

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5376485号  
(P5376485)

(45) 発行日 平成25年12月25日 (2013.12.25)

(24) 登録日 平成25年10月4日 (2013.10.4)

(51) Int. Cl.	F I	
HO 1 M 8/02 (2006.01)	HO 1 M 8/02	P
HO 1 M 8/10 (2006.01)	HO 1 M 8/10	
HO 1 B 1/06 (2006.01)	HO 1 B 1/06	
HO 1 B 13/00 (2006.01)	HO 1 B 13/00	Z
CO 8 J 5/22 (2006.01)	CO 8 J 5/22	1 O 1
請求項の数 7 (全 10 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2007-40769 (P2007-40769)  
 (22) 出願日 平成19年2月21日 (2007.2.21)  
 (65) 公開番号 特開2008-204857 (P2008-204857A)  
 (43) 公開日 平成20年9月4日 (2008.9.4)  
 審査請求日 平成21年9月18日 (2009.9.18)

(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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アルキルグラフト鎖からなる高分子電解質膜、及び、その製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

高分子基材にアクリル酸誘導体モノマーを放射線グラフト重合して、カルボキシル基を有するグラフト鎖を導入した後、スルホン化剤とジオキサン、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジメチルホルムアミド又はピリジンから選択される配位化合物とからなる錯体スルホン化剤を用いてグラフト鎖のカルボキシル基のカルボニルに隣接する炭素にスルホン酸基を導入してアルキルスルホン酸構造を形成して得られる、燃料電池用電解質膜。

【請求項2】

高分子基材又は/及びその基材にグラフト重合したスルホン酸基含有ポリマー鎖が架橋構造を有する、請求項1に記載の燃料電池用電解質膜。

【請求項3】

高分子基材にアクリル酸誘導体モノマーを放射線グラフト重合して、カルボキシル基を有するグラフト鎖を導入した後、スルホン化剤とジオキサン、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジメチルホルムアミド又はピリジンから選択される配位化合物とからなる錯体スルホン化剤を用いてグラフト鎖のカルボキシル基のカルボニルに隣接する炭素にスルホン酸基を導入してアルキルスルホン酸構造を形成し、次いで、アルカリ処理又は熱処理によってグラフト鎖のカルボン酸の一部を脱離して得られる、熱水耐性と耐酸化性とを併せ持つ燃料電池用電解質膜。

【請求項4】

高分子基材又は/及びその基材にグラフト重合したスルホン酸基含有ポリマー鎖が架橋構

造を有する、請求項 3 に記載の燃料電池用電解質膜。

【請求項 5】

フッ素系高分子、オレフィン系高分子又は芳香族高分子基材をベースマトリックスとし、これにアクリル酸誘導体モノマーを骨格とするモノマーを放射線グラフト重合し、スルホン化剤とジオキサン、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジメチルホルムアミド又はピリジンから選択される配位化合物とからなる錯体スルホン化剤を用いて、得られた高分子基材のグラフト鎖のカルボニルに隣接する炭素にスルホン酸基を導入する、燃料電池用電解質膜を作製する方法。

【請求項 6】

フッ素系高分子、オレフィン系高分子又は芳香族高分子基材をベースマトリックスとし、これにアクリル酸誘導体モノマーを骨格とするモノマーを放射線グラフト重合し、スルホン化剤とジオキサン、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジメチルホルムアミド又はピリジンから選択される配位化合物とからなる錯体スルホン化剤を用いて、得られた高分子基材のグラフト鎖のカルボニルに隣接する炭素にスルホン酸基を導入し、次いでアルカリ処理又は熱処理によってグラフト鎖のカルボン酸の一部を脱離する、熱水耐性と耐酸化性を併せ持つ燃料電池用電解質膜を作製する方法。

【請求項 7】

高分子基材又はノ及びその基材にグラフト重合したスルホン酸基含有ポリマー鎖が架橋構造を有する、請求項 5 または 6 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、高分子基材膜にアクリル酸誘導体、又はビニルケトン誘導体モノマーをグラフト重合した後、グラフト鎖のケトンやカルボキシル基のカルボニルに隣接する炭素上の水素を選択的にスルホン酸基に変換することで、固体高分子型燃料電池に適した電解質膜であって、優れたプロトン伝導性、耐酸化性、熱水耐性、燃料不透過性を有する高分子電解質膜を提供すること、及び、その製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

固体高分子型燃料電池はエネルギー密度が高いことから、家庭用コージェネ電源や携帯機器用電源、電気自動車の電源、簡易補助電源として期待されている。この燃料電池では、長寿命で高耐久性を有する高分子電解質膜が必要である。

【0003】

固体高分子型燃料電池において、電解質膜はプロトンを伝導するためのいわゆる“電解質”として作用し、燃料である水素やメタノールと酸素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。このような電解質膜としては、大きな電流を長時間流すので膜の化学的な安定性、特に酸性水溶液中での安定性（耐酸性）、過酸化ラジカル等に対する耐性（耐酸化性）や水共存下での耐熱性（熱水耐性）が優れていること、電気抵抗の低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メタノールおよび酸素ガスに対しガス透過性の低いことなどが要求される。

【0004】

初期の固体高分子型燃料電池では、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電解質膜が使用された。しかし、この電解質膜は耐酸性、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、その後はデュボン社により開発されたパーフルオロスルホン酸膜「ナフィオン（デュボン社登録商標）」などが一般に用いられてきた。

【0005】

しかしながら、ナフィオン（デュボン社登録商標）等の従来のフッ素系電解質膜は、化学的な安定性は優れているがイオン交換容量が0.9 meq/g前後と小さく、また、保水性が

10

20

30

40

50

不十分で電解質膜が乾燥し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、メタノールのクロスオーバーが燃料電池特性の低下を来たしたりする。そして、イオン交換容量を大きくするためにスルホン酸基を多く導入すると、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電解質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0.9 meq/g程度のものしかできなかった。また、ナフィオン（登録商標）などのフッ素系高分子電解質膜はモノマーの合成が複雑なため非常に高価であり、固体高分子型燃料電池膜を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（登録商標）等に変わる低コストで高性能な電解質膜を開発する努力が行われてきた。

10

## 【0006】

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（以下、ETFEと略す）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固体高分子型燃料電池用の電解質膜を作製する試みがなされている（特許文献1参照のこと）。しかし、欠点として、水共存下、高温作動において、ポリスチレンに導入されたスルホン基の低い熱水耐性に起因する熱的脱離やグラフト鎖の酸化的分解により、膜のイオン交換容量の減少を伴う劣化を起こすことが指摘されている（特許文献2参照のこと）。

## 【0007】

スルホン酸基の脱離を抑制するため、スルホン酸基をスチレンのような芳香族炭化水素中のベンゼン環に直結せず、間にアルキレン基を介して導入する試みがなされ、ある程度の効果が報告されている（特許文献3参照のこと）。すなわち、ベンゼン環に直接スルホン酸基を導入しないことは、このような熱水耐性や耐酸化性の向上に有効とされている。

20

【特許文献1】特開平9-102322号公報

【特許文献2】特開平11-111310号公報

【特許文献3】特開2003-100317号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

## 【0008】

本発明は、フッ素樹脂系電解質の課題である低イオン伝導性や燃料のクロスオーバーを解決するとともに、高分子基材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スチレングラフト型電解質膜の燃料電池高温作動下におけるスルホン基の熱的な脱離やグラフト鎖の酸化的分解による膜劣化を合せて解決するため、グラフト重合によりグラフト鎖を導入し、次いで、グラフト鎖をスルホン化することで、優れたプロトン伝導性、燃料不透過性、熱水耐性など長期運転での耐久性を有する高分子電解質膜を提供するものである。

30

【課題を解決するための手段】

## 【0009】

本発明は、高いイオン伝導性、低い燃料透過性を有し、かつ、優れた熱水耐性と耐酸化性を併せ持つ高分子電解質膜に関するものであり、特に燃料電池に適した電解質膜及びその製造方法を提供する。

40

## 【0010】

即ち、高温での機械特性や化学安定性に優れたフッ素系高分子、オレフィン系高分子又は、芳香族高分子基材をベースマトリックスとし、これにアクリル酸誘導体又はビニルケトン誘導体を骨格とするモノマーを放射線グラフト重合し、さらに、得られたポリマーのグラフト鎖にスルホン酸基を主に導入することで、高いイオン伝導性、低い燃料透過性を有し、かつ、優れた熱水耐性と耐酸化性を併せ持つ高分子電解質膜を作製するものである。

【発明の効果】

## 【0011】

50

本発明によって製造された高分子電解質膜は、フッ素樹脂系高分子電解質膜と比べ、非常に低コストで製造できるにもかかわらず、グラフト重合と選択的スルホン化により、高いプロトン伝導性、低い燃料透過性と耐酸化性、熱水耐性を両立した特性を有するため、特に、長期使用耐久性が望まれる家庭向けコージェネレーション用や高温使用に耐える自動車用の燃料電池への使用に適している。

【発明を実施するための最良形態】

【0012】

本発明において使用できる高分子基材としてはフッ素系高分子及び熱可塑性樹脂があげられる。フッ素系高分子基材として、具体的には、ポリテトラフルオロエチレン（以下、PTFEと略す）、テトラフルオロエチレン-六フッ化プロピレン共重合体（以下、FEPと略す）、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（以下、PFAと略す）、ポリフッ化ビニリデン（以下、PVDFと略す）、ETFE、ポリフッ化ビニル（以下、PVFと略す）、ポリクロロトリフルオロエチレン共重合体（以下、ECTFEと略す）が使用できる。また、フッ素系高分子は予め架橋しておくこと、得られる電解質膜は、更に耐熱性や膨潤抑制能が向上する。

10

【0013】

架橋PTFEの製造方法は、例えば、特開平6-116423号公報に示されている。架橋FEPや架橋PFAの製造方法は、例えば、特開平11-46867号公報に開示されている。架橋PVDF及び架橋ETFEの製造方法は、例えば、特開平11-349711号公報に開示されている。また、架橋PVF、架橋PCTFE、及び架橋ECTFEの製造方法は、それぞれ、L. A. Wall他2名によるJournal of Polymer Science Part A-1, 4, 349(1966)、S. Straus外1名によるS. P. E. Transactions, 4, 61(1964)、及びY. X. Luo外2名によるRadiation Physics and Chemistry, 18, 445(1981)に記載されている。ここで、架橋PTFEは、PTFEを300 ~ 365 の温度範囲、 $10^{-3}$  Torr ~ 10 Torrの減圧下、又は、 $10^{-2}$  Torr ~ 10 Torrの減圧下の酸素分圧の不活性ガス中で、 $\gamma$ 線、X線や電子線の放射線を5 kGy ~ 500 kGy照射して製造することができる。不活性ガスとしては、窒素、アルゴン、ヘリウムなどを用いることができる。

20

【0014】

また、本発明において使用できる別種の高分子基材としては、低密度、高密度、超高分子量のポリエチレン及びポリプロピレンや、トリメチルペンテンをモノマーとするポリマーなどで代表される熱可塑性樹脂のオレフィン系高分子があげられる。架橋したオレフィン系高分子を採用すると、得られる電解質膜の耐熱性が向上し、膨潤も抑制されるので、用途によっては好ましい。

30

【0015】

さらに、本発明において使用できる別種の高分子基材としては、高機能樹脂（エンジニアリングプラスチック）と称される熱可塑性樹脂があげられる。具体的には、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド、ポリエチレンナフタレート、液晶性芳香族ポリマー、ポリエーテルエーテルケトン、ポリスルホン、及び、ポリエーテルスルホン等が使用できる。

【0016】

また、電解質膜の耐久性向上や膨潤の抑制を目的に、熱可塑性樹脂と各種無機フィラーとのコンポジット材料、又は高分子アロイを高分子基材として使用することができる。

40

【0017】

本発明は、三酸化硫黄やクロロスルホン酸などのスルホン化剤と酸素や窒素などの非共有電子対を有した配位化合物の錯体（以下、錯体スルホン化剤と略す）がケトンやカルボキシル基のカルボニルに隣接する炭素上の水素を選択的にスルホン酸基に変換することで、高温、酸化剤環境下で安定の高いアルキルスルホン酸構造をグラフト鎖に導入することを特徴とする。従って、本発明において使用できるモノマーは、カルボニルに隣接する炭素上に水素原子を有する重合性ビニル化合物であるアクリル酸誘導体、ビニルケトン誘導体であれば特に制約されない。

50

## 【0018】

上記アクリル酸誘導体モノマーとして、アクリル酸、アクリル酸塩、アクリル酸エステルがあげられる。具体的にはアクリル酸、アクリル酸ナトリウム塩、アクリル酸カリウム塩、アクリル酸トリメチルアンモニウム塩、アクリル酸トリエチルアンモニウム塩、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸フェニル、アクリル酸ナフチル、アクリル酸ベンジル等があげられる。

## 【0019】

上記ビニルケトン誘導体モノマーとして、アルキルビニルケトン、アリルビニルケトン、アルキル(2-プロペニル)ケトンがあげられる。具体的には、メチルビニルケトン、エチルビニルケトン、プロピルビニルケトン、ブチルビニルケトン、フェニルビニルケトン、ベンジルビニルケトン、メチル(2-プロペニル)ケトン、エチル(2-プロペニル)ケトン、プロピル(2-プロペニル)ケトン、ブチル(2-プロペニル)ケトン、ベンジル(2-プロペニル)ケトンなどがあげられる。これらのモノマーは一種だけでなく複数種を混合しても良く、溶媒中に希釈して用いても良い。

10

## 【0020】

本発明においては、さらに、上記モノマーに、一種もしくは複数種の炭化水素系ビニルモノマー及び/又は炭化フッ素系ビニルモノマーを添加して、グラフト重合をすることもできる。50重量%(wt%)以上添加すると、スルホン酸基の含有量が減少し、導電率が低下する。

## 【0021】

本発明に添加することができる炭化水素系ビニルモノマーとしては、メタクリル酸、メタクリル酸塩、メタクリル酸エステル、スチレン、イソブテン、ブタジエン、アセチレン誘導体などが好ましいがその限りではない。

20

## 【0022】

本発明に添加することができる炭化フッ素系ビニルモノマーとしては、ヘプタフルオロプロピルトリフルオロビニルエーテル、エチルトリフルオロビニルエーテル、ヘキサフルオロプロペン、パーフルオロ(プロピルビニルエーテル)、ペンタフルオロエチルトリフルオロビニルエーテル、パーフルオロ(4-メチル-3,6-ジオキサノン-1-エン)、トリフルオロメチルトリフルオロビニルエーテル、ヘキサフルオロ-1,3-ブタジエンなどが好ましいがその限りではない。

30

## 【0023】

モノマーに架橋剤を20重量%以下添加してグラフト鎖を架橋することも可能である。また、グラフト重合後に、他官能モノマーやトリアリルイソシアヌレートなどの架橋剤と反応させて、グラフト鎖を架橋することも可能である。具体的な架橋剤としては、1,2-ビス(p-ビニルフェニル)エタン、ジビニルスルホン、エチレングリコールジビニルエーテル、ジエチレングリコールジビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、ジビニルベンゼン、シクロヘキサンジメタノールジビニルエーテル、フェニルアセチレン、ジフェニルアセチレン、2,3-ジフェニルアセチレン、1,4-ジフェニル-1,3-ブタジエン、ジアリルエーテル、2,4,6-トリアリルオキシ-1,3,5-トリアジン、トリアリル-1,2,4-ベンゼントリカルボキシレート、トリアリル-1,3,5-トリアジン-2,4,6-トリオンなどをあげることができる。

40

## 【0024】

高分子基材への上記モノマーのグラフト重合は、基材に放射線を照射後モノマーと反応させる、いわゆる前照射法によってグラフトさせるか、または基材及びモノマーに同時に放射線を照射してグラフトさせる、いわゆる同時照射法のいずれの方法によってもグラフト重合可能であるが、ホモポリマーの生成量の少ない前照射法が好ましい。

## 【0025】

前照射法においては、高分子基材を不活性ガス中で照射するポリマーラジカル法と、基材を酸素存在下で照射するパーオキサイド法とがあるが、いずれも使用可能である。

## 【0026】

50

グラフト重合温度は、アクリル酸誘導体モノマーを放射線グラフト重合した膜においては、通常20～150、好ましくは20～80で実施して、ポリマーグラフト鎖を導入する。

【0027】

また、ビニルケトン誘導体モノマーを放射線グラフト重合した膜においては、グラフト重合温度は、通常-20～100、好ましくは0～60で実施して、ポリマーグラフト鎖を導入する。

【0028】

ポリマーのグラフト率は前照射線量が多くなるほど高くなるが、多すぎると基材の劣化をまねくため、200kGy以下が好ましい。得られるグラフト重合体のグラフト率は、高分子基材の重量基準で、5wt%～200wt%、好ましくは10wt%～120wt%である。

【0029】

本発明において、錯体スルホン化剤によるスルホン化反応は、酸素や窒素などの非共有電子対を有した配位化合物が三酸化硫黄やクロロスルホン酸などのスルホン化剤に配位することで、スルホン化剤の反応性を抑えるとともに、ケトンやカルボキシル基のカルボニルに隣接する炭素上の水素を選択的にスルホン酸基に変換することを特徴とする。従って、スルホン化剤としては配位化合物と錯体を形成するものであれば特に制約されない。具体的には、三酸化硫黄、クロロスルホン酸などが上げられる。また、配位化合物についても、スルホン化剤に配位する非共有電子対を有する有機化合物であれば特に制約されない。具体的には、ジオキサン、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、DMF、ピリジンが上げられる。スルホン化剤に対して配位化合物は0.1～2.0モル等量用いる。0.1モル等量以下では、反応性が高くグラフト鎖の分解などの副反応を誘発し、2.0モル等量以上用いると反応性が低くスルホン化が進行しなくなる。スルホン化反応溶媒は、高分子基材の膨潤性、錯体スルホン化剤の溶解性、及びその反応性の観点から塩素系溶媒を利用する。具体的には、1,2-ジクロロエタン、1,1,2,2-テトラクロロエタン、クロロホルム、メチレンクロリドなどが上げられる。

【0030】

スルホン酸基を導入したグラフト鎖は、アルカリ処理や熱水処理により、カルボニル基(ケトン)の一部又は全てを脱離することで、熱水耐性や耐酸化性を向上することが出来る。たとえば、水酸化ナトリウム水溶液の0.05モル濃度～3.0モル濃度、好ましくは0.1モル濃度～1.0モル濃度のものを、処理温度0～80、好ましくは30～70の温度範囲で1～200時間処理することで、より安定な電解質膜が得られる。

【0031】

電解質膜の電気伝導度を上げるためには、電解質膜の厚みを薄くすることも考えられる。しかし現状では、あまりに薄い電解質膜では破損しやすく、通常では30 μm～200 μm厚の範囲の電解質膜が使われている。本発明の燃料電池用電解質膜においては、膜厚は5 μm～200 μm、好ましくは20 μm～100 μmの範囲のものが有用である。

【実施例】

【0032】

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。なお、各測定値は以下の測定によって定めた。

【0033】

(1) グラフト率(%)

放射線によってモノマーをグラフト重合した部分の高分子基材にたいする重量比は、次式のグラフト率 $X_{ds}$  (wt%)として表される。

【0034】

$$X_{ds} = 100 (W_2 - W_1) / W_1$$

$W_1$  : グラフト前の膜の重さ(乾燥状態)(mg)

$W_2$  : グラフト後の膜の重さ(乾燥状態)(mg)

(2) 電気伝導度

電解質膜の電気伝導性は、交流法による測定で、白金電極をHIOKI製LCRメーター、HiTE

10

20

30

40

50

STER 3522-50に接続して膜抵抗 ( $R_m$ ) の測定を行った。膜の電気伝導度は次式を用いて算出した。

【 0 0 3 5 】

$$k = d / (R_m \cdot S) \quad (\text{cm}^{-1})$$

k : 膜の電気伝導度

d : 電解質膜の厚み (cm)

S : 電解質膜の通電面積 ( $\text{cm}^2$ )

( 3 ) イオン交換容量 (meq/g)

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

【 0 0 3 6 】

$$I_{ex} = n (\text{酸基}) / W_d$$

n (酸基) : 電解質膜の酸基量 (mM)

$W_d$  : 電解質膜の乾燥重量 (g)

n (酸基) の測定は室温に保った3MのNaCl水溶液中に24時間浸漬して-SO<sub>3</sub>Na型とし、交換したプロトン ( $H^+$ ) を0.1MのNaOH水溶液で中和滴定することにより行った。

【 0 0 3 7 】

( 4 ) 膜重量変化

スルホン化による膜の重量変化  $X_{su}$  は次式で表される。

【 0 0 3 8 】

$$X_{su} = 100 (W_3 - W_2) / W_2$$

$W_2$  : グラフト後の膜の重さ (乾燥状態) (mg)

$W_3$  : スルホン化後の膜の重さ (乾燥状態) (mg)

( 5 ) 耐酸化性

60 の3%過酸化水素水溶液に電解質膜を浸漬し、24時間経過後の電解質膜の重量の変化を測定した。電解質膜の初期の乾燥重量を  $W_0$ 、試験後の乾燥重量を  $W_1$  とし、耐酸化性  $D_0$  を次式より算出した。

【 0 0 3 9 】

$$\text{耐酸化性 } D_0 = 100 W_1 / W_0$$

( 6 ) 熱水耐性

膜を80 の純水に浸漬し、200時間経過後の膜の電気伝導度の変化を測定した。80 の純水に浸漬する前の電気伝導度  $k_0$ 、200時間経過後の膜の電気伝導度を  $k_1$  とし、熱水耐性  $H_r$  (%) は次式で示す式より算出した。

【 0 0 4 0 】

$$\text{熱水耐性 } H_r = 100 k_1 / k_0$$

( 実施例 1 )

厚さ50  $\mu\text{m}$ 、3 cm  $\times$  2 cmのETFE膜をコック付きのガラス製アンブルに入れて脱気後、1気圧のアルゴンガスで置換した。この状態で、20kGyの線(線量率20 kGy/h)を室温で照射した。照射後、容器を真空脱気し、予めアルゴンガスで脱気した30vol%アクリル酸メチルモノマー溶液(1-プロパノール溶媒)20mlを入れ、膜を浸漬させた。容器内をアルゴン置換したあと、コックを閉じて容器を密閉し、60 の恒温水槽内で3時間反応させた。反応後、トルエンで洗浄し、未反応モノマーやホモポリマーを除去し、乾燥することで、グラフト率91%の膜を得た。このグラフト重合して得た膜を1,2-ジクロロエタンで希釈した0.2Mクロロスルホン酸と0.2Mジオキサンの混合溶液に入れ、60 で6時間反応後、十分水洗することで電解質膜を作製した。この膜について、スルホン化後の重量減少、イオン交換容量、耐酸化性、熱水耐性を測定した。結果を表1に示す。

( 実施例 2 )

実施例 1 において作製した電解質膜を0.2Mの水酸化ナトリウム水溶液中、60 で24時間浸漬し、アルカリ処理を行った。アルカリ処理により、膜のイオン交換基はナトリウム型となっているため、1Mの塩酸水溶液でプロトン型とし、最後に純水で1日以上洗浄した。この膜について、スルホン化後の重量減少、イオン交換容量、耐酸化性、熱水耐性を測定

10

20

30

40

50

した。結果を表1に示す。

(実施例 3)

実施例 1 において、グラフト重合時間が2時間であること以外は、実施例 1 と同じ手法で電解質膜を作製した。グラフト率は60%であった。この膜について、実施例 2 同様、0.2Mの水酸化ナトリウム水溶液中、60 で24時間浸漬し、アルカリ処理を行い、十分洗浄した。この膜のスルホン化後の重量減少、イオン交換容量、耐酸化性、熱水耐性を測定した。結果を表1に示す。

(参考例 4)

厚さ50 μm、3 cm×2 cmのETFE膜をコック付きのガラス製アンプルに入れて脱気後、1気圧のアルゴンガスで置換した。この状態で、20kGyの線(線量率20kGy/h)を室温で照射した。照射後、容器を真空脱気し、予めアルゴンガスで脱気したメチルビニルケトンモノマー溶液(99.5%メチルビニルケトン)20mlを入れ、膜を浸漬させた。容器内をアルゴン置換したあと、コックを閉じて容器を密閉し、20 の恒温水槽内で4時間グラフト反応させた。反応後、トルエンで洗浄し、未反応モノマーやホモポリマーを除去し、乾燥した。ポリメチルビニルケトンのグラフト率は40%であった。このグラフト重合して得た膜を1,2-ジクロロエタンで希釈した0.2Mクロロスルホン酸と0.2Mジオキサンの混合溶液に入れ、60 で6時間反応後、十分水洗した。この膜について、スルホン化後の重量減少、イオン交換容量、耐酸化性、熱水耐性を測定した。結果を表1に示す。

(比較例 1)

実施例1において作製したグラフト率91%の膜を1,2-ジクロロエタンで希釈した0.2Mクロロスルホン酸の溶液(ジオキサン無し)に入れ、60 で6時間反応後、十分水洗した。この膜について、スルホン化後の重量減少、イオン交換容量、耐酸化性、熱水耐性を測定した。結果を表1に示す。

(比較例 2)

厚さ50 μm、3 cm×2 cmのETFE膜をコック付きのガラス製アンプルに入れて脱気後、1気圧のアルゴンガスで置換した。この状態で、15kGyの線(線量率20 kGy/h)を室温で照射した。照射後、容器を真空脱気し、予めアルゴンガスで脱気したスチレンモノマー溶液(50vol% トルエン溶液)20 mlを入れ、膜を浸漬させた。容器内をアルゴン置換したあと、コックを閉じて容器を密閉し、60 の恒温水槽内で8時間反応させた。反応後、トルエンで洗浄し、未反応モノマーやホモポリマーを除去し、乾燥した。グラフト率は35%であった。このグラフト重合して得た膜を1,2-ジクロロエタンで希釈した0.2Mクロロスルホン酸溶液に入れ、50 で6時間反応後、十分水洗した。この膜について、スルホン化後の重量減少、イオン交換容量、耐酸化性、熱水耐性を測定した。結果を表1に示す。

【0041】

以上に示したとおり、比較例 2 のスチレン等の芳香族炭化水素モノマーを放射線グラフト重合した電解質膜よりも、本発明の誘導体モノマーをグラフト重合した実施例 1 ~ 4 の電解質膜は熱水耐性、耐酸化性能が改良され、実施例 1 ~ 4 のスルホン化剤に配位化合物(ジオキサン)を加えてスルホン化することで熱水耐性、耐酸化性能が、比較例 1 (ジオキサン無し)より改善されており、燃料電池用電解質膜として有効である。又同じ電解質膜でも、実施例 2 及び 3 のアルカリ処理された電解質膜が、実施例 1 のアルカリ処理されない電解質膜より熱水耐性、耐酸化性能において優れている。表1の結果より本発明の高い有効性が実証された。

【0042】

10

20

30

40



【表 1】

表 1 電解質膜の特性

	イオン交換 容量 (meq/g)	電気伝導 度 (S/cm)	重量変 化 (%)	耐酸化性 (%)	熱水耐性 (%)
実施例 1	1.53	0.10	7.15	95	98
実施例 2	1.35	0.11	7.15	99	100
実施例 3	1.05	0.07	1.35	99	100
参考例 4	1.05	0.05	5.30	85	90
比較例 1	1.54	0.12	-9.45	70	60
比較例 2	1.62	0.10	12.4	60	80

10

20

## フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

C 0 8 J 5/22 C E S

C 0 8 J 5/22 C E W

(72)発明者 高橋 周一

群馬県高崎市綿貫町1233番地 独立行政法人日本原子力研究開発機構 高崎量子応用研究所内

(72)発明者 前川 康成

群馬県高崎市綿貫町1233番地 独立行政法人日本原子力研究開発機構 高崎量子応用研究所内

(72)発明者 長谷川 伸

群馬県高崎市綿貫町1233番地 独立行政法人日本原子力研究開発機構 高崎量子応用研究所内

審査官 小森 重樹

- (56)参考文献 特開2005-142014(JP,A)  
 特開2006-313659(JP,A)  
 特開2005-078849(JP,A)  
 特開2006-008970(JP,A)  
 特開2005-183112(JP,A)  
 特開2004-346163(JP,A)  
 特開2005-146264(JP,A)  
 特開2005-089705(JP,A)  
 国際公開第2007/010039(WO,A1)  
 特開平11-121020(JP,A)  
 特開2006-059776(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H 0 1 M 8 / 0 2

C 0 8 J 5 / 2 2

H 0 1 B 1 / 0 6

H 0 1 B 1 3 / 0 0

H 0 1 M 8 / 1 0