高稼働率、少設置面積という利点があり、ベースロード電源として利用することも可能である。S G E を利用した発電には、半透膜を用いた浸透圧発電 (P R O) とイオン交換膜を用いた逆電気透析 (R E D : Reverse Electro-Dialysis) 発電があるが、海水レベルの塩水を使用する場合には P R O より R E D 発電に優位性があるといわれている。R E D 発電は、陽イオン交換膜 (C E M : Cation Exchange Membrane) と陰イオン交換膜 (A E M : Anion Exchange Membrane) を使用する。C E M は陽イオンを、A E M は陰イオンを選択的に透過させる特性を有する。まず R E D の元の技術である電気透析 (E D : Electro-Dialysis) について説明する。この E D では C E M、高濃度側流路、A E M 及び低濃度側流路で構成されたセルを 1 対として、2 つの電極間に何百対のセルを積層させたスタックを使用する。このスタックに海水などの塩水を供給し、電極に直流

40

50

電圧を印加すると、陽イオンは陰極側に、陰イオンは陽極側に移動するが、陽イオンは C E M を通るが A E M は通れず、陰イオンは A E M を通るが C E M は通れないので、この装置内で濃縮塩水と脱塩水が得られる。これが E D の原理である（図 1）。一方、R E D 発電はこの E D の逆プロセスであり、このスタックに高塩濃度水と低塩濃度水を供給すると電力が得られる（図 2）。つまり R E D 発電は S G E を直接、直流電力に変換する技術である。R E D 発電で発生する電圧は、高塩濃度水が供給される高濃度側と低塩濃度水が供給される低濃度側の濃度比の自然対数に比例する。また、R E D 発電においても、C E M、高濃度側流路、A E M、低濃度側流路で構成されたセルを 1 対として、これを 2 つの電極間に何百対積層させたスタックを使用する。セルの抵抗は C E M、高濃度側流路、A E M、低濃度側流路の抵抗の合計であるが、この中で一番電気抵抗が高いのは、塩濃度が低い低濃度側流路である。低濃度側流路の高さ、すなわち C E M と A E M の間隔を狭くすれば低濃度側流路の電気抵抗は減少する。しかしこの間隔を狭くすると、低濃度側塩水に含まれる膜汚染物質により流路が閉塞して出力が大幅に低下する、低濃度側塩水をスタックに供給する圧力が上がり、ポンプエネルギーが増えるため、R E D 出力からポンプ動力電力を差し引いた正味発電電力が低下するとの問題点がある。

10

【0003】

E D 及び R E D 発電の装置では、図 3 に示すように、C E M、高濃度側流路、A E M、低濃度側流路で構成されたセルを 1 対として、これを 2 つの電極間に何百対積層させたスタックが主要な構成要素となっている。従来、このセルは図 4 に示すように、C E M と A E M の間に高濃度側流路スペーサと低濃度側流路スペーサで構成されており、各スペーサはゴム状のガスケットとスペーサ網で出来ている。各膜に開いた導水孔を通して、高塩濃度水と低塩濃度水が上流側から流れる中、その一部がガスケットに開いた切り欠き（配流孔）から所定のスペーサ網に流れて下流側の導水孔に流れる。そうすることで何千対にもなる各流路に均一に高濃度塩水と低濃度塩水を供給する構造になっている。図 5 は、セル中の流れを横から見た図を示す。ここでは R E D の場合で説明する。この図では高濃度と低濃度の塩水は左から右方向へ流れている。濃度勾配により陽イオンと陰イオンが高濃度側から低濃度側へ拡散するが、図 5 に示すようにスペーサ網は非伝導性でイオンを通さないため、膜と接する部分付近（点線円の部分）ではその拡散が阻害されてイオンが拡散する有効膜面積が減少するので、低濃度側流路の電気抵抗が塩溶液のみの場合の抵抗よりも高くなる。またスペーサ網はポリエチレン（P E）やポリプロピレン（P P）などの疎水性高分子材料で作製されているため、低塩濃度水（下水処理水や河川水など）に含まれるフミンや無機粒子などが付着して凝集しやすい。そのため特にこの流路の C E M と A E M の間隔が狭くなるほど、これらが凝集して水が流れにくくなるため、出力の大幅な低下につながる。したがって、従来のセルでは、低濃度側流路の C E M と A E M の間隔を狭くすることは難しかった（特許文献 1 参照）。

20

30

【0004】

そこで、上記問題を解決するための 1 つの方法として、伝導性スペーサを使用する方法が提案されている（図 6）。伝導性スペーサとは、スペーサ自身に陽イオン交換能と陰イオン交換能を付与したものであり、図 6 に示すようにイオンが拡散する有効膜面積が増えるために低濃度側流路の電気抵抗が低減される。またスペーサがイオン性を有して親水性であるため、汚れ物質の付着が起こりにくい。伝導性スペーサを作製する方法には、イオン交換膜を切り抜く方法と、P E などの非伝導性スペーサに電子線照射などを行い、荷電モノマーをグラフトさせてイオン交換能を付与する方法がある。しかし、いずれもスペーサ部分の機械的強度は低く、また作製が高コストであり、大面積化は困難である（特許文献 2 参照）。

40

【0005】

また、上記問題を解決するための他の方法として、プロファイル膜を使用する方法が提案されている（非特許文献 1 ～ 3 参照）。プロファイル膜と伝導性スペーサの違いは、伝導性スペーサはイオン交換膜とスペーサは別であるが、プロファイル膜はスペーサが膜と一体化して、両者とも同じ素材で作られることである。図 7 及び 8 にプロファイル膜の模

50

式図を示す。プロファイル膜の場合、有効膜面積が従来セルよりも大きくなる場合もあるが、図 7 の点線円に示す部分はイオンが流れない（陽イオンは A E M の部分を通れず、陰イオンも C E M の部分は通れない）ため電気抵抗は伝導性スペーサより小さくはならない。また同じ素材で厚みが異なる構造（凸部と他の部分とで厚みが異なる構造）は、イオン交換膜を塩水に浸漬させたときに厚みが異なる部分間の膨潤による寸法変化が異なるために変形や破裂を生じやすく、大面積化が難しく、また高コストである。図 8 は、バインダー樹脂（P V C 等）の中にイオン交換樹脂の粉末を練りこんで成型した不均質イオン交換膜でプロファイル膜を作製した例である。なお、イオン交換膜には、不均質イオン交換膜の他に、膜全体が重合や架橋によって化学的に結合し、多数のイオン交換基が均一に分布した構造の均質のイオン交換膜がある。上記のとおり、従来の不均質イオン交換膜のプロファイル膜の場合、第 1 の問題は、凸状の陽イオン交換膜（C E M）と陰イオン交換膜（A E M）が対向する膜間において、C E M の凸部（柱状部等）の根本部分とほぼ同一断面面積の頂部の平面が対向する A E M の膜面を覆うためイオン流が通過する有効な膜面積が見かけ上小さくなることが抵抗増につながり、E D での処理効率や R E D での発電電力の低下となる。第 2 の問題は、平膜イオン交換膜に設けられた凸部が膜の厚みを増して柱状に盛り上がる構造であるため、膜の平均厚みが平膜状イオン交換膜より厚くなり、膜全体での平均の電気抵抗が高くなることである。第 3 の問題は、凸部上面で膜面が覆われ、この凸部上面部分と根本部分では溶液の流れが遅くなるため、これら部分への汚れの付着を引き起こしやすい。第 4 の問題は、この膜は上述のように平面状の膜から柱状に盛り上がる構造であるため、膜全体が膨潤した際に凸状部と平膜部分で膨潤度に差が生じ、かつ凸状部は支持体で補強される構造ではないため凸状部に劣化（亀裂）が生じやすく、特に根元に応力集中が起き易く、破損しやすく、膜自体の機械的強度にも難点がある構造である。さらに、広範囲な塩濃度、及び膜が接触している 2 つの溶液間の塩濃度差が大きな場合において膨潤による変形や破損がおきる。第 5 の問題は、C E M に設けられた柱上の凸部の存在により C E M に A E M が対向する膜間の流路断面積が低減するため、これらのイオン交換膜がいずれも平膜の場合に比べると同じ量の溶液を供給する場合に高い圧力が必要であるために動力の損失になることであった。

10

20

30

40

50

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献 1】特開 2014-14776 号公報

【特許文献 2】特開 2006-175408 号公報

【非特許文献】

【0007】

【非特許文献 1】Vermaas et al. J. Membr. Sci., 385- 386 (2011) 234- 242

【非特許文献 2】Pawlowski et al. J. Membr. Sci., 531 (2017) 111- 121

【非特許文献 3】Pawlowski et al. Int. J. Mol. Sci., 2019, 20, 165

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明の解決課題は、イオン透過に有効な膜の表面積を広くでき、膜の平均的な電気抵抗および付着物の付着を適切に減少させること、さらには、膜自体の機械的強度を高めるイオン交換膜を提供することにある。また、対向する陽イオン交換膜と陰イオン交換膜の間の溶液の流路における電気抵抗及び付着物の付着を適切に減少させることができるイオン交換膜セルを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者は、例えば E D や R E D 発電の装置に用いたときに、イオンが透過する有効な膜面積を広くでき、塩溶液中の汚れの付着も抑制できるイオン交換膜の検討を開始した。当初はこれまでの報告同様に凸部の膜厚を厚くした構造を検討したが、一般にイオン交換

膜は塩分濃度が低い塩溶液では膨潤し、塩分濃度が高い塩水では収縮することから、凸部と凹部ではない部分でその膨潤度に差が生じて、膜全体が曲がるなど変形が生じ、この膜を使用したＥＤやＲＥＤ装置の運転に支障を与えるおそれがあった。またこれまで報告された凹凸構造のイオン交換膜の多くは図８に示すように膜本体部分に支持材となる網や織布、または不織布や多孔性フィルムなどの支持体などを入れることで膜膨潤による変形を抑えたが、膜本体の表面の一部に存在する凸部にはこのような支持構造を有さないため、膜本体と凸部の膨潤度に差が生じ、これが凸部と膜本体部分の接合部に破損を与えるおそれがあった。

【００１０】

本発明者は、イオン交換膜の形状及びその製法に着目して検討を進めたところ、イオン交換膜自体を曲げて凹凸を形成することにより、目的とする特性を有するイオン交換膜が得られることを見いだした。つまりイオン交換膜自体を曲げて、例えば山谷ができるように曲げて、この曲部を凸部や凹部として利用すると、意外にも膜厚がほぼ一定で、有効膜面積を広くし、汚れの付着を抑制するのに好適な凹凸形状を有するイオン交換膜が得られた。この形状を有するイオン交換膜は、平面状のイオン交換膜又はイオン交換膜の前駆体膜を型を用いてプレスするという簡易な方法で得ることができる。平面状のイオン交換膜に凸部を形成する場合、凸部を形成する箇所の厚みを厚くして、凸部が盛り上がった形状にすることが従来から行われてきた方法であり、膜自体を曲げて凹凸を形成すると上記特性が得られることは、従来全く気づかれていなかった。また、この方法によれば、凹凸の形状により上記特性を得ているので、従来イオン交換膜に使用されている材料を使用することができる。こうして得られたイオン交換膜は、ＥＤやＲＥＤ発電に用いるのに好適なものであるが、使用用途としてこれらに限られるものではない。本発明は、こうして完成したものである。

【００１１】

すなわち、本発明は以下に示す事項により特定されるものである。

(１) 凹凸形状を有するイオン交換膜であって、端近傍に平坦部を有し、前記イオン交換膜自体の曲がりによる凸曲部と凹曲部が、それぞれ前記イオン交換膜の凹凸形状における凸部と凹部となり、前記凸部が直線状又は曲線状に延設され、前記凸部と凸部の間の前記凹部が平坦であり、前記凹部は、前記凸部の長手方向に沿って前記凸部の短手方向に隣接する第１の凹部と前記凸部の長手方向の端面と向かい合う他の凸部の長手方向の端面との間の第２の凹部を含み、前記凸部は長手方向に頂部と側面とを有し、前記側面が前記頂部から前記第１の凹部に向かって傾斜しているイオン交換膜。

(２) 凸部がイオン交換膜の一方の端近傍から他方の端近傍まで直線状又は曲線状に延設され、前記凸部の長手方向の両端面が、上端から隣接する前記端近傍の平坦部に向かって傾斜する面をなしている上記(１)記載のイオン交換膜。

(３) 凸部と第２の凹部がイオン交換膜の一方の端近傍から他方の端近傍まで、長手方向に交互に並んで配置された上記(１)又は(２)記載のイオン交換膜。

(４) 凸部の短手方向に隣り合う凸部間において、一方の凸部の長手方向の少なくとも一方の端部の短手方向には、他方の凸部の端部が配置されないように凹凸形状が形成された上記(３)記載のイオン交換膜。

(５) 端近傍の平坦部又は凹部の膜厚と、凸部の少なくとも一部の膜厚が異なる上記(１)又は(２)記載のイオン交換膜。

(６) イオン交換膜が、架橋され荷電基を有する可塑性のポリマーの膜である上記(１)又は(２)記載のイオン交換膜。

(７) イオン交換膜が、支持体及び前記支持体の両面又は片面に設けられたイオン交換層から少なくとも構成され、前記支持体の曲がりによる凸曲部と凹曲部に、前記イオン交換膜の凸部と凹部がそれぞれ形成されたイオン交換膜である上記(１)又は(２)記載のイオン交換膜。

(８) イオン交換層が、架橋され荷電基を有する可塑性のポリマー層である上記(７)記載のイオン交換膜。

(9) 陽イオン交換膜と陰イオン交換膜が対向して配置されたイオン交換膜セルであって、前記陽イオン交換膜及び前記陰イオン交換膜の少なくとも一方が凹凸形状を有するイオン交換膜であり、前記凹凸形状を有するイオン交換膜は、端近傍に平坦部を有し、前記イオン交換膜自体の曲がりによる凸曲部と凹曲部が、それぞれ前記イオン交換膜の凹凸形状における凸部と凹部となり、前記凸部が直線状又は曲線状に延設され、前記凸部と凸部の間の前記凹部が平坦であり、前記凹部は、前記凸部の長手方向に沿って前記凸部の短手方向に隣接する第1の凹部と前記凸部の長手方向の端面と向かい合う他の凸部の長手方向の端面との間の第2の凹部を含み、前記凸部が長手方向に頂部と側面とを有し、前記側面が前記頂部から前記第1の凹部に向かって傾斜しているイオン交換膜であり、前記凹凸形状を有するイオン交換膜の凸部が他方のイオン交換膜と対向するように配置されたイオン交換膜セル。

10

(10) 陽イオン交換膜及び陰イオン交換膜のいずれもが凹凸形状を有するイオン交換膜であり、一方のイオン交換膜の凸部が他方のイオン交換膜と接しないように配置された上記(9)記載のイオン交換膜セル。

(11) 凹凸形状を有するイオン交換膜の少なくとも一方が、支持体及び前記支持体の両面又は片面に設けられたイオン交換層から少なくとも構成され、前記支持体の曲がりによる凸曲部と凹曲部に、前記イオン交換膜の凸部と凹部がそれぞれ形成されたイオン交換膜である上記(9)又は(10)記載のイオン交換膜セル。

(12) 上記(1)又は(2)に記載の凹凸形状を有するイオン交換膜の製造方法であって、荷電基を有さない可塑性のポリマーの膜を凹凸が形成され凹部が平坦である型に押し付けて曲げることにより前記膜に凹凸を形成し、その後荷電基を導入する工程を含むイオン交換膜の製造方法。

20

(13) 上記(6)記載の凹凸形状を有するイオン交換膜の製造方法であって、次の(i)～(iv)工程のいずれか1つの工程を含む製造方法。

(i) 可塑性の支持体の両面又は片面に荷電基を有さないポリマー層を設け、前記ポリマー層に荷電基を導入することにより荷電基を有する可塑性のポリマー層が両面又は片面に設けられた可塑性の支持体を形成し、前記支持体を凹凸が形成され凹部が平坦である型に押し付けて曲げることにより、前記支持体に凹凸を形成する工程；

(ii) 可塑性の支持体を凹凸が形成され凹部が平坦である型に押し付けて曲げることにより、前記支持体に凹凸を形成し、前記凹凸の形成後に前記支持体の両面又は片面に荷電基を有さないポリマー層を設け、前記ポリマー層に荷電基を導入することにより前記支持体の両面又は片面に荷電基を有するポリマー層を設ける工程；

30

(iii) 荷電基を有さない可塑性のポリマー層が両面又は片面に設けられた可塑性の支持体を凹凸が形成された型に押し付けて曲げることにより前記支持体に凹凸を形成し、その後荷電基を導入する工程；

(iv) 可塑性の支持体の片面又は両面に荷電基を有さない可塑性のポリマー層を設け荷電基を導入した後、凹凸を形成する工程、若しくは可塑性の支持体の片面又は両面に荷電基を有さない可塑性のポリマー層を設け凹凸を形成した後、荷電基を導入する工程；

【0012】

又は本発明は以下に示す事項により特定されるものである。

40

(14) 凹凸形状を有するイオン交換膜であって、端近傍に平坦部を有し、前記イオン交換膜自体の曲がりによる凸曲部と凹曲部が、それぞれ前記イオン交換膜の凹凸形状における凸部と凹部となり、前記凸部が直線状又は曲線状に延設され、前記凸部と凸部の間の前記凹部は平坦であり、前記凹部は第1の凹部又は前記第1の凹部と第2の凹部を含み、前記第1の凹部は前記凸部の長手方向の側面に沿って長手方向に前記凸部と隣接する凹部であり、前記第2の凹部は前記凸部の長手方向の端面と向かい合う他の凸部の長手方向の端面との間の凹部であって、

前記凸部の長手方向の側面が上端から前記第1の凹部に向かって傾斜している、前記凸部の長手方向の端面が上端から端近傍の前記平坦部に向かって傾斜する面をなしている、又は前記凸部の長手方向の端面が上端から前記第2の凹部に向かって傾斜する面をなして

50

いるイオン交換膜。

(15) 凸部がイオン交換膜の一方の端近傍から他方の端近傍まで直線状又は曲線状に延設され、前記凸部の長手方向の両端面が、上端から隣接する前記端近傍の平坦部に向かって傾斜する面をなしている上記(14)記載のイオン交換膜。

(16) 凸部がイオン交換膜の一方の端近傍から他方の端近傍まで、長手方向に複数並んで配置された上記(14)記載のイオン交換膜。

(17) 凸部の短手方向に隣り合う凸部間において、一方の凸部の長手方向の少なくとも一方の端部の短手方向には、他方の凸部の端部が配置されないように凹凸形状が形成された上記(16)記載のイオン交換膜。

(18) 端近傍の平坦部又は凹部の膜厚と、凸部の少なくとも一部の膜厚が異なる上記(14)～(17)のいずれかに記載のイオン交換膜。

(19) イオン交換膜が、支持体及び前記支持体の両面又は片面に設けられたイオン交換層から少なくとも構成され、前記支持体の曲がりによる凸曲部と凹曲部に、前記イオン交換膜の凸部と凹部がそれぞれ形成されたイオン交換膜である上記(14)～(18)のいずれかに記載のイオン交換膜。

(20) 陽イオン交換膜と陰イオン交換膜が対向して配置されたイオン交換膜セルであって、前記陽イオン交換膜及び前記陰イオン交換膜の少なくとも一方が凹凸形状を有するイオン交換膜であり、前記凹凸形状を有するイオン交換膜は、端近傍に平坦部を有し、前記イオン交換膜自体の曲がりによる凸曲部と凹曲部が、それぞれ前記イオン交換膜の凹凸形状における凸部と凹部となり、前記凹部は平坦であり前記凸部が他方のイオン交換膜と対向するように配置されたイオン交換膜セル。

(21) 陽イオン交換膜と陰イオン交換膜の間の距離が次の(i)、(ii)又は(iii)である上記(20)記載のイオン交換膜セル。

(i) 前記陽イオン交換膜及び前記陰イオン交換膜のいずれか一方が凹凸形状を有するイオン交換膜であり、他方が平坦な膜である場合は、凹凸形状を有するイオン交換膜の凸部の高さより長い；

(ii) 前記陽イオン交換膜及び前記陰イオン交換膜の両方が凹凸形状を有するイオン交換膜であり、凸部が重ならないように互いの凸部を互いの凹部に対向させて配置する場合は、一方のイオン交換膜の凸部の高さより長い；

(iii) 前記陽イオン交換膜及び前記陰イオン交換膜の両方が凹凸形状を有するイオン交換膜であり、両イオン交換膜の凸部の高さを合わせた長さより長い；

(22) 凹凸形状を有するイオン交換膜の凸部が他方のイオン交換膜と接するように配置された上記(20)又は(21)記載のイオン交換膜セル。

(23) 凹凸形状を有するイオン交換膜の少なくとも一方が、支持体及び前記支持体の両面又は片面に設けられたイオン交換層から少なくとも構成され、前記支持体の曲がりによる凸曲部と凹曲部に、前記イオン交換膜の凸部と凹部がそれぞれ形成されたイオン交換膜である上記(20)～(22)のいずれかに記載のイオン交換膜セル。

(24) 凹凸形状を有するイオン交換膜の製造方法であって、次の(A)～(C)工程のいずれか1つの工程を含む製造方法。

(A) 荷電基を有さない可塑性のポリマーの膜を凹凸が形成され凹部が平坦である型に押し付けて曲げることにより前記膜に凹凸を形成し、その後荷電基を導入する工程；

(B) 可塑性の支持体の両面又は片面に荷電基を有さないポリマー層を設け、前記ポリマー層に荷電基を導入することにより荷電基を有する可塑性のポリマー層が両面又は片面に設けられた可塑性の支持体を形成し、前記支持体を凹凸が形成され凹部が平坦である型に押し付けて曲げることにより、前記支持体に凹凸を形成する工程；

(C) 可塑性の支持体を凹凸が形成され凹部が平坦である型に押し付けて曲げることにより、前記支持体に凹凸を形成し、前記凹凸の形成後に前記支持体の両面又は片面に荷電基を有さないポリマー層を設け、前記ポリマー層に荷電基を導入することにより前記支持体の両面又は片面に荷電基を有するポリマー層を設ける工程；

(25) 上記(14)～(18)のいずれかに記載の凹凸形状を有するイオン交換膜の製

10

20

30

40

50

造方法であって、次の（i）～（iii）工程のいずれか1つの工程を含む製造方法。

（i）荷電基を有する可塑性のポリマーの膜を凹凸が形成され凹部が平坦である型に押し付けて曲げることにより前記膜に凹凸を形成する工程；

（ii）荷電基を有する可塑性のポリマーの膜を凹凸が形成され凹部が平坦である型に押し付けて曲げることにより前記膜に凹凸を形成し、その後前記ポリマーを架橋させる工程；

（iii）荷電基を有さない可塑性のポリマーの膜を凹凸が形成され凹部が平坦である型に押し付けて曲げることにより前記膜に凹凸を形成し、その後荷電基を導入する工程；

（26）上記（19）記載の支持体及びイオン交換層から少なくとも構成される凹凸形状を有するイオン交換膜の製造方法であって、次の（a）又は（b）工程を含む製造方法。

（a）荷電基を有する可塑性のポリマー層が両面又は片面に設けられた可塑性の支持体を凹凸が形成された型に押し付けて曲げることにより、前記支持体に凹凸を形成する工程、若しくは荷電基を有さない可塑性のポリマー層が両面又は片面に設けられた可塑性の支持体を凹凸が形成され凹部が平坦である型に押し付けて曲げることにより前記支持体に凹凸を形成し、その後荷電基を導入する工程；

（b）可塑性の支持体を凹凸が形成され凹部が平坦である型に押し付けて曲げることにより、前記支持体に凹凸を形成し、前記凹凸の形成後に前記支持体の両面又は片面に荷電基を有するポリマー層を設ける工程、可塑性の支持体の片面又は両面に荷電基を有さない可塑性のポリマー層を設け荷電基を導入した後、凹凸を形成する工程、若しくは可塑性の支持体の片面又は両面に荷電基を有さない可塑性のポリマー層を設け凹凸を形成した後、荷電基を導入する工程；

【発明の効果】

【0013】

本発明のイオン交換膜は、イオン透過に有効な膜の表面積を広くでき、膜の平均的な電気抵抗および付着物の付着を適切に減少させることができる。さらには、膜自体の機械的強度を高めることができる。また、本発明のイオン交換膜を用いると、対向する陽イオン交換膜と陰イオン交換膜の間の溶液の流路における電気抵抗及び付着物の付着を適切に減少させることができる。

【図面の簡単な説明】

【0014】

【図1】図1は、電気透析（ED）の原理の説明図である。

【図2】図2は、逆電気透析（RED）の原理の説明図である。

【図3】図3は、RED発電装置におけるセル及びスタックの状態を示す図である。

【図4】図4は、従来のRED用セルを示す図である。

【図5】図5は、図4に示すセルを使用した場合の水の流れ、イオンの拡散、汚れ物質の付着の状態を示す模式図である。

【図6】図6は、RED用セルに従来の伝導性スペーサを使用した場合の水の流れ、イオンの拡散、汚れ物質の付着の状態を示す模式図である。

【図7】図7は、RED用セルに従来のプロファイル膜を使用した場合の水の流れ、イオンの拡散、汚れ物質の付着の状態を示す模式図である。

【図8】図8は、従来のプロファイル膜の構造を示す模式図である。

【図9】図9（A）（a）及び（c）は、本発明のイオン交換膜又は本発明における支持体の凸部又は凸曲部及び凹部又は凹曲部の一実施形態の断面を示す模式図である。図9（A）（b）は、本発明とは異なる凸部又は凸曲部及び凹部又は凹曲部の例である。図9（B）（a）～（c）は、本発明のイオン交換膜の凸部及び凹部の一実施形態の断面を示す模式図である。図9（A）（d）及び図9（B）（d）は、凸部に関する角度の位置を示す図である。

【図10】図10は、本発明のイオン交換膜における凸部形状の一実施形態を示す図である。図10（a）及び（c）は凸部の形状を示す図であり、図10（b）及び（d）は凹部をイオン交換膜に形成された状態を示す図である。

【図11】図11は、本発明の凹凸形状の一実施形態を示す図である。

- 【図 1 2】図 1 2 は、本発明の凹凸形状の一実施形態を示す図である。
- 【図 1 3】図 1 3 は、本発明の凹凸形状の一実施形態を示す図である。
- 【図 1 4】図 1 4 は、本発明の凹凸形状の一実施形態を示す図である。
- 【図 1 5】図 1 5 は、本発明の凹凸形状の一実施形態を示す図である。
- 【図 1 6】図 1 6 は、本発明の凹凸形状の一実施形態を示す図である。
- 【図 1 7】図 1 7 は、本発明の製造方法における凹凸形成方法の一実施形態を示す図である。
- 【図 1 8】図 1 8 は、本発明のイオン交換膜セルの構造の一実施形態を示す模式図である。
- 【図 1 9】図 1 9 は、陽イオン交換膜と陰イオン交換膜とが接しない場合の、両交換膜の配置の一実施形態を示す図である。 10
- 【図 2 0】図 2 0 は、陽イオン交換膜と陰イオン交換膜とが接しない場合の一実施形態のセルの断面を示す図である。
- 【図 2 1】図 2 1 は、本発明のイオン交換膜セルの構造の一実施形態を示す模式図である。
- 【図 2 2】図 2 2 は、本発明のイオン交換膜セルの構造の一実施形態を示す模式図である。
- 【図 2 3】図 2 3 は、本発明のイオン交換膜の凹凸形状の一実施形態を示す模型の写真である。
- 【図 2 4】図 2 4 は、本発明の一実施形態のイオン交換膜セルにおける水の流れ、イオンの拡散、汚れ物質の付着の状態を示す模式図である。 20
- 【図 2 5】図 2 5 は、本発明のイオン交換膜セルの構造の一実施形態を示す模式図である。上段の図は各イオン交換膜及びガasketを示す図であり、中断の図はこれらが一体化した状態を示す図であり、下段の図は、各イオン交換膜をガasketに組み込む様子を示した図である。
- 【図 2 6】図 2 6 は、 $PVA-b-PSSS$ の反応式である。
- 【図 2 7】図 2 7 は、実施例に用いたアルミ製の型の写真である。
- 【図 2 8】図 2 8 は、凸部の高さ、凸部の下端部の幅、膜厚の測定位置を示す図である。
- 【図 2 9】図 2 9 は、実施例 1～3 で得られた膜の断面写真であり、図 2 9 (a) は実施例 1、図 2 9 (b) は実施例 2、図 2 9 (c) は実施例 3 の写真である。 30
- 【図 3 0】図 3 0 は、実施例 4 で得られた膜の写真であり、図 3 0 (a) は断面、図 3 0 (b) は表面、図 3 0 (c) は裏面の写真である。
- 【図 3 1】図 3 1 は、実施例 5 で得られた膜の断面の写真であり、図 3 1 (a) は断面、図 3 1 (b) は表面、図 3 1 (c) は裏面の写真である。
- 【図 3 2】図 3 2 は、実施例 6 で得られた膜の写真であり、図 3 2 (a) は断面、図 3 2 (b) は表面、図 3 2 (c) は裏面の写真である。
- 【図 3 3】図 3 3 は、実施例及び比較例で用いた膜電位測定装置を示す図である。
- 【図 3 4】図 3 4 は、実施例 2 で得られた膜を前面（凸部が形成された側）から撮影した写真である。
- 【図 3 5】図 3 5 は、実施例 5 で得られた膜を前面（凸部が形成された側）から撮影した写真である。 40
- 【図 3 6】図 3 6 は、実施例 7 及び比較例 8 において使用した膜電位測定装置を示す図である。
- 【図 3 7】図 3 7 は、実施例 7 及び比較例 8 において使用した膜抵抗測定装置を示す図である。
- 【図 3 8】図 3 8 は、実施例 7 及び比較例 8 において動的輸率を算出するために使用した装置を示す図である。
- 【図 3 9】図 3 9 は、実施例 7 及び比較例 8 に使用したイオン交換膜の特性についての測定結果を示す図である。
- 【図 4 0】図 4 0 は、実施例 7 で使用したアルミ製の型の写真である。 50

【図 4 1】図 4 1 は、実施例 7 のイオン交換膜の凹凸形状を示す図である（図中の格子は 1 辺が 10 mm を表し、寸法の説明のために記載したものである）。

【図 4 2】図 4 2 は、比較例 8 に使用した A E M - 1 と C E M - 1 の写真である。

【図 4 3】図 4 3 は、実施例 7 に使用した P F - A と P F - C の写真である。

【図 4 4】図 4 4 は、実施例 7 に使用した P F - A と P F - C の一部の断面写真であり、図 4 4 (a) は P F - A の一部の断面写真、図 4 4 (b) は P F - C の一部の断面写真である。

【図 4 5】図 4 5 は、実施例 7 に使用した P F - A と P F - C の寸法測定箇所と測定結果を示す図である。

【図 4 6】図 4 6 は、左側は実施例 7 の R E D スタックの構造を示す図であり、右側は比較例 8 の R E D スタックの構造を示す図である。

【図 4 7】図 4 7 は、左側は海水側スペーサ (S)、中央は比較例用のスペーサ河川水側スペーサ (R)、右側は実施例用河川水側スペーサ (R ') の写真である。

【図 4 8】図 4 8 は、R E D スタックの仕様を示す図である。

【図 4 9】図 4 9 は、実施例 7 及び比較例 8 で発電特性評価を行った装置を示す図である。

【図 5 0】図 5 0 は、図 4 9 の装置の等価回路および理論的な電圧－電流出力曲線を示す図である。

【図 5 1】図 5 1 は、比較例 8 の電圧と電流の関係、及び電流と発電出力の関係を示すグラフである。

【図 5 2】図 5 2 は、比較例 8 の発電特性評価の測定結果である。

【図 5 3】図 5 3 は、実施例 7 の電圧と電流の関係、及び電流と発電出力の関係を示すグラフである。

【図 5 4】図 5 4 は、実施例 7 の発電特性評価の測定結果である。

【図 5 5】図 5 5 は、実施例 7 及び比較例 8 で算出されたスタックの内部抵抗、最大出力及び最大出力密度を示す図である。

【図 5 6】図 5 6 は、実施例 8 で使用した金型を示す図である。

【図 5 7】図 5 7 は、実施例 8 で使用した金型を示す図である。

【図 5 8】図 5 8 は、実施例 8 の図 5 6 に示す金型を使用して凹凸を形成した C T - 2 膜の写真である。

【図 5 9】図 5 9 は、実施例 8 の図 5 6 に示す金型を使用して凹凸を形成した A T - 2 膜の写真である。

【図 6 0】図 6 0 は、実施例 8 の図 5 7 に示す金型を使用して凹凸を形成した C T - 2 膜の写真である。

【図 6 1】図 6 1 は、実施例 8 の図 5 7 に示す金型を使用して凹凸を形成した A T - 2 膜の写真である。

【図 6 2】図 6 2 は、左側は比較例 9 用河川水側スペーサ (R) を示す図であり、右側は実施例 8 用河川水側スペーサ (R ') を示す図である。

【図 6 3】図 6 3 は、実施例 8 及び比較例 9 の R E D スタックの仕様を示す図である。

【図 6 4】図 6 4 は、実施例 8 及び比較例 9 における低濃度側溶液の電気伝導度と開回路電圧の関係を示す図である。

【図 6 5】図 6 5 は、実施例 8 及び比較例 9 における低濃度側溶液の電気伝導度と各伝導度で最大出力を得たときの R E D 内部抵抗の関係を示す図である。

【図 6 6】図 6 6 は、低濃度側溶液の電気伝導度と各伝導度での総出力密度の関係を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0015】

本発明のイオン交換膜は、凹凸形状を有するイオン交換膜であって、端近傍に平坦部を有し、前記イオン交換膜自体の曲がりによる凸曲部と凹曲部が、それぞれ前記イオン交換膜の凹凸形状における凸部と凹部となり、前記凸部と前記凹部が直線状又は曲線状に延設

10

20

30

40

50

され、凸部と凸部の間の前記凹部は平坦である。本発明のイオン交換膜は、高塩濃度の溶液に用いるために好適であり、特に電導度が 0.05 mS/cm 以上の溶液に好適に用いることができる。したがって、本発明のイオン交換膜は、電導度が 0.05 mS/cm 以上の溶液に適用できるイオン交換膜として用いることができる。そのため、本発明のイオン交換膜は、電導度が 0.05 mS/cm 以上の溶液のイオン交換に用いるためのイオン交換膜として用いることができる。本発明におけるイオン交換膜は、イオン交換能を有する膜であれば特に制限されず、陽イオン（カチオン）交換膜でもよく、陰イオン（アニオン）交換膜でもよい。

【0016】

本発明では、イオン交換膜自体が曲がっており、その曲がりによってイオン交換膜に凹凸が形成されている。本願明細書で本発明に用いる「曲がり」、「曲がった」、「曲げる」等の曲げに関する表現は、屈曲（すなわち折れ曲がった状態）及び湾曲（すなわち明瞭な角を形成せずに曲がった状態）を含む。イオン交換膜の凸曲部とは、イオン交換膜の曲がりにより凸形状が形成された部分のことであり、イオン交換膜の凹曲部とは、イオン交換膜の曲がりにより平坦な凹形状が形成された部分のことである。イオン交換膜の曲がりにより凸形状又は平坦な凹形状が形成されていれば、凸曲部の形状は特に制限されない。本発明のイオン交換膜の実施形態には、凹凸形状を有するイオン交換膜であって支持体を有さないもの、及び凹凸形状を有するイオン交換膜であって、支持体及び前記支持体の両面又は片面に設けられたイオン交換層から少なくとも構成され、端近傍に平坦部を有し、前記支持体の曲がりによる凸曲部と凹曲部に、前記イオン交換膜の凸部と凹部がそれぞれ形成されているイオン交換膜が含まれる。ここで「支持体の両面又は片面に設けられたイオン交換層」とは、イオン交換層に支持体の全部または一部が埋め込まれている状態をいい、全部埋め込まれている場合は両面に設けられており、一部が埋め込まれている場合は片面に設けられていることを指す。

【0017】

本発明におけるイオン交換層としては、イオン交換能を有する層であれば特に制限されず、陽イオン（カチオン）交換層でもよく、陰イオン（アニオン）交換層でもよい。本発明において支持体とは、イオン交換膜の形状維持特性及び／又は強度をイオン交換層のみからなる場合よりも向上させる働きを有するものであり、本発明における支持体としては、イオン交換層を形成したときにイオンが通過できる支持体であれば特に制限されず、例えば、多孔質体を挙げることができ、多孔質体には織布、不織布等の形態も含まれる。支持体の材質としては高分子材料を好適に挙げることができる。支持体としては荷電基を有するポリマー層よりも機械的強度が必要であり、引っ張りやせん断強度などに優れているものが好ましい。本発明では、イオン交換膜を構成する支持体自体が曲がっており、その曲がりによってイオン交換膜に凹凸が形成されている。すなわち、支持体を有するイオン交換膜自体の曲がりによる凸曲部と凹曲部が、それぞれイオン交換膜の凹凸形状における凸部と凹部となっている。支持体の凸曲部とは、支持体の曲がりにより凸形状が形成された部分のことであり、支持体の凹曲部とは、支持体の曲がりにより平坦な凹形状が形成された部分のことである。支持体の曲がりにより凸形状又は平坦な凹形状が形成されていれば、凸曲部の形状は特に制限されない。

【0018】

図を用いて説明すると、例えば、図9（A）（a）及び（c）は本発明のイオン交換膜の一実施形態であるイオン交換膜 IEM を側面（厚み方向）から見た模式図であり、凸曲部の延長方向（以下「延長方向」を「長手方向」又は「延設方向」ともいう。）に垂直な断面の模式図である。上側をイオン交換膜 IEM の前面、下側をイオン交換膜 IEM の裏面とすると、図9（A）（a）では、イオン交換膜 IEM が平坦部から曲部 A で前面側に曲がり、曲部 B で裏面側に曲がり、曲部 C で平坦方向に曲がり、曲部 D で前面側に曲がっている。これを繰り返すことにより、曲部 A ～ C で形成される凸曲部 IEM 1 と、曲部 C ～ D で形成され、凸曲部と凸曲部との間に形成される凹曲部 IEM 2 とが交互に形成され、前記凸曲部 IEM 1 がイオン交換膜の凸部になり、前記凹曲部 IEM 2 がイオン交換膜

の凹部になる。図 9 (A) (a) の凹曲部 (凹部) の形状は平坦な形状である。また、図 9 (A) (c) は、凸曲部 (凸部) の形状が台形の例である (凸曲部 I E M 1')。図 9 (A) (a) 及び (c) では、イオン交換膜 I E M の曲部は屈曲しているが、上記で述べたとおり、イオン交換膜 I E M の曲部は湾曲していてもよく、曲部と曲部の間が湾曲していてもよい。

【0019】

支持体を有するイオン交換膜における支持体を図 9 (A) とみなして説明すると、例えば、図 9 (A) は支持体 S (I E を S と読み替える) を側面 (厚み方向) から見た模式図であり、凸曲部の延長方向である長手方向に垂直な断面の模式図である。上側を支持体の前面、下側を支持体の裏面とすると、図 9 (A) (a) では、支持体が平坦部から曲部 a (A を a と読み替える) で前面側に曲がり、曲部 b (B を b と読み替える) で裏面側に曲がり、曲部 c (C を c と読み替える) で平坦方向に曲がり、曲部 d (D を d と読み替える) で前面側に曲がっている。これを繰り返すことにより、曲部 a ~ c で形成される凸曲部 S 1 (I E M 1 を S 1 と読み替える) と、曲部 c ~ d で形成され、凸曲部と凸曲部との間に形成される凹曲部 S 2 (I E M 2 を S 2 と読み替える) とが交互に形成される。図 9 (A) (a) の凹曲部の形状は平坦な形状である。また、図 9 (A) (c) は、凸曲部の形状が台形の例である (凸曲部 S 1' (I E M 1' を S 1' と読み替える))。図 9 (A) (a) 及び (c) では、支持体 S の曲部は屈曲しているが、上記で述べたとおり、支持体 S の曲部は湾曲していてもよく、曲部と曲部の間が湾曲していてもよい。ここで支持体の有無によらず凹曲部 (凹部) が「平坦」とは、製膜時あるいは膜保管状態や膜の使用中の条件で製膜上意図しない変形により湾曲が生じた場合も「平坦」に含む。後述の端近傍の平坦部も同様である。

【0020】

本発明の支持体を有するイオン交換膜は、凸曲部と凹曲部を有する支持体の両面又は片面にイオン交換層が設けられているので、支持体の凸形状及び凹形状を反映した凹凸形状を有する。図を用いて説明すると、例えば、図 9 (B) はイオン交換膜 I E M を側面 (厚み方向) から見た模式図であり、凸部の延長方向である長手方向に垂直な断面の模式図である。上側をイオン交換膜 I E M の前面、下側をイオン交換膜 I E M の裏面とすると、図 9 (B) (a) のイオン交換膜 I E M は、曲がった支持体 S と支持体 S の両面に設けられたイオン交換層 I E から構成されている。図 9 (B) (a) のイオン交換膜 I E M では、イオン交換膜 I E M が平坦部から曲部 A で前面側に曲がり、曲部 B で裏面側に曲がり、曲部 C で平坦方向に曲がり、曲部 D で前面側に曲がっている。これを繰り返すことにより、曲部 A ~ C で形成されるイオン交換膜 I E M の凸部 I E M 1 と、曲部 C ~ D で形成され、凸部と凸部との間に形成されるイオン交換膜 I E M の平坦な凹部 I E M 2 とが交互に形成される。イオン交換膜 I E M の曲部 A ~ D は、それぞれ支持体 S の曲部 a ~ d に対応している。支持体 S の凸曲部と凹曲部が、それぞれイオン交換膜 I E M の凸部と凹部に対応し、支持体 S の凸曲部と凹曲部の箇所が、それぞれイオン交換膜 I E M の凸部と凹部になる。このようにイオン交換膜 I E M では、支持体 S の凸曲部と凹曲部に、イオン交換膜 I E M の凸部と凹部がそれぞれ形成されている。そのため、イオン交換膜 I E M の凸部と凹部は、それぞれ支持体 S の凸曲部と凹曲部と同様の形状となる。図 9 (B) (b) は、曲がった支持体 S の片面にイオン交換層 I E が設けられたイオン交換膜 I E M の例である。

【0021】

図 9 (B) (c) は、凸部の形状が台形の例である。図 9 (B) では、イオン交換膜 I E M の曲部は屈曲しているが、上記で述べたとおり、イオン交換膜 I E M の曲部は湾曲していてもよく、曲部と曲部の間が湾曲していてもよい。本発明のイオン交換膜では、凸部と凸部の間の凹部が平坦であるため、凹部でよどみが生じにくく付着物が生じにくい、また、出力の低下が生じにくい。図 9 (A) (b) は、凹曲部 (凹部) の形状が凸曲部 (凸部) の反対側に突き出た形状の例である (凹曲部 I E M 2')。この場合、凹部が平坦である本発明のイオン交換膜と異なり、凸部と凸部の間 (凹部) でよどみが生じやすく付着

物が生じやすい。また、RED発電の場合には低濃度側溶液のイオン濃度が上がり、溶液の電気抵抗は下がるが、一方、高濃度側溶液と低濃度側溶液の濃度差が低下するために発生電圧が低下するため、出力の低下の原因となる。またEDの場合にはよどみにより、その部分が局部的に脱塩されて塩濃度が低下する結果、電気抵抗の増大を生じ、ジュール熱のために膜の焼け、場合によっては膜の破壊の原因となる。図9(A)を支持体とみなして説明した場合の図9(A)(b)は、支持体の凹曲部の形状が凸曲部の反対側に突き出した形状の例である(凹曲部S2'(IEM2'をS2'と読み替える))。このような支持体にイオン交換層を形成した場合も、凹部が平坦である本発明のイオン交換膜と異なり、上記の問題点が生じる。また、凸部だけを並べた場合も同様である。

【0022】

本発明のイオン交換膜は、凹凸形状を有するため膜の表面積が大きくなる。そのため、イオン透過に有効な膜の表面積を大きくすることができる。さらに、本発明のイオン交換膜は、陽イオン交換膜と陰イオン交換膜を対向して配置するイオン交換膜セルに使用する場合、凸部の上端が他方のイオン交換膜の凸部、凹部又は平坦部と接するように配置することにより、スペーサを使用しなくても両イオン交換膜間の間隔を固定でき、両イオン交換膜間の流路を確保することができる。この場合、陽イオン交換膜と陰イオン交換膜が接する部分はイオンが流れないため、両イオン交換膜が接する面積は小さいほうが好ましい。すなわち凸部の上端の面積は小さいほうが好ましい。本発明のイオン交換膜は、イオン交換膜又は支持体を有する場合は支持体の曲がった角を凸部の上端とできるため、角が屈曲した場合、湾曲した場合、また上端に平面部を設ける場合にかかわらず、凸部の上端の幅を狭くしやすい。そのため、イオン交換膜セルに使用する場合、イオンが流れない両イオン交換膜の接触部分の面積を狭くできるので、イオンが透過する有効膜面積を大きくすることができる。

【0023】

凸部の上端の幅は、下端の幅の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く、20%以下であることが更に好ましい。凸部の上端の幅とは、凸部の長手方向に垂直な断面における上端の幅であり、凸部の下端の幅とは、凸部の長手方向に垂直な断面における凸部と凹部の境の位置での幅aである。ここで例えば、図9(A)及び図9(B)のイオン交換膜において、図中の曲部Aと曲部Cの間の距離が、凸部の下端の幅aとなる。凸部の上端が湾曲している場合、上端の幅とは、上端を他のイオン交換膜やスペーサ等に接触させたときに接触する幅をいう。上述のように本発明のイオン交換膜は、凸部の上端の幅を狭くしやすいから、セルに使用する場合、溶液が流れる有効な流路部の断面積を広くできる。また、凹凸形状を有するイオン交換膜は、凸部が柱状に盛り上がると流体中の有機物や無機粒子等の汚れが凸部の根元に付着しやすく、この付着が流路を狭くして流体の流れを妨げる。本発明のイオン交換膜は、イオン交換膜又は支持体を有する場合は支持体を曲げて凸部の斜面を形成するため、緩やかな傾斜の凸部を形成しやすい。そのため、流体中の汚れの付着を防止できるので、流路を広くでき、流路の圧損や汚れによる詰まりが少ないセルのメリットをも提供することができる。本発明のイオン交換膜の凸部は、上端において両斜面がなす角度が10~176°が好ましく、30~150°がより好ましく、60~120°が更に好ましい。本願明細書において、「P~Q」という表記はP以上Q以下を表しPとQを含む。上端において両斜面がなす角度とは、凸部の長手方向に垂直な断面において上端で左右の面(側面)がなす角度をいう。すなわち、かかる左右の面がイオン交換膜の平坦部もしくは端近傍の面に対して前面側に向かって曲がり始めを示す線分(かかる線分は凸部の長手方向)をそれぞれ通り、凸部の頂部の線分(稜)で交差する角度である。ここで曲がり始めとは、凸部の立ち上がり開始部とも言い得るが、長手方向に平行に並ぶ凸部と凹部の境の位置を指す。曲がり始めを示す線分は、イオン交換膜の端近傍又は凹部の平坦部の上面から凸部斜面に切り替わる線分であり、凹凸形状の長手方向の断面におけるその線分の位置(図上は点で示される)は、端近傍又は凹部の平坦部の上面と平行にその上面から延長する直線を引くことで求められる。上端部が湾曲して明瞭な角を形成していない場合又は凸部の形状が台形の場合等のように幅を有

10

20

30

40

50

する場合は、上端において両斜面がなす角度とは、前記左右の面が凸部頂部で交差する位置での角度をいい、頂部に平坦部分がある場合は側面からみたその平坦を示す線分の中心位置における角度をいう。

【0024】

凸部の下端における両斜面の立ち上がりの角度（傾斜角）は好ましくは $2 \sim 85^\circ$ 、 $15 \sim 75^\circ$ 、 $30 \sim 60^\circ$ であり、両斜面の傾斜角の差は $0 \sim 15^\circ$ であることが好ましい。凸部の下端における両斜面の立ち上がりの角度（傾斜角）とは、凸部の長手方向に垂直な断面において、凸部の両方の下端を結んだ下端の線分と凸部の側面（斜面）との角度をいう。膜が湾曲した場合など、凸部の下端の位置が不明瞭な場合は、斜面の立ち上がり部が徐々に立ち上がる途中で平坦部の膜厚を 100% としたときにこの厚みよりも 10% 高い高さになる位置を下端の位置としてもよい。本発明のイオン交換膜の厚さは、使用に適する強度を維持しつつ抵抗の増加を抑制する観点から、 $5 \sim 1000 \mu\text{m}$ が好ましく、 $10 \sim 200 \mu\text{m}$ がより好ましい。図9（A）（d）又は図9（B）（d）を用いて説明すると、 θ_1 が上端において両斜面がなす角度であり、 θ_2 及び θ_3 が凸部の下端における両斜面の立ち上がりの角度（傾斜角）である。なお、図9（B）（d）では、角度の表示を分かりやすくするためにイオン交換層の内部に埋め込まれた支持体の記載を省略している。

10

【0025】

本発明のイオン交換膜の凸部及び凹部は、直線状又は曲線状に延設されている。他の態様として、凸部及び凹部のうち少なくとも凸部が直線状又は曲線状に延設されていてもよい。凸部及び凹部が直線状又は湾曲状、弧状等の曲線状に延設されていると、本発明のイオン交換膜を、上記イオン交換膜セルに使用した場合、流れる流体とイオン交換膜との接触面積を増加させながら、流路の送液抵抗を少なくすることができる。直線状又は曲線状に延設とは、凸部及び凹部が直線状又は曲線状に伸びて設けられていればよく、イオン交換膜の一方の端近傍から他方の端近傍までつながっていてもよく、つながってなくてもよい。例えば、所定の長さの凸部が一方の端近傍から他方の端近傍まで複数並んでいてもよい。本発明のイオン交換膜は、セルに取り付けるために膜の端近傍は平坦である。端近傍とは、イオン交換膜の端から前記イオン交換膜をセルに取り付けるために必要な領域をいい、例えば、ガasketのような枠体で固定する場合には、前記枠が接することができる領域となる。この領域を端近傍の平坦部とよぶ。この平坦部の内側に凹凸が形成される。言い換えると、端近傍とは、イオン交換膜のそれぞれの端に最も近い凸部の前記端に最も近い部分より外側（イオン交換膜の端側）のイオン交換膜の端に沿った領域ともいえる。本発明においては、この領域が平坦である。また、端近傍から離れた凸部の部位又は凸部であって、凸部の長手方向の側面と端近傍との間に他の凸部がない場合、及び長手方向の端面と端近傍との間に他の凸部がない場合は、その側面及び端面と端近傍との間も平坦である。凸部の長手方向の側面と端近傍との間に他の凸部がない場合、その凸部の側面も端近傍に隣接する側面といい、凸部の長手方向の端面と端近傍との間に他の凸部がない場合、その凸部の端面も端近傍に隣接する端面という。

20

30

【0026】

本発明においては、凸部の長手方向の側面に沿って凸部の短手方向に隣接する凹部を第1の凹部という。また本発明においては、一方の凸部の長手方向の端面と、これと向かい合う他方の凸部の長手方向の端面との間に凹部ができる場合、この凹部を第2の凹部という。ここで向かい合うとは、端面が長手方向に正対する場合だけでなく、斜め方向にずれて向かい合う場合、凸部の短手方向に向かい合う場合等を含む。また、本発明のイオン交換膜は、端近傍の平坦部に隣接する凸部の長手方向の端面が、上端から隣接する前記平坦部に向かって傾斜する面をなしていることが好ましい。このような形状とすることにより、凹凸部と平坦部で表面積と投影面積に大きな差異があっても比較的緩やかな傾斜の面をなすことにより膜のひずみを分散して膜の端近傍の平坦部へつづく凸構造を保つことが出来る。上記凸部の長手方向の端面は、平坦であっても、凸部の長手方向とは反対方向にくぼんでいても、凸部の長手方向に盛り上っていてもよい。また、端面と、端面を挟む長手

40

50

方向の側面との境目の曲部は屈曲していてもよく湾曲していてもよい。端近傍の平坦部に隣接する凸部以外の他の凸部の端面の形状は特に制限されないが、凸部と凹部が直線状に延設され、前記凹部は平坦であり、前記凸部は長手方向の両端面が上端からイオン交換膜の端近傍の平坦部に向かって傾斜する面をなしていることが好ましい。これにより、イオン交換膜の投影面積と表面積の差によるゆがみやひずみを平均化できる。また、凸部と凸部の間（凹部）でよどみが生じにくいいため付着物が生じにくい。さらに、発電出力や処理効率の低下、強度不足の問題が生じにくい。

【0027】

本発明のイオン交換膜は、凸部の長手方向の左右の側面が上端から、凸部に並行して隣接する平坦な凹部（第1の凹部）に向かって傾斜している、又は凸部の長手方向の端面が上端から、その端面が隣接する端近傍の平坦部若しくは凸部の長手方向の端面と向かい合う他の凸部の長手方向の端面との間の平坦な凹部（第2の凹部）に向かって傾斜する面をなしている。本発明のイオン交換膜においては、凸部と凸部の間の凹部が平坦であることに加えて、凸部の側面が上端から隣接する凹部に向かって傾斜していると、セルに使用したときに膜表面積を増してイオンの流れを促進すると共に、液が凸部を乗り越えて隣のレーンともいえる平坦な凹部にも流れやすくなり、イオンのよどみが低減することで、RED発電の場合には発生電圧の低下の原因となる局所的な溶液の濃度増加、EDの場合には膜焼けや膜破壊の原因となる局所的な塩分濃度の低下を少なくすることができる。また、よどみを少なくすることにより、汚れ物質の付着を防止することもできる。さらには矩形（コの字状）の凸部を形成したイオン交換膜に比べてひずみにくい。かかる矩形の膜はその表面積と投影面積との差が大きいことによりひずみが大きいからである。また、凸部のイオン交換膜の端近傍に隣接する側面も端近傍に向かって傾斜していることが好ましい。あるいは、本発明のイオン交換膜においては、凸部と凸部の間の凹部が平坦であることに加えて、凸部の長手方向の端面が、その上端から前記端面が隣接する端近傍の平坦部、又は第2の凹部に向かって傾斜する面をなしていると、上記と同様にセルに使用したときに膜表面積を増してイオンの流れを促進すると共に、液が凸部を乗り越えて隣のレーンともいえる凹部にも流れやすくなり、上述のRED発電の場合の局所的な溶液の濃度の増加やEDの場合の局所的な塩分濃度の低下を少なくすることができる。また、よどみを少なくすることにより、汚れ物質の付着を防止することもできる。さらには上述のように矩形（コの字状）の凸部を形成したイオン交換膜に比べてひずみにくい。本発明のイオン交換膜においては、凸部と凸部の間の凹部が平坦であることに加えて、凸部の側面が上端から隣接する第1の凹部に向かって傾斜し、かつ凸部の長手方向の端面が、その上端から前記端面が隣接する端近傍の平坦部、又は第2の凹部に向かって傾斜する面をなしていることが好ましい。

【0028】

図11～16に本発明のイオン交換膜における凹凸形状の実施形態の例を挙げる。図11は、凸部がイオン交換膜の一方の端近傍から他方の端近傍まで直線状に延設され、凸部の長手方向の両端面が、上端から隣接する端近傍の平坦部に向かって傾斜する面をなしている例である。図12～14及び16は、凸部がイオン交換膜の一方の端近傍から他方の端近傍まで、長手方向に複数並んで配置された例であり、図15は、凸部がイオン交換膜の一方の端近傍から他方の端近傍まで直線状に延設された例である。これらの例では、凸部の長手方向の端部は、イオン交換膜の端近傍の平坦部に隣接する場合は、前記平坦部に向かって傾斜する面をなし、長手方向に隣り合う凸部間の凹部に隣接する場合は、前記凹部に向かって傾斜する面をなしている。長手方向に複数の凸部を設けることにより膜の強度を高くすることができ、加えて各凸部の端部を傾斜面とすることで、より膜の強度を高くすることができる。また、溶液の一部は凸部の山を越えることなく、短い距離で流れるため圧損が少なくなる。図12は、各凸部が長手方向に同じ角度で一直線に並ぶように配置した例であり、図13は、各凸部の長手方向における角度を変えて配置した例である。図14は、凸部の短手方向に隣り合う凸部間において、一方の凸部の長手方向の端部の短手方向、つまりその端部における長手方向にほぼ垂直な方向には、他方の凸部の端部が配

置されないように凹凸形状を形成した例である。この図には、短手方向に隣り合う凸部の端近傍の平坦部側の端部が、膜の端側に張り出す態様と端近傍の平坦部からより膜面の内側に引っ込む態様を交互に示している。長手方向に隣り合う凸部間の凹部が短手方向において互い違いとなり一直線に並ばなくなる、すなわち凹部と凸部が交互に並ぶため、膜強度をより高め、平坦部と凸部の表面積と投影面積の差がより減少するのでひずみを低減できる。図14の変形例として、膜の一方の端近傍の平坦部に最も寄っている凸部の長手方向の端部と、一方の端近傍の平坦部と反対側にある他方の端近傍の平坦部に最も寄っている凸部の長手方向の端部のうちいずれか一方の端部の短手方向は他のレーンの凸部の端部の一部または全部と同じ位置に並んでいても上記ひずみの低減効果がある。図15は、凸部がイオン交換膜の一方の端近傍から他方の端近傍まで直線状に延設された例であるが、凸部の長さを変えて、凸部の長手方向の端部とイオン交換膜の端との距離を変え、前記距離が近い凸部と、これより遠い凸部とを一つおきに並べた例である。この場合も端近傍の平坦部と凸部の表面積と投影面積の差がより減少するのでひずみを低減できる。図16は、各凸部を長手方向に一直線に並べるのではなく、長手方向に隣り合う凸部の一方の位置を短手方向にずらして配置し、さらに長手方向に隣り合う凸部の端部同士が短手方向に隣り合うようにした例である。

10

【0029】

本発明のイオン交換膜は、イオン交換膜自体が曲がって凹凸を形成しているので、凸部の膜厚を凹部の膜厚より厚くする必要はなくイオン交換膜の膜厚をほぼ一定にできる。そのため、膜の平均の電気抵抗を上げることなく、また膜厚の差により、膨潤による寸法変化の差が生じるのを防ぐことができ、イオン交換膜の変形や破損を防ぐことができる。特に、膨潤の差による凸部の根元の亀裂や破損を防止できる。ここで膜厚がほぼ一定とは、イオン交換膜の膜厚について端近傍の平坦部と凸部の間、凸部と平坦な凹部の間及び端近傍の平坦部と平坦な凹部の間の3通りの部位間のいずれか1以上の部位間で幾分かの厚み差を設けることを排除しない。むしろこれらの部位で膜厚差ができたほうが好ましい。ここで平坦な凹部とは、直線状又は曲線状の凸部の長手方向の膜の横断面をみた場合の凸部間の平坦な凹部となる上述の第1の凹部だけではなく、ある凸部が長手方向に所定の間隔で複数延設されている場合に長手方向の凸部間に設けられる場合がある平坦な凹部となる上述の第2の凹部も含む。単に膜厚がほぼ完全に均一のまま曲がるのではなく、例えば、イオン交換膜の平坦な部分、つまり膜の端近傍及び凹部平坦部分の膜厚よりも凸部上端における短手方向の両斜面及び長手方向の端部の傾斜する面の両方又は両斜面もしくは傾斜する面のいずれかの面の膜厚（以下「凸部の膜厚」という。）に薄い部分あるいは厚い部分があってもよい。イオン交換膜の凸部の立ち上がり開始部からその膜厚が凸部の上端における両斜面の上方に向かって連続的に薄くなるか又は厚くなってもよい。凸部の膜厚が厚くなる場合には逆に凹部が幾分薄くなる場合があってもよい。

20

30

【0030】

上記の3通りのそれぞれの部位の間で、一方の部位の膜厚を100%とすると他方の部位の厚みの割合は30~95%が好ましく、50~95%がより好ましく、80~95%がさらに好ましい。薄いほうの膜厚の下限値は膜の力学的強度から決められる。イオン交換膜の膜厚が部位によって異なるようにするため、本発明のイオン交換膜は全面が平坦な膜と比べて投影面積がほぼ同一でも歪を小さくして表面積を増加させることができる特徴がある。後述のイオン交換膜の凹凸形成時にイオン交換膜の平坦な部分よりも凸部の上端における両斜面や長手方向の端部の傾斜する面の膜厚をその一部でも上述の比率で薄くするように膜厚の差を設けることが好ましい。膜全体でみると構造が安定すること、膜の平均的な電気抵抗が下がる方向になるからである。なお、凸部の膜厚の一部に端近傍又は凹部の平坦な部分の膜厚に比べて薄い部分の他に厚い部分があってもこの技術思想の範囲内である。なお、支持体が後述の可塑性をもち凹凸を形成させてから製膜する場合は支持体自体の上記3通りの部位の間に上述の比率で膜厚の差をもうけてもよく、その結果製膜後に3通りの部位の間のいずれか1通り以上において膜厚の差が生じても同様の特徴を有する。

40

50

【0031】

また、一般にイオン交換膜は、塩分濃度が低い溶液では膨潤し、塩分濃度が高い溶液では収縮するが、本発明のイオン交換膜は、膜厚の差による膨潤の差を防ぐことができるので、広範囲な塩濃度において使用でき、EDやRED装置に使用する場合等の膜が接触している2種類の溶液間の塩濃度差が大きな場合でも、膨潤による変形や破損が少ない。したがって、本発明のイオン交換膜は、塩濃度（イオン濃度）の低い溶液に使用できるだけでなく、例えば、電導度が 0.05 mS/cm 以上、又は 0.1 mS/cm 以上の溶液に用いることができる。本発明のイオン交換膜は、塩分の溶解が飽和状態に達しない範囲の溶液であれば使用できるので、使用できる溶液の電導度は塩分の溶解が飽和状態における電導度未満である。また、本発明のイオン交換膜は、膜が接触している塩濃度が異なる2種類の溶液間において、例えば、低濃度側の溶液の電導度が $0.05\sim 50\text{ mS/cm}$ であり、高濃度側の溶液の電導度が低濃度側の2倍以上、20倍以上、50倍以上又は600倍以上の場合でも使用できる。高濃度側の溶液の電導度の上限は塩分の溶解が飽和状態に達しない範囲であれば特に制限されないが、例えば、低濃度側の4000倍以下、1000倍以下又は700倍以下を挙げることができる。また、本発明のイオン交換膜は、例えば、TDS（Total Dissolved Solid：総溶解固形分）が 10 ppm （ 0.001% ）以上、又は 20 ppm （ 0.002% ）以上の溶液に用いることができ、膜が接触している塩濃度が異なる2種類の溶液間において、例えば、低濃度側の溶液のTDSが 10 ppm （ 0.001% ） $\sim 35,000\text{ ppm}$ （ 3.5% ）であり、高濃度側の溶液のTDSが低濃度側の2倍以上、20倍以上、50倍以上又は100倍以上の場合でも使用できる。高濃度側の溶液の電導度としては、例えば、 $10\sim 200\text{ mS/cm}$ を挙げることができ、TDSとしては、例えば、 7000 ppm （ 0.7% ） $\sim 200000\text{ ppm}$ （ 20% ）を挙げることができる。

10

20

【0032】

本発明のイオン交換膜は、陽イオン交換膜と陰イオン交換膜を対向して配置するイオン交換膜セルに使用する場合、凸部が他方のイオン交換膜の凸部、凹部又は平坦部と接するように配置することにより、スペーサを使用しなくても両イオン交換膜間の間隔を固定でき、両イオン交換膜間の流路を確保することができる。この場合、陽イオン交換膜と陰イオン交換膜が接する部分はイオンが流れないため、両イオン交換膜が接する面積は小さいほうが好ましい。特に凸部の上端の面積は小さいほうが好ましい。本発明のイオン交換膜は、凸部の上端の幅を狭くでき上端の面積を小さくできるので、両イオン交換膜を接触させる場合でも、イオンが流れない両イオン交換膜の接触部分の面積を狭くでき、イオン透過に有効な膜の表面積を大きくすることができる。陽イオン交換膜と陰イオン交換膜を対向して配置し、両イオン交換膜の間にスペーサ（例えば、網スペーサ）を挿入する場合も、イオン交換膜とスペーサが接する部分はイオンが流れないため、両者が接する部分の面積は小さいほうが好ましい。本発明のイオン交換膜は、凸部でスペーサと接し、さらに凸部の上端の幅を狭くして上端の面積を小さくできるので、イオンが流れない接触部分の面積を狭くでき、イオン透過に有効な膜の表面積を大きくすることができる。

30

【0033】

また、陽イオン交換膜と陰イオン交換膜を対向して配置し、両イオン交換膜を接触させず、両イオン交換膜の間にスペーサを挿入しない場合は、両イオン交換膜間の溶液が流れる有効な流路部の断面積を増加させることができる。また溶液に接触する両イオン交換膜の表面積を大きくすることができる。この場合であっても、本発明のイオン交換膜は、変形や破損が少ないため両イオン交換膜間の間隔を確保できる。仮にイオン交換膜が少し撓んだ場合でも、凸部の上端が他方のイオン交換膜に接することにより、両イオン交換膜間の間隔をより適切に確保することができる。本発明のイオン交換膜が支持体を有する場合は、凸部及び凹部の形状に沿って支持体が配置されているため膜強度に更に優れる。そのため、凸部が他方のイオン交換膜に接するようにしてスペーサとしての機能を兼ねて使用した場合でも、あるいは両イオン交換膜を接触させず、スペーサも使用しない場合であっても、イオン交換膜が変形や破損することを防止できる。特に、凸部の根元の亀裂や、凸

40

50

部の上端の幅が狭いと起こりやすい上端の破損を防止できる。

【0034】

図10(a)～(d)は本発明における凸部の形状の一実施形態を示す図であり、長手方向の両端面が上端から平坦部に向かって傾斜する面をなしている。図10(a)の上の図は凸部を上から見た図であり、下の図は凸部を横から見た図である。図10(a)の凸部では、長手方向の端面が平坦となっている。図10(b)は図10(a)の凸部を形成したイオン交換膜の一部分を示す図であり、溶液が導入される導水口の周囲を示している。図10(b)の左の図は凸部を上から見た図であり、右の図は凸部を長手方向から見た図である。図10(c)は凸部の長手方向に盛り上がり、端面中央付近が膜の端近傍へ張り出すように広がっている例である。図10(d)は図10(c)の凸部を形成したイオン交換膜の一部分を示す図であり、右の図は凸部を横（長手方向に垂直な方向）から見た図である。これらの形状の1つの凸部が、イオン交換膜の一方の端近傍から他方の端近傍まで延設されていてもよく、これらの形状の複数の凸部が一方の端近傍から他方の端近傍まで並んでいてもよい。また、凹部の幅が凸部の下端の幅より小さいと、イオン交換膜セルに使用した場合に、凸部が接触する箇所が増えるため、流路間の高塩濃度側流路と低塩濃度側流路の間の圧力差に対する膜の組合せによる構造の強度が高くなる、一方で流路断面積が小さくなる。これらのことから、凹部の幅を b とすると、凹部の幅 b は $0 < b \leq 3 \times a$ 以下とするのが好ましく、 $0 < b \leq 2 \times a$ 以下とするのがより好ましく、 $0 < b \leq 1 \times a$ 以下とするのが更に好ましい。凸部の下端の幅 a は上記で定義したとおりであり、凹部の幅とは、凹部の長手方向に垂直な断面における凸部と凹部の境の位置での幅であり、平坦な部分の幅である。例えば、図9のイオン交換膜において、曲部Cと曲部Dの間の距離が b となる。 b が0の場合とは凸部が連続し、凹部が隣り合う凸部の斜面と凸部の斜面との角となっている場合である。さらに本発明の支持体を有するイオン交換膜は、凸部及び凹部の形状に沿って支持体が配置されているため膜強度に優れる。そのため、スペーサとしての機能を兼ねて使用した場合でもイオン交換膜が変形や破損することを防止できる。特に、凸部の根元の亀裂や、凸部の上端の幅が狭いと起こりやすい上端の破損を防止できる。

【0035】

本発明の製造方法の一実施形態は、(i)荷電基を有する可塑性のポリマーの膜を凹凸が形成され凹部が平坦である型に押し付けて曲げることにより前記膜に凹凸を形成する工程、(ii)荷電基を有する可塑性のポリマーの膜を凹凸が形成され凹部が平坦である型に押し付けて曲げることにより前記膜に凹凸を形成し、その後前記ポリマーを架橋させる工程、及び(iii)荷電基を有さない可塑性のポリマーの膜を凹凸が形成され凹部が平坦である型に押し付けて曲げることにより前記膜に凹凸を形成し、その後荷電基を導入する工程のいずれか1つの工程を含む。前記製造方法において、イオン交換膜の端近傍及び凹部に相当する部分が平坦である凹凸型を使用することにより、凹凸形状を有するイオン交換膜であって、端近傍に平坦部を有し、前記イオン交換膜自体の曲がりによる凸曲部と凹曲部が、それぞれ前記イオン交換膜の凹凸形状における凸部と平坦な凹部となっているイオン交換膜を製造することができる。前記製造方法は、電導度が 0.05 mS/cm 以上の溶液のイオン交換に用いるためのイオン交換膜の製造方法として好適である。

【0036】

本発明のイオン交換膜を製造する方法は特に制限されないが、前記製造方法は本発明のイオン交換膜の製造方法として好適である。前記製造方法における膜への凹凸形成方法は、膜を凹凸が形成された型に押し付けて曲げる方法であれば特に制限されないが、例えば、プレス法を挙げることができ、プレス時に熱を加える熱プレス法を挙げることができる。図17は、凹凸形成方法の一実施形態を示す図であり、膜を下型と上型で挟み熱プレスすることにより前記膜を曲げて凹凸を形成している。その後、前記膜を型から取り出すことにより凹凸が形成された膜が得られる。前記工程においては、イオン交換層となる荷電基を有する可塑性のポリマーの膜を凹凸が形成された型に押し付けて曲げることにより、凸曲部と凹曲部が凸部と凹部となるイオン交換膜を製造できる。また、荷電基を有する可塑性のポリマーの膜に凹凸を形成した後に、必要に応じて架橋させてイオン交換膜を得て

もよい。あるいは既に架橋されている荷電基を有する可塑性のポリマーに凹凸を形成してイオン交換膜を得てもよい。工程 (iii) における、荷電基を有さない可塑性のポリマーの膜とは、そのままではイオン交換膜として実質的に使用できない膜のことであり荷電基を全く含まない膜のみを意味するものではない。工程 (iii) では、このような荷電基を有さない可塑性のポリマーの膜に凹凸を形成し、その後荷電基を導入することによりイオン交換作用を付与してイオン交換膜とする。荷電基を導入する前又は荷電基を導入した後に、必要に応じて架橋を行ってもよい。架橋されたポリマーの層、つまり架橋された膜に凹凸を形成する工程は、次の3つの利点がある。第1に架橋された市販のイオン交換膜をそのまま使用できる。第2に従来の平膜のイオン交換膜の製造工程の後に凹凸形成工程を入れることで、既存の製造ラインの変更が少なくなり生産効率がよい。第3に架橋をしていないポリマー層に凹凸形成するときにポリマー層を水に浸す場合があり、その場合はポリマー層の膨潤状態によって型で形成される凹凸の寸法を設計値にあわせにくい場合があるが、架橋された膜は膨潤し難いため、設計寸法と実寸の差が小さくなる。この工程によって架橋され荷電基を有する可塑性のポリマーの平面状の膜に曲がりによる凸曲部と凹曲部によって凸部と凹部が形成されたイオン交換膜が得られる。

10

【0037】

可塑性とは、固体に外力を加えて変形させ、力を取り去ってももとにもどらない性質をいう。本発明における可塑性のポリマーとは、常温で可塑性を有するポリマー及び加熱により軟化して成形しやすくなり冷やすと再び硬くなる熱可塑性を有するポリマーを含む。すなわち、本発明における可塑性のポリマー（可塑性のポリマーが支持体の場合及び支持体を有する場合を含む）とは、外力を加えて変形させ、力を取り去ってももとにもどらない性質を有するものであり（支持体を有する場合は、支持体と共に前記特性を有するものであり）、常温で可塑性を有するポリマー及び加熱により軟化して成形しやすくなり冷やすと再び硬くなる熱可塑性を有するポリマーを含む。

20

【0038】

荷電基を有する可塑性のポリマーとして、化学的架橋を行える部位を有する高分子を使用すると、凹凸形状を形成後に、熱や光照射で架橋したり、あるいはポリビニルアルコールなどの水酸基を有する高分子の場合はグルタルアルデヒド（GA）、エチレングリコールジグリシジルエーテルなどの架橋剤を含む溶液に浸漬させて化学的架橋を行うことが可能である。無架橋の場合、低膜抵抗となり、凹凸形成後に架橋を行うと、無架橋に比べて膜抵抗は高くなる傾向にあるが、膜含水率が低くなり、イオン選択性が高くなり、機械的強度も向上する。前記工程における荷電基を有する可塑性のポリマーの膜の作製方法は特に制限されないが、例えば、荷電基を有する可塑性のポリマーをキャストしてフィルムを作製する、荷電基を有する可塑性のポリマーを基材上に塗布して乾燥させた後基材から剝離させてフィルムを作製する等の方法を挙げることができる。

30

【0039】

本発明の製造方法の一実施形態は、(a) 荷電基を有する可塑性のポリマー層が両面又は片面に設けられた可塑性の支持体を凹凸が形成され凹部が平坦である型に押し付けて曲げることにより、前記支持体に凹凸を形成する工程、若しくは荷電基を有さない可塑性のポリマー層が両面又は片面に設けられた可塑性の支持体を凹凸が形成された型に押し付けて曲げることにより前記支持体に凹凸を形成し、その後荷電基を導入する工程、又は(b) 可塑性の支持体を凹凸が形成され凹部が平坦である型に押し付けて曲げることにより、前記支持体に凹凸を形成し、前記凹凸の形成後に前記支持体の両面又は片面に荷電基を有するポリマー層を設ける工程、可塑性の支持体の片面又は両面に荷電基を有さない可塑性のポリマー層を設け荷電基を導入した後、凹凸を形成する工程、若しくは可塑性の支持体の片面又は両面に荷電基を有さない可塑性のポリマー層を設け凹凸を形成した後、荷電基を導入する工程を含む。前記製造方法において、イオン交換膜の端近傍及び凹部に相当する部分が平坦である凹凸型を使用することにより、凹凸形状を有するイオン交換膜であって、支持体及び前記支持体の両面又は片面に設けられたイオン交換層から少なくとも構成され、前記支持体の曲がりによる凸曲部と凹曲部に、前記イオン交換膜の凸部と平坦な凹

40

50

部がそれぞれ形成されたイオン交換膜を製造することができる。

【0040】

前記製造方法は、電導度が 0.05 mS/cm 以上の溶液のイオン交換に用いるためのイオン交換膜の製造方法として好適である。本発明の支持体を有するイオン交換膜を製造する方法は特に制限されないが、前記製造方法は本発明の支持体を有するイオン交換膜の製造方法として好適である。上記(a)又は(b)工程における支持体への凹凸形成方法は、支持体を凹凸が形成された型に押し付けて曲げる方法であれば特に制限されないが、例えば、プレス法を挙げることができ、プレス時に熱を加える熱プレス法を挙げることができる。図17は、凹凸形成方法の一例を示す図であり、(a)又は(b)工程における支持体を下型と上型で挟み熱プレスすることにより前記支持体を曲げて凹凸を形成している。その後、前記支持体を型から取り出すことにより凹凸が形成された支持体を得られる。可塑性とは、固体に外力を加えて変形させ、力を取り去ってももとにもどらない性質をいうが、本発明における可塑性の支持体及び可塑性のポリマーとは、常温で可塑性を有する支持体及びポリマー並びに加熱により軟化して成形しやすくなり冷やすと再び硬くなる熱可塑性を有する支持体及びポリマーを含む。以下に(a)及び(b)の各工程を更に説明する。

10

【0041】

〔(a)工程を含む場合〕

予め両面又は片面に荷電基を有する可塑性のポリマー層が設けられた可塑性の支持体を、凹凸が形成され凹部が平坦である型に押し付けて曲げることにより、前記支持体に凹凸を形成する。又は荷電基を有さない可塑性のポリマー層が両面又は片面に設けられた可塑性の支持体を凹凸が形成され凹部が平坦である型に押し付けて曲げることにより前記支持体に凹凸を形成し、その後荷電基を導入する。この方法によれば、イオン交換層となる前記ポリマー層と支持体とを一体として曲げることにより、支持体の凸曲部と凹曲部に凸部と凹部が形成されたイオン交換膜を製造できる。また、支持体に凹凸を形成した後又は荷電基を導入した後に、必要に応じてポリマー層を架橋させて、本発明のイオン交換膜を得てもよい。なお、ポリマー層を架橋してから凹凸形成する工程の利点は上述した3つの利点と同様であり、この工程によって荷電基を有し架橋された可塑性のポリマー層が両面又は片面に設けられた平面状の支持体に曲がりによる凸曲部と凹曲部によって凸部と凹部が形成されたイオン交換膜が得られる。このような凹凸形状を有するイオン交換膜の製造方法として、荷電基を有する可塑性のポリマー層を可塑性の支持体の両面又は片面に設けるとともに前記ポリマー層を架橋した後、前記支持体を凹凸が形成され凹部が平坦である型に押し付けて曲げることにより、前記支持体に凹凸を形成するイオン交換膜の製造方法を挙げることができる。

20

30

〔(b)工程を含む場合〕

用意した可塑性の支持体を凹凸が形成され凹部が平坦である型に押し付けて曲げることにより、前記支持体に凹凸を形成し、前記凹凸の形成後に前記支持体の両面又は片面に荷電基を有するポリマー層を設ける。又は、可塑性の支持体の片面又は両面に荷電基を有さない可塑性のポリマー層を設け荷電基を導入する、若しくは凹凸を形成する工程、若しくは可塑性の支持体の片面又は両面に荷電基を有さない可塑性のポリマー層を設け凹凸を形成した後、荷電基を導入する。この方法によれば、凹凸が形成された支持体に、支持体の形状に合わせて前記ポリマー層を設けることにより、支持体の凸曲部と凹曲部に凸部と凹部が形成されたイオン交換膜を製造できる。(b)工程では、支持体に凹凸を形成した後に、荷電基を有するポリマー層を形成し、このポリマー層を必要に応じて架橋させて、本発明のイオン交換膜を得てもよい。

40

【0042】

支持体を有するイオン交換膜において支持体の両面にイオン交換層を設ける場合は、膜強度のより高いイオン交換膜を得ることができる。支持体の片面にイオン交換層を設ける場合は、イオン交換層を薄くすることができ(例えば $5\sim 50\text{ }\mu\text{m}$)、低膜抵抗のイオン交換膜を得ることができる。支持体としては、イオン交換層を透過したイオンの通過を妨

50

げないものであれば特に制限されず、例えば、熱可塑性多孔性フィルム、網、織布、不織布等を挙げることができる。なお、支持体の両面にイオン交換層を設ける場合とは、例えば、支持体にポリマーを含浸させる場合のように、支持体中にイオン交換層が形成される場合や支持体がイオン交換層に埋め込まれた状態になっている場合も含む。

【0043】

(a) 工程における荷電基を有するポリマー層が設けられた支持体の作製方法は特に制限されないが、例えば、熱可塑性支持体に荷電基を有するポリマーを含浸させる又は塗布することにより作製できる。前記作製方法としては、例えば、ポリマーをキャスト板（例えば、PET等）に流してポリマー層とし、半分乾いた状態で支持体の上に乗せ、完全に乾燥した後にキャスト板から剥がす転写法等を挙げることができる。また、荷電基を有するモノマーを支持体に塗布又は含浸させて重合させる方法、荷電基を有さないポリマーを支持体に塗布又は含浸させた後に荷電基を導入する方法等を挙げることができる。荷電基を導入する前又は後、あるいは凹凸形成後に架橋させてもよい。また、荷電基を有さないポリマー層が設けられた支持体の作製方法は特に制限されないが、例えば、熱可塑性支持体に荷電基を有さないポリマーを含浸させる又は塗布することにより作製できる。

10

【0044】

(b) 工程における凹凸が形成された支持体に荷電基を有するポリマー層を設ける方法は特に制限されないが、例えば、凹凸が形成された支持体に荷電基を有するポリマーを含浸させる、荷電基を有するポリマーを塗布する等を挙げることができる。また、荷電基の導入可能な可塑性のポリマー層が設けられた支持体に、凹凸を形成させた後に荷電基を導入する方法、凹凸が形成された支持体に荷電基を有さないポリマーを塗布又は含浸させた後に荷電基を導入する方法、凹凸形成前の支持体に荷電基を有さないポリマーを塗布又は含浸させておき、凹凸形成後に前記ポリマーに荷電基を導入する方法等を挙げることができる。また、可塑性の支持体の片面又は両面に荷電基を有さない可塑性のポリマー層を設ける方法は特に制限されないが、例えば、熱可塑性支持体に荷電基を有さないポリマーを含浸させる又は塗布する方法を挙げることができる。荷電基を導入する前又は後に架橋させてもよい。(a) 工程及び(b) 工程における荷電基を有さないポリマーとは、そのままではイオン交換膜として実質的に使用できないポリマーのことであり、荷電基を全く含まないポリマーのみを意味するものではない。本発明の製造方法の(a) 及び(b) 工程のいくつかの例を表1に示す。表1における荷電層とは荷電基を有するポリマー層のことであり、無荷電ポリマー層とは荷電基を有さないポリマー層のことである。ただし、(a) 及び(b) の具体的工程はこれに限られるものではない。

20

30

【0045】

40

50

【表 1】

工程	プロセス
(a)	1 荷電シート（支持体有） → 凹凸形成
	2 荷電シート（支持体有） → 凹凸形成 → 架橋
	3 無荷電シート（支持体有） → 凹凸形成 → 荷電基導入
	4 無荷電シート（支持体有） → 凹凸形成 → 架橋 → 荷電基導入
	5 無荷電シート（支持体有） → 凹凸形成 → 荷電基導入 → 架橋
(b)	1 支持体 → 凹凸形成 → 荷電基層形成
	2 支持体 → 凹凸形成 → 荷電基層形成 → 架橋
	3 支持体 → 荷電基層形成 → 凹凸形成
	4 支持体 → 荷電基層形成 → 凹凸形成 → 架橋
	5 支持体 → 凹凸形成 → 無荷電ポリマー層塗布 → 荷電基導入
	6 支持体 → 凹凸形成 → 無荷電ポリマー層塗布 → 架橋 → 荷電基導入
	7 支持体 → 凹凸形成 → 無荷電ポリマー層塗布 → 荷電基導入 → 架橋
	8 支持体 → 無荷電ポリマー層塗布 → 荷電基導入 → 凹凸形成
	9 支持体 → 無荷電ポリマー層塗布 → 荷電基導入 → 凹凸形成 → 架橋
	10 支持体 → 無荷電ポリマー層塗布 → 凹凸形成 → 荷電基導入
	11 支持体 → 無荷電ポリマー層塗布 → 凹凸形成 → 架橋 → 荷電基導入
(c)	1 荷電シート（支持体有, 架橋有） → 凹凸形成

【0046】

本発明の製造方法の一実施形態は、（A）荷電基を有さない可塑性のポリマーの膜を凹凸が形成され凹部が平坦である型に押し付けて曲げることにより前記膜に凹凸を形成し、その後荷電基を導入する工程、（B）可塑性の支持体の両面又は片面に荷電基を有さないポリマー層を設け、前記ポリマー層に荷電基を導入することにより荷電基を有する可塑性のポリマー層が両面又は片面に設けられた可塑性の支持体を形成し、前記支持体を凹凸が形成され凹部が平坦である型に押し付けて曲げることにより、前記支持体に凹凸を形成する工程、及び（C）可塑性の支持体を凹凸が形成され凹部が平坦である型に押し付けて曲げることにより、前記支持体に凹凸を形成し、前記凹凸の形成後に前記支持体の両面又は片面に荷電基を有さないポリマー層を設け、前記ポリマー層に荷電基を導入することにより前記支持体の両面又は片面に荷電基を有するポリマー層を設ける工程のいずれか1つの工程を含む。前記（A）工程は上記（iii）工程に該当し、前記（B）工程は上記（a）工程で荷電基を導入する場合に該当し、前記（C）工程は上記（b）工程で荷電基を導入する場合に該当する。前記製造方法により、凹凸形状を有するイオン交換膜であって、端近傍に平坦部を有し、前記イオン交換膜自体の曲がりによる凸曲部と凹曲部が、それぞれ前記イオン交換膜の凹凸形状における凸部と凹部となっているイオン交換膜、及び前記イオン交換膜の中でも支持体及び前記支持体の両面又は片面に設けられたイオン交換層から少なくとも構成され、前記支持体の曲がりによる凸曲部と凹曲部に、前記イオン交換膜の凸部と凹部がそれぞれ形成されたイオン交換膜（以下、これらを合わせて「凹凸形状を有するイオン交換膜」ともいう。）を製造することができる。前記製造方法は、凹凸形状を有するイオン交換膜の製造方法として好適である。

【0047】

以上のようにイオン交換膜の凹凸をイオン交換膜に形成できるのみならず、イオン交換膜の製造途中のいわゆる前駆体にも形成させることができる。ここで前駆体とは、（I）可塑性の支持体、（II）荷電基を有さない可塑性ポリマーの膜であって架橋前後の膜、（III）荷電基を有する可塑性ポリマーの膜で架橋前の膜、並びに（IV）上記（II）及び（I

II) の膜であって可塑性の支持体が含まれる膜を指し、前駆体膜とは、上記 (I) ~ (I V) の膜を指す。荷電基を有する可塑性のポリマーとしては、イオン交換層を形成できるものであれば特に制限されないが、陰イオン交換能を有するポリマーとしては、分子鎖中にカチオン基（正荷電基）を含有する重合体であるカチオン性重合体を挙げることができ、前記カチオン基は、主鎖、側鎖及び末端のいずれに含まれていてもよい。

【0048】

前記カチオン基としては、アンモニウム基、イミニウム基、スルホニウム基、ホスホニウム基等が例示される。また、アミノ基やイミノ基のように、水中においてその一部が、アンモニウム基やイミニウム基に変換し得る官能基を含有する重合体も、本発明におけるカチオン性重合体に含まれる。この中で、工業的に入手し易い観点から、アンモニウム基が好ましい。アンモニウム基としては、1級アンモニウム基（アンモニウム基）、2級アンモニウム基（アルキルアンモニウム基等）、3級アンモニウム基（ジアルキルアンモニウム基等）、4級アンモニウム基（トリアルキルアンモニウム基等）のいずれを用いることもできるが、4級アンモニウム基（トリアルキルアンモニウム基等）がより好ましい。カチオン性重合体は、1種類のみのカチオン基を含有していてもよいし、複数種のカチオン基を含有していてもよい。また、カチオン基の対アニオンは特に限定されず、ハロゲン化物イオン、水酸化物イオン、リン酸イオン、カルボン酸イオンなどが例示される。この中で、入手の容易性の点から、ハロゲン化物イオンが好ましく、塩化物イオンがより好ましい。カチオン性重合体は、1種類のみに対アニオンを含有していてもよいし、複数種

10

20

【0049】

陽イオン交換能を有するポリマーとしては、分子鎖中にアニオン基（負荷電基）を含有する重合体であるアニオン性重合体を挙げることができ、前記アニオン基は、主鎖、側鎖及び末端のいずれに含まれていてもよい。前記アニオン基としては、スルホネート基、カルボキシレート基、ホスホネート基等が例示される。また、スルホン酸基、カルボキシル基、ホスホン酸基のように、水中においてその一部が、スルホネート基、カルボキシレート基、ホスホネート基に変換し得る官能基を含有する重合体も、本発明におけるアニオン性重合体に含まれる。この中で、イオン解離定数が高い点から、スルホネート基が好ましい。アニオン性重合体は、1種類のみアニオン基を含有していてもよいし、複数種のアニオン基を含有していてもよい。また、アニオン基の対アニオンは特に限定されず、水素イオン、アルカリ金属イオン、などが例示される。この中で、設備の腐蝕問題が少ない点から、アルカリ金属イオンが好ましい。アニオン性重合体は、1種類のみ対カチオンを含有していてもよいし、複数種

30

40

【0050】

荷電基を有さないポリマーとしては、後から荷電基を導入できるものであれば特に制限されない。例えば、陽イオン交換基を導入可能な官能基を有するポリマーとしては、スルホン酸基が導入されやすい芳香族環を有する単量体としてスチレン、ビニルトルエン等を重合して得られるポリマー、カルボン酸基又はニトリル基を有する単量体としてアクリル

50

酸エステル、メタクリル酸エステル、アクリロニトリル等を重合して得られるポリマーが使用できる。これらの重合性単量体は、架橋性単量体又は膨潤溶媒と混合して重合性混合物として用いてもよい。本発明において使用することができる架橋性単量体としては、以下に列記する単量体が挙げられる。例えば、架橋構造を導入できる単量体、すなわちビニル基を少なくとも2個有するもの、具体例としては、例えばジビニルベンゼン（DVB）、トリビニルベンゼン、ジビニルトルエン、ジビニルナフタレン、エチレングリコールジメタクリレート等である。また、陰イオン交換基を導入可能な官能基を有するポリマーとしては、その単量体としてクロロメチルスチレンを用いるのが一般的であるが、スチレン、ビニルトルエン、ビニルキシレン、 α -メチルスチレン、アセナフチレン、ビニルナフタレン、 α -ハロゲン化スチレン等、 α , β , β' -トリハロゲン化スチレン、クロロスチレン、ビニルピリジン、メチルビニルピリジン、エチルビニルピリジン、ビニルピロリドン、ビニルカルバゾール、ビニルイミダゾール、アミノスチレン、アルキルアミノスチレン、トリアルキルアミノスチレン、アクリル酸アミド、アクリルアミド、オキシウム等の単量体を重合して得られるポリマーが使用できる。さらに荷電基を有さないポリマーとしてポリビニルアルコールも使用することができる。なお、支持体を有さない本発明のイオン交換膜に用いるイオン交換膜（荷電シート）及び荷電基を導入可能な可塑性のポリマーの膜（無荷電シート）、並びに支持体を有する本発明のイオン交換膜に用いる支持体が設けられたイオン交換膜（荷電シート）及び支持体が設けられた荷電基を導入可能な可塑性のポリマーの膜（無荷電シート）については、製膜する際に用いられるモノマーの種類によってはあらかじめ架橋させることが必要な場合がある。この架橋が既に施された膜についても再度架橋を施してもよい。

10

20

【0051】

本発明のイオン交換膜セルは、陽イオン交換膜と陰イオン交換膜が対向して配置されたイオン交換膜セルであって、前記陽イオン交換膜及び前記陰イオン交換膜の少なくとも一方が凹凸形状を有するイオン交換膜であり、前記凹凸形状を有するイオン交換膜は、端近傍に平坦部を有し、前記イオン交換膜自体の曲がりによる凸曲部と凹曲部が、それぞれ前記イオン交換膜の凹凸形状における凸部と凹部となり、前記凹部は平坦であり前記凸部が他方のイオン交換膜と対向するように配置される。凹凸形状を有するイオン交換膜の凸部の少なくとも一部が他方のイオン交換膜と接するように配置されてもよく、前記凸部が他方のイオン交換膜と接しないように配置されてもよい。本発明のイオン交換膜セルにおけるイオン交換膜は、本発明のイオン交換膜であることが好ましい。

30

【0052】

本発明のイオン交換膜セルは、使用するイオン交換膜が広範囲な塩濃度、及び膜が接触している2種類の溶液間の塩濃度差が大きな場合においても膨潤による変形や破損が少ない。そのため、本発明のイオン交換膜セルは、塩濃度（イオン濃度）の低い溶液に使用できるだけでなく、例えば、電導度が0.05 mS/cm以上、又は0.1 mS/cm以上の溶液に用いることができる。本発明のイオン交換膜セルは、塩分の溶解が飽和状態に達しない範囲の溶液であれば使用できるので、使用できる溶液の電導度の最大は塩分の溶解が飽和状態における電導度未満である。また、本発明のイオン交換膜セルは、膜が接触している塩濃度が異なる2種類の溶液間において、例えば、低濃度側の溶液の電導度が0.05～50 mS/cmであり、高濃度側の溶液の電導度が低濃度側の2倍以上、20倍以上、50倍以上又は600倍以上の場合でも使用できる。高濃度側の溶液の電導度の上限は塩分の溶解が飽和状態に達しない範囲であれば特に制限されないが、例えば、低濃度側の4000倍以下、1000倍以下又は700倍以下を挙げることができる。また、本発明のイオン交換膜セルは、例えば、TDS（Total Dissolved Solid：総溶解固形分）が10 ppm（0.001%）以上、又は20 ppm（0.002%）以上の溶液に用いることができ、膜が接触している塩濃度が異なる2種類の溶液間において、例えば、低濃度側の溶液のTDSが10 ppm（0.001%）～35,000 ppm（3.5%）であり、高濃度側の溶液のTDSが低濃度側の2倍以上、20倍以上、50倍以上又は100倍以上の場合でも使用できる。高濃度側の溶液の電導度としては、例えば、10～20

40

50

【 0 0 5 3 】

【 0 0 5 4 】

【 0 0 5 5 】

換膜であってもよい。本発明のイオン交換膜セルにおけるイオン交換膜は、本発明のイオ

ン交換膜であることが好ましい。また、本発明のイオン交換膜セルは、陽イオン交換膜と陰イオン交換膜の両方が凹凸形状を有するイオン交換膜であり、前記陽イオン交換膜の凸部の一部と前記陰イオン交換膜の凸部の一部とが接するように配置されることが好ましい。

【0056】

図18の上の図は、凹凸形状を有する陽イオン交換膜と凹凸形状を有する陰イオン交換膜とを、凸部が対向するように配置した一実施形態の例であり、一方の膜の凸部の上端が他方の膜の凹部に接するように配置した例である。このように陽イオン交換膜と陰イオン交換膜の両方が凹凸形状を有するイオン交換膜であり、凸部が互いに重ならないように互いの凸部を互いの凹部に対向させ、少なくとも一方の凸部の上端が他方の凹部に接するように配置する場合 (ii')、及び陽イオン交換膜と陰イオン交換膜のいずれか一方が凹凸形状を有するイオン交換膜であり、他方が平坦な膜であり、一方のイオン交換膜の凸部の上端が他方のイオン交換膜の平坦部に接するように配置する場合 (i') は、両イオン交換膜の間の距離 (膜間距離) としては、特に低濃度側溶液の流路の電気抵抗および圧力損失の観点から、例えば、15~1000 μm 、又は25~300 μm を挙げることができ、イオン交換膜の凸部の高さとしては、例えば、15~1000 μm 、又は25~300 μm を同様に挙げることができる。図18では、両方のイオン交換膜の凸部の高さになっているが、一方の凸部の高さを他方よりも高くしてもよい。

10

【0057】

図18の下図は、凹凸形状を有する陽イオン交換膜と凹凸形状を有する陰イオン交換膜とを、凸部が対向するように配置して、両イオン交換膜の凸部の上端と凸部の上端が接するようにした例である。このように陽イオン交換膜と陰イオン交換膜の両方が凹凸形状を有するイオン交換膜であり、両イオン交換膜の凸部の少なくとも一部が互いに接するように配置する場合 (iii') は、両イオン交換膜の膜間距離としては、特に低濃度側溶液の流路の電気抵抗および圧力損失の観点から、例えば、15~1000 μm 、又は25~300 μm を挙げることができる。(iii') の場合、(i') 及び (ii') と同じ凸部の高さを有する膜を用いた場合でも、膜間距離は (i') 及び (ii') の2倍となることから、膜の凸部の高さは (i') 及び (ii') の場合の半分の高さでもよい。すなわち、イオン交換膜の凸部の高さとしては、例えば、7.5~500 μm 、又は12.5~150 μm を挙げることができる。凹凸形状を有するイオン交換膜の凸部の上端が他方のイオン交換膜と接しないように配置される場合も接するように配置される場合も、両イオン交換膜の凸部の高さは必ずしも同じでなくてよい。一方のイオン交換膜の凸部の高さを、他方のイオン交換膜の凸部の高さに比べて高くしてもよい。本願明細書では、直線状又は曲線状に伸びた凸部の上端を稜とも表現するが (稜は幅を有していてもよい)、両イオン交換膜の稜と稜が一致するように重ねてもよく、稜と稜が交差するように重ねてもよい。図18の下図は、稜と稜が交差するように重ねた例である。

20

30

【0058】

また、図19及び20は、稜と稜が接しないように交差させた例である。本発明において、稜と稜が交差するとは、対向して配置される陽イオン交換膜の稜の延設方向と陰イオン交換膜の稜の延設方向が異なり、両イオン交換膜の上方から両イオン交換膜の稜を見たときに交差して見えることをいい、両イオン交換膜の稜が接している場合も、接していない場合も含む。上述の (i')、(ii') 及び (iii') の陽イオン交換膜と陰イオン交換膜の配置形態のうち、(i') 及び (ii') は膜の凸部と平坦部に囲まれた空間だけが流路となり、やや狭い流路となる。これに対して (iii') の形態の場合両方のイオン交換膜の間に双方の凸部の流路があるため流路が広く圧損が付きにくい。なお、本発明においてイオン交換膜の凸部が接するとは、イオン交換膜セルの製造時に接していれば、使用中に膜の撓み等により接しなくなることがあっても、本発明の範囲からは除外されない。

40

【0059】

また、図21及び22は、両イオン交換膜を重ねたときに稜と稜が交差するように、陽イオン交換膜の凸部の延設方向と陰イオン交換膜の凸部の延設方向とをずらして (延設方

50

向の角度を変えて) 凸部を形成した一実施形態の例である。図 2 1 及び 2 2 は、一方のイオン交換膜 (CEM) の傾きの方向と他方のイオン交換膜 (AEM) の傾きの方向とが逆になるように凸部を形成している。こうすることにより、稜と稜とを交差させることができる。図 2 3 は、図 1 8 ~ 2 2 に使用するイオン交換膜の凹凸形状を分かりやすく示すための模型の写真である。これらの模型では、構造を分かりやすくするために凹凸構造を実際よりも大きく表現している。実際の凹凸構造は小さく、1つのセルの中にその大きさに合わせて多くの凹凸構造が並んでいる。図 2 1 及び 2 2 では、イオン交換膜の凹凸形状部に対応する部分が中抜きになった枠体であるガスケットを挟んで両イオン交換膜が固定される。イオン交換膜の前記ガスケットの四方の枠に接する部分、すなわち本発明におけるイオン交換膜の端近傍は平坦となっている。セルに組立てた時に、溶液はイオン交換膜に形成された配流部開口 (図中の上端付近及び下端付近の円形の開口) から両イオン交換膜の間に供給される。図 2 1 は配流部もイオン交換膜の凹凸構造で一定の間隔を保たせる場合であり、図 2 2 は従来の網スペースを用いて配流部での膜間隔を一定に保たせた場合である。前者のほうが配流部の圧損が低くなるという利点があるが、製造上の複雑さから配流部は従来の網スペースを用いてもよい。

10

20

30

40

50

【0060】

図 2 4 は、図 2 1 のセルの塩溶液及びイオンの流れを模式的に表した図であり、塩溶液は凸部の延設方向 (延長方向) からセルへ供給されている。稜と稜が交差して接するように重ねると、稜と稜が交差する各点で両イオン交換膜が固定される。そのため、陽イオン交換膜と陰イオン交換膜が接触する面積が少なくなるので、イオンが透過する有効膜面積を大きくできる。また、溶液の流れを邪魔する余計なスペースや凸構造がないため、両イオン交換膜間の塩溶液の流れはスムーズであり、また汚れ物質が付着しやすい非伝導性スペースなどの疎水性部がなく、汚れ物質の流れを邪魔する凸構造もないため、汚れ物質の付着による流路の詰まりが少ない。さらに、液が凸部を乗り越えて隣のレーンともいえる平坦な凹部にも流れやすくなる。このような液の流れが、陽イオン交換膜と陰イオン交換膜の両方のイオン交換膜の間で生じるため、イオンのよどみが低減することで、RED 発電の場合には発生電圧の低下の原因となる局所的な溶液の濃度増加、ED の場合には膜焼けや膜破壊の原因となる局所的な塩分濃度の低下を少なくすることができる。これらのことから流路の高さ (ここでは陽イオン交換膜と陰イオン交換膜の間隔) を狭めても汚れ物質の付着する可能性が低くなるので、この幅を狭めることができ、有効膜面積の増大との相乗効果で流路における電気抵抗の大幅な低減を適切に行うことが可能となる。また、特に凹凸形状を有する陽イオン交換膜と凹凸形状を有する陰イオン交換膜とを、凸部が対向するように配置して、両イオン交換膜の凸部と凸部が接するようにした場合には従来のプロファイル膜と比較して流路断面積が大きくとれることより、圧損の増加が抑制できるため必要なポンプエネルギーを低減することもできる。この構造は高強度で大面積化が容易であり、低コストでのセルが製造可能となる。

【0061】

各イオン交換膜の稜が、溶液の流れる方向に対してなす角度は特に制限されない。ここで溶液が流れる方向は次とおりである。後述のイオン交換膜のスタック (セル) を構成した際に 1 対のイオン交換膜が平行にかつ凸部が対向して配置される膜間において、膜間をその各膜の端近傍をシールするガスケット (枠体) で挟んだ際にできる溶液の流路を、溶液が入口から出口に向かって流れる。このとき、溶液は流路を挟んで互いに対向する平行なガスケットの二辺に沿って、入口側から出口側に向かって流れる。これらの辺に平行な方向が溶液の流れ方向となる。図 2 1 のガスケットの図に矢印で模式的に溶液の流れ方向を示す。イオン交換膜の稜と溶液の流れる方向とのなす角度が大きくなると、溶液が流れる距離が長くなるため流路での送液抵抗が高くなる。また、凸部が接する場合は陽イオン交換膜と陰イオン交換膜の接点が増えるため流路間の圧力差に対する強度が高くなる。これらの観点を勘案すると、イオン交換膜の凸部が他方のイオン交換膜と接しないように配置される場合は、イオン交換膜の稜と溶液の流れる方向とのなす角度は、 $0 \sim 45^\circ$ (0° は溶液の流れ方向と平行) が好ましく、より好ましくは $0 \sim 30^\circ$ 、 $0 \sim 15^\circ$ 、 $1 \sim 9$

°である。また、陽イオン交換膜と陰イオン交換膜の両方が凹凸形状を有するイオン交換膜である場合は、両イオン交換膜の稜がなす角度の好ましい範囲は、 $0 \sim 90^\circ$ 、より好ましくは $0 \sim 45^\circ$ 、 $2 \sim 30^\circ$ 、 $2 \sim 18^\circ$ 、 $2 \sim 15^\circ$ を挙げることができる。ここで、お互いの凸部が接しない場合、すなわちお互いの稜が接しない場合の両イオン交換膜の稜がなす角度とは、異なる平面上で交差している稜と稜の交差角度のことである。

【0062】

イオン交換膜の凸部が他方のイオン交換膜と接するように配置される場合は、イオン交換膜の稜と溶液の流れる方向とのなす角度は、 $0 \sim 45^\circ$ （ 0° は溶液の流れ方向と平行）が好ましく、 $0 \sim 30^\circ$ 、 $1 \sim 15^\circ$ がより好ましい。また、陽イオン交換膜と陰イオン交換膜の両方が凹凸形状を有するイオン交換膜である場合は、両イオン交換膜の稜がなす角度の好ましい範囲は、 $1 \sim 90^\circ$ であり、より好ましくは $1 \sim 45^\circ$ 、 $2 \sim 30^\circ$ 、 $2 \sim 18^\circ$ 、 $2 \sim 15^\circ$ を挙げることができる。互いに向かい合う両方のイオン交換膜の面が互いに平行であり、かつ向かい合うそれぞれの稜のなす角度を2等分する線分が溶液の流れ方向と一致するように各イオン交換膜を設けることが好ましい。このようにイオン交換膜の稜が互いに平行に向かい合う際に線対称になるように配置することによりイオン交換膜を製造する際に必要となる型を1種類にすることができる。また、凹凸形状を有するイオン交換膜と対向するイオン交換膜の間に網スペーサを挿入できる隙間がある場合は、両イオン交換膜の間に網スペーサを挿入してもよい。この場合であっても、本発明のイオン交換膜は、凸部の上端の幅を狭くしやすくイオンが流れない網部との接触面積を狭くできるので、イオンが透過する有効膜面積を大きくすることができ、緩やかな傾斜の凸部を形成しやすいため、流体中の汚れの付着を防止でき流路を広くできる。さらに、両方のイオン交換膜の向かい合う凸部が存在する分だけ、網スペーサの厚み（網の線径）を小さくできるため、流路の圧損および流路間の電気抵抗も下げることができる。また、イオン交換膜の稜と溶液の流れる方向とのなす角度、及び陽イオン交換膜と陰イオン交換膜の稜がなす角度は、網スペーサを挿入しない場合と同様である。

【0063】

本発明のイオン交換膜セルは、陽イオン交換膜と陰イオン交換膜が対向して配置されたイオン交換膜セルであって、陽イオン交換膜と陰イオン交換膜の両方が、直線状又は曲線状に延設された凸部と凹部を有するイオン交換膜であり、前記陽イオン交換膜の凸部と前記陰イオン交換膜の凸部とが交差するように配置されたイオン交換膜セルであってもよい。交差するように配置されたとは、陽イオン交換膜の凸部と陰イオン交換膜の凸部とが接するように配置された場合及び接しないよう配置された場合を含む。さらに、前記イオン交換膜セルにおけるイオン交換膜は、凹凸形状を有するイオン交換膜であって、前記イオン交換膜自体が曲がった形状であり、前記イオン交換膜の凸曲部と凹曲部が、それぞれ前記イオン交換膜の凹凸形状における凸部と凹部となっているイオン交換膜であることが好ましい。また、前記イオン交換膜セルにおけるイオン交換膜は、凹凸形状を有するイオン交換膜であって、前記イオン交換膜は、支持体及び前記支持体の両面又は片面に設けられたイオン交換層から少なくとも構成され、端近傍に平坦部を有し、前記支持体の曲がりによる凸曲部と凹曲部に、前記イオン交換膜の凸部と凹部がそれぞれ形成されているイオン交換膜であることが好ましい。

【0064】

本発明のイオン交換膜セルは、RED発電及びEDのセルとして好適である。本発明のイオン交換膜は、凸部と他の部分との膜厚の差が少ないため、膜における場所の違い（膜厚の違い）による膨潤の違いを防ぐことができる。したがって、本発明のイオン交換膜を使用したイオン交換膜セルは、広範囲な塩濃度、及び膜が接触している2つの溶液間の塩濃度差が大きな場合においても、イオン交換膜の膨潤による変形や破損を防ぐことができる。例えば、低塩濃度側に電導度が $0.05 \sim 50 \text{ mS/cm}$ の溶液を流し、高塩濃度側の溶液として電導度が低塩濃度側の2倍以上、さらには20倍以上の溶液を流すことができる。また、低塩濃度側にTDSが 10 ppm （ 0.001% ） $\sim 35,000 \text{ ppm}$ （ 3.5% ）の溶液を流し、高塩濃度側の溶液としてTDSが低塩濃度側の2倍以上、さら

には20倍以上の溶液を流すことができる。なお、河川水の電導度は0.1～0.25 mS/cm程度の範囲にあり、海水の電導度は50 mS/cm程度である。RED発電のセルとして使用する場合、例えば、低塩濃度側の溶液として、電導度が0.05～50 mS/cmの溶液を挙げることができ、高塩濃度側の溶液として、電導度が10～200 mS/cmの溶液を挙げることができる。

【0065】

RED発電に使用する場合、図24で示すセルでは、高濃度側流路は従来型の網スペーサを用いて、セルの強度を十分に保つ方が、コスト、強度面等から望ましい。またこの時、低濃度側を高濃度側より少しだけ圧力を高くすることで、CEMとAEMが高濃度側の網スペーサに支えられている状態が好ましい。なぜならば、逆にした場合、CEMとAEMが点接触又は線接触している部分に強く力がかかるので凸部が部分的に変形したり破損したりする可能性があるからである。ただし、部分的にここが変形しても、膜が破損しない限り大きな問題にはならない。従来の平膜同士の上にスペーサを設けるセル構造では通常圧力差をつけることは、液漏れなどのトラブルにつながるため積極的には行われていない。従来セルは汚染物質を除去するために、セルの解体洗浄を行っている。しかしこれは労力とコストがかかる上に、膜やスペーサ部材の破損につながるおそれがある。本技術では上記のように汚染物質が堆積しにくく、また堆積した場合においても逆洗などの物理的洗浄や酸、アルカリ、塩素注入などの化学洗浄で容易に汚染物質の除去が可能となるため無解体で洗浄することが可能となる。この場合はセルを解体する必要がないため陽イオン交換膜と陰イオン交換膜をガasketを挟んでガasketと接合する一体型セルとすることが可能となる。一体型セルにした場合は淡水など低塩濃度側流路からの液漏れがなくなるため、EDの場合は高い電流効率が得られ、またREDの場合は高いエネルギー変換率が得られる。その上にセルの部品点数が半分となるため、より低コストになるという利点がある。

【0066】

図25は本発明のイオン交換膜セルの一実施形態を示す図であり、一体型セルとした例である。ここでは、例えば図中上段左側の凹凸形状を有する陰イオン交換膜(PF-AEM)の前面の上にガasketを載せて、次に右側の凹凸形状を有する陽イオン交換膜(PF-CEM)を図面上の向き(右側の図は裏面から見た図である)のままPF-AEMに対向させるように載せて作製した例である。「PF」はプロファイルの略称である。図25の一体型半セル(セルの一部を半セルという。以下同じ。)では、中段の図が示すように陽イオン交換膜の凸部と陰イオン交換膜の凸部が1点又は2点以上で接触するように重ねられ、それぞれが両イオン交換膜の間にあるガasketと接合されている。下段の図は、PF-AEMとPF-CEMをガasketに組み込む様子を断面で示しており、一方のイオン交換膜の上にガasketを置き、その上に他方のイオン交換膜を置いて接合することにより一体型半セルを作製している。以上のべた各図面においては、大小関係を誇張して表現して描いている部分がある。

【実施例】

【0067】

以下、本発明を実施例にもとづいてさらに詳細に説明する。なお、本発明はかかる実施例に限定されるものではない。

【0068】

実施例及び比較例に使用するポリマー及びイオン交換膜を以下のとおり用意した。

1. PVA系ブロック共重合体(PVA-b-PSSS)
2. 市販陽イオン交換膜 C-CEM: Fumasep(R) FKS-50 (Fumatech BWT GmbH, ドイツ)
3. 市販陰イオン交換膜 C-AEM: Fumasep(R) FAS-50 (Fumatech BWT GmbH, ドイツ)
4. ポリビニルアルコール(PVA) (和光純薬製)

【0069】

(PVA-b-PSSSの合成)

セパラブルフラスコに所定量の片末端にチオール基を有するPVA（（株）クラレ提供）及び陽イオン交換基を有するモノマー（正式名称：東ソーSSS）、溶媒として脱イオン水を加え、窒素条件下で90℃で加熱攪拌を30分間行い、原料を完全に溶解させた。その後、0.99wt%のV-50（2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオンアミジン)二塩酸塩）水溶液を反応溶液へ逐次滴下しながら、90℃で1時間半重合を行った。1時間半後、開始剤の逐次添加を止めて更に2時間90℃で追重合を行った。重合終了後、反応溶液を多量のアセトンに添加することで重合物（PVA-b-PSSS）を析出沈殿させた。析出沈殿物を回収し減圧乾燥させた。PVA-b-PSSSの反応式を図26に示す。

(PVA-b-PSSSを用いた膜の作製)

PVA-b-PSSSを秤量し、500mL三角フラスコに入れ、ポリマー濃度が3.3wt%になるようにイオン交換水を加えた。これらの三角フラスコを90℃で攪拌させながらポリマーを溶解させ、その後50℃でアクリル板上に溶液を流し込んで、キャスト成形を行いPVA-b-PSSS膜を得た。

【0070】

[実施例1～3]

PVA-b-PSSS膜、C-CЕМ及びC-AЕМを図27に示すアルミ製型の上にそれぞれ載せて、表2に示す所定温度に設定した電気こてで熱プレスすることで膜上に凹凸形状を形成し、実施例1～3のイオン交換膜を得た。得られた実施例1～3のイオン交換膜を、それぞれPVA-PFCЕМ、C-PFCЕМ、C-PFAЕМと略記する。実施例1ではPVA-b-PSSS膜に凹凸形状を形成した後に、膜を30分間140℃で熱処理を行い、2M Na₂SO₄水溶液に25℃、2時間浸漬させた。この膜を酸性条件下0.05vol%のGA水溶液に6時間浸漬させて後架橋をおこない、その後、0.5M NaCl水溶液に浸漬させた。アルミ製型は0.5mm、1.0mm、1.5mm、2.0mmの深さのV字型の溝がそれぞれ5条ずつ等間隔に彫られているが、今回は0.5mmを使用した。得られた凹凸形状が形成された膜を光学顕微鏡（キーエンス社製、VHX-1000）で撮影し、凹凸構造の形態を観察すると共に、凸部の高さ、凸部の下端部の幅、平坦部の膜厚を測定した。ここで凸部の高さ、凸部の下端部の幅、膜厚の測定位置を図28に示す。膜の断面写真を図29に示し、この写真から測定した膜厚、凸部の高さ、凸部の下端部の幅を表3に示す。図29（a）は実施例1、（b）は実施例2、（c）は実施例3の写真である。また、図28に示す平坦部の膜厚だけでなく、凸部の膜厚も測定した。凸部の膜厚の測定は実施例1については、図29（a）で（1）、（2）と示された箇所で行い、実施例2については、図29（b）で（1）と示された箇所で行った。凸部の膜厚は、写真からスケールにより読み取った。その結果、平坦部の膜厚を100とすると、実施例1における凸部側面の中間付近（図29（a）（1））では100、凸部頂点付近（図29（a）（2））では50であった。同様に平坦部の膜厚を100とすると、実施例2における凸部側面の中間付近（図29（b）（1））では80であった。

【0071】

[表2]

	膜の種類	熱プレス温度 (℃)
実施例1	PVA-PFCЕМ	220
実施例2	C-PFCЕМ	160
実施例3	C-PFAЕМ	160

【0072】

10

20

30

40

50

【表 3】

	膜の種類	膜厚 (μm)	高さ (μm)	下端部の幅 (μm)
実施例 1	PVA-PFCEM	69	300	1330
実施例 2	C-PFCEM	46	415	1900
実施例 3	C-PFAEM	46	404	1830

【0073】

【比較例 1～4】

比較例 1～4 で使用した膜の材料を表 4 に示す。

【0074】

【表 4】

	膜の種類	ポリマー
比較例 1	PVA非荷電膜	PVA
比較例 2	PVA-CEM	PVA-b-PSSS
比較例 3	C-CEM	C-CEM
比較例 4	C-AEM	C-AEM

【0075】

比較例 1 では、PVA を秤量して 500 mL 三角フラスコに入れ、ポリマー濃度が 5.0 wt % になるようにイオン交換水を加えた。これらの三角フラスコを 90℃ で攪拌させながらポリマーを溶解させ、その後 50℃ でアクリル板上に溶液を流し込んで、キャスト成形を行った。得られた膜を 30 分間 120℃ で熱処理を行い、2 M Na_2SO_4 水溶液に 25℃、2 時間浸漬させた。この膜を酸性条件下 0.05 vol % の GA 水溶液に 6 時間浸漬させた。その後、0.5 M NaCl 水溶液に浸漬させて、比較例 1 の膜を得た。比較例 2 では、PVA-b-PSSS 膜を 30 分間 140℃ で熱処理を行い、2 M Na_2SO_4 水溶液に 25℃、2 時間浸漬させた。この膜を酸性条件下 0.05 vol % の GA 水溶液に 6 時間浸漬させて後架橋をおこない、その後、0.5 M NaCl 水溶液に浸漬させた。比較例 3 は市販の陽イオン交換膜である C-CEM をそのまま使用し、比較例 4 は市販の陰イオン交換膜である C-AEM をそのまま使用した。比較例 1～4 の膜は、いずれも平膜であった。

【0076】

(膜電位の測定)

膜電位測定は図 33 に示す装置を用いて測定した。作製した膜をホルダーで挟み、2 つのセルの間にセットした。このホルダーの有効膜面積の部分が 30 ϕ であるので、この中に入るように凹凸形状を形成した。例として実施例 2 の画像を図 34 に示す。この図のように実施例 1 から 3 まで 4 条の凸部が長さ 22～26 mm、凹部（凸部）間隔は型の隣り合う溝の中心間の距離に等しい 5 mm で形成させた。2 つのセル内にそれぞれ 0.1 M NaCl 、0.5 M NaCl 水溶液を入れた。測定温度は 25℃ として 3 M KCl を含む塩橋を用い、電位計 (kaisei, KT-2008) で電位を測定した。この条件下 (NaCl 0.1 M の活量係数を 0.770、 NaCl 0.5 M の活量係数を 0.687 とした場合) での理論発生電位を表 5 に示し、実施例及び比較例の膜電位を表 6 に示す。

【0077】

10

20

30

40

50

【表 5】

理論発生電位 (mV)	
非荷電膜	-7.97
陽イオン交換膜	38.4
陰イオン交換膜	-38.4

【0078】

10

【表 6】

	膜電位 (mV)
実施例 1	32.9
実施例 2	38.5
実施例 3	-34.1
比較例 1	-4.15
比較例 2	33.8
比較例 3	38.7
比較例 4	-34.2

20

【0079】

比較例 1 の膜電位が -4.15 mV を示しているが、これはこの条件下での非荷電膜の理論発生電位が -7.97 mV であることから、比較例 1 の膜が荷電基をほとんど持っていないことを意味する。比較例 2 の電位は 33.8 mV であることから、この膜は陽イオン交換膜として十分な機能を有していることが分かり、今回合成した PVA 系ブロック共重合体 (PVA-b-PSSS) は陽イオン交換基を有している。比較例 3、比較例 4 の膜電位の値はそれぞれ 38.7 mV、-34.2 mV であり、非常に高いイオン選択性を有している。また比較例 2 は市販イオン交換膜である比較例 3 ほどではないが陽イオン交換膜として高い性能を有している。実施例 1 の膜電位が 32.9 mV であり、比較例 2 と比べても殆ど変わらないことから凹凸構造形成過程が PVA 系陽イオン交換膜の性能に与える影響はなかったといえる。実施例 2、実施例 3 の膜電位は 38.5 mV、-34.1 mV であることから、これらの膜はそれぞれ陽イオン交換膜、陰イオン交換膜として機能しており、またこれらの膜電位の値が、理想的な陽イオン交換膜、陰イオン交換膜におけるこの条件で発生する電位、38.4 mV、-38.4 mV と比較すると、これらの膜は高い対イオン選択性を有していると言え、特に実施例 2 は陽イオン交換膜として高い性能を有している。またこの値は比較例 3、比較例 4 の膜電位の値、38.7 mV、-34.2 mV とほぼ同じ値であることから、凹凸構造形成過程が市販イオン交換膜の性能に与える影響はないと言える。したがって、凹凸形状によりイオン交換膜自体の性能は阻害されないため、イオン交換膜セルに使用すると、凹凸形状に基づく特性の向上効果を奏することができる。

30

40

【0080】

実施例 4～6 及び比較例 5～7 に使用するポリマー及び支持体を以下のとおり用意した。

(ポリマー)

1. ポリビニルアルコール (PVA) (和光純薬製)

50

2. スルホン化ポリエーテルスルホン (S P E S)

(支持体)

1. ポリエステル不織布 厚さ: 41 μm

2. PET 基材上にナイロンナノ繊維を吹付けた支持体 厚さ: 220 μm

【0081】

(PVA-b-PSSSの合成)

比較例及び実施例に使用するPVA系ブロック共重合体を、実施例1の場合と同じように合成した。

(膜の凹凸形状の形成)

膜への凹凸形状の形成は、対象となる膜を図27に示すアルミ製型の上に載せて、所定温度に設定した電気こてで熱プレスすることで膜上に凹凸形状を形成した。アルミ製型は0.5 mm、1.0 mm、1.5 mm、2.0 mmの深さのV字型の溝がそれぞれ5条ずつ等間隔に彫られているが、今回は0.5 mmを使用した。

【0082】

[実施例4]

実施例4では、PETフィルム上に16 wt %のPVA-b-PSSS水溶液を塗布した後にすぐにポリエステル不織布を置いた後、50℃で乾燥させ、乾燥後PETフィルムを剥離させた。その後、上記に示す熱プレス法により220℃でこの膜に凹凸構造を形成した後、30分間140℃で熱処理を行った。その後2 M Na_2SO_4 水溶液に25℃、2時間浸漬させた。この膜を酸性条件下0.05 vol %のGA水溶液に6時間浸漬させて化学的架橋を行った。その後、0.5 M NaCl 水溶液に浸漬させて、実施例4の膜 (PVA-PFCEM: 両面含侵膜) を得た。

【0083】

[実施例5]

実施例5では、PET基材上にナイロンナノ繊維を吹付けた支持体上に、ジメチルスルホキシド (DMSO) 47 mLにSPESを10 g溶解させたDMSO溶液を刷毛により塗布し、75℃で乾燥させた。その後、上記に示す熱プレス法により140℃でこの膜に凹凸構造を形成した後、0.5 M NaCl 水溶液に浸漬させて、実施例5の膜 (芳香族PFCEM: 両面含侵膜) を得た。

【0084】

[実施例6]

実施例6では、PETフィルム上に16 wt %のPVA-b-PSSS水溶液を塗布した後に、PET基材上にナイロンナノ繊維を吹付けた支持体をその上に置き、50℃で乾燥させ、乾燥後下側のPETフィルムを剥離させた。その後、上記に示す熱プレス法により220℃この膜に凹凸構造を形成した後、30分間140℃で熱処理を行った。その後2 M Na_2SO_4 水溶液に25℃、2時間浸漬させた。この膜を酸性条件下0.05 vol %のGA水溶液に6時間浸漬させて化学的架橋を行った。その後、0.5 M NaCl 水溶液に浸漬させて、実施例6の膜 (PVA-PFCEM: 片面膜) を得た。

【0085】

[比較例5]

PVAを秤量して500 mL三角フラスコに入れ、ポリマー濃度が5.0 wt %になるようにイオン交換水を加えた。これらの三角フラスコを90℃で攪拌させながらポリマーを溶解させ、その後50℃でアクリル板上に溶液を流し込んで、キャスト成形を行った。得られた膜を30分間120℃で熱処理を行い、2 M Na_2SO_4 水溶液に25℃、2時間浸漬させた。この膜を酸性条件下0.05 vol %のGA水溶液に6時間浸漬させた。その後、0.5 M NaCl 水溶液に浸漬させて、比較例5の膜 (PVA非荷電平膜) を得た。

【0086】

[比較例6]

PVA-b-PSSSを秤量し、500 mL三角フラスコに入れ、ポリマー濃度が3.3

10

20

30

40

50

w t % になるようにイオン交換水を加えた。これらの三角フラスコを 90℃で攪拌させながらポリマーを溶解させ、その後 50℃でアクリル板上に溶液を流し込んで、キャスト成形を行った。得られた膜を 30 分間 140℃で熱処理を行い、2 M N a₂ S O₄ 水溶液に 25℃、2 時間浸漬させた。この膜を酸性条件下 0.05 v o l % の G A 水溶液に 6 時間浸漬させた。その後、0.5 M N a C l 水溶液に浸漬させて、比較例 6 の膜 (P V A - b - P S S S を用いた陽イオン交換平膜) を得た。

【0087】

[比較例 7]

ジメチルスルホキシド (D M Z O) 47 m L に S P E S を 10 g 溶解させた。そしてこの溶液を P E T フィルム上にキャスト後、75℃で乾燥して製膜し比較例 7 の膜 (芳香族 C E M 平膜) を得た。

【0088】

(光学顕微鏡による膜構造の観察)

実施例 4 ~ 6 で得られた膜を光学顕微鏡 (キーエンス社製、V H X - 1000) で撮影し、凹凸構造の形態を観察すると共に、凸部の高さ、凸部の下端部の幅、平坦部の膜厚を測定した。ここで凸部の高さ、凸部の下端部の幅、膜厚の測定位置を図 28 に示す。膜の断面写真を図 29 ~ 32 に示し、この写真から測定した凸部の高さ、凸部の下端の幅、膜厚を表 7 に示す。なお、実施例 5 における膜厚は凹部 (平坦部) の厚みであり、凸部の厚みは 81 μ m である。実施例 6 における膜厚は基材 (支持体) の厚みであり、この上に 23 μ m の荷電層が存在する。また、実施例 6 について、後述する図 32 (a) で (1)、(2) と示された箇所で凸部の膜厚 (基材 + 荷電層) の測定を行った。凸部の膜厚は、写真からスケールにより読み取った。平坦部の膜厚を 100 とすると、凸部側面の中間付近 (図 32 (a) (1)) では 65、凸部頂点付近 (図 32 (a) (2)) では 40 であった。また膜の表面と裏面の画像も撮影した。その写真を図 30 ~ 32 に示す。ここで表面とはポリマーを塗布した面を示す。図 30 (a) は実施例 4 で得られた膜の断面図であり、図 30 (b) は実施例 4 で得られた膜の表面であり、図 30 (c) は実施例 4 で得られた膜の裏面である。図 31 (a) は実施例 5 で得られた膜の断面図であり、図 31 (b) は実施例 5 で得られた膜の表面であり、図 31 (c) は実施例 5 で得られた膜の裏面である。図 32 (a) は実施例 6 で得られた膜の断面図であり、図 32 (b) は実施例 6 で得られた膜の表面であり、図 32 (c) は実施例 6 で得られた膜の裏面である。実施例 4 では表面も裏面も塗布した荷電ポリマーが存在することが判別できる。つまりこの膜は表面と裏面がほぼ均一に荷電ポリマーが存在する。一方、実施例 6 では明らかに表面はなめらかでポリマー層が存在するのに対して、裏面では基材 (P E T 基材) が見える。また断面写真においても基材上にポリマー層 (画像から算出すると厚さ 23 μ m) が存在している。これより実施例 6 は膜の片側面だけに荷電ポリマー層が存在する非対称な凹凸構造を有するイオン交換膜である。また、実施例 5 において、表面に荷電ポリマーがあり、また裏面にも一部支持体が見える部分もあるが、荷電ポリマーが存在する。これは実施例 6 と異なり、刷毛を用いて荷電ポリマーを塗布したため、内部まで荷電ポリマーが浸透し、裏面まで達したと考えられる。

【0089】

10

20

30

40

50

【表 7】

	膜の種類	膜厚 (μm)	高さ (μm)	下端部の幅 (μm)
実施例 4	PVA-PFCEM (両面含浸)	46	485	1440
実施例 5	芳香族PFCEM (両面含浸)	196	577	2240
実施例 6	PVA-PFCEM (非対象：片面)	208	392	1530

10

【0090】

(膜電位測定の実施)

膜電位測定は図 33 に示す装置を用いて測定した。作製した膜をホルダーで挟み、2つのセルの間にセットした。このホルダーの有効膜面積の部分が 30 φ であるので、この中に入るように凹凸形状を形成した。例として実施例 5 の画像を図 35 に示す。この図のように実施例 4 から 6 まで 6 条の凸部が長さ 11 ~ 26 mm、凹部 (凸部) 間隔は隣り合う溝の中心間の距離に等しい 5 mm で形成させた。2つのセル内にそれぞれ 0.1 M NaCl、0.5 M NaCl 水溶液を入れた。測定温度は 25 °C として 3 M KCl を含む塩橋を用い、電位計 (kaise, KT-2008) で電位を測定した。この条件下 (NaCl 0.1 M の活量係数を 0.770、NaCl 0.5 M の活量係数を 0.687 とした場合) で

20

【0091】

【表 8】

理論発生電位 (mV)	
非荷電膜	-7.97
陽イオン交換膜	38.4
陰イオン交換膜	-38.4

30

【0092】

【表 9】

	膜電位 (mV)
実施例 4	28.1
実施例 5	35.9
実施例 6	23.4
比較例 5	-4.15
比較例 6	33.8
比較例 7	38.4

40

【0093】

比較例 5 の膜電位が -4.15 mV を示しているが、これはこの条件下での非荷電膜の電位が -7.97 mV であることから、比較例 5 が荷電基をほとんど持っていないことを意味する。比較例 6 の電位は 33.8 mV であり、これからこの膜は陽イオン交換膜として十分な機能を有していることが判明でき、これより今回合成した PVA 系ブロック共重合体は陽イオン交換基を有していることを示している。また比較例 7 は 38.4 mV を示

50

しているため、今回スルホン化ポリエーテルスルホンから作製した比較例 7 の膜は陽イオン交換膜として高い性能を有することがわかる。一方、実施例 4 の膜電位は 28.1 mV であり、比較例 6 と比べても殆ど変わらない。また実施例 5 は 35.9 mV であり、比較例 7 と大きく変わらないことから凹凸構造の形成過程が陽イオン交換膜の性能に与える影響はないと言える。したがって、凹凸形状によりイオン交換膜自体の性能は阻害されないため、イオン交換膜セルに使用すると、凹凸形状に基づく特性の向上効果を奏することができる。実施例 6 の膜電位は 23.4 mV であり、陽イオン交換膜の機能を有しているものの、比較例 6 と比較するとやや低い値を示している。これは実施例 6 が非対称構造をしており、かつ基材が $200 \mu\text{m}$ と厚いため、支持体内での濃度分極によりバルク（今回は 0.5 M NaCl 水溶液）の塩濃度よりもイオン交換膜面での濃度が低くなったことが考えられる。したがって、濃度分極が少ない（支持体層が薄い、開口率が多い）支持体を使用することが好ましいと考えられる。

10

【0094】

[実施例 7] 及び [比較例 8]

[使用したイオン交換膜]

実施例 7 及び比較例 8 に使用する陰イオン交換膜 (AEM) 及び陽イオン交換膜 (CEM) として、ポリオレフィンフィルム基材の AEM 開発膜 (AEM-1、株式会社アストム)、ポリオレフィンフィルム基材の CEM 開発膜 (CEM-1、株式会社アストム) を用いた。また、端膜として陰イオン交換膜 (Neosepta(R) AMX, 株式会社アストム) 及び陽イオン交換膜 (Neosepta(R) CMX, 株式会社アストム) を使用した。AEM-1 は、ポリオレフィン系の支持体にクロロメチルスチレンのモノマーとジビニルベンゼンのモノマーで架橋された前駆膜を作製し、4 級化して陰イオン交換膜にしたものである。CEM-1 は、ポリオレフィン系の支持体にスチレンモノマーとジビニルベンゼンのモノマーで架橋された前駆膜を作製し、スルホン化して陽イオン交換膜にしたものである。

20

【0095】

(膜の基礎特性の評価)

(膜荷電密度)

図 36 に示すように自作のアクリルセルの間に試料膜を挟み、高濃度溶液側に濃縮海水、低濃度側に下水処理水をそれぞれ 400 mL ずつ入れて、10 分間マグネチックスターラーで攪拌した後に 3 M KCl と寒天で作製した塩橋を介して AgCl 電極を用いて電圧計で膜電位を測定した。この時電位は高濃度側を基準とした。Teorell-Meyer and Sievers (TMS) 理論により、低濃度側の KCl 濃度と測定膜電位との関係は (1) 式で示される。

30

【0096】

【数 1】

40

50

$$\Delta\phi = -\frac{RT}{F} \ln \left(r \frac{\sqrt{C_x^2 + (2C_0)^2} C_x}{\sqrt{C_x^2 + (2rC_0)^2} C_x} \right) - \frac{RT}{F} W \ln \left(\frac{\sqrt{C_x^2 + (2rC_0)^2} C_x W}{\sqrt{C_x^2 + (2C_0)^2} C_x W} \right) \quad (1)$$

$$W = \frac{\omega_c - \omega_a}{\omega_c + \omega_a} \quad (2)$$

$\Delta\phi$: 膜電位 [V]

C_x : 膜荷電密度 (荷電基の符号を含む) [mol/m³]

C_0 : 低濃度側セルの塩濃度 [mol/m³]

ω_c, ω_a : カチオン、アニオンの移動度 [mol/m²Js]

F : ファラデー定数 [C/mol]

T : 絶対温度 [K]

R : 気体定数 [J/Kmol]

10

【0097】

(膜抵抗)

20

図37に膜抵抗の測定装置と測定条件を示す。最初に白金電極を有するアクリルセルに測定溶液を入れ、LCRメーターにより測定周波数10kHzにより25℃における溶液抵抗(R_o)を測定する。その後、2つのセルに間に試料膜を挟み、同様に抵抗(R)を測定する。そして膜抵抗(R_m)は以下の式から算出した。

【0098】

【数2】

$$R_m = R - R_o \quad (3)$$

R : 測定抵抗値 [$\Omega \text{ cm}^2$]、 R_o : ブランク抵抗値 [$\Omega \text{ cm}^2$]

R_m : 膜抵抗値 [$\Omega \text{ cm}^2$]

30

【0099】

(動的輸率)

図38に示すような有効膜面積が8.0cm² (2.0cm×4.0cm)の装置に測定膜を挟み、25℃雰囲気下、0.5mol/L NaCl溶液を2つのセルに入れ、10mA・cm⁻²の電流密度で約75分間電気透析を行った。その後、溶液の伝導度を伝導度計にて測定し、得られた伝導度から溶液中のNaClのモル数を算出して、この値をCEMでは(4)式、AEMでは(5)式に代入することで動的輸率を算出した。

【0100】

【数3】

40

50

$$t_+ = \frac{\Delta m}{E_a} \quad (4)$$

$$t_- = 1 - \frac{\Delta m}{E_a} \quad (5)$$

t_+ : CEM 動的輸率

t_- : AEM 膜動的輸率

Δm : 移動当量

E_a : 理論当量(= $I \times T / F$)

I : 電流 [A]

T : 電気透析時間 [s]

F : ファラデー定数 [$C \text{ mol}^{-1}$]

10

【0101】

(含水率)

イオン交換膜の含水率を算出するために膜の乾燥重量 W_1 を測定した。その後、膜を 8 時間以上 0.5 mol/dm^3 の NaCl に浸漬させ、湿潤重量 W_2 を測定した。測定したグラフト重合後の乾燥重量と湿潤重量を用い含水率 W を下式から算出した。

20

【0102】

【数4】

$$W = \frac{W_2 - W_1}{W_1} \times 100 \quad (6)$$

【0103】

(イオン交換容量)

30

脱イオン水中に浸漬させた膜 $5 \times 5 [\text{cm}^2]$ を $0.1 [\text{mol/L}]$ KCl 溶液 $200 [\text{mL}]$ に 24 時間浸漬させ、その後 $0.5 [\text{mol/L}]$ NaNO_3 溶液 $100 [\text{mL}]$ に 24 時間浸漬させた。この溶液をサンプリングし、イオンクロマトグラフィー(カラム: DIONEX IonPac CQ12A; ポンプ・電気伝導度検出器・インジェクター: DIONEX ICS-1500; オートサンプラー: DIONEX AS) (カラム: DIONEX IonPac AS19; ポンプ・電気伝導度検出器・インジェクター: DIONEX ICS-2000; オートサンプラー: DIONEX AS) を用いて CEM では K^+ イオン濃度を、AEM では Cl^- 濃度を算出した。その後、(7) 式を用いてイオン交換容量を算出した。

【0104】

【数5】

40

$$IEC [\text{meq/g}] = \frac{C_i [\text{mol/L}]}{W_D [\text{g}]} \times \frac{100}{1000} \quad [\text{L}] \quad (7)$$

IEC : イオン交換容量 [meq/g]

C_i : イオンクロマトグラフから得られたイオン濃度 [mol/L]

W_D : 膜の乾燥重量 [g]

【0105】

50

(膜厚)

膜厚計 (Mitutoyo ABS デジマチックブレードシickness) を用いて膜厚を測定した。

(側例結果)

試作膜と端膜における測定した膜荷電密度、膜抵抗、輸率、含水率、イオン交換容量、膜厚を図 39 に示す。

【0106】

(膜の凹凸形状の形成)

CEM-1 及び AEM-1 を図 40 に示すアルミ製型の上に試料膜を載せて、所定温度に設定した電気こてで熱プレスすることで膜上に凹凸構造を形成した。AEM-1 は 200℃で30秒、CEM-1 は 100℃で10秒の熱プレスを行った。熱プレスした AEM-1 と CEM-1 をトムソン打ち抜き型で打ち抜くことでそれぞれ図 41 に示す寸法の実施例 7 の凹凸構造陰イオン交換膜 (PF-A)、凹凸構造陽イオン交換膜 (PF-C) を得た。比較例 8 では、CEM-1 及び AEM-1 をそのまま使用した。

10

【0107】

図 42 に比較例 AEM-1、CEM-1 の全体写真の 1 例を示す。また図 43 に実施例の PF-A、PF-C の全体写真の 1 例を示す。図 44 に 1 例として PF-A の一部の表面写真を示す。写真手前が凸部で、奥側が平坦部になっているまた凸部の裏側が凹になっていることを示すために、気泡を入れた状態で写真を撮影しており、この写真から明らかに凸部の裏側は凹になっていることがわかる。この写真から凸部 (A 部)、平坦部 (B 部)、凸部高さ、膜厚を測定して図 45 に示す。

20

【0108】

図 46 に示すように 1000 μm 厚の海水側スペーサ (S) と PF 膜用河川水側スペーサ (R') の間に交互に PF-C、PF-A を配置して、これらを複数対、銀電極を有する電極部及び銀塩化銀を有する電極部の間に挟んで RED スタックを作製した。このスタック内では PF-C と PF-A を、それぞれの稜が水の流れ方向に対して反対方向に傾くように対向させた。それぞれの稜の水の流れ方向に対する傾きを 3 度としたので、互いの稜がなす角度は 6 度であった。また比較例として海水側スペーサ (S) と河川水側スペーサ (R) を FAS と FKS の間に交互に配置して同様のスタックを作製した。また正極側、負極側には膜が電極側に曲がらないように強度が高い AMX と CMX を端膜として使用した。図 47 に海水側スペーサ (S) と比較例用のスペーサ河川水側スペーサ (R)、及び実施例用河川水側スペーサ (R') を示す。ここで比較例河川水側では有効膜面積部にメッシュがあるスペーサを、実施例河川水側では有効膜面積部にメッシュがないスペーサを使用した。PF-C、PF-A の凸部の高さから計算上両膜の凸部上端は接触しない距離であった。図 48 にはこのスタックの仕様と使用した溶液を記載している。最大出力密度は、出力を総有効膜面積で除して求めた。ここで総有効面積は、有効膜面積部の面積に RED スタックに使用した膜の枚数として 10 枚分を乗じた面積で 0.03 m^2 である。

30

【0109】

作製した RED スタックを図 49 の装置を使用して発電特性評価を行った。この装置の等価回路を図 50 に示す。このスタックに模擬海水と模擬河川水を流しながら装置の負荷抵抗の値を変えて、電圧と電流を測定することで、負荷抵抗が無限大の時に RED スタックの開回路電圧が測定でき、また抵抗の値を下げていくと、電流の値が増加し、電圧の値が減少する。この電流-電圧曲線の傾きからスタックの内部抵抗が算出される。

40

【0110】

図 51 及び 52 に比較例 8 の電圧-電流曲線とまたそれぞれの電流での発電出力の値を、図 53 及び 54 に実施例 7 の値を示す。このグラフより、比較例 8 と実施例 7 のスタックの内部抵抗と最大出力密度を算出した結果を図 55 に示す。実施例 7 と比較例 8 の電圧-電流曲線から求めた内部抵抗は比較例 8 が 40.5 [Ω] に対して実施例 7 は 10.6 [Ω] であり、実施例 7 の内部抵抗は比較例 8 の 26% という非常に低い値を示した。またその最大出力密度は比較例 8 が 0.122 [W/m^2] に対して実施例 7 は 0.307 [W/m^2] と 250% 以上高い値を示した。一方、圧損が比較例 8 に比べて実施例 7 が高か

50

ったのは、圧力によって両膜が重なったのとP F-Cの凸高さが低かったことが影響していたと考えられる。

【0111】

〔実施例8及び比較例9〕

（使用したイオン交換膜）

実施例8及び比較例9に使用する陰イオン交換膜（A E M）及び陽イオン交換膜（C E M）として、それぞれ平膜のA T-2（株式会社アストム）及びC T-2（株式会社アストム）を用いた。A T-2、C T-2それぞれの作製方法は実施例7で使用したA E M-1、C E M-1の作製方法と同様である。〔実施例7〕及び〔比較例8〕と同様の方法で測定したA T-2とC T-2の基礎特性を表10に示す。

10

【0112】

【表10】

	膜荷電密度 (mol/dm ³)	輸率 (-)	膜抵抗 (Ωcm ²)	膜厚 (μm)
C T-2	0.43	0.94	0.21	34
A T-2	0.7	0.99	0.28	34

【0113】

20

（膜の凹凸形状の形成）

平膜のA T-2膜とC T-2膜を、それぞれ金型の上に置き、これを高周波融着装置内で処理することによりA T-2膜とC T-2膜に凹凸を形成した。高周波融着とはプラスチック素材、フィルム、シートなどの電氣的絶縁体に電波の一種である高周波誘電加熱することで、分子レベルでの衝突、振動、摩擦が物質の内部で発生し自己発熱が生じてフィルムが融合、融着することであるが、この装置内に平膜のA T-2膜とC T-2膜を載せた金型を置き平膜のA T-2膜とC T-2膜を金型に押し付けて凹凸を形成した。金型の模式図と寸法を図56及び図57に示す。

【0114】

高周波誘電加熱処理による熱プレス後、どちらの膜も、油圧式抜型裁断機によるトムソン加工を行い、外枠、流路穴および位置決め用の竹串を指すための穴を打ち抜いた。こうして実施例8のイオン交換膜を作製した。図56に示す金型を使用して凹凸を形成したC T-2膜とA T-2膜を図58及び図59にそれぞれ示し、図57に示す金型を使用して凹凸を形成したC T-2膜とA T-2膜を図60及び図61にそれぞれ示す。図56に示す金型を使用して得られた凹凸形状（図58及び図59）は、凸部がイオン交換膜の一方の端近傍から他方の端近傍までつながって延設されている形状であり、第1の凹部のみを有する。図57に示す金型を使用して得られた凹凸形状（図60及び図61）は、凸部がイオン交換膜の一方の端近傍から他方の端近傍まで長手方向に複数並んで延設されている形状であり、第1の凹部と第2の凹部を有する。

30

【0115】

40

図46に示すように400μm厚の海水側スペーサと河川水側スペーサの間に交互に凹凸を形成した実施例8のC T-2膜、A T-2膜を配置して、これらを複数対、銀電極を有する電極部及び銀塩化銀を有する電極部の間に挟んでR E Dスタックを作製した。このスタック内ではC T-2膜とA T-2膜を、それぞれの稜が水の流れ方向に対して反対方向に傾くように対向させた。それぞれの稜の水の流れ方向に対する傾きを3度としたので、互いの稜がなす角度は6度であった。C T-2膜とA T-2膜の凸部の高さから計算上両膜の凸部上端は接触しない距離であった。また比較例9として平膜のC T-2膜、A T-2膜を交互に配置して同様のスタックを作製した。ここで比較例9の河川水側では図62に示した有効膜面積部にメッシュがあるスペーサ（R）を、実施例8の河川水側では図62に示した有効膜面積部にメッシュがないスペーサ（R'）を使用した。図63にこの

50

スタックの仕様と使用した溶液を示す。最大出力密度は、出力を総有効膜面積で除して求めた。ここで総有効面積は、有効膜面積部の面積に R E D スタックに使用した膜の枚数として 20 枚分 (10 対) を乗じた面積で 0.060 m^2 である。

【0116】

作製した R E D スタックを図 49 の装置を使用して発電特性評価を行った。この装置の等価回路を図 50 に示す。このスタックに模擬海水と模擬河川水を流しながら装置の負荷抵抗の値を変えて、電圧と電流を測定することで、負荷抵抗が無限大の時に R E D スタックの開回路電圧が測定でき、また抵抗の値を下げていくと、電流の値が増加し、電圧の値が減少する。この電流－電圧曲線の傾きからスタックの内部抵抗が算出される。

【0117】

発電特性評価の結果を図 64～図 66 に示す。図 64 は、低濃度側溶液の電気伝導度と開回路電圧の関係を示す図であり、図 65 は、低濃度側溶液の電気伝導度と各伝導度で最大出力を得たときの R E D 内部抵抗の関係を示す図である。図 66 は、低濃度側溶液の電気伝導度と各伝導度での総出力密度の関係を示す図である。溶液の濃度が高くなると電気伝導度は高くなるので、低濃度側溶液の電気伝導度の変化は、低濃度側溶液の濃度変化を表している。

図 64～図 66 中、「平膜」との記載は比較例 9 の結果を表し、P F 膜 (直線) との記載は実施例 8 のうち図 56 に示す金型を使用して凹凸を形成した結果を表し、P F 膜 (点線) との記載は実施例 8 のうち図 57 に示す金型を使用して凹凸を形成した結果を表す。図 65 に示されるように、いずれの低濃度側溶液の電気伝導度においても、凹凸を形成したイオン交換膜を使用した例 (P F 膜 (直線) 及び P F 膜 (点線)) では、平膜のイオン交換膜を使用した例よりも R E D 内部抵抗は低かった。図 66 に示されるように、図 56 に示す金型を使用して凹凸を形成したイオン交換膜を使用した例 (P F 膜 (直線)) では、平膜より 10 % 高い出力が得られ、図 57 に示す金型を使用して凹凸を形成したイオン交換膜を使用した例 (P F 膜 (点線)) では、平膜より 30 % 高い出力が得られた。これは図 64 に示すように P F 膜 (点線) の開回路電圧が P F 膜 (直線) よりも高い値を示した結果であると考えられる。P F 膜 (直線) は凸部がイオン交換膜の一方の端近傍から他方の端近傍までつながって延設されている形状であるので、この測定条件 (2.0 cm/s の線速度) では、供給される溶液に偏りが生じたのに対して、P F 膜 (点線) では凸部がイオン交換膜の一方の端近傍から他方の端近傍まで長手方向に複数並んで延設され、延設方向において凸部と隣接する凸部の間にある第 2 の凹部が隙間となっているため、凹凸部において溶液がより均一に流れるため溶液の偏りが少なく、開回路電圧がスペーサー網がある平膜の場合と同じ値を示したと考えられる。このことから低い線速度においても P F 膜 (点線) がより均一な溶液の流れを与えることで、高い出力を与えると考えられる。

【産業上の利用可能性】

【0118】

本発明のイオン交換膜及びイオン交換膜セルは、イオン透過に有効な膜の表面積を広くでき、膜間の流路の電気抵抗および付着物の付着を適切に減少させ、さらには膜自体の機械的強度を高めることができる。また、対向する陽イオン交換膜と陰イオン交換膜の間の溶液の流路における電気抵抗及び付着物の付着を適切に減少させることができる。そのため、イオン交換膜を利用する各種分野で好適に使用でき、特に電気透析 (E D)、逆電気透析 (R E D) 発電、R E D 発電と水電気分解を組み合わせた水素製造等に好適に使用できる。E D や R E D は、海水、鹹水 (天然鹹水、人工鹹水)、Na 塩含有工場排水、海水淡水化施設からの高濃度排水、温泉水等の電導度が $10 \sim 200 \text{ mS/cm}$ の高濃度の塩含有水と、淡水、河川水、下水処理水、工業用水、温泉水等の電導度が $0.05 \sim 50 \text{ mS/cm}$ の低濃度の塩含有水とを使用するため、使用する塩含有水の濃度差が大きいが、本発明のイオン交換膜及びイオン交換膜セルであれば好適に使用できる。

【符号の説明】

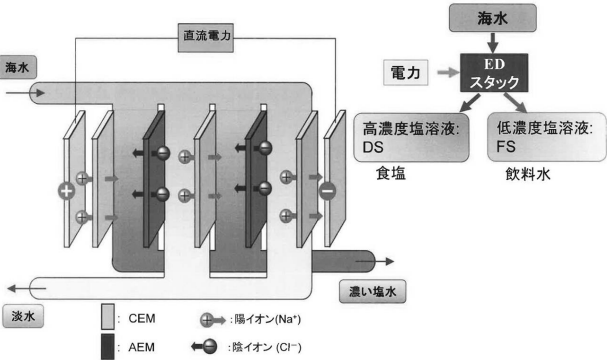
【0119】

I E M イオン交換膜

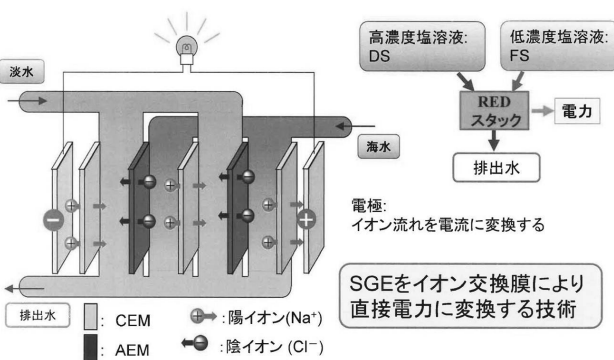
I E イオン交換層
I E M 1、I E M 1' 凸部（凸曲部）
I E M 2、I E M 2' 凹部（凹曲部）
S 支持体
A、B、C、D 曲部

【図面】

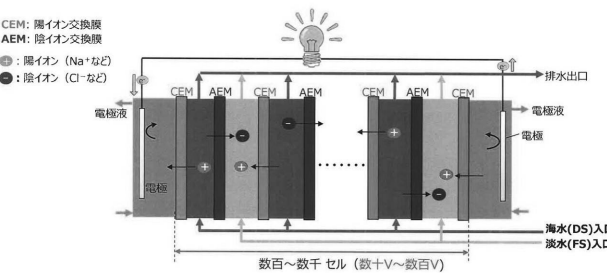
【図 1】



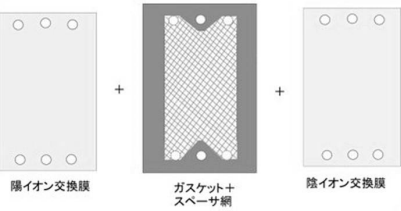
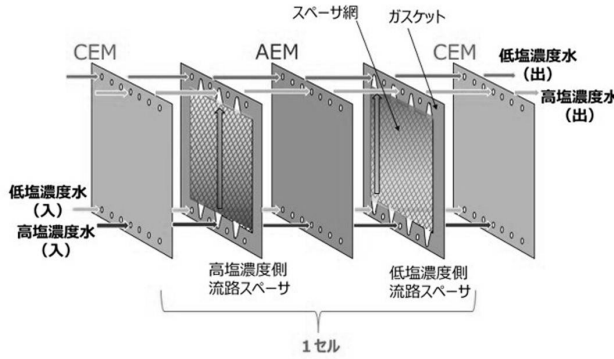
【図 2】



【図 3】



【図 4】



10

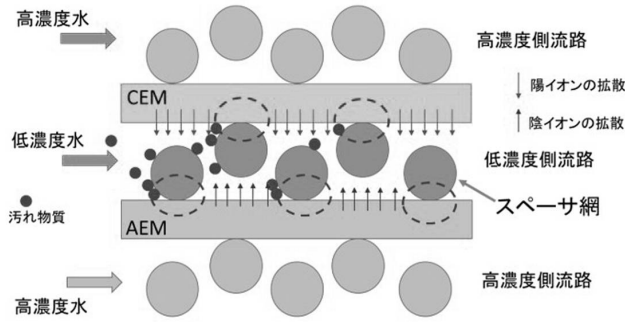
20

30

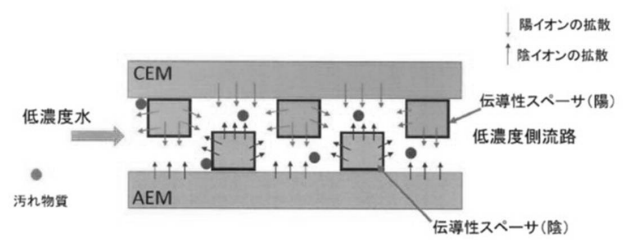
40

50

【図 5】



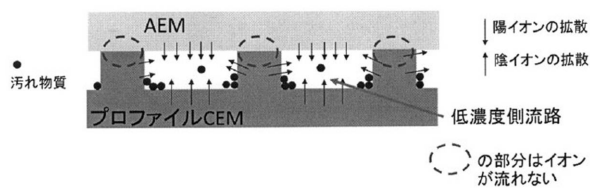
【図 6】



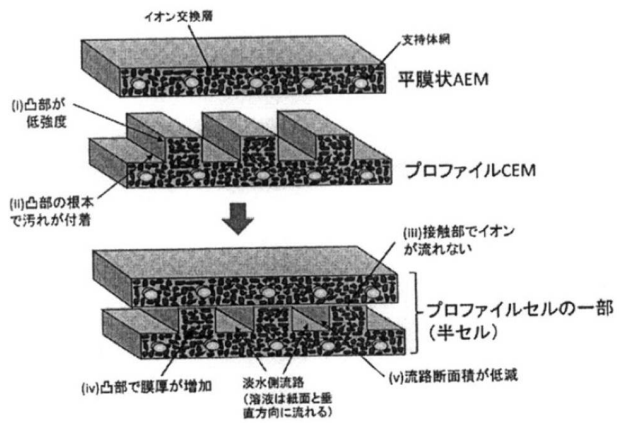
10

【図 7】

塩水は紙面と垂直方向で紙面を通過して流れる



【図 8】



20

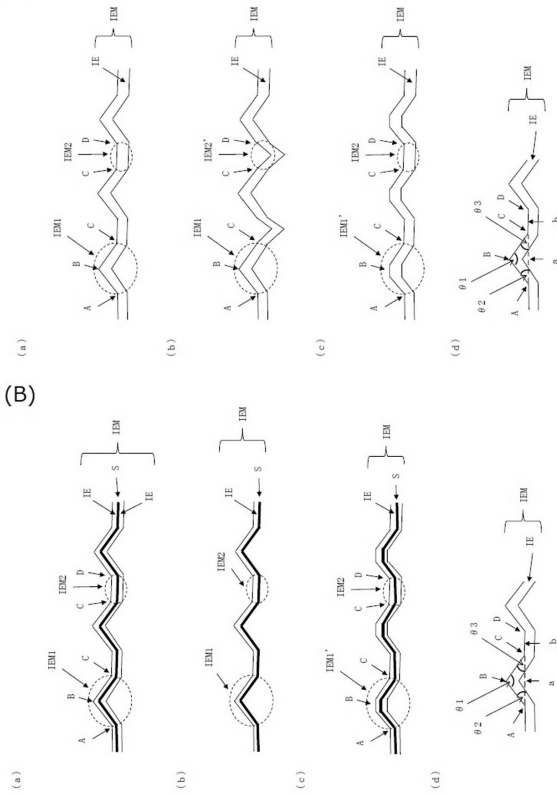
30

40

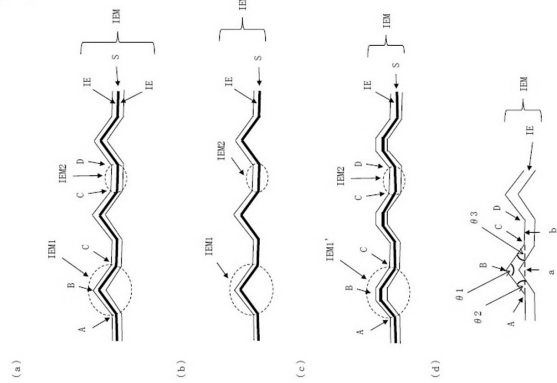
50

【図 9】

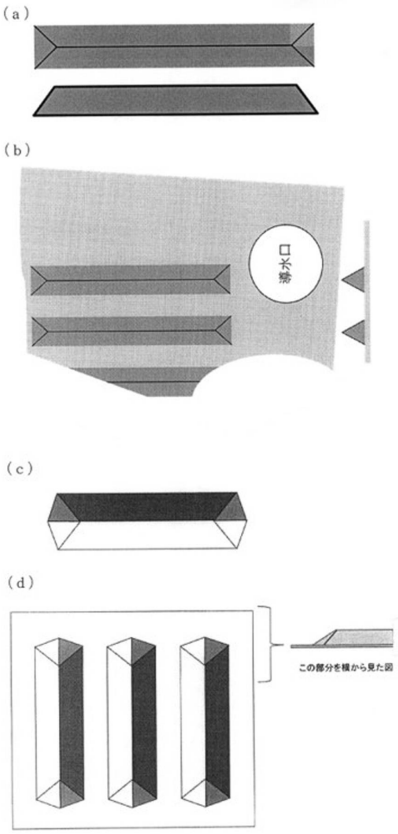
(A)



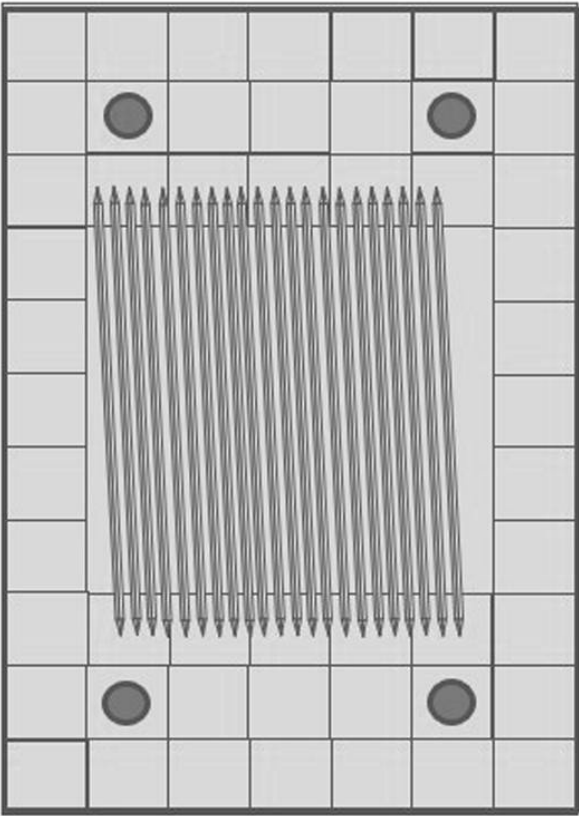
(B)



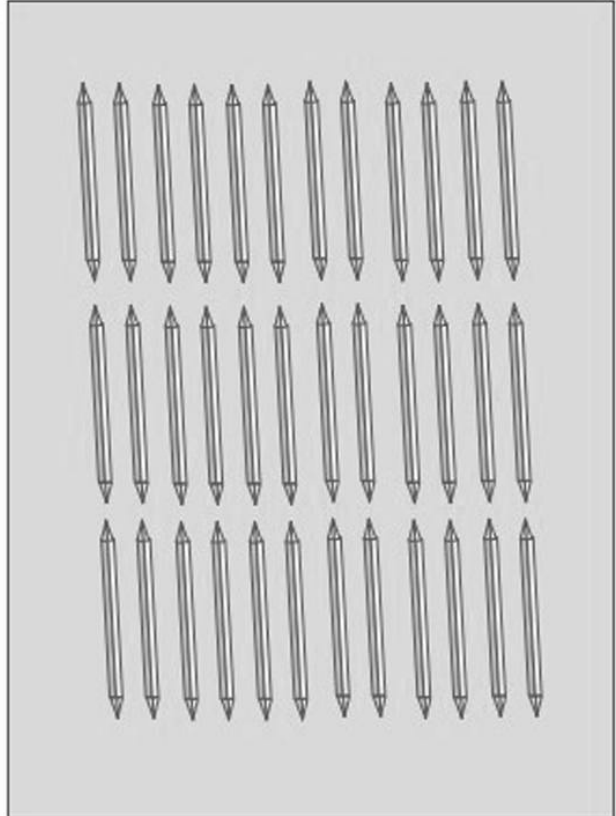
【図 10】



【図 11】



【図 12】



10

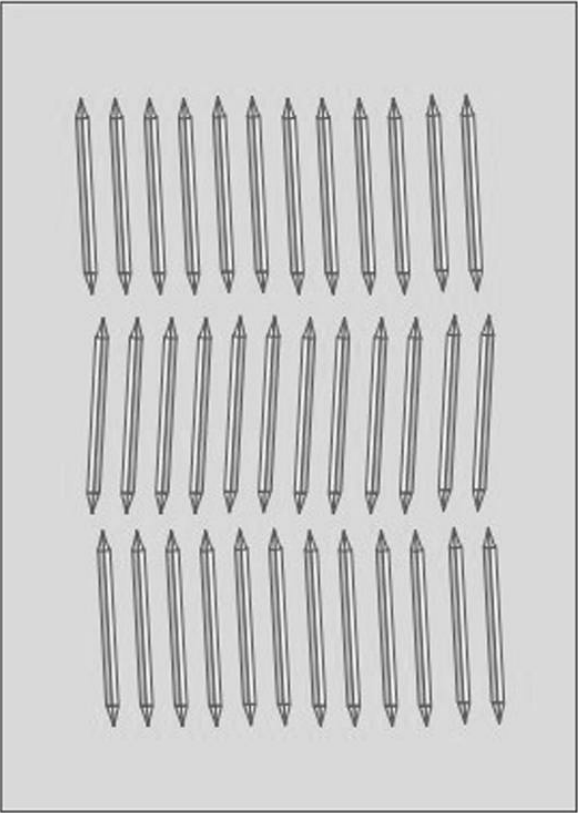
20

30

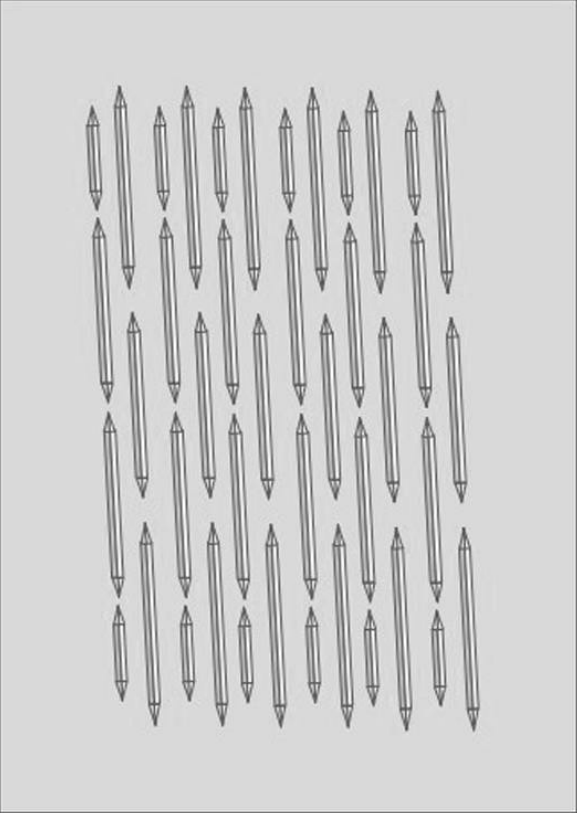
40

50

【図 1 3】



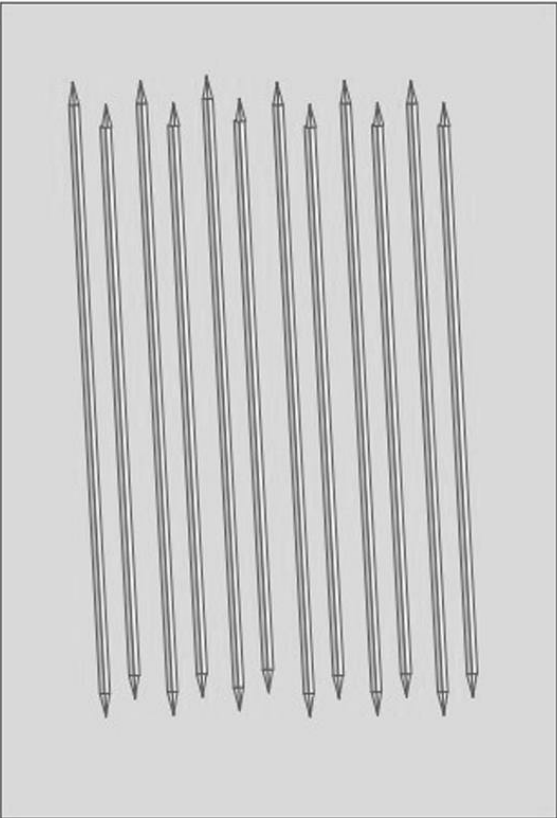
【図 1 4】



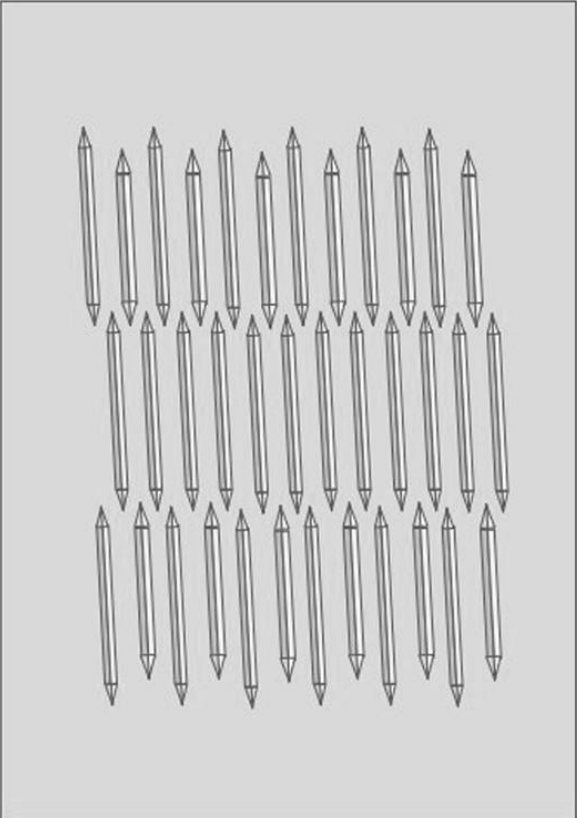
10

20

【図 1 5】



【図 1 6】

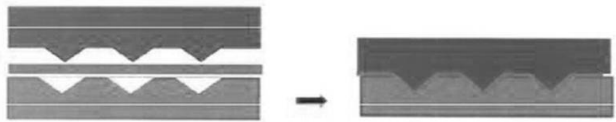


30

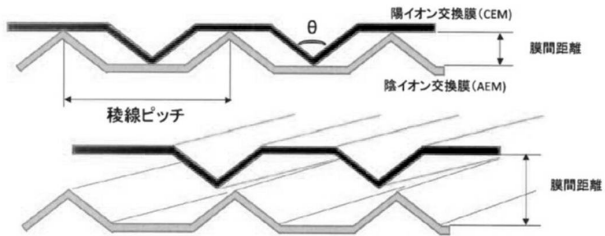
40

50

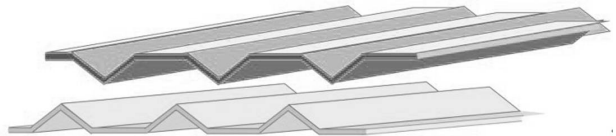
【図 17】



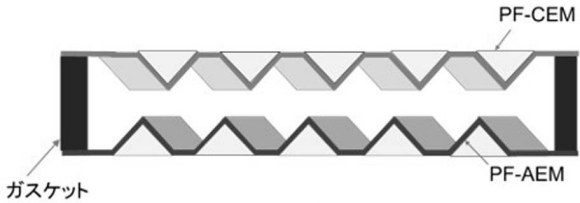
【図 18】



【図 19】

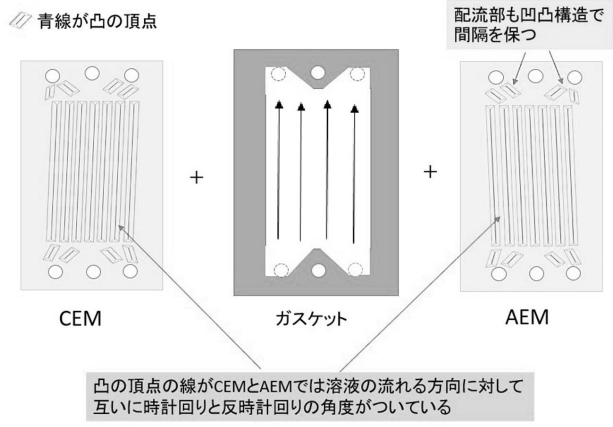


【図 20】

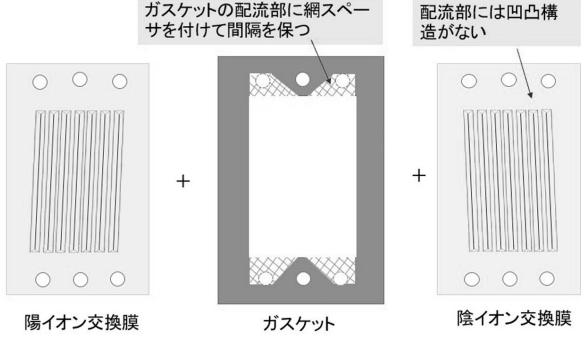


CEMとAEMが接していない
PF一体型半セルの断面図

【図 21】



【図 22】



10

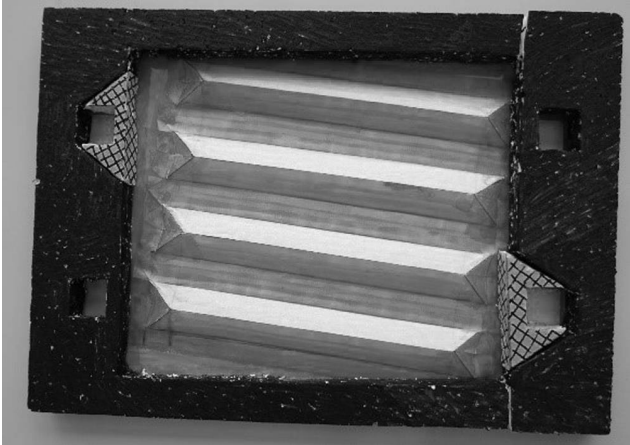
20

30

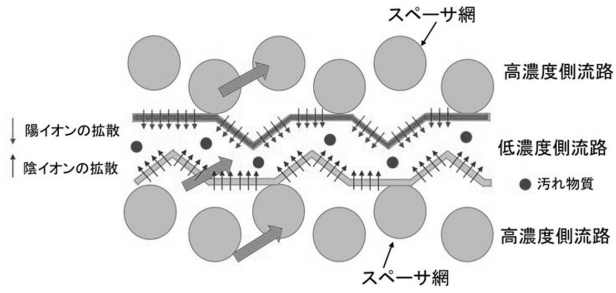
40

50

【図 2 3】

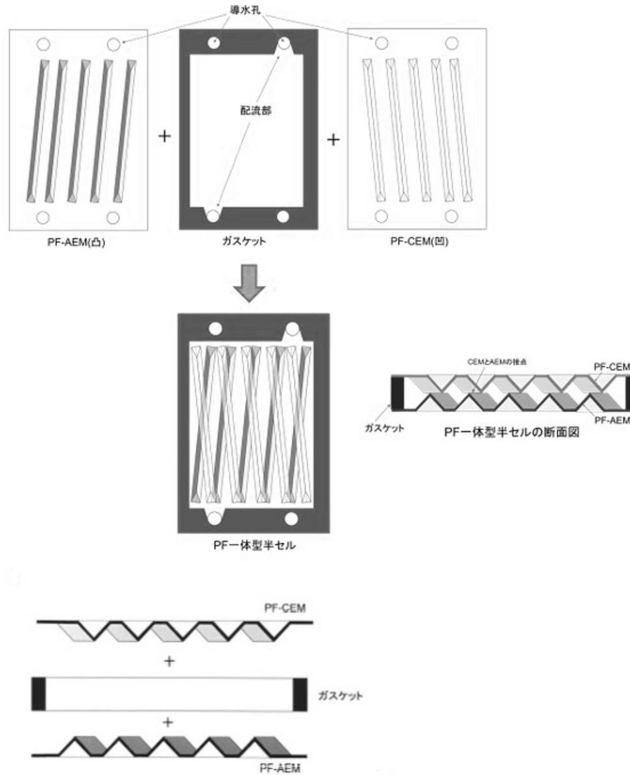


【図 2 4】

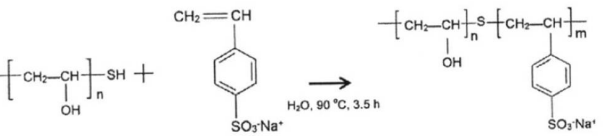


10

【図 2 5】



【図 2 6】



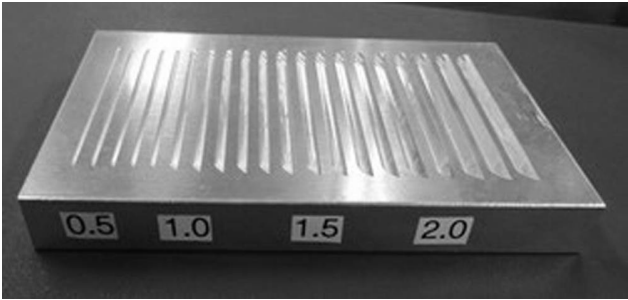
20

30

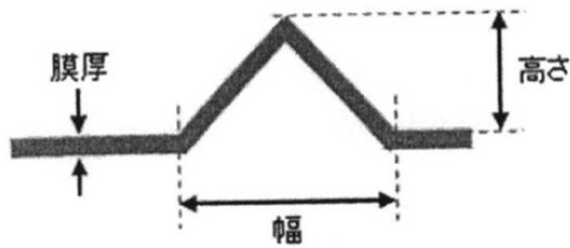
40

50

【図 2 7】

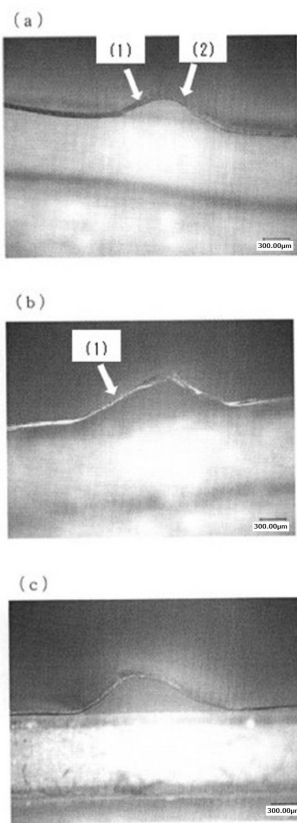


【図 2 8】

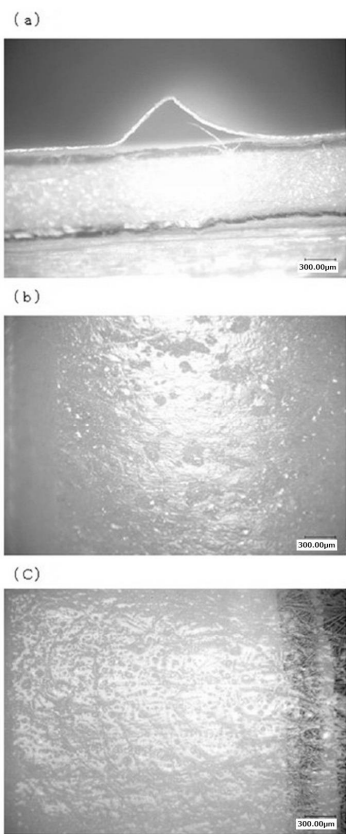


10

【図 2 9】



【図 3 0】



20

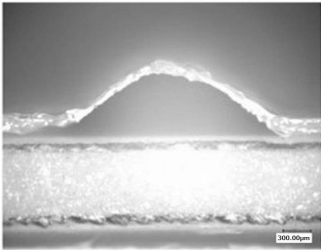
30

40

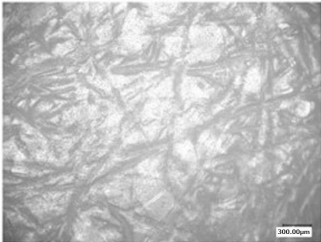
50

【図 3 1】

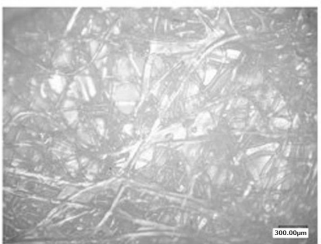
(a)



(b)

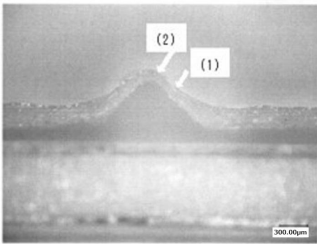


(c)



【図 3 2】

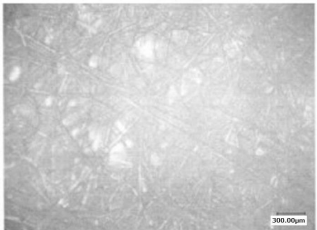
(a)



(b)



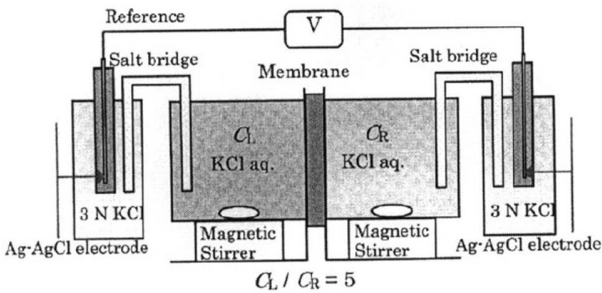
(c)



10

20

【図 3 3】



【図 3 4】

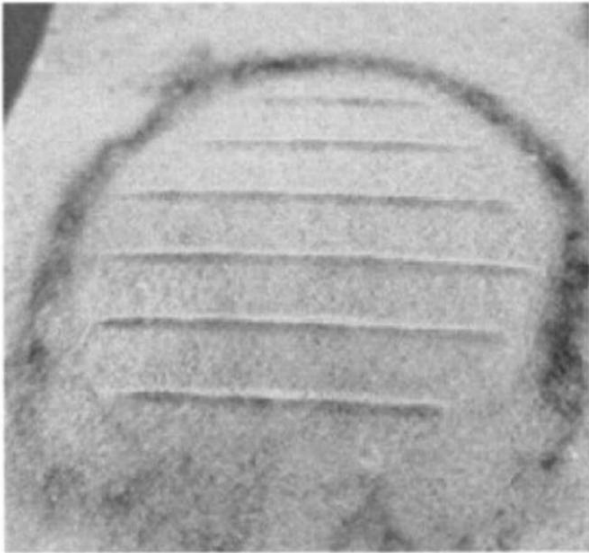


30

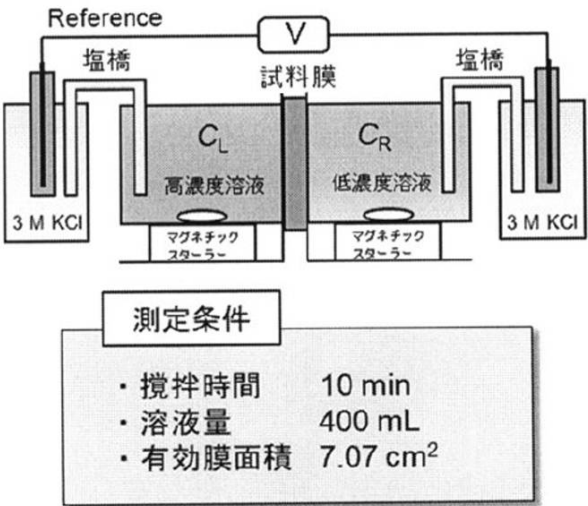
40

50

【図 3 5】



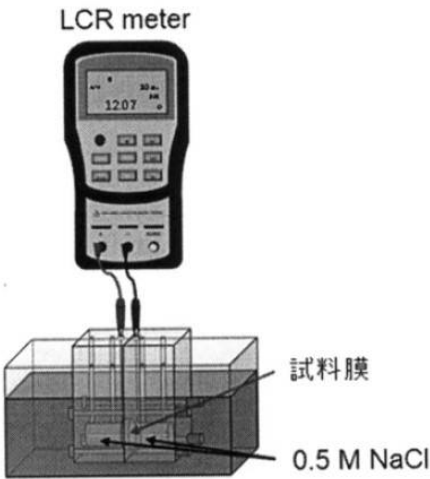
【図 3 6】



10

【図 3 7】

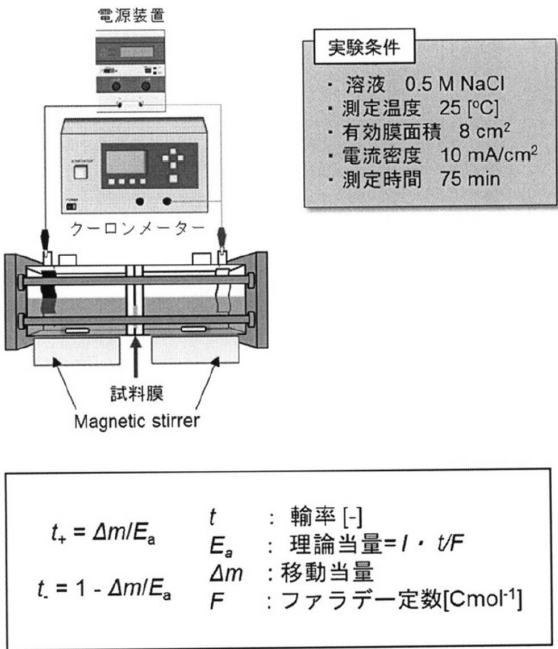
膜抵抗(R_m)



実験条件

- ・ 溶液 0.5 M NaCl
- ・ 測定温度 25.0 ± 0.1 [°C]
- ・ 有効膜面積 1 cm²
- ・ 測定周波数 10 kHz

【図 3 8】



20

30

40

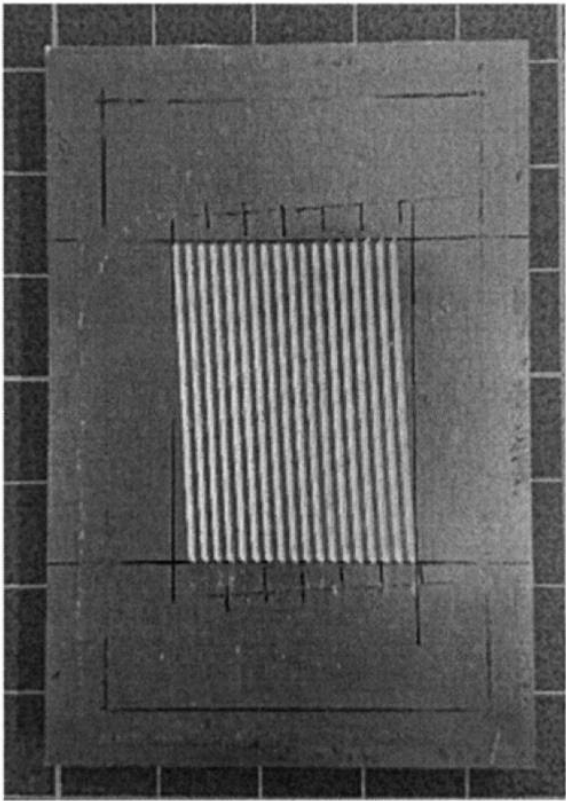
50

【図 3 9】

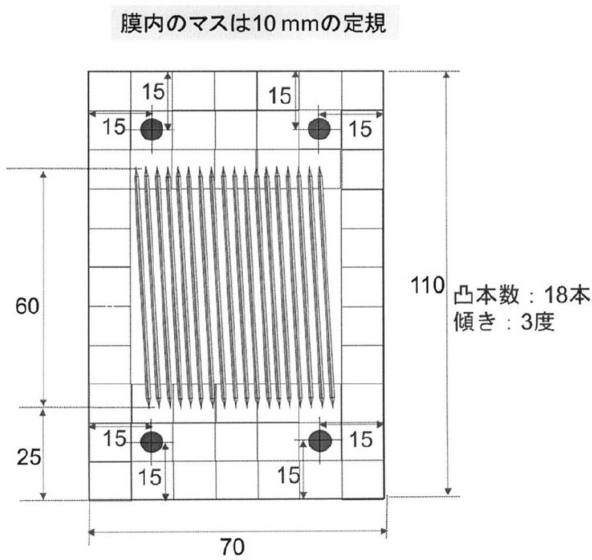
	膜の種類	膜荷電密度 ¹⁾	膜抵抗 ²⁾	輸率 ²⁾	含水率	イオン交換容量	膜厚 ³⁾
		[mol/dm ³]	[Ωcm ²]	[-]	[-]	[meq/g]	[μm]
AEM	Neosepta® AMX (株)アストム	1.53	2.40	0.98	0.24	1.40	140
	AEM-1	0.98	1.25	0.98	0.29	1.03	36
CEM	Neosepta® CMX (株)アストム	1.86	2.70	0.98	0.27	1.50	170
	CEM-1	0.86	0.18	0.94	0.37	2.42	36

1) 0.1 M-0.5 Mおよび0.3 M-0.5 M KCl溶液中で測定
2) 2) 0.5 M NaCl溶液中で測定
3) 3) 0.5 M NaCl溶液中に24時間浸漬後測定

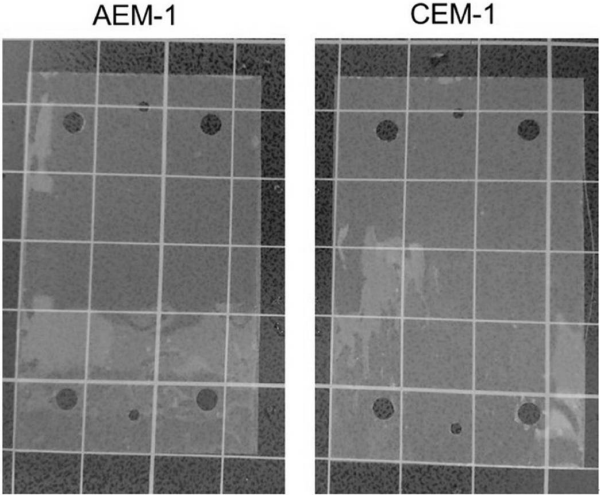
【図 4 0】



【図 4 1】



【図 4 2】



10

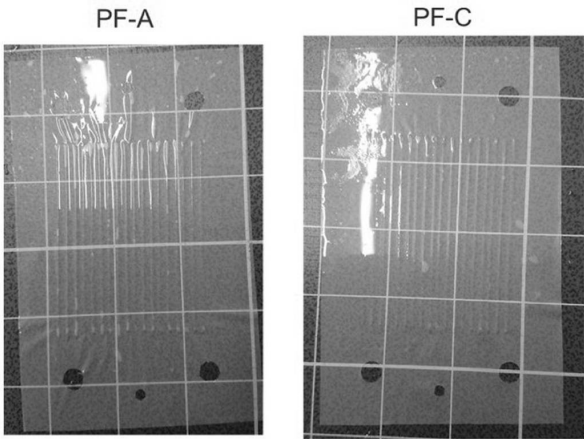
20

30

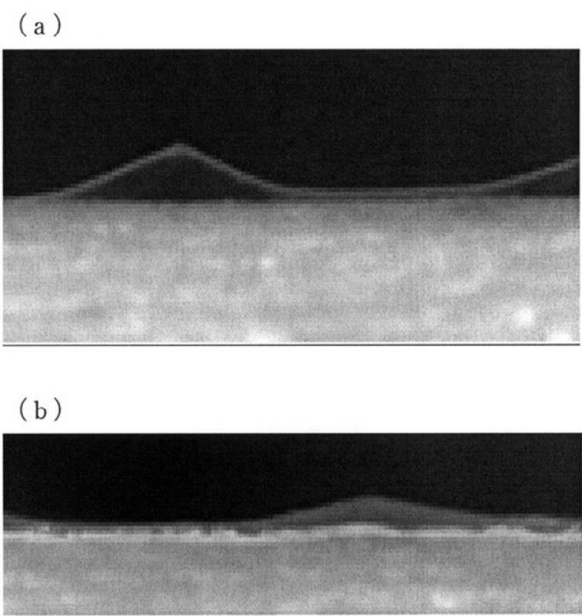
40

50

【図 4 3】



【図 4 4】



10

【図 4 5】

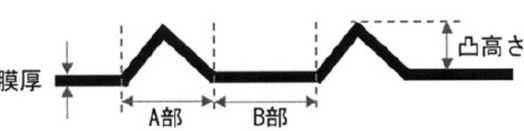
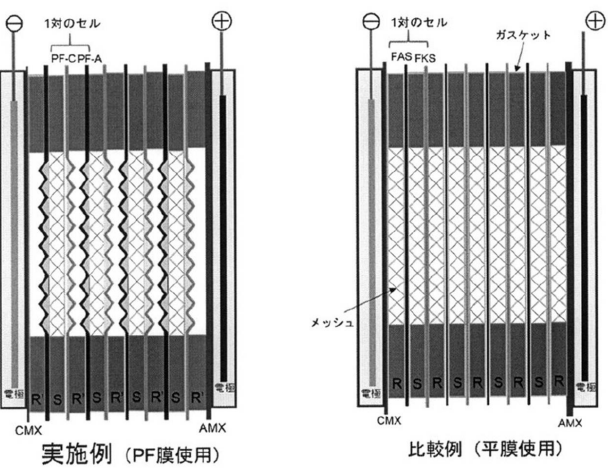


表 各部の寸法 (単位: μm)

試料名	A部	B部	凸高さ	膜厚
PF-C	1348	1092	75	30
PF-A	1338	1012	243	30

【図 4 6】



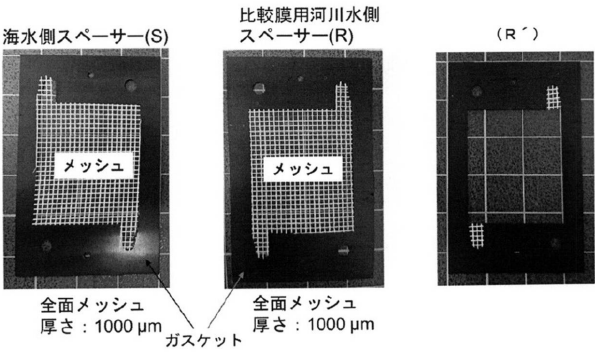
20

30

40

50

【図 4 7】

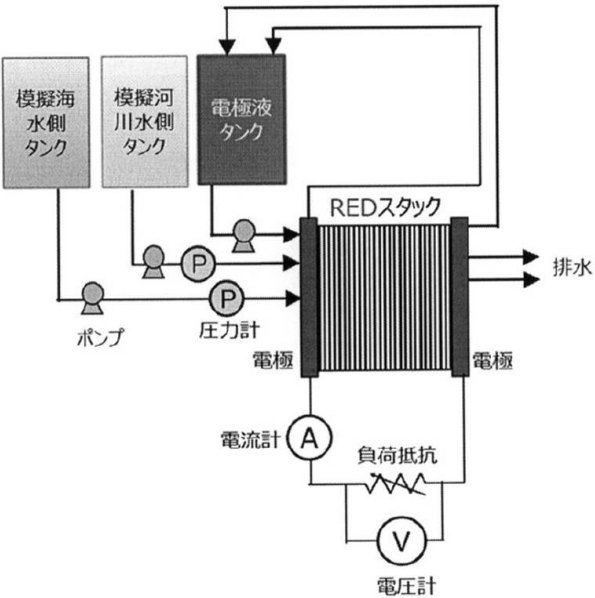


【図 4 8】

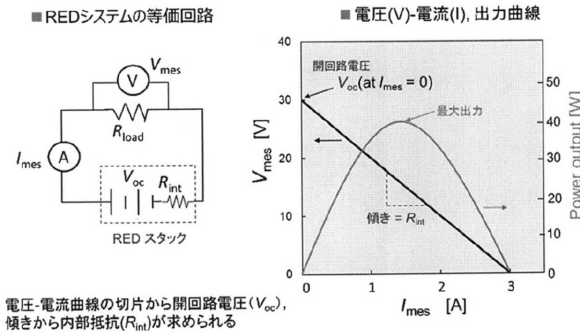
表 発電評価に使用したREDスタックの仕様

項目	実験条件
電極	Ag-AgCl
膜間距離	1000 μm
総有効膜面積	0.030 m^2
対数	5 対
使用膜	AEM-1/CEM-1 (平膜)、PF-C/PF-A(PF膜) AMX/CMX (端膜)
線速度	2.0 cm/s
高濃度側溶液	50 mS/cm NaCl溶液
低濃度側溶液	0.3 mS/cm NaCl溶液
電極溶液	3M NaCl溶液
温度	25 $\pm$ 1 $^{\circ}\text{C}$

【図 4 9】



【図 5 0】



10

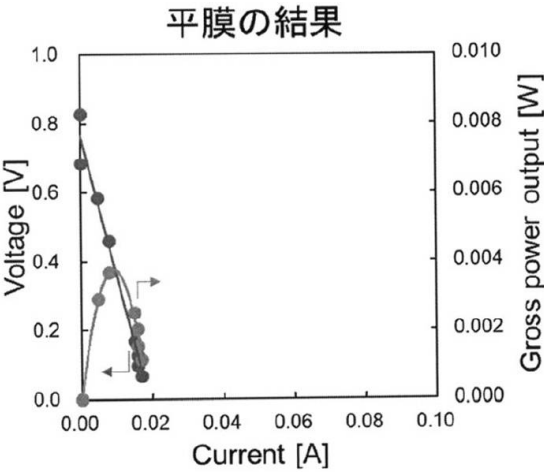
20

30

40

50

【図 5 1】

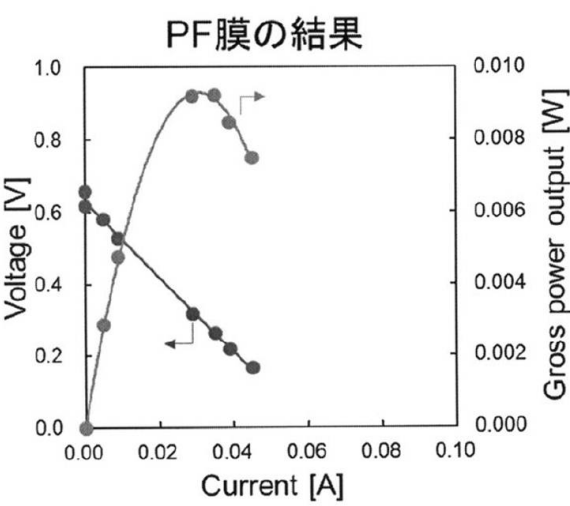


【図 5 2】

R [Ω]	I [A]	V [V]	P [W]
3.3	0.017	0.067	0.0011
5.1	0.016	0.096	0.0015
6.8	0.016	0.126	0.0020
10	0.015	0.168	0.0025
51	0.008	0.458	0.0037
100	0.005	0.583	0.0029
200	0.000	0.683	0.0000
OPEN	0.000	0.826	0.0000

	低濃度	高濃度
伝導度(入口) [mS/cm]	0.2620	50.5
伝導度(出口) [mS/cm]	3.750	49.5
線速度(始) [cm/s]	2.0	2.0
線速度(終) [cm/s]	2.0	2.0
流量 [L/min]	0.273	0.204
圧力 [kPa]	3.5	4.2

【図 5 3】



【図 5 4】

R [Ω]	I [A]	V [V]	P [W]
3.3	0.045	0.166	0.0075
5.1	0.039	0.217	0.0085
6.8	0.035	0.263	0.0092
10	0.029	0.317	0.0092
51	0.009	0.528	0.0048
100	0.005	0.579	0.0029
200	0.000	0.617	0.0000
OPEN	0.000	0.656	0.0000

	低濃度	高濃度
伝導度(入口) [mS/cm]	0.2780	50.3
伝導度(出口) [mS/cm]	2.450	49.3
線速度(始) [cm/s]	2.0	2.0
線速度(終) [cm/s]	2.0	2.0
流量 [L/min]	0.286	0.210
圧力 [kPa]	5.5	5.8

10

20

30

40

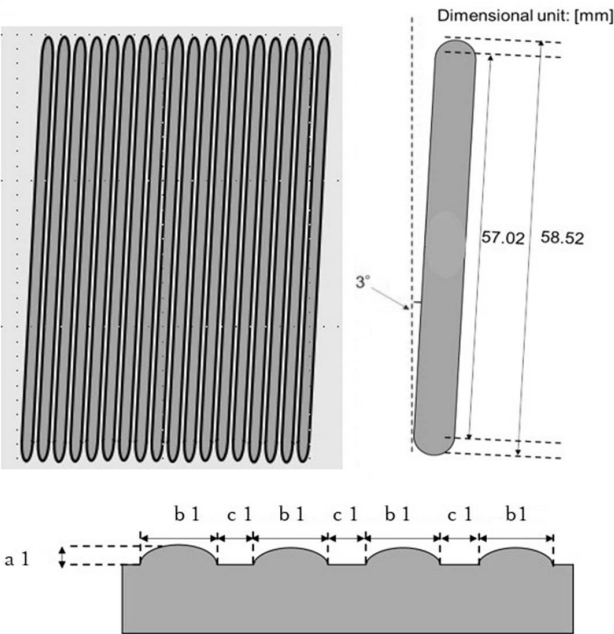
50

【図 5 5】

1) 最大出力密度=最大出力／総膜面積 (0. 0 3 m²)

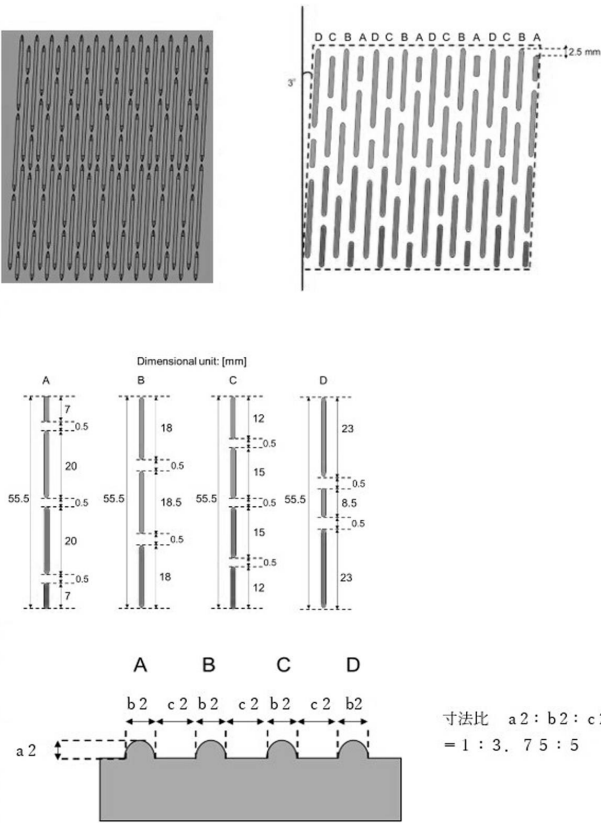
名称	内部抵抗 [Ω]	最大出力 [mW]	最大出力密度 [W/m ²]
比較例	40.5	3.66	0.122
実施例	10.6	9.21	0.307

【図 5 6】

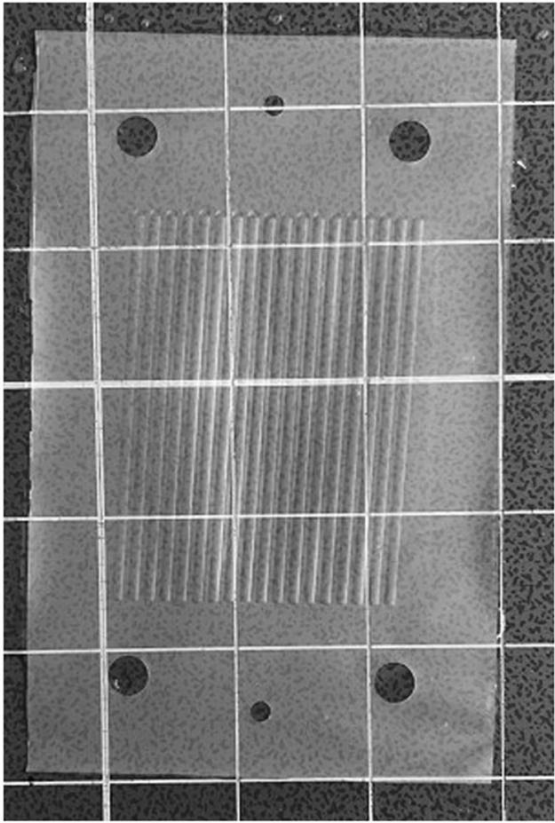


寸法比 a1 : b1 : c1 = 1 : 7. 5 : 4. 5

【図 5 7】



【図 5 8】



10

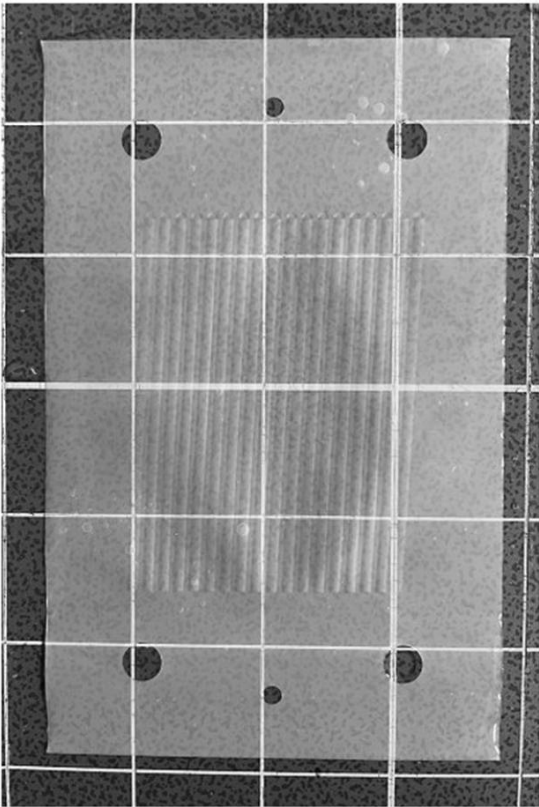
20

30

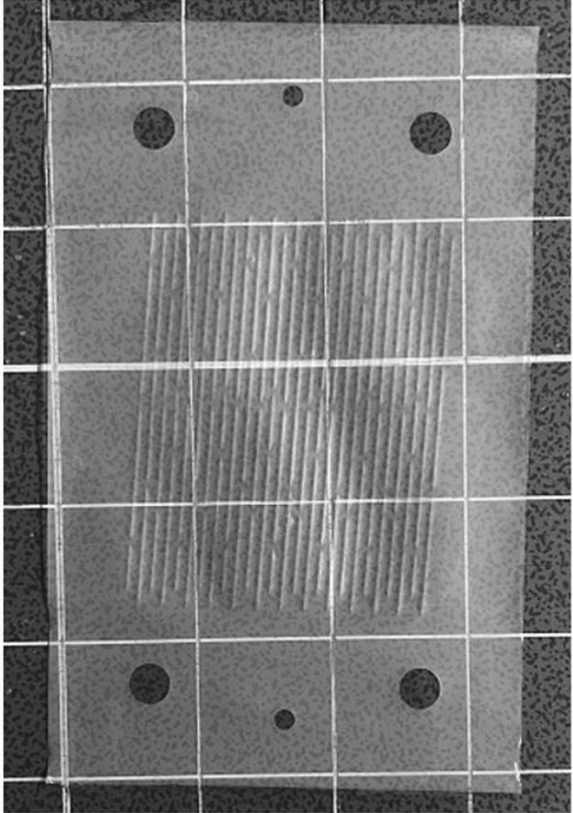
40

50

【図 5 9】



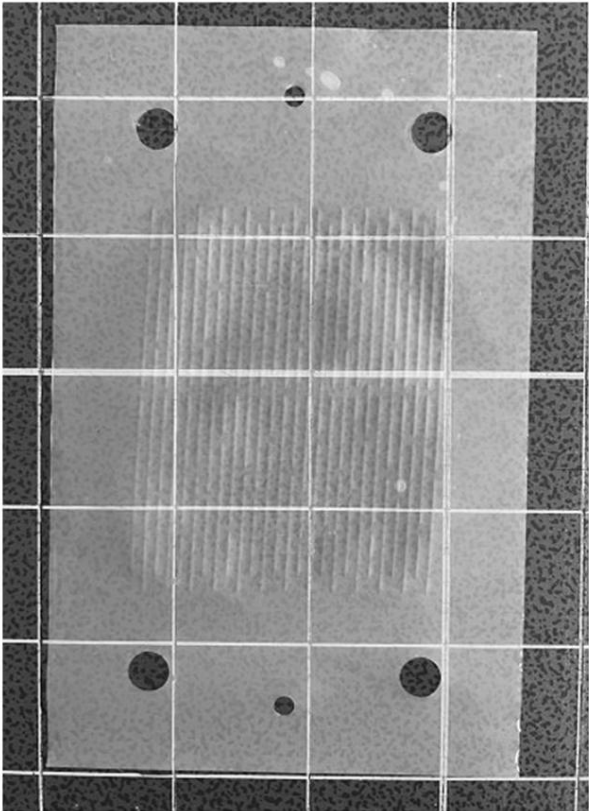
【図 6 0】



10

20

【図 6 1】



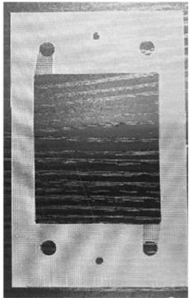
【図 6 2】

比較例用河川水側
スペーサー(R)



全面メッシュ
厚さ：200 μm $\times$ 2枚

実施例用河川水側
スペーサー(R')



有効膜面積内メッシュなし
厚さ：200 μm $\times$ 2枚

30

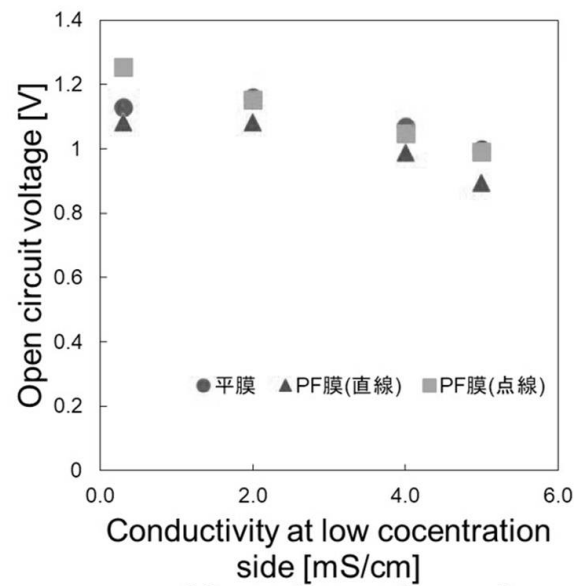
40

50

【図 6 3】

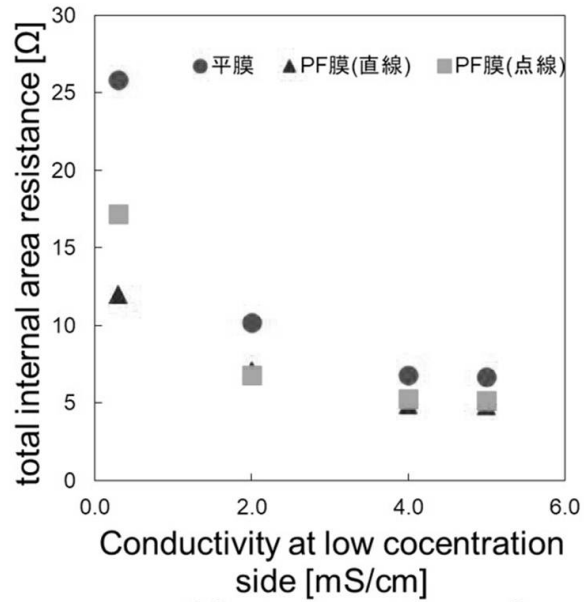
項目	実験条件
電極	Ag-AgCl
膜間距離	400 μm
総有効膜面積	0.060 m ²
対数	10対
使用膜	AT-2,CT-2 / AT-2,CT-2 PF
線速度	2.0 cm/s(河川水)
高濃度側溶液	50 mS/cm
低濃度側溶液	0.3,2,4,5 mS/cm
電極溶液	3M NaCl溶液
温度	25±1 °C

【図 6 4】



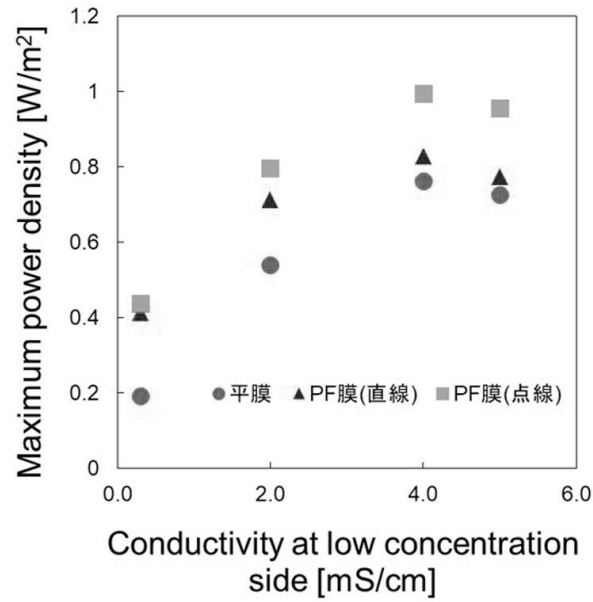
	0.3	2	4	5
平膜	1.13	1.159	1.069	0.998
PF膜(直線)	1.083	1.083	0.987	0.894
PF膜(点線)	1.255	1.152	1.047	0.991

【図 6 5】



	0.3	2	4	5
平膜	25.86	10.2	6.79	6.67
PF膜(直線)	12	7.08	4.88	4.81
PF膜(点線)	17.2	6.81	5.29	5.18

【図 6 6】



	0.3	2	4	5
平膜	0.194	0.541	0.762	0.727
PF膜(直線)	0.413	0.712	0.83	0.775
PF膜(点線)	0.438	0.798	0.994	0.956

10

20

30

40

50

フロントページの続き

(74)代理人 100221958

弁理士 篠田 真希恵

(74)代理人 100192441

弁理士 渡辺 仁

(72)発明者 比嘉 充

山口県宇部市常盤台2丁目16-1 国立大学法人山口大学工学部内

Fターム(参考) 4D006 GA17 HA47 MA03 MA12 MA13 MA14 PA01 PB03 PB04 PB08
4F071 AA29 AG05 FA05 FB03 FB04 FC02 FD02