

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4568848号
(P4568848)

(45) 発行日 平成22年10月27日(2010.10.27)

(24) 登録日 平成22年8月20日(2010.8.20)

(51) Int. Cl.	F I		
CO8J 5/22 (2006.01)	CO8J 5/22	IO3	
CO8J 7/18 (2006.01)	CO8J 7/18	CEW	
CO8F 259/08 (2006.01)	CO8F 259/08		
CO8L 51/06 (2006.01)	CO8L 51/06		
HO1B 1/06 (2006.01)	HO1B 1/06	A	
請求項の数 5 (全 17 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号	特願2000-170450 (P2000-170450)	(73) 特許権者	505374783
(22) 出願日	平成12年6月7日(2000.6.7)		独立行政法人 日本原子力研究開発機構
(65) 公開番号	特開2001-348439 (P2001-348439A)		茨城県那珂郡東海村村松4番地49
(43) 公開日	平成13年12月18日(2001.12.18)	(74) 代理人	100089705
審査請求日	平成18年12月7日(2006.12.7)		弁理士 社本 一夫
		(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			

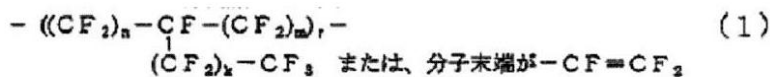
(54) 【発明の名称】 広範囲なイオン交換容量のフッ素樹脂イオン交換膜及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

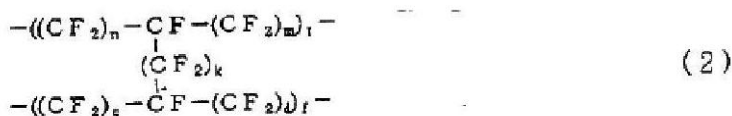
ポリテトラフルオロエチレン膜を300～365の温度範囲及び10 Torr以下の酸素分圧範囲の雰囲気条件下で電子線または線の放射線を用いて5～300 kGyの線量範囲内で照射して得られた：

【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、

【化2】

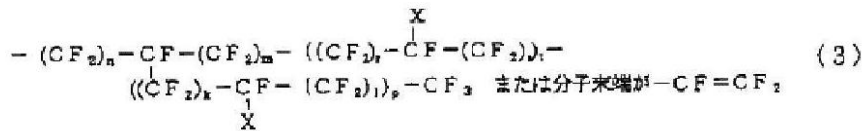


式中のn、m、r、kは式(1)に同じ。また、c≧n、d≧m、r≧fである。

の繰り返し単位をそれぞれ有するフッ素系重合体；
上記式の繰り返し単位を混合して有するフッ素系重合体；及び
当該フッ素系重合体の2以上の混合物；

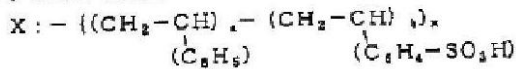
からなる長鎖分岐型ポリテトラフルオロエチレン構造を主体とし、当該長鎖分岐型ポリテトラフルオロエチレン膜に (a) 再び電子線または線の放射線を室温、不活性ガス中で 5 ~ 100 kGy の線量範囲で照射するか、又は (b) ヘリウム、炭素イオン、窒素イオン、酸素イオン、ネオンイオンまたはアルゴンイオンの重イオンビームであって、該長鎖分岐型ポリテトラフルオロエチレン膜の厚さを十分に貫通するエネルギーを有する重イオンビームを照射量が被照射膜面 1 cm² 当たり 1 × 10¹⁰ ~ 1 × 10¹³ 個の範囲で照射して、液体スチレンモノマー中で室温からスチレンモノマーの沸点以下の温度範囲内、またはスチレンモノマーを溶媒で希釈した溶液中で室温から該溶媒の沸点以下の温度範囲内で、上記照射済長鎖分岐型ポリテトラフルオロエチレン膜にスチレンをグラフト反応させてポリスチレングラフト側鎖を導入し、更に該ポリスチレングラフト側鎖にスルホン酸基を導入して得られる下記式：

【化 3】



式中の n, m, r, s, k, l, p は 1 以上の任意の整数変数。t は 0 以上の任意の整数変数。m, n, r, s ≧ t, p。

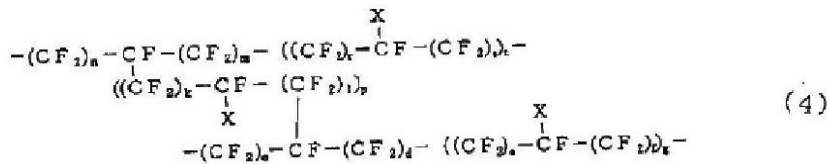
また、X は下式で表される。



式中の a, b は 1 以上の任意の整数変数で a + b < 10。x は 1 以上の任意の整数変数。

ここで、スルホン化率 (%) = (100b / (a + b))

【化 4】



式中の a, b, n, m, r, s, k, l, p 及び X は式 (1) に同じ。ただし、c ≧ n, d ≧ m, e ≧ x

f ≧ a, g ≧ t である。

の繰り返し単位をそれぞれ有するフッ素系重合体；

上記式の繰り返し単位を混合して有するフッ素系重合体；及び

当該フッ素系重合体の 2 以上の混合物

からなり、0.5 ~ 4 meq / g のイオン交換容量を有し、含水状態において 1 ~ 25 MPa の範囲の引張り破断強度を有し、含水率 10 ~ 150 重量% (wt%) 及び温度 25 °C での電気伝導度が 0.05 ~ 0.3 S · cm⁻¹ の範囲内であることを特徴とする燃料電池用固体高分子電解質型イオン交換膜。

【請求項 2】

該ポリスチレングラフト側鎖中に、ポリスチレンに対し 1 ~ 25 wt% の p-メチルスチレン及び / 又はジビニルベンゼンとの共重合、ポリスチレンに対し 1 ~ 15 wt% のトリアリルシアヌレート及び / 又はトリアリルイソシアヌレートによる架橋構造のうちの 1 またはそれ以上を有することを特徴とする請求項 1 に記載の燃料電池用固体高分子電解質型イオン交換膜。

【請求項 3】

1.3 ~ 3 meq / g のイオン交換容量、含水状態において 5 ~ 20 MPa の引張り破断強度、20 ~ 100 wt% の含水率及び 0.15 ~ 0.3 S · cm⁻¹ の 25 °C における電気伝導度を有する、請求項 1 又は 2 に記載の燃料電池用固体高分子電解質型イオン交換膜。

10

20

30

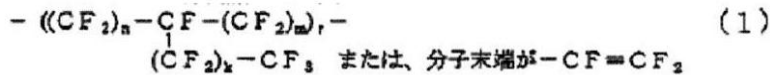
40

50

【請求項4】

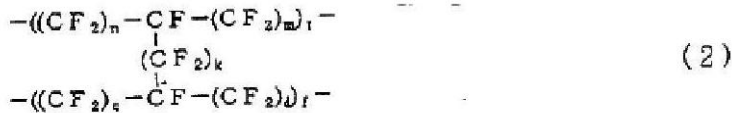
ポリテトラフルオロエチレン膜を300～365の温度範囲及び10 Torr以下の酸素分圧範囲の雰囲気条件下で電子線または線の放射線を用いて5～300 kGyの線量範囲内で照射して下記式：

【化5】



式中のn、m、r、kは1以上の任意の整数変数、m、n、k>>r、

【化6】



式中のn、m、r、kは式(1)に同じ。また、c≡n、d≡m、r≡fである。

の繰り返し単位をそれぞれ有するフッ素系重合体；

上記式の繰り返し単位を混合して有するフッ素系重合体；及び

当該フッ素系重合体の2以上の混合物

からなる長鎖分岐型ポリテトラフルオロエチレン膜を作製し、引き続き当該膜に

(a)再び電子線または線の放射線を室温、不活性ガス中で5～100 kGyの線量範囲で照射するか、又は

(b)ヘリウム、炭素イオン、窒素イオン、酸素イオン、ネオンイオンまたはアルゴンイオンの重イオンビームであって、該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重イオンビームを照射量が被照射膜面1 cm²当たり1 × 10¹⁰～1 × 10¹³個の範囲で照射して、

液体スチレンモノマー中で室温からスチレンモノマーの沸点以下の温度範囲内、またはスチレンモノマーを溶媒で希釈した溶液中で室温から該溶媒の沸点以下の温度範囲内で、上記照射済ポリテトラフルオロエチレン膜にスチレンをグラフト反応させてポリスチレングラフト側鎖を導入し、

更に該ポリスチレングラフト側鎖にスルホン酸基を導入する

ことから成ることを特徴とする、請求項1～3のいずれか1項に記載の燃料電池用固体高分子電解質型イオン交換膜の製造方法。

【請求項5】

ポリスチレングラフト側鎖を導入する際に、スチレンモノマーに対し1～25 wt%のメチルスチレン及び/またはジビニルベンゼンをコモノマーとして用いること、スチレンモノマーに対し1～15 wt%のトリアリルシアヌレート及び/またはトリアリルイソシアヌレートを架橋助剤として用いることのいずれか又は両方を行う請求項2に記載の燃料電池用固体高分子電解質型イオン交換膜を製造することを特徴とする請求項4に記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、燃料電池での使用に適した固体高分子電解質膜としてのみならず、広く隔膜としての性能を備えたフッ素樹脂イオン交換膜及びその製造方法に関する。

【0002】

【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、作動温度が100以下と低く、その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広く実用化が期待されている。この燃料電池においては固体高分子電解質であるイオン交換膜、白金

10

20

30

40

50

系の触媒、ガス拡散電極、及び高分子電解質膜と電極の接合体などに関する重要な要素技術がある。しかし、この中でも燃料電池としての良好な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。

【0003】

高分子イオン交換膜型燃料電池においては、イオン交換膜は両面にガス拡散電極が複合されており、膜と電極とは実質的に一体構造になっている。このため、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、電気抵抗を低く保持するために保水性が一定でかつ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大きいこと、及び寸法安定性が優れていること、長期の使用に対する化学的な安定性に優れていること、燃料である水素ガスや酸化剤である酸素ガスに対して過剰なガス透過性を有しないことなどが要求される。

10

【0004】

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樹脂のイオン交換膜が使用された。しかし、このイオン交換膜は、耐久性が非常に低いため実用性に乏しく、そのためその後はデュポン社によって開発されたフッ素樹脂系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。

【0005】

しかしながら、「ナフィオン」等の従来のフッ素樹脂系イオン交換膜は、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1 meq/g前後と小さいために膜の電気抵抗が高くて十分な出力が得られず、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、電極触媒での燃料ガスや酸化剤のガス反応が阻害されたりすることがあった。

20

【0006】

さらに、フッ素樹脂系イオン交換膜はモノマーの合成から出発するために、製造工程が多くなり、従って高価であり、プロトン交換膜型燃料電池を自動車に搭載して実用化する場合の大きな障害になる。そのため、前記「ナフィオン」等に替わる低コストの電解質膜を開発する努力が行われてきた。

30

【0007】

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、フッ素樹脂系の膜にスルホン酸基を導入することができる側鎖を導入して、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、主鎖を形成する重合体がオレフィン炭化水素を含まないフルオロカーボン重合体のみ的高分子膜では、グラフト反応を行うために電子線や γ 線などの放射線を照射した場合に著しい膜強度の低下が認められる。さらに、スルホン化反応を経過した後は一層の膜強度の低下が起こる。このため、放射線を用いたグラフト法で、主鎖のすべてがフッ素化された高分子膜からイオン伝導性を有する膜を作製した場合、膜は非常に脆く、電池作製中あるいは電池運転中に膜の劣化や破壊が起こり、電池の作製は事実上、不可能であった。

40

【0008】

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起こることが知られている。PTFE-六フッ化プロピレン共重合体（FEP）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が起こり、この結果、電池内部抵抗が上昇し、数十時間の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)）。

50

【 0 0 0 9 】

さらにフッ素樹脂系のイオン交換膜では、架橋の導入が困難であったために、イオン交換容量を大きくすることができなかった。すなわち、イオン交換容量を大きくしようとしてグラフト側鎖やスルホン酸基を多く導入しようとする、高分子鎖中に架橋構造がないために膜が水によって大きく膨潤して膜強度が著しく低下し、容易に破損するようになる。従って、フッ素樹脂系のイオン交換膜ではグラフト側鎖やスルホン酸基の量を膜強度や寸法を保つ程度に抑える必要があり、このためイオン交換容量の比較的小さなものしかできなかった。これは燃料電池などの電解質膜として、大きな電流が流れる場合にはイオン交換膜としての必要な性能を備えたものではなかった。

【 0 0 1 0 】

これに対し、主鎖を形成する重合体がオレフィン炭化水素を含むフルオロカーボン重合体の場合、放射線照射により主鎖の切断は起こらない。例えば、特開平 9 - 1 0 2 3 2 2 号によれば、エチレン - テトラフルオロエチレン共重合体樹脂フィルムに炭化水素系モノマーであるスチレンを放射線グラフト重合により導入し、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。しかし、欠点として主鎖にオレフィン系炭化水素を含むので含水率が非常に高くなり、これに伴って膜強度が著しく低下することである。さらに、この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 1 1 - 1 1 1 3 1 0）。

【 0 0 1 1 】

一方、フッ素樹脂の放射線改質について、近年、以下のような特許が報告されている。従来、高分子主鎖がフルオロカーボン重合体のみの場合、例えば、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）あるいは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、放射線に対して典型的な分解型高分子であると考えられてきた。しかし、これらのフッ素系樹脂においても、結晶融点以上の特定の条件下で放射線照射を行うと架橋がおこるとされている。特開平 6 - 1 1 6 4 2 3 号には、放射線架橋によりゴム弾性を有するPTFEが得られることが記載されている。さらに、特開平 1 1 - 4 9 8 6 7 号では、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）に関しても結晶融点付近の温度で放射線を照射すると架橋するとされている。

【 0 0 1 2 】

【 発明が解決しようとする課題 】

上記のように、すべてフッ素化された炭素骨格の主鎖をもつ高分子、特にポリテトラフルオロエチレン（PTFE）を主体とするイオン交換膜では、放射線や架橋助剤による架橋構造の導入が困難であったために、實際上、イオン交換容量を大きくすることができなかった。また、グラフトするために線などの放射線をこれらの膜に照射すると膜強度の著しい低下が認められた。さらに、グラフト反応、スルホン化反応を経過した後には一層の膜強度の低下が起こる。このため、放射線グラフト反応によって、フッ素樹脂を用いて高いイオン伝導性を有する膜を作製した場合、膜は非常に脆く、燃料電池作製中あるいは燃料電池運転中に破壊が起こる。また、膜強度の大きなイオン交換膜を作ろうとすると、イオン交換容量が小さく電解質膜や隔膜としての十分に必要な性能を備えたものではなかった。これらのことから、放射線グラフト法を用いてフッ素樹脂、特にPTFEを主体とした燃料電池用イオン交換膜の作製は事実上不可能であると考えられてきた。

【 0 0 1 3 】

本発明は、このような従来技術の問題点を解決、解消するためになされたものであり、フッ素樹脂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、隔膜としての性能も損なわないイオン交換膜を安価に提供するものである。すなわち、イオン交換膜において、フッ素樹脂を用いてイオン交換容量を 0 . 5 ~ 4 m e q / g まで広い範囲に制御できること、高いイオン交換容量においても膜の力学的強度を保っていること、電気

10

20

30

40

50

伝導度、含水率を適当な範囲内に制御することにより、固体高分子電解質としてのイオン交換膜を提供することを目的としている。

【0014】

【課題を解決するための手段】

ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）について、高温放射線照射による改質を行い、引き続きこれに対する放射線グラフト反応による側鎖の導入やスルホン酸基の導入について研究を進めた結果、PTFE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いこと、また、含水時における膜強度が大幅に低下することなど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な範囲内に制御することができるフッ素樹脂イオン交換膜を発明するに至った。

10

【0015】

本発明は、固体高分子電解質としての特性に優れ、かつ、隔膜としての性能も損なわない高分子イオン交換膜において、このイオン交換膜が長鎖分岐型PTFE構造を主体とし、これにスルホン酸基を有するポリスチレングラフト側鎖が結合したフッ素系重合体から成り、かつ、このイオン交換膜のイオン交換容量が0.5～4meq/g、含水状態における膜の引張り破断強度が1～25MPaの範囲内であることを特徴とするフッ素樹脂イオン交換膜である。

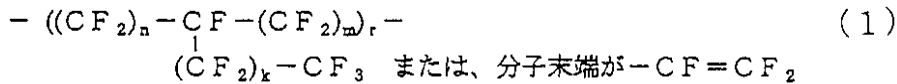
【0016】

ここで長鎖分岐型PTFEとは、下記式(1)の繰り返し単位を有するフッ素系重合体；下記式(2)の繰り返し単位を有するフッ素系重合体；及び下記式(1)及び(2)の両繰り返し単位を混合して有するフッ素系重合体；ならびにこれらのフッ素系重合体の2以上の混合物；を指す。

20

【0017】

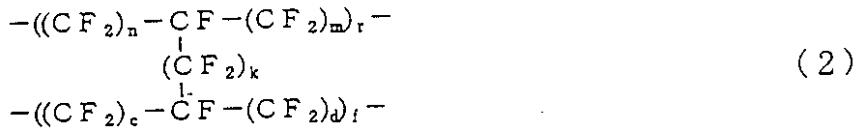
【化1】



式中のn、m、r、kは1以上の任意の整数変数。m、n、k ≧ r。

【0018】

【化2】



式中のn、m、r、kは式(1)に同じ。また、c ≧ n、d ≧ m、r ≧ fである。

30

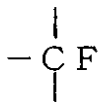
【0019】

これはPTFEを熔融状態などの高温で照射して反応させた場合、固体高分解能¹⁹Fの核磁気共鳴測定から三級炭素

40

【0020】

【化3】



【0021】

の存在が認められ、この数がPTFE鎖同士の架橋点の数と考えられてきた(Radiation Physics and Chemistry, p165, 54, 1999

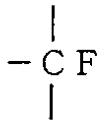
50

）。しかし、50 kGy から 1 MGy の線を 340 の高温で照射した PTFE のクリープ試験において、1 MGy 照射 PTFE は、未照射のものより永久歪み（変形量）が大きくなること、また、100 kGy 以上の照射線量では、架橋密度の高いと思われる照射線量の多いものほど永久歪みが大きいことが分かった（実施例 1）。通常、架橋高分子では架橋したものは未架橋のものに比べ、クリープ試験による材料の歪み（変形量）が小さく、また、架橋した材料でも架橋密度が高いほど歪みは小さい。このことから、このような高温照射で生成した PTFE は PTFE 鎖同士が分子鎖中で直接結合した架橋によって生成した網目構造ではなく、長鎖分岐型の構造であり、分岐鎖の絡み合いや分岐鎖末端での結合によりできていることが分かる。PTFE の熔融状態では放射線による PTFE の切断や結合反応は PTFE 全体に均一に起きていること、また、固体高分解能¹⁹F の核磁気共鳴測定の新級炭素

10

【0022】

【化4】



【0023】

量から 100 kGy 照射した PTFE はおよそ 2500 CF₂ 単位当たり 1 個の長鎖分岐が生成している。これらのことから、本発明におけるフッ素樹脂を主体とするプロトン交換型イオン交換膜は式（1）及び（2）で構成された単位を繰り返し単位とする化学構造を有するものである。このような PTFE の構造をこの明細書においては「長鎖分岐型ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）」と称する。

20

【0024】

この長鎖分岐型 PTFE における長鎖分岐の絡み合いさらには分岐鎖末端での結合の導入により、フッ素樹脂膜の強度を殆ど低下させることなくイオン交換容量を高めることができる。すなわち、フッ素樹脂系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を高くできないという制約を解決できると考えた。従来のグラフト法は、単に PTFE 膜に放射線を照射し、スチレンをグラフトするものであった。これに対し、本発明のフッ素樹脂イオン交換膜の製造方法は、予め 300 ~ 365 の温度で PTFE 膜に放射線を照射し、PTFE に長鎖分岐と分岐末端での結合の導入を行い、その後、さらに室温付近で放射線照射を行いスチレンのグラフトを行った。この場合、通常の PTFE に比較し、長鎖分岐型 PTFE は同一の放射線量においてグラフト率が著しく増加するという新発見をした（図 1 参照）。これは高温における放射線照射により、PTFE 膜中にグラフト反応の場が増大したことによるものと考えられる。

30

【0025】

上記のように本発明において、グラフト率（長鎖分岐型 PTFE 構造を主鎖部、ポリスチレン側鎖をグラフト鎖部とすると、乾燥時における主鎖部に対するグラフト鎖部の百分率）が 5 ~ 150 wt % のものが容易に作製できる。このように、本発明ではポリスチレンの高グラフト率のフッ素樹脂が得られることから、スルホン酸基の導入量、すなわち、イオン交換容量を容易に高めることが可能になった。スルホン酸基を導入したイオン交換膜として、本発明のフッ素樹脂イオン交換膜のイオン交換容量が 0.5 ~ 4 meq/g、好ましくは 1.0 ~ 4 meq/g、より好ましくは 1.3 ~ 3 meq/g であることを特徴とする。ここのイオン交換膜のイオン交換容量とは、乾燥イオン交換膜の重量 1 g 当たりの交換基量（meq/g）である。

40

【0026】

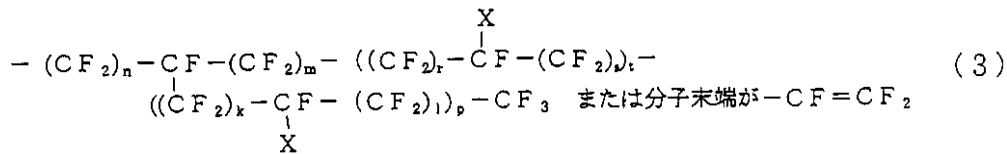
本発明によるフッ素樹脂イオン交換膜は、上記式（1）の繰り返し単位を有するフッ素系重合体；上記式（2）の繰り返し単位を有するフッ素系重合体；及び上記式（1）及び（2）の両繰り返し単位を混合して有するフッ素系重合体；ならびにこれらのフッ素系重

50

合体の2以上の混合物；に対して、スチレンのグラフト及びスルホン酸基導入により得られた対応する下記式(3)の繰り返し単位を有するフッ素系重合体；下記式(4)の繰り返し単位を有するフッ素系重合体；及び下記式(3)及び(4)の両繰り返し単位を混合して有するフッ素系重合体；ならびにこれらのフッ素系重合体の2以上の混合物；から成るイオン交換膜である。

【0027】

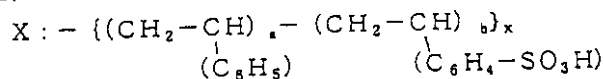
【化5】



10

式中のn、m、r、s、k、l、pは1以上の任意の整数変数。tは0以上の任意の整数変数。m、n、r、s ≫ t、p。

また、Xは下式で表される。



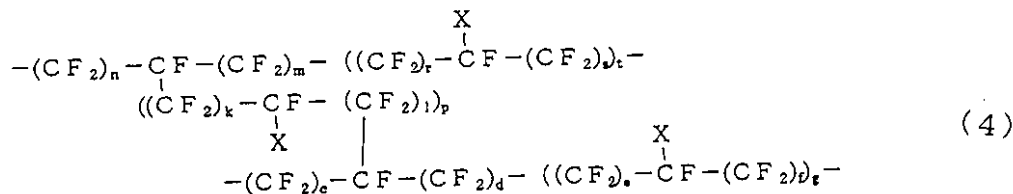
式中のa、bは1以上の任意の整数変数でa+b<10。xは1以上の任意の整数変数。

ここで、スルホン化率(%) = (100b / (a+b))

20

【0028】

【化6】



式中のa、b、n、m、r、s、t、k、l、p及びXは式(1)と同じ。ただし、c≐n、d≐m、e≐r、f≐s、g≐tである。

30

【0029】

また、長鎖分岐型PTFE膜に45kGy照射してスチレンをグラフトさせて作製した膜は、含水時において十分に使用に耐える強度を有する膜となったが、通常PTFEに45kGy照射してスチレンをグラフトさせて作製した膜は含水時において非常に弱く、イオン交換膜として取り扱うことができないことが分かった。すなわち、本発明によるフッ素樹脂では高いイオン交換容量にも拘わらず、PTFE長鎖分岐の絡み合いと分岐末端での結合により膜の膨潤による含水率の増大も抑制され、適度の膜強度を維持できることを見出した。ここで膜の含水状態とは、室温の精製水中に24時間以上イオン交換膜を保存しておいた状態のものであり、そして含水率とは水中に保存しておいたイオン交換膜の重量とこの膜を60℃にて16時間、真空乾燥した時の膜の重量とから実施例に記した式(10)によって計算される百分率である。

40

【0030】

従来、フッ素樹脂系のイオン交換膜では膜の力学的強度や寸法安定性の点からイオン交換容量が1meq/g前後のものしか実用に供することができなかった。これはフッ素系の樹脂、特にPTFEでは一般に架橋を導入することが困難であり、このイオン交換膜ではPTFEの結晶部分によって主に膜強度が保たれている。このため多量のグラフト側鎖やスルホン酸基を導入するとPTFE樹脂の強度が急激に低下し、使用に耐えられなくなる。これに対して、本発明の長鎖分岐型PTFE構造のフッ素樹脂は長鎖分岐の絡み合いや長鎖分岐末端の結合によってイオン交換容量が4meq/gまで多量のグラフト側鎖やス

50

ルホン酸基を導入しても、膜の力学的特性や寸法安定性が保たれているため実用に供することができる（例えば実施例10、11参照）。イオン交換容量が4 meq/g以上の膜も作製可能であるが膜の力学特性が低下し、実用的な使用に耐えないと判断された。これらのことから、本発明におけるフッ素樹脂イオン交換膜は、上記のイオン交換容量を有し、かつ、含水状態における膜材料の引張り破断強度が1~25 MPa、より好ましくは5~20 MPaであることを特徴とする。このときの膜材料の引張り伸びは15%以上、より好ましくは30%以上であることを特徴とする。これらの力学的強度はイオン交換膜として実用的に使用するのに十分な強度である。また、膜の力学特性から、グラフト率に関しては5~150 wt%、より好ましくは20~70 wt%であることを特徴とする。

【0031】

また、本発明によるフッ素樹脂イオン交換膜は、その一変態様として、上記のポリスチレン側鎖において、ポリスチレン構造中にポリスチレンに対し1~25 wt%の -メチルスチレン、ジビニルベンゼン共重合や架橋体構造、また、ポリスチレングラフト鎖中にポリスチレンに対し1~15 wt%のトリアリルイソシアヌレートやトリアリルシアヌレート等の多官能性架橋助剤によって架橋した構造を有することを特徴とする。

【0032】

本発明のフッ素樹脂イオン交換膜では、導入された長鎖分岐の量、及びスルホン酸基の量、ならびに式(1)や(2)における分子末端の二重結合が反応した -OH基の量によって、フッ素樹脂の含水量を制御できる。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酸素や水素の圧力が低い場合や酸素源として空気を用いた場合の出力電圧が低下し、高電流密度や高出力が維持できない。また、運転条件の僅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。従って、イオン交換膜が乾燥状態になりやすく、ガス透過係数や電気伝導度の変化が比較的少ないことが必要である。本発明のイオン交換膜の含水率は、10~150 wt%で任意に制御できる。一般的には、イオン交換容量が増すに連れて含水率も増大するが、PTFE膜を予め放射線照射によって長鎖分岐の導入量を制御することにより、同一交換容量のイオン交換膜であっても含水率を変えることができる。本発明のイオン交換膜は含水率を大幅に変えることができることから、膜の含水率は10~150 wt%、好ましくは20~100 wt%であることを特徴とする。

【0033】

燃料電池用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が $0.05 \text{ }^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 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が多いため、イオン交換膜の電気伝導度は $0.05 \text{ }^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以上、より高性能のイオン交換膜では $0.15 \text{ }^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以上である必要がある。一方、通常フッ素樹脂イオン交換膜では25℃におけるイオン交換膜の電気伝導度が $0.12 \text{ }^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 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〔膜の電気伝導度は実施例に示した式(11)参照〕。しかし、本発明によるイオン交換膜では25℃における交換容量 2.8 meq/g 、電気伝導度 $0.166 \text{ }^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ においても膜強度がそれほど低下しないことが本発明者によって明らかにされた(実施例8)。これはポリテトラフルオロエチレン膜を予め放射線によって長鎖分岐型に改質していることによるもので、高いイオン交換容量膜を実用的に使用するために極めて重要な発明である。本発明のイオン交換膜は、25℃での電気伝導度が $0.05 \sim 0.3 \text{ }^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 、好ましくは $0.15 \sim 0.3 \text{ }^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ であることを特徴とする。

【0034】

本発明のイオン交換膜は、上記の各特性を、イオン交換容量は $0.5 \sim 4 \text{ meq/g}$ 、膜強度は1~25 MPa、含水率は10~150 wt%、25℃における電気伝導度は $0.05 \sim 0.3 \text{ }^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ の各々の数値範囲内に制御して作製することができる。特性をこれらの限られた範囲内に任意に制御できることも本発明の特徴である。

10

20

30

40

50

【0035】

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、余り薄いイオン交換膜では破損し易く、イオン交換膜自体の製作も難しいのが実状である。また、イオン交換膜内に含まれる水の絶対量も少なくなるためイオン交換膜が乾燥し易く、高性能を長時間維持することができなくなる場合も考えられる。従って、通常では50～300 μm 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 μm ～300 μm の範囲のものが好適である。

【0036】

本発明は、フッ素樹脂系イオン交換膜の製造についての一態様において、以下に記載の方法に従って長鎖分岐型PTFE膜の作製とこれに引き続くポリスチレンのグラフト側鎖の導入、さらに、スルホン酸基の導入とから構成されるフッ素樹脂系イオン交換膜の製造方法を特徴とする。

10

【0037】

まず、長鎖分岐型PTFE膜の作製では、30～300 μm の膜厚のPTFEを330～350間の任意の一定温度や300～365間の可変温度で、酸素分圧10 Torr以下の範囲内の不活性ガス中や減圧下で、電子線や γ 線の放射線を5kGy～300kGy照射して作製する。この範囲内の照射温度や線量を選択することによって、生成される長鎖分岐型PTFE膜の特性を変えることができる。例えば、200kGyの線量を選べば、5kGy照射の場合よりも長鎖分岐の数の多いもの、すなわち、膜強度の比較的大きな長鎖分岐型PTFE膜を得ることができる。これは長鎖分岐数が多いことによる分岐の絡み合いや分岐同士の化学的な結合によって強度の高い長鎖分岐型PTFE膜を得ることができるためである。

20

【0038】

引き続いて、グラフト側鎖の導入では、上記の膜に室温で再び γ 線や電子線を5～100kGy照射（いわゆる前照射）後、スチレンモノマー及び溶媒の沸点以下の温度範囲、通常40～60 $^{\circ}\text{C}$ でスチレン単独、またはスチレンモノマーをベンゼンなどの溶媒で希釈した溶液中でグラフト反応させて、ポリスチレングラフト側鎖を導入する。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、アルゴンあるいは窒素ガスで液中の酸素を除去した状態で行う必要がある。グラフト量は、線量（活性種の数）に比例し、線量の高い方がより多くのグラフト側鎖を生成する。温度40～60 $^{\circ}\text{C}$ で1～24時間反応させた後、反応溶液中からグラフト膜を取り出し、40 $^{\circ}\text{C}$ のトルエン中に一晚浸漬してスチレン及びスチレンホモポリマーを抽出除去する。この後、40 $^{\circ}\text{C}$ で真空乾燥する。

30

【0039】

このグラフト反応でスチレンモノマーと共に α -メチルスチレン、ジビニルベンゼンをモノマーとして1～25wt%加えてグラフト側鎖を共重合や架橋構造としたもの、架橋助剤として、ポリスチレンに対し1～15wt%のトリアリルシアヌレートやトリアリルイソシアヌレートを加えてポリスチレンに架橋構造を導入したのも有効である。

【0040】

さらに、スルホン酸基の導入では、上記グラフト膜のポリスチレン側鎖にスルホン酸基を導入してイオン交換膜を作製する。スルホン化条件は、室温～60 $^{\circ}\text{C}$ 、2～24時間、テトラクロロメタン、クロロホルム、ジクロロメタン、1,2-ジクロロエタン、1,1,2,2-テトラクロロエタンなどを溶媒として用いて0.2～0.5mol/Lのクロルスルホン酸を反応させる。所定時間反応後、膜を取出し十分に水洗いして溶媒及び未反応クロルスルホン酸を除去する。この時に加水分解が起こりスルホン酸基が生成しイオン交換膜となる。

40

【0041】

また、スチレンや上記のコモノマーをグラフトする場合に、 γ 線や電子線の代わりに重イオンビームを照射した長鎖分岐型PTFE膜を用いると、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、この

50

飛跡に沿って生成したグラフト鎖に付いたイオン交換基を通して同じ吸収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し電気伝導度は高くなる。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 $1 \times 10^{10} \sim 1 \times 10^{13}$ 個/cm²の範囲が好ましい。

【0042】

上述の一連の操作、反応によって本発明に係わるフッ素樹脂イオン交換膜が作製され得る。

10

【0043】

【実施例】

以下、本発明をいくつかの実施例及び比較例により説明するが、これらは例示の目的で挙げられるものであり、本発明の範囲は、これらの実施例に示された具体的な事項に限定されるものではない。

【0044】

実施例1及び比較例1

厚さ500 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)シートの10 cm × 10 cmの片を加熱型の照射容器にいれ、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シートの温度を335 ~ 345 として、電子線2 MeVを線量50 ; 100 ; 300 ; 500 kGyまたは1 MGy照射した。照射後、容器を冷却して高温照射PTFEシートを取り出した。

20

【0045】

得られたシートのクリープ特性を表1に示す。この試験において、比較の目的で未照射(線量0)試料の特性も測定した(比較例1)。測定法は、ASTM-D621-64(1996)に準拠した。比較例1で示した未照射試料よりも1 MGyの照射試料で、永久歪みがかえって大きな値となった。また、線量100 kGy以上の照射では、線量が大きくなるほど永久歪みが大きくなっていく。通常、架橋型高分子では架橋したものは未架橋のものに比べ、クリープ試験における永久歪みが小さく、また、架橋密度が高いほど(照射線量が高いほど)永久歪みは小さい。このことから、このような高温照射で生成したPTFEはPTFE鎖同士が分子鎖中で直接結合した架橋によって生成した網目構造ではなく、長鎖分岐型の構造であり、分岐鎖の絡み合いや分岐鎖末端での結合によってできていることが分かる。このように、長鎖分岐型PTFEではポリマー主鎖に結合した長鎖分岐が絡み合い、また、分岐の末端で結合ができているため、ある線量以上に照射すると長鎖分岐が短くなり、絡み合いの度合いが減少する。このためクリープ試験における歪み量が大きくなる。

30

【0046】

【表1】

高温照射ポリテトラフルオロエチレンの圧縮クリープ特性

照射線量	比較例 1	実施例 1				
	0 (未照射)	50 k Gy	100 k Gy	300 k Gy	500 k Gy	1 MGy
全歪み (%) (200°C, 6.9 MPa で 24 時間 応力を加え続けたときの歪み)	3.5	2.2	2.1	2.7	3.4	5.5
永久歪み (%) (上記の後、室温で 24 時 間放置したときの歪み)	2.6	1.0	0.8	1.5	2.2	4.3

10

表 1 において、未照射の PTFE の測定結果を比較例 1 とする。

【 0 0 4 7 】

実施例 2 - 3 及び比較例 2

厚さ 50 μm の PTFE (数平均分子量 1×10^7) の 10 cm x 4 cm のシート 2 枚を加熱型の照射容器にいれ、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。この時、意図的にごく少量の酸素を入れた場合も用意した。その後、試料を電気ヒータで加熱して、PTFE シートの温度を 340 °C として ^{60}Co - 線を 60 k Gy (線量率 3 k Gy / h で 20 時間) 照射した。照射後、容器を冷却して高温照射 PTFE のシートを取り出した。

20

【 0 0 4 8 】

高温照射した PTFE 中の酸素原子含有量を表 2 に示す。酸素原子含有量は PTFE のシートを直径約 40 mm の円形に切り取り、蛍光 X 線分析装置 (理学電気工業製) の試料ホルダーに固定した。シートの直径 30 mm の面積に電子線を管電圧 40 k V、管電流 70 mA で当て、試料から放出される原子の固有 X 線の強度から各原子の含有量を求めた。この際に、比較の目的で、未照射の PTFE シート試料中の元素含有量も測定した (比較例 2)。

【 0 0 4 9 】

照射時の雰囲気中に酸素を入れることによって、高温照射した PTFE 中に酸素原子が導入される。酸素原子は、PTFE 主鎖が放射線で切断された末端に結合し、長鎖分岐の付け根に導入されるか、または、分岐末端に導入されると考えられる。

30

【 0 0 5 0 】

【 表 2 】

高温照射ポリテトラフルオロエチレン中の酸素含有量

	高温照射時の容器内の 雰囲気	ポリテトラフルオロエチレン中の各元素の含有量 (wt%)			
		フッ素	酸素	炭素	酸素原子 1 個当たりの (CF ₂) の分子量 ^{a)}
比較例 2	未照射	77.11	0.01 以下	22.90	—
実施例 2	10^{-3} Torr 以下に減圧 後、アルゴンガスを導 入	76.94	0.031	23.03	7.5×10^4
実施例 3	0.2 Torr の空気導入 後、アルゴンガスを導 入	75.85	0.11	24.04	1.5×10^4

40

a) 各実施例の酸素量から未照射の酸素量 (wt%) を差し引いてから求めた。

表 2 において、未照射の PTFE の測定結果を比較例 2 とする。

【 0 0 5 1 】

実施例 4

^{60}Co - 線を 0 ~ 210 k Gy 照射して得た長鎖分岐型 PTFE 膜 (厚さ 50 μm と 100 μm) を脱気後、再び、 ^{60}Co - 線を 15 ~ 45 k Gy 前照射して 60 °C でスチレンをグラフトさせた。種々のグラフト条件下で得られたグラフト率とグラフト時間の関係を図 1 に

50

グラフで示す。グラフト率は下記式(7)で求めた。この図から明らかなように、長鎖分岐を導入していない従来のPTFE膜(0 kGy)へのグラフト率は22時間でも20%程度であるが、135 kGyの照射した膜では90%と著しく増大した。しかし、更に線量を増した210 kGyの照射では長鎖分岐型PTFE鎖同士の結合が密になり、膜の強度は増大するが、スチレンが膜の中に入りにくくなるため初期のグラフト速度は大幅に抑制される。また、グラフト反応のための前照射線量を15 kGyから45 kGyに多くすると、グラフト率は前照射線量とともに増大する。この例において、高温照射していないPTFE(0 kGy)のグラフト実験を比較例3とする。

【0052】

なお、グラフト率は長鎖分岐型ポリテトラフルオロエチレン構造を主鎖部、ポリスチレン鎖をグラフト側鎖部とすると、主鎖部に対するグラフト側鎖部の重量比(wt%)は、一般に次式(7)のグラフト率(X_{dg})として表される。

【0053】

$$X_{dg}(\text{wt}\%) = 100 \cdot (W_t - W_0) / W_0 \quad (7)$$

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)

実施例5~11及び比較例4~6

上記のグラフト膜を0.2M~0.5Mクロルスルホン酸(1,2-ジクロロエタン溶媒)に浸漬し、室温~60、6~24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。本反応は50、20時間でスルホン化度はほぼ100%に達した。すなわち、イオン交換容量とグラフト率からグラフトしたスチレン単位1つにほぼ1個のスルホン酸基が結合していることが分かった。なお、60、6時間でスルホン化度は50%前後であった。本実施例で得られた膜のイオン交換容量、含水率、膜厚、及び電気伝導度(比電導度)を表3に示す。

【0054】

本実施例で得られたイオン交換膜のイオン交換容量は1~3 meq/gと非常に高い。また、膜の含水時の力学特性、特に、引張り強度はイオン交換容量1.1 meq/g(スチレングラフト率が66%で含水率13%)のものが8.4 MPa、イオン交換容量2.6 meq/g(スチレングラフト率が68%で含水率68%)のものが7.1 MPaであった。

【0055】

上記のように、1,2-ジクロロエタンを溶媒にした場合、スルホン化率 X_{ds} (%)は、60、6時間で概略50%、50、20時間で概略100%であった。溶媒の選択に当たっては、スチレングラフト膜の溶媒中への膨潤性、スルホン化反応速度、沸点等取り扱い易さ等が重要である。スルホン化反応速度は溶媒によって異なるが大きな違いは認められなかった。テトラクロロメタン、クロロホルム及びジクロロメタン等の炭素数一個の溶媒はいずれも沸点が低いので温度を高くすると蒸気圧が高くなり、扱いに難点がある。特にクロロホルムは膨潤性、スルホン化反応速度ともに優れているが、沸点が低く扱いにくい。炭素数2個の溶媒である1,2-ジクロロエタンと1,1,2,2-テトラクロロエタンで比較した場合、スチレングラフト膜の膨潤性は、後者の方が大きい。スルホン化反応速度は幾分前者の方が大きく、膨潤性とスルホン化反応速度は必ずしも対応しないことが分かった。

【0056】

なお、スルホン化率 X_{ds} (%)は次式(8)で表される。

$$X_{ds}(\%) = 100 \cdot n(\text{SO}_3\text{H})_{\text{obs}} / n(\text{SO}_3\text{H})_{\text{cal}} \quad (8)$$

$n(\text{SO}_3\text{H})_{\text{obs}}$ 、 $n(\text{SO}_3\text{H})_{\text{cal}}$ は、それぞれスルホン酸基濃度(ミリモル、mM)の実測値と計算値である。計算値 $n(\text{SO}_3\text{H})_{\text{cal}}$ は、グラフトしたスチレン基全てのパラ位にスルホン酸基が1個入ると仮定すると、グラフト率 X_{dg} 及びグラフト後の膜の重さ W_t を用いて次式(9)で表される。

【0057】

10

20

30

40

50

$$n(\text{SO}_3\text{H})_{\text{cal}}(\text{mM}) = X_{\text{dg}} \cdot W_t / M(X_{\text{dg}} + 100) \quad (9)$$

$M = 104.15$ (スチレンの分子量)

実測値 $n(\text{SO}_3\text{H})_{\text{obs}}$ の測定は、1 M 硫酸溶液中に 50、4 時間浸漬し、全ての交換基を $-\text{SO}_3\text{H}$ 型とした。その後、3 M の NaCl 水溶液中に 50、4 時間浸漬し、 $-\text{SO}_3\text{Na}$ 型とし、置換されたプロトン (H^+) を 0.2 N の NaOH で中和滴定しスルホン酸基濃度を求めた。

また、スルホン化膜の乾燥重量 W_d は、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 型の場合に次式 (10) で表される。

$$\begin{aligned} W_d(\text{SO}_3\text{H})_{\text{cal}}(\text{g}) &= W_t + n(\text{SO}_3\text{H})_{\text{cal}} \cdot 80 \\ &= W_t [1 + 80 \cdot X_{\text{dg}} / M(X_{\text{dg}} + 100)] \quad (10) \end{aligned}$$

従って、イオン交換膜のイオン交換容量 (mM/g) はグラフト率 X_{dg} から次式 (11) を用いて簡単に予測できる。

【0058】

$$n(\text{SO}_3\text{H})_{\text{cal}} / W_d(\text{SO}_3\text{H})_{\text{cal}} = 1000 / [100M / X_{\text{dg}} + (M + 80)] \quad (11)$$

グラフト率が 10、30、50、100、150% の場合、イオン交換容量は、それぞれ、0.82、1.88、2.55、3.47、3.94 mM/g と予測された。

【0059】

以上のように、イオン交換膜のイオン交換容量は、上記の計算によってスチレン側鎖の量 (グラフト率) とスルホン酸基の量によることが明らかである。この予測と実験とによって得られた結果は非常に良く一致し、0.5 ~ 4 meq/g の範囲で任意に制御できることを確認した。

【0060】

イオン交換容量の実測値は、式 (11) から明らかなように、イオン交換膜にスルホン酸基濃度と乾燥重量を測定して求めた。室温で水中に保存しておいた SO_3H 型のイオン交換膜を水中から取出し軽く拭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) を乾燥重量とした。イオン交換容量は $n(\text{SO}_3\text{H})_{\text{obs}} / W_d$ (meq/g) である。

【0061】

また、測定値 W_s 、 W_d から次式 (12) により含水率が求められる。

$$\text{含水率}(\text{wt}\%) = 100 \cdot (W_s - W_d) / W_d \quad (12)$$

また、イオン交換膜の電気伝導度は、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、通常膜抵抗測定セルとヒューレットパッカー製の LCRメータ (E-4925A) を使用して膜抵抗の測定を行った。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 0.5 mm) の抵抗を測定し、膜の電気伝導度 (比電導度) は次式 (13) を用いて算出した。

【0062】

$$\begin{aligned} &= (1 / R_m) \cdot (d / S) \quad (\text{cm}^{-1}) \quad (13) \\ &= \text{比伝導度} (\text{cm}^{-1}) \end{aligned}$$

d = イオン交換膜の厚み (cm)

S = イオン交換膜の通電面積 (cm^2)

さらに比較のために直流法で Mark W. Verbrugge, Robert, F. Hill 等 (J. Electrochem. Soc., 137, pp 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。両者の測定値には良い相関性が見られた。表 3 は前者による交流法の値を示す。また表 3 に示した Dow 800、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、膜厚、及び電気伝導度 (比電導度) は比較の目的のために挙げたものであり、これらは比較例 4 ~ 6 である。

【0063】

【表 3】

スルホン化スチレングラフト長鎖分岐型ポリテトラフルオロエチレンイオン交換膜の特性

	スチレン グラフト 率 (wt%)	イオン 交換容量 (meq/g)	含水率 (wt%)	含水時 の膜厚 (μm)	比電導度 ($\Omega \cdot \text{cm}$) ⁻¹	破断時 伸び %	引張破断 強度 MPa
比較例 4 Dow800 ^{a)}		1.25	54	125	0.114		
比較例 5 ナフィオン115 ^{a)}		0.91	34	100	0.059		
比較例 6 ナフィオン117 ^{b)}		0.91 (0.903)	31 (18.7)	ca.200 (200)	0.055 (0.035)	(143.0)	(19.2)
実施例 5	21	1.39	25	73	0.100		-
	23	1.50	27	152	0.159	55.6	13.4
実施例 6	26	1.60	22	74	0.055	-	-
	27	1.64	26	155	0.100	-	-
実施例 7	38	1.86	20	89	0.062	-	-
	44	1.26	17	180	0.135	-	-
実施例 8	85	2.75	95	117	0.072		-
	93	2.78	110	247	0.166	106.6	4.19
実施例 9	109	2.97	100	124	0.083	-	-
	108	2.86	90	242	0.162	-	-
実施例 10	62	1.30	11	98	0.076		-
	66	1.07	13	202	0.179	111.8	8.40
実施例 11	65	2.67	59	97	0.069	39.2	10.4
	68	2.57	68	200	0.114	119.2	7.13

a) Electrochimica Acta, 40, (3), pp335-344(1995)

b) J. Electrochem. Soc., 145, pp107-110(1998); ただし、括弧内は実施例と同じ条件で求めた値

表3に示したDow800、ナフィオン115、ナフィオン117についてのイオン交換容量、含水率、膜厚、及び電気伝導度(比電導度)の値を比較例4~6とする。

【0064】

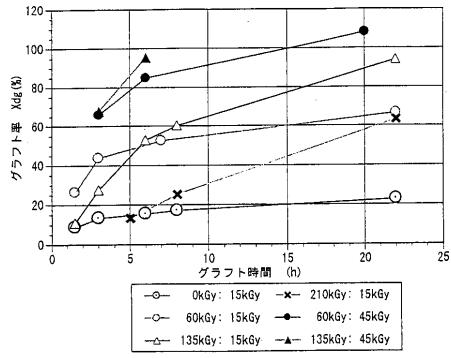
【発明の効果】

本発明のフッ素樹脂イオン交換膜は、長鎖分岐型ポリテトラフルオロエチレン構造を主体とし、イオン交換容量が0.5~4 meq/g、含水状態における膜材料の引張り破断強度1~25 MPa、含水率が10~150 wt%、25における電気伝導度が0.05~0.3 cm^{-1} の範囲内であるイオン交換膜で、優れた特性を持つものである。低コストで作製可能な広い範囲のイオン交換容量、特に従来にない高いイオン交換容量と強い膜強度のフッ素樹脂イオン交換膜である。本発明のイオン交換膜は、特に燃料電池用途に適している。

【図面の簡単な説明】

【図1】 高温照射、及び未照射ポリテトラフルオロエチレン膜へのスチレンのグラフト率に及ぼす前照射線量の影響を示すグラフ(実施例4及び比較例3参照)。各記号の注釈に書いてある初めの線量は高温照射量であり、後の線量はグラフト反応のための前照射線量である。

【 図 1 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		
H 0 1 M	8/02	(2006.01)	H 0 1 M	8/02 P
H 0 1 M	8/10	(2006.01)	H 0 1 M	8/10

(74)代理人 100093713
弁理士 神田 藤博

(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 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

審査官 大熊 幸治

(56)参考文献 特開平06 - 116423 (JP, A)
特開昭58 - 023813 (JP, A)
特開平11 - 121020 (JP, A)
特表平08 - 506613 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08J 5/20- 5/22
C08F 10/00-299/08