

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4168932号  
(P4168932)

(45) 発行日 平成20年10月22日 (2008.10.22)

(24) 登録日 平成20年8月15日 (2008.8.15)

|                         |                     |
|-------------------------|---------------------|
| (51) Int. Cl.           | F I                 |
| C 2 5 B 13/08 (2006.01) | C 2 5 B 13/08 3 O 2 |
| C O 8 J 5/22 (2006.01)  | C O 8 J 5/22 1 O 1  |
| C 2 5 B 1/46 (2006.01)  | C O 8 J 5/22 C E W  |
| C O 8 L 27/12 (2006.01) | C 2 5 B 1/46        |
|                         | C O 8 L 27:12       |

請求項の数 6 (全 8 頁)

|               |                              |           |                     |
|---------------|------------------------------|-----------|---------------------|
| (21) 出願番号     | 特願2003-505392 (P2003-505392) | (73) 特許権者 | 000000044           |
| (86) (22) 出願日 | 平成14年6月14日 (2002.6.14)       |           | 旭硝子株式会社             |
| (86) 国際出願番号   | PCT/JP2002/005973            |           | 東京都千代田区有楽町一丁目12番1号  |
| (87) 国際公開番号   | W02002/103083                | (72) 発明者  | 西尾 拓久央              |
| (87) 国際公開日    | 平成14年12月27日 (2002.12.27)     |           | 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番 |
| 審査請求日         | 平成17年6月6日 (2005.6.6)         |           | 地 旭硝子株式会社内          |
| (31) 優先権主張番号  | 特願2001-181863 (P2001-181863) | (72) 発明者  | 斉藤 義彦               |
| (32) 優先日      | 平成13年6月15日 (2001.6.15)       |           | 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番 |
| (33) 優先権主張国   | 日本国 (JP)                     |           | 地 旭硝子株式会社内          |
|               |                              | (72) 発明者  | 下平 哲司               |
|               |                              |           | 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番 |
|               |                              |           | 地 旭硝子株式会社内          |
|               |                              | 審査官       | 市枝 信之               |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 含フッ素陽イオン交換膜および食塩電解方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

スルホン酸基を有する含フッ素重合体からなる第1層と、その陰極側にカルボン酸基を有する含フッ素重合体の第2層の少なくとも2層からなる陽イオン交換膜であって、前記陽イオン交換膜を陽極室と陰極室の隔膜として用いた食塩電解を行う場合に、陽極室内の食塩濃度が200 g/L、陰極室内の水酸化ナトリウム濃度が32質量%、電流密度が5 kA/m<sup>2</sup>、温度が90 の運転条件において、前記陽イオン交換膜の透水量が4.8 mol/F (F:ファラデー) 以上である含フッ素陽イオン交換膜。

【請求項 2】

前記第2層が、X線回折パターンから得られる結晶化度が18~22%、膜厚が2~15 μmである請求項1記載の含フッ素陽イオン交換膜。 10

【請求項 3】

前記陽イオン交換膜の透水量が4.9~6.4 mol/Fである請求項1または2記載の含フッ素陽イオン交換膜。

【請求項 4】

前記第1層が、90、12質量%の水酸化ナトリウム水溶液中の含水率が24質量%以上、膜厚20~300 μmである請求項1~3いずれか1記載の含フッ素陽イオン交換膜。

【請求項 5】

請求項1~4のいずれか1記載の含フッ素陽イオン交換膜を、陽極室と陰極室の隔膜と 20

して用いることを特徴とする食塩電解方法。

【請求項 6】

陰極室へ水を供給することなく食塩電解を行うことを特徴とする請求項 5 に記載の食塩電解方法。

【発明の詳細な説明】

技術分野

本発明は、含フッ素陽イオン交換膜および食塩電解方法に関する。

背景技術

含フッ素陽イオン交換膜を隔膜として、塩化アルカリ水溶液を電解し、水酸化アルカリと塩素とを製造するイオン交換膜法塩化アルカリ電解方法が知られている。イオン交換膜法食塩電解において、良好な運転性能を長期間維持するためには、陰極室内の陰極液濃度を一定範囲内かつ均一に調整維持することが重要である。

一般的な濃度調整方法は陰極室への水の供給である。ところが、この方法は以下のような問題を抱えている。まず、陰極室内の液循環が不十分な場合は水を供給している付近の陰極液濃度が低下し、逆に希釈されにくい部分の陰極液濃度が高くなる。この結果、電流効率が低下する。また、何らかのトラブルにより陰極室への水の供給が止まると、陰極液濃度が急上昇し、電流効率が著しく低下する。このような場合、一度低下してしまった電流効率を再びもとにもどすことは困難であり、膜の交換が必要となる。

陰極液濃度の均一化を図るため陰極室内の液循環を改善する手段がいくつか提案されている。電極板と電極シートの上に導電性スペーサーを配置し電解液の下降流路としたもの（特開昭 61-19789 号）、電解液の下降流路となる筒状の電流分配部材を取り付けるもの（特開昭 63-11686 号）、電解液の循環流路となる筒状内部循環ダクトを有するもの（特開平 4-289184 号）、陽陰極室への電解液を均等に分配する装置を有するもの（特開平 4-289185 号）、その他（特開平 4-289186 号、特開平 4-350189 号および特開平 4-350190 号）などである。

発明の開示

本発明は、スルホン酸基を有する含フッ素重合体からなる第 1 層と、その陰極側にカルボン酸基を有する含フッ素重合体の第 2 層の少なくとも 2 層からなる陽イオン交換膜であって、前記陽イオン交換膜を陽極室と陰極室の隔膜として用いた食塩電解を行う場合に、陽極室内の食塩濃度が  $200 \text{ g/L}$ 、陰極室内の水酸化ナトリウム濃度が 32 質量%、電流密度が  $5 \text{ kA/m}^2$ 、温度が  $90^\circ\text{C}$  の運転条件において、前記陽イオン交換膜の透水量が  $4.8 \text{ mol/F}$ （F：ファラデー）以上である含フッ素陽イオン交換膜を提供する。

発明を実施するための最良の形態

ところで、陰極室内の液循環が不十分な場合は、水を供給している付近の陰極液濃度が局所的に低下し、逆に希釈されにくい部分の陰極液濃度が局所的に高くなる。この結果、電流効率の低下が生じる。

本発明は、上述の課題を解決するために、陰極室への供給水量を最小限に抑えることが可能な膜として透水量の多い膜を用いることで目的を達成できることを見出した。従来から、食塩濃度を下げると透水量が上がることは知られているが、塩水濃度が低すぎると長期運転において電流効率の低下あるいは膜の劣化を引き起こすため好ましくない。また、電流密度を上げると透水量が上がることも知られているが、電流密度が高すぎると長期運転において電流効率の低下あるいは膜の劣化を引き起こすため好ましくない。

本発明で用いる含フッ素陽イオン交換膜は、陽イオン交換膜を陽極室と陰極室の隔膜として用いた食塩電解において、上述の運転条件において、前記陽イオン交換膜の透水量が  $4.8 \text{ mol/F}$  以上であることが必要である。以下、透水量は前記条件での値をさすものとする。透水量が  $4.9 \text{ mol/F}$  以上の場合はさらに好ましい。透水量が大きすぎると、陰極液の濃度が電解に好適な範囲から低下するおそれがあるので、 $6.4 \text{ mol/F}$  以下であることが好ましい。

イオン交換膜法食塩電解における一般的な最適陰極液濃度は、その膜構成にもよるが 28～35 質量%である。この陰極液濃度は、以下の要因によって決定されと考えられる。

電解中、ナトリウムイオンは水和イオンとして陽極側から膜内に浸入し陰極側に輸送される。すなわち同伴水を伴って膜を通過する。浸入するナトリウムイオンの単位時間あたりの量は、電流と電流効率に依存する。陰極室は通常 60 ~ 90 の高温状態であるため水が蒸発する。通常は同伴水の量（以下透水量）が 3 ~ 4.5 mol / F 程度（第 18 回ソーダ工業技術討論会講演要旨集第 90 頁（1994 年電気化学協会電解化学技術委員会発行）参照）であり、水の蒸発量がこれを上回るため最適陰極液濃度に管理するためには、陰極室へ水を別に供給する必要がある。

陰極液の苛性ソーダ濃度は、電流、電流効率、透水量、蒸発水量、陰極室への給水量の関数で決定され、次式で示される。

$$\text{NaOH (質量\%)} = \frac{I \times CE \times 100}{I \times CE + 67 \times (W - V) + I \times (Tw - 1) \times 45} \quad 10$$

I : 電流 (A)、

CE : 電流効率 (%)、

W : 供給水量 (g / h)、

V : 蒸発水量 (g / h)、

Tw : 透水量 (mol / F)。

透水量が 4.9 mol / F というのは、陰極液からの水の蒸発水量により多少異なるが、陰極室に水の供給なしに陰極室内の水酸化ナトリウム濃度がおよそ 35 質量%に維持される条件であり、透水量が 6.4 mol / F というのは、陰極室に水の供給なしに陰極室内の水酸化ナトリウム濃度がおよそ 28 質量%に維持される条件である。 20

含フッ素陽イオン交換膜を形成する第 1 層は、スルホン酸基を有する含フッ素重合体からなる。第 1 層自身が、スルホン酸基を有する含フッ素重合体層の 2 層以上の積層体であってもよい。

含フッ素陽イオン交換膜を形成する第 2 層は、X 線回折スペクトルから得られる結晶化度が 18 ~ 22 % であることが好ましい。第 2 層の結晶化度が 22 % を超える場合は透水量が低下するおそれがあるので好ましくない。第 2 層の結晶化度が 18 % に満たない場合は、電解時の電流効率が低下するおそれがあるので好ましくない。ここで結晶化度は、イオン交換基の対イオンが Na イオンである乾燥した膜についての X 線回折パターンから得られる、結晶性ピークの面積 (I<sub>c</sub>) および非晶性ハローの面積 (I<sub>a</sub>) に基づいて次式から定義されるものである。 30

$$X_c = (I_c / (I_c + 0.661 \times I_a)) \times 100$$

膜の X 線回折パターンの例を図 1 に 3 つ示す。図に示すように、結晶質の部分に起因する 18 ° 付近のピーク（結晶性ピーク）と、非晶質の部分に起因する 16 ° 付近を頂点とする幅広いピーク（非晶性ハロー）が認められる。そこで、回折パターンの 2 θ が 11 ~ 24 ° の範囲において、この 2 種のピークのみが存在するものとしてピーク分離を行い、I<sub>c</sub> および I<sub>a</sub> を求める。図 1 においては、上から下になるほど結晶化度が低くなるものを示している。また、式中の 0.661 は経験的に知られた定数である。

第 2 層の厚さは、2 ~ 15 μm であることが好ましい。厚さが 15 μm を超える場合は、透水量が低下するおそれがあるので好ましくない。厚さが 2 μm に満たない場合は、長期運転において電流効率の低下を引き起こすおそれがあるので好ましくない。第 2 層のより好ましい厚さは、4 ~ 12 μm である。 40

具体的な構成の膜として、スルホン酸基を有する含フッ素重合体からなる第 1 層と、その陰極側にカルボン酸基を有する含フッ素重合体の第 2 層の少なくとも 2 層からなる陽イオン交換膜であって、前記第 2 層が、X 線回折パターンから得られる結晶化度が 18 ~ 22 %、膜厚が 4 ~ 12 μm である含フッ素陽イオン交換膜は、従来に比較して高い透水量を有するため、特別な液循環手段をもたない電解槽に装着しても均一な陰極液濃度を維持できる優れた効果を有する。

第 2 層は、比較的側鎖の短い CF<sub>2</sub> = CFOCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> や CF<sub>2</sub> = CFOCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> と他の少なくとも 1 種の単量体との共重合体からなる重 50

合体フィルムであることが好ましい。第2層が、長い側鎖や分岐構造のを有する側鎖を多く含む場合、例えば、 $\text{CF}_2 = \text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3))_n\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$  ( $n$ は1以上)のような単量体を多く含む場合は結晶化度が低下するおそれがある。具体的には第2層は、 $\text{CF}_2 = \text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$ と $\text{CF}_2 = \text{CF}_2$ との共重合体が好ましい。

含フッ素陽イオン交換膜を形成する第1層は、含水率24質量%以上であることが好ましい。含水率が24質量%に満たない場合は、透水量が低下するおそれがあるので好ましくない。含水率が26質量%以上であると、透水量がより好ましい範囲になるのでさらに好ましい。ただし、含水率( $W$ )があまり高くなると、膜強度が低下するので、含水率は44質量%以下であることが好ましい。含水率は、第1層を構成するイオン交換樹脂からなるフィルムを、90、12質量%の水酸化ナトリウム水溶液中に16時間浸漬した後、取り出して常温で測定した質量を $W_1$ とし、測定後のフィルムを温度150で16時間真空乾燥した後、取り出して常温で測定した質量を $W_2$ として次式より求めた。

$$W = ((W_1 - W_2) / W_2) \times 100$$

第1層の厚さは、20～300 $\mu\text{m}$ であることが好ましい。厚さが20 $\mu\text{m}$ に満たない場合は、膜の強度が低下するので好ましくない。厚さが300 $\mu\text{m}$ を超える場合は、膜の抵抗が大きくなるので好ましくない。第2層のより好ましい厚さは、30～100 $\mu\text{m}$ である。

本発明の含フッ素陽イオン交換膜は、そのままで使用できるが、好ましくは、陽イオン交換膜の少なくとも一表面に、特に好ましくは少なくとも陽イオン交換膜の陽極側表面に塩素ガス開放のための処理を施すことにより、電流効率の長期安定性をさらに改良することができる。

陽イオン交換膜の表面にガス開放のための処理を施す方法としては、膜表面に微細な凹凸を施す方法(特公昭60-26495号)、電解槽に鉄化合物、酸化ジルコニウムなどを含む液を供給して膜表面に親水性無機粒子を含むガス開放被覆層を付着する方法(特開昭56-152980号)、ガスおよび液透過性の電極活性を有しない粒子を含む多孔質層を設ける方法(特開昭56-75583号および特開昭57-39185号公報)などが例示される。陽イオン交換膜の表面のガス解放被覆層は電流効率の長期安定性を改良する効果のほかに電解下における電圧をさらに低減することができる。

本発明の含フッ素陽イオン交換膜は、必要に応じ、好ましくはポリテトラフルオロエチレンなどの含フッ素重合体からなる織布、不織布フィブリル、多孔体等で補強することができる。

本発明の含フッ素イオン交換膜を、陽極室と陰極室の隔膜として用いることにより長期間安定して食塩電解を行うことができる。このときの電解槽は、単極型でも複極型でもよい。また電解槽を構成する材料は、陽極室の場合には食塩水および塩素に耐性があるもの、例えばチタンが使用され、陰極室の場合には水酸化ナトリウムおよび水素に耐性があるステンレスまたはニッケルなどが使用される。本発明において電極を配置する場合、陰極はイオン交換膜に接触して配置しても、また適宜の間隔をあけ配置してもよい。

#### 実施例

##### [例1]

$\text{CF}_2 = \text{CF}_2$  /  $\text{CF}_2 = \text{CFO}(\text{CF}_2)_3\text{CO}_2\text{CH}_3$  共重合体からなるイオン交換容量0.95mmol/gの樹脂A、および、 $\text{CF}_2 = \text{CF}_2$  /  $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{F}$  共重合体からなるイオン交換容量1.13mmol/gの樹脂Bを合成した。次に、樹脂Aと樹脂Bとを共押し出し法により成形し、樹脂A層の厚さ7 $\mu\text{m}$ 、樹脂B層の厚さ65 $\mu\text{m}$ の2層構成のフィルムAを得た。また、樹脂Bを溶融押し出し法により成形し、厚さ22 $\mu\text{m}$ フィルムBを得た。

一方、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)フィルムを急速延伸した後、100デニールの太さにスリットして得たモノフィラメントのPTFE系と、5デニールのポリエチレンテレフタレート(PET)繊維を6本引きそろえて撚ったマルチフィラメントのPET系とを、PTFE系1本に対し、PET系2本の交互配列で平織りし、糸密度30本/

10

20

30

40

50

cmの補強織布を得た。この織布をロールプレス機を用い、織布厚さが約80 μmとなるように扁平化した。

これら得られた織布とフィルムを、フィルムB、織布、フィルムA（樹脂A層が離型用PETフィルム側になるように）、離型用PETフィルム（厚さ100 μm）の順に重ね、加熱ロールを用いて積層した。そして離型用PETフィルムを剥がし、補強された積層膜を得た。

次に、平均粒子径1 μmの酸化ジルコニウムを29.0、メチルセルロース1.3質量%、シクロヘキサノール4.6質量%、シクロヘキサン1.5質量%、水63.6質量%からなるペーストを積層膜のフィルムBの側にロールプレスにより転写を行い、ガス開放性被覆層を付着させた。このときの酸化ジルコニウムの付着量は20 g/m<sup>2</sup>であった。

次に、ジメチルスルホキシド30質量%、水酸化カリウム15質量%の水溶液に浸漬し、CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>基およびSO<sub>3</sub>F基を加水分解した。次いで炭酸水素ナトリウム4質量%水溶液に浸漬することで、イオン交換基の対イオンをNaイオンに転換した。

さらに、樹脂Bの酸型ポリマーを2.5質量%含有するエタノール溶液に、平均粒子径5 μmの酸化ジルコニウムを13質量%分散させた分散液を調合し、この分散液を上記積層膜のフィルムA側へ噴霧し、ガス開放性被覆層を付着させた。このときの酸化ジルコニウムの付着量は10 g/m<sup>2</sup>であった。

別に、樹脂Aをフィルム成形して前記加水分解処理し、結晶化度を測定したところ19.3%であった。同様に、樹脂Bをフィルム成形して前記加水分解処理し、含水率を測定したところ31質量%であった。

このようにして得た含フッ素陽イオン交換膜を、電解槽内でフィルムAが陰極に面するように配置して、塩化ナトリウム水溶液の電解を行った。電解は陰極液が循環しにくい場所が陰極室枠内に生じるように、有効通電面積1.5 dm<sup>2</sup>の電解槽（高さ5 cm、幅30 cm）を用い陰極室の供給水入り口を陰極室下部、生成する水酸化ナトリウム水溶液出口を陰極室上部に配した。陽極としてはチタンのパンチドメタル（短径4 mm、長径8 mm）に酸化ルテニウムと酸化イリジウムと酸化チタンの固溶体を被覆したものを、陰極としてはSUS304製パンチドメタル（短径5 mm、長径10 mm）にルテニウム入りラネーニッケルを電着したものを、用いた。

また電解は陽極と膜とが接触するように陰極側を加圧状態にし、290 g/Lの塩化ナトリウム水溶液をおよび水をそれぞれ陽極室および陰極室に供給しながら、陽極室から排出される塩化ナトリウム濃度を200 g/L、陰極室から排出される水酸化ナトリウム濃度を32質量%に保ちつつ、温度90、電流密度5 kA/m<sup>2</sup>の条件で1週間電解を行ったところ、電流効率は97.0%、透水量は5.0 mol/Fであった。

#### [例2]

例1の膜を上記電解槽にて290 g/Lの塩化ナトリウム水溶液を陽極室に供給しながら、陰極室には水を供給しないで、陽極室から排出される塩化ナトリウム濃度を180 g/Lに保ちつつ、温度90、電流密度6 kA/m<sup>2</sup>の条件で電解を行ったところ、陰極室から排出される水酸化ナトリウム濃度は32.8質量%、電流効率は96.5%、透水量は5.3 mol/Fであった。

#### [例3～9]

例1に記載した製膜方法および電解条件で、フィルムAの樹脂A層のイオン交換容量および膜厚、及び/又はフィルムAの樹脂B層のイオン交換容量のみを変えて電解を行った。なおフィルムBには樹脂Bの厚み22 μmを用いた。このうち例6から9は比較例である。イオン交換容量は、 $CF_2 = CF_2 / CF_2 = CFO(CF_2)_3CO_2CH_3$ 、および、 $CF_2 = CF_2 / CF_2CF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2SO_3F$ 共重合体におけるモノマー比を変えることにより変化し、いずれも $CF_2 = CF_2$ の比が多くなるほどイオン交換容量が減少する。結果を表1に示す。表1において、ARはイオン交換容量を意味する。

#### [例10]

フィルムAの樹脂Aに $CF_2 = CF_2 / CF_2 = CF_2 / CF_2CF_2CF(CF_3)O$

10

20

30

40

50

$\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$  共重合体のイオン交換容量  $0.94 \text{ meq/g}$  を、樹脂 B に  $\text{CF}_2 = \text{CF}_2 / \text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{F}$  共重合体を用い、例 1 に記載した製膜方法および電解条件で電解を行った。結果を表 1 に示す。

[表 1]

| 例  | フィルム A 中の樹脂 A 層 |                         |             | 樹脂 B           |              | 電流効率<br>(%) | 透水量<br>(mol/F) |
|----|-----------------|-------------------------|-------------|----------------|--------------|-------------|----------------|
|    | AR<br>(mmol/g)  | 膜厚<br>( $\mu\text{m}$ ) | 結晶化度<br>(%) | AR<br>(mmol/g) | 含水率<br>(質量%) |             |                |
| 1  | 0.95            | 7                       | 19.3        | 1.13           | 31           | 97.0        | 5.0            |
| 2  | 0.95            | 7                       | 19.3        | 1.13           | 31           | 96.5        | 5.3            |
| 3  | 0.95            | 4                       | 19.3        | 1.13           | 31           | 97.0        | 5.1            |
| 4  | 0.95            | 7                       | 19.3        | 1.10           | 28           | 97.0        | 4.9            |
| 5  | 0.90            | 7                       | 21.0        | 1.13           | 31           | 96.2        | 4.9            |
| 6  | 1.00            | 7                       | 17.7        | 1.13           | 31           | 89.0        | 4.4            |
| 7  | 0.85            | 7                       | 22.7        | 1.13           | 31           | 94.4        | 4.6            |
| 8  | 0.95            | 20                      | 19.3        | 1.13           | 31           | 88.4        | 3.8            |
| 9  | 0.95            | 7                       | 19.3        | 0.95           | 18           | 92.9        | 4.4            |
| 10 | 0.94            | 7                       | 15.5        | 1.10           | 28           | 91.5        | 4.5            |

例 6、例 10 では、フィルム A として結晶性が低く、透水量が  $4.8 \text{ mol/F}$  未満の陽イオン交換膜を採用した例である。例 7 では、フィルム A の結晶性が高く、その結果陽イオン交換膜の透水量が  $4.8 \text{ mol/F}$  未満の陽イオン交換膜を採用した例である。例 8 では、フィルム A の厚さが厚く、陽イオン交換膜の透水量が  $4.8 \text{ mol/F}$  未満の陽イオン交換膜を採用した例である。例 9 は、フィルム B の含水率が低く、透水量が  $4.8 \text{ mol/F}$  未満の陽イオン交換膜を採用した例である。例 6 ~ 9 では、供給される水によって希釈されにくい部分の陰極液濃度が局所的に高くなり、電流効率が低下した。

#### 産業上の利用可能性

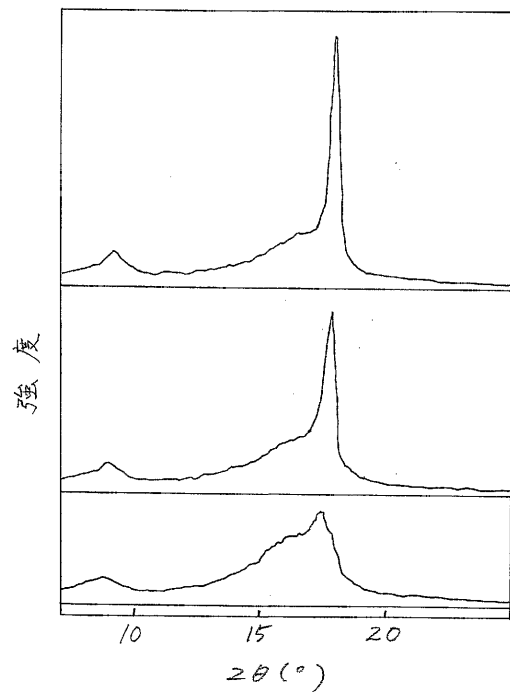
本発明の電解用含フッ素陽イオン交換膜は、特別な液循環手段をもたない電解槽に装着しても均一な陰極液濃度を維持できる優れた効果を有する。特に水の供給を止めた運転も可能であるため、水の精製装置、電解槽までの配管、調整用のバルブ、流量計、陰極室内で均一に分散させるための構造体などの付帯設備をなくすることができる。また、食塩の分解率を高めることができるため、原料塩の使用量を低減する効果がある。

#### 【図面の簡単な説明】

図 1：膜の X 線回折パターンの例。図 1 において、縦軸は強度（任意単位）である。

【図 1】

Fig. 1



---

フロントページの続き

(56)参考文献 特開平 0 5 - 0 9 8 4 8 6 ( J P , A )  
特開昭 5 8 - 0 3 7 1 8 5 ( J P , A )  
特開昭 5 0 - 0 9 3 2 9 6 ( J P , A )  
特開昭 5 4 - 1 0 3 7 8 6 ( J P , A )  
特開 2 0 0 0 - 0 0 1 7 9 4 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C25B 1/00 ~ 9/04  
C25B13/00 ~ 15/08  
C25B11/00 ~ 11/20  
B01D53/22、61/00 ~ 71/82  
C02F 1/44  
C08J 5/22  
C08L 27/12