

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5477583号  
(P5477583)

(45) 発行日 平成26年4月23日(2014.4.23)

(24) 登録日 平成26年2月21日(2014.2.21)

(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	
CO 8 J	7/00	(2006.01)	CO 8 J	7/00	3 O 3
			CO 8 J	7/00	CEW

請求項の数 6 (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2010-93555 (P2010-93555)  
 (22) 出願日 平成22年4月14日(2010.4.14)  
 (65) 公開番号 特開2011-222458 (P2011-222458A)  
 (43) 公開日 平成23年11月4日(2011.11.4)  
 審査請求日 平成25年1月29日(2013.1.29)

(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 100093230  
 弁理士 西澤 利夫  
 (72) 発明者 岩井 保則  
 茨城県那珂郡東海村白方白根2番地4 独立行政法人日本原子力研究開発機構 東海研究開発センター 原子力科学研究所内  
 (72) 発明者 廣木 章博  
 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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】放射線架橋フッ素系固体高分子電解質とその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

少なくとも以下の工程A～Dを含む固体高分子型燃料電池に用いられる放射線架橋フッ素系固体高分子電解質の製造方法。

工程A：フッ素系固体高分子電解質に含まれる導電性基のプロトンを一価アルカリ金属イオンで置換してフッ素系固体高分子電解質の一価アルカリ金属イオン置換体を得る金属イオン置換工程。

工程B：前記フッ素系固体高分子電解質の一価アルカリ金属イオン置換体に含まれる水分を脱離させる水分脱離工程。

工程C：水分脱離したフッ素系固体高分子電解質の一価アルカリ金属イオン置換体を、真空もしくは不活性ガス雰囲気下で電離放射線照射して放射線架橋フッ素系高分子電解質の一価アルカリ金属イオン置換体を得る放射線照射工程。

工程D：放射線架橋フッ素系高分子電解質の一価アルカリ金属イオン置換体に酸処理を施して導電性基の一価アルカリ金属イオンをプロトンに置換する酸処理工程。

【請求項2】

工程Cは、水分脱離したフッ素系固体高分子電解質の一価アルカリ金属イオン置換体の軟化温度±10度の範囲において電離放射線照射することを特徴とする請求項1に記載の放射線架橋フッ素系固体高分子電解質の製造方法。

【請求項3】

一価アルカリ金属イオンは、ナトリウムイオンであることを特徴とする請求項1または

10

20

2に記載の放射線架橋フッ素系固体高分子電解質の製造方法。

【請求項4】

請求項1から3のいずれかの方法によって製造された固体高分子型燃料電池に用いられる放射線架橋フッ素系固体高分子電解質。

【請求項5】

請求項4に記載の放射線架橋フッ素系固体高分子電解質を用いた固体高分子型燃料電池。

【請求項6】

請求項4に記載の放射線架橋フッ素系固体高分子電解質を用いた固体高分子型電解処理槽。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、放射線架橋フッ素系固体高分子電解質とその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

固体高分子電解質を膜状に形成した固体高分子電解膜の中でも全フッ素系（パーフルオロ）電解質膜は、その優れた耐熱性、耐酸性、耐薬品性から、水電解や固体高分子型燃料電池に幅広く使用されている。

【0003】

全フッ素系高分子電解質膜は、疎水性の強い非架橋構造の主鎖部分であるパーフルオロアルキル鎖と導電性基を末端に有する親水性の側鎖部からなる。末端の導電性基としてはスルホン酸基やカルボン酸基をもつタイプがある。例えば、水電解や固体高分子型燃料電池に使用される全フッ素系高分子電解質膜は、主に導電性基としてスルホン酸基をもつタイプが使用されている。商用膜としては、ナフィオン（登録商標、デュポン社）、フレミオン（登録商標、旭硝子社）、アシプレックス（登録商標、旭化成社）などがある。

【0004】

これらの商用全フッ素系高分子電解質膜は、非架橋構造体であるため、一般的に100以上で使用すると、膜強度が低下することが知られており、機械的耐久性の向上が課題に挙げられている。また、全フッ素系高分子電解質膜は、主鎖がパーフルオロアルキル鎖から成るため、耐放射線性が極めて低いことが知られており、原子力分野のトリチウム水などの高放射能廃液の電解処理に適用するには、全フッ素系高分子電解質膜の放射線耐久性を向上する必要がある。

【0005】

機械的耐久性や耐放射線性の向上には架橋構造の導入が有効であることは、炭化水素系高分子やフッ素系高分子などですでに知られている。しかし、全フッ素系高分子電解質に対する何らかの架橋処理により架橋形成の成功を報告して、学術的に認められた事例は存在しない。

【0006】

全フッ素系高分子電解質膜と同じパーフルオロアルキル鎖を主鎖構造に持つポリテトラフルオロエチレンについては、融点以上の温度での放射線照射による架橋形成が特許文献1に報告されている。しかし、全フッ素系高分子電解質膜については、ポリテトラフルオロエチレンと比べて耐熱性が極めて低く、放射線架橋が可能となる温度域に達する前に側鎖導電性基の脱離や主鎖の分解が生じるため、ポリテトラフルオロエチレンと同様の手法による放射線を用いた架橋は不可能とされていた。そのため、フッ素系高分子電解質への架橋構造の導入では全フッ素系高分子電解質ではなく、架橋構造を有する部分フッ素化高分子に導電性基を導入する試みが多くなされている。しかし、全フッ素系高分子電解質と同等以上の優れた耐熱性や耐酸性などを有する電解質の開発には至っていない。

【0007】

また、特許文献2には、放射線を利用した固体高分子電解質の機械的強度及び伝導性の

10

20

30

40

50

向上が示されている。しかし、特許文献2には、固体高分子電解質の放射線架橋成功に関する直接的証拠は一切示されておらず、固体高分子電解質の機械的強度及び伝導性の向上は、請求項2に示されているとおり、高温熱処理に起因した特性改質に関するものである。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】特開平6-116423号公報

【特許文献2】特開2002-124272号公報

【発明の概要】

10

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明は以上の通りの事情に鑑みてなされたものであり、フッ素系高分子電解質を放射線架橋して良好な機械的耐久性及び放射線耐久性を有する放射線架橋フッ素系固体高分子電解質の製造方法と、良好な機械的耐久性及び放射線耐久性を有する放射線架橋フッ素系固体高分子電解質を提供することを課題としている。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明は以下のことを特徴としている。

【0011】

20

第1に、本発明の固体高分子型燃料電池に用いられる放射線架橋フッ素系固体高分子電解質の製造方法は、少なくとも以下の工程A～Dを含む。

工程A：フッ素系固体高分子電解質に含まれる導電性基のプロトンを一価アルカリ金属イオンで置換してフッ素系固体高分子電解質の一価アルカリ金属イオン置換体を得る金属イオン置換工程。

工程B：前記フッ素系固体高分子電解質の一価アルカリ金属イオン置換体に含まれる水分を脱離させる水分脱離工程。

工程C：水分脱離したフッ素系固体高分子電解質の一価アルカリ金属イオン置換体を、真空もしくは不活性ガス雰囲気下で電離放射線照射して放射線架橋フッ素系高分子電解質の一価アルカリ金属イオン置換体を得る放射線照射工程。

30

工程D：放射線架橋フッ素系高分子電解質の一価アルカリ金属イオン置換体に酸処理を施して導電性基の一価アルカリ金属イオンをプロトンに置換する酸処理工程。

【0012】

第2に、上記第1の発明において、工程Cは、水分脱離したフッ素系固体高分子電解質の一価アルカリ金属イオン置換体の軟化温度±10度の範囲において電離放射線照射する。

【0013】

第3に、上記第1または第2の発明において、一価アルカリ金属イオンは、ナトリウムイオンである。

【0014】

第4に、本発明の固体高分子型燃料電池に用いられる放射線架橋フッ素系固体高分子電解質は、上記第1から第3のいずれかの方法によって製造される。

40

【0015】

第5に、本発明の固体高分子型燃料電池は、上記第4の発明の放射線架橋フッ素系固体高分子電解質が用いられる。

【0016】

第6に、本発明の固体高分子型電解処理槽は、上記第4の発明の放射線架橋フッ素系固体高分子電解質が用いられる。

【発明の効果】

【0017】

本発明によれば、フッ素系固体高分子電解質を放射線架橋する方法を提供することがで

50

きる。また、機械的強度等の機械的耐久性及び放射線耐久性が良好な放射線架橋を有するフッ素系固体高分子電解質を提供することができる。放射線架橋フッ素系固体高分子電解質を、例えばトリチウム水などの高放射能廃液の固体高分子型電解処理槽の電解処理膜として使用した場合、従来膜に比べ、高温環境下での放射線耐久性に優れるため、より高放射能の廃液電解処理を実現できる。また電解膜寿命を向上させることができる。

【図面の簡単な説明】

【0018】

【図1】ナフィオンN117CS膜のナトリウムイオン置換体及び試料12の示差走査熱量測定(DSC)結果である。

【図2】試料1、試料12及び試料13のF-NMR分析結果である。

【図3】試料1-10のStress-Strain測定により求められる最大点における引っ張り強度を示したグラフである。

【図4】試料1-10のStress-Strain測定により求められる最大点における伸び率を示したグラフである。

【図5】試料1-7のメタノールアップテイク量測定結果である。

【図6】試料1-7のイオン交換能測定結果である。

【発明を実施するための形態】

【0019】

以下に発明の実施の形態を詳細に説明する。

【0020】

本発明に係る放射線架橋フッ素系固体高分子電解質の製造方法は、上記のとおり、少なくとも工程A～Dを含んでいる。以下、各工程について順次説明する。

#### 工程A（金属イオン置換工程）

本工程では、金属イオンを含む水溶液にフッ素系固体高分子電解質を浸漬するなどしてフッ素系固体高分子電解質に含まれるスルホン酸基等の導電性基のプロトンナトリウムイオンやカリウムイオン等の一価アルカリ金属イオンに置換し、フッ素系固体高分子電解質の一価アルカリ金属イオン置換体を得る。

【0021】

ここでフッ素系固体高分子電解質とは、導電性基を有するフッ素系高分子をいう。フッ素系高分子としては、高分子骨格の全部がフッ素化された全フッ素系高分子の他、高分子骨格の一部がフッ素化されたフッ素・炭化水素系高分子が挙げられる。全フッ素系高分子は化学的安定性や耐久性に優れているため、本発明では好ましく用いられる。

【0022】

全フッ素系高分子の具体例としては、テトラフルオロエチレン重合体、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、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、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-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、テトラフルオロエチレン-トリフルオロスチレン共重合体、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-トリフルオロスチレン共重合体、ヘキサフルオロプロピレン-トリフルオロスチレン共重合体、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-トリフルオロスチレン共重合体等が挙げられる。

【0023】

全フッ素系固体高分子電解質の商用膜としては、ナフィオン（登録商標、デュポン社）、フレミオン（登録商標、旭硝子社）、アシプレックス（登録商標、旭化成社）等が挙げられる。

【0024】

フッ素・炭化水素系高分子の具体例としては、ポリフッ化ビニリデン、エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体、ポリスチレン-グラフト-エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体、ポリスチレン-グラフト-テトラフルオロエチレン、ポリスチレン-グラフト-ポリフッ化ビニリデン、ポリスチレン-グラフト-エチレン-テトラフルオロエチレン共重

10

20

30

40

50

合体、ポリスチレン-グラフト-ヘキサフルオロプロピレンテトラフルオロエチレン共重合体、ポリスチレン-グラフト-エチレンヘキサフルオロプロピレン共重合体等が挙げられる。

【0025】

フッ素系固体高分子電解質の導電性基としては、プロトン伝導が可能で金属イオン置換が可能であればよい。具体的にはスルホン酸基、カルボン酸基、ホスホン酸基等が挙げられる。なお、フッ素系固体高分子電解質には導電性基が二種類以上含まれていても良い。

【0026】

本工程で得られる金属イオン置換体には、次工程の工程B（水分脱離工程）及び工程C（放射線照射工程）においてフッ素系固体高分子電解質の金属イオン置換体に有意な熱分解が生じない程度の耐熱性及び軟化温度の向上が求められている。フッ素系固体高分子電解質の代表的な主鎖構造と同じ非架橋構造のパーフルオロアルキレン鎖を構造に持つポリテトラフルオロエチレンについては、放射線を利用した架橋に必要な照射時試料温度が340 度であったことが報告されている。よって、フッ素系固体高分子電解質の金属イオン置換体も340 度程度まで有意な熱分解が生じない程度の耐熱性が必要であると予想される。全フッ素系固体高分子電解質の商用膜として代表的なナフィオンはAcid型において250 度で側鎖末端のスルホン酸基の脱離が見られることから、本工程での金属イオン置換処理では100 度以上の耐熱性の向上が求められている。

【0027】

本発明者は、鋭意研究を行った結果、置換する金属イオンの種類及び濃度によりフッ素系固体高分子電解質の金属イオン置換体の耐熱性及び軟化温度が大きく変化し、フッ素系固体高分子電解質に含まれる導電性基のプロトンをナトリウムイオンやカリウムイオン等の一価アルカリ金属イオンに置換すると、耐熱性及び軟化温度が大きく向上することを見出した。例えば、アルミニウムイオンで置換したフッ素系固体高分子電解質の金属イオン置換体は、300 度程度でフッ素系固体高分子電解質内のエーテル基の選択的な切断が生じて粉化する。一方、ナトリウムイオンやカリウムイオン等の一価アルカリ金属イオンで置換したフッ素系固体高分子電解質の一価アルカリ金属イオン置換体は340 度程度まで有意な熱分解が生じない程度の耐熱性を実現することが可能である。一価アルカリ金属イオンのなかでもナトリウムイオンは、製造される膜状固体高分子電解質に気泡を生じさせず、耐熱性及び軟化温度をより向上させることができる。

【0028】

フッ素系固体高分子電解質の一価アルカリ金属イオン置換体は、一価アルカリ金属イオンを含む水溶液にフッ素系固体高分子電解質を浸漬することによって得られる。水溶液中に含まれるアニオンの種類は、一価アルカリ金属イオン置換体の耐熱性の変化に影響しない。よって、フッ素系固体高分子電解質を浸漬する水溶液としては、例えばNaOH水溶液、NaCl水溶液、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>水溶液等が好ましい。

【0029】

フッ素系固体高分子電解質の導電性基のプロトンの一価アルカリ金属イオン置換は、90 %程度までは速やかに行われるが、フッ素系固体高分子電解質を確実に一価アルカリ金属イオン置換体とするためには、一週間以上の期間にわたりフッ素系固体高分子電解質を一価アルカリ金属イオンを含む水溶液に浸漬することが好ましい。

【0030】

フッ素系固体高分子電解質の一価アルカリ金属イオン置換体の軟化温度の上昇は、浸漬する一価アルカリ金属イオンの濃度と相関関係がある。一価アルカリ金属イオンの濃度の上昇とともに軟化温度の上昇が見られる。十分な軟化温度の上昇には2mol/L以上の一価アルカリ金属イオン濃度の水溶液に浸漬させることが好ましい。

【0031】

これにより得られるフッ素系固体高分子電解質の一価アルカリ金属イオン置換体は側鎖導電性基の熱分解による脱落が大幅に抑制され、プロトン型（一価アルカリ金属イオン置換体の一価アルカリ金属イオンがプロトンに置換されたもの）と比べて軟化温度を100度

10

20

30

40

50

以上向上させることが可能になる。

【0032】

なお、本発明において軟化温度とは、結晶性を有しないフッ素系固体高分子電解質中の高分子鎖が流動性のある状態になるときの温度をいう。軟化温度は熱機械分析(TMA)の引っ張り加重モードで測定された伸びデータの温度差分のピーク温度で決定することができる。

工程B(水分脱離工程)

本工程では、前記したフッ素系固体高分子電解質の一価アルカリ金属イオン置換体に含まれる水分を脱離させる。

【0033】

フッ素系固体高分子電解質の一価アルカリ金属イオン置換体内に存在する水分を可能な限り脱離しておくことで、次の放射線照射工程の放射線分解を効果的に抑制することができる。

【0034】

水分を含むフッ素系固体高分子電解質の一価アルカリ金属イオン置換体を放射線照射した場合、一価アルカリ金属イオン置換していない水分を含むフッ素系固体高分子電解質と比較して、放射線照射による放射線分解が著しく促進する。この原因は、フッ素系固体高分子電解質内に含まれる水分子が一価アルカリ金属イオンを仲介して放射線分解による水素・酸素分解反応を促進することにあると考えられる。生成する酸素は放射線照射により生じるラジカル反応を停止させ、主鎖構造の切断をもたらす。

【0035】

本工程の水分脱離処理は、例えば、真空下あるいは酸素や水分を含まないパージガス流通下で250 から300 程度の温度にてフッ素系固体高分子電解質の一価アルカリ金属イオン置換体を一定時間保持することにより行われる。特に、ヘリウムガス等の不活性ガスを流通させるのが好ましい。フッ素系固体高分子電解質の一価アルカリ金属イオン置換体からの水分脱離の目安は、絶乾重量基準で水分量が0.1%以下になるのが好ましい。

工程C(放射線照射工程)

本工程では、水分脱離したフッ素系固体高分子電解質の一価アルカリ金属イオン置換体を、真空もしくは不活性ガス雰囲気下で電離放射線照射して架橋構造を有する放射線架橋フッ素系高分子電解質の一価アルカリ金属イオン置換体を得る。

【0036】

ここで放射線照射とは 線、 線、 線、X線や加速電子線、イオンビーム等の放射線を固体高分子電解質に照射することをいう。放射線の種類は特に限定されるものではないが、軟化温度近傍での照射時におけるフッ素系固体高分子電解質の一価アルカリ金属イオン置換体の熱分解をできる限り抑制する観点から、短時間で照射が完了できる加速電子線が好ましい。

【0037】

放射線照射時の試料雰囲気に酸素が存在した場合、放射線によりフッ素系固体高分子電解質の一価アルカリ金属イオン置換体中に生じたラジカルと酸素との反応でフッ素系固体高分子電解質の一価アルカリ金属イオン置換体の顕著な放射線分解が生じる。水分も同様にフッ素系固体高分子電解質の一価アルカリ金属イオン置換体の顕著な放射線分解を招く。このため真空下または酸素や水分を含まない不活性ガス雰囲気下で照射することが必要である。

【0038】

放射線照射によりフッ素系固体高分子電解質の一価アルカリ金属イオン置換体内に架橋を形成させる際、その試料温度は、フッ素系固体高分子電解質の一価アルカリ金属イオン置換体中の高分子鎖が十分に流動性のある状態となる軟化点近傍、具体的には軟化温度±10度の温度範囲とすることが好ましい。試料温度がフッ素系固体高分子電解質の一価アルカリ金属イオン置換体の軟化温度-10度よりも低い場合、フッ素系固体高分子電解質の一価アルカリ金属イオン置換体の高分子鎖の流動性が十分ではなく架橋構造形成が不十分に

10

20

30

40

50

なる場合があるので好ましくない。また試料温度がフッ素系固体高分子電解質の一価アルカリ金属イオン置換体内の軟化温度 + 10度よりも高い場合、架橋形成とともにフッ素系固体高分子電解質の一価アルカリ金属イオン置換体内の高分子鎖の切断が顕著になる場合がある。よって例えば膜状のフッ素系固体高分子電解質の一価アルカリ金属イオン置換体では電解質の溶融が見られる場合があり好ましくない。

#### 【 0 0 3 9 】

フッ素系固体高分子電解質の一価アルカリ金属イオン置換体に照射する線量は、放射線分解に比べて架橋形成が促進されれば特に限定されるものではない。100kGy未満の低線量域では線量増加に対して架橋形成が促進される。300kGy以上の高線量域では架橋形成に比して放射線分解による導電性基の脱落や鎖構造の破壊の促進が顕著になる。導電性基の脱落は伝導率の低下を招き、鎖構造の破壊は機械的強度の低下を招く。このため、100kGy近傍で照射することが好ましい。

10

#### 【 0 0 4 0 】

放射線照射するフッ素系固体高分子電解質の一価アルカリ金属イオン置換体は、膜状であることが好ましいが、形状は特に限定されるものではない。様々な形状を用途に合わせて選択することができる。

#### 工程 D (酸処理工程)

本工程では、放射線架橋フッ素系高分子電解質の一価アルカリ金属イオン置換体に酸処理を施して導電性基の一価アルカリ金属イオンをプロトンに置換する。

#### 【 0 0 4 1 】

具体的には、放射線架橋フッ素系固体高分子電解質の一価アルカリ金属イオン置換体を硝酸、硫酸、塩酸等の酸水溶液に浸漬することで、導電性基の一価アルカリ金属イオンがプロトンに置換された放射線架橋フッ素系高分子電解質を得る。

20

#### 【 0 0 4 2 】

放射線架橋フッ素系高分子電解質は機械的強度等の機械的耐久性及び放射線耐久性に優れており、固体高分子型燃料電池に好適に用いられる。また、放射線架橋フッ素系固体高分子電解質を、例えばトリチウム水などの高放射能廃液の固体高分子型電解処理槽の電解処理膜として使用することもできる。この場合、従来膜に比べて高温環境下での放射線耐久性に優れるため、より高放射能の廃液電解処理を実現できる。また電解膜寿命を向上させることができる。

30

#### 放射線架橋フッ素系固体高分子電解質

上記の工程を経て得られた放射線架橋フッ素系固体高分子電解質の放射線架橋効果について説明する。

#### 【 0 0 4 3 】

放射線架橋フッ素系固体高分子電解質は、工程 C の放射線照射による高分子鎖の橋かけ構造形成により、機械的耐久性が向上するとともにメタノール膨潤性が低下する。

#### 【 0 0 4 4 】

フッ素系固体高分子電解質の放射線架橋の形成は、引っ張り試験における強度や最大点伸び率の向上やメタノール溶液に浸漬時の膨潤度の低下などで間接的に確認できるほかに、架橋構造に特徴づけられる  $>CF-CF<$  構造、 $>CF-CF^*_3$  構造、 $-CF<$  構造等の形成を F-NMR 分析により確認することができる。さらに、イオン交換能の測定から放射線照射による導電性基の脱離が抑制されていることから確認できる。

40

#### 【 0 0 4 5 】

放射線架橋フッ素系固体高分子電解質の放射線耐久性の向上は、十分に含水させた放射線架橋フッ素系固体高分子電解質に対して一定線量照射した後の機械的強度と、十分に含水させた未架橋フッ素系固体高分子電解質に対して同様の線量を照射した後の機械的強度とを比較することで容易に確認することができる。

#### 【 0 0 4 6 】

以上、実施形態に基づき本発明を説明したが、本発明は上記の実施形態に何ら限定されるものではなく、その要旨を逸脱しない範囲内において各種の変更が可能である。例えば

50

、以下の実施例ではナフィオンN117CS膜を用いたが、それ以外の他のフッ素系固体高分子電解質を適宜選択できるものであり、特に限定されるものではない。また、形状も特に限定されるものではない。様々な形状を用途に合わせて選択することができる。

【0047】

以下に、実施例を示す。

【実施例】

【0048】

#### フッ素系固体高分子電解質の一価アルカリ金属イオン置換体の作製

フッ素系固体高分子電解質としてスルホン酸基を導電性基として有する全フッ素系固体高分子電解質ナフィオンN117CS膜を用いた。

【0049】

全フッ素系固体高分子電解質ナフィオンN117CS膜(10cmx10cm)を2mol/LのNaCl水溶液に1週間浸漬させた。浸漬後、膜に付着している余分な塩と水分を拭き取り、ナフィオンN117CS膜のナトリウムイオン置換体を得た。

#### 試料の作製

上記ナフィオンN117CS膜のナトリウムイオン置換体を300、真空下にて絶乾重量基準で水分量が0.1%以下になるまで水分除去を行った。その後アルゴンガス雰囲気下で、ヒーターを用いて325に温度制御された状態で7kGy/hの線量率で線を100kGy照射した。照射後、室温にて2mol/LのHCl水溶液にナフィオンN117CS膜のナトリウムイオン置換体を1週間浸漬させ、Acid型のナフィオンN117CS膜を試料として得た。これを試料1とする。

【0050】

線の照射時温度を300、315、320、330、335、345とした以外は試料1と同様の手順に従い、それぞれAcid型のナフィオンN117CS膜を作製した。これらの膜を試料2、試料3、試料4、試料5、試料6及び試料7とする。なお、試料7については部分的な溶融が観察された。

【0051】

線の照射時温度を25、100、200とした以外は試料1と同様の手順に従い、それぞれAcid型のナフィオンN117CS膜を作製した。これらの膜を試料8、試料9及び試料10とする。

【0052】

線の照射量を340kGyとした以外は試料1と同様の手順に従い、Acid型のナフィオンN117CS膜を作製した。この膜を試料11とする。

【0053】

金属イオン置換工程、水分脱離工程及び放射線照射工程を経ていないナフィオンN117CS膜を準備した。この膜を試料12とする。

【0054】

金属イオン置換工程、水分脱離工程及び放射線照射工程を経ていないナフィオンN117CS膜に25で100kGyの線を照射した。この膜を試料13とする。

<軟化温度の測定>

上記ナフィオンN117CS膜のナトリウムイオン置換体について熱機械分析(TMA)にて軟化温度を測定した。ナフィオンN117CS膜は試料方向によって引っ張り強度や伸び率が若干異なる。よって熱機械分析や後述するStress-Strain測定では、強度が大きく伸び率が小さくなる方向に試料の引っ張り方向を統一した。

【0055】

長さ10mm、幅5mmの上記ナフィオンN117CS膜のナトリウムイオン置換体の試料片に2.0gの一定引っ張り加重を課し、昇温速度5/分にて25から450までの伸び長さを測定した。伸び長さデータの温度差分のピーク温度である軟化温度は323.8であった。

【0056】

試料12のナフィオンN117CS膜につき同様にして軟化温度を測定したところ、208.5であった。この結果からナフィオンN117CS膜をナトリウムイオン置換体にすることで軟化温

10

20

30

40

50



度が115.3 上昇したことがわかる。

< 示差走査熱量の測定 >

図1に、上記ナフィオンN117CS膜のナトリウムイオン置換体及び試料12の示差走査熱量測定(DSC)結果を合わせて示す。

【 0 0 5 7 】

試料12の示差走査熱量測定結果(図1(a))では明確に現れていた導電性基の脱離を示すピークがナフィオンN117CS膜のナトリウムイオン置換体の示差走査熱量測定結果(図1(b))では消失している。このことからナフィオンN117CS膜のナトリウムイオン置換体は熱分解による導電性基の脱離が抑制されており、ナトリウムイオン置換によってナフィオンN117CS膜の耐熱性がナトリウムイオン置換前よりも大幅に向上していることがわかる。

10

< F-NMR分析 >

図2に、試料1( 図中(c) )、試料12( 図中(a) )及び試料13( 図中(b) )のF-NMR分析結果を合わせて示す。

【 0 0 5 8 】

試料12のF-NMR分析結果は、金属イオン置換工程、水分脱離工程及び放射線照射工程を経ていないナフィオンN117CS膜のものであり、ナフィオンN117CS膜の分子構造に由来する各ピークが確実に検出できていることがわかる。

【 0 0 5 9 】

試料13のF-NMR分析結果は、金属イオン置換工程、水分脱離工程及び放射線照射工程を経ていないナフィオンN117CS膜に25 で100kGyの 線を照射した膜のものであり、放射線劣化により生じるピークの種類が確認できる。

20

【 0 0 6 0 】

試料1のF-NMR分析結果では、試料12に生じていたナフィオンN117CS膜の放射線劣化に由来するピークの他に、>CF-CF<構造(-155.39ppm)、>CF-CF<sub>3</sub>構造(-61.74ppm)、-CF<構造(-182.43ppm)等で特徴づけられる架橋由来の構造の形成を示すピークを確認することができる。この結果から、軟化温度近傍で放射線照射した全フッ素系固体高分子電解質であるナフィオンN117CS膜が架橋していることがわかる。

< Stress-Strain測定 >

表1及び図3に、試料1-10について各試料のStress-Strain測定により求められる最大点における引っ張り強度の変化を示す。試験片の規格はASTM D-1822Lを用いた。チャックスパンは38.0mm、クロスヘッドスピードは20.0mm/分を用いた。

30

【 0 0 6 1 】

ナフィオンN117CS膜のナトリウムイオン置換体の軟化温度である323.8 近傍温度で放射線照射して得られた試料の引っ張り強度が顕著に上昇していることがわかる。これは先のF-NMR分析結果と同様、全フッ素系固体高分子電解質であるナフィオンN117CS膜が軟化温度近傍で放射線照射した場合により効果的に架橋が生じ、機械的強度が向上することを示している。この結果から、ナフィオンN117CS膜のナトリウムイオン置換体の軟化温度±10度の範囲が架橋を形成させるために好ましい温度範囲であることがわかる。25 と100

で放射線照射して得られた試料8、試料9の引っ張り強度の違いは、照射後の膜の保持水分率の違いに由来している。

40

【 0 0 6 2 】

表1及び図4に、試料1-9について各試料のStress-Strain測定により求められる最大点における伸び率の変化を示す。試験片の規格はASTM D-1822Lを用いた。チャックスパンは38.0mm、クロスヘッドスピードは20.0mm/分を用いた。

【 0 0 6 3 】

ナフィオンN117CS膜のナトリウムイオン置換体の軟化温度である323.8 近傍温度で放射線照射して得られた試料の伸び率が顕著に上昇していることがわかる。これは先のF-NMR分析結果と同様、全フッ素系固体高分子電解質であるナフィオンN117CS膜が軟化温度近傍で放射線照射した場合により効果的に架橋が生じ、機械的強度が向上することを示している。この結果からもナフィオンN117CS膜のナトリウムイオン置換体の軟化温度±10度の

50

範囲が架橋を形成させるために好ましい温度範囲であることがわかる。25 と100 で放射線照射して得られた試料8、試料9の引っ張り強度の違いは、照射後の膜の保持水分率の違いに由来している。

【0064】

なお、試料12についてStress-Strain測定により求められる最大点における伸び率の変化も求めた。この結果と試料5とを比較したところ、試料5の方が伸び率変化が高く放射線架橋フッ素系固体高分子電解質の機械的強度が向上していることを確認した。

【0065】

【表1】

	試料1	試料2	試料3	試料4	試料5	試料6	試料7	試料8	試料9	試料10
照射時試料温度 [°C]	325	300	315	320	330	335	345	25	100	200
引っ張り強度 [MPa]	27.4	22.0	23.7	24.4	32.4	22.4	16.6	17.1	21.3	23.7
破断時伸び率 [%]	104.5	92.0	115.1	122.6	123.6	72.1	71.1	70.9	84.8	未測定

10

【0066】

<メタノールアップテイク量の測定>

表2及び図5に、試料1-7について各試料のメタノールアップテイク量測定結果を示す。ここで試料のメタノールアップテイク量は次の式により求めた。

【0067】

$$\text{メタノールアップテイク量} = (W_2/W_1 - 1) \times 100$$

$W_1$  : 空気雰囲気下、ヒーターで200、1週間試料を加熱した後の試料重量

$W_2$  : 加熱後試料を25にて水分量0.1%未満の高純度メタノールに1日浸漬させたのち、表面のメタノールを拭き取ったあと、25のデシケータ内に3時間静置させた後の試料重量

メタノールアップテイク量は放射線劣化が進むと増加し、架橋形成が進展すると減少する。ナフィオンN117CS膜のナトリウムイオン置換体を320 から335 の温度にて放射線照射した試料にメタノールアップテイク量の低下が見られた。これは先の結果と同様、全フッ素系固体高分子電解質であるナフィオンN117CS膜が軟化温度近傍で放射線照射した場合により効果的に架橋が生じることを示している。なお、メタノールアップテイク量測定からも軟化温度±10度の範囲が架橋を形成させるために好ましい温度範囲であることがわかる。なお、試料7ではメタノールアップテイク量が増加している。これは軟化温度+10度を超える温度でフッ素系固体高分子電解質の一価アルカリ金属イオン置換体を放射線照射した場合、架橋形成とともに電解質内の高分子鎖の切断が顕著となることを示している。

30

【0068】

【表2】

	試料1	試料2	試料3	試料4	試料5	試料6	試料7
照射時試料温度 [°C]	325	300	315	320	330	335	345
メタノールアップテイク量 [wt%]	5.57	7.55	7.44	6.86	5.76	6.69	11.70
イオン交換能×10000 [mol·OH <sup>-</sup> /g-dry Nafion]	0.966	0.909	0.899	0.883	0.894	0.874	0.899

40

50

## 【0069】

## &lt;イオン交換能測定&gt;

表2及び図6に、試料1-7について各試料のイオン交換能測定結果を示す。

## 【0070】

イオン交換能測定では純水で洗浄した既知重量の試料を2mol/LのNaCl水溶液に1週間浸漬させた。導電性基のH<sup>+</sup>がNa<sup>+</sup>と交換し、溶液内に溶出したH<sup>+</sup>の量をNaOH水溶液で滴定し、イオン交換能を評価した。イオン交換能は放射線照射による導電性基の脱落の有無を評価できる。測定結果からは、試料1-7について試料間でイオン交換能に変化は見られなかった。このことはナフィオンN117CS膜のナトリウムイオン置換体は軟化温度±10度の範囲での高温下放射線照射において架橋を形成しつつ、熱分解や放射線劣化による導電性基の脱離を抑制していることを示している。

10

## &lt;照射量変量した試料のStress-Strain測定&gt;

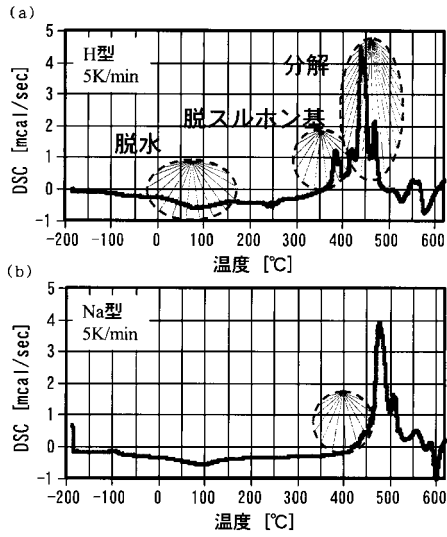
架橋形成に好ましい照射量につき、軟化温度近傍で放射線照射した試料1と試料11の結果を比較する。フッ素系固体高分子電解質の一価アルカリ金属イオン置換体に照射する線量は100kGy未満の低線量域では線量増加に対して架橋形成が促進されるのに対して、300kGy以上の高線量域では架橋形成に比して放射線分解による導電性基の脱落や鎖構造の破壊の促進が顕著となる。試料11のStress-Strain測定により求められる最大点における引っ張り強度と伸び率は、それぞれ試料1の結果の48.6%、41.0%と低下した。また試料11のイオン交換能は、試料1の結果の81.9%に低下した。導電性基の脱落は伝導率の低下を招き、鎖構造の破壊は機械的強度の低下を招くため、照射量は100kGy近傍が好ましい。

20

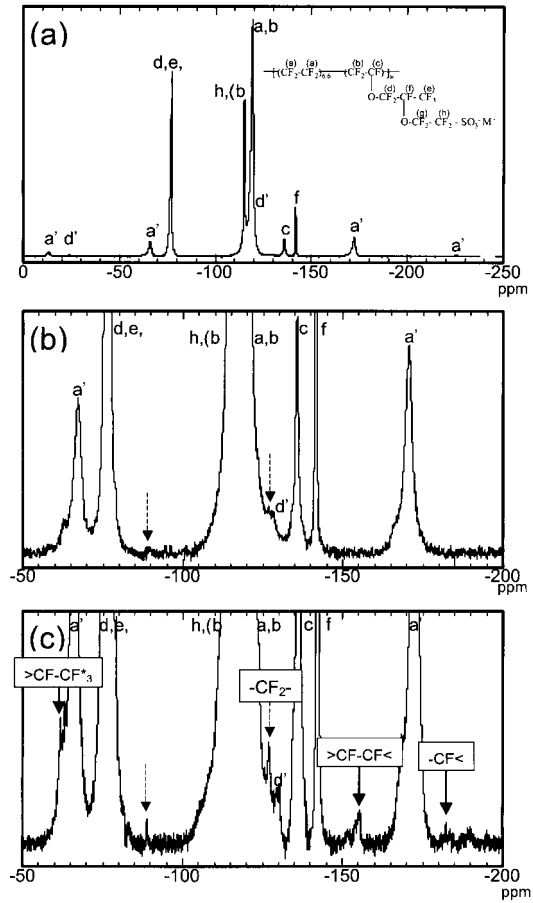
## &lt;放射線耐久性評価&gt;

試料1及び試料12について放射線耐久性を評価した。各試料の放射線耐久性の評価は、試料を水浸漬下でヒーターにて70℃に加熱し、10kGy/hの線量率で線を660kGy照射した後、Stress-Strain測定により求められる最大点における伸び率を比較することより行った。その結果、試料1のStress-Strain測定により求められる最大点における伸び率は、試料12の伸び率の1.5倍であった。このことは架橋構造を有するフッ素系固体高分子電解質は放射線耐久性が向上していることを示している。

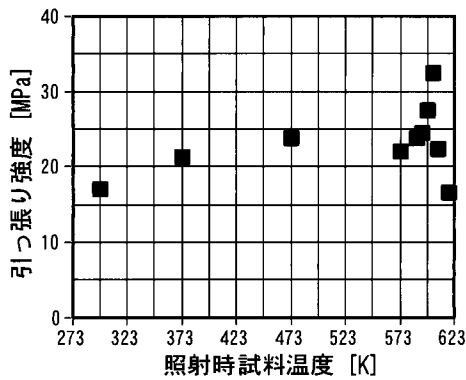
【 図 1 】



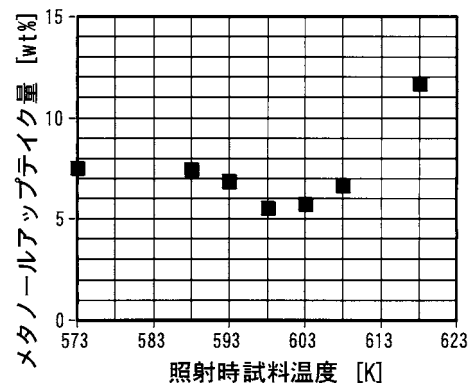
【 図 2 】



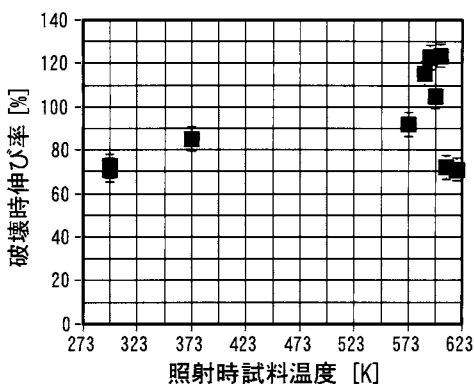
【 図 3 】



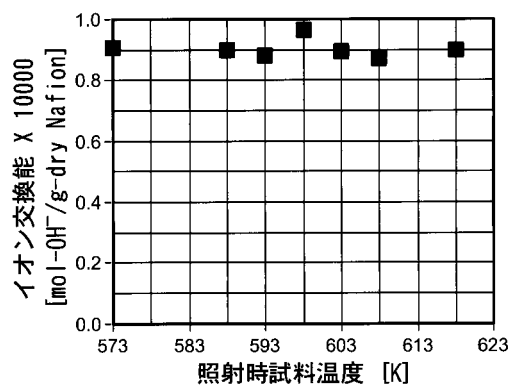
【 図 5 】



【 図 4 】



【 図 6 】



---

フロントページの続き

(72)発明者 玉田 正男

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 宮澤 尚之

(56)参考文献 特開平06-298963(JP,A)

特開2002-124272(JP,A)

特開2005-203195(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 8/00 - 8/02

H01M 8/08 - 8/24

C08J 7/00

H01B 1/06