

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4953113号
(P4953113)

(45) 発行日 平成24年6月13日(2012.6.13)

(24) 登録日 平成24年3月23日(2012.3.23)

(51) Int.Cl.

F 1

C08J 5/22 (2006.01)
C08F 259/08 (2006.01)
H01M 8/02 (2006.01)C08J 5/22 101
C08F 259/08 C E W
H01M 8/02 P

請求項の数 4 (全 11 頁)

(21) 出願番号

特願2001-281181 (P2001-281181)

(22) 出願日

平成13年9月17日 (2001.9.17)

(65) 公開番号

特開2003-82129 (P2003-82129A)

(43) 公開日

平成15年3月19日 (2003.3.19)

審査請求日

平成20年5月2日 (2008.5.2)

(73) 特許権者 505374783

独立行政法人日本原子力研究開発機構

茨城県那珂郡東海村村松4番地49

(74) 代理人 100140109

弁理士 小野 新次郎

(74) 代理人 100075270

弁理士 小林 泰

(74) 代理人 100080137

弁理士 千葉 昭男

(74) 代理人 100096013

弁理士 富田 博行

(74) 代理人 100092015

弁理士 桜井 周矩

(74) 代理人 100093713

弁理士 神田 藤博

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 優れた耐酸化性と高いイオン交換容量を有するフッ素系高分子イオン交換膜及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ポリテトラフルオロエチレンを300～365の温度範囲、10⁻³～10 Torrの減圧下、または、不活性ガス雰囲気中で、電子線や線の放射線を5～500kGy照射して長鎖分岐型ポリテトラフルオロエチレン膜を作製し、当該膜に再び電子線や線を、不活性ガス雰囲気中で5～500kGy照射した後、不活性ガス雰囲気中、重合性モノマーである、-トリフルオロエチレンスルホニルハライド、すなわち、CF₂=CFSO₂X (ここで、X: -F、または、-Cl)とアルキル-、-トリフルオロアクリレート、すなわち、CF₂=CFCOOR (ここで、R: -CH₃、または、-C(CH₃)₃)とを共グラフト反応させて該長鎖分岐型ポリテトラフルオロエチレン膜に該モノマーによる共グラフト鎖を導入し、さらに、この共グラフト鎖のスルホニルハライド基やアルキルアクリレート基を各々スルホン酸基やカルボキシル基とすることから成ることを特徴とするフッ素系高分子イオン交換膜の製造方法。

【請求項 2】

ポリテトラフルオロエチレンを300～365の温度範囲、10⁻³～10 Torrの減圧下、または、不活性ガス雰囲気中で、電子線や線の放射線を5～500kGy照射して長鎖分岐型ポリテトラフルオロエチレン膜を作製し、この膜と、重合性モノマーである、-トリフルオロエチレンスルホニルハライド、すなわち、CF₂=CFSO₂X (ここで、X: -F、または、-Cl)およびアルキル-、-トリフルオロアクリレート、すなわち、CF₂=CFCOOR (ここで、R: -CH₃、または、-C(C

$H_3)_3$)とを共存させて、不活性ガス雰囲気中で電子線や線の放射線を5～500kGy同時照射してグラフト反応させ、該長鎖分岐型ポリテトラフルオロエチレン膜に該モノマーによる共グラフト鎖を導入し、さらに、この共グラフト鎖のスルホニルハライド基やアルキルアクリレート基を各々スルホン酸基やカルボキシル基とすることから成ることを特徴とするフッ素系高分子イオン交換膜の製造方法。

【請求項3】

長鎖分岐型ポリテトラフルオロエチレン膜に共グラフト鎖を導入する際に、フルオロビニルモノマーに対しテトラフルオロエチレンをコモノマー(共単量体)として用いることを特徴とする請求項1または2に記載のフッ素系高分子イオン交換膜の製造方法。

【請求項4】

長鎖分岐型ポリテトラフルオロエチレン膜に共グラフト鎖を導入する際に、電子線や線の代わりにヘリウム、炭素、窒素、酸素、ネオン、アルゴン、クリプトン、キセノン、金の重イオンビームであって長鎖分岐型ポリテトラフルオロエチレン膜の厚さを十分に貫通するエネルギーを有する上記イオンビームを照射してモノマーやコモノマーを共グラフトすることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載のイオン交換膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、燃料電池に適した固体高分子電解質膜、また、広く隔膜としての性能を備え、かつ、耐酸化性の優れたフッ素系高分子イオン交換膜及びその製造方法に関する。

【従来の技術】

固体高分子電解質型イオン交換膜を用いた燃料電池はエネルギー密度が高いことから、電気自動車の電源や簡易補助電源として期待されている。この燃料電池では優れた特性を有する高分子イオン交換膜の開発は最も重要な技術の一つである。

【0002】

高分子イオン交換膜型燃料電池においては、イオン交換膜はプロトンを伝導するための電解質として作用し、また、加圧下においても燃料である水素やメタノールと酸化剤とを直接混合させないための隔膜としての役割も有する。このようなイオン交換膜としては、電解質としてプロトンの移動速度が大きくイオン交換容量が高いこと、大きな電流を長期間流すので膜の化学的な安定性、特に、膜の劣化の主因となる水酸化ラジカル等に対する耐性(耐酸化性)が優れていること、電気抵抗を低く保持するために保水性が一定で高いことが要求される。一方、隔膜としての役割から、膜の力学的な強度が強いこと及び寸法安定性が優れていること、燃料である水素ガスや酸素ガスについて過剰なガス透過性を有しないことなどが要求される。

【0003】

初期の高分子イオン交換膜型燃料電池では、スチレンとジビニルベンゼンの共重合で製造した炭化水素系高分子イオン交換膜が使用された。しかし、このイオン交換膜は耐酸化性に起因する耐久性が非常に劣っていたため実用性に乏しく、その後はデュポン社により開発された炭化フッ素系(フッ素系)高分子のパーフルオロスルホン酸膜「ナフィオン(デュポン社登録商標)」等が一般に用いられてきた。

【0004】

しかしながら、「ナフィオン」等の従来のフッ素系高分子イオン交換膜は、化学的な耐久性や安定性には優れているが、イオン交換容量が1meq/g前後と小さく、また、保水性が不十分でイオン交換膜の乾燥が生じてプロトン伝導性が低下したり、あるいは、メタノールを燃料とする場合にはアルコール類に対する膜の膨潤が起きる。これは、イオン交換容量を大きくしようとしてスルホン酸基を多く導入しようとすると、高分子鎖中に架橋構造がないために膜強度が著しく低下し、容易に破損するようになる。したがって、従来のフッ素系高分子のイオン交換膜ではスルホン酸基の量を膜強度が保持される程度に抑える必要があり、このためイオン交換容量が1meq/g程度ものしかできなかった。また、ナフィオンなどのフッ素系高分子イオン交換膜はモノマーの合成が困難かつ複雑であり

10

20

30

40

50

、また、これを重合してポリマー膜を製造する工程も複雑なため非常に高価であり、プロトン交換膜型燃料電池を自動車などへ搭載して実用化する場合の大きな障害になっている。そのため、前記ナフィオン等に替わる低コストで高性能な電解質膜を開発する努力がおこなわれてきた。

【0005】

また、本発明と密接に関連する放射線グラフト重合法では、フッ素系高分子膜にスルホン酸基を導入することができるモノマーをグラフトして、固体高分子電解質膜を作製する試みがなされている。しかし、通常のフッ素系高分子膜ではグラフト反応を行うために電子線や線などの放射線を照射した場合に、照射によるフッ素高分子膜の劣化のために著しい膜強度の低下が認められ、また、グラフト率も極めて低いものしか得られない。このため、放射線グラフト法でフッ素系イオン交換膜を作製した場合、膜は非常にやすく、かつ、イオン交換容量の極めて低い膜しか作製できず、電池膜として実用上使用に耐えない場合がほとんどであった。

10

【0006】

例えば、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)あるいはPTFE-六フッ化プロピレン共重合体(FEP)あるいはPTFE-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体(PFA)等では、放射線を照射した際に高分子主鎖の著しい切断がおこることが知られている。FEP膜にスチレンを放射線グラフト重合させ、これにスルホン酸基を導入した固体高分子電解質膜を用いて作製した電池においては、電池運転直後から、膜の分解によるスルホン酸基の脱離や膜の膨潤が起こり、この結果、電池内部抵抗が上昇し、数十時間の短時間運転においても電池性能の大幅な低下が起こると報告されている(Electrochimica Acta 40, 345(1995))。

20

【0007】

これに対し、高分子の主鎖に一部オレフィン炭化水素構造を含むフッ素系高分子の場合、放射線照射による主鎖の切断は大きく低下する。例えば、炭化水素構造を含むエチレン-テトラフルオロエチレン共重合体膜にスチレンモノマーを放射線グラフト反応により導入し、次いでスルホン化することにより合成したイオン交換膜は燃料電池用イオン交換膜として機能する(特開平9-102322)。しかし、欠点として高分子膜の主鎖やポリスチレングラフト鎖が炭化水素で構成されているため、膜に大きな電流を長時間流すと炭化水素鎖部やポリスチレングラフト鎖部の酸化劣化が起こり、膜のイオン交換能が大幅に低下する。さらに、この炭化水素構造を多く含むイオン交換膜を固体電解質膜に用いるとガス拡散電極の触媒層に十分な撥水性がない場合には、特に燃料電池反応で水が生成する正極で、電極が湿り過ぎることに起因する出力低下が起こる問題が指摘されている(特開平11-111310)。

30

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上述のような従来技術の問題点を克服するためになされたものであり、放射線グラフトによるフッ素系高分子イオン交換膜において、固体高分子電解質としての特性に優れ、かつ、耐酸化性の優れた膜を安価に提供するものである。すなわち、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)に高温放射線照射を行なって長鎖分岐型ポリテトラフルオロエチレン(長鎖分岐型PTFE)とし、引き続きこれに放射線照射して各種のモノマー(及びコモノマー)を共グラフトし、さらに、共グラフト鎖へのスルホン酸基やカルボキシル基の導入について研究を進めた結果、フッ素系高分子イオン交換膜における最大の欠点であるイオン交換容量が小さく、かつ、保水性が悪いこと、また、炭化水素モノマーをグラフトしたPTFE系イオン交換膜における最大の欠点である耐酸化性が低いこと、さらに、放射線グラフトポリテトラフルオロエチレン膜に見られる膜強度の大幅な低下など、これらの問題をすべて解決することができた。また、含水率や電気伝導度も含めた各特性を適切で広い範囲内に制御することができるフッ素系高分子イオン交換膜を発明するに至った。

40

【0009】

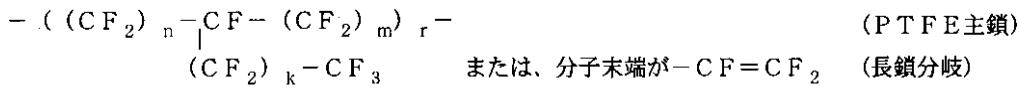
50

【課題を解決するための手段】

長鎖分岐型 PTFE とは、下記の式、化 1 及び化 2 で示されるくり返し単位を有するフッ素系高分子を指す。

【 0 0 1 0 】

【化 1 】

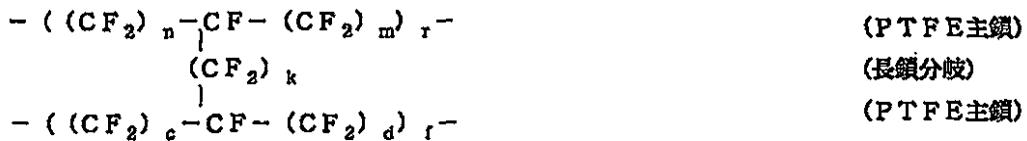


式中の n, m, r, k は 1 以上の任意の整数変数。 $m, n, k > r$ 。

10

【 0 0 1 1 】

【化 2】



式中の n , m , r , k は 1 以上の任意の整数変数。また、 $c \approx n$, $d \approx m$, $r \approx f$ である。また、化 1 と化 2 について、長鎖分岐末端部と PTFE 主鎖部の結合がエーテル結合、
 $(-O-)$ となっているもの、および、長鎖分岐部と PTFE 主鎖部に照射によって
生成した二重結合 $[-CF=CF-]$ を有するものを含む。

20

【 0 0 1 2 】

このような長鎖分岐型 P T F E は、 P T F E を 3 0 0 ~ 3 6 5 の温度範囲、 $10^{-3} \sim 10 \text{ Torr}$ ($1 \text{ Torr} = 1 \text{ 水銀柱 mm}$) の減圧下、または、不活性ガス雰囲気中、好ましくは、 $10^{-3} \sim 2 \text{ Torr}$ の酸素分圧の不活性ガス中で 線や電子線の放射線を 5 ~ 500 kGy 照射して作製することができる。不活性ガスとしては窒素、アルゴン、ヘリウムガスなどを用いる。 P T F E 膜を上記の条件下で照射しても長鎖分岐型 P T F E 膜を作製できるが、焼結して形成したブロック状の P T F E を同様の条件下で照射し、削り出すことによっても長鎖分岐型 P T F E 膜を得ることができる。長鎖分岐型 P T F E はその分子構造から見ても無定型部分が多く、グラフト率が低いという欠点を解決できる。例えば、グラフトモノマーとしてスチレンを用いた場合、通常の P T F E に比較し、長鎖分岐型 P T F E はグラフト率を著しく増加させることができ、このため通常の P T F E の 2 ~ 10 倍のスルホン酸基を長鎖分岐型 P T F E に導入できる(特願 2000-470450)。

30

[0 0 1 3]

本発明によるフッ素系高分子イオン交換膜は、上記の長鎖分岐型PTE構造を主体とし、これにフルオロエチレン単位が共グラフトして共グラフト鎖を形成し、スルホン酸基[-SO₃H]とカルボキシル基[-COOH]が[-(CF₂)-]単位を挟んでグラフト鎖の炭素に直接結合したフッ素系高分子から成る。スルホン酸基とカルボキシル基は[-(CF₂)-]単位を挟んで炭素に結合していてもよいが、例えば、スルホン酸基が2~5個続いて結合して、カルボン酸が1個結合していてもよい。この割合は、下記に述べる製造方法において、重合性モノマーである，，，-トリフルオロエチレンスルホニルハライドとアルキル-，，，-トリフルオロアクリレートのグラフト反応におけるモノマーの仕込み比によって決まる。

40

[0 0 1 4]

長鎖分岐型 PTFE 膜へのグラフト反応は、当該膜に電子線や 線を室温、不活性ガス雰囲気中で 5 ~ 500 kGy 照射した後、不活性ガス雰囲気中、重合性モノマーである、

， - トリフルオロエチレンスルホニルハライド、すなわち、 $\text{CF}_2 = \text{CFSO}_2\text{X}$ (ここで、 $\text{X} : -\text{F}$ 、または、 $-\text{Cl}$) とアルキル - , , - トリフルオロアクリレート

50

、すなわち、 $\text{CF}_2 = \text{CF} \text{COOR}$ (ここで、R : - CH_3 、または、- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$) を共グラフトさせる。不活性ガス雰囲気中の酸素濃度は、必要とされる重合率でグラフト反応が達成される濃度であればよいが、低濃度あればあるほど好ましい。不活性ガスとしては窒素、アルゴン、ヘリウムガスなどを用いる。グラフト反応を行う場合に、該重合性モノマーの各々をそのまま混合したもの、または、フレオン113、n-ヘキサン、ベンゼンなどの溶媒で該モノマーを希釈したものを用いてもよい。トリフルオロエチレンスルホニルハライドモノマーとアルキル- , , - トリフルオロアクリレートモノマーの比は、およそ1:1の重量比から、さらに、スルホニルハライドモノマーを多く含む系を用いるのがよい。また、膜への照射後モノマーと反応させるのではなく、膜とモノマーを共存させて同時に照射してグラフトさせる同時照射法によって共グラフトさせてもよい。

10

【0015】

グラフト反応温度は-78 ~ 100 あるいは溶媒の沸点以下の温度範囲で行なう。酸素の存在はグラフト反応を阻害するため、これら一連の操作はアルゴンガスや窒素ガスなどの不活性ガス中で、また、モノマーを溶媒に溶かした溶液は常法の処理(凍結脱気やバーリング)で酸素を除去した状態で使用する。グラフト率(実施例1の式(1)参照)は放射線の線量とほぼ比例関係にあり、線量が多いほどグラフト率は高くなるが、グラフト率は徐々に飽和してくる。グラフト率に関しては長鎖分岐型PTEFに対し、5 ~ 150 wt%、より好ましくは10 ~ 100 wt%である。

【0016】

長鎖分岐型PTEFに放射線共グラフトを行う場合に、該フルオロビニルモノマーに対しテトラフルオロエチレンをさらにコモノマー(共単量体)として用い、共グラフト鎖中にテトラフルオロエチレン単位が導入されたフッ素系高分子イオン交換膜を製造することができる。これは共グラフト鎖を導入する際に、例えば、溶媒に溶かしたフルオロビニルモノマーの総和1モルに対してテトラフルオロエチレンモノマー0.3 ~ 2.5モル相当を反応容器内に導入して反応させる。長鎖分岐型PTEF膜に対するグラフト率と赤外分光スペクトルにおけるスルホン基とカルボニル基の量からグラフトしたテトラフルオロエチレンの量が求められる。このように、該フルオロビニルモノマーとテトラフルオロエチレンコモノマーの仕込み組成比を変えて、長鎖分岐型PTEF膜の共グラフト鎖中に20 ~ 60 wt%のテトラフルオロエチレン単位が導入されたものが好ましい。

20

【0017】

引き続き、得られた長鎖分岐型PTEF膜の共グラフト鎖中のスルホニルハライド基である- SO_2X 基(X: - Cl 、または、- F)をスルホン酸基である[- SO_3H]に変え、また、アルキルアクリレート基である- COOR 基(R: - CH_3 、または、- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$)をカルボキシル基である[- COOH]に変えて、共グラフト鎖にスルホン酸基とカルボキシル基が- (CF_2) - 単位を挟んでグラフト鎖の炭素に直接結合したフッ素系高分子イオン交換膜を得ることができる。例えば、共グラフト鎖中の- SO_2F や- SO_2Cl 基、また、- COOCH_3 や- $\text{COOC}(\text{CH}_3)_3$ 基は2NのメタノールKOH溶液や2NのメタノールNaOH溶液の沸騰溶液中で処理して- SO_2ONa や- COOK とし、さらに、硫酸などの酸で処理してスルホン酸基やカルボキシル基とする。

30

【0018】

本発明によるフッ素系高分子イオン交換膜は該フルオロビニルモノマーのグラフト量によってイオン交換容量(実施例1の式(2)参照)を変えることができる。イオン交換容量とは、乾燥イオン交換膜の重量1g当たりのイオン交換基量(meq/g)である。

、 - トリフルオロエチレンスルホニルハライドとアルキル- , , - トリフルオロアクリレートをほぼ3:2に仕込んでグラフトしたものは、グラフト率が約20%でイオン交換容量が約0.7 meq/g、グラフト率約80%で約2.0 meq/gの膜が得られる。また、フルオロビニルモノマーとテトラフルオロエチレンモノマーの共グラフトでは、 , , - トリフルオロエチレンスルホニルハライドとアルキル- , , - トリフルオロアクリレートとの仕込みモル比が3:2、これらフルオロビニルモノマーと

40

50

テトラフルオロエチレンモノマーとの仕込みモル比が2:1の場合、グラフト率が約25%でイオン交換容量が約0.6 meq/gの膜が得られた。すなわち、グラフト率を高くしてイオン交換基を多く導入すれば、イオン交換容量は高くなる。しかし、イオン交換基量を多くしすぎると、含水時の膜の力学的強度が徐々に低下する。これらのことから、本膜のイオン交換容量は0.3 meq/g~2.5 meq/g、より好ましくは、0.5 meq/g~2.0 meq/gである。

【0019】

本発明のフッ素系高分子イオン交換膜では導入されたスルホン酸基やカルボキシル基の量、および、化1や化2において照射によって生成した二重結合がスルホン化反応時に転化した-OH基の量によって、フッ素系高分子の含水率（実施例1の式（3）参照）を制御できる。この膜を燃料電池用イオン交換膜として使用する場合、含水率が低すぎると運転条件のわずかな変化によって電気伝導度やガス透過係数が変わり好ましくない。本発明のイオン交換膜の含水率は10~80wt%の範囲で制御できる。一般的にはイオン交換容量が増すにつれて含水率も増大するが、本発明のイオン交換膜は含水率を変化させることができることから、膜の含水率は10~80wt%、好ましくは20~60wt%である。

10

【0020】

本発明によるフッ素系高分子では高いイオン交換容量にも拘わらず、長鎖分岐型PTFE鎖の絡み合いと長鎖分岐鎖両末端での結合により含水率の変化による膜の膨潤も抑制され、適度な膜強度を維持できる。本発明のフッ素系高分子膜はこれらの鎖の絡み合いや鎖両末端の結合によってイオン交換容量が2.0 meq/g程度まで多量のスルホン酸基を導入しても、膜の力学特性や寸法安定性が保たれ、実用に供することができる。このように高いイオン交換容量を有し、かつ、膜の含水時の引張り破断強度（実施例1参照）が5~20MPaのものが得られた。高いイオン交換容量と膜の力学的特性の優れた膜は実用上極めて重要な発明である。

20

【0021】

高分子イオン交換膜は電気伝導度が高いものほど電気抵抗が小さく、電解質膜としての性能は高い。そして、25におけるイオン交換膜の電気伝導度（実施例1の式（4）参照）が $0.05^{-1} \cdot cm^{-1}$ 以下であると燃料電池としての出力性能が著しく低下する場合が多いため、イオン交換膜の電気伝導度は $0.05^{-1} \cdot cm^{-1}$ 以上、より高性能のイオン交換膜では $0.10^{-1} \cdot cm^{-1}$ 以上であることが必要である。一方、通常のフッ素系イオン交換膜では25におけるイオン交換膜の電気伝導度が $0.12^{-1} \cdot cm^{-1}$ 以上ではイオン交換膜の強度が低下することが知られている。すなわち、イオン交換膜の交換容量を増大させ、電気伝導度をあまり大きくすると、膜の強度が低下するという不都合が生じる。しかし、本発明によるイオン交換膜では25におけるイオン交換膜の電気伝導度がナフィオン系のフッ素膜よりも高く、 $0.17^{-1} \cdot cm^{-1}$ においても膜強度が保持されることが明らかとなった（実施例2）。本発明の膜においては、スルホン酸基やカルボキシル基、また、水酸基などが膜中に存在するため高い電気伝導度が得られ、また、長鎖分岐末端での結合や分子の絡み合いによる効果や長鎖分岐とグラフト鎖の絡み合いによる効果によって膜の強度が保たれるためと思われる。これらのことから本発明のフッ素系高分子イオン交換膜は25での電気伝導度が $0.05 \sim 0.25^{-1} \cdot cm^{-1}$ 、好ましくは $0.07 \sim 0.25^{-1} \cdot cm^{-1}$ のものである。

30

【0022】

イオン交換膜の特性を上げるために、イオン交換膜の厚みを薄くすることも考えられる。しかし現状では、あまり薄いイオン交換膜では破損しやすく、イオン交換膜自体の製作も難しいのが実状である。したがって、通常では $30 \sim 300 \mu m$ 厚の範囲のイオン交換膜が使われている。本発明の場合、膜厚は特に限定されないが $50 \mu m \sim 100 \mu m$ の範囲のものが有効である。

40

【0023】

長鎖分岐型PTFEに炭化水素系のスチレンをグラフトした後、ポリスチレングラフト鎖

50

をスルホン化して得た高分子イオン交換膜の耐酸化性は極めて低い。例えば、グラフト率100%のポリスチレン鎖をスルホン化した長鎖分岐型PTE - グラフトポリスチレン高分子イオン交換膜は100%の3%過酸化水素水溶液中、5~15分でイオン交換膜が劣化しイオン交換容量がほぼゼロとなる。これに対し、本発明によるフッ素系高分子イオン交換膜はポリスチレングラフト鎖のように三級炭素についた水素がないため耐酸化性がきわめて高く、100%の3%過酸化水素水溶液中に24時間置いてもイオン交換容量はほとんど変化しない。

【0024】

以上のように、本発明のフッ素系高分子イオン交換膜は優れた耐酸化性を有すると共に、膜としての重要な特性、すなわち、膜強度は5~20 MPa、含水率は10~80 wt %の各々の数値範囲内に制御して作製することができる。さらに、イオン交換容量、電気伝導度の特性を含めて、膜の各特性を上述の限られた特性の範囲内に制御できることも本発明の特徴である。

【0025】

該フルオロビニルモノマーをグラフトする場合に、電子線や線の代わりにヘリウム、炭素、窒素、酸素、ネオン、アルゴン、クリプトン、キセノン、または、金などの重イオンビームであって長鎖分岐型ポリテトラフルオロエチレン膜の厚さを十分に貫通するエネルギーを有する上記イオンビームを照射し、該モノマーをグラフト後、スルホン化してフッ素系高分子イオン交換膜を作製することができる。重イオンビームを用いると、重イオンの飛跡に沿ってラジカルが生成し、ここに密なグラフト鎖が生成する。この飛跡は膜を貫通しているため、同じ線量の線や電子線を用いた場合よりもより有効にイオンが移動する酸性基の配列が得られ、電気伝導度が高い膜が生成できる。50 μm厚の膜ならば、ヘリウムイオンは8 MeV以上、炭素イオンは40 MeV以上、ネオンイオンは80 MeV以上、アルゴンイオンは180 MeV以上であり、同じく100 μm厚の膜ならば、ヘリウムイオンは12 MeV以上、炭素イオンは62 MeV以上、ネオンイオンは130 MeV以上、アルゴンイオンは300 MeV以上が望ましい。照射量は $1 \times 10^8 \sim 1 \times 10^{11}$ 個/cm²の範囲が好ましい。

上述の一連の操作、反応によって本発明に係わるフッ素系高分子イオン交換膜が作製されることを特徴とする。

【0026】

【発明の実施の形態】

【実施例】

以下、本発明を実施例及び比較例により説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0027】

実施例1

長鎖分岐型PTE膜を得るために以下の照射を行った。厚さ50 μmで数平均分子量 1×10^7 のポリテトラフルオロエチレン(PTE)膜の10 cm × 10 cmをヒーター付きのSUS製オートクレーブ照射容器(内径7 cm × 30 cm H)に入れ、容器内を 10^{-3} Torr程度に脱気してアルゴンガスに置換した。その後、電気ヒーターで加熱してPTE膜の温度を340°Cとして、⁶⁰Co-線を線量率3 kGy/hで線量90 kGy(30 h)照射した。照射後、容器を冷却してPTE膜を取り出した。この高温照射で得られた長鎖分岐型PTE膜は引張試験においてネッキングを起こさず、通常の架橋ゴムのような切断拳動を示した。また、膜の透明性が上がっていることから、結晶サイズがもとのPTEよりもかなり小さくなっていることを示している。この長鎖分岐型PTE膜の引張り強度は18 MPa、破断伸びは320%(引張り速度200 mm/minで、試料片JIS-4号ダンベル)、DSC測定による融解温度は315°Cであった。

【0028】

この長鎖分岐型PTE膜をコック付きのガラス製セパラブル容器(内径3 cm × 15 cm H)に入れて脱気後アルゴンガスで置換した。この状態で長鎖分岐型PTEに、再

10

20

30

40

50

び、線（線量率 10 kGy / h）を 60 kGy 室温で照射した。引き続いて、
 - トリフルオロエチレンスルホニルフルオライド（ $\text{CF}_2 = \text{CFSO}_2\text{F}$ ）とメチル-
 - トリフルオロアクリレート（ $\text{CF}_2 = \text{CFCOOC}_2\text{H}_3$ ）を容量比 3 : 2 に混合
 した溶液を凍結脱気によって酸素を除きアルゴンガス置換したものを照射された長鎖分岐
 型 PTFE 膜の入ったガラス容器に、膜が浸されるまで導入した。60 にして 48 時間
 反応させた。反応後、トルエン、ついでアセトンで洗浄し、乾燥した。以下の式（1）に
 よって求めたグラフト率は 50 % であった。

【0029】

このグラフトした長鎖分岐型 PTFE 膜を 2 N のメタノール NaOH 溶液で 12 時間処理
 後、硫酸溶液で処理した。本実施例で得られた膜のイオン交換容量、含水率、電気伝導度
 10 、引張り破断強度、および、耐酸化性を表 1 に示す。

なお、長鎖分岐型ポリテトラフルオロエチレンを主鎖部、
 - トリフルオロエチレンスルホニルフルオライドやメチル-
 - トリフルオロアクリレートの重合した部分をグラフト鎖部とすると、主鎖部に対するグラフト鎖部の重量比は、一般に次式の
 グラフト率（ X_{dg} (wt %)）として表される。

【0030】

$$X_{dg} = 100 \cdot (W_t - W_0) / W_0 \quad (1)$$

W_0 : グラフト前の PTFE 膜の重さ (g)

W_t : グラフト後の PTFE 膜（乾燥状態）の重さ (g)

また、膜のイオン交換容量（ I_{ex} (meq/g)）は次式で表される。

$$I_{ex} = n(\text{酸基})_{obs} / W_d \quad (2)$$

$n(\text{酸基})_{obs}$: イオン交換膜の酸基濃度 (mM/g)

W_d : イオン交換膜の乾燥重量 (g)

【0031】

$n(\text{酸基})_{obs}$ の測定は、膜を再度 1 M (1 モル) 硫酸溶液中に 50 で 4 時間浸漬し、
 酸型 (H型) とした。その後、3 M の NaCl 水溶液中 50 、4 時間浸漬して SO_3^-
 Na 型や COONa 型とし、置換されたプロトン (H^+) を 0.2 N の NaOH で中和滴定し酸基濃度を求めた。

また、室温で水中に保存しておいた H型のイオン交換膜を水中から取出し軽くふき取った
 後の膜の重量を W_s (g) とし、その後、この膜を 60 にて 16 時間、真空乾燥した時
 の膜の重量 W_d (g) を乾燥重量とすると、 W_s 、 W_d から次式により含水率が求められる
 。

$$\text{含水率} (\%) = 100 \cdot (W_s - W_d) / W_d \quad (3)$$

【0032】

イオン交換膜の電気伝導性は、交流法による測定（新実験化学講座 19、高分子化学 II
 、p.992、丸善）で、通常の膜抵抗測定セルとヒューレットパッカード製の LCR メータ、E-4925A を使用して膜抵抗 (R) の測定を行った。1 M 硫酸水溶液をセルに満たして膜の有無による白金電極間（距離 5 mm）の抵抗を測定し、膜の電気伝導度（比伝導度）は次式を用いて算出した。

$$= 1 / R_m \cdot d / S \quad (4)$$

：膜の電気伝導度 ($\text{S}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)

d : イオン交換膜の厚み (cm)

S : イオン交換膜の通電面積 (cm²)

【0033】

電気伝導度測定値の比較のために、直流法で Mark W. Verbrugge, Robert F. Hill 等 (J. Electrochem. Soc., 137, 3770-3777 (1990)) と類似のセル及びポテンショスタット、関数発生器を用いて測定した。交流法と直流法の測定値には良い相関性が見られた。表 1 の値は交流法による測定値である。

また、引張り試験は膜の水を手早く拭き取り、引張り試験機で引張速度 200 mm/mi
 n、試料片は JIS - 4 号ダンベル相当を用いて測定した。このときの強度を含水時の膜

10

20

30

40

50

の引張強度とした。

さらに、耐酸化性の測定は試料膜を 100 の 3 % 過酸化水素溶液中に入れ、24 時間後の重量変化、および、イオン交換容量を測定した。

【0034】

実施例 2

実施例 1 と同様に 線を 90 kGy 照射して得た長鎖分岐型 PTFE 膜（厚さ約 50 μm）をコック付きのガラス製セパラブル容器（内径 3 cm × 15 cmH）に入れて真空脱気した。, , - トリフルオロエチレンスルホニルフルオライド（ $CF_2 = CFSO_2F$ ）とメチル-, , - トリフルオロアクリレート（ $CF_2 = CFCOOCH_3$ ）を容量比 3 : 2 に混合した溶液を 50 vol % 含むベンゼン溶液を冷却還流器の付いた容器でアルゴンガスのバーリングによって酸素を除き、この溶液を長鎖分岐型 PTFE 膜の入ったガラス容器に膜が浸されるまで導入した。この状態で一夜、室温で保存した後、長鎖分岐型 PTFE 膜 / フルオロビニルモノマー系に 線（線量率 2 kGy / h）を 50 kGy 室温で照射し、同時グラフト反応を行なわせた。引き続いて、60 にして 24 時間反応させた。反応後、トルエン、ついでアセトンで洗浄し、乾燥した。式（1）によって求めたグラフト率は 61 % であった。

【0035】

このグラフトした長鎖分岐型 PTFE 膜を 2 N のメタノール KOH 溶液で 12 時間処理後、硫酸溶液で処理した。本実施例で得られた膜のイオン交換容量、含水率、電気伝導度、引張り破断強度、および、耐酸化性を表 1 に示す。

【0036】

実施例 3

厚さ 50 μm で数平均分子量 1×10^7 のポリテトラフルオロエチレン（PTFE）膜の 10 cm × 6 cm を SUS 枠で固定し、電子線入射用の 50 μm 厚のチタン箔の窓の付いた加熱型の SUS 製照射容器（内径 8 cm × 40 cm × 10 cmH）に入れ、容器内を 10^{-3} Torr 程度に脱気してアルゴンガスに置換した。その後、電気ヒータで加熱して PTFE 膜の温度を 335 ~ 340 として、ごくわずかにアルゴンガスを流しながら電子線 2 MeV（電流 0.5 mA（線量率 0.5 kGy / s））照射した。線量は 100 kGy (200 s) とした。照射後、容器を冷却して PTFE 膜を取り出した。得られた長鎖分岐型 PTFE 膜は半透明で、引張り強度は 20 MPa、破断伸びは 335 %（引張り速度 200 mm / min、試料片 JIS - 4 号ダンベル）、DSC 測定による融解温度は 318 であった。長鎖分岐型 PTFE 膜は引張試験においてネッキングを起こさず、通常の架橋ゴムのような切断拳動を示した。これらから、 線照射と電子線照射では、ほぼ同じ特性の長鎖分岐型 PTFE 膜が生成していることが分かる。

【0037】

長鎖分岐型 PTFE 膜をコック付きの耐圧ガラス製セパラブル容器（内径 3 cm × 15 cmH）に入れて脱気後アルゴンガスで置換した。この状態で長鎖分岐型 PTFE 膜に、再び、 線（線量率 10 kGy / h）を 60 kGy 室温で照射した。禁止剤を除いたテトラフルオロエチレンガスをこの照射された長鎖分岐型 PTFE 膜の入ったガラス容器に導入し 1 気圧とした。引き続いて、バーリングによって酸素を除きアルゴンガス置換した, , - トリフルオロエチレンスルホニルフルオライド（ $CF_2 = CFSO_2F$ ）とメチル-, , - トリフルオロアクリレート（ $CF_2 = CFCOOCH_3$ ）の混合溶液（容量比で約 3 : 2）を、このガラス容器中の膜が浸されるまで導入した。容器内を攪拌し、テトラフルオロエチレンガスをほぼ 1 気圧付近に保ちながら 60 で 48 時間反応させた。その後、膜をトルエン、続いてアセトンで洗浄し、乾燥した。グラフト率は 76 % であった。

【0038】

このグラフトした長鎖分岐型 PTFE 膜を 2 N のメタノール KOH 溶液で 12 時間処理後、硫酸溶液で処理した。本実施例で得られた膜のイオン交換容量、含水率、電気伝導度、引張り破断強度、および、耐酸化性を表 1 に示す。

10

20

30

40

50

実施例で得られたイオン交換膜のイオン交換容量は 1 meq / g 以上と従来のフッ素系高分子イオン交換膜に比べて高い。膜の電気伝導度や含水率、また、膜の引張り強度も大きな値であり、高分子イオン交換膜として優れた特性を有している。

【0039】

比較例 1, 2

表 1 に示したナフィオン 115、ナフィオン 117 について測定されたイオン交換容量、含水率、電気伝導度、引張り破断強度、および、耐酸化性の結果を表 1 の比較例 1、2 に示す。

【0040】

比較例 3

実施例 1 で用いた 線を 90 kGy 照射して得た長鎖分岐型 PTFE 膜（厚さ約 50 μm）をコック付きのガラス製セパラブル容器（内径 3 cm × 15 cmH）に入れて脱気後アルゴンガスで置換した。この状態で長鎖分岐型 PTFE に、再び、 線（線量率 10 kGy / h）を 45 kGy 室温で照射した。アルゴンガスのバーリングによって酸素を除きアルゴンガス置換したスチレンモノマーを照射された長鎖分岐型 PTFE 膜の入ったガラス容器に、膜が浸されるまで導入した。容器内を攪拌し、60 で 6 時間反応させた。その後、膜をトルエン、続いてアセトンで洗浄し、乾燥した。グラフト率は 93 % であった。

【0041】

このグラフト膜を 0.5 M クロルスルホン酸（1,2-ジクロロエタン溶媒）に浸漬し 60、24 時間スルホン化反応を行った。その後、この膜を水洗いしてスルホン酸基とした。本比較例で得られた膜のイオン交換容量、含水率、電気伝導度、引張り破断強度、および、耐酸化性を表 1 に示す。

【0042】

【表 1】

表 1 高分子イオン交換膜の特性

| | イオン交換容量 (meq/g) | 含水率 (%) | 電気伝導度 (Ω · cm) ⁻¹ | 引張破断強度 (MPa) | 耐酸化性 |
|----------------------------------|-----------------|--------------|------------------------------|--------------|------------------------------|
| 実施例 1 | 1.40 | 43 | 0.130 | 11.8 | ほとんど変化無し |
| 実施例 2 | 1.80 | 48 | 0.170 | 9.7 | ほとんど変化無し |
| 実施例 3 | 1.20 | 40 | 0.095 | 12.5 | ほとんど変化無し |
| 比較例 1 ナフィオン 115 ^{a)} | 0.91 | 34 | 0.059 | — | ほとんど変化無し |
| 比較例 2 ナフィオン 117 ^{b)} | 0.91 (0.903) | 31 (18.7) | 0.055 (0.035) | (19.2) | ほとんど変化無し |
| 比較例 3 | 2.78 | 110 | 0.166 | 4.2 | 重量：58% (42% 減) イオン交換容量は 0 |

a) *Electrochimica Acta*, 40, (3), 335-344 (1995)

b) *J. Electrochem. Soc.*, 145, 107-110 (1998) ; ただし、括弧内は実施例と同じ測定条件で求めた値

【0043】

【発明の効果】

本発明のフッ素樹脂イオン交換膜は、低コストで広い範囲のイオン交換容量と高い電気伝導性を有し、また、高い耐酸化性と膜強度のイオン交換膜を提供するものである。本発明のイオン交換膜は、特に燃料電池膜に適している。また、安価で耐久性のある電解膜やイオン交換膜として有用である。

フロントページの続き

(74)代理人 100091063
弁理士 田中 英夫
(74)代理人 100102727
弁理士 細川 伸哉
(74)代理人 100117813
弁理士 深澤 憲広
(74)代理人 100123548
弁理士 平山 晃二
(72)発明者 吉田 勝
群馬県高崎市綿貫町 1 2 3 3 番地 日本原子力研究所高崎研究所内
(72)発明者 諏訪 武
群馬県高崎市綿貫町 1 2 3 3 番地 日本原子力研究所高崎研究所内
(72)発明者 森田 洋右
群馬県高崎市綿貫町 1 2 3 3 番地 日本原子力研究所高崎研究所内
(72)発明者 浅野 雅春
群馬県高崎市綿貫町 1 2 3 3 番地 日本原子力研究所高崎研究所内

審査官 佐々木 秀次

(56)参考文献 特開昭 57-038823 (JP, A)
特開平 06-116423 (JP, A)
特開昭 58-501232 (JP, A)
特開 2001-348439 (JP, A)
特開昭 62-500243 (JP, A)
特表昭 58-501232 (JP, A)
特開昭 52-047589 (JP, A)
特表昭 62-500243 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)

C08J5/00-5/02, 5/12-5/22
C08F259/00-259/08
H01M8/02