

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号  
特許第7320520号  
(P7320520)

(45)発行日 令和5年8月3日(2023.8.3)

(24)登録日 令和5年7月26日(2023.7.26)

(51)国際特許分類	F I		
C 2 5 B 15/02 (2021.01)	C 2 5 B	15/02	
C 2 5 B 9/77 (2021.01)	C 2 5 B	9/77	
C 2 5 B 9/19 (2021.01)	C 2 5 B	9/19	
C 2 5 B 15/00 (2006.01)	C 2 5 B	15/00	3 0 2 A
	C 2 5 B	15/00	3 0 3

請求項の数 8 (全72頁)

(21)出願番号	特願2020-548424(P2020-548424)	(73)特許権者	000000033 旭化成株式会社 東京都千代田区有楽町一丁目1番2号
(86)(22)出願日	令和1年9月12日(2019.9.12)	(74)代理人	100079108 弁理士 稲葉 良幸
(86)国際出願番号	PCT/JP2019/035847	(74)代理人	100109346 弁理士 大貫 敏史
(87)国際公開番号	WO2020/059623	(74)代理人	100117189 弁理士 江口 昭彦
(87)国際公開日	令和2年3月26日(2020.3.26)	(74)代理人	100134120 弁理士 内藤 和彦
審査請求日	令和3年3月17日(2021.3.17)	(72)発明者	船川 明恭 東京都千代田区有楽町一丁目1番2号 旭化成株式会社内
(31)優先権主張番号	特願2018-177382(P2018-177382)	(72)発明者	森川 卓也
(32)優先日	平成30年9月21日(2018.9.21)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 電解槽の製造方法、積層体、電解槽、及び電解槽の運転方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

陽極と、前記陽極に対向する陰極と、前記陽極と前記陰極との間に配される隔膜と、を備える既存電解槽に、電解用電極及び新たな隔膜を含む積層体、又は新たな隔膜のみを組み込むことにより、新たな電解槽を製造する方法であって、

前記新たな隔膜として、

電解槽内の、互いに対向する枠体よりなる陽極側ガスケットと陰極側ガスケットの、枠内の面積に相当する前記新たな隔膜の面積において、

電解槽に組み込んだ時の、平衡液で平衡させた面積を  $A_i$  とし、

電解槽運転後、15～65の純水である水溶液で平衡させた面積を  $A_s$  としたとき、

$A_s / A_i$  が、0.915以上1.05以下であるものを用い、

前記平衡液が、0.00001～25m l / LのNaOH水溶液、又は、0.04～1.5m l / LのNaHCO<sub>3</sub>水溶液である、

電解槽の製造方法。

【請求項2】

前記電解用電極及び前記新たな隔膜を含む積層体を形成する工程を有し、

当該積層体を形成する工程を、当該積層体を組み込む前記既存電解槽外で行い、

前記積層体を一体として、前記既存電解槽に組み込む、

請求項1に記載の電解槽の製造方法。

【請求項3】

10

20

前記積層体又は新たな隔膜を、前記既存電解槽に組み込む前段階として、前記新たな隔膜を前記平衡液により平衡状態とし、

前記積層体又は新たな隔膜を前記既存電解槽に組み込み、当該電解槽運転後に、前記平衡液とは異なる水溶液を用いて、前記積層体又は新たな隔膜に接触させる工程を有する、請求項 1 又は 2 に記載の電解槽の製造方法。

【請求項 4】

前記  $A_s / A_i$  が、0.915 以上 1.05 以下である前記新たな隔膜を選択する工程を有する、請求項 1 乃至 3 のいずれか一項に記載の電解槽の製造方法。

【請求項 5】

請求項 1 乃至 4 のいずれか一項に記載の電解槽の製造方法に用いる積層体であって、  
電解用電極及び新たな隔膜を含み、  
前記新たな隔膜が、  
電解槽内の、互に対向する枠体よりなる陽極側ガスケットと陰極側ガスケットの、枠内の面積に相当する前記新たな隔膜の面積において、  
電解槽に組み込んだ時の、平衡液で平衡させた面積を  $A_i$  とし、  
電解槽運転後、15 ~ 65 の純水である水溶液で平衡させた時の面積を  $A_s$  としたとき、

10

$A_s / A_i$  が、0.915 以上 1.05 以下であり、  
前記平衡液が、0.00001 ~ 25 mol / L の NaOH 水溶液、又は、0.04 ~ 1.5 mol / L の NaHCO<sub>3</sub> 水溶液である、  
積層体。

20

【請求項 6】

陽極と、  
前記陽極を支持する陽極枠と、  
前記陽極枠上に配される陽極側ガスケットと、  
前記陽極に対向する陰極と、  
前記陰極を支持する陰極枠と、  
前記陰極枠上に配され、前記陽極側ガスケットと対向する陰極側ガスケットと、  
電解用電極及び隔膜を含む積層体と、  
を備える電解槽であって、  
前記隔膜が、  
前記陽極側及び陰極側ガスケットの枠内の面積に相当する当該隔膜の面積において、  
前記積層体を電解槽に組み込んだ時の、平衡液で平衡させた面積を  $A_i$  とし、  
電解槽運転後、15 ~ 65 の純水である水溶液で平衡させた面積を  $A_s$  としたとき、  
 $A_s / A_i$  が、0.915 以上 1.05 以下であり、  
前記平衡液が、0.00001 ~ 25 mol / L の NaOH 水溶液、又は、0.04 ~ 1.5 mol / L の NaHCO<sub>3</sub> 水溶液である、電解槽。

30

【請求項 7】

陽極と、  
前記陽極を支持する陽極枠と、  
前記陽極枠上に配される陽極側ガスケットと、  
前記陽極に対向する陰極と、  
前記陰極を支持する陰極枠と、  
前記陰極枠上に配され、前記陽極側ガスケットと対向する陰極側ガスケットと、  
電解用電極及び隔膜を含む積層体、又は前記陽極と陰極との間に配される隔膜と、を備える電解槽の運転方法であって、  
更新用の隔膜を、0.00001 ~ 25 mol / L の NaOH 水溶液、又は 0.04 ~ 1.5 mol / L の NaHCO<sub>3</sub> 水溶液である平衡液により平衡状態とする工程と、  
前記平衡液により平衡状態となった前記隔膜又は積層体を、電解槽に組み込み前記陽極側ガスケットと陰極側ガスケットの間に把持して固定する工程と、

40

50

電解槽を運転させ、当該電解槽の運転後に、前記隔膜を 15 ~ 65 の純水である水溶液により洗浄して平衡状態とする工程と、  
を有する、  
電解槽の運転方法。

【請求項 8】

陽極と、  
前記陽極を支持する陽極枠と、  
前記陽極枠上に配される陽極側ガスケットと、  
前記陽極に対向する陰極と、  
前記陰極を支持する陰極枠と、  
前記陰極枠上に配され、前記陽極側ガスケットと対向する陰極側ガスケットと、  
前記陽極と前記陰極との間に配される隔膜と、を備える電解槽の運転方法であって、  
更新用の隔膜を平衡液により平衡状態とする工程と、  
前記平衡液により平衡状態となった前記隔膜又は当該隔膜と電解用電極とを積層した積層体を、電解槽に組み込み前記陽極側ガスケットと陰極側ガスケットとの間に挟持して固定する工程と、

10

電解槽を運転させ、当該電解槽運転後に前記隔膜を水溶液により平衡状態とする工程と、  
を、有し、

前記電解槽内の、互いに対応する陽極側ガスケットと陰極側ガスケットの枠内の面積に相当する前記隔膜の面積において、

20

電解槽に組み込んだ時の、平衡液で平衡させた面積を  $A_i$  とし、  
電解槽運転後、水溶液で平衡させた面積を  $A_s$  としたとき、  
 $A_s / A_i$  が、0.915 以上 1.05 以下となるようにする、  
請求項 7 に記載の電解槽の運転方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電解槽の製造方法、積層体、電解槽、及び電解槽の運転方法に関する。

【背景技術】

【0002】

食塩水等のアルカリ金属塩化物水溶液の電気分解、水の電気分解（以下、併せて「電解」という。）では、隔膜、より具体的にはイオン交換膜や微多孔膜を備えた電解槽を用いた方法が利用されている。

30

この電解槽は、多くの場合その内部に多数直列に接続された電解セルを備える。各電解セルの間に隔膜を介在させて電解が行われる。

電解セルでは、陰極を有する陰極室と、陽極を有する陽極室とが、隔壁（背面板）を介して、あるいはプレス圧力、ボルト締め等による押し付けを介して、背中合わせに配置されている。

従来、これら電解槽に使用される陽極、陰極は、それぞれ電解セルの陽極室、陰極室に溶接、折り込み等の方法により固定され、その後、保管、顧客先へ輸送される。

40

一方、隔膜はそれ自体単独で塩化ビニル（塩ビ）製のパイプ等に巻いた状態で保管、顧客先へ輸送される。顧客先では電解セルを電解槽のフレーム上に並べ、隔膜を電解セルの間に挟んで電解槽を組み立てる。このようにして電解セルの製造および顧客先での電解槽の組立が実施されている。

このような電解槽に適用しうる構造物として、特許文献 1、2 には、隔膜と電極が一体となった構造物が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【文献】特開昭 58 - 048686 号公報

50

特開昭 5 5 - 1 4 8 7 7 5 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

電解運転をスタートし、継続していくと様々な要因で各部品は劣化、電解性能が低下し、ある時点で各部品を交換することになる。

隔膜は電解セルの間から抜き出し、新しい隔膜を挿入することにより比較的簡単に更新することができる。

一方、陽極や陰極は電解セルに固定されているため、電極更新時には電解槽から電解セルを取り出し、専用の更新工場まで搬出、溶接等の固定を外して古い電極を剥ぎ取った後、新しい電極を設置し、溶接等の方法で固定、電解工場に運搬、電解槽に戻す、という非常に煩雑な作業が発生するという課題がある。

10

ここで、特許文献 1、2 に記載の隔膜と電極とを熱圧着にて一体とした構造物を上記の更新に利用することが考えられるが、当該構造物は、実験室レベルでは比較的容易に製造可能であっても、実際の商業サイズの電解セル（例えば、縦 1.5 m、横 3 m）に合わせ製造することは容易ではない。また、電解性能（電解電圧、電流効率、苛性ソーダ中食塩濃度等）、耐久性が著しく悪い。

また、電極と隔膜を湿潤状態かつ、接触させた状態にしておくと、例えば陰極に使用されているニッケル基材からニッケルがわずかに溶出し、溶出したニッケルが隔膜に付着し、隔膜の性能を低下させてしまうという課題がある。

20

なお、本発明者らは、電解槽運転時の隔膜の状態に着目したところ、所定の液体により平衡させた際の隔膜の表面積が変動すること、ニッケルが隔膜に付着することによる隔膜性能低下を防止できることを見出している。

一方、特許文献 1、2 には、隔膜の表面積の変動について、さらには、ニッケルが隔膜に付着することによる隔膜性能の変化については、何らの言及もなされておらず、特許文献 1、2 に記載の技術においては、隔膜の表面積の変動が過度に大きすぎることに起因する耐久性の悪化を招来するおそれがあり、また、ニッケルが隔膜に付着することにより隔膜の性能低下を招来するおそれがある、という問題を有している。

【0005】

本発明は、上記の従来技術が有する課題に鑑みてなされたものであり、電解槽における電解用電極と隔膜の更新の際の作業効率を向上させることができ、かつ更新後も優れた電解性能を発現することができる電解槽の製造方法を提供することを目的とする。

30

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、陽極と、前記陽極に対向する陰極と、前記陰極と前記陰極との間に配される隔膜と、を備える既存電解槽に、電解用電極及び新たな隔膜を含む積層体、又は新たな隔膜を組み込むことにより、新たな電解槽を製造する方法において、前記新たな隔膜として、電解槽内の、互いに対向する枠体よりなる陽極側ガスケットと陰極側ガスケットの、枠内の面積に相当する前記新たな隔膜の面積において、電解槽に組み込んだ時の、平衡液で平衡させた面積を  $A_i$  とし、電解槽運転後、水溶液で平衡させた面積を  $A_s$  としたとき、 $A_s / A_i$  を所定の数値範囲に特定することにより、電解用電極と隔膜の更新の作業効率の向上が図られ、かつ更新後も優れた電解性能を発現できることを見出し、本発明を完成するに至った。

40

すなわち、本発明は、以下の通りである。

【0007】

〔1〕

陽極と、前記陽極に対向する陰極と、前記陽極と前記陰極との間に配される隔膜と、を備える既存電解槽に、電解用電極及び新たな隔膜を含む積層体、又は新たな隔膜のみを組み込むことにより、新たな電解槽を製造する方法であって、

前記新たな隔膜として、

50

電解槽内の、互いに対向する枠体よりなる陽極側ガスケットと陰極側ガスケットの、枠内の面積に相当する前記新たな隔膜の面積において、

電解槽に組み込んだ時の、平衡液で平衡させた面積を  $A_i$  とし、

電解槽運転後、水溶液で平衡させた面積を  $A_s$  としたとき、

$A_s / A_i$  が、0.87 を超えて 1.1 未満であるものを用いる、

電解槽の製造方法。

〔 2 〕

前記電解用電極及び前記新たな隔膜を含む積層体を形成する工程を有し、

当該積層体を形成する工程を、当該積層体を組み込む前記既存電解槽外で行い、

前記積層体を一体として、前記既存電解槽に組み込む、

前記〔 1 〕に記載の電解槽の製造方法。

10

〔 3 〕

前記積層体又は新たな隔膜を、前記既存電解槽に組み込む前段階として、前記新たな隔膜を前記平衡液により平衡状態とし、

前記積層体又は新たな隔膜を前記既存電解槽に組み込み、当該電解槽運転後に、前記平衡液とは異なる水溶液を用いて、前記積層体又は新たな隔膜に接触させる工程を有する、前記〔 1 〕又は〔 2 〕に記載の電解槽の製造方法。

〔 4 〕

前記平衡液が、0.00001 ~ 25 ml / L の NaOH 水溶液である、前記〔 1 〕乃至〔 3 〕のいずれかーに記載の電解槽の製造方法。

20

〔 5 〕

前記平衡液が、0.04 ~ 1.5 ml / L の NaHCO<sub>3</sub> 水溶液である、前記〔 1 〕乃至〔 3 〕のいずれかーに記載の電解槽の製造方法。

〔 6 〕

前記水溶液が純水であり、当該純水の温度が 15 ~ 65 °C である、前記〔 1 〕乃至〔 5 〕のいずれかーに記載の電解槽の製造方法。

〔 7 〕

前記  $A_s / A_i$  が、0.87 を超えて 1.1 未満である前記新たな隔膜を選択する工程を有する、前記〔 1 〕乃至〔 6 〕のいずれかーに記載の電解槽の製造方法。

〔 8 〕

前記〔 1 〕乃至〔 7 〕のいずれかーに記載の電解槽の製造方法に用いる積層体であって、電解用電極及び新たな隔膜を含み、

前記新たな隔膜が、

電解槽内の、互いに対向する枠体よりなる陽極側ガスケットと陰極側ガスケットの、枠内の面積に相当する前記新たな隔膜の面積において、

電解槽に組み込んだ時の、平衡液で平衡させた面積を  $A_i$  とし、

電解槽運転後、水溶液で平衡させた時の面積を  $A_s$  としたとき、

$A_s / A_i$  が、0.87 を超えて 1.1 未満である、

積層体。

〔 9 〕

陽極と、

前記陽極を支持する陽極枠と、

前記陽極枠上に配される陽極側ガスケットと、

前記陽極に対向する陰極と、

前記陰極を支持する陰極枠と、

前記陰極枠上に配され、前記陽極側ガスケットと対向する陰極側ガスケットと、

電解用電極及び隔膜を含む積層体と、

を備える電解槽であって、

前記隔膜が、

前記陽極側及び陰極側ガスケットの枠内の面積に相当する当該隔膜の面積において、

30

40

50

前記積層体を電解槽に組み込んだ時の、平衡液で平衡させた面積を  $A_i$  とし、  
電解槽運転後、水溶液で平衡させた面積を  $A_s$  としたとき、  
 $A_s / A_i$  が、0.87 を超えて 1.1 未満である、電解槽。

〔10〕

陽極と、  
前記陽極を支持する陽極枠と、  
前記陽極枠上に配される陽極側ガスケットと、  
前記陽極に対向する陰極と、  
前記陰極を支持する陰極枠と、  
前記陰極枠上に配され、前記陽極側ガスケットと対向する陰極側ガスケットと、  
電解用電極及び隔膜を含む積層体、又は前記陽極と陰極との間に配される隔膜と、を備える電解槽の運転方法であって、  
更新用の隔膜を、0.00001 ~ 25 mol/L の NaOH 水溶液、又は 0.04 ~ 1.5 mol/L の NaHCO<sub>3</sub> 水溶液である平衡液により平衡状態とする工程と、  
前記平衡液により平衡状態となった前記隔膜又は積層体を、電解槽に組み込み前記陽極側ガスケットと陰極側ガスケットの間に把持して固定する工程と、  
電解槽を運転させ、当該電解槽の運転後に、前記隔膜を前記平衡液とは異なる水溶液により洗浄して平衡状態とする工程と、  
を有する、電解槽の運転方法。

10

〔11〕

陽極と、  
前記陽極を支持する陽極枠と、  
前記陽極枠上に配される陽極側ガスケットと、  
前記陽極に対向する陰極と、  
前記陰極を支持する陰極枠と、  
前記陰極枠上に配され、前記陽極側ガスケットと対向する陰極側ガスケットと、  
前記陽極と前記陰極との間に配される隔膜と、を備える電解槽の運転方法であって、  
更新用の隔膜を平衡液により平衡状態とする工程と、  
前記平衡液により平衡状態となった前記隔膜又は当該隔膜と電解用電極とを積層した積層体を、電解槽に組み込み前記陽極側ガスケットと陰極側ガスケットとの間に挟持して固定する工程と、  
電解槽を運転させ、当該電解槽運転後に前記隔膜を水溶液により平衡状態とする工程と、  
を、有し、  
前記電解槽内の、互いに対向する陽極側ガスケットと陰極側ガスケットの枠内の面積に相当する前記隔膜の面積において、  
電解槽に組み込んだ時の、平衡液で平衡させた面積を  $A_i$  とし、  
電解槽運転後、水溶液で平衡させた面積を  $A_s$  としたとき、  
 $A_s / A_i$  が、0.87 を超えて 1.1 未満となるようにする、  
電解槽の運転方法。

20

30

【発明の効果】

40

〔0008〕

本発明の電解槽の製造方法によれば、電解槽における電解用電極と隔膜の更新の際の作業効率を向上させることができ、かつ更新後も優れた電解性能を発現することができる。

【図面の簡単な説明】

〔0009〕

【図1】電解セルの模式的断面図である。

【図2】2つの電解セルが直列に接続された状態を示す模式的断面図である。

【図3】電解槽の模式図である。

【図4】電解槽を組み立てる工程を示す模式的斜視図である。

【図5】電解セルが備える逆電流吸収体の模式的断面図である。

50

【図 6】本発明の一実施形態における電解用電極の模式的断面図である。

【図 7】イオン交換膜の一実施形態を例示する断面模式図である。

【図 8】イオン交換膜を構成する強化芯材の開口率を説明するための概略図である。

【図 9】(A)イオン交換膜の連通孔を形成する方法を説明するための、連通孔形成前の模式図である。(B)イオン交換膜に連通孔を形成する方法を説明するための、連通孔形成後の模式図である。

【発明を実施するための形態】

【0010】

以下、本発明の実施形態(以下、本実施形態ともいう)について、必要に応じて図面を参照しつつ詳細に説明する。

以下の実施形態は、本発明を説明するための例示であり、本発明は以下の内容に限定されない。

また、添付図面は実施形態の一例を示したものであり、実施形態はこれに限定して解釈されるものではない。

本発明は、その要旨の範囲内で適宜に変形して実施できる。なお、図面中上下左右等の位置関係は、特に断らない限り、図面に示す位置関係に基づく。図面の寸法及び比率は図示されたものに限られるものではない。

【0011】

〔電解槽の製造方法〕

本実施形態の電解槽の製造方法は、陽極と、前記陽極に対向する陰極と、前記陽極と前記陰極との間に配される隔膜と、を備える既存電解槽に、電解用電極及び新たな隔膜を含む積層体、又は新たな隔膜のみを組み込むことにより、新たな電解槽を製造する方法であって、前記新たな隔膜として、電解槽内の、互に対向する枠体よりなる陽極側ガスケットと陰極側ガスケットの、枠内の面積に相当する前記新たな隔膜の面積において、電解槽に組み込んだ時の、平衡液で平衡させた面積を  $A_i$  とし、電解槽運転後、水溶液で平衡させた面積を  $A_s$  としたとき、 $A_s / A_i$  が、0.87 を超えて 1.1 未満であるものを用いるものである。

なお、「電解槽に組み込んだ時」とは、隔膜を「電解槽に組み込む際」と同義であり、「電解槽運転後」とは、隔膜が電解槽に組み込まれた後の状態のことを指し、電解液の張り込み工程、電流を流す工程、電流を停止する工程、電解液を安全な洗浄液に置換して洗浄する工程のいずれも含むものとする。

本実施形態に係る電解槽の製造方法によれば、電解用電極と隔膜との積層体、又は隔膜のみを交換することで電解槽における部材を更新できるため、特に積層体で更新する場合は、電解セルの取出、搬出、古い電極の除去、新しい電極の設置・固定、電解槽への運搬・設置、といった煩雑な作業を伴うことなく、電解槽における部材の更新の際の作業効率を向上させることができ、また、更新後も優れた電解性能を発現することができる。

さらに、隔膜を平衡状態とする液種やその温度環境に応じて寸法、すなわち表面積が変化するとの知見から、当該隔膜を電解槽に組み込んだ時の平衡液で平衡させた面積を  $A_i$  とし、電解槽運転後、水溶液で平衡させた面積を  $A_s$  としたとき、 $A_s / A_i$  が所定の数値範囲となるような隔膜で更新する。

これにより、各平衡操作に起因する隔膜の膨潤又は収縮状態の差を低減し、電解槽内部の各部材への隔膜の膨潤又は収縮による影響を低減し、かつ隔膜自体の耐久性の向上も図られ、更新後も優れた電解性能を発現することができる。

【0012】

本実施形態において、既存電解槽は、陽極と、前記陽極に対向する陰極と、前記陽極と前記陰極との間に配される隔膜とを備えるものである。

既存電解槽は、上記した構成部材を含む限り特に限定されず、種々公知の構成を適用することができる。

なお、既存電解槽における陽極は、電解用電極と新たな隔膜とを含む積層体を組み込むことにより電解用電極と接した状態となった場合には、実質的には給電体として機能する

10

20

30

40

50

ものであり、電解用電極と接していない場合、それ自体が陽極として機能するものである。

同様に、既存電解槽における陰極は、電解用電極と新たな隔膜とを含む積層体を組み込むことにより電解用電極と接した状態となった場合には、実質的には給電体として機能するものであり、電解用電極と接していない場合、それ自体が陰極として機能するものである。ここで、給電体とは、劣化した電極（すなわち既存電極）や、触媒コーティングがされていない電極等を意味する。

#### 【0013】

本実施形態において、新たな電解槽は、既存電解槽において既に陽極又は陰極として機能している部材に加えて、電解用電極及び新たな隔膜を含む積層体、又は新たな隔膜を、さらに備えるものである。

10

すなわち、新たな電解槽の製造の際に配される「積層体を構成する電解用電極」は、陽極又は陰極として機能するものであり、既存電解槽における陰極及び陽極とは別体である。

本実施形態では、既存電解槽の運転に伴って陽極及び/又は陰極の電解性能が劣化した場合であっても、これとは別体の積層体を構成する電解用電極に交換することで、陽極及び/又は陰極の性能を更新することができる。

さらに、積層体を構成する新たな隔膜、又は隔膜を単独で更新する場合においても新たな隔膜が併せて配されることとなるため、運転に伴って性能が劣化した隔膜の性能も同時に更新することができる。

ここでいう「性能を更新」とは、既存電解槽が運転に供される前に有していた初期性能と同等の性能にする、又は、当該初期性能よりも高い性能とすることを意味する。

20

#### 【0014】

本実施形態において、既存電解槽は、「既に運転に供した電解槽」を想定しており、また、新たな電解槽は、本実施形態における、「積層体又は新たな隔膜」が組み込まれた電解槽を想定している。

すなわち、既存電解槽に本実施形態の積層体又は新たな隔膜を配したものは「新たな電解槽」となる。

#### 【0015】

以下、隔膜としてイオン交換膜を用い、食塩電解を行う場合を例として、電解槽の一実施形態を詳述する。

なお、本実施形態の電解槽は、食塩電解に限定されるものではなく、水電解、燃料電池などの各種用途に使用することができる。

30

なお、本明細書において、特に断りがない限り、「本実施形態における電解槽」は、「本実施形態における既存電解槽」及び「本実施形態における新たな電解槽」の双方を包含するものとして説明する。

また、既存電解槽における隔膜と、新たな隔膜とは、それぞれ、形状・材質・物性において同様とすることができる。

したがって、本明細書においては、特に断りがない限り、「本実施形態における電解用電極」は、「積層体として更新される電解用電極」を包含するものとし、「本実施形態における隔膜」は、「積層体として、又は単独で更新される新たな隔膜」を包含するものとし、「本実施形態における積層体」は、「新たな隔膜と電解用電極を含む積層体」を包含するものとして説明する。

40

#### 【0016】

##### 〔電解セル〕

まず、本実施形態における電解槽の構成単位として使用できる電解セルについて説明する。図1は、電解セル50の断面図である。

電解セル50は、陽極室60と、陰極室70と、陽極室60及び陰極室70の間に設置された隔壁80と、陽極室60に設置された陽極11と、陰極室70に設置された陰極21と、を備える。必要に応じて基材18aと当該基材18a上に形成された逆電流吸収層18bとを有し、陰極室内に設置された逆電流吸収体18と、を備えてもよい。1つの電解セル50に属する陽極11及び陰極21は互いに電氣的に接続されている。換言すれば

50

、電解セル50は次の陰極構造体を備える。陰極構造体90は、陰極室70と、陰極室70に設置された陰極21と、陰極室70内に設置された逆電流吸収体18と、を備え、逆電流吸収体18は、図5に示すように基材18aと当該基材18a上に形成された逆電流吸収層18bとを有し、陰極21と逆電流吸収層18bとが電氣的に接続されている。陰極室70は、集電体23と、当該集電体を支持する支持体24と、金属弾性体22とを更に有する。金属弾性体22は、集電体23及び陰極21の間に設置されている。支持体24は、集電体23及び隔壁80の間に設置されている。集電体23は、金属弾性体22を介して、陰極21と電氣的に接続されている。隔壁80は、支持体24を介して、集電体23と電氣的に接続されている。したがって、隔壁80、支持体24、集電体23、金属弾性体22及び陰極21は電氣的に接続されている。陰極21及び逆電流吸収層18bは電氣的に接続されている。陰極21及び逆電流吸収層は、直接接続されていてもよく、集電体、支持体、金属弾性体又は隔壁等を介して間接的に接続されていてもよい。陰極21の表面全体は還元反応のための触媒層で被覆されていることが好ましい。また、電氣的接続の形態は、隔壁80と支持体24、支持体24と集電体23、集電体23と金属弾性体22がそれぞれ直接取り付けられ、金属弾性体22上に陰極21が積層される形態であってもよい。これらの各構成部材を互いに直接取り付ける方法として、溶接等があげられる。また、逆電流吸収体18、陰極21、および集電体23を総称して陰極構造体90としてもよい。

10

#### 【0017】

図2は、電解槽4内において隣接する2つの電解セル50の断面図である。図3は、電解槽4を示す。図4は、電解槽4を組み立てる工程を示す。

20

#### 【0018】

図2に示すように、電解セル50、陽イオン交換膜51、電解セル50がこの順序で直列に並べられている。電解槽内において隣接する2つの電解セルのうち一方の電解セル50の陽極室と他方の電解セル50の陰極室との間に陽イオン交換膜51が配置されている。つまり、電解セル50の陽極室60と、これに隣接する電解セル50の陰極室70とは、陽イオン交換膜51で隔てられる。

図3に示すように、電解槽4は、陽イオン交換膜51を介して直列に接続された複数の電解セル50から構成される。つまり、電解槽4は、直列に配置された複数の電解セル50と、隣接する電解セル50の間に配置された陽イオン交換膜51と、を備える複極式電解槽である。

30

図4に示すように、電解槽4は、陽イオン交換膜51を介して複数の電解セル50を直列に配置して、プレス器5により連結されることにより組み立てられる。

#### 【0019】

電解槽4は、電源に接続される陽極端子7と陰極端子6とを有する。電解槽4内で直列に連結された複数の電解セル50のうち最も端に位置する電解セル50の陽極11は、陽極端子7に電氣的に接続される。電解槽4内で直列に連結された複数の電解セル2のうち陽極端子7の反対側の端に位置する電解セルの陰極21は、陰極端子6に電氣的に接続される。電解時の電流は、陽極端子7側から、各電解セル50の陽極及び陰極を経由して、陰極端子6へ向かって流れる。なお、連結した電解セル50の両端には、陽極室のみを有する電解セル(陽極ターミナルセル)と、陰極室のみを有する電解セル(陰極ターミナルセル)を配置してもよい。この場合、その一端に配置された陽極ターミナルセルに陽極端子7が接続され、他の端に配置された陰極ターミナルセルに陰極端子6が接続される。

40

#### 【0020】

塩水の電解を行なう場合、各陽極室60には塩水が供給され、陰極室70には純水又は低濃度の水酸化ナトリウム水溶液が供給される。各液体は、電解液供給管(図中省略)から、電解液供給ホース(図中省略)を経由して、各電解セル50に供給される。また、電解液及び電解による生成物は、電解液回収管(図中省略)より、回収される。電解において、塩水中のナトリウムイオンは、一方の電解セル50の陽極室60から、陽イオン交換膜51を通過して、隣の電解セル50の陰極室70へ移動する。よって、電解中の電流は

50

、電解セル50が直列に連結された方向に沿って、流れることになる。つまり、電流は、陽イオン交換膜51を介して陽極室60から陰極室70に向かって流れる。塩水の電解に伴い、陽極11側で塩素ガスが生成し、陰極21側で水酸化ナトリウム（溶質）と水素ガスが生成する。

#### 【0021】

（陽極室）

陽極室60は、陽極11または陽極給電体11を有する。ここでいう給電体としては、劣化した電極（すなわち既存電極）や、触媒コーティングがされていない電極等を意味する。本実施形態における電解用電極を陽極側へ挿入した場合には、11は陽極給電体として機能する。本実施形態における電解用電極を陽極側へ挿入しない場合には、11は陽極として機能する。また、陽極室60は、陽極室60に電解液を供給する陽極側電解液供給部と、陽極側電解液供給部の上方に配置され、隔壁80と略平行または斜めになるように配置されたパッフル板と、パッフル板の上方に配置され、気体が混入した電解液から気体を分離する陽極側気液分離部とを有することが好ましい。

10

#### 【0022】

（陽極）

本実施形態における電解用電極を陽極側へ挿入しない場合には、陽極室60の枠（すなわち、陽極枠）内には、陽極11が設けられている。陽極11としては、いわゆるDSA（登録商標）等の金属電極を用いることができる。DSAとは、ルテニウム、イリジウム、チタンを成分とする酸化物によって表面を被覆されたチタン基材の電極である。

20

形状としては、パンチングメタル、不織布、発泡金属、エキスパンドメタル、エレクトロフォーミングにより形成した金属多孔箔、金属線を編んで作製したいわゆるウーブンメッシュ等いずれのものも使用できる。

#### 【0023】

（陽極給電体）

本実施形態における電解用電極を陽極側へ挿入した場合には、陽極室60の枠内には、陽極給電体11が設けられている。陽極給電体11としては、いわゆるDSA（登録商標）等の金属電極を用いることもできるし、触媒コーティングがされていないチタンを用いることもできる。また、触媒コーティング厚みを薄くしたDSAを用いることもできる。さらに、使用済みの陽極を用いることもできる。

30

形状としては、パンチングメタル、不織布、発泡金属、エキスパンドメタル、エレクトロフォーミングにより形成した金属多孔箔、金属線を編んで作製したいわゆるウーブンメッシュ等いずれのものも使用できる。

#### 【0024】

（陽極側電解液供給部）

陽極側電解液供給部は、陽極室60に電解液を供給するものであり、電解液供給管に接続される。陽極側電解液供給部は、陽極室60の下方に配置されることが好ましい。陽極側電解液供給部としては、例えば、表面に開口部が形成されたパイプ（分散パイプ）等を用いることができる。かかるパイプは、陽極11の表面に沿って、電解セルの底部19に対して平行に配置されていることがより好ましい。このパイプは、電解セル50内に電解液を供給する電解液供給管（液供給ノズル）に接続される。液供給ノズルから供給された電解液はパイプによって電解セル50内まで搬送され、パイプの表面に設けられた開口部から陽極室60の内部に供給される。パイプを、陽極11の表面に沿って、電解セルの底部19に平行に配置することで、陽極室60の内部に均一に電解液を供給することができるため好ましい。

40

#### 【0025】

（陽極側気液分離部）

陽極側気液分離部は、パッフル板の上方に配置されることが好ましい。電解中において、陽極側気液分離部は、塩素ガス等の生成ガスと電解液を分離する機能を有する。なお、特に断りがない限り、上方とは、図1の電解セル50における上方向を意味し、下方とは

50

、図1の電解セル50における下方向を意味する。

【0026】

電解時、電解セル50で発生した生成ガスと電解液が混相（気液混相）となり系外に排出されると、電解セル50内部の圧力変動によって振動が発生し、イオン交換膜の物理的な破損を引き起こす場合がある。これを抑制するために、本実施形態における電解セル50には、気体と液体を分離するための陽極側気液分離部が設けられていることが好ましい。陽極側気液分離部には、気泡を消去するための消泡板が設置されることが好ましい。気液混相流が消泡板を通過するとき気泡がはじけることにより、電解液とガスに分離することができる。その結果、電解時の振動を防止することができる。

【0027】

（バッフル板）

バッフル板は、陽極側電解液供給部の上方に配置され、かつ、隔壁80と略平行または斜めに配置されることが好ましい。バッフル板は、陽極室60の電解液の流れを制御する仕切り板である。バッフル板を設けることで、陽極室60において電解液（塩水等）を内部循環させ、その濃度を均一にすることができる。内部循環を起こすために、バッフル板は、陽極11近傍の空間と隔壁80近傍の空間とを隔てるように配置することが好ましい。かかる観点から、バッフル板は、陽極11及び隔壁80の各表面に対向するように設けられていることが好ましい。バッフル板により仕切られた陽極近傍の空間では、電解が進行することにより電解液濃度（塩水濃度）が下がり、また、塩素ガス等の生成ガスが発生する。これにより、バッフル板により仕切られた陽極11近傍の空間と、隔壁80近傍の空間とで気液の比重差が生まれる。これを利用して、陽極室60における電解液の内部循環を促進させ、陽極室60の電解液の濃度分布をより均一にすることができる。

【0028】

なお、図1に示していないが、陽極室60の内部に集電体を別途設けてもよい。かかる集電体としては、後述する陰極室の集電体と同様の材料や構成とすることもできる。また、陽極室60においては、陽極11自体を集電体として機能させることもできる。

【0029】

（隔壁）

隔壁80は、陽極室60と陰極室70の間に配置されている。隔壁80は、セパレータと呼ばれることもあり、陽極室60と陰極室70とを区画するものである。隔壁80としては、電解用のセパレータとして公知のものを使用することができ、例えば、陰極側にニッケル、陽極側にチタンからなる板を溶接した隔壁等が挙げられる。

【0030】

（陰極室）

陰極室70は、本実施形態における電解用電極を陰極側へ挿入した場合には、21は陰極給電体として機能し、本実施形態における電解用電極を陰極側へ挿入しない場合には、21は陰極として機能する。逆電流吸収体18を有する場合は、陰極あるいは陰極給電体21と逆電流吸収体18は電氣的に接続されている。また、陰極室70も陽極室60と同様に、陰極側電解液供給部、陰極側気液分離部を有していることが好ましい。なお、陰極室70を構成する各部位のうち、陽極室60を構成する各部位と同様のものについては説明を省略する。

【0031】

（陰極）

本実施形態における電解用電極を陰極側へ挿入しない場合には、陰極室70の枠（すなわち、陰極枠）内には、陰極21が設けられている。陰極21は、ニッケル基材とニッケル基材を被覆する触媒層とを有することが好ましい。ニッケル基材上の触媒層の成分としては、Ru、C、Si、P、S、Al、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Y、Zr、Nb、Mo、Rh、Pd、Ag、Cd、In、Sn、Ta、W、Re、Os、Ir、Pt、Au、Hg、Pb、Bi、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu等の金属及び当該金属の酸化物

10

20

30

40

50

又は水酸化物が挙げられる。触媒層の形成方法としては、メッキ、合金めっき、分散・複合めっき、CVD、PVD、熱分解及び溶射が挙げられる。これらの方法を組み合わせてもよい。触媒層は必要に応じて複数の層、複数の元素を有してもよい。また、必要に応じて陰極21に還元処理を施してもよい。なお、陰極21の基材としては、ニッケル、ニッケル合金、鉄あるいはステンレスにニッケルをメッキしたものをを用いてもよい。

形状としては、パンチングメタル、不織布、発泡金属、エキスパンドメタル、エレクトロフォーミングにより形成した金属多孔箔、金属線を編んで作製したいわゆるウーブンメッシュ等いずれのものも使用できる。

#### 【0032】

(陰極給電体)

本実施形態における電解用電極を陰極側へ挿入した場合には、陰極室70の枠内には、陰極給電体21が設けられている。陰極給電体21に触媒成分が被覆されていてもよい。その触媒成分は、もともと陰極として使用されて、残存したものでもよい。触媒層の成分としては、Ru、C、Si、P、S、Al、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Y、Zr、Nb、Mo、Rh、Pd、Ag、Cd、In、Sn、Ta、W、Re、Os、Ir、Pt、Au、Hg、Pb、Bi、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu等の金属及び当該金属の酸化物又は水酸化物が挙げられる。触媒層の形成方法としては、メッキ、合金めっき、分散・複合めっき、CVD、PVD、熱分解及び溶射が挙げられる。これらの方法を組み合わせてもよい。触媒層は必要に応じて複数の層、複数の元素を有してもよい。また、触媒コーティングがされてない、ニッケル、ニッケル合金、鉄あるいはステンレスに、ニッケルをメッキしたものをを用いてもよい。なお、陰極給電体21の基材としては、ニッケル、ニッケル合金、鉄あるいはステンレスにニッケルをメッキしたものをを用いてもよい。

形状としては、パンチングメタル、不織布、発泡金属、エキスパンドメタル、エレクトロフォーミングにより形成した金属多孔箔、金属線を編んで作製したいわゆるウーブンメッシュ等いずれのものも使用できる。

#### 【0033】

(逆電流吸収層)

前述の陰極の触媒層用の元素の酸化還元電位よりも卑な酸化還元電位を持つ材料を逆電流吸収層18bの材料として選択することができる。例えば、ニッケルや鉄などが挙げられる。

#### 【0034】

(集電体)

陰極室70は集電体23を備えることが好ましい。これにより、集電効果が高まる。本実施形態では、集電体23は多孔板であり、陰極21の表面と略平行に配置されることが好ましい。

#### 【0035】

集電体23としては、例えば、ニッケル、鉄、銅、銀、チタンなどの電気伝導性のある金属からなることが好ましい。集電体23は、これらの金属の混合物、合金又は複合酸化物でもよい。なお、集電体23の形状は、集電体として機能する形状であればどのような形状でもよく、板状、網状であってもよい。

#### 【0036】

(金属弾性体)

集電体23と陰極21との間に金属弾性体22が設置されることにより、直列に接続された複数の電解セル50の各陰極21が陽イオン交換膜51に押し付けられ、各陽極11と各陰極21との間の距離が短くなり、直列に接続された複数の電解セル50全体に掛かる電圧を下げるができる。電圧が下がることにより、消費電量を下げることができる。また、金属弾性体22が設置されることにより、本実施形態における電解用電極を含む積層体を電解セルに設置した際に、金属弾性体22による押し付け圧により、該電解用電極を安定して定位置に維持することができる。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 3 7 】

金属弾性体 2 2 としては、渦巻きばね、コイル等のばね部材、クッション性のマット等を用いることができる。金属弾性体 2 2 としては、イオン交換膜を押し付ける応力等を考慮して適宜好適なものを採用できる。金属弾性体 2 2 を陰極室 7 0 側の集電体 2 3 の表面上に設けてもよいし、陽極室 6 0 側の隔壁の表面上に設けてもよい。通常、陰極室 7 0 が陽極室 6 0 よりも小さくなるよう両室が区画されているので、枠体の強度等の観点から、金属弾性体 2 2 を陰極室 7 0 の集電体 2 3 と陰極 2 1 の間に設けることが好ましい。また、金属弾性体 2 3 は、ニッケル、鉄、銅、銀、チタンなどの電気伝導性を有する金属からなることが好ましい。

## 【 0 0 3 8 】

(支持体)

陰極室 7 0 は、集電体 2 3 と隔壁 8 0 とを電氣的に接続する支持体 2 4 を備えることが好ましい。これにより、効率よく電流を流すことができる。

## 【 0 0 3 9 】

支持体 2 4 は、ニッケル、鉄、銅、銀、チタンなど電気伝導性を有する金属からなることが好ましい。また、支持体 2 4 の形状としては、集電体 2 3 を支えることができる形状であればどのような形状でもよく、棒状、板状又は網状であってよい。支持体 2 4 は、例えば、板状である。複数の支持体 2 4 は、隔壁 8 0 と集電体 2 3 との間に配置される。複数の支持体 2 4 は、それぞれの面が互いに平行になるように並んでいる。支持体 2 4 は、隔壁 8 0 及び集電体 2 3 に対して略垂直に配置されている。

## 【 0 0 4 0 】

(陽極側ガスケット、陰極側ガスケット)

陽極側ガスケット 1 2 は、陽極室 6 0 を構成する枠体表面に配置されることが好ましい。陰極側ガスケット 1 3 は、陰極室 7 0 を構成する枠体表面に配置されていることが好ましい。1つの電解セルが備える陽極側ガスケット 1 2 と、これに隣接する電解セルの陰極側ガスケット 1 3 とが、陽イオン交換膜 5 1 を挟持するように、電解セル同士が接続される(図 2 参照)。これらのガスケット 1 2、1 3 により、陽イオン交換膜 5 1 を介して複数の電解セル 5 0 を直列に接続する際に、接続箇所気密性を付与することができる。

## 【 0 0 4 1 】

ガスケットとは、イオン交換膜と電解セルとの間をシールするものである。ガスケットの具体例としては、中央に開口部が形成された額縁状のゴム製シート等が挙げられる。ガスケットには、腐食性の電解液や生成するガス等に対して耐性を有し、長期間使用できることが求められる。そこで、耐薬品性や硬度の点から、通常、エチレン・プロピレン・ジエンゴム(EPDMゴム)、エチレン・プロピレンゴム(EPMゴム)の加硫品や過酸化物架橋品等がガスケットとして用いられる。また、必要に応じて液体に接する領域(接液部)をポリテトラフルオロエチレン(PTFE)やテトラフルオロエチレン・パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体(PFA)などのフッ素系樹脂で被覆したガスケットを用いることもできる。

これらガスケット 1 2、1 3 は、電解液の流れを妨げないように、それぞれ開口部を有していればよく、その形状は特に限定されない。例えば、陽極室 6 0 を構成する陽極室枠又は陰極室 7 0 を構成する陰極室枠の各開口部の周縁に沿って、額縁状のガスケットが接着剤等で貼り付けられる。そして、例えば陽イオン交換膜 5 1 を介して 2 体の電解セル 5 0 を接続する場合(図 2 参照)、陽イオン交換膜 5 1 を介してガスケット 1 2、1 3 を貼り付けた各電解セル 5 0 を締め付ければよい。これにより、電解液、電解により生成するアルカリ金属水酸化物、塩素ガス、水素ガス等が電解セル 5 0 の外部に漏れることを抑制することができる。

## 【 0 0 4 2 】

(積層体)

本実施形態における電解用電極は、イオン交換膜や微多孔膜などの隔膜との積層体として用いる。

10

20

30

40

50

すなわち、本実施形態における積層体は、電解用電極及び新たな隔膜を含むものである。電解用電極及び隔膜の具体例については、追って詳述する。

【0043】

本実施形態の電解槽の製造方法においては、電解用電極と新たな隔膜を含む積層体を一体として既存電解槽に組み込んでよく、新たな隔膜のみを既存電解槽に組み込んで更新してもよい。

積層体を一体として既存電解槽に組み込み更新する際には、電解用電極と新たな隔膜とを予め既存電解槽外で積層させて、積層体を製造しておいてもよい。

【0044】

電解槽にて電解運転を行う際に使用される隔膜は、これに接する液体の種類や液体の温度によって膨潤したり、収縮したりし、寸法が変化する。

既存電解槽に組み込んだ時の隔膜の寸法と、電解槽運転後の隔膜との寸法差が大き過ぎると、隔膜近傍の電極や周辺部材を破損させたり、隔膜自体が破壊したりするおそれがある。

そこで本実施形態においては、電解槽を構成する、互いに対向する枠体よりなる陽極側ガasketと陰極側ガasketの、枠内の面積に相当する新たな隔膜の面積において、電解槽に組み込んだ時の、平衡液で平衡させた面積を  $A_i$  とし、電解槽運転後、水溶液で平衡させた面積を  $A_s$  としたとき、 $A_s / A_i$  が 0.87 を超えて 1.1 未満であるものと特定する。

なお、「電解槽運転後」とは、電解槽の運転中及び電解槽を停止後の洗浄中のいずれも含むものとする。

$A_s / A_i$  を 0.87 超とすることにより、隔膜を電解槽に組み込んでから電解運転後まで、隔膜の過度な収縮を抑制でき、隔膜の破壊を効果的に防止することができる。また、 $A_s / A_i$  を 1.1 未満とすることにより、隔膜の過度な膨張を抑制でき、電解槽を構成する電極や周辺部材の破損を効果的に防止することができる。

これにより、更新の作業効率の向上が図られるとともに、更新後も優れた電解性能を発現することができ、また、電解槽の長期に亘る安定した運転が可能となる。

上述した観点から、 $A_s / A_i$  は、0.90 以上 1.09 以下が好ましく、0.909 以上 1.086 以下がより好ましく、0.915 以上 1.05 以下がさらにより好ましい。

【0045】

〔平衡液と水溶液〕

本実施形態においては、積層体又は隔膜の更新の際、積層体又は新たな隔膜を既存電解槽に組み込む前段階として、更新に用いる隔膜を所定の平衡液により平衡状態としておき、電解槽に組み込んだ時には、隔膜が、所定の平衡液により平衡状態となっている。

その後、前記積層体又は隔膜を既存電解槽に組み込み、新たな電解槽を得る。

この電解槽運転後に、前記平衡液とは異なる水溶液を用いて前記積層体又は隔膜に接触させる。

なお、「電解槽に組み込んだ時」とは、隔膜を「電解槽に組み込む際」と同義であり、「電解槽運転後」とは、隔膜が電解槽に組み込まれた後の状態のことを指し、電解液の張り込み工程、電流を流す工程、電流を停止する工程、電解液を安全な洗浄液に置換して洗浄する工程のいずれも含むものとする。

当該水溶液には「電解」の用に供する水溶液、すなわち電解液、及び運転終了後に洗浄に用いる水溶液、すなわち洗浄液のいずれも含まれる。

本実施形態においては、前記  $A_s / A_i$  が所望の数値範囲となるように、前記平衡液と水溶液とを適切に選択することが好ましい。

平衡液と水溶液を適切に選択することにより、電解槽に組み込んだ時の隔膜の寸法と、電解槽運転後の隔膜との寸法の過度の差の発生を防止することができ、隔膜を電解槽に組み込んでから電解運転後まで、電解槽を構成する電極や周辺部材の破損や隔膜自体の破壊を効果的に防止することができ、電解槽の長期に亘る安定した運転が可能となる。

【0046】

10

20

30

40

50

既存電解槽に組み込む「更新に用いる新たな隔膜」を平衡状態としておくための「平衡液」とは、隔膜を所定の温度・圧力条件下で平衡状態にする液体を意味し、平衡状態とは、膜の寸法がそれ以上変化しない状態を意味する。おおむね24時間以上浸漬しておけば平衡状態にすることができる。

平衡液としては、以下に限定されるものではないが、例えば、0.00001～25 ml/LのNaOH水溶液、0.04～1.5 ml/LのNaHCO<sub>3</sub>水溶液等が挙げられる。

#### 【0047】

電解槽運転後に隔膜に接触する「水溶液」とは、電解の対象となる水溶液、すなわち電解液のほか、電解槽運転終了後に洗浄に用いる水溶液、すなわち洗浄液を含む。

「水溶液」としては、以下に限定されるものではないが、例えば、0.5～5.2NのNaCl水溶液、0.00001～25 ml/LのNaOH水溶液、純水、0.04～1.5 ml/LのNaHCO<sub>3</sub>水溶液等が挙げられる。

なお、純水の温度は、工場で使用される純水を加温や冷却することなくそのまま使用する観点から温度が15～65であることが好ましく、18～60であることがより好ましく、20～55であることがさらに好ましい。

#### 【0048】

本実施形態において、前記As/Aiを、0.87を超えて1.1未満の範囲に制御するための方法としては、以下に限定されるものではないが、例えば、更新用の新たな隔膜の材料を適切に選択する方法、電解槽に組み込む際に隔膜を平衡状態にする「平衡液」を適切に選択する方法、電解槽運転後に隔膜又は積層体に接触させる「水溶液」を適切に選択する方法等が挙げられる。

隔膜の材料としては、イオン交換容量が0.5～2.0 mg当量/gであるイオン交換樹脂を用いた隔膜を使用することが挙げられる。

平衡液としては、溶質濃度が14 mol/L以下である水溶液を平衡液として用いることが挙げられる。

電解槽運転後に隔膜又は積層体に接触させる「水溶液」としては、実際の電解運転に使用される0.5～5.2NのNaCl水溶液、0.00001～25 ml/LのNaOH水溶液、純水、0.04～1.5 ml/LのNaHCO<sub>3</sub>水溶液などが挙げられる。

これらの方法は、単独で用いてもよく、組み合わせてもよい。

#### 【0049】

##### 〔電解用電極〕

本実施形態において、電解用電極は、上述のように隔膜と積層体を構成できるもの、すなわち、隔膜と一体化可能なものであれば特に限定されない。電解用電極は、電解槽において陰極として機能するものであってもよく、陽極として機能するものであってもよい。また、電解用電極の材質・形状・物性等については、適切なものを適宜選択することができる。

以下、本実施形態における電解用電極の好ましい態様について説明する。

#### 【0050】

前記隔膜又は電解槽内にある給電体に対する、前記電解用電極の単位質量・単位面積あたりのかかる力は、1.6 N/(mg・cm<sup>2</sup>)以下であることが好ましい。

このように構成されているため、本実施形態の積層体は、電解槽における電極更新の際の作業効率を向上させることができ、さらに、更新後も優れた電解性能を発現することができる。

すなわち、本実施形態の積層体により、電極を更新する際、電解セルに固定された既存電極を剥がすなど煩雑な作業を伴うことなく、隔膜の更新と同じような簡単な作業で電極を更新することができるため、作業効率が大幅に向上する。

更に、本実施形態の積層体によれば、電解性能を新品時の性能を維持または向上させることができる。そのため、従来の新品の電解セルに固定され陽極、陰極として機能している電極は、給電体として機能するだけでよく、触媒コーティングを大幅に削減あるいは

10

20

30

40

50

口にすることが可能になる。

本実施形態の積層体は、たとえば、塩ビ製のパイプ等に巻いた状態（ロール状など）で保管、顧客先へ輸送などをすることが可能となり、ハンドリングが大幅に容易となる。

なお、給電体としては、劣化した電極（すなわち既存電極）や、触媒コーティングがされていない電極等、後述する種々の基材を適用できる。

また、本実施形態の積層体は、上記した構成を有する限り、一部に固定部を有しているものであってもよい。すなわち、本実施形態の積層体が固定部を有している場合は、当該固定を有しない部分を測定に供し、得られる電解用電極の単位質量・単位面積あたりのかかる力が、上述した数値範囲であることが好ましい。

#### 【0051】

本実施形態における電解用電極は、良好なハンドリング性が得られ、イオン交換膜や微多孔膜などの隔膜、給電体（劣化した電極及び触媒コーティングがされていない電極）などと良好な接着力を有する観点から、単位質量・単位面積あたりのかかる力が、 $1.6 \text{ N} / (\text{mg} \cdot \text{cm}^2)$ 以下であることが好ましく、より好ましくは $1.6 \text{ N} / (\text{mg} \cdot \text{cm}^2)$ 未満であり、さらに好ましくは $1.5 \text{ N} / (\text{mg} \cdot \text{cm}^2)$ 未満であり、よりさらに好ましくは $1.2 \text{ N} / \text{mg} \cdot \text{cm}^2$ 以下であり、一層好ましくは $1.20 \text{ N} / \text{mg} \cdot \text{cm}^2$ 以下であり、より一層好ましくは $1.1 \text{ N} / \text{mg} \cdot \text{cm}^2$ 以下であり、さらに一層好ましくは $1.10 \text{ N} / \text{mg} \cdot \text{cm}^2$ 以下であり、特に好ましくは $1.0 \text{ N} / \text{mg} \cdot \text{cm}^2$ 以下であり、 $1.00 \text{ N} / \text{mg} \cdot \text{cm}^2$ 以下であることがとりわけ好ましい。

電解性能をより向上させる観点から、好ましくは $0.005 \text{ N} / (\text{mg} \cdot \text{cm}^2)$ 超であり、より好ましくは $0.08 \text{ N} / (\text{mg} \cdot \text{cm}^2)$ 以上であり、さらに好ましくは $0.1 \text{ N} / \text{mg} \cdot \text{cm}^2$ 以上であり、よりさらに好ましくは $0.14 \text{ N} / (\text{mg} \cdot \text{cm}^2)$ 以上である。大型サイズ（例えば、サイズ $1.5 \text{ m} \times 2.5 \text{ m}$ ）での取り扱いが容易になるとの観点から、 $0.2 \text{ N} / (\text{mg} \cdot \text{cm}^2)$ 以上が更により好ましい。

上記かかる力は、例えば、後述する開孔率、電解用電極の厚み、算術平均表面粗さ等を適宜調整することで上記範囲とすることができる。より具体的には、例えば、開孔率を大きくすると、かかる力は小さくなる傾向にあり、開孔率を小さくすると、かかる力は大きくなる傾向にある。

また、良好なハンドリング性が得られ、イオン交換膜や微多孔膜などの隔膜、劣化した電極及び触媒コーティングがされていない給電体などと良好な接着力を有し、さらに、経済性の観点から、単位面積あたりの質量が、 $48 \text{ mg} / \text{cm}^2$ 以下であることが好ましく、より好ましくは、 $30 \text{ mg} / \text{cm}^2$ 以下であり、さらに好ましくは、 $20 \text{ mg} / \text{cm}^2$ 以下であり、さらに、ハンドリング性、接着性及び経済性を合わせた総合的な観点から、 $15 \text{ mg} / \text{cm}^2$ 以下であることが好ましい。下限値は、特に限定されないが、例えば、 $1 \text{ mg} / \text{cm}^2$ 程度である。

上記単位面積あたりの質量は、例えば、後述する開孔率、電極の厚み等を適宜調整することで上記範囲とすることができる。より具体的には、例えば、同じ厚みであれば、開孔率を大きくすると、単位面積あたりの質量は小さくなる傾向にあり、開孔率を小さくすると、単位面積あたりの質量は大きくなる傾向にある。

#### 【0052】

かかる力は、以下の方法（i）または（ii）により測定できる。

かかる力は、方法（i）の測定により得られた値（「かかる力（1）」とも称す）と、方法（ii）の測定により得られた値（「かかる力（2）」とも称す）とが、同一であってもよく、異なってもよいが、いずれの値であっても $1.5 \text{ N} / \text{mg} \cdot \text{cm}^2$ 未満となることが好ましい。

#### 【0053】

〔方法（i）〕

粒番号320のアルミナでブラスト加工を施して得られるニッケル板（厚み $1.2 \text{ mm}$ 、 $200 \text{ mm}$ 角）と、イオン交換基が導入されたパーフルオロカーボン重合体の膜の両面に無機物粒子と結合剤を塗布したイオン交換膜（ $170 \text{ mm}$ 角、ここでいうイオン交換膜

10

20

30

40

50

の詳細については、実施例に記載のとおりである)と電極サンプル(130mm角)とをこの順で積層させ、この積層体を純水にて十分に浸漬した後、積層体表面に付着した余分な水分を除去することで測定用サンプルを得る。

なお、プラスト処理後のニッケル板の算術平均表面粗さ(Ra)は、0.5~0.8μmである。算術平均表面粗さ(Ra)の具体的な算出方法は、実施例に記載のとおりである。

温度 $23 \pm 2$ 、相対湿度 $30 \pm 5\%$ の条件下で、この測定用サンプル中の電極サンプルのみを引張圧縮試験機を用いて、垂直方向に10mm/分で上昇させて、電極サンプルが、垂直方向に10mm上昇したときの加重を測定する。この測定を3回実施して平均値を算出する。

この平均値を、電極サンプルとイオン交換膜の重なり部分の面積、およびイオン交換膜と重なっている部分の電極サンプルにおける質量で除して、単位質量・単位面積あたりのかかる力(1)( $N/mg \cdot cm^2$ )を算出する。

#### 【0054】

方法(i)により得られる、単位質量・単位面積あたりのかかる力(1)は、良好なハンドリング性が得られ、イオン交換膜や微多孔膜などの隔膜、劣化した電極及び触媒コーティングがされていない給電体と良好な接着力を有するとの観点から、 $1.6 N/(mg \cdot cm^2)$ 以下であることがより好ましく、さらに好ましくは $1.6 N/(mg \cdot cm^2)$ 未満であり、さらに好ましくは $1.5 N/(mg \cdot cm^2)$ 未満であり、よりさらに好ましくは $1.2 N/mg \cdot cm^2$ 以下であり、一層好ましくは $1.20 N/mg \cdot cm^2$ 以下であり、より一層好ましくは $1.1 N/mg \cdot cm^2$ 以下であり、さらに一層好ましくは $1.10 N/mg \cdot cm^2$ 以下であり、特に好ましくは $1.0 N/mg \cdot cm^2$ 以下であり、 $1.00 N/mg \cdot cm^2$ 以下であることがとりわけ好ましい。また、電解性能をより向上させる観点から、好ましくは $0.005 N/(mg \cdot cm^2)$ 超であり、より好ましくは $0.08 N/(mg \cdot cm^2)$ 以上であり、さらに好ましくは、 $0.1 N/(mg \cdot cm^2)$ 以上であり、さらに、大型サイズ(例えば、サイズ $1.5m \times 2.5m$ )での取り扱いが容易になるとの観点から、よりさらに好ましくは、 $0.14 N/(mg \cdot cm^2)$ であり、 $0.2 N/(mg \cdot cm^2)$ 以上であることが一層好ましい。

#### 【0055】

〔方法(ii)〕

粒番号320のアルミナでプラスト加工を施して得られるニッケル板(厚み1.2mm、200mm角、上記方法(i)と同様のニッケル板)と、電極サンプル(130mm角)とをこの順で積層させ、この積層体を純水にて十分に浸漬した後、積層体表面に付着した余分な水分を除去することで測定用サンプルを得る。

温度 $23 \pm 2$ 、相対湿度 $30 \pm 5\%$ の条件下で、この測定用サンプル中の電極サンプルのみを、引張圧縮試験機を用いて、垂直方向に10mm/分で上昇させて、電極サンプルが、垂直方向に10mm上昇したときの加重を測定する。この測定を3回実施して平均値を算出する。

この平均値を、電極サンプルとニッケル板の重なり部分の面積、およびニッケル板と重なっている部分における電極サンプルの質量で除して、単位質量・単位面積あたりの接着力(2)( $N/mg \cdot cm^2$ )を算出する。

#### 【0056】

方法(ii)により得られる、単位質量・単位面積あたりのかかる力(2)は、良好なハンドリング性が得られ、イオン交換膜や微多孔膜などの隔膜、劣化した電極及び触媒コーティングがされていない給電体と良好な接着力を有するとの観点から、 $1.6 N/(mg \cdot cm^2)$ 以下であることが好ましく、より好ましくは $1.6 N/(mg \cdot cm^2)$ 未満であり、さらに好ましくは $1.5 N/(mg \cdot cm^2)$ 未満であり、よりさらに好ましくは $1.2 N/mg \cdot cm^2$ 以下であり、一層好ましくは $1.20 N/mg \cdot cm^2$ 以下である。より一層好ましくは $1.1 N/mg \cdot cm^2$ 以下であり、さらに一層好ましくは $1.10 N/mg \cdot cm^2$ 以下であり、特に好ましくは $1.0 N/mg \cdot cm^2$ 以下であり

10

20

30

40

50

、 $1.00 \text{ N/mg} \cdot \text{cm}^2$ 以下であることがとりわけ好ましい。さらに、電解性能をより向上させる観点から、好ましくは $0.005 \text{ N/(mg} \cdot \text{cm}^2)$ 超であり、より好ましくは $0.08 \text{ N/(mg} \cdot \text{cm}^2)$ 以上であり、さらに好ましくは、 $0.1 \text{ N/(mg} \cdot \text{cm}^2)$ 以上であり、よりさらに好ましくは、さらに、大型サイズ（例えば、サイズ $1.5 \text{ m} \times 2.5 \text{ m}$ ）での取り扱いが容易になるとの観点から、よりさらに好ましくは $0.14 \text{ N/(mg} \cdot \text{cm}^2)$ 以上である。

【0057】

本実施形態における電解用電極は、電解用電極基材及び触媒層を含むことが好ましい。該電解用電極基材の厚み（ゲージ厚み）は、特に限定されないが、良好なハンドリング性が得られ、イオン交換膜や微多孔膜などの隔膜、劣化した電極（給電体）及び触媒コーティングがされていない電極（給電体）と良好な接着力を有し、好適にロール状に巻け、良好に折り曲げることができ、大型サイズ（例えば、サイズ $1.5 \text{ m} \times 2.5 \text{ m}$ ）での取り扱いが容易になるとの観点から、 $300 \mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $205 \mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $155 \mu\text{m}$ 以下が更に好ましく、 $135 \mu\text{m}$ 以下が更により好ましく、 $125 \mu\text{m}$ 以下がより更に好ましく、 $120 \mu\text{m}$ 以下が一層好ましく、 $100 \mu\text{m}$ 以下がより一層好ましく、ハンドリング性と経済性の観点から、 $50 \mu\text{m}$ 以下が更に一層好ましい。下限値は、特に限定されないが、例えば、 $1 \mu\text{m}$ であり、好ましく $5 \mu\text{m}$ であり、より好ましくは $15 \mu\text{m}$ である。

10

【0058】

本実施形態において、隔膜と電解用電極とを一体化させる上で、これらの間に液体が介在することが好ましい。

20

当該液体は、水、有機溶媒など表面張力を発生させるものであればどのような液体でも使用することができる。液体の表面張力が大きいほど、隔膜と電解用電極との間にかかる力は大きくなるため、表面張力の大きな液体が好ましい。

液体としては、次のものが挙げられる（カッコ内の数値は、その液体の $20^\circ\text{C}$ における表面張力である）。

ヘキサン（ $20.44 \text{ mN/m}$ ）、アセトン（ $23.30 \text{ mN/m}$ ）、メタノール（ $24.00 \text{ mN/m}$ ）、エタノール（ $24.05 \text{ mN/m}$ ）、エチレングリコール（ $50.21 \text{ mN/m}$ ）水（ $72.76 \text{ mN/m}$ ）

表面張力の大きな液体であれば、隔膜と電解用電極とが一体となり（積層体となり）やすく、電極更新がより容易となる傾向にある。隔膜と電解用電極との間の液体は表面張力によりお互いが張り付く程度の量でよく、その結果液体量が少ないため、該積層体の電解セルに設置した後に電解液に混ざっても、電解自体に影響を与えることはない。

30

実用上の観点からは、液体としてエタノール、エチレングリコール、水等の表面張力が $24 \text{ mN/m}$ から $80 \text{ mN/m}$ の液体を使用することが好ましい。特に水、または水に苛性ソーダ、水酸化カリウム、水酸化リチウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等を溶解させてアルカリ性にした水溶液が好ましい。また、これらの液体に界面活性剤を含ませ、表面張力を調整することもできる。界面活性剤を含むことで、隔膜と電解用電極との接着性が変化し、ハンドリング性を調整することができる。界面活性剤としては、特に限定されず、イオン性界面活性剤、非イオン性界面活性剤のいずれも使用できる。

40

【0059】

本実施形態における電解用電極は、特に限定されないが、良好なハンドリング性が得られ、イオン交換膜や微多孔膜などの隔膜、劣化した電極（給電体）及び触媒コーティングがされていない電極（給電体）と良好な接着力を有するとの観点から、以下の方法（I）により測定した割合が、 $90\%$ 以上であることが好ましく、 $92\%$ 以上であることがより好ましく、さらに、大型サイズ（例えば、サイズ $1.5 \text{ m} \times 2.5 \text{ m}$ ）での取り扱いが容易になるとの観点から、 $95\%$ 以上であることがさらに好ましい。上限値は、 $100\%$ である。

【0060】

50

## 〔方法（Ⅰ）〕

イオン交換膜（170 mm角）と、電極サンプル（130 mm角）とをこの順で積層させる。温度  $23 \pm 2$  、相対湿度  $30 \pm 5\%$  の条件下で、この積層体中の電極サンプルが外側になるように、ポリエチレンのパイプ（外径280 mm）の曲面上に積層体を置き、積層体とパイプを純水にて十分に浸漬させ、積層体表面及びパイプに付着した余分な水分を除去し、その1分後に、イオン交換膜（170 mm角）と、電極サンプルとが密着している部分の面積の割合（%）を測定する。

## 【0061】

本実施形態における電解用電極は、特に限定されないが、良好なハンドリング性が得られ、イオン交換膜や微多孔膜などの隔膜、劣化した電極（給電体）及び触媒コーティングがされていない電極（給電体）と良好な接着力を有し、好適にロール状に巻け、良好に折り曲げることができるとの観点から、以下の方法（ⅠⅠ）により測定した割合が、75%以上であることが好ましく、80%以上であることがより好ましく、さらに、大型サイズ（例えば、サイズ1.5 m × 2.5 m）での取り扱いが容易になるとの観点から、90%以上であることがさらに好ましい。上限値は、100%である。

## 【0062】

## 〔方法（ⅠⅠ）〕

イオン交換膜（170 mm角）と、電極サンプル（130 mm角）とをこの順で積層させる。温度  $23 \pm 2$  、相対湿度  $30 \pm 5\%$  の条件下で、この積層体中の電極サンプルが外側になるように、ポリエチレンのパイプ（外径145 mm）の曲面上に積層体を置き、積層体とパイプを純水にて十分に浸漬させ、積層体表面及びパイプに付着した余分な水分を除去し、その1分後に、イオン交換膜（170 mm角）と、電極サンプルとが密着している部分の面積の割合（%）を測定する。

## 【0063】

本実施形態における電解用電極は、特に限定されないが、良好なハンドリング性が得られ、イオン交換膜や微多孔膜などの隔膜、劣化した電極（給電体）及び触媒コーティングがされていない電極（給電体）と良好な接着力を有し、電解中に発生するガスの滞留防止の観点から、多孔構造であり、その開孔率または空隙率が5～90%以下であることが好ましい。開孔率は、より好ましくは10～80%以下であり、さらに好ましくは、20～75%である。

なお、開孔率とは、単位体積あたりの開孔部の割合である。開孔部もサブミクロンオーダーまで勘案するのか、目に見える開口のみ勘案するのかによって、算出方法が様々である。

本実施形態では、電極のゲージ厚み、幅、長さの値から体積Vを算出し、更に重量Wを実測することにより、開孔率Aを下記の式で算出できる。

$$A = (1 - (W / (V \times \rho))) \times 100$$

ρは電極の材質の密度（g/cm<sup>3</sup>）である。例えばニッケルの場合は8.908 g/cm<sup>3</sup>、チタンの場合は4.506 g/cm<sup>3</sup>である。開孔率の調整は、パンチングメタルであれば単位面積あたりに金属を打ち抜く面積を変更する、エキスパンドメタルであればSW（短径）、LW（長径）、送りの値を変更する、メッシュであれば金属繊維の線径、メッシュ数を変更する、エレクトロフォーミングであれば使用するフォトレジストのパターンを変更する、不織布であれば金属繊維径および繊維密度を変更する、発泡金属であれば空隙を形成させるための鋳型を変更する、等の方法により適宜調整することができる。

## 【0064】

本実施形態における電解用電極は、ハンドリング性の観点から、以下の方法（A）により測定した値が、40 mm以下であることが好ましく、より好ましくは29 mm以下であり、さらに好ましくは10 mm以下であり、さらにより好ましくは6.5 mm以下である。

## 〔方法（A）〕

温度  $23 \pm 2$  、相対湿度  $30 \pm 5\%$  の条件下、イオン交換膜と前記電解用電極とを積層した積層体のサンプルを、外径 32 mmの塩化ビニル製芯材の曲面上に巻きつけて固

10

20

30

40

50

定し、6時間静置したのちに当該電解用電極を分離して水平な板に載置したとき、当該電解用電極の両端部における垂直方向の高さ $L_1$ 及び $L_2$ を測定し、これらの平均値を測定値とする。

#### 【0065】

本実施形態における電解用電極は、当該電解用電極を50mm×50mmのサイズとし、温度24℃、相対湿度32%、ピストン速度0.2cm/s及び通気量0.4cc/cm<sup>2</sup>/sとした場合(以下、「測定条件1」ともいう)の通気抵抗(以下、「通気抵抗1」ともいう。)が、24kPa・s/m以下であることが好ましい。通気抵抗が大きいことは、空気が流れづらいことを意味しており、密度が高い状態を指す。この状態では、電解による生成物が電極中にとどまり、反応基質が電極内部に拡散しにくくなるため、電解性能(電圧等)が悪くなる傾向にある。また、膜表面の濃度が上がる傾向にある。具体的には、陰極面では苛性濃度が上がり、陽極面では塩水の供給性が下がる傾向にある。その結果、隔膜と電解用電極が接している界面に生成物が高濃度で滞留するため、隔膜の損傷につながり、陰極面上の電圧上昇及び膜損傷、陽極面上の膜損傷にもつながる傾向にある。

10

これらの不具合を防止するべく、前記通気抵抗1を24kPa・s/m以下とすることが好ましい。

上記同様の観点から、0.19kPa・s/m未満であることがより好ましく、0.15kPa・s/m以下であることがさらに好ましく、0.07kPa・s/m以下であることがさらに好ましい。

なお、通気抵抗が一定以上大きいと、陰極の場合には電極で発生したNaOHが電解用電極と隔膜の界面に滞留し、高濃度になる傾向があり、陽極の場合には塩水供給性が低下し、塩水濃度が低濃度になる傾向があり、このような滞留に起因して生じ得る隔膜への損傷を未然に防止する上では、0.19kPa・s/m未満であることが好ましく、0.15kPa・s/m以下であることがより好ましく、0.07kPa・s/m以下であることが更に好ましい。

20

一方、通気抵抗が低い場合、電解用電極の面積が小さくなるため、電解面積が小さくなり電解性能(電圧等)が悪くなる傾向にある。通気抵抗がゼロの場合は、電解用電極が設置されていないため、給電体が電極として機能し、電解性能(電圧等)が著しく悪くなる傾向にある。かかる点から、通気抵抗1として特定される好ましい下限値は、特に限定されないが、0kPa・s/m超であることが好ましく、より好ましくは0.0001kPa・s/m以上であり、更に好ましくは0.001kPa・s/m以上である。

30

なお、通気抵抗1は、その測定法上、0.07kPa・s/m以下では十分な測定精度が得られない場合がある。かかる観点から、通気抵抗1が0.07kPa・s/m以下である電解用電極に対しては、次の測定方法(以下、「測定条件2」ともいう)による通気抵抗(以下、「通気抵抗2」ともいう。)による評価も可能である。すなわち、通気抵抗2は、電解用電極を50mm×50mmのサイズとし、温度24℃、相対湿度32%、ピストン速度2cm/s及び通気量4cc/cm<sup>2</sup>/sとした場合の通気抵抗である。

上記通気抵抗1及び2は、例えば、後述する開孔率、電極の厚み等を適宜調整することで上記範囲とすることができる。より具体的には、例えば、同じ厚みであれば、開孔率を大きくすると、通気抵抗1及び2は小さくなる傾向にあり、開孔率を小さくすると、通気抵抗1及び2は大きくなる傾向にある。

40

#### 【0066】

以下、本実施形態における電解用電極のより具体的な実施形態について、説明する。

本実施形態における電解用電極は、電解用電極基材及び触媒層を含むことが好ましい。触媒層は以下の通り、複数の層で構成されてもよいし、単層構造でもよい。

図6に示すように、本実施形態に係る電解用電極101は、電解用電極基材10と、電解用電極基材10の両表面を被覆する一対の第一層20とを備える。第一層20は電解用電極基材10全体を被覆することが好ましい。これにより、電解用電極の触媒活性及び耐久性が向上し易くなる。なお、電解用電極基材10の一方の表面だけに第一層20が積層されていてよい。

50

また、図6に示すように、第一層20の表面は、第二層30で被覆されていてもよい。第二層30は、第一層20全体を被覆することが好ましい。また、第二層30は、第一層20の一方の表面だけ積層されていてもよい。

#### 【0067】

(電解用電極基材)

電解用電極基材10としては、特に限定されるものではないが、例えばニッケル、ニッケル合金、ステンレススチール、またはチタンなどに代表されるバルブ金属を使用でき、ニッケル(Ni)及びチタン(Ti)から選ばれる少なくとも1種の元素を含むことが好ましい。

ステンレススチールを高濃度のアルカリ水溶液中で用いた場合、鉄及びクロムが溶出すること、及びステンレススチールの電気伝導性がニッケルの1/10程度であることを考慮すると、電解用電極基材としてはニッケル(Ni)を含む基材が好ましい。

また、電解用電極基材10は、飽和に近い高濃度の食塩水中で、塩素ガス発生雰囲気を用いた場合、材質は耐食性の高いチタンであることも好ましい。

電解用電極基材10の形状には特に限定はなく、目的によって適切な形状を選択することができる。形状としては、パンチングメタル、不織布、発泡金属、エキスパンドメタル、エレクトロフォーミングにより形成した金属多孔箔、金属線を編んで作製したいわゆるウーブンメッシュ等いずれのものも使用できる。この中でも、パンチングメタルあるいはエキスパンドメタルが好ましい。なお、エレクトロフォーミングとは、写真製版と電気メッキ法を組み合わせて、精密なパターンの金属薄膜を製作する技術である。基板上にフォトレジストにてパターン形成し、レジストに保護されていない部分に電気メッキを施し、金属箔を得る方法である。

電解用電極基材の形状については、電解槽における陽極と陰極との距離によって好適な仕様がある。特に限定されるものではないが、陽極と陰極とが有限な距離を有する場合には、エキスパンドメタル、パンチングメタル形状を用いることができ、イオン交換膜と電極とが接するいわゆるゼロギャップ電解槽の場合には、細い線を編んだウーブンメッシュ、金網、発泡金属、金属不織布、エキスパンドメタル、パンチングメタル、金属多孔箔などを用いることができる。

電解用電極基材10としては、金属多孔箔、金網、金属不織布、パンチングメタル、エキスパンドメタル又は発泡金属が挙げられる。

パンチングメタル、エキスパンドメタルに加工する前の板材としては、圧延成形した板材、電解箔などが好ましい。電解箔は、更に後処理として母材と同じ元素でメッキ処理を施して、片面あるいは両面に凹凸をつけることが好ましい。

また、電解用電極基材10の厚みは、前述の通り、300 $\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、205 $\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、155 $\mu\text{m}$ 以下であることが更に好ましく、135 $\mu\text{m}$ 以下であることが更に好ましく、125 $\mu\text{m}$ 以下であることがより更に好ましく、120 $\mu\text{m}$ 以下であることが一層好ましく、100 $\mu\text{m}$ 以下であることがより一層好ましく、ハンドリング性と経済性の観点から、50 $\mu\text{m}$ 以下であることがより更に一層好ましい。下限値は、特に限定さないが、例えば、1 $\mu\text{m}$ であり、好ましく5 $\mu\text{m}$ であり、より好ましくは15 $\mu\text{m}$ である。

#### 【0068】

電解用電極基材においては、電解用電極基材を酸化雰囲気中で焼鈍することによって加工時の残留応力を緩和することが好ましい。また、電解用電極基材の表面には、前記表面に被覆される触媒層との密着性を向上させるために、スチールグリッド、アルミナ粉などを用いて凹凸を形成し、その後酸処理により表面積を増加させることが好ましい。または、電解用電極基材と同じ元素でメッキ処理を施し、表面積を増加させることが好ましい。

#### 【0069】

電解用電極基材10には、第一層20と電解用電極基材10の表面とを密着させるために、表面積を増大させる処理を行うことが好ましい。表面積を増大させる処理としては、カットワイヤ、スチールグリッド、アルミナグリッド等を用いたブラスト処理、硫酸又は

10

20

30

40

50

塩酸を用いた酸処理、基材と同元素でのメッキ処理等が挙げられる。基材表面の算術平均表面粗さ（ $R_a$ ）は、特に限定されないが、 $0.05\ \mu\text{m} \sim 50\ \mu\text{m}$ が好ましく、 $0.1 \sim 10\ \mu\text{m}$ がより好ましく、 $0.1 \sim 8\ \mu\text{m}$ がさらに好ましい。

【0070】

次に、本実施形態における電解用電極を食塩電解用陽極として使用する場合について説明する。

（第一層）

図6において、触媒層である第一層20は、ルテニウム酸化物、イリジウム酸化物及びチタン酸化物のうち少なくとも1種類の酸化物を含む。ルテニウム酸化物としては、 $\text{RuO}_2$ 等が挙げられる。イリジウム酸化物としては、 $\text{IrO}_2$ 等が挙げられる。チタン酸化物としては、 $\text{TiO}_2$ 等が挙げられる。第一層20は、ルテニウム酸化物及びチタン酸化物の2種類の酸化物を含むか、又はルテニウム酸化物、イリジウム酸化物及びチタン酸化物の3種類の酸化物を含むことが好ましい。それにより、第一層20がより安定な層になり、さらに、第二層30との密着性もより向上する。

10

【0071】

第一層20が、ルテニウム酸化物及びチタン酸化物の2種類の酸化物を含む場合には、第一層20に含まれるルテニウム酸化物1モルに対して、第一層20に含まれるチタン酸化物は1～9モルであることが好ましく、1～4モルであることがより好ましい。2種類の酸化物の組成比をこの範囲とすることによって、電解用電極101は優れた耐久性を示す。

20

【0072】

第一層20が、ルテニウム酸化物、イリジウム酸化物及びチタン酸化物の3種類の酸化物を含む場合、第一層20に含まれるルテニウム酸化物1モルに対して、第一層20に含まれるイリジウム酸化物は0.2～3モルであることが好ましく、0.3～2.5モルであることがより好ましい。また、第一層20に含まれるルテニウム酸化物1モルに対して、第一層20に含まれるチタン酸化物は0.3～8モルであることが好ましく、1～7モルであることがより好ましい。3種類の酸化物の組成比をこの範囲とすることによって、電解用電極101は優れた耐久性を示す。

【0073】

第一層20が、ルテニウム酸化物、イリジウム酸化物及びチタン酸化物の中から選ばれる少なくとも2種類の酸化物を含む場合、これらの酸化物は、固溶体を形成していることが好ましい。酸化物固溶体を形成することにより、電解用電極101はすぐれた耐久性を示す。

30

【0074】

上記の組成の他にも、ルテニウム酸化物、イリジウム酸化物及びチタン酸化物のうち少なくとも1種類の酸化物を含んでいる限り、種々の組成のものを用いることができる。例えば、DSA（登録商標）と呼ばれる、ルテニウム、イリジウム、タンタル、ニオブ、チタン、スズ、コバルト、マンガン、白金等を含む酸化物コーティングを第一層20として用いることも可能である。

【0075】

第一層20は、単層である必要はなく、複数の層を含んでいてもよい。例えば、第一層20が3種類の酸化物を含む層と2種類の酸化物を含む層とを含んでいてもよい。第一層20の厚みは $0.05 \sim 10\ \mu\text{m}$ が好ましく、 $0.1 \sim 8\ \mu\text{m}$ がより好ましい。

40

【0076】

（第二層）

第二層30は、ルテニウムとチタンを含むことが好ましい。これにより電解直後の塩素過電圧を更に低くすることができる。

【0077】

第二層30は、酸化パラジウム、酸化パラジウムと白金の固溶体あるいはパラジウムと白金の合金を含むことが好ましい。これにより電解直後の塩素過電圧を更に低くすること

50

ができる。

【0078】

第二層30は、厚い方が電解性能を維持できる期間が長くなるが、経済性の観点から0.05～3μmの厚みであることが好ましい。

【0079】

次に、本実施形態における電解用電極を食塩電解用陰極として使用する場合について説明する。

(第一層)

触媒層である第一層20の成分としては、C、Si、P、S、Al、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Y、Zr、Nb、Mo、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、In、Sn、Ta、W、Re、Os、Ir、Pt、Au、Hg、Pb、Bi、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu等の金属及び当該金属の酸化物又は水酸化物が挙げられる。

10

白金族金属、白金族金属酸化物、白金族金属水酸化物、白金族金属を含む合金の少なくとも1種類を含んでもよいし、含まなくてもよい。

白金族金属、白金族金属酸化物、白金族金属水酸化物、白金族金属を含む合金の少なくとも1種類を含む場合、白金族金属、白金族金属酸化物、白金族金属水酸化物、白金族金属を含む合金が白金、パラジウム、ロジウム、ルテニウム、イリジウムのうち少なくとも1種類の白金族金属を含むことが好ましい。

白金族金属としては、白金を含むことが好ましい。

20

白金族金属酸化物としては、ルテニウム酸化物を含むことが好ましい。

白金族金属水酸化物としては、ルテニウム水酸化物を含むことが好ましい。

白金族金属合金としては、白金とニッケル、鉄、コバルトとの合金を含むことが好ましい。

更に必要に応じて第二成分として、ランタノイド系元素の酸化物あるいは水酸化物を含むことが好ましい。これにより、電解用電極101はすぐれた耐久性を示す。

ランタノイド系元素の酸化物あるいは水酸化物としては、ランタン、セリウム、プラセオジウム、ネオジウム、プロメチウム、サマリウム、ユーロピウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウムから選ばれる少なくとも1種類を含むことが好ましい。

さらに必要に応じて、第三成分として遷移金属の酸化物あるいは水酸化物を含むことが好ましい。

30

第三成分を添加することにより、電解用電極101はよりすぐれた耐久性を示し、電解電圧を低減させることができる。

好ましい組み合わせの例としては、ルテニウムのみ、ルテニウム+ニッケル、ルテニウム+セリウム、ルテニウム+ランタン、ルテニウム+ランタン+白金、ルテニウム+ランタン+パラジウム、ルテニウム+プラセオジウム、ルテニウム+プラセオジウム+白金、ルテニウム+プラセオジウム+白金+パラジウム、ルテニウム+ネオジウム、ルテニウム+ネオジウム+白金、ルテニウム+ネオジウム+マンガン、ルテニウム+ネオジウム+鉄、ルテニウム+ネオジウム+コバルト、ルテニウム+ネオジウム+亜鉛、ルテニウム+ネオジウム+ガリウム、ルテニウム+ネオジウム+硫黄、ルテニウム+ネオジウム+鉛、ルテニウム+ネオジウム+ニッケル、ルテニウム+ネオジウム+銅、ルテニウム+サマリウム、ルテニウム+サマリウム+マンガン、ルテニウム+サマリウム+鉄、ルテニウム+サマリウム+コバルト、ルテニウム+サマリウム+亜鉛、ルテニウム+サマリウム+ガリウム、ルテニウム+サマリウム+硫黄、ルテニウム+サマリウム+鉛、ルテニウム+サマリウム+ニッケル、白金+セリウム、白金+パラジウム+セリウム、白金+パラジウム+ランタン+セリウム、白金+イリジウム、白金+パラジウム、白金+イリジウム+パラジウム、白金+ニッケル+パラジウム、白金+ニッケル+ルテニウム、白金とニッケルの合金、白金とコバルトの合金、白金と鉄の合金、などが挙げられる。

40

白金族金属、白金族金属酸化物、白金族金属水酸化物、白金族金属を含む合金を含まない場合、触媒の主成分がニッケル元素であることが好ましい。

50

ニッケル金属、酸化物、水酸化物のうち少なくとも1種類を含むことが好ましい。

第二成分として、遷移金属を添加してもよい。添加する第二成分としては、チタン、スズ、モリブデン、コバルト、マンガン、鉄、硫黄、亜鉛、銅、炭素のうち少なくとも1種類の元素を含むことが好ましい。

好ましい組み合わせとして、ニッケル+スズ、ニッケル+チタン、ニッケル+モリブデン、ニッケル+コバルトなどが挙げられる。

必要に応じ、第1層20と電解用電極基材10の間に、中間層を設けることができる。中間層を設置することにより、電解用電極101の耐久性を向上させることができる。

中間層としては、第1層20と電解用電極基材10の両方に親和性があるものが好ましい。中間層としては、ニッケル酸化物、白金族金属、白金族金属酸化物、白金族金属水酸化物が好ましい。中間層としては、中間層を形成する成分を含む溶液を塗布、焼成することで形成することもできるし、基材を空気雰囲気中で300~600の温度で熱処理を実施して、表面酸化物層を形成させることもできる。その他、熱溶射法、イオンプレーティング法など既知の方法で形成させることができる。

#### 【0080】

(第二層)

触媒層である第二層30の成分としては、C、Si、P、S、Al、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Y、Zr、Nb、Mo、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、In、Sn、Ta、W、Re、Os、Ir、Pt、Au、Hg、Pb、Bi、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu等の金属及び当該金属の酸化物又は水酸化物が挙げられる。

白金族金属、白金族金属酸化物、白金族金属水酸化物、白金族金属を含む合金の少なくとも1種類を含んでもよいし、含まなくてもよい。第二層に含まれる元素の好ましい組み合わせの例としては、第一層で挙げた組み合わせなどがある。第一層と第二層の組み合わせは、同じ組成で組成比が異なる組み合わせでもよいし、異なる組成の組み合わせでもよい。

#### 【0081】

触媒層の厚みとしては、形成させた触媒層および中間層の合算した厚みが0.01 $\mu$ m~20 $\mu$ mが好ましい。0.01 $\mu$ m以上であれば、触媒として十分機能を発揮できる。20 $\mu$ m以下であれば、基材からの脱落が少なく強固な触媒層を形成することができる。0.05 $\mu$ m~15 $\mu$ mがより好ましい。さらに好ましくは、0.1 $\mu$ m~10 $\mu$ mである。さらにより好ましくは、0.2 $\mu$ m~8 $\mu$ mである。

#### 【0082】

電解用電極の厚み、すなわち、電解用電極基材と触媒層の合計の厚みとしては、電解用電極のハンドリング性の観点から、315 $\mu$ m以下が好ましく、220 $\mu$ m以下がより好ましく、170 $\mu$ m以下が更に好ましく、150 $\mu$ m以下が更により好ましく、145 $\mu$ m以下が特に好ましく、140 $\mu$ m以下が一層好ましく、138 $\mu$ m以下がより一層好ましく、135 $\mu$ m以下が更に一層好ましい。

315 $\mu$ m以下であれば、特に良好なハンドリング性が得られる。さらに、上記と同様の観点から、130 $\mu$ m以下であることが好ましく、より好ましくは、130 $\mu$ m未満であり、更に好ましくは、115 $\mu$ m以下であり、より更に好ましくは、65 $\mu$ m以下である。下限値は、特に限定されないが、1 $\mu$ m以上が好ましく、実用上から5 $\mu$ m以上がより好ましく、20 $\mu$ m以上であることがより好ましい。なお、電極の厚みは、デジマチックスネスゲージ(株式会社ミツトヨ、最少表示0.001mm)で測定することで求めることができる。電極用電極基材の厚みは、電解用電極厚みと同様に測定する。触媒層厚みは、電解用電極厚みから電解用電極基材の厚みを引くことで求めることができる。

#### 【0083】

本実施形態において、十分な電解性能を確保する観点から、電解用電極が、Ru、Rh、Pd、Ir、Pt、Au、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Y、Zr、Nb、Mo、Ag、Ta、W、Re、Os、Al、In、Sn、Sb、Ga、Ge、B、C、N、O、Si、P、S、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd

、Tb及びDyからなる群より選択される少なくとも一種の触媒成分を含むことが好ましい。

#### 【0084】

本実施形態において、電解用電極は、弾性変形領域が広い電極であると、より良好なハンドリング性が得られ、イオン交換膜や微多孔膜などの隔膜、劣化した電極及び触媒コーティングがされていない給電体などより良好な接着力を有する観点から、電解用電極の厚みは、315 $\mu$ m以下が好ましく、220 $\mu$ m以下がより好ましく、170 $\mu$ m以下が更に好ましく、150 $\mu$ m以下が更により好ましく、145 $\mu$ m以下が特に好ましく、140 $\mu$ m以下が一層好ましく、138 $\mu$ m以下がより一層好ましく、135 $\mu$ m以下が更に一層好ましい。315 $\mu$ m以下であれば、特に良好なハンドリング性が得られる。さらに、上記と同様の観点から、130 $\mu$ m以下が好ましく、130 $\mu$ m未満がより好ましく、115 $\mu$ m以下が更に好ましく、65 $\mu$ m以下がより更に好ましい。下限値は、特に限定されないが、1 $\mu$ m以上が好ましく、実用上から5 $\mu$ m以上がより好ましく、20 $\mu$ m以上であることがより好ましい。なお、本実施形態において、「弾性変形領域が広い」とは、電解用電極を捲回して捲回体とし、捲回状態を解除した後、捲回に由来する反りが生じ難いことを意味する。また、電解用電極の厚みとは、後述の触媒層を含む場合、電解用電極基材と触媒層を合わせた厚みを言う。

10

#### 【0085】

(電解用電極の製造方法)

次に電解用電極101の製造方法の一実施形態について詳細に説明する。

20

本実施形態では、酸素雰囲気下での塗膜の焼成(熱分解)、あるいはイオンプレATING、メッキ、熱溶射等の方法によって、電解用電極基材上に第一層20、好ましくは第二層30を形成することにより、電解用電極101を製造できる。このような本実施形態の製造方法では、電解用電極101の高い生産性を実現できる。具体的には、触媒を含む塗布液を塗布する塗布工程、塗布液を乾燥する乾燥工程、熱分解を行う熱分解工程により、電解用電極基材上に触媒層が形成される。ここで熱分解とは、前駆体となる金属塩を加熱して、金属又は金属酸化物とガス状物質に分解することを意味する。用いる金属種、塩の種類、熱分解を行う雰囲気等により、分解生成物は異なるが、酸化性雰囲気では多くの金属は酸化物を形成しやすい傾向がある。電極の工業的な製造プロセスにおいて、熱分解は通常空気中で行われ、多くの場合、金属酸化物あるいは金属水酸化物が形成される。

30

#### 【0086】

(陽極の第一層の形成)

(塗布工程)

第一層20は、ルテニウム、イリジウム及びチタンのうち少なくとも1種類の金属塩を溶解した溶液(第一塗布液)を電解用電極基材に塗布後、酸素の存在下で熱分解(焼成)して得られる。第一塗布液中のルテニウム、イリジウム及びチタンの含有率は、第一層20と概ね等しい。

#### 【0087】

金属塩としては、塩化物塩、硝酸塩、硫酸塩、金属アルコキシド、その他のいずれの形態でもよい。第一塗布液の溶媒は、金属塩の種類に応じて選択できるが、水及びブタノール等のアルコール類を用いることができる。溶媒としては、水または水とアルコール類の混合溶媒が好ましい。金属塩を溶解させた第一塗布液中の総金属濃度は特に限定されないが、1回の塗布で形成される塗膜の厚みとの兼ね合いから10~150g/Lの範囲が好ましい。

40

#### 【0088】

第一塗布液を電解用電極基材10上に塗布する方法としては、電解用電極基材10を第一塗布液に浸漬するディップ法、第一塗布液を刷毛で塗る方法、第一塗布液を含浸させたスポンジ状のロールを用いるロール法、電解用電極基材10と第一塗布液とを反対荷電に帯電させてスプレー噴霧を行う静電塗布法等が用いられる。この中でも工業的な生産性に優れた、ロール法又は静電塗布法が好ましい。

50

## 【 0 0 8 9 】

( 乾燥工程、熱分解工程 )

電解用電極基材 1 0 に第一塗布液を塗布した後、1 0 ~ 9 0 の温度で乾燥し、3 5 0 ~ 6 5 0 に加熱した焼成炉で熱分解する。乾燥と熱分解の間に、必要に応じて 1 0 0 ~ 3 5 0 で仮焼成を実施してもよい。乾燥、仮焼成及び熱分解温度は、第一塗布液の組成や溶媒種により、適宜選択することができる。一回当たりの熱分解の時間は長い方が好ましいが、電極の生産性の観点から 3 ~ 6 0 分が好ましく、5 ~ 2 0 分がより好ましい。

## 【 0 0 9 0 】

上記の塗布、乾燥及び熱分解のサイクルを繰り返して、被覆 ( 陽極の第一層 2 0 ) を所定の厚みに形成する。第一層 2 0 を形成した後に、必要に応じて更に長時間焼成する後加熱を行うと、第一層 2 0 の安定性を更に高めることができる。

10

## 【 0 0 9 1 】

( 陽極の第二層の形成 )

第二層 3 0 は、必要に応じて形成され、例えば、パラジウム化合物及び白金化合物を含む溶液あるいはルテニウム化合物およびチタン化合物を含む溶液 ( 第二塗布液 ) を第一層 2 0 の上に塗布した後、酸素の存在下で熱分解して得られる。

## 【 0 0 9 2 】

( 熱分解法での陰極の第一層の形成 )

( 塗布工程 )

第一層 2 0 は、種々の組み合わせの金属塩を溶解した溶液 ( 第一塗布液 ) を電解用電極基材に塗布後、酸素の存在下で熱分解 ( 焼成 ) して得られる。第一塗布液中の金属の含有率は、焼成後の第一層 2 0 と概ね等しい。

20

## 【 0 0 9 3 】

金属塩としては、塩化物塩、硝酸塩、硫酸塩、金属アルコキシド、その他のいずれの形態でもよい。第一塗布液の溶媒は、金属塩の種類に応じて選択できるが、水及びブタノール等のアルコール類等を用いることができる。溶媒としては、水または水とアルコール類の混合溶媒が好ましい。金属塩を溶解させた第一塗布液中の総金属濃度は特に限定されないが、1 回の塗布で形成される塗膜の厚みとの兼ね合いから 1 0 ~ 1 5 0 g / L の範囲が好ましい。

## 【 0 0 9 4 】

第一塗布液を電解用電極基材 1 0 上に塗布する方法としては、電解用電極基材 1 0 を第一塗布液に浸漬するディップ法、第一塗布液を刷毛で塗る方法、第一塗布液を含浸させたスポンジ状のロールを用いるロール法、電解用電極基材 1 0 と第一塗布液とを反対荷電に帯電させてスプレー噴霧を行う静電塗布法等が用いられる。この中でも工業的な生産性に優れた、ロール法又は静電塗布法が好ましい。

30

## 【 0 0 9 5 】

( 乾燥工程、熱分解工程 )

電解用電極基材 1 0 に第一塗布液を塗布した後、1 0 ~ 9 0 の温度で乾燥し、3 5 0 ~ 6 5 0 に加熱した焼成炉で熱分解する。乾燥と熱分解の間に、必要に応じて 1 0 0 ~ 3 5 0 で仮焼成を実施してもよい。乾燥、仮焼成及び熱分解温度は、第一塗布液の組成や溶媒種により、適宜選択することができる。一回当たりの熱分解の時間は長い方が好ましいが、電極の生産性の観点から 3 ~ 6 0 分が好ましく、5 ~ 2 0 分がより好ましい。

40

## 【 0 0 9 6 】

上記の塗布、乾燥及び熱分解のサイクルを繰り返して、被覆 ( 第一層 2 0 ) を所定の厚みに形成する。第一層 2 0 を形成した後に、必要に応じて更に長時間焼成する後加熱を行うと、第一層 2 0 の安定性を更に高めることができる。

## 【 0 0 9 7 】

( 中間層の形成 )

中間層は、必要に応じて形成され、例えば、パラジウム化合物あるいは白金化合物を含む溶液 ( 第二塗布液 ) を基材の上に塗布した後、酸素の存在下で熱分解して得られる。あ

50

るいは、溶液を塗布することなく基材を加熱するだけで基材表面に酸化ニッケル中間層を形成させてもよい。

【0098】

(イオンプレーティングでの陰極の第一層の形成)

第一層20はイオンプレーティングで形成させることもできる。

一例として、基材をチャンバー内に固定し、金属ルテニウムターゲットに電子線を照射する方法が挙げられる。蒸発した金属ルテニウム粒子は、チャンバー内のプラズマ中でプラスに帯電され、マイナスに帯電させた基板上に堆積する。プラズマ雰囲気はアルゴン、酸素であり、ルテニウムはルテニウム酸化物として電解用電極基材上に堆積する。

【0099】

(メッキでの陰極の第一層の形成)

第一層20は、メッキ法でも形成させることもできる。

一例として、基材を陰極として使用し、ニッケルおよびスズを含む電解液中で電解メッキを実施すると、ニッケルとスズの合金メッキを形成させることができる。

【0100】

(熱溶射での陰極の第一層の形成)

第一層20は、熱溶射法でも形成させることができる。

一例として、酸化ニッケル粒子を基材上にプラズマ溶射することにより、金属ニッケルと酸化ニッケルが混合した触媒層を形成させることができる。

【0101】

(陰極の第二層の形成)

第二層30は、必要に応じて形成され、例えば、イリジウム化合物、パラジウム化合物及び白金化合物を含む溶液あるいはルテニウム化合物を含む溶液を第一層20の上に塗布した後、酸素の存在下で熱分解して得られる。

【0102】

本実施形態の積層体に用いる隔膜としては、イオン交換膜が好適なものとして挙げられる。

以下、イオン交換膜について詳述する。

[イオン交換膜]

イオン交換膜としては、電解用電極と積層体とすることができれば、特に限定されず、種々のイオン交換膜を適用することができる。本実施形態においては、イオン交換基を有する炭化水素系重合体あるいは含フッ素系重合体を含む膜本体と、該膜本体の少なくとも一方向上に設けられたコーティング層とを有するイオン交換膜を用いることが好ましい。また、コーティング層は、無機物粒子と結合剤とを含み、コーティング層の比表面積は、 $0.1 \sim 10 \text{ m}^2 / \text{g}$ であることが好ましい。かかる構造のイオン交換膜は、電解中に発生するガスによる電解性能への影響が少なく、安定した電解性能を発揮する傾向にある。

上記、イオン交換基が導入されたパーフルオロカーボン重合体の膜とは、スルホ基由来のイオン交換基(-SO<sub>3</sub>-で表される基、以下「スルホン酸基」ともいう。)を有するスルホン酸層と、カルボキシル基由来のイオン交換基(-CO<sub>2</sub>-で表される基、以下「カルボン酸基」ともいう。)を有するカルボン酸層のいずれか一方を備えるものである。強度及び寸法安定性の観点から、強化芯材をさらに有することが好ましい。

無機物粒子及び結合剤については、以下コーティング層の説明の欄に詳述する。

【0103】

図7は、イオン交換膜の一実施形態を示す断面模式図である。

イオン交換膜1は、イオン交換基を有する炭化水素系重合体あるいは含フッ素系重合体を含む膜本体1aと、膜本体1aの両面に形成されたコーティング層11a及び11bを有する。

【0104】

イオン交換膜1において、膜本体1aは、スルホ基由来のイオン交換基(-SO<sub>3</sub>-で表される基、以下「スルホン酸基」ともいう。)を有するスルホン酸層3と、カルボキシ

10

20

30

40

50

ル基由来のイオン交換基（ $-CO_2^-$ で表される基、以下「カルボン酸基」ともいう。）を有するカルボン酸層 2 とを備え、強化芯材 4 により強度及び寸法安定性が強化されている。イオン交換膜 1 は、スルホン酸層 3 とカルボン酸層 2 とを備えるため、陽イオン交換膜として好適に用いられる。

【0105】

なお、イオン交換膜は、スルホン酸層及びカルボン酸層のいずれか一方のみを有するものであってもよい。また、イオン交換膜は、必ずしも強化芯材により強化されている必要はなく、強化芯材の配置状態も図 7 の例に限定されるものではない。

【0106】

（膜本体）

まず、イオン交換膜 1 を構成する膜本体 1 a について説明する。

膜本体 1 a は、陽イオンを選択的に透過する機能を有し、イオン交換基を有する炭化水素系重合体あるいは含フッ素系重合体を含むものであればよく、その構成や材料は特に限定されず、適宜好適なものを選択することができる。

【0107】

膜本体 1 a におけるイオン交換基を有する炭化水素系重合体あるいは含フッ素系重合体は、例えば、加水分解等によりイオン交換基となり得るイオン交換基前駆体を有する炭化水素系重合体あるいは含フッ素系重合体から得ることができる。具体的には、主鎖がフッ素化炭化水素からなり、加水分解等によりイオン交換基に変換可能な基（イオン交換基前駆体）をペンダント側鎖として有し、かつ溶融加工が可能な重合体（以下、場合により「含フッ素系重合体（a）」という。）を用いて膜本体 1 a の前駆体を作製した後、イオン交換基前駆体をイオン交換基に変換することにより、膜本体 1 a を得ることができる。

【0108】

含フッ素系重合体（a）は、例えば、下記第 1 群より選ばれる少なくとも一種の単量体と、下記第 2 群及びノ又は下記第 3 群より選ばれる少なくとも一種の単量体と、を共重合することにより製造することができる。また、下記第 1 群、下記第 2 群、及び下記第 3 群のいずれかより選ばれる 1 種の単量体の単独重合により製造することもできる。

【0109】

第 1 群の単量体としては、例えば、フッ化ビニル化合物が挙げられる。フッ化ビニル化合物としては、例えば、フッ化ビニル、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、フッ化ビニリデン、トリフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、パーフルオロアルキルビニルエーテル等が挙げられる。特に、イオン交換膜をアルカリ電解用膜として用いる場合、フッ化ビニル化合物は、パーフルオロ単量体であることが好ましく、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、パーフルオロアルキルビニルエーテルからなる群より選ばれるパーフルオロ単量体が好ましい。

【0110】

第 2 群の単量体としては、例えば、カルボン酸型イオン交換基（カルボン酸基）に変換し得る官能基を有するビニル化合物が挙げられる。カルボン酸基に変換し得る官能基を有するビニル化合物としては、例えば、 $CF_2=CF(O-CF_2-CYF)_s-O-(CZF)_t-COOR$  で表される単量体等が挙げられる（ここで、s は 0 ~ 2 の整数を表し、t は 1 ~ 12 の整数を表し、Y 及び Z は、各々独立して、F 又は  $CF_3$  を表し、R は低級アルキル基を表す。低級アルキル基は、例えば炭素数 1 ~ 3 のアルキル基である。）。

【0111】

これらの中でも、 $CF_2=CF(O-CF_2-CYF)_n-O-(CF_2)_m-COOR$  で表される化合物が好ましい。ここで、n は 0 ~ 2 の整数を表し、m は 1 ~ 4 の整数を表し、Y は F 又は  $CF_3$  を表し、R は  $CH_3$ 、 $C_2H_5$ 、又は  $C_3H_7$  を表す。

【0112】

なお、イオン交換膜をアルカリ電解用陽イオン交換膜として用いる場合、単量体としてパーフルオロ化合物を少なくとも用いることが好ましいが、エステル基のアルキル基（上記 R 参照）は加水分解される時点で重合体から失われるため、アルキル基（R）は全ての

10

20

30

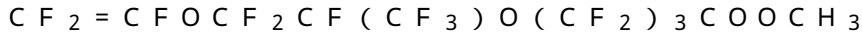
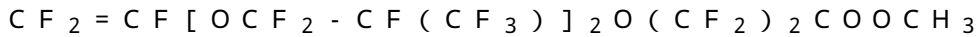
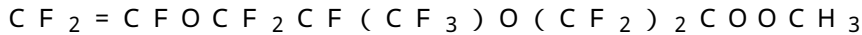
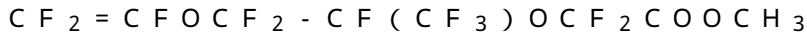
40

50

水素原子がフッ素原子に置換されているパーフルオロアルキル基でなくてもよい。

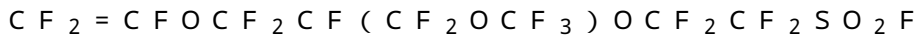
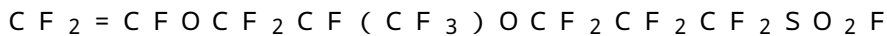
【0113】

第2群の単量体としては、上記の中でも下記に表す単量体がより好ましい。



【0114】

第3群の単量体としては、例えば、スルホン型イオン交換基(スルホン酸基)に変換し得る官能基を有するビニル化合物が挙げられる。スルホン酸基に変換し得る官能基を有するビニル化合物としては、例えば、 $CF_2 = CFO - X - CF_2 - SO_2F$ で表される単量体が好ましい(ここで、Xはパーフルオロアルキレン基を表す。)。これらの具体例としては、下記に表す単量体等が挙げられる。



【0115】

これらの中でも、 $CF_2 = CFOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2CF_2SO_2F$ 、及び $CF_2 = CFOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2SO_2F$ がより好ましい。

【0116】

これら単量体から得られる共重合体は、フッ化エチレンの単独重合及び共重合に対して開発された重合法、特にテトラフルオロエチレンに対して用いられる一般的な重合方法によって製造することができる。例えば、非水性法においては、パーフルオロ炭化水素、クロロフルオロカーボン等の不活性溶媒を用い、パーフルオロカーボンパーオキサイドやアゾ化合物等のラジカル重合開始剤の存在下で、温度 $0 \sim 200$ 、圧力 $0.1 \sim 20$  MPaの条件下で、重合反応を行うことができる。

【0117】

上記共重合において、上記単量体の組み合わせの種類及びその割合は、特に限定されず、得られる含フッ素系重合体に付与したい官能基の種類及び量によって選択決定される。例えば、カルボン酸基のみを含有する含フッ素系重合体とする場合、上記第1群及び第2群から各々少なくとも1種の単量体を選択して共重合させればよい。また、スルホン酸基のみを含有する含フッ素系重合体とする場合、上記第1群及び第3群の単量体から各々少なくとも1種の単量体を選択して共重合させればよい。さらに、カルボン酸基及びスルホン酸基を有する含フッ素系重合体とする場合、上記第1群、第2群及び第3群の単量体から各々少なくとも1種の単量体を選択して共重合させればよい。この場合、上記第1群及び第2群よりなる共重合体と、上記第1群及び第3群よりなる共重合体とを、別々に重合し、後に混合することによっても目的の含フッ素系重合体を得ることができる。また、各単量体の混合割合は、特に限定されないが、単位重合体当たりの官能基の量を増やす場合、上記第2群及び第3群より選ばれる単量体の割合を増加させればよい。

【0118】

含フッ素系共重合体の総イオン交換容量は特に限定されないが、 $0.5 \sim 2.0$  mg当量/gであることが好ましく、 $0.6 \sim 1.5$  mg当量/gであることがより好ましい。ここで、総イオン交換容量とは、乾燥樹脂の単位質量あたりの交換基の当量のことをいい、中和滴定等によって測定することができる。

【0119】

10

20

30

40

50

イオン交換膜 1 の膜本体 1 a においては、スルホン酸基を有する含フッ素系重合体を含むスルホン酸層 3 と、カルボン酸基を有する含フッ素系重合体を含むカルボン酸層 2 とが積層されている。このような層構造の膜本体 1 a とすることで、ナトリウムイオン等の陽イオンの選択的透過性を一層向上させることができる。

【0120】

イオン交換膜 1 を電解槽に配置する場合、通常、スルホン酸層 3 が電解槽の陽極側に、カルボン酸層 2 が電解槽の陰極側に、それぞれ位置するように配置する。

【0121】

スルホン酸層 3 は、電気抵抗が低い材料から構成されていることが好ましく、膜強度の観点から、膜厚がカルボン酸層 2 より厚いことが好ましい。スルホン酸層 3 の膜厚は、好ましくはカルボン酸層 2 の 2 ~ 2.5 倍であり、より好ましくは 3 ~ 1.5 倍である。

10

【0122】

カルボン酸層 2 は、膜厚が薄くても高いアニオン排除性を有するものであることが好ましい。ここでいうアニオン排除性とは、イオン交換膜 1 へのアニオンの侵入や透過を妨げようとする性質をいう。アニオン排除性を高くするためには、スルホン酸層に対し、イオン交換容量の小さいカルボン酸層を配すること等が有効である。

【0123】

スルホン酸層 3 に用いる含フッ素系重合体としては、例えば、第 3 群の単量体として  $\text{CF}_2 = \text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$  を用いて得られた重合体为好適である。

20

【0124】

カルボン酸層 2 に用いる含フッ素系重合体としては、例えば、第 2 群の単量体として  $\text{CF}_2 = \text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_2)\text{O}(\text{CF}_2)_2\text{COOCH}_3$  を用いて得られた重合体为好適である。

【0125】

(コーティング層)

イオン交換膜は、膜本体の少なくとも一面上にコーティング層を有することが好ましい。

また、図 7 に示すとおり、イオン交換膜 1 においては、膜本体 1 a の両面上にそれぞれコーティング層 1 1 a 及び 1 1 b が形成されている。

30

コーティング層は無機物粒子と結合剤とを含む。

【0126】

無機物粒子の平均粒径は、 $0.90 \mu\text{m}$  以上であることがより好ましい。無機物粒子の平均粒径が  $0.90 \mu\text{m}$  以上であると、ガス付着だけでなく不純物への耐久性が極めて向上する。すなわち、無機物粒子の平均粒径を大きくしつつ、且つ上述の比表面積の値を満たすようにすることで、特に顕著な効果が得られるようになる。このような平均粒径と比表面積を満たすため、不規則状の無機物粒子が好ましい。溶融により得られる無機物粒子、原石粉砕により得られる無機物粒子を用いることができる。好ましくは原石粉砕により得られる無機物粒子を好適に用いることができる。

【0127】

40

また、無機物粒子の平均粒径は、 $2 \mu\text{m}$  以下とすることができる。無機物粒子の平均粒径が  $2 \mu\text{m}$  以下であれば、無機物粒子によって膜が損傷することを防止できる。無機物粒子の平均粒径は、より好ましくは、 $0.90 \sim 1.2 \mu\text{m}$  である。

【0128】

ここで、平均粒径は、粒度分布計(「SALD 2200」島津製作所)によって測定することができる。

【0129】

無機物粒子の形状は、不規則形状であることが好ましい。不純物への耐性がより向上する。また、無機物粒子の粒度分布は、ブロードであることが好ましい。

【0130】

50

無機物粒子は、周期律表第Ⅴ族元素の酸化物、周期律表第Ⅴ族元素の窒化物、及び周期律表第Ⅴ族元素の炭化物からなる群より選ばれる少なくとも一種の無機物を含むことが好ましい。より好ましくは、耐久性の観点から、酸化ジルコニウムの粒子である。

【0131】

この無機物粒子は、無機物粒子の原石を粉砕されることにより製造された無機物粒子であるか、または、無機物粒子の原石を溶融して精製することによって、粒子の径が揃った球状の粒子を無機物粒子であることが好ましい。

【0132】

原石粉砕方法としては、特に限定されないが、ボールミル、ビーズミル、コロイドミル、コニカルミル、ディスクミル、エッジミル、製粉ミル、ハンマーミル、ベレットミル、VSIミル、ウィリーミル、ローラーミル、ジェットミルなどが挙げられる。また、粉砕後、洗浄されることが好ましく、そのとき洗浄方法としては、酸処理されることが好ましい。それによって、無機物粒子の表面に付着した鉄等の不純物を削減することができる。

10

【0133】

コーティング層は結合剤を含むことが好ましい。結合剤は、無機物粒子をイオン交換膜の表面に保持して、コーティング層を成す成分である。結合剤は、電解液や電解による生成物への耐性の観点から、含フッ素系重合体を含むことが好ましい。

【0134】

結合剤としては、電解液や電解による生成物への耐性、及び、イオン交換膜の表面への接着性の観点から、カルボン酸基又はスルホン酸基を有する含フッ素系重合体であることがより好ましい。スルホン酸基を有する含フッ素系重合体を含む層（スルホン酸層）上にコーティング層を設ける場合、当該コーティング層の結合剤としては、スルホン酸基を有する含フッ素系重合体を用いることがさらに好ましい。また、カルボン酸基を有する含フッ素系重合体を含む層（カルボン酸層）上にコーティング層を設ける場合、当該コーティング層の結合剤としては、カルボン酸基を有する含フッ素系重合体を用いることがさらに好ましい。

20

【0135】

コーティング層中、無機物粒子の含有量は40～90質量%であることが好ましく、50～90質量%であることがより好ましい。また、結合剤の含有量は、10～60質量%であることが好ましく、10～50質量%であることがより好ましい。

30

【0136】

イオン交換膜におけるコーティング層の分布密度は、1cm<sup>2</sup>当り0.05～2mgであることが好ましい。また、イオン交換膜が表面に凹凸形状を有する場合には、コーティング層の分布密度は、1cm<sup>2</sup>当り0.5～2mgであることが好ましい。

【0137】

コーティング層を形成する方法としては、特に限定されず、公知の方法を用いることができる。例えば、無機物粒子を結合剤を含む溶液に分散させたコーティング液を、スプレー等により塗布する方法が挙げられる。

【0138】

（強化芯材）

イオン交換膜は、膜本体の内部に配置された強化芯材を有することが好ましい。

40

【0139】

強化芯材は、イオン交換膜の強度や寸法安定性を強化する部材である。強化芯材を膜本体の内部に配置させることで、特に、イオン交換膜の伸縮を所望の範囲に制御することができる。かかるイオン交換膜は、電解時等において、必要以上に伸縮せず、長期に優れた寸法安定性を維持することができる。

【0140】

強化芯材の構成は、特に限定されず、例えば、強化糸と呼ばれる糸を紡糸して形成させてもよい。ここでいう強化糸とは、強化芯材を構成する部材であって、イオン交換膜に所望の寸法安定性及び機械的強度を付与できるものであり、かつ、イオン交換膜中で安定に

50

存在できる糸のことをいう。かかる強化糸を紡糸した強化芯材を用いることにより、一層優れた寸法安定性及び機械的強度をイオン交換膜に付与することができる。

【0141】

強化芯材及びこれに用いる強化糸の材料は、特に限定されないが、酸やアルカリ等に耐性を有する材料であることが好ましく、長期にわたる耐熱性、耐薬品性が必要であることから、含フッ素系重合体から成る繊維が好ましい。

【0142】

強化芯材に用いられる含フッ素系重合体としては、例えば、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体(PFA)、テトラフルオロエチレン-エチレン共重合体(ETFE)、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、トリフルオロクロルエチレン-エチレン共重合体及びフッ化ビニリデン重合体(PVDF)等が挙げられる。これらのうち、特に耐熱性及び耐薬品性の観点からは、ポリテトラフルオロエチレンからなる繊維を用いることが好ましい。

【0143】

強化芯材に用いられる強化糸の糸径は、特に限定されないが、好ましくは20~300デニール、より好ましくは50~250デニールである。織り密度(単位長さあたりの打ち込み本数)は、好ましくは5~50本/インチである。強化芯材の形態としては、特に限定されず、例えば、織布、不織布、編布等が用いられるが、織布の形態であることが好ましい。また、織布の厚みは、好ましくは30~250 $\mu\text{m}$ 、より好ましくは30~150 $\mu\text{m}$ のものが使用される。

【0144】

織布又は編布は、モノフィラメント、マルチフィラメント又はこれらのヤーン、スリットヤーン等が使用でき、織り方は平織り、絡み織り、編織り、コード織り、シャーサッカ等の種々の織り方が使用できる。

【0145】

膜本体における強化芯材の織り方及び配置は、特に限定されず、イオン交換膜の大きさや形状、イオン交換膜に所望する物性及び使用環境等を考慮して適宜好適な配置とすることができる。

【0146】

例えば、膜本体の所定の一方方向に沿って強化芯材を配置してもよいが、寸法安定性の観点から、所定の第一の方向に沿って強化芯材を配置し、かつ第一の方向に対して略垂直である第二の方向に沿って別の強化芯材を配置することが好ましい。膜本体の縦方向膜本体の内部において、略直行するように複数の強化芯材を配置することで、多方向において一層優れた寸法安定性及び機械的強度を付与することができる。例えば、膜本体の表面において縦方向に沿って配置された強化芯材(縦糸)と横方向に沿って配置された強化芯材(横糸)を織り込む配置が好ましい。縦糸と横糸を交互に浮き沈みさせて打ち込んで織った平織りや、2本の経糸を捩りながら横糸と織り込んだ絡み織り、2本又は数本ずつ引き揃えて配置した縦糸に同数の横糸を打ち込んで織った斜子織り(ななこおり)等とすることが、寸法安定性、機械的強度及び製造容易性の観点からより好ましい。

【0147】

特に、イオン交換膜のMD方向(Machine Direction方向)及びTD方向(Transverse Direction方向)の両方向に沿って強化芯材が配置されていることが好ましい。すなわち、MD方向とTD方向に平織りされていることが好ましい。

ここで、MD方向とは、後述するイオン交換膜の製造工程において、膜本体や各種芯材(例えば、強化芯材、強化糸、後述する犠牲糸等)が搬送される方向(流れ方向)をいい、TD方向とは、MD方向と略垂直の方向をいう。そして、MD方向に沿って織られた糸をMD糸といい、TD方向に沿って織られた糸をTD糸という。通常、電解に用いるイオン交換膜は、矩形形状であり、長手方向がMD方向となり、幅方向がTD方向となることが

10

20

30

40

50

多い。MD系である強化芯材とTD系である強化芯材を織り込むことで、多方向において一層優れた寸法安定性及び機械的強度を付与することができる。

【0148】

強化芯材の配置間隔は、特に限定されず、イオン交換膜に所望する物性及び使用環境等を考慮して適宜好適な配置とすることができる。

【0149】

強化芯材の開口率は、特に限定されず、好ましくは30%以上、より好ましくは50%以上90%以下である。開口率は、イオン交換膜の電気化学的性質の観点からは30%以上が好ましく、イオン交換膜の機械的強度の観点からは90%以下が好ましい。

【0150】

強化芯材の開口率とは、膜本体のいずれか一方の表面の面積(A)におけるイオン等の物質(電解液及びそれに含有される陽イオン(例えば、ナトリウムイオン))が通過できる表面の総面積(B)の割合(B/A)をいう。イオン等の物質が通過できる表面の総面積(B)とは、イオン交換膜において、陽イオンや電解液等が、イオン交換膜に含まれる強化芯材等によって遮断されない領域の総面積とすることができる。

【0151】

図8は、イオン交換膜を構成する強化芯材の開口率を説明するための概略図である。

図8はイオン交換膜の一部を拡大し、その領域内における強化芯材21a及び21bの配置のみを図示しているものであり、他の部材については図示を省略している。

【0152】

縦方向に沿って配置された強化芯材21aと横方向に配置された強化芯材21bによって囲まれた領域であって、強化芯材の面積も含めた領域の面積(A)から強化芯材の総面積(C)を減じることにより、上述した領域の面積(A)におけるイオン等の物質が通過できる領域の総面積(B)を求めることができる。すなわち、開口率は、下記式(I)により求めることができる。

$$\text{開口率} = (B) / (A) = ((A) - (C)) / (A) \dots (I)$$

【0153】

強化芯材の中でも、特に好ましい形態は、耐薬品性及び耐熱性の観点から、PTFEを含むテープヤーン又は高配向モノフィラメントである。具体的には、PTFEからなる高強度多孔質シートをテープ状にスリットしたテープヤーン、又はPTFEからなる高度に配向したモノフィラメントの50~300デニールを使用し、かつ、織り密度が10~50本/インチである平織りであり、その厚みが50~100μmの範囲である強化芯材であることがより好ましい。かかる強化芯材を含むイオン交換膜の開口率は60%以上であることが更に好ましい。

【0154】

強化系の形状としては、丸糸、テープ状糸等が挙げられる。

【0155】

(連通孔)

イオン交換膜は、膜本体の内部に連通孔を有することが好ましい。

【0156】

連通孔とは、電解の際に発生するイオンや電解液の流路となり得る孔をいう。また、連通孔とは、膜本体内部に形成されている管状の孔であり、後述する犠牲芯材(又は犠牲糸)が溶出することで形成される。連通孔の形状や径等は、犠牲芯材(犠牲糸)の形状や径を選択することによって制御することができる。

【0157】

イオン交換膜に連通孔を形成することで、電解の際に電解液の移動性を確保できる。連通孔の形状は特に限定されないが、後述する製法によれば、連通孔の形成に用いられる犠牲芯材の形状とすることができる。

【0158】

連通孔は、強化芯材の陽極側(スルホン酸層側)と陰極側(カルボン酸層側)を交互に

10

20

30

40

50

通過するように形成されることが好ましい。かかる構造とすることで、強化芯材の陰極側に連通孔が形成されている部分では、連通孔に満たされている電解液を通して輸送されたイオン（例えば、ナトリウムイオン）が、強化芯材の陰極側にも流れることができる。その結果、陽イオンの流れが遮蔽されることがないため、イオン交換膜の電気抵抗を更に低くすることができる。

【0159】

連通孔は、イオン交換膜を構成する膜本体の所定の一方方向のみに沿って形成されていてもよいが、より安定した電解性能を発揮するという観点から、膜本体の縦方向と横方向との両方向に形成されていることが好ましい。

【0160】

〔イオン交換膜の製造方法〕

イオン交換膜の好適な製造方法としては、以下の（１）工程～（６）工程を有する方法が挙げられる。

（１）工程：イオン交換基、又は、加水分解によりイオン交換基となり得るイオン交換基前駆体を有する含フッ素系重合体を製造する工程。

（２）工程：必要に応じて、複数の強化芯材と、酸又はアルカリに溶解する性質を有し、連通孔を形成する犠牲系と、を少なくとも織り込むことにより、隣接する強化芯材同士の間には犠牲系が配置された補強材を得る工程。

（３）工程：イオン交換基、又は、加水分解によりイオン交換基となり得るイオン交換基前駆体を有する前記含フッ素系重合体をフィルム化する工程。

（４）工程：前記フィルムに必要に応じて前記補強材を埋め込んで、前記補強材が内部に配置された膜本体を得る工程。

（５）工程：（４）工程で得られた膜本体を加水分解する工程（加水分解工程）。

（６）工程：（５）工程で得られた膜本体に、コーティング層を設ける工程（コーティング工程）。

【0161】

以下、各工程について詳述する。

【0162】

（１）工程：含フッ素系重合体を製造する工程

（１）工程では、上記第１群～第３群に記載した原料の単量体を用いて含フッ素系重合体を製造する。含フッ素系重合体のイオン交換容量を制御するためには、各層を形成する含フッ素系重合体の製造において、原料の単量体の混合比を調整すればよい。

【0163】

（２）工程：補強材の製造工程

補強材とは、強化系を織った織布等である。補強材が膜内に埋め込まれることで、強化芯材を形成する。連通孔を有するイオン交換膜とするときには、犠牲系も一緒に補強材へ織り込む。この場合の犠牲系の混織量は、好ましくは補強材全体の１０～８０質量％、より好ましくは３０～７０質量％である。犠牲系を織り込むことにより、強化芯材の目ズレを防止することもできる。

【0164】

犠牲系は、膜の製造工程もしくは電解環境下において溶解性を有するものであり、レーヨン、ポリエチレンテレフタレート（PET）、セルロース及びポリアミド等が用いられる。また、２０～５０デニールの太さを有し、モノフィラメント又はマルチフィラメントからなるポリビニルアルコール等も好ましい。

【0165】

なお、（２）工程において、強化芯材や犠牲系の配置を調整することにより、開口率や連通孔の配置等を制御することができる。

【0166】

（３）工程：フィルム化工程

（３）工程では、前記（１）工程で得られた含フッ素系重合体を、押出し機を用いてフ

10

20

30

40

50

フィルム化する。フィルムは単層構造でもよいし、上述したように、スルホン酸層とカルボン酸層との2層構造でもよいし、3層以上の多層構造であってもよい。

【0167】

フィルム化する方法としては例えば、以下のものが挙げられる。

カルボン酸基を有する含フッ素重合体、スルホン酸基を有する含フッ素重合体をそれぞれ別々にフィルム化する方法。

カルボン酸基を有する含フッ素重合体と、スルホン酸基を有する含フッ素重合体とを共押し出すことにより、複合フィルムとする方法。

【0168】

なお、フィルムはそれぞれ複数枚であってもよい。また、異種のフィルムを共押し出すことは、界面の接着強度を高めることに寄与するため、好ましい。

【0169】

(4)工程：膜本体を得る工程

(4)工程では、(2)工程で得た補強材を、(3)工程で得たフィルムの内部に埋め込むことで、補強材が内在する膜本体を得る。

【0170】

膜本体の好ましい形成方法としては、(i)陰極側に位置するカルボン酸基前駆体(例えば、カルボン酸エステル官能基)を有する含フッ素系重合体(以下、これからなる層を第一層という)と、スルホン酸基前駆体(例えば、スルホニルフルオライド官能基)を有する含フッ素系重合体(以下、これからなる層を第二層という)を共押し出し法によってフィルム化し、必要に応じて加熱源及び真空源を用いて、表面上に多数の細孔を有する平板またはドラム上に、透気性を有する耐熱性の離型紙を介して、補強材、第二層/第一層複合フィルムの順に積層して、各重合体が溶融する温度下で減圧により各層間の空気を除去しながら一体化する方法；(ii)第二層/第一層複合フィルムとは別に、スルホン酸基前駆体を有する含フッ素系重合体(第三層)を予め単独でフィルム化し、必要に応じて加熱源及び真空源を用いて、表面上に多数の細孔を有する平板又はドラム上に透気性を有する耐熱性の離型紙を介して、第三層フィルム、強化芯材、第二層/第一層からなる複合フィルムの順に積層して、各重合体が溶融する温度下で減圧により各層間の空気を除去しながら一体化する方法が挙げられる。

【0171】

ここで、第一層と第二層とを共押し出すことは、界面の接着強度を高めることに寄与している。

【0172】

また、減圧下で一体化する方法は、加圧プレス法に比べて、補強材上の第三層の厚みが大きくなる特徴を有している。更に、補強材が膜本体の内面に固定されているため、イオン交換膜の機械的強度が十分に保持できる性能を有している。

【0173】

なお、ここで説明した積層のパリエーションは一例であり、所望する膜本体の層構成や物性等を考慮して、適宜好適な積層パターン(例えば、各層の組合せ等)を選択した上で、共押し出すことができる。

【0174】

なお、イオン交換膜の電气的性能をさらに高める目的で、第一層と第二層との間に、カルボン酸基前駆体とスルホン酸基前駆体の両方を有する含フッ素系重合体からなる第四層をさらに介在させることや、第二層の代わりにカルボン酸基前駆体とスルホン酸基前駆体の両方を有する含フッ素系重合体からなる第四層を用いることも可能である。

【0175】

第四層の形成方法は、カルボン酸基前駆体を有する含フッ素系重合体と、スルホン酸基前駆体を有する含フッ素系重合体と、を別々に製造した後に混合する方法でもよく、カルボン酸基前駆体を有する単量体とスルホン酸基前駆体を有する単量体とを共重合したものを使用方法でもよい。

10

20

30

40

50

## 【 0 1 7 6 】

第四層をイオン交換膜の構成とする場合には、第一層と第四層との共押し出しフィルムを成形し、第三層と第二層はこれとは別に単独でフィルム化し、前述の方法で積層してもよいし、第一層 / 第四層 / 第二層の 3 層を一度に共押し出しでフィルム化してもよい。

## 【 0 1 7 7 】

この場合、押し出されたフィルムが流れていく方向が、MD方向である。このようにして、イオン交換基を有する含フッ素系重合体を含む膜本体を、補強材上に形成することができる。

## 【 0 1 7 8 】

また、イオン交換膜は、スルホン酸層からなる表面側に、スルホン酸基を有する含フッ素重合体からなる突出した部分、すなわち凸部を有することが好ましい。このような凸部を形成する方法としては、特に限定されず、樹脂表面に凸部を形成する公知の方法を採用することができる。具体的には、例えば、膜本体の表面にエンボス加工を施す方法が挙げられる。例えば、前記した複合フィルムと補強材等とを一体化する際に、予めエンボス加工された離型紙を用いることによって、上記の凸部を形成させることができる。エンボス加工により凸部を形成する場合、凸部の高さや配置密度の制御は、転写するエンボス形状（離型紙の形状）を制御することで行うことができる。

10

## 【 0 1 7 9 】

## ( 5 ) 加水分解工程

( 5 ) 工程では、( 4 ) 工程で得られた膜本体を加水分解して、イオン交換基前駆体をイオン交換基に変換する工程（加水分解工程）を行う。

20

## 【 0 1 8 0 】

また、( 5 ) 工程では、膜本体に含まれている犠牲系を酸又はアルカリで溶解除去することで、膜本体に溶出孔を形成させることができる。なお、犠牲系は、完全に溶解除去されずに、連通孔に残っていてもよい。また、連通孔に残っていた犠牲系は、イオン交換膜が電解に供された際、電解液により溶解除去されてもよい。

## 【 0 1 8 1 】

犠牲系は、イオン交換膜の製造工程や電解環境下において、酸又はアルカリに対して溶解性を有するものであり、犠牲系が溶出することで当該部位に連通孔が形成される。

## 【 0 1 8 2 】

( 5 ) 工程は、酸又はアルカリを含む加水分解溶液に( 4 ) 工程で得られた膜本体を浸漬して行うことができる。該加水分解溶液としては、例えば、KOHとDMSO ( Dimethyl sulfoxide ) とを含む混合溶液を用いることができる。

30

## 【 0 1 8 3 】

前記混合溶液は、KOHを 2 . 5 ~ 4 . 0 N 含み、DMSOを 2 5 ~ 3 5 質量% 含むことが好ましい。

## 【 0 1 8 4 】

加水分解の温度としては、7 0 ~ 1 0 0 であることが好ましい。温度が高いほど、見かけ厚みをより厚くすることができる。より好ましくは、7 5 ~ 1 0 0 である。

## 【 0 1 8 5 】

加水分解の時間としては、1 0 ~ 1 2 0 分であることが好ましい。時間が長いほど、見かけ厚みをより厚くすることができる。より好ましくは、2 0 ~ 1 2 0 分である。

40

## 【 0 1 8 6 】

ここで、犠牲系を溶出させることで連通孔形成する工程についてより詳細に説明する。図 9 ( A )、図 9 ( B ) は、イオン交換膜の連通孔を形成する方法を説明するための模式図である。

## 【 0 1 8 7 】

図 9 ( A )、図 9 ( B ) では、強化系 5 2 と犠牲系 5 0 4 a と犠牲系 5 0 4 a により形成される連通孔 5 0 4 のみを図示しており、膜本体等の他の部材については、図示を省略している。

50

## 【0188】

まず、イオン交換膜中で強化芯材を構成することとなる強化系52と、イオン交換膜中で連通孔504を形成するための犠牲系504aとを、編み込み補強材とする。そして、(5)工程において犠牲系504aが溶出することで連通孔504が形成される。

## 【0189】

上記方法によれば、イオン交換膜の膜本体内において強化芯材、連通孔を如何なる配置とするのかに応じて、強化系52と犠牲系504aの編み込み方を調整すればよいため簡便である。

## 【0190】

図9(A)では、紙面において縦方向と横方向の両方向に沿って強化系52と犠牲系504aを織り込んだ平織りの補強材を例示しているが、必要に応じて補強材における強化系52と犠牲系504aの配置を変更することができる。

10

## 【0191】

## (6)コーティング工程

(6)工程では、原石粉碎または原石溶融により得られた無機物粒子と、結合剤とを含むコーティング液を調製し、コーティング液を(5)工程で得られたイオン交換膜の表面に塗布及び乾燥させることで、コーティング層を形成することができる。

## 【0192】

結合剤としては、イオン交換基前駆体を有する含フッ素系重合体を、ジメチルスルホキシド(DMSO)及び水酸化カリウム(KOH)を含む水溶液で加水分解した後、塩酸に浸漬してイオン交換基の対イオンを $H^+$ に置換した結合剤(例えば、カルボキシル基又はスルホ基を有する含フッ素系重合体)が好ましい。それによって、後述する水やエタノールに溶解しやすくなるため、好ましい。

20

## 【0193】

この結合剤を、水とエタノールを混合した溶液に溶解する。なお、水とエタノールの好ましい体積比10:1~1:10であり、より好ましくは、5:1~1:5であり、さらに好ましくは、2:1~1:2である。このようにして得た溶解液中に、無機物粒子をボールミルで分散させてコーティング液を得る。このとき、分散する際の、時間、回転速度を調整することで、粒子の平均粒径等を調整することもできる。なお、無機物粒子と結合剤の好ましい配合量は、前述の通りである。

30

## 【0194】

コーティング液中の無機物粒子及び結合剤の濃度については、特に限定されないが、薄いコーティング液とする方が好ましい。それによって、イオン交換膜の表面に均一に塗布することが可能となる。

## 【0195】

また、無機物粒子を分散させる際に、界面活性剤を分散液に添加してもよい。界面活性剤としては、ノニオン系界面活性剤界面活性剤が好ましく、例えば、日油株式会社性HS-210、NS-210、P-210、E-212等が挙げられる。

## 【0196】

得られたコーティング液を、スプレー塗布やロール塗工でイオン交換膜表面に塗布することでイオン交換膜が得られる。

40

$A_s/A_i$ を、0.87を超えて1.1未満の範囲に制御するためには、隔膜の原材料の選択と製作工程が重要であり、適切に組み合わせることが挙げられる。

## 【0197】

## 〔微多孔膜〕

本実施形態の積層体を構成する隔膜としては、微多孔膜も好適なものとして挙げられる。微多孔膜としては、前述の通り、電解用電極と積層体とすることができれば、特に限定されず、種々の微多孔膜を適用することができる。

本実施形態の微多孔膜の気孔率は、特に限定されないが、例えば、20~90とすることができ、好ましくは30~85である。上記気孔率は、例えば、下記の式にて算出でき

50

る。

気孔率 = ( 1 - ( 乾燥状態の膜重量 ) / ( 膜の厚み、幅、長さから算出される体積と膜素材の密度から算出される重量 ) ) × 100

本実施形態の微多孔膜の平均孔径は、特に限定されないが、例えば、 $0.01\ \mu\text{m} \sim 10\ \mu\text{m}$ とすることができ、好ましくは $0.05\ \mu\text{m} \sim 5\ \mu\text{m}$ である。上記平均孔径は、例えば、膜を厚み方向に垂直に切断し、切断面をFE-SEMで観察する。観察される孔の直径を100点程度測定し、平均することで求めることができる。

本実施形態の微多孔膜の厚みは、特に限定されないが、例えば、 $10\ \mu\text{m} \sim 1000\ \mu\text{m}$ とすることができ、好ましくは $50\ \mu\text{m} \sim 600\ \mu\text{m}$ である。上記厚みは、例えば、マイクロメーター（株式会社ミットヨ製）等を用いて測定することができる。

上述のような微多孔膜の具体例としては、Agfa社製のZirfon Perl UTP 500（本実施形態において、Zirfon膜とも称す）、国際公開第2013-183584号パンフレット、国際公開第2016-203701号パンフレットなどに記載のものが挙げられる。

【0198】

本実施形態においては、隔膜が、第1のイオン交換樹脂層と、当該第1のイオン交換樹脂層とは異なるEW（イオン交換当量）を有する第2のイオン交換樹脂層とを含むことが好ましい。また、隔膜が、第1のイオン交換樹脂層と、当該第1のイオン交換樹脂層とは異なる官能基を有する第2のイオン交換樹脂層とを含むことが好ましい。イオン交換当量は導入する官能基によって調整でき、導入しうる官能基については前述したとおりである。

【0199】

（水電解）

本実施形態における電解槽であって、水電解を行う場合の電解槽は、上述した食塩電解を行う場合の電解槽におけるイオン交換膜を微多孔膜に変更した構成を有するものである。また、供給する原料が水である点において、上述した食塩電解を行う場合の電解槽とは相違するものである。その他の構成については、水電解を行う場合の電解槽も食塩電解を行う場合の電解槽と同様の構成を採用することができる。食塩電解の場合には、陽極室で塩素ガスが発生するため、陽極室の材質はチタンが用いられるが、水電解の場合には、陽極室で酸素ガスが発生するのみであるため、陰極室の材質と同じものを使用できる。例えば、ニッケル等が挙げられる。また、陽極コーティングは酸素発生用の触媒コーティングが適当である。触媒コーティングの例としては、白金族金属および遷移金属の金属、酸化物、水酸化物などが挙げられる。例えば、白金、イリジウム、パラジウム、ルテニウム、ニッケル、コバルト、鉄等の元素を使用することができる。

【0200】

〔捲回体〕

本実施形態の積層体は、捲回体の形態であってもよい。積層体を捲回してサイズダウンさせることにより、よりハンドリング性を向上させることができる。

【0201】

〔電解槽〕

本実施形態の積層体が既存電解槽に組み込まれることにより、新たな電解槽が得られる。

なお、本実施形態の電解槽は、食塩電解、水電解、燃料電池などの各種用途に使用することができる。

本実施形態の電解槽、すなわち、新たな電解槽は、陽極と、前記陽極を支持する陽極枠と、前記陽極枠上に配される陽極側ガスケットと、前記陽極に対向する陰極と、前記陰極を支持する陰極枠と、前記陰極枠上に配され、前記陽極側ガスケットと対向する陰極側ガスケットと、電解用電極及び隔膜を含む積層体と、を、備えており、前記隔膜が、前記陽極側及び陰極側ガスケットの枠内の面積に相当する当該隔膜の面積において、前記積層体を電解槽に組み込んだ時の、平衡液で平衡させた面積を $A_i$ とし、電解槽運転後、水溶液で平衡させた面積を $A_s$ としたとき、 $A_s/A_i$ が、 $0.87$ を超えて $1.1$ 未満であるものとする。

10

20

30

40

50

本実施形態においては、特に、陽極側ガスケット及び陰極側ガスケットの枠内の面積に相当する隔膜の面積において、電解槽に組み込んだ時の、平衡液で平衡させた面積を  $A_i$  とし、電解槽運転後、すなわち電解槽運転中及び運転停止後の洗浄工程における水溶液で平衡させた面積を  $A_s$  としたとき、 $A_s / A_i$  が、0.87 を超えて 1.1 未満であるものとする。

隔膜において、 $A_s / A_i$  が前記範囲であることにより、電解槽を構成する電極や周辺部材の破損、隔膜自体の破壊を効果的に防止することができ、更新の作業効率の向上が図られるとともに、電解槽の耐久性の向上が図られ、更新後も優れた電解性能を発現することができる。

#### 【0202】

##### 〔電解槽の運転方法〕

本実施形態の電解槽の運転方法は、

陽極と、

前記陽極を支持する陽極枠と、

前記陽極枠上に配される陽極側ガスケットと、

前記陽極に対向する陰極と、

前記陰極を支持する陰極枠と、

前記陰極枠上に配され、前記陽極側ガスケットと対向する陰極側ガスケットと、

電解用電極及び隔膜を含む積層体、又は前記陽極と前記陰極との間に配される隔膜と、を備える電解槽の運転方法に関するものである。

#### 【0203】

まず、更新用の新たな隔膜、又は電解用電極と新たな隔膜とを含む積層体を用意する。

更新用の新たな隔膜は、電解槽に組み込む際、所定の平衡液に浸漬することにより平衡状態とする。

前記平衡液により平衡状態となった更新用の新たな隔膜、又は当該更新用の新たな隔膜と電解用電極とを積層した積層体を電解槽に組み込み、前記陽極側ガスケットと陰極側ガスケットとの間に挟持して固定する。

上記操作により、隔膜は、電解槽に組み込んだ時に、平衡液で平衡状態となっている。

#### 【0204】

次に、電解槽の運転を開始し、当該電解槽運転後、すなわち電解槽の運転中、又は運転停止後に前記更新用の新たな隔膜を上述した所定の水溶液により平衡状態とする。

すなわち、隔膜が電解槽に組み込まれた後の状態においては、隔膜は、所定の水溶液により平衡状態となる。

具体的には、電解槽の運転中には、電解に用いる水溶液、すなわち電解液によって隔膜が湿潤し平衡状態となり、かつ運転停止後には、電解槽の洗浄に用いる水溶液、すなわち洗浄液によって隔膜が湿潤し平衡状態となる。

隔膜は、これに接する液体の種類や液体の温度によって膨潤したり、収縮したりし、寸法が変化する。既存電解槽に組み込んだ時の隔膜の寸法と、電解槽運転後の隔膜との寸法差が大き過ぎると、隔膜近傍の電極や周辺部材を破損させたり、隔膜自体が破壊したりするおそれがある。

本実施形態の電解槽の運転方法においては、電解槽を構成する、互いに対向する枠体よりなる陽極側ガスケットと陰極側ガスケットの、枠内の面積に相当する新たな隔膜の面積において、電解槽に組み込んだ時の、すなわち電解槽に組み込む際に平衡液で平衡させた面積を  $A_i$  とし、電解槽運転後、水溶液で平衡させた面積を  $A_s$  としたとき、 $A_s / A_i$  が 0.87 を超えて 1.1 未満となるように制御する。

#### 【0205】

本実施形態においては、前記平衡液及び水溶液の種類や隔膜を平衡状態にする温度、隔膜の材料などを適切に選択し、前記陽極側及び陰極側ガスケットの枠内の面積に相当する新たな隔膜の面積において、前記積層体又は隔膜を電解槽に組み込んだ時の平衡液で平衡させた状態の隔膜の面積を  $A_i$  とし、電解槽運転後に水溶液で平衡させた状態の隔膜の面

10

20

30

40

50

積を  $A_s$  としたとき、 $A_s / A_i$  が、0.87 を超えて 1.1 未満になるようにする。

隔膜を電解槽に組み込む際に、当該隔膜を平衡状態とする平衡液としては、以下に限定されるものではないが、例えば、0.00001 ~ 25 ml/L の NaOH 水溶液、0.04 ~ 1.5 ml/L の NaHCO<sub>3</sub> 水溶液等を用いることができる。

なお、「平衡液」の温度は、工場で使用される純水を加温や冷却することなくそのまま使用する観点から 10 ~ 65 が好ましい。

また、電解用の電解液、又は運転停止後の電解槽を洗浄するために用いる洗浄液である「水溶液」としては、前記平衡液とは異なる水溶液を用いるものとし、以下に限定されるものではないが、例えば、3.5 N の NaCl 水溶液、0.00001 ~ 25 ml/L の NaOH 水溶液、0.04 ~ 1.5 ml/L の NaHCO<sub>3</sub> 水溶液、純水等を用いることができる。

10

詳細には、電解用の電解液としての水溶液としては、NaCl 水溶液、KCl 水溶液、NaOH 水溶液、KOH 水溶液が好ましく、洗浄用の洗浄液としての水溶液としては純水や NaHCO<sub>3</sub> 水溶液が好ましい。

電解用の水溶液は、電解性能や停止および再スタートを繰り返すことによる電解性能の維持の観点から温度が 10 ~ 95 が好ましい。

洗浄用の水溶液は、工場で使用される純水を加温や冷却することなくそのまま使用する観点、および停止・再スタートを繰り返すことによる電解性能の維持の観点の観点から温度が 10 ~ 65 が好ましい。

$A_s / A_i$  を 0.87 超として電解槽を運転することにより、隔膜の過度な収縮を抑制でき、隔膜の破壊を効果的に防止することができる。

20

また、 $A_s / A_i$  を 1.1 未満として電解槽を運転することにより、隔膜の過度な膨張を抑制でき、電解槽を構成する電極や周辺部材の破損を効果的に防止することができる。

本実施形態の電解槽の運転方法によれば、 $A_s / A_i$  を前記範囲に制御することにより、電解槽の運転中、及び電解槽の洗浄工程のいずれにおいても、隔膜の過度の膨張及び収縮が抑制され、電解槽を構成する電極や周辺部材の破損、隔膜自体の破壊を効果的に防止ことができ、安定した電解槽の運転を長時間維持でき、かつ電解槽を多数回繰り返して使用することが可能となる。

上述した観点から、 $A_s / A_i$  は、0.90 以上 1.09 以下が好ましく、0.909 以上 1.086 以下がより好ましく、0.915 以上 1.05 以下がさらに好ましい。

30

#### 【実施例】

##### 【0206】

以下の実施例及び比較例により本発明をさらに詳しく説明するが、本発明は以下の実施例により何ら限定されるものではない。

##### 【0207】

(隔膜)

更新に用いる新たな隔膜としては、下記のとおり製造されたイオン交換膜 A を使用した。

強化芯材として、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) 製であり、90 デニールのモノフィラメントを用いた (以下、PTFE 系という。)。犠牲系として、35 デニール、6 フィラメントのポリエチレンテレフタレート (PET) を 200 回/m の撚りを掛けた系を用いた (以下、PET 系という。)。まず、TD 及び MD の両方向のそれぞれにおいて、PTFE 系が 24 本/インチ、犠牲系が隣接する PTFE 系間に 2 本配置するように平織りして、織布を得た。得られた織布を、ロールで圧着し、厚さ 70 μm の織布である補強材を得た。

40

次に、 $CF_2 = CF_2$  と  $CF_2 = CFCFCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2COOCH_3$  との共重合体でイオン交換容量が 0.85 mg 当量/g である乾燥樹脂の樹脂 A、 $CF_2 = CF_2$  と  $CF_2 = CFCFCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2SO_2F$  との共重合体でイオン交換容量が 1.03 mg 当量/g である乾燥樹脂の樹脂 B を準備した。

これらの樹脂 A 及び樹脂 B を使用し、共押し出しダイ法にて樹脂 A 層の厚みが 15 μm

50

、樹脂B層の厚みが84 μmである、2層フィルムXを得た。また、樹脂Bのみを使用し、Tダイ法にて厚みが20 μmである単層フィルムYを得た。

続いて、内部に加熱源及び真空源を有し、その表面に微細孔を有するホットプレート上に、離型紙（高さ50 μmの円錐形状のエンボス加工）、フィルムY、補強材及びフィルムXの順に積層し、ホットプレート表面温度223℃、減圧度0.067 MPaの条件で2分間加熱減圧した後、離型紙を取り除くことで複合膜を得た。

なお、フィルムXは樹脂Bが下面となるように積層した。

得られた複合膜を、ジメチルスルホキシド（DMSO）30質量%、水酸化カリウム（KOH）15質量%を含む80℃の水溶液に20分浸漬することでケン化した。その後、水酸化ナトリウム（NaOH）0.5N含む50℃の水溶液に1時間浸漬して、イオン交換基の対イオンをNaに置換し、続いて水洗した。その後、研磨ロールと膜の相対速度が100m/分、研磨ロールのプレス量を2mmとして樹脂B側表面を研磨し、開孔部を形成した後に、60℃で乾燥した。

10

さらに、樹脂Bの酸型樹脂の5質量%エタノール溶液に、1次粒径1 μmの酸化ジルコニウムを20質量%加え、分散させた懸濁液を調合し、懸濁液スプレー法で、上記の複合膜の両面に噴霧し、酸化ジルコニウムのコーティングを複合膜の表面に形成させ、隔膜としてのイオン交換膜Aを得た。

酸化ジルコニウムの塗布密度を蛍光X線測定で測定したところ0.5 mg/cm<sup>2</sup>だった。ここで、平均粒径は、粒度分布計（島津製作所製「SALD（登録商標）2200」）によって測定した。

20

#### 【0208】

（電解用電極）

電解用電極としては、下記のものを使用した。

幅280mm、長さ3000mm、ゲージ厚みが22 μmのニッケル箔を準備した。

このニッケル箔の片面にニッケルメッキによる粗面化処理を施した。

粗面化した表面の算術平均粗さRaは0.95 μmだった。

表面粗さ測定には、触針式の表面粗さ測定機SJ-310（株式会社ミットヨ）を使用した。

地面と平行な定盤上に測定サンプルを設置し、下記の測定条件で算術平均粗さRaを測定した。測定は、6回実施時、その平均値を記載した。

30

#### 【0209】

<触針の形状>円すいテーパ角度 = 60°、先端半径 = 2 μm、静的測定力 = 0.75 mN

<粗さ規格> JIS 2001

<評価曲線> R

<フィルタ> GAUSS

<カットオフ値 c> 0.8 mm

<カットオフ値 s> 2.5 μm

<区間数> 5

<前走、後走> 有

40

#### 【0210】

このニッケル箔にパンチング加工により円形の孔をあけ多孔箔とした。開孔率は44%であった。

電極触媒を形成するためのコーティング液を以下の手順で調製した。

ルテニウム濃度が100 g/Lの硝酸ルテニウム溶液（株式会社フルヤ金属）、硝酸セリウム（キシダ化学株式会社）を、ルテニウム元素とセリウム元素のモル比が1:0.25となるように混合した。この混合液を十分に攪拌し、これを陰極コーティング液とした。

ロール塗布装置の最下部に上記塗布液を入れたバットを設置した。PVC（ポリ塩化ビニル）製の筒に独立気泡タイプの発泡EPDM（エチレン・プロピレン・ジエンゴム）製のゴム（イノアックコーポレーション、E-4088、厚み10mm）を巻きつけた塗布

50

ロールと塗布液が常に接するように設置した。その上部に同じEPDMを巻きつけた塗布ロールを設置、更にその上にPVC製のローラーを設置した。

電解用電極基材を2番目の塗布ロールと最上部のPVC製のローラーの間を通して塗布液を塗布した(ロール塗布法)。その後、50℃で10分間の乾燥、150℃で3分間の仮焼成を行い、350℃で10分間の焼成を実施した。これら塗布、乾燥、仮焼成、焼成の一連の操作を所定のコーティング量になるまで繰り返した。

作製した電解用電極の厚みは、29μmだった。

酸化ルテニウムと酸化セリウムを含む触媒層の厚みは、電解用電極の厚みから電解用電極基材の厚みを差し引いて7μmだった。

コーティングはロール塗布法の工程上、粗面化されていない面にも行われた。

10

【0211】

〔実施例1〕

上述のようにして製造したイオン交換膜Aを、2%NaHCO<sub>3</sub>に浸漬して平衡させた。

このときのイオン交換膜Aの面積はA<sub>i</sub>であるものとする。

なお、前記面積A<sub>i</sub>は、イオン交換膜を電解槽に組み込んだときの、陽極側及び陰極側ガスケットの枠内の面積に相当するものである。

その後、10.8mol/LのNaOHに浸漬して平衡させ、イオン交換膜Aが収縮したことを確認した。

このときのイオン交換膜Aの面積はA<sub>s</sub>であるものとする。

なお、前記面積A<sub>s</sub>は、前記面積A<sub>i</sub>に対応するものであり、イオン交換膜を電解槽に組み込んだときの、陽極側及び陰極側ガスケットの枠内の面積に相当するものである。

20

イオン交換膜Aの面積は、2%NaHCO<sub>3</sub>に浸漬して平衡した時をA<sub>i</sub> = 1としたとき、A<sub>s</sub> / A<sub>i</sub> = 0.917となった。

評価結果を下記表1に示す。

なお、実際は、上記のようにイオン交換膜Aと上述した電極とを水溶液の表面張力で一体化させて積層体を形成し、電解セルに装着後、電解槽に組み込み、電解槽を運転するため、イオン交換膜Aは、互いに対向する枠体よりなる陽極側ガスケットと陰極側ガスケットにより、四辺を固定されている状態となる。このため、この上述した寸法変化に対応する収縮応力はイオン交換膜Aにかかっている状態となる。

本実施例においては、ガスケットに固定された状態で保持することを想定しても、イオン交換膜Aは裂けることはないことが確認された。

30

また、商業サイズの電解槽に、幅1250mm、長さ2440mmの2%NaHCO<sub>3</sub>に浸漬して平衡したイオン交換膜Aと、上述した電極4枚(幅1120mm、長さ2400mmとなるようにサイズ調整した)を、イオン交換膜Aが保持する水溶液の表面張力で一体化させて積層体を形成し、装着した。

この時点で電解槽運転が開始したとする。

その後、すなわち電解槽運転後、陽極室、陰極室に10.8mol/LのNaOH水溶液を溜めて、水溶液の張り込みを行い、イオン交換膜Aに触れさせた。その後、抜液し電解槽を解槽した。イオン交換膜Aを観察したところ、クラックや裂けは観察されなかった。

また、電解セルを解槽しても、積層している電解用電極、マットレス、給電体に折れ、シワなどの損傷は発生しなかったことが確認された。

40

【0212】

〔実施例2〕

上述のようにして製造したイオン交換膜Aを、2%NaHCO<sub>3</sub>に浸漬して平衡させた。

このときのイオン交換膜Aの面積はA<sub>i</sub>であるものとする。

なお、前記面積A<sub>i</sub>は、イオン交換膜を電解槽に組み込んだときの、陽極側及び陰極側ガスケットの枠内の面積に相当するものである。

その後、50℃の純水に浸漬して平衡させ、イオン交換膜Aが膨潤したことを確認した。

このときのイオン交換膜Aの面積はA<sub>s</sub>であるものとする。

なお、前記面積A<sub>s</sub>は、前記面積A<sub>i</sub>に対応するものであり、イオン交換膜を電解槽に

50

組み込んだときの、陽極側及び陰極側ガスケットの枠内の面積に相当するものである。

イオン交換膜 A の面積は、2%  $\text{NaHCO}_3$  に浸漬して平衡した時を  $A_i = 1$  としたとき、 $A_s / A_i = 1.010$  となった。

評価結果を下記表 1 に示す。

なお、実際は、上記のようにイオン交換膜 A と上述した電極とを水溶液の表面張力で一体化させて積層体を形成し、電解セルに装着後、電解槽に組み込み、電解槽を運転するため、イオン交換膜 A は、互いに対向する枠体よりなる陽極側ガスケットと陰極側ガスケットにより、四辺を固定されている状態となる。このため、この上述した寸法変化に対応する膨潤応力はイオン交換膜 A や電解用電極、マットレス、給電体にかかっている状態となる。

10

また、商業サイズの電解槽に、幅 1250 mm、長さ 2440 mm の 2%  $\text{NaHCO}_3$  に浸漬して平衡したイオン交換膜 A と、上述した電極 4 枚（幅 1120 mm、長さ 2400 mm となるようにサイズ調整した）を、イオン交換膜 A が保持する水溶液の表面張力で一体化させて積層体を形成し、装着した。

この時点で電解槽運転が開始したとする。

その後、すなわち電解槽運転後、陰極室に 10.8 mol/L の  $\text{NaOH}$  水溶液を、陽極室に 3.5 mol/L の  $\text{NaCl}$  水溶液を張り込み、食塩電解を 90 で実施した。電解を停止した後、陽極室、陰極室を 50 の純水で水洗した。純水水洗後のイオン交換膜 A は、純水で平衡された状態である。この状態で抜液し電解枠を解枠した。イオン交換膜 A を観察したところ、クラックや裂けは観察されなかった。

20

また、電解セルを解枠しても、積層している電解用電極、マットレス、給電体に折れ、シワなどの損傷は発生しなかったことが確認された。

実施例 1 および後述する実施例 3 の結果と合わせて考察すると、50 の純水を接触させても、イオン交換膜 A、積層している電解用電極、マットレス、給電体に損傷を発生させないことが確認された。

#### 【0213】

##### 〔実施例 3〕

上述のようにして製造したイオン交換膜 A を、2%  $\text{NaHCO}_3$  に浸漬して平衡させた。

このときのイオン交換膜 A の面積は  $A_i$  であるものとする。

なお、前記面積  $A_i$  は、イオン交換膜を電解槽に組み込んだときの、陽極側及び陰極側ガスケットの枠内の面積に相当するものである。

30

その後、3.5 mol/L  $\text{NaCl}$  水溶液に浸漬して平衡させ、イオン交換膜 A が収縮したことを確認した。

このときのイオン交換膜 A の面積は  $A_s$  であるものとする。

なお、前記面積  $A_s$  は、前記面積  $A_i$  に対応するものであり、イオン交換膜を電解槽に組み込んだときの、陽極側及び陰極側ガスケットの枠内の面積に相当するものである。

イオン交換膜 A の面積は、2%  $\text{NaHCO}_3$  に浸漬して平衡した時を  $A_i = 1$  としたとき、 $A_s / A_i = 0.973$  となった。

評価結果を下記表 1 に示す。

なお、実際は、上記のようにイオン交換膜 A と上述した電極とを水溶液の表面張力で一体化させて積層体を形成し、電解セルに装着後、電解槽に組み込み、電解槽を運転するため、イオン交換膜 A は、互いに対向する枠体よりなる陽極側ガスケットと陰極側ガスケットにより、四辺を固定されている状態となる。このため、この上述した寸法変化に対応する収縮応力はイオン交換膜 A にかかっている状態となる。

40

本実施例においては、ガスケットに固定された状態で保持することを想定しても、イオン交換膜 A は裂けることはないことが確認された。

また、商業サイズの電解槽に、幅 1250 mm、長さ 2440 mm の 2%  $\text{NaHCO}_3$  に浸漬して平衡したイオン交換膜 A と、上述した電極 4 枚（幅 1120 mm、長さ 2400 mm となるようにサイズ調整した）を、イオン交換膜 A が保持する水溶液の表面張力で一体化させて積層体を形成し、装着した。

50

この時点で電解槽運転が開始したとする。

その後、すなわち電解槽運転後、陽極室、陰極室に  $3.5 \text{ mol/L}$  の  $\text{NaCl}$  水溶液を溜めて、水溶液の張り込みを行い、イオン交換膜 A に触れさせた。その後、抜液し電解槽を解槽した。イオン交換膜 A を観察したところ、クラックや裂けは観察されなかった。

また、電解セルを解槽しても、積層している電解用電極、マットレス、給電体に折れ、シワなどの損傷は発生しなかったことが確認された。

【0214】

〔実施例4〕

上述のようにして製造したイオン交換膜 A を、 $0.00001 \text{ mol/L}$   $\text{NaOH}$  水溶液に浸漬して平衡させた。

このときのイオン交換膜 A の面積は  $A_i$  であるものとする。

なお、前記面積  $A_i$  は、イオン交換膜を電解槽に組み込んだときの、陽極側及び陰極側ガスケットの枠内の面積に相当するものである。

その後、 $10.8 \text{ mol/L}$   $\text{NaOH}$  水溶液に浸漬して平衡させ、イオン交換膜 A が収縮したことを確認した。

このときのイオン交換膜 A の面積は  $A_s$  であるものとする。

なお、前記面積  $A_s$  は、前記面積  $A_i$  に対応するものであり、イオン交換膜を電解槽に組み込んだときの、陽極側及び陰極側ガスケットの枠内の面積に相当するものである。

イオン交換膜 A の面積は、 $0.00001 \text{ mol/L}$   $\text{NaOH}$  水溶液に浸漬して平衡した時を  $A_i = 1$  としたとき、 $A_s / A_i = 0.917$  となった。

評価結果を下記表 1 に示す。

なお、実際は、上記のようにイオン交換膜 A と上述した電極とを水溶液の表面張力で一体化させて積層体を形成し、電解セルに装着後、電解槽に組み込み、電解槽を運転するため、イオン交換膜 A は、互いに対向する枠体よりなる陽極側ガスケットと陰極側ガスケットにより、四辺を固定されている状態となる。このため、この上述した寸法変化に対応する収縮応力はイオン交換膜 A にかかっている状態となる。

本実施例においては、ガスケットに固定された状態で保持することを想定しても、イオン交換膜 A は裂けることはないことが確認された。

また、商業サイズの電解槽に、幅  $1250 \text{ mm}$ 、長さ  $2440 \text{ mm}$  の  $0.00001 \text{ mol/L}$  の  $\text{NaOH}$  水溶液に浸漬して平衡したイオン交換膜 A と、上述した電極 4 枚（幅  $1120 \text{ mm}$ 、長さ  $2400 \text{ mm}$  となるようにサイズ調整した）を、イオン交換膜 A が保持する水溶液の表面張力で一体化させて積層体を形成し、装着した。

この時点で電解槽運転が開始したとする。

その後、すなわち電解槽運転後、陽極室、陰極室に  $10.8 \text{ mol/L}$  の  $\text{NaOH}$  水溶液を溜めて、水溶液の張り込みを行い、イオン交換膜 A に触れさせた。その後、抜液し電解槽を解槽した。イオン交換膜 A を観察したところ、クラックや裂けは観察されなかった。

また、電解セルを解槽しても、積層している電解用電極、マットレス、給電体に折れ、シワなどの損傷は発生しなかったことが確認された。

【0215】

〔実施例5〕

上述のようにして製造したイオン交換膜 A を、 $0.00001 \text{ mol/L}$   $\text{NaOH}$  水溶液に浸漬して平衡させた。

このときのイオン交換膜 A の面積は  $A_i$  であるものとする。

なお、前記面積  $A_i$  は、イオン交換膜を電解槽に組み込んだときの、陽極側及び陰極側ガスケットの枠内の面積に相当するものである。

その後、 $50$  の純水に浸漬して平衡させ、イオン交換膜 A が収縮したことを確認した。

このときのイオン交換膜 A の面積は  $A_s$  であるものとする。

なお、前記面積  $A_s$  は、前記面積  $A_i$  に対応するものであり、イオン交換膜を電解槽に組み込んだときの、陽極側及び陰極側ガスケットの枠内の面積に相当するものである。

イオン交換膜 A の面積は、 $0.00001 \text{ mol/L}$   $\text{NaOH}$  水溶液に浸漬して平衡

10

20

30

40

50

した時を  $A_i = 1$  としたとき、 $A_s / A_i = 1.008$  となった。

評価結果を下記表 1 に示す。

なお、実際は、上記のようにイオン交換膜 A と上述した電極とを水溶液の表面張力で一体化させて積層体を形成し、電解セルに装着後、電解槽に組み込み、電解槽を運転するため、イオン交換膜 A は、互いに対向する枠体よりなる陽極側ガスケットと陰極側ガスケットにより、四辺を固定されている状態となる。このため、この上述した寸法変化に対応する膨潤応力はイオン交換膜 A や電解用電極、マットレス、給電体にかかっている状態となる。

また、商業サイズの電解槽に、幅 1250 mm、長さ 2440 mm の 0.00001 mol/L の NaOH 水溶液に浸漬して平衡したイオン交換膜 A と、上述した電極 4 枚（幅 1120 mm、長さ 2400 mm となるようにサイズ調整した）を、イオン交換膜 A が保持する水溶液の表面張力で一体化させて積層体を形成し、装着した。

この時点で電解槽運転が開始したとする。

その後、すなわち電解槽運転後、陰極室に 10.8 mol/L の NaOH に水溶液を、陽極室に 3.5 mol/L の NaCl 水溶液を張り込み、食塩電解を 90 分で実施した。電解を停止した後、陽極室、陰極室を 50 度の純水で水洗した。純水水洗後のイオン交換膜 A は、純水で平衡された状態である。この状態で抜液し電解槽を解槽した。イオン交換膜 A を観察したところ、クラックや裂けは観察されなかった。

また、電解セルを解槽しても、積層している電解用電極、マットレス、給電体に折れ、シワなどの損傷は発生しなかったことが確認された。

実施例 4 および後述する実施例 6 の結果と合わせて考察すると、50 度の純水を接触させても、イオン交換膜 A、積層している電解用電極、マットレス、給電体に損傷を発生させないことが確認された。

【0216】

〔実施例 6〕

上述のようにして製造したイオン交換膜 A を、0.00001 mol/L NaOH 水溶液に浸漬して平衡させた。

このときのイオン交換膜 A の面積は  $A_i$  であるものとする。

なお、前記面積  $A_i$  は、イオン交換膜を電解槽に組み込んだときの、陽極側及び陰極側ガスケットの枠内の面積に相当するものである。

その後、3.5 mol/L NaCl 水溶液に浸漬して平衡させ、イオン交換膜 A が収縮したことを確認した。

このときのイオン交換膜 A の面積は  $A_s$  であるものとする。

なお、前記面積  $A_s$  は、前記面積  $A_i$  に対応するものであり、イオン交換膜を電解槽に組み込んだときの、陽極側及び陰極側ガスケットの枠内の面積に相当するものである。

イオン交換膜 A の面積は、0.00001 mol/L NaOH 水溶液に浸漬して平衡した時を  $A_i = 1$  としたとき、 $A_s / A_i = 0.972$  となった。

評価結果を下記表 1 に示す。

なお、実際は、上記のようにイオン交換膜 A と上述した電極とを水溶液の表面張力で一体化させて積層体を形成し、電解セルに装着後、電解槽に組み込み、電解槽を運転するため、イオン交換膜 A は、互いに対向する枠体よりなる陽極側ガスケットと陰極側ガスケットにより、四辺を固定されている状態となる。このため、この上述した寸法変化に対応する収縮応力はイオン交換膜 A にかかっている状態となる。

本実施例においては、ガスケットに固定された状態で保持することを想定しても、イオン交換膜 A は裂けることはないことが確認された。

また、商業サイズの電解槽に、幅 1250 mm、長さ 2440 mm の 0.00001 mol/L の NaOH 水溶液に浸漬して平衡したイオン交換膜 A と、上述した電極 4 枚（幅 1120 mm、長さ 2400 mm となるようにサイズ調整した）を、イオン交換膜 A が保持する水溶液の表面張力で一体化させて積層体を形成し、装着した。

この時点で電解槽運転が開始したとする。

10

20

30

40

50

その後、すなわち電解槽運転後、陽極室、陰極室に  $3.5 \text{ mol/L}$  の  $\text{NaCl}$  水溶液を溜めて、水溶液の張り込みを行い、イオン交換膜 A に触れさせた。その後、抜液し電解槽を解槽した。イオン交換膜 A を観察したところ、クラックや裂けは観察されなかった。

また、電解セルを解槽しても、積層している電解用電極、マットレス、給電体に折れ、シワなどの損傷は発生しなかったことが確認された。

【0217】

〔実施例 7〕

上述のようにして製造したイオン交換膜 A を、 $0.0001 \text{ mol/L}$   $\text{NaOH}$  水溶液に浸漬して平衡させた。

このときのイオン交換膜 A の面積は  $A_i$  であるものとする。

なお、前記面積  $A_i$  は、イオン交換膜を電解槽に組み込んだときの、陽極側及び陰極側ガスケットの枠内の面積に相当するものである。

その後、 $10.8 \text{ mol/L}$   $\text{NaOH}$  水溶液に浸漬して平衡させ、イオン交換膜 A が収縮したことを確認した。

このときのイオン交換膜 A の面積は  $A_s$  であるものとする。

なお、前記面積  $A_s$  は、前記面積  $A_i$  に対応するものであり、イオン交換膜を電解槽に組み込んだときの、陽極側及び陰極側ガスケットの枠内の面積に相当するものである。

イオン交換膜 A の面積は、 $0.0001 \text{ mol/L}$   $\text{NaOH}$  水溶液に浸漬して平衡した時を  $A_i = 1$  としたとき、 $A_s / A_i = 0.915$  となった。

評価結果を下記表 1 に示す。

なお、実際は、上記のようにイオン交換膜 A と上述した電極とを水溶液の表面張力で一体化させて積層体を形成し、電解セルに装着後、電解槽に組み込み、電解槽を運転するため、イオン交換膜 A は、互いに対向する枠体よりなる陽極側ガスケットと陰極側ガスケットにより、四辺を固定されている状態となる。このため、この上述した寸法変化に対応する収縮応力はイオン交換膜 A にかかっている状態となる。

本実施例においては、ガスケットに固定された状態で保持することを想定しても、イオン交換膜 A は裂けることはないことが確認された。

また、商業サイズの電解槽に、幅  $1250 \text{ mm}$ 、長さ  $2440 \text{ mm}$  の  $0.0001 \text{ mol/L}$  の  $\text{NaOH}$  水溶液に浸漬して平衡したイオン交換膜 A と、上述した電極 4 枚（幅  $1120 \text{ mm}$ 、長さ  $2400 \text{ mm}$  となるようにサイズ調整した）を、イオン交換膜 A が保持する水溶液の表面張力で一体化させて積層体を形成し、装着した。

この時点で電解槽運転が開始したとする。

その後、すなわち電解槽運転後、陽極室、陰極室に  $10.8 \text{ mol/L}$  の  $\text{NaOH}$  水溶液を溜めて、水溶液の張り込みを行い、イオン交換膜 A に触れさせた。その後、抜液し電解槽を解槽した。イオン交換膜 A を観察したところ、クラックや裂けは観察されなかった。

また、電解セルを解槽しても、積層している電解用電極、マットレス、給電体に折れ、シワなどの損傷は発生しなかったことが確認された。

【0218】

〔実施例 8〕

上述のようにして製造したイオン交換膜 A を、 $0.0001 \text{ mol/L}$   $\text{NaOH}$  水溶液に浸漬して平衡させた。

このときのイオン交換膜 A の面積は  $A_i$  であるものとする。

なお、前記面積  $A_i$  は、イオン交換膜を電解槽に組み込んだときの、陽極側及び陰極側ガスケットの枠内の面積に相当するものである。

その後、 $50$  の純水に浸漬して平衡させ、イオン交換膜 A が収縮したことを確認した。

このときのイオン交換膜 A の面積は  $A_s$  であるものとする。

なお、前記面積  $A_s$  は、前記面積  $A_i$  に対応するものであり、イオン交換膜を電解槽に組み込んだときの、陽極側及び陰極側ガスケットの枠内の面積に相当するものである。

イオン交換膜 A の面積は、 $0.0001 \text{ mol/L}$   $\text{NaOH}$  水溶液に浸漬して平衡した時を  $A_i = 1$  としたとき、 $A_s / A_i = 1.008$  となった。

評価結果を下記表 1 に示す。

なお、実際は、上記のようにイオン交換膜 A と上述した電極とを水溶液の表面張力で一体化させて積層体を形成し、電解セルに装着後、電解槽に組み込み、電解槽を運転するため、イオン交換膜 A は、互いに対向する枠体よりなる陽極側ガスケットと陰極側ガスケットにより、四辺を固定されている状態となる。このため、この上述した寸法変化に対応する膨潤応力はイオン交換膜 A や電解用電極、マットレス、給電体にかかっている状態となる。

また、商業サイズの電解槽に、幅 1 2 5 0 mm、長さ 2 4 4 0 mm の 0 . 0 0 0 1 m l / L の NaOH 水溶液に浸漬して平衡したイオン交換膜 A と、上述した電極 4 枚（幅 1 1 2 0 mm、長さ 2 4 0 0 mm となるようにサイズ調整した）を、イオン交換膜 A が保持する水溶液の表面張力で一体化させて積層体を形成し、装着した。

10

この時点で電解槽運転が開始したとする。

その後、すなわち電解槽運転後、陰極室に 1 0 . 8 m o l / L の NaOH に水溶液を、陽極室に 3 . 5 m o l / L の NaCl 水溶液を張り込み、食塩電解を 9 0 で実施した。電解を停止した後、陽極室、陰極室を 5 0 の純水で水洗した。純水水洗後のイオン交換膜 A は、純水で平衡された状態である。この状態で抜出し電解枠を解枠した。イオン交換膜 A を観察したところ、クラックや裂けは観察されなかった。

また、電解セルを解枠しても、積層している電解用電極、マットレス、給電体に折れ、シワなどの損傷は発生しなかったことが確認された。

実施例 7 および後述する実施例 9 の結果と合わせて考察すると、5 0 の純水を接触させても、イオン交換膜 A、積層している電解用電極、マットレス、給電体に損傷を発生させないことが確認された。

20

【 0 2 1 9 】

〔実施例 9〕

上述のようにして製造したイオン交換膜 A を、0 . 0 0 0 1 m l / L NaOH 水溶液に浸漬して平衡させた。

このときのイオン交換膜 A の面積は  $A_i$  であるものとする。

なお、前記面積  $A_i$  は、イオン交換膜を電解槽に組み込んだときの、陽極側及び陰極側ガスケットの枠内の面積に相当するものである。

その後、3 . 5 m l / L NaCl 水溶液に浸漬して平衡させ、イオン交換膜 A が収縮したことを確認した。

30

このときのイオン交換膜 A の面積は  $A_s$  であるものとする。

なお、前記面積  $A_s$  は、前記面積  $A_i$  に対応するものであり、イオン交換膜を電解槽に組み込んだときの、陽極側及び陰極側ガスケットの枠内の面積に相当するものである。

イオン交換膜 A の面積は、0 . 0 0 0 1 m l / L NaOH 水溶液に浸漬して平衡した時を  $A_i = 1$  としたとき、 $A_s / A_i = 0 . 9 1 5$  となった。

評価結果を下記表 1 に示す。

なお、実際は、上記のようにイオン交換膜 A と上述した電極とを水溶液の表面張力で一体化させて積層体を形成し、電解セルに装着後、電解槽に組み込み、電解槽を運転するため、イオン交換膜 A は、互いに対向する枠体よりなる陽極側ガスケットと陰極側ガスケットにより、四辺を固定されている状態となる。このため、この上述した寸法変化に対応する収縮応力はイオン交換膜 A にかかっている状態となる。

40

本実施例においては、ガスケットに固定された状態で保持することを想定しても、イオン交換膜 A は裂けることはないことが確認された。

また、商業サイズの電解槽に、幅 1 2 5 0 mm、長さ 2 4 4 0 mm の 0 . 0 0 0 1 m l / L の NaOH 水溶液に浸漬して平衡したイオン交換膜 A と、上述した電極 4 枚（幅 1 1 2 0 mm、長さ 2 4 0 0 mm となるようにサイズ調整した）を、イオン交換膜 A が保持する水溶液の表面張力で一体化させて積層体を形成し、装着した。

この時点で電解槽運転が開始したとする。

その後、すなわち電解槽運転後、陽極室、陰極室に 3 . 5 m o l / L の NaCl 水溶液

50

を溜めて、水溶液の張り込みを行い、イオン交換膜 A に触れさせた。その後、抜液し電解槽を解槽した。イオン交換膜 A を観察したところ、クラックや裂けは観察されなかった。

また、電解セルを解槽しても、積層している電解用電極、マットレス、給電体に折れ、シワなどの損傷は発生しなかったことが確認された。

【0220】

〔実施例10〕

上述のようにして製造したイオン交換膜 A を、 $0.001 \text{ mol/L}$  NaOH 水溶液に浸漬して平衡させた。

このときのイオン交換膜 A の面積は  $A_i$  であるものとする。

なお、前記面積  $A_i$  は、イオン交換膜を電解槽に組み込んだときの、陽極側及び陰極側ガasketの枠内の面積に相当するものである。

その後、 $10.8 \text{ mol/L}$  NaOH 水溶液に浸漬して平衡させ、イオン交換膜 A が収縮したことを確認した。

このときのイオン交換膜 A の面積は  $A_s$  であるものとする。

なお、前記面積  $A_s$  は、前記面積  $A_i$  に対応するものであり、イオン交換膜を電解槽に組み込んだときの、陽極側及び陰極側ガasketの枠内の面積に相当するものである。

イオン交換膜 A の面積は、 $0.001 \text{ mol/L}$  NaOH 水溶液に浸漬して平衡した時を  $A_i = 1$  としたとき、 $A_s / A_i = 0.917$  となった。

評価結果を下記表 1 に示す。

なお、実際は、上記のようにイオン交換膜 A と上述した電極とを水溶液の表面張力で一体化させて積層体を形成し、電解セルに装着後、電解槽に組み込み、電解槽を運転するため、イオン交換膜 A は、互いに対向する枠体よりなる陽極側ガasketと陰極側ガasketにより、四辺を固定されている状態となる。このため、この上述した寸法変化に対応する収縮応力はイオン交換膜 A にかかっている状態となる。

本実施例においては、ガasketに固定された状態で保持することを想定しても、イオン交換膜 A は裂けることはないことが確認された。

また、商業サイズの電解槽に、幅  $1250 \text{ mm}$ 、長さ  $2440 \text{ mm}$  の  $0.001 \text{ mol/L}$  の NaOH 水溶液に浸漬して平衡したイオン交換膜 A と、上述した電極 4 枚（幅  $1120 \text{ mm}$ 、長さ  $2400 \text{ mm}$  となるようにサイズ調整した）を、イオン交換膜 A が保持する水溶液の表面張力で一体化させて積層体を形成し、装着した。

この時点で電解槽運転が開始したとする。

その後、すなわち電解槽運転後、陽極室、陰極室に  $10.8 \text{ mol/L}$  の NaOH 水溶液を溜めて、水溶液の張り込みを行い、イオン交換膜 A に触れさせた。その後、抜液し電解槽を解槽した。イオン交換膜 A を観察したところ、クラックや裂けは観察されなかった。

また、電解セルを解槽しても、積層している電解用電極、マットレス、給電体に折れ、シワなどの損傷は発生しなかったことが確認された。

【0221】

〔実施例11〕

上述のようにして製造したイオン交換膜 A を、 $0.001 \text{ mol/L}$  NaOH 水溶液に浸漬して平衡させた。

このときのイオン交換膜 A の面積は  $A_i$  であるものとする。

なお、前記面積  $A_i$  は、イオン交換膜を電解槽に組み込んだときの、陽極側及び陰極側ガasketの枠内の面積に相当するものである。

その後、 $50$  の純水に浸漬して平衡させ、イオン交換膜 A が収縮したことを確認した。

このときのイオン交換膜 A の面積は  $A_s$  であるものとする。

なお、前記面積  $A_s$  は、前記面積  $A_i$  に対応するものであり、イオン交換膜を電解槽に組み込んだときの、陽極側及び陰極側ガasketの枠内の面積に相当するものである。

イオン交換膜 A の面積は、 $0.001 \text{ mol/L}$  NaOH 水溶液に浸漬して平衡した時を  $A_i = 1$  としたとき、 $A_s / A_i = 1.007$  となった。

評価結果を下記表 1 に示す。

10

20

30

40

50

なお、実際は、上記のようにイオン交換膜 A と上述した電極とを水溶液の表面張力で一体化させて積層体を形成し、電解セルに装着後、電解槽に組み込み、電解槽を運転するため、イオン交換膜 A は、互いに対向する枠体よりなる陽極側ガスケットと陰極側ガスケットにより、四辺を固定されている状態となる。このため、この上述した寸法変化に対応する膨潤応力はイオン交換膜 A や電解用電極、マットレス、給電体にかかっている状態となる。

また、商業サイズの電解槽に、幅 1250 mm、長さ 2440 mm の 0.001 mol/L の NaOH 水溶液に浸漬して平衡したイオン交換膜 A と、上述した電極 4 枚（幅 1120 mm、長さ 2400 mm となるようにサイズ調整した）を、イオン交換膜 A が保持する水溶液の表面張力で一体化させて積層体を形成し、装着した。

10

この時点で電解槽運転が開始したとする。

その後、すなわち電解槽運転後、陰極室に 10.8 mol/L の NaOH に水溶液を、陽極室に 3.5 mol/L の NaCl 水溶液を張り込み、食塩電解を 90 分で実施した。電解を停止した後、陽極室、陰極室を 50 度の純水で水洗した。純水水洗後のイオン交換膜 A は、純水で平衡された状態である。この状態で抜液し電解槽を解槽した。イオン交換膜 A を観察したところ、クラックや裂けは観察されなかった。

また、電解セルを解槽しても、積層している電解用電極、マットレス、給電体に折れ、シワなどの損傷は発生しなかったことが確認された。

実施例 10 および後述する実施例 11 の結果と合わせて考察すると、50 度の純水を接触させても、イオン交換膜 A、積層している電解用電極、マットレス、給電体に損傷を生じさせないことが確認された。

20

【0222】

〔実施例 12〕

上述のようにして製造したイオン交換膜 A を、0.001 mol/L NaOH 水溶液に浸漬して平衡させた。

このときのイオン交換膜 A の面積は  $A_i$  であるものとする。

なお、前記面積  $A_i$  は、イオン交換膜を電解槽に組み込んだときの、陽極側及び陰極側ガスケットの枠内の面積に相当するものである。

その後、3.5 mol/L NaCl 水溶液に浸漬して平衡させ、イオン交換膜 A が収縮したことを確認した。

30

このときのイオン交換膜 A の面積は  $A_s$  であるものとする。

なお、前記面積  $A_s$  は、前記面積  $A_i$  に対応するものであり、イオン交換膜を電解槽に組み込んだときの、陽極側及び陰極側ガスケットの枠内の面積に相当するものである。

イオン交換膜 A の面積は、0.001 mol/L NaOH 水溶液に浸漬して平衡した時を  $A_i = 1$  としたとき、 $A_s / A_i = 0.967$  となった。

評価結果を下記表 1 に示す。

なお、実際は、上記のようにイオン交換膜 A と上述した電極とを水溶液の表面張力で一体化させて積層体を形成し、電解セルに装着後、電解槽に組み込み、電解槽を運転するため、イオン交換膜 A は、互いに対向する枠体よりなる陽極側ガスケットと陰極側ガスケットにより、四辺を固定されている状態となる。このため、この上述した寸法変化に対応する収縮応力はイオン交換膜 A にかかっている状態となる。

40

本実施例においては、ガスケットに固定された状態で保持することを想定しても、イオン交換膜 A は裂けることはないことが確認された。

また、商業サイズの電解槽に、幅 1250 mm、長さ 2440 mm の 0.001 mol/L の NaOH 水溶液に浸漬して平衡したイオン交換膜 A と、上述した電極 4 枚（幅 1120 mm、長さ 2400 mm となるようにサイズ調整した）を、イオン交換膜 A が保持する水溶液の表面張力で一体化させて積層体を形成し、装着した。

この時点で電解槽運転が開始したとする。

その後、すなわち電解槽運転後、陽極室、陰極室に 3.5 mol/L の NaCl 水溶液を溜めて、水溶液の張り込みを行い、イオン交換膜 A に触れさせた。その後、抜液し電解

50

枠を解枠した。イオン交換膜 A を観察したところ、クラックや裂けは観察されなかった。

また、電解セルを解枠しても、積層している電解用電極、マットレス、給電体に折れ、シワなどの損傷は発生しなかったことが確認された。

【0223】

〔実施例13〕

上述のようにして製造したイオン交換膜 A を、 $0.01\text{ mol/L NaOH}$  水溶液に浸漬して平衡させた。

このときのイオン交換膜 A の面積は  $A_i$  であるものとする。

なお、前記面積  $A_i$  は、イオン交換膜を電解槽に組み込んだときの、陽極側及び陰極側ガスケットの枠内の面積に相当するものである。

その後、 $10.8\text{ mol/L NaOH}$  水溶液に浸漬して平衡させ、イオン交換膜 A が収縮したことを確認した。

このときのイオン交換膜 A の面積は  $A_s$  であるものとする。

なお、前記面積  $A_s$  は、前記面積  $A_i$  に対応するものであり、イオン交換膜を電解槽に組み込んだときの、陽極側及び陰極側ガスケットの枠内の面積に相当するものである。

イオン交換膜 A の面積は、 $0.01\text{ mol/L NaOH}$  水溶液に浸漬して平衡した時を  $A_i = 1$  としたとき、 $A_s / A_i = 0.918$  となった。

評価結果を下記表 1 に示す。

なお、実際は、上記のようにイオン交換膜 A と上述した電極とを水溶液の表面張力で一体化させて積層体を形成し、電解セルに装着後、電解槽に組み込み、電解槽を運転するため、イオン交換膜 A は、互いに対向する枠体よりなる陽極側ガスケットと陰極側ガスケットにより、四辺を固定されている状態となる。このため、この上述した寸法変化に対応する収縮応力はイオン交換膜 A にかかっている状態となる。

本実施例においては、ガスケットに固定された状態で保持することを想定しても、イオン交換膜 A は裂けることはないことが確認された。

また、商業サイズの電解槽に、幅  $1250\text{ mm}$ 、長さ  $2440\text{ mm}$  の  $0.01\text{ mol/L}$  の  $\text{NaOH}$  水溶液に浸漬して平衡したイオン交換膜 A と、上述した電極 4 枚（幅  $1120\text{ mm}$ 、長さ  $2400\text{ mm}$  となるようにサイズ調整した）を、イオン交換膜 A が保持する水溶液の表面張力で一体化させて積層体を形成し、装着した。

この時点で電解槽運転が開始したとする。

その後、すなわち電解槽運転後、陽極室、陰極室に  $10.8\text{ mol/L}$  の  $\text{NaOH}$  水溶液を溜めて、水溶液の張り込みを行い、イオン交換膜 A に触れさせた。その後、抜液し電解セルを解枠した。イオン交換膜 A を観察したところ、クラックや裂けは観察されなかった。

また、電解セルを解枠しても、積層している電解用電極、マットレス、給電体に折れ、シワなどの損傷は発生しなかったことが確認された。

【0224】

〔実施例14〕

上述のようにして製造したイオン交換膜 A を、 $0.01\text{ mol/L NaOH}$  水溶液に浸漬して平衡させた。

このときのイオン交換膜 A の面積は  $A_i$  であるものとする。

なお、前記面積  $A_i$  は、イオン交換膜を電解槽に組み込んだときの、陽極側及び陰極側ガスケットの枠内の面積に相当するものである。

その後、 $50$  の純水に浸漬して平衡させ、イオン交換膜 A が収縮したことを確認した。

このときのイオン交換膜 A の面積は  $A_s$  であるものとする。

なお、前記面積  $A_s$  は、前記面積  $A_i$  に対応するものであり、イオン交換膜を電解槽に組み込んだときの、陽極側及び陰極側ガスケットの枠内の面積に相当するものである。

イオン交換膜 A の面積は、 $0.01\text{ mol/L NaOH}$  水溶液に浸漬して平衡した時を  $A_i = 1$  としたとき、 $A_s / A_i = 1.010$  となった。

評価結果を下記表 1 に示す。

なお、実際は、上記のようにイオン交換膜 A と上述した電極とを水溶液の表面張力で一

10

20

30

40

50

体化させて積層体を形成し、電解セルに装着後、電解槽に組み込み、電解槽を運転するため、イオン交換膜 A は、互いに対向する枠体よりなる陽極側ガスケットと陰極側ガスケットにより、四辺を固定されている状態となる。このため、この上述した寸法変化に対応する膨潤応力はイオン交換膜 A や電解用電極、マットレス、給電体にかかっている状態となる。

また、商業サイズの電解槽に、幅 1250 mm、長さ 2440 mm の 0.01 mol/L の NaOH 水溶液に浸漬して平衡したイオン交換膜 A と、上述した電極 4 枚（幅 1120 mm、長さ 2400 mm となるようにサイズ調整した）を、イオン交換膜 A が保持する水溶液の表面張力で一体化させて積層体を形成し、装着した。

この時点で電解槽運転が開始したとする。

10

その後、すなわち電解槽運転後、陰極室に 10.8 mol/L の NaOH 水溶液を、陽極室に 3.5 mol/L の NaCl 水溶液を張り込み、食塩電解を 90 分で実施した。電解を停止した後、陽極室、陰極室を 50 度の純水で水洗した。純水水洗後のイオン交換膜 A は、純水で平衡された状態である。この状態で抜液し電解枠を解枠した。イオン交換膜 A を観察したところ、クラックや裂けは観察されなかった。

また、電解セルを解枠しても、積層している電解用電極、マットレス、給電体に折れ、シワなどの損傷は発生しなかったことが確認された。

実施例 13 および後述する実施例 15 の結果と合わせて考察すると、50 度の純水を接触させても、イオン交換膜 A、積層している電解用電極、マットレス、給電体に損傷を発生させないことが確認された。

20

【0225】

〔実施例 15〕

上述のようにして製造したイオン交換膜 A を、0.01 mol/L NaOH 水溶液に浸漬して平衡させた。

このときのイオン交換膜 A の面積は  $A_i$  であるものとする。

なお、前記面積  $A_i$  は、イオン交換膜を電解槽に組み込んだときの、陽極側及び陰極側ガスケットの枠内の面積に相当するものである。

その後、3.5 mol/L NaCl 水溶液に浸漬して平衡させ、イオン交換膜 A が収縮したことを確認した。

このときのイオン交換膜 A の面積は  $A_s$  であるものとする。

30

なお、前記面積  $A_s$  は、前記面積  $A_i$  に対応するものであり、イオン交換膜を電解槽に組み込んだときの、陽極側及び陰極側ガスケットの枠内の面積に相当するものである。

イオン交換膜 A の面積は、0.01 mol/L NaOH 水溶液に浸漬して平衡した時を  $A_i = 1$  としたとき、 $A_s / A_i = 0.970$  となった。

評価結果を下記表 1 に示す。

なお、実際は、上記のようにイオン交換膜 A と上述した電極とを水溶液の表面張力で一体化させて積層体を形成し、電解セルに装着後、電解槽に組み込み、電解槽を運転するため、イオン交換膜 A は、互いに対向する枠体よりなる陽極側ガスケットと陰極側ガスケットにより、四辺を固定されている状態となる。このため、この上述した寸法変化に対応する収縮応力はイオン交換膜 A にかかっている状態となる。

40

本実施例においては、ガスケットに固定された状態で保持することを想定しても、イオン交換膜 A は裂けることはないことが確認された。

また、商業サイズの電解槽に、幅 1250 mm、長さ 2440 mm の 0.01 mol/L の NaOH 水溶液に浸漬して平衡したイオン交換膜 A と、上述した電極 4 枚（幅 1120 mm、長さ 2400 mm となるようにサイズ調整した）を、イオン交換膜 A が保持する水溶液の表面張力で一体化させて積層体を形成し、装着した。

この時点で電解槽運転が開始したとする。

その後、すなわち電解槽運転後、陽極室、陰極室に 3.5 mol/L の NaCl 水溶液を溜めて、水溶液の張り込みを行い、イオン交換膜 A に触れさせた。その後、抜液し電解枠を解枠した。イオン交換膜 A を観察したところ、クラックや裂けは観察されなかった。

50

また、電解セルを解砕しても、積層している電解用電極、マットレス、給電体に折れ、シワなどの損傷は発生しなかったことが確認された。

【0226】

〔実施例16〕

上述のようにして製造したイオン交換膜Aを、0.1m l/L NaOH水溶液に浸漬して平衡させた。

このときのイオン交換膜Aの面積は $A_i$ であるものとする。

なお、前記面積 $A_i$ は、イオン交換膜を電解槽に組み込んだときの、陽極側及び陰極側ガasketの枠内の面積に相当するものである。

その後、10.8m l/L NaOH水溶液に浸漬して平衡させ、イオン交換膜Aが収縮したことを確認した。

10

このときのイオン交換膜Aの面積は $A_s$ であるものとする。

なお、前記面積 $A_s$ は、前記面積 $A_i$ に対応するものであり、イオン交換膜を電解槽に組み込んだときの、陽極側及び陰極側ガasketの枠内の面積に相当するものである。

イオン交換膜Aの面積は、0.1m l/L NaOH水溶液に浸漬して平衡した時を $A_i = 1$ としたとき、 $A_s / A_i = 0.918$ となった。

評価結果を下記表2に示す。

なお、実際は、上記のようにイオン交換膜Aと上述した電極とを水溶液の表面張力で一体化させて積層体を形成し、電解セルに装着後、電解槽に組み込み、電解槽を運転するため、イオン交換膜Aは、互いに対向する枠体よりなる陽極側ガasketと陰極側ガasketにより、四辺を固定されている状態となる。このため、この上述した寸法変化に対応する収縮応力はイオン交換膜Aにかかっている状態となる。

20

本実施例においては、ガasketに固定された状態で保持することを想定しても、イオン交換膜Aは裂けることはないことが確認された。

また、商業サイズの電解槽に、幅1250mm、長さ2440mmの0.1m / LのNaOH水溶液に浸漬して平衡したイオン交換膜Aと、上述した電極4枚(幅1120mm、長さ2400mmとなるようにサイズ調整した)を、イオン交換膜Aが保持する水溶液の表面張力で一体化させて積層体を形成し、装着した。

この時点で電解槽運転が開始したとする。

その後、すなわち電解槽運転後、陽極室、陰極室に10.8m l/LのNaOH水溶液を溜めて、水溶液の張り込みを行い、イオン交換膜Aに触れさせた。その後、抜液し電解槽を解砕した。イオン交換膜Aを観察したところ、クラックや裂けは観察されなかった。

30

また、電解セルを解砕しても、積層している電解用電極、マットレス、給電体に折れ、シワなどの損傷は発生しなかったことが確認された。

【0227】

〔実施例17〕

上述のようにして製造したイオン交換膜Aを、0.1m l/L NaOH水溶液に浸漬して平衡させた。

このときのイオン交換膜Aの面積は $A_i$ であるものとする。

なお、前記面積 $A_i$ は、イオン交換膜を電解槽に組み込んだときの、陽極側及び陰極側ガasketの枠内の面積に相当するものである。

40

その後、50の純水に浸漬して平衡させ、イオン交換膜Aが収縮したことを確認した。

このときのイオン交換膜Aの面積は $A_s$ であるものとする。

なお、前記面積 $A_s$ は、前記面積 $A_i$ に対応するものであり、イオン交換膜を電解槽に組み込んだときの、陽極側及び陰極側ガasketの枠内の面積に相当するものである。

イオン交換膜Aの面積は、0.1m l/L NaOH水溶液に浸漬して平衡した時を $A_i = 1$ としたとき、 $A_s / A_i = 1.013$ となった。

評価結果を下記表2に示す。

なお、実際は、上記のようにイオン交換膜Aと上述した電極とを水溶液の表面張力で一体化させて積層体を形成し、電解セルに装着後、電解槽に組み込み、電解槽を運転するた

50

め、イオン交換膜 A は、互いに対向する枠体よりなる陽極側ガスケットと陰極側ガスケットにより、四辺を固定されている状態となる。このため、この上述した寸法変化に対応する膨潤応力はイオン交換膜 A や電解用電極、マットレス、給電体にかかっている状態となる。

また、商業サイズの電解槽に、幅 1250 mm、長さ 2440 mm の 0.1 mol/L の NaOH 水溶液に浸漬して平衡したイオン交換膜 A と、上述した電極 4 枚（幅 1120 mm、長さ 2400 mm となるようにサイズ調整した）を、イオン交換膜 A が保持する水溶液の表面張力で一体化させて積層体を形成し、装着した。

この時点で電解槽運転が開始したとする。

その後、すなわち電解槽運転後、陰極室に 10.8 mol/L の NaOH に水溶液を、陽極室に 3.5 mol/L の NaCl 水溶液を張り込み、食塩電解を 90 分で実施した。電解を停止した後、陽極室、陰極室を 50 度の純水で水洗した。純水水洗後のイオン交換膜 A は、純水で平衡された状態である。この状態で抜液し電解枠を解枠した。イオン交換膜 A を観察したところ、クラックや裂けは観察されなかった。

また、電解セルを解枠しても、積層している電解用電極、マットレス、給電体に折れ、シワなどの損傷は発生しなかったことが確認された。

実施例 16 および後述する実施例 18 の結果と合わせて考察すると、50 度の純水を接触させても、イオン交換膜 A、積層している電解用電極、マットレス、給電体に損傷を発生させないことが確認された。

【0228】

〔実施例 18〕

上述のようにして製造したイオン交換膜 A を、0.1 mol/L NaOH 水溶液に浸漬して平衡させた。

このときのイオン交換膜 A の面積は  $A_i$  であるものとする。

なお、前記面積  $A_i$  は、イオン交換膜を電解槽に組み込んだときの、陽極側及び陰極側ガスケットの枠内の面積に相当するものである。

その後、3.5 mol/L NaCl 水溶液に浸漬して平衡させ、イオン交換膜 A が収縮したことを確認した。

このときのイオン交換膜 A の面積は  $A_s$  であるものとする。

なお、前記面積  $A_s$  は、前記面積  $A_i$  に対応するものであり、イオン交換膜を電解槽に組み込んだときの、陽極側及び陰極側ガスケットの枠内の面積に相当するものである。

イオン交換膜 A の面積は、0.1 mol/L NaOH 水溶液に浸漬して平衡した時を  $A_i = 1$  としたとき、 $A_s / A_i = 0.973$  となった。

評価結果を下記表 2 に示す。

なお、実際は、上記のようにイオン交換膜 A と上述した電極とを水溶液の表面張力で一体化させて積層体を形成し、電解セルに装着後、電解槽に組み込み、電解槽を運転するため、イオン交換膜 A は、互いに対向する枠体よりなる陽極側ガスケットと陰極側ガスケットにより、四辺を固定されている状態となる。このため、この上述した寸法変化に対応する収縮応力はイオン交換膜 A にかかっている状態となる。

本実施例においては、ガスケットに固定された状態で保持することを想定しても、イオン交換膜 A は裂けることはないことが確認された。

また、商業サイズの電解槽に、幅 1250 mm、長さ 2440 mm の 0.1 mol/L の NaOH 水溶液に浸漬して平衡したイオン交換膜 A と、上述した電極 4 枚（幅 1120 mm、長さ 2400 mm となるようにサイズ調整した）を、イオン交換膜 A が保持する水溶液の表面張力で一体化させて積層体を形成し、装着した。

この時点で電解槽運転が開始したとする。

その後、すなわち電解槽運転後、陽極室、陰極室に 3.5 mol/L の NaCl 水溶液を溜めて、水溶液の張り込みを行い、イオン交換膜 A に触れさせた。その後、抜液し電解枠を解枠した。イオン交換膜 A を観察したところ、クラックや裂けは観察されなかった。

また、電解セルを解枠しても、積層している電解用電極、マットレス、給電体に折れ、

シワなどの損傷は発生しなかったことが確認された。

【0229】

〔実施例19〕

上述のようにして製造したイオン交換膜Aを、1 m l / L NaOH水溶液に浸漬して平衡させた。

このときのイオン交換膜Aの面積は $A_i$ であるものとする。

なお、前記面積 $A_i$ は、イオン交換膜を電解槽に組み込んだときの、陽極側及び陰極側ガスケットの枠内の面積に相当するものである。

その後、10.8 m l / L NaOH水溶液に浸漬して平衡させ、イオン交換膜Aが収縮したことを確認した。

このときのイオン交換膜Aの面積は $A_s$ であるものとする。

なお、前記面積 $A_s$ は、前記面積 $A_i$ に対応するものであり、イオン交換膜を電解槽に組み込んだときの、陽極側及び陰極側ガスケットの枠内の面積に相当するものである。

イオン交換膜Aの面積は、1 m l / L NaOH水溶液に浸漬して平衡した時を $A_i = 1$ としたとき、 $A_s / A_i = 0.923$ となった。

評価結果を下記表2に示す。

なお、実際は、上記のようにイオン交換膜Aと上述した電極とを水溶液の表面張力で一体化させて積層体を形成し、電解セルに装着後、電解槽に組み込み、電解槽を運転するため、イオン交換膜Aは、互いに対向する枠体よりなる陽極側ガスケットと陰極側ガスケットにより、四辺を固定されている状態となる。このため、この上述した寸法変化に対応する収縮応力はイオン交換膜Aにかかっている状態となる。

本実施例においては、ガスケットに固定された状態で保持することを想定しても、イオン交換膜Aは裂けることはないことが確認された。

また、商業サイズの電解槽に、幅1250 mm、長さ2440 mmの1 m l / LのNaOH水溶液に浸漬して平衡したイオン交換膜Aと、上述した電極4枚（幅1120 mm、長さ2400 mmとなるようにサイズ調整した）を、イオン交換膜Aが保持する水溶液の表面張力で一体化させて積層体を形成し、装着した。

この時点で電解槽運転が開始したとする。

その後、すなわち電解槽運転後、陽極室、陰極室に10.8 m l / LのNaOH水溶液を溜めて、水溶液の張り込みを行い、イオン交換膜Aに触れさせた。その後、抜液し電解槽を解槽した。イオン交換膜Aを観察したところ、クラックや裂けは観察されなかった。

また、電解セルを解槽しても、積層している電解用電極、マットレス、給電体に折れ、シワなどの損傷は発生しなかったことが確認された。

【0230】

〔実施例20〕

上述のようにして製造したイオン交換膜Aを、1 m l / L NaOH水溶液に浸漬して平衡させた。

このときのイオン交換膜Aの面積は $A_i$ であるものとする。

なお、前記面積 $A_i$ は、イオン交換膜を電解槽に組み込んだときの、陽極側及び陰極側ガスケットの枠内の面積に相当するものである。

その後、50 の純水に浸漬して平衡させ、イオン交換膜Aが収縮したことを確認した。

このときのイオン交換膜Aの面積は $A_s$ であるものとする。

なお、前記面積 $A_s$ は、前記面積 $A_i$ に対応するものであり、イオン交換膜を電解槽に組み込んだときの、陽極側及び陰極側ガスケットの枠内の面積に相当するものである。

イオン交換膜Aの面積は、1 m l / L NaOH水溶液に浸漬して平衡した時を $A_i = 1$ としたとき、 $A_s / A_i = 1.021$ となった。

評価結果を下記表2に示す。

なお、実際は、上記のようにイオン交換膜Aと上述した電極とを水溶液の表面張力で一体化させて積層体を形成し、電解セルに装着後、電解槽に組み込み、電解槽を運転するため、イオン交換膜Aは、互いに対向する枠体よりなる陽極側ガスケットと陰極側ガスケット

10

20

30

40

50

トにより、四辺を固定されている状態となる。このため、この上述した寸法変化に対応する膨潤応力はイオン交換膜 A や電解用電極、マットレス、給電体にかかっている状態となる。

また、商業サイズの電解槽に、幅 1250 mm、長さ 2440 mm の 1 m l / L の NaOH 水溶液に浸漬して平衡したイオン交換膜 A と、上述した電極 4 枚（幅 1120 mm、長さ 2400 mm となるようにサイズ調整した）をイオン交換膜 A が保持する水溶液の表面張力で一体化させて積層体を形成し、装着した。

この時点で電解槽運転が開始したとする。

その後、すなわち電解槽運転後、陰極室に 10.8 mol / L の NaOH に水溶液を、陽極室に 3.5 mol / L の NaCl 水溶液を張り込み、食塩電解を 90 で実施した。電解を停止した後、陽極室、陰極室を 50 の純水で水洗した。純水水洗後のイオン交換膜 A は、純水で平衡された状態である。この状態で抜液し電解槽を解槽した。イオン交換膜 A を観察したところ、クラックや裂けは観察されなかった。

また、電解セルを解槽しても、積層している電解用電極、マットレス、給電体に折れ、シワなどの損傷は発生しなかったことが確認された。

実施例 19 および後述する実施例 21 の結果と合わせて考察すると、50 の純水を接触させても、イオン交換膜 A、積層している電解用電極、マットレス、給電体に損傷を発生させないことが確認された。

【0231】

〔実施例 21〕

上述のようにして製造したイオン交換膜 A を、1 m l / L NaOH 水溶液に浸漬して平衡させた。

このときのイオン交換膜 A の面積は  $A_i$  であるものとする。

なお、前記面積  $A_i$  は、イオン交換膜を電解槽に組み込んだときの、陽極側及び陰極側ガasketの枠内の面積に相当するものである。

その後、3.5 m l / L NaCl 水溶液に浸漬して平衡させ、イオン交換膜 A が収縮したことを確認した。

このときのイオン交換膜 A の面積は  $A_s$  であるものとする。

なお、前記面積  $A_s$  は、前記面積  $A_i$  に対応するものであり、イオン交換膜を電解槽に組み込んだときの、陽極側及び陰極側ガasketの枠内の面積に相当するものである。

イオン交換膜 A の面積は、1 m l / L NaOH 水溶液に浸漬して平衡した時を  $A_i = 1$  としたとき、 $A_s / A_i = 0.978$  となった。

評価結果を下記表 2 に示す。

なお、実際は、上記のようにイオン交換膜 A と上述した電極とを水溶液の表面張力で一体化させて積層体を形成し、電解セルに装着後、電解槽に組み込み、電解槽を運転するため、イオン交換膜 A は、互いに対向する枠体よりなる陽極側ガasketと陰極側ガasketにより、四辺を固定されている状態となる。このため、この上述した寸法変化に対応する収縮応力はイオン交換膜 A にかかっている状態となる。

本実施例においては、ガasketに固定された状態で保持することを想定しても、イオン交換膜 A は裂けることはないことが確認された。

また、商業サイズの電解槽に、幅 1250 mm、長さ 2440 mm の 1 m l / L の NaOH 水溶液に浸漬して平衡したイオン交換膜 A と、上述した電極 4 枚（幅 1120 mm、長さ 2400 mm となるようにサイズ調整した）を、イオン交換膜 A が保持する水溶液の表面張力で一体化させて積層体を形成し、装着した。

この時点で電解槽運転が開始したとする。

その後、すなわち電解槽運転後、陽極室、陰極室に 3.5 mol / L の NaCl 水溶液を溜めて、水溶液の張り込みを行い、イオン交換膜 A に触れさせた。その後、抜液し電解槽を解槽した。イオン交換膜 A を観察したところ、クラックや裂けは観察されなかった。

また、電解セルを解槽しても、積層している電解用電極、マットレス、給電体に折れ、シワなどの損傷は発生しなかったことが確認された。

## 【 0 2 3 2 】

## 〔実施例 2 2〕

上述のようにして製造したイオン交換膜 A を、 $5\text{ m l / L NaOH}$  水溶液に浸漬して平衡させた。

このときのイオン交換膜 A の面積は  $A_i$  であるものとする。

なお、前記面積  $A_i$  は、イオン交換膜を電解槽に組み込んだときの、陽極側及び陰極側ガスケットの枠内の面積に相当するものである。

その後、 $10.8\text{ m l / L NaOH}$  水溶液に浸漬して平衡させ、イオン交換膜 A が収縮したことを確認した。

このときのイオン交換膜 A の面積は  $A_s$  であるものとする。

なお、前記面積  $A_s$  は、前記面積  $A_i$  に対応するものであり、イオン交換膜を電解槽に組み込んだときの、陽極側及び陰極側ガスケットの枠内の面積に相当するものである。

イオン交換膜 A の面積は、 $5\text{ m l / L NaOH}$  水溶液に浸漬して平衡した時を  $A_i = 1$  としたとき、 $A_s / A_i = 0.983$  となった。

評価結果を下記表 2 に示す。

なお、実際は、上記のようにイオン交換膜 A と上述した電極とを水溶液の表面張力で一体化させて積層体を形成し、電解セルに装着後、電解槽に組み込み、電解槽を運転するため、イオン交換膜 A は、互いに対向する枠体よりなる陽極側ガスケットと陰極側ガスケットにより、四辺を固定されている状態となる。このため、この上述した寸法変化に対応する収縮応力はイオン交換膜 A にかかっている状態となる。

本実施例においては、ガスケットに固定された状態で保持することを想定しても、イオン交換膜 A は裂けることはないことが確認された。

また、商業サイズの電解槽に、幅  $1250\text{ mm}$ 、長さ  $2440\text{ mm}$  の  $5\text{ m l / L NaOH}$  水溶液に浸漬して平衡したイオン交換膜 A と、上述した電極 4 枚（幅  $1120\text{ mm}$ 、長さ  $2400\text{ mm}$  となるようにサイズ調整した）を、イオン交換膜 A が保持する水溶液の表面張力で一体化させて積層体を形成し、装着した。

この時点で電解槽運転が開始したとする。

その後、すなわち電解槽運転後、陽極室、陰極室に  $10.8\text{ m l / L NaOH}$  水溶液を溜めて、水溶液の張り込みを行い、イオン交換膜 A に触れさせた。その後、抜液し電解槽を解槽した。イオン交換膜 A を観察したところ、クラックや裂けは観察されなかった。

また、電解セルを解槽しても、積層している電解用電極、マットレス、給電体に折れ、シワなどの損傷は発生しなかったことが確認された。

## 【 0 2 3 3 】

## 〔実施例 2 3〕

上述のようにして製造したイオン交換膜 A を、 $5\text{ m l / L NaOH}$  水溶液に浸漬して平衡させた。

このときのイオン交換膜 A の面積は  $A_i$  であるものとする。

なお、前記面積  $A_i$  は、イオン交換膜を電解槽に組み込んだときの、陽極側及び陰極側ガスケットの枠内の面積に相当するものである。

その後、 $50$  の純水に浸漬して平衡させ、イオン交換膜 A が収縮したことを確認した。

このときのイオン交換膜 A の面積は  $A_s$  であるものとする。

なお、前記面積  $A_s$  は、前記面積  $A_i$  に対応するものであり、イオン交換膜を電解槽に組み込んだときの、陽極側及び陰極側ガスケットの枠内の面積に相当するものである。

イオン交換膜 A の面積は、 $5\text{ m l / L NaOH}$  水溶液に浸漬して平衡した時を  $A_i = 1$  としたとき、 $A_s / A_i = 1.086$  となった。

評価結果を下記表 2 に示す。

なお、実際は、上記のようにイオン交換膜 A と上述した電極とを水溶液の表面張力で一体化させて積層体を形成し、電解セルに装着後、電解槽に組み込み、電解槽を運転するため、イオン交換膜 A は、互いに対向する枠体よりなる陽極側ガスケットと陰極側ガスケットにより、四辺を固定されている状態となる。このため、この上述した寸法変化に対応す

10

20

30

40

50

る膨潤応力はイオン交換膜 A や電解用電極、マットレス、給電体にかかっている状態となる。

また、商業サイズの電解槽に、幅 1250 mm、長さ 2440 mm の 5 m l / L の NaOH 水溶液に浸漬して平衡したイオン交換膜 A と、上述した電極 4 枚（幅 1120 mm、長さ 2400 mm となるようにサイズ調整した）を、イオン交換膜 A が保持する水溶液の表面張力で一体化させて積層体を形成し、装着した。

この時点で電解槽運転が開始したとする。

その後、すなわち電解槽運転後、陰極室に 10.8 mol / L の NaOH に水溶液を、陽極室に 3.5 mol / L の NaCl 水溶液を張り込み、食塩電解を 90 で実施した。電解を停止した後、陽極室、陰極室を 50 の純水で水洗した。純水水洗後のイオン交換膜 A は、純水で平衡された状態である。この状態で抜液し電解槽を解槽した。イオン交換膜 A を観察したところ、クラックや裂けは観察されなかった。

10

また、電解セルを解槽すると、積層している電解用電極、マットレス、給電体にわずかであるが折れ、シワなどが発生した。

実施例 22 および後述する実施例 24 の結果と合わせて考察すると、50 の純水を接触させても、イオン交換膜 A、積層している電解用電極、マットレス、給電体に損傷を発生させないことが確認された。

【0234】

〔実施例 24〕

上述のようにして製造したイオン交換膜 A を、5 m l / L NaOH 水溶液に浸漬して平衡させた。

20

このときのイオン交換膜 A の面積は  $A_i$  であるものとする。

なお、前記面積  $A_i$  は、イオン交換膜を電解槽に組み込んだときの、陽極側及び陰極側ガasketの枠内の面積に相当するものである。

その後、3.5 m l / L NaCl 水溶液に浸漬して平衡させ、イオン交換膜 A が収縮したことを確認した。

このときのイオン交換膜 A の面積は  $A_s$  であるものとする。

なお、前記面積  $A_s$  は、前記面積  $A_i$  に対応するものであり、イオン交換膜を電解槽に組み込んだときの、陽極側及び陰極側ガasketの枠内の面積に相当するものである。

イオン交換膜 A の面積は、5 m l / L NaOH 水溶液に浸漬して平衡した時を  $A_i = 1$  としたとき、 $A_s / A_i = 1.043$  となった。

30

評価結果を下記表 2 に示す。

なお、実際は、上記のようにイオン交換膜 A と上述した電極とを水溶液の表面張力で一体化させて積層体を形成し、を電解セルに装着後、電解槽に組み込み、電解槽を運転するため、イオン交換膜 A は、互いに対向する枠体よりなる陽極側ガasketと陰極側ガasketにより、四辺を固定されている状態となる。このため、この上述した寸法変化に対応する膨潤応力はイオン交換膜 A や電解用電極、マットレス、給電体にかかっている状態となる。

本実施例においては、ガasketに固定された状態で保持することを想定しても、イオン交換膜 A は裂けることはないことが確認された。

40

また、商業サイズの電解槽に、幅 1250 mm、長さ 2440 mm の 5 m l / L の NaOH 水溶液に浸漬して平衡したイオン交換膜 A と、上述した電極 4 枚（幅 1120 mm、長さ 2400 mm となるようにサイズ調整した）を、イオン交換膜 A が保持する水溶液の表面張力で一体化させて積層体を形成し、装着した。

この時点で電解槽運転が開始したとする。

その後、すなわち電解槽運転後、陽極室、陰極室に 3.5 mol / L の NaCl 水溶液を溜めて、水溶液の張り込みを行い、イオン交換膜 A に触れさせた。その後、抜液し電解槽を解槽した。イオン交換膜 A を観察したところ、クラックや裂けは観察されなかった。

また、電解セルを解槽しても、積層している電解用電極、マットレス、給電体に折れ、シワなどの損傷は発生しなかったことが確認された。

50

## 【 0 2 3 5 】

## 〔実施例 2 5〕

上述のようにして製造したイオン交換膜 A を、純水に浸漬して平衡させた。

このときのイオン交換膜 A の面積は  $A_i$  であるものとする。

なお、前記面積  $A_i$  は、イオン交換膜を電解槽に組み込んだときの、陽極側及び陰極側ガasketの枠内の面積に相当するものである。

その後、 $10.8 \text{ m}^3 / \text{L}$  NaOH 水溶液に浸漬して平衡させ、イオン交換膜 A が収縮したことを確認した。

このときのイオン交換膜 A の面積は  $A_s$  であるものとする。

なお、前記面積  $A_s$  は、前記面積  $A_i$  に対応するものであり、イオン交換膜を電解槽に組み込んだときの、陽極側及び陰極側ガasketの枠内の面積に相当するものである。

イオン交換膜 A の面積は、純水に浸漬して平衡した時を  $A_i = 1$  としたとき、 $A_s / A_i = 0.909$  となった。

評価結果を下記表 2 に示す。

なお、実際は、上記のようにイオン交換膜 A と上述した電極とを水溶液の表面張力で一体化させて積層体を形成し、電解セルに装着後、電解槽に組み込み、電解槽を運転するため、イオン交換膜 A は、互いに対向する枠体よりなる陽極側ガasketと陰極側ガasketにより、四辺を固定されている状態となる。このため、この上述した寸法変化に対応する収縮応力はイオン交換膜 A にかかっている状態となる。

本実施例においては、ガasketに固定された状態で保持することを想定すると、イオン交換膜 A の一部に裂けまでには至らない程度の微小なクラックが発生することが懸念された。

また、商業サイズの電解槽に、幅  $1250 \text{ mm}$ 、長さ  $2440 \text{ mm}$  の純水に浸漬して平衡したイオン交換膜 A と、上述した電極 4 枚（幅  $1120 \text{ mm}$ 、長さ  $2400 \text{ mm}$  となるようにサイズ調整した）を、イオン交換膜 A が保持する水溶液の表面張力で一体化させて積層体を形成し、装着した。

この時点で電解槽運転が開始したとする。

その後、すなわち電解槽運転後、陽極室、陰極室に  $10.8 \text{ m}^3 / \text{L}$  の NaOH 水溶液を溜めて、水溶液の張り込みを行い、イオン交換膜 A に触れさせた。その後、抜液し電解槽を解槽した。イオン交換膜 A を観察したところ、クラックや裂けは観察されなかった。

また、電解セルを解槽しても、積層している電解用電極、マットレス、給電体に折れ、シワなどの損傷は発生しなかったことが確認された。

## 【 0 2 3 6 】

## 〔実施例 2 6〕

上述のようにして製造したイオン交換膜 A を、 $25$  の純水に浸漬して平衡させた。

このときのイオン交換膜 A の面積は  $A_i$  であるものとする。

なお、前記面積  $A_i$  は、イオン交換膜を電解槽に組み込んだときの、陽極側及び陰極側ガasketの枠内の面積に相当するものである。

その後、 $50$  の純水に浸漬して平衡させ、イオン交換膜 A が収縮したことを確認した。

このときのイオン交換膜 A の面積は  $A_s$  であるものとする。

なお、前記面積  $A_s$  は、前記面積  $A_i$  に対応するものであり、イオン交換膜を電解槽に組み込んだときの、陽極側及び陰極側ガasketの枠内の面積に相当するものである。

イオン交換膜 A の面積は、純水に浸漬して平衡した時を  $A_i = 1$  としたとき、 $A_s / A_i = 1.007$  となった。

評価結果を下記表 2 に示す。

なお、実際は、上記のようにイオン交換膜 A と上述した電極とを水溶液の表面張力で一体化させて積層体を形成し、電解セルに装着後、電解槽に組み込み、電解槽を運転するため、イオン交換膜 A は、互いに対向する枠体よりなる陽極側ガasketと陰極側ガasketにより、四辺を固定されている状態となる。このため、この上述した寸法変化に対応する膨潤応力はイオン交換膜 A や電解用電極、マットレス、給電体にかかっている状態とな

る。

また、商業サイズの電解槽に、幅 1250 mm、長さ 2440 mm の純水に浸漬して平衡したイオン交換膜 A と、上述した電極 4 枚（幅 1120 mm、長さ 2400 mm となるようにサイズ調整した）を、イオン交換膜 A が保持する水溶液の表面張力で一体化させて積層体を形成し、装着した。

この時点で電解槽運転が開始したとする。

その後、すなわち電解槽運転後、陰極室に 10.8 mol/L の NaOH に水溶液を、陽極室に 3.5 mol/L の NaCl 水溶液を張り込み、食塩電解を 90 で実施した。電解を停止した後、陽極室、陰極室を 50 の純水で水洗した。純水水洗後のイオン交換膜 A は、純水で平衡された状態である。この状態で抜液し電解槽を解槽した。イオン交換膜 A を観察したところ、クラックや裂けは観察されなかった。

10

一方、電流効率は、実施例 2、5、8、11、14、17、20、23 に比べて 0.5 % 程度低下した。これは、電解前に純水平衡状態のイオン交換膜 A と陰極が接触していたために、陰極からニッケルが溶出し、イオン交換膜 A に付着、電流効率が低下したものと考えられる。

また、電解セルを解槽しても、積層している電解用電極、マットレス、給電体に折れ、シワなどの損傷は発生しなかったことが確認された。

実施例 25 および後述する実施例 27 の結果と合わせて考察すると、50 の純水を接触させてもイオン交換膜 A にクラックや裂け等の物理的な損傷、積層している電解用電極、マットレス、給電体に損傷を発生させないことが確認された。

20

【0237】

〔実施例 27〕

上述のようにして製造したイオン交換膜 A を、純水に浸漬して平衡させた。

このときのイオン交換膜 A の面積は  $A_i$  であるものとする。

なお、前記面積  $A_i$  は、イオン交換膜を電解槽に組み込んだときの、陽極側及び陰極側ガスケットの枠内の面積に相当するものである。

その後、3.5 mol/L NaCl 水溶液に浸漬して平衡させ、イオン交換膜 A が収縮したことを確認した。

このときのイオン交換膜 A の面積は  $A_s$  であるものとする。

なお、前記面積  $A_s$  は、前記面積  $A_i$  に対応するものであり、イオン交換膜を電解槽に組み込んだときの、陽極側及び陰極側ガスケットの枠内の面積に相当するものである。

30

イオン交換膜 A の面積は、純水に浸漬して平衡した時を  $A_i = 1$  としたとき、 $A_s / A_i = 0.972$  となった。

評価結果を下記表 2 に示す。

なお、実際は、上記のようにイオン交換膜 A と上述した電極とを水溶液の表面張力で一体化させて積層体を形成し、電解セルに装着後、電解槽に組み込み、電解槽を運転するため、イオン交換膜 A は、互いに対向する枠体よりなる陽極側ガスケットと陰極側ガスケットにより、四辺を固定されている状態となる。このため、この上述した寸法変化に対応する収縮応力はイオン交換膜 A にかかっている状態となる。

また、商業サイズの電解槽に、幅 1250 mm、長さ 2440 mm の純水に浸漬して平衡したイオン交換膜 A と、上述した電極 4 枚（幅 1120 mm、長さ 2400 mm となるようにサイズ調整した）を、イオン交換膜 A が保持する水溶液の表面張力で一体化させて積層体を形成し、装着した。

40

この時点で電解槽運転が開始したとする。

その後、すなわち電解槽運転後、陽極室、陰極室に 3.5 mol/L の NaCl 水溶液を溜めて、水溶液の張り込みを行い、イオン交換膜 A に触れさせた。その後、抜液し電解槽を解槽した。イオン交換膜 A を観察したところ、クラックや裂けは観察されなかった。

また、電解セルを解槽しても、積層している電解用電極、マットレス、給電体に折れ、シワなどの損傷は発生しなかったことが確認された。

【0238】

50

## 〔実施例 28 (積層体)〕

上述のようにして製造したイオン交換膜 A に電解用電極を重ねて積層体を形成した。

この積層体を 2% NaHCO<sub>3</sub> 水溶液に浸漬して平衡させた。このときのイオン交換膜 A の面積は A<sub>i</sub> であるものとする。

なお、前記面積 A<sub>i</sub> は、イオン交換膜を電解槽に組み込んだときの、陽極側及び陰極側ガasketの枠内の面積に相当するものである。

その後、10.8 m<sup>2</sup> / L NaCl 水溶液に浸漬して平衡させ、イオン交換膜 A のみが収縮したことを確認した。

このときのイオン交換膜 A の面積は A<sub>s</sub> であるものとする。

なお、前記面積 A<sub>s</sub> は、前記面積 A<sub>i</sub> に対応するものであり、イオン交換膜を電解槽に組み込んだときの、陽極側及び陰極側ガasketの枠内の面積に相当するものである。

イオン交換膜 A の面積は、2% NaHCO<sub>3</sub> 水溶液に浸漬して平衡した時を A<sub>i</sub> = 1 としたとき、A<sub>s</sub> / A<sub>i</sub> = 0.918 となった。

評価結果を下記表 2 に示す。

なお、実際は、上記のように積層体を電解セルに装着後、電解槽に組み込み、電解槽を運転するため、積層体は、互いに対向する枠体よりなる陽極側ガasketと陰極側ガasketにより、四辺を固定されている状態となる。このため、この上述した寸法変化に対応する収縮応力はイオン交換膜 A にかかっている状態となる。

本実施例においては、ガasketに固定された状態で保持することを想定しても、積層体は裂けることはないことが確認された。

また、商業サイズの電解槽に、幅 1250 mm、長さ 2440 mm の 2% NaHCO<sub>3</sub> 水溶液に浸漬して平衡したイオン交換膜 A と、上述した電極 4 枚 (幅 1120 mm、長さ 2400 mm となるようにサイズ調整した) を、イオン交換膜 A が保持する水溶液の表面張力で一体化させて積層体を形成し、装着した。

この時点で電解槽運転が開始したとする。

その後、すなわち電解槽運転後、陽極室、陰極室に 10.8 m<sup>2</sup> / L の NaOH 水溶液を溜めて、水溶液の張り込みを行い、イオン交換膜 A に触れさせた。その後、抜液し電解槽を解槽した。イオン交換膜 A を観察したところ、クラックや裂けは観察されなかった。

また、電解セルを解槽しても、積層体やマットレス、給電体に折れ、シワなどの損傷は発生しなかったことが確認された。

## 【0239】

## 〔実施例 29 (積層体)〕

上述のようにして製造したイオン交換膜 A に電解用電極を重ねて積層体を形成した。

この積層体を 0.1 m<sup>2</sup> / L NaOH 水溶液に浸漬して平衡させた。

このときのイオン交換膜 A の面積は A<sub>i</sub> であるものとする。

なお、前記面積 A<sub>i</sub> は、イオン交換膜を電解槽に組み込んだときの、陽極側及び陰極側ガasketの枠内の面積に相当するものである。

その後、10.8 m<sup>2</sup> / L NaOH 水溶液に浸漬して平衡させ、イオン交換膜 A のみが収縮したことを確認した。

このときのイオン交換膜 A の面積は A<sub>s</sub> であるものとする。

なお、前記面積 A<sub>s</sub> は、前記面積 A<sub>i</sub> に対応するものであり、イオン交換膜を電解槽に組み込んだときの、陽極側及び陰極側ガasketの枠内の面積に相当するものである。

イオン交換膜 A の面積は、0.1 m<sup>2</sup> / L NaOH 水溶液に浸漬して平衡した時を A<sub>i</sub> = 1 としたとき、A<sub>s</sub> / A<sub>i</sub> = 0.918 となった。

評価結果を下記表 2 に示す。

なお、実際は、上記のように積層体を電解セルに装着後、電解槽に組み込み、電解槽を運転するため、積層体は、互いに対向する枠体よりなる陽極側ガasketと陰極側ガasketにより、四辺を固定されている状態となる。このため、この上述した寸法変化に対応する収縮応力はイオン交換膜 A にかかっている状態となる。

本実施例においては、ガasketに固定された状態で保持することを想定しても、積層

体は裂けることはないことが確認された。

また、商業サイズの電解槽に、幅 1250 mm、長さ 2440 mm の 0.1 mol/L の NaOH 水溶液に浸漬して平衡したイオン交換膜 A と、上述した電極 4 枚（幅 1120 mm、長さ 2400 mm となるようにサイズ調整した）を、イオン交換膜 A が保持する水溶液の表面張力で一体化させて積層体を形成し、装着した。

この時点で電解槽運転が開始したとする。

その後、すなわち電解槽運転後、陽極室、陰極室に 10.8 mol/L の NaOH 水溶液を溜めて、水溶液の張り込みを行い、イオン交換膜 A に触れさせた。その後、抜液し電解槽を解槽した。イオン交換膜 A を観察したところ、クラックや裂けは観察されなかった。

また、電解セルを解槽しても、積層体やマットレス、給電体に折れ、シワなどの損傷は発生しなかったことが確認された。

10

【0240】

〔比較例 1〕

上述のようにして製造したイオン交換膜 A を、10.8 mol/L の NaOH 水溶液に浸漬して平衡させた。

このときのイオン交換膜の面積は  $A_i$  であるものとする。

その後、50 純水に浸漬して平衡させ、イオン交換膜 A が膨潤したことを確認した。

このときのイオン交換膜 A の面積は  $A_s$  であるものとする。

イオン交換膜 A の面積は、10.8 mol/L の NaOH 水溶液に浸漬して平衡させた時を  $A_i = 1$  としたとき、 $A_s / A_i = 1.104$  となった。

20

評価結果を下記表 3 に示す。

なお、実際は、上記のようにイオン交換膜 A と上述した電極とを水溶液の表面張力で一体化させて積層体を形成し、電解セルに装着後、電解槽に組み込み、電解槽を運転するため、イオン交換膜 A は、互いに対向する枠体よりなる陽極側ガスケットと陰極側ガスケットにより、四辺を固定されている状態となる。このため、この上述した寸法変化に対応する膨潤応力はイオン交換膜 A や電解用電極、マットレス、給電体にかかっている状態となる。

また、商業サイズの電解槽に、幅 1250 mm、長さ 2440 mm の 10.8 mol/L の NaOH 水溶液に浸漬して平衡したイオン交換膜 A と、上述した電極 4 枚（幅 1120 mm、長さ 2400 mm となるようにサイズ調整した）を、イオン交換膜 A が保持する水溶液の表面張力で一体化させて積層体を形成し、装着した。

30

この時点で電解槽運転が開始したとする。

その後、すなわち電解槽運転後、陰極室に 10.8 mol/L の NaOH に水溶液を、陽極室に 3.5 mol/L の NaCl 水溶液を張り込み、食塩電解を 90 で実施した。電解を停止した後、陽極室、陰極室を 50 の純水で水洗した。純水水洗後のイオン交換膜 A は、純水で平衡された状態である。この状態で抜液し電解槽を解槽した。電解セルを解槽すると、積層している電解用電極、マットレス、給電体に折れ、シワなどの損傷が発生していた。

実施例 2、5、8、11、14、17、20、24、26 の結果と合わせて考察すると、装着前の平衡液の濃度が高すぎると、50 の純水を接触させたときに、積層している電解用電極、マットレス、給電体に損傷を発生させることが確認された。

40

【0241】

〔比較例 2〕

上述のようにして製造したイオン交換膜 A を、14.5 mol/L の NaOH 水溶液に浸漬して平衡させた。

このときのイオン交換膜の面積は  $A_i$  であるものとする。

その後、50 純水に浸漬して平衡させ、イオン交換膜 A が膨潤したことを確認した。

このときのイオン交換膜 A の面積は  $A_s$  であるものとする。

イオン交換膜 A の面積は、14.5 mol/L の NaOH 水溶液に浸漬して平衡させた時を  $A_i = 1$  としたとき、 $A_s / A_i = 1.150$  となった。

50

評価結果を下記表 3 に示す。

なお、実際は、上記のようにイオン交換膜 A と上述した電極とを水溶液の表面張力で一体化させて積層体を形成し、電解セルに装着後、電解槽に組み込み、電解槽を運転するため、イオン交換膜 A は、互いに対向する枠体よりなる陽極側ガスケットと陰極側ガスケットにより、四辺を固定されている状態となる。このため、この上述した寸法変化に対応する膨潤応力はイオン交換膜 A や電解用電極、マットレス、給電体にかかっている状態となる。

また、商業サイズの電解槽に、幅 1250 mm、長さ 2440 mm の 14.5 mol/L の NaOH 水溶液に浸漬して平衡したイオン交換膜 A と、上述した電極 4 枚（幅 1120 mm、長さ 2400 mm となるようにサイズ調整した）を、イオン交換膜 A が保持する水溶液の表面張力で一体化させて積層体を形成し、装着した。

10

この時点で電解槽運転が開始したとする。

その後、すなわち電解槽運転後、陰極室に 10.8 mol/L の NaOH に水溶液を、陽極室に 3.5 mol/L の NaCl 水溶液を張り込み、食塩電解を 90 で実施した。電解を停止した後、陽極室、陰極室を 50 の純水で水洗した。純水水洗後のイオン交換膜 A は、純水で平衡された状態である。この状態で抜液し電解枠を解枠した。電解セルを解枠すると、積層している電解用電極、マットレス、給電体に折れ、シワなどの損傷が発生していた。

実施例 2、5、8、11、14、17、20、24、26 の結果と合わせて考察すると、装着前の平衡液の濃度が高すぎると、50 の純水を接触させたときに、積層している電解用電極、マットレス、給電体に損傷を発生させることが確認された。

20

【0242】

〔比較例 3〕

上述のようにして製造したイオン交換膜 A を、18.3 mol/L の NaOH 水溶液に浸漬して平衡させた。

このときのイオン交換膜の面積は  $A_i$  であるものとする。

その後、50 の純水に浸漬して平衡させ、イオン交換膜 A が膨潤したことを確認した。

このときのイオン交換膜 A の面積は  $A_s$  であるものとする。

イオン交換膜 A の面積は、18.3 mol/L の NaOH 水溶液に浸漬して平衡させた時を  $A_i = 1$  としたとき、 $A_s / A_i = 1.162$  となった。

30

評価結果を下記表 3 に示す。

なお、実際は、上記のようにイオン交換膜 A と上述した電極とを水溶液の表面張力で一体化させて積層体を形成し、電解セルに装着後、電解槽に組み込み、電解槽を運転するため、イオン交換膜 A は、互いに対向する枠体よりなる陽極側ガスケットと陰極側ガスケットにより、四辺を固定されている状態となる。このため、この上述した寸法変化に対応する膨潤応力はイオン交換膜 A や電解用電極、マットレス、給電体にかかっている状態となる。

また、商業サイズの電解槽に、幅 1250 mm、長さ 2440 mm の 18.3 mol/L の NaOH 水溶液に浸漬して平衡したイオン交換膜 A と、上述した電極 4 枚（幅 1120 mm、長さ 2400 mm となるようにサイズ調整した）を、イオン交換膜 A が保持する水溶液の表面張力で一体化させて積層体を形成し、装着した。

40

この時点で電解槽運転が開始したとする。

その後、すなわち電解槽運転後、陰極室に 10.8 mol/L の NaOH に水溶液を、陽極室に 3.5 mol/L の NaCl 水溶液を張り込み、食塩電解を 90 で実施した。電解を停止した後、陽極室、陰極室を 50 の純水で水洗した。純水水洗後のイオン交換膜 A は、純水で平衡された状態である。この状態で抜液し電解枠を解枠した。電解セルを解枠すると、積層している電解用電極、マットレス、給電体に折れ、シワなどの損傷が発生していた。

実施例 2、5、8、11、14、17、20、24、26 の結果と合わせて考察すると、装着前の平衡液の濃度が高すぎると、50 の純水を接触させたときに、積層している

50

電解用電極、マットレス、給電体に損傷を発生させることが確認された。

【0243】

〔比較例4〕

上述のようにして製造したイオン交換膜Aを、純水に浸漬して平衡させた。

このときのイオン交換膜の面積は $A_i$ であるものとする。

その後、 $14.5 \text{ mol/L}$ のNaOH水溶液に浸漬して平衡させ、イオン交換膜Aが膨潤したことを確認した。

このときのイオン交換膜Aの面積は $A_s$ であるものとする。

イオン交換膜Aの面積は、純水に浸漬して平衡させた時を $A_i = 1$ としたとき、 $A_s / A_i = 0.870$ となった。

10

評価結果を下記表3に示す。

なお、実際は、上記のようにイオン交換膜Aと上述した電極とを水溶液の表面張力で一体化させて積層体を形成し、電解セルに装着後、電解槽に組み込み、電解槽を運転するため、イオン交換膜Aは、互いに対向する枠体よりなる陽極側ガスケットと陰極側ガスケットにより、四辺を固定されている状態となる。このため、この上述した寸法変化に対応する収縮応力はイオン交換膜Aや電解用電極、マットレス、給電体にかかっている状態となる。

本比較例においては、ガスケットに固定された状態で保持することを想定すると、イオン交換膜Aの一部にクラックが入り、裂けが発生することが懸念された。

また、商業サイズの電解槽に、幅 $1250 \text{ mm}$ 、長さ $2440 \text{ mm}$ の純水で平衡したイオン交換膜Aを装着した。

20

この時点で電解槽運転が開始したとする。

その後、すなわち電解槽運転後、陽極室、陰極室に $14.5 \text{ mol/L}$ の水酸化ナトリウム水溶液を溜めて、水溶液の張り込みを行い、イオン交換膜Aに触れさせた。その後、抜液し電解槽を解槽した。イオン交換膜Aを観察したところ、一部にクラックが入っていた。

一方、電解セルを解槽すると、積層している電解用電極、マットレス、給電体に折れ、シワなどの損傷はなかった。

実施例25の結果と合わせて考察すると、電解槽運転後に接触させた水溶液の濃度が高すぎると、イオン交換膜Aに損傷を発生させることが確認された。

30

【0244】

〔比較例5〕

上述のようにして製造したイオン交換膜Aを、純水に浸漬して平衡させた。

このときのイオン交換膜の面積は $A_i$ であるものとする。

その後、 $18.3 \text{ mol/L}$ のNaOH水溶液に浸漬して平衡させ、イオン交換膜Aが膨潤したことを確認した。

このときのイオン交換膜Aの面積は $A_s$ であるものとする。

イオン交換膜Aの面積は、純水に浸漬して平衡させた時を $A_i = 1$ としたとき、 $A_s / A_i = 0.861$ となった。

評価結果を下記表3に示す。

40

なお、実際は、上記のようにイオン交換膜Aと上述した電極とを水溶液の表面張力で一体化させて積層体を形成し、電解セルに装着後、電解槽に組み込み、電解槽を運転するため、イオン交換膜Aは、互いに対向する枠体よりなる陽極側ガスケットと陰極側ガスケットにより、四辺を固定されている状態となる。このため、この上述した寸法変化に対応する収縮応力はイオン交換膜Aや電解用電極、マットレス、給電体にかかっている状態となる。

本比較例においては、ガスケットに固定された状態で保持することを想定すると、イオン交換膜Aの一部にクラックが入り、裂けが発生することが懸念された。

また、商業サイズの電解槽に、幅 $1250 \text{ mm}$ 、長さ $2440 \text{ mm}$ の純水で平衡したイオン交換膜Aを装着した。

50

この時点で電解槽運転が開始したとする。

その後、すなわち電解槽運転後、陽極室、陰極室に  $18.3 \text{ mol/L}$  の水酸化ナトリウム水溶液を溜めて、水溶液の張り込みを行い、イオン交換膜 A に触れさせた。その後、抜液し電解槽を解槽した。イオン交換膜 A を観察したところ、一部にクラックが入っていた。

一方、電解セルを解槽すると、積層している電解用電極、マットレス、給電体に折れ、シワなどの損傷はなかった。

実施例 25 の結果と合わせて考察すると、電解槽運転後に接触させた水溶液の濃度が高すぎると、イオン交換膜 A に損傷を発生させることが確認された。

【0245】

〔比較例 6 (積層体)〕

上述のようにして製造したイオン交換膜 A に電解用電極を重ねて積層体を形成した。この積層体を純水に浸漬して平衡させた。このときのイオン交換膜 A の面積は  $A_i$  であるものとする。

なお、前記面積  $A_i$  は、イオン交換膜を電解槽に組み込んだときの、陽極側及び陰極側ガスケットの枠内の面積に相当するものである。

その後、 $14.5 \text{ mol/L}$  NaOH 水溶液に浸漬して平衡させ、イオン交換膜 A のみが収縮したことを確認した。

このときのイオン交換膜 A の面積は  $A_s$  であるものとする。

なお、前記面積  $A_s$  は、前記面積  $A_i$  に対応するものであり、イオン交換膜を電解槽に組み込んだときの、陽極側及び陰極側ガスケットの枠内の面積に相当するものである。

イオン交換膜 A の面積は、純水に浸漬して平衡した時を  $A_i = 1$  としたとき、 $A_s / A_i = 0.870$  となった。

評価結果を下記表 3 に示す。

なお、実際は、上記のように積層体を電解セルに装着後、電解槽に組み込み、電解槽を運転するため、積層体は、互いに対向する枠体よりなる陽極側ガスケットと陰極側ガスケットにより、四辺を固定されている状態となる。このため、この上述した寸法変化に対応する収縮応力はイオン交換膜 A にかかっている状態となる。

本比較例においては、ガスケットに固定された状態で保持することを想定すると、イオン交換膜 A の一部にクラックが入り、裂けが発生することが懸念された。

また、商業サイズの電解槽に、幅  $1250 \text{ mm}$ 、長さ  $2440 \text{ mm}$  の純水に浸漬して平衡したイオン交換膜 A と、上述した電極 4 枚 (幅  $1120 \text{ mm}$ 、長さ  $2400 \text{ mm}$  となるようにサイズ調整した) を、イオン交換膜 A が保持する水溶液の表面張力で一体化させて積層体を形成し、装着した。

この時点で電解槽運転が開始したとする。

その後、すなわち電解槽運転後、陽極室、陰極室に  $14.5 \text{ mol/L}$  の NaOH 水溶液を溜めて、水溶液の張り込みを行い、イオン交換膜 A に触れさせた。その後、抜液し電解槽を解槽した。イオン交換膜 A を観察したところ、一部にクラックが入っていた。

一方、電解セルを解槽すると、積層体、マットレス、給電体に折れ、シワなどの損傷はなかった。

実施例 25 の結果と合わせて考察すると、電解槽運転後に接触させた水溶液の濃度が高すぎると、イオン交換膜 A に損傷を発生させることが確認された。

【0246】

〔比較例 7 (積層体)〕

上述のようにして製造したイオン交換膜 A に電解用電極を重ねて積層体を形成した。この積層体を純水に浸漬して平衡させた。このときのイオン交換膜 A の面積は  $A_i$  であるものとする。

なお、前記面積  $A_i$  は、イオン交換膜を電解槽に組み込んだときの、陽極側及び陰極側ガスケットの枠内の面積に相当するものである。

その後、 $18.3 \text{ mol/L}$  NaOH 水溶液に浸漬して平衡させ、イオン交換膜 A の

10

20

30

40

50

みが収縮したことを確認した。

このときのイオン交換膜 A の面積は  $A_s$  であるものとする。

なお、前記面積  $A_s$  は、前記面積  $A_i$  に対応するものであり、イオン交換膜を電解槽に組み込んだときの、陽極側及び陰極側ガスケットの枠内の面積に相当するものである。

イオン交換膜 A の面積は、純水に浸漬して平衡した時を  $A_i = 1$  としたとき、 $A_s / A_i = 0.860$  となった。

評価結果を下記表 3 に示す。

なお、実際は、上記のように積層体を電解セルに装着後、電解槽に組み込み、電解槽を運転するため、積層体は、互いに対向する枠体よりなる陽極側ガスケットと陰極側ガスケットにより、四辺を固定されている状態となる。このため、この上述した寸法変化に対応する収縮応力はイオン交換膜 A にかかっている状態となる。

10

本実施例においては、ガスケットに固定された状態で保持することを想定すると、イオン交換膜 A の一部にクラックが入り、裂けが発生することが懸念された。

また、商業サイズの電解槽に、幅 1250 mm、長さ 2440 mm の純水に浸漬して平衡したイオン交換膜 A と、上述した電極 4 枚（幅 1120 mm、長さ 2400 mm となるようにサイズ調整した）を、イオン交換膜 A が保持する水溶液の表面張力で一体化させて積層体を形成し、装着した。

この時点で電解槽運転を開始したとする。

その後、すなわち電解槽運転後、陽極室、陰極室に 18.3 mol/L の NaOH 水溶液を溜めて、水溶液の張り込みを行い、イオン交換膜 A に触れさせた。その後、抜液し電解槽を解槽した。イオン交換膜 A を観察したところ、一部にクラックが入っていた。

20

一方、電解セルを解槽すると、積層体、マットレス、給電体に折れ、シワなどの損傷はなかった。

実施例 25 の結果と合わせて考察すると、電解槽運転後に接触させた水溶液の濃度が高すぎると、イオン交換膜 A に損傷が発生させることが確認された。

【0247】

30

40

50

【表 1】

	装着前の平衡液	電解槽運転後に接触させた水溶液	水洗液	As/Ai
実施例1		10.8mol/l NaOH	—	0.917
実施例2	2%NaHCO <sub>3</sub>	陽極側：3.5mol/l、陰極側：NaCl 10.8mol/l NaOH	50°C純水	1.010
実施例3		3.5mol/l NaCl	—	0.973
実施例4		10.8mol/l NaOH	—	0.917
実施例5	0.00001 mol/l NaOH	陽極側：3.5mol/l、陰極側：NaCl 10.8mol/l NaOH	50°C純水	1.008
実施例6		3.5mol/l NaCl	—	0.972
実施例7		10.8mol/l NaOH	—	0.915
実施例8	0.0001 mol/l NaOH	陽極側：3.5mol/l、陰極側：NaCl 10.8mol/l NaOH	50°C純水	1.008
実施例9		3.5mol/l NaCl	—	0.970
実施例10		10.8mol/l NaOH	—	0.917
実施例11	0.001 mol/l NaOH	陽極側：3.5mol/l、陰極側：NaCl 10.8mol/l NaOH	50°C純水	1.007
実施例12		3.5mol/l NaCl	—	0.967
実施例13		10.8mol/l NaOH	—	0.918
実施例14	0.01 mol/l NaOH	陽極側：3.5mol/l、陰極側：NaCl 10.8mol/l NaOH	50°C純水	1.010
実施例15		3.5mol/l NaCl	—	0.970

【 0 2 4 8 】

10

20

30

40

50

【表 2】

	装着前の平衡液	電解槽運転後に接触させた水溶液	水洗液	As/Ai
実施例16		10.8mol/l NaOH	—	0.918
実施例17	0.1 mol/l NaOH	陽極側：3.5mol/l、陰極側：NaCl 10.8mol/l NaOH	50°C純水	1.013
実施例18		3.5mol/l NaCl	—	0.973
実施例19		10.8mol/l NaOH	—	0.923
実施例20	1 mol/l NaOH	陽極側：3.5mol/l、陰極側：NaCl 10.8mol/l NaOH	50°C純水	1.021
実施例21		3.5mol/l NaCl	—	0.978
実施例22		10.8mol/l NaOH	—	0.983
実施例23	5 mol/l NaOH	陽極側：3.5mol/l、陰極側：NaCl 10.8mol/l NaOH	50°C純水	1.086
実施例24		3.5mol/l NaCl	—	1.043
実施例25		10.8mol/l NaOH	—	0.909
実施例26	純水	陽極側：3.5mol/l、陰極側：NaCl 10.8mol/l NaOH	50°C純水	1.007
実施例27		3.5mol/l NaCl	—	0.972
実施例28	2%NaHCO3	10.8mol/l NaOH	—	0.918
実施例29	0.1 mol/l NaOH	10.8mol/l NaOH	—	0.918

【 0 2 4 9 】

10

20

30

40

50

【表 3】

	装着前の平衡液	電解槽運転後に接触させた水溶液	水洗液	As/Ai
比較例1	10.8 mol/l NaOH	陽極側：3.5 mol/l、陰極側：NaCl 10.8 mol/l NaOH	50°C純水	1.104
比較例2	14.5 mol/l NaOH	陽極側：3.5 mol/l、陰極側：NaCl 10.8 mol/l NaOH	50°C純水	1.150
比較例3	18.3 mol/l NaOH	陽極側：3.5 mol/l、陰極側：NaCl 10.8 mol/l NaOH	50°C純水	1.162
比較例4	純水	14.5 mol/l NaOH	—	0.870
比較例5	純水	18.3 mol/l NaOH	—	0.861
比較例6	純水	14.5 mol/l NaOH	—	0.870
比較例7	純水	18.3 mol/l NaOH	—	0.861

10

20

30

40

## 【0250】

実施例では、電解槽に組み込む際の隔膜の寸法と電解槽運転後の隔膜の寸法との変化が、隔膜の強度、電解用電極、マットレス、給電体の強度の許容範囲内であるのに対して、比較例は許容範囲を超えた寸法変化が生じた。

## 【0251】

本出願は、2018年9月21日に日本国特許庁に出願された日本特許出願（特願2018-177382）に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

## 【産業上の利用可能性】

## 【0252】

50

本発明は、電解槽において、電解用電極や隔膜を更新する方法に関し、産業上の利用可能性を有している。

【符号の説明】

【0253】

図1に対する符号の説明

10...電解用電極基材、20...基材を被覆する第一層、30...第二層、101...電解用電極

【0254】

図2に対する符号の説明

1...イオン交換膜、1a...膜本体、2...カルボン酸層、3...スルホン酸層、4...強化芯材、11a, 11b...コーティング層

10

【0255】

図3に対する符号の説明

21a, 21b...強化芯材

【0256】

図4(a)、(b)に対する符号の説明

52...強化系、504...連通孔、504a...犠牲系

【0257】

図5～図9に対する符号の説明

4...電解槽、5...プレス器、6...陰極端子、7...陽極端子、

20

11...陽極、12...陽極ガスケット、13...陰極ガスケット、

18...逆電流吸収体、18a...基材、18b...逆電流吸収層、19...陽極室の底部、

21...陰極、22...金属弾性体、23...集電体、24...支持体、

50...電解セル、60...陽極室、51...イオン交換膜(隔膜)、70...陰極室、

80...隔壁、90...電解用陰極構造体

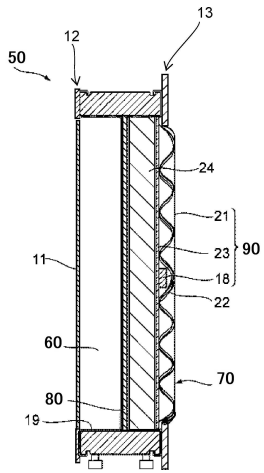
30

40

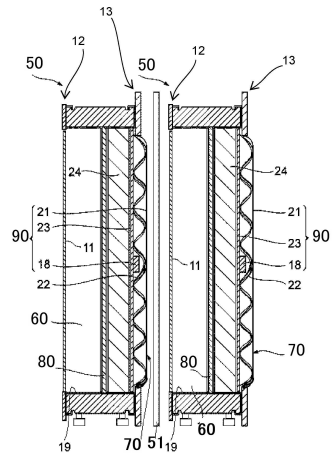
50

【図面】

【図 1】

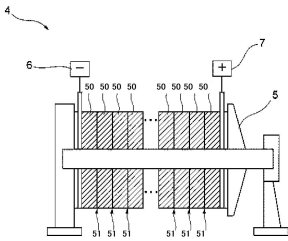


【図 2】

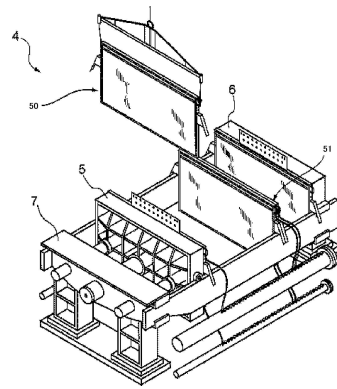


10

【図 3】



【図 4】

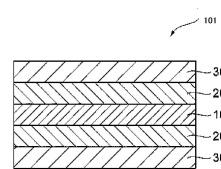


20

【図 5】



【図 6】

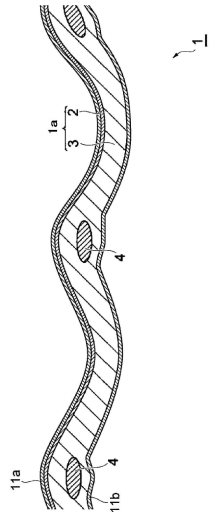


30

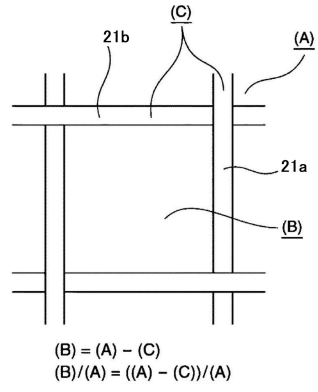
40

50

【 図 7 】

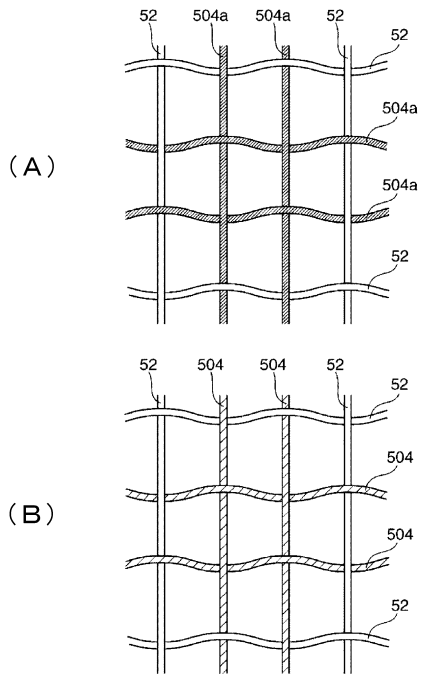


【 図 8 】



10

【 図 9 】



20

30

40

50

## フロントページの続き

- 東京都千代田区有楽町一丁目1番2号 旭化成株式会社内  
(72)発明者 角 佳典  
東京都千代田区有楽町一丁目1番2号 旭化成株式会社内  
審査官 萩原 周治
- (56)参考文献 国際公開第2018/168863(WO, A1)  
国際公開第2013/129399(WO, A1)  
国際公開第2017/154925(WO, A1)  
特開2014-148709(JP, A)  
米国特許第05500104(US, A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)  
C25B 1/00 - 15/08