

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2014-32952

(P2014-32952A)

(43) 公開日 平成26年2月20日(2014.2.20)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 B 1/06 (2006.01)	HO 1 B 1/06 A	4 F 0 7 1
HO 1 B 13/00 (2006.01)	HO 1 B 13/00 Z	4 F 0 7 3
HO 1 B 1/12 (2006.01)	HO 1 B 1/12 Z	5 G 3 0 1
CO 8 J 7/16 (2006.01)	CO 8 J 7/16 C F D	5 H 0 2 6
CO 8 J 5/22 (2006.01)	CO 8 J 5/22 1 O 1	

審査請求 有 請求項の数 5 O L (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2013-107085 (P2013-107085)	(71) 出願人	505374783
(22) 出願日	平成25年5月21日 (2013.5.21)		独立行政法人日本原子力研究開発機構
(62) 分割の表示	特願2006-227935 (P2006-227935)		茨城県那珂郡東海村村松4番地49
原出願日	平成18年8月24日 (2006.8.24)	(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	100101373
			弁理士 竹内 茂雄
		(74) 代理人	100118902
			弁理士 山本 修
		(74) 代理人	100129311
			弁理士 新井 規之

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 芳香族高分子膜基材からなる高分子電解質膜、及び、その製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】プロトン伝導性、高温での機械的特性、耐酸化性など長期運転時の耐久性、及び、燃料不透過性に優れた、メタノール、水素などを燃料とした携帯機器、家庭向けコージェネレーションや自動車用の燃料電池に最適な高分子電解質膜を提供する。

【解決手段】ポリエステル構造を含む芳香族高分子膜基材に、アミド系溶媒、アルコール類溶媒を含む溶媒中でビニルモノマーをグラフト重合して、グラフト鎖を導入し、次いで、グラフト鎖、又はノ及び、芳香族高分子鎖の一部をスルホン酸基に化学変換して作製することを特徴とする高分子電解質膜の提供、及び、その製造方法。

【選択図】なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

ポリエステル構造を有する芳香族高分子膜基材をアミド系溶媒、アルコール類を溶媒として含むビニルモノマー液体中に浸漬してグラフト重合した後、グラフト鎖の一部をスルホン酸基に化学変換して作製することを特徴とする高分子電解質膜。

## 【請求項 2】

ポリエステル構造を有する芳香族高分子膜基材をアミド系溶媒、アルコール類を溶媒として含むビニルモノマー液体中に浸漬してグラフト重合した後、芳香族高分子鎖の一部をスルホン酸基に化学変換して作製することを特徴とする高分子電解質膜。

## 【請求項 3】

ポリエステル構造を有する芳香族高分子膜基材アミド系溶媒、アルコール類を溶媒として含むビニルモノマー液体中に浸漬してグラフト重合した後、グラフト鎖及び芳香族高分子鎖の一部をスルホン酸基に化学変換して作製することを特徴とする高分子電解質膜。

## 【請求項 4】

ポリエステル構造を有する芳香族高分子膜基材を、アミド系溶媒、アルコール類を溶媒として含むビニルモノマー液体中に浸漬してグラフト重合した後、グラフト鎖及び/又は芳香族高分子鎖の一部をスルホン酸基に化学変換することを特徴とする高分子電解質膜の製造方法。

## 【請求項 5】

スルホン酸基保持可能な芳香環を持つビニルモノマーが、(1)スルホン酸基保持可能な芳香環を持つビニルモノマー、(2)加水分解でスルホン酸基に変換可能なハロゲン化スルホニル基若しくはスルホン酸エステル基を有するビニルモノマー、(3)スルホン化反応でスルホン酸基が導入可能なハロゲンを有するビニルモノマー、又は(4)芳香族高分子鎖への求電子置換スルホン化反応でスルホン化されることのない脂肪族ビニルモノマー、芳香環ビニルモノマー若しくはパーフルオロアルキルビニルモノマーであることを特徴とする請求項 4 記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、基材である芳香族高分子膜にビニルモノマーをグラフト重合した後、グラフト鎖、又は/及び、芳香族高分子鎖をスルホン酸基に化学変換することで、固体高分子型燃料電池に適した高分子電解質膜であって、優れたプロトン伝導性、機械特性、耐酸化性、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】

高分子電解質膜を用いた燃料電池は、作動温度が150 以下と低く、発電効率やエネルギー密度が高いことから、メタノール、水素等を燃料として利用した、携帯機器用電源、家庭向けコージェネレーション電源、燃料電池自動車の電源として期待されている。この燃料電池において高分子電解質膜、電極触媒、ガス拡散電極、及び、膜電極接合体などに関する重要な要素技術がある。その中でも燃料電池として優れた特性を有する高分子電解質膜の開発は最も重要な技術の一つである。

## 【0003】

固体高分子型燃料電池において、電解質膜は、水素イオン(プロトン)を伝導するためのいわゆる“電解質”として、更に、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”として作用する。該高分子電解質膜としては、イオン交換容量が大きいこと、長期間の使用に耐える化学的な安定性、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、電池の動作温度である80 以上での耐熱性があること、また、電気抵抗を低く保持するために膜の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、膜の力学的な強度や寸法安定性が優れていることや、水素、メタノール及び酸素の透過性が低い性質を有することなどが要求される。

10

20

30

40

50

## 【0004】

固体高分子型燃料電池用の電解質膜としては、デュポ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（デュポン社登録商標）」などが一般に用いられてきた。しかしながら、ナフィオン等の従来の含フッ素系高分子電解質膜は、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、メタノールを燃料とする場合に膜の膨潤やメタノールのクロスオーバーが起きたりする。更に、自動車用電源で必要な100 を超える作動条件での機械特性が著しく低下する欠点があった。更に、フッ素樹脂系高分子電解質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、したがって高価であり、家庭向けコジェネレーションシステム用電源や燃料電池自動車用電源として実用化する場合の大きな障害になる。

10

そこで、該フッ素樹脂系高分子電解質膜に替わる低コストの高分子電解質膜の開発が活発に進められてきた。例えば、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデンやエチレン-テトラフルオロエチレン共重合体などのフッ素系高分子膜基材にスチレンモノマーを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、2参照のこと）。しかし、フッ素系高分子膜基材は、ガラス転移温度が低いため、100 以上の高温での機械的強打が著しく低下すること、膜に大きな電流を長時間流すとポリスチレンに導入されたスルホン酸基の脱落が起こり、膜のイオン交換能が大幅に低下すること、更に、燃料である水素や酸素のクロスオーバーを起こす欠点があった。

20

## 【0005】

一方、低コスト高分子電解質膜として、エンジニアリングプラスチックに代表される高温での機械的強度に優れ、メタノール、水素、酸素などの燃料透過性の低い、芳香族高分子膜をスルホン化した構造が提案されている。該スルホン化芳香族高分子電解質膜は、プロトン伝導を担うスルホン酸基が結合した芳香族モノマーの合成と、その重合反応により芳香族高分子を合成し、次いで製膜することとで得られる（特許文献3、4、5参照のこと）。しかし、電気伝導度を上げるためにスルホン酸基の導入量を増やすと、水溶性の増加に伴い、機械的強度の低下やハンドリング性の低下が生じる。更に、スルホン酸基がランダムに芳香族高分子鎖中に存在するため、機械的強度を維持する疎水性部分とプロトン伝導を担う電解質層の分離が明瞭でないことから、グラフト重合により得られた高分子電解質膜や市販のフッ素系高分子電解質膜（ナフィオン等）のように相分離構造をとる高分子電解質膜に比べて、プロトン伝導性、燃料不透過性や耐酸化性に代表される長期運転における耐久性に劣っていた。

30

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0006】

【特許文献1】特開2001-348439号公報

【特許文献2】特開2004-246376号公報

【特許文献3】特開2004-288497号公報

【特許文献4】特開2004-346163号公報

【特許文献5】特開2006-12791号公報

40

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0007】

本発明は、フッ素樹脂系電解質の課題である高温での機械的強度の低下、燃料のクロスオーバーを解決するとともに、スルホン化芳香族高分子電解質膜の課題であるプロトン伝導性と機械的強度、ハンドリング性の両立を合せて解決するため、グラフト重合により芳香族高分子膜にグラフト鎖を導入し、次いで、グラフト鎖、又はノ及び、芳香族高分子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、耐酸化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。

50

## 【課題を解決するための手段】

## 【0008】

本発明は、燃料電池への使用に適した、高いプロトン伝導性、高温での高い機械的特性、耐酸化性など長期運転での高い耐久性、及び、低い燃料透過性を有する高分子電解質膜及びその製造方法を提供する。

## 【0009】

すなわち、本発明は、芳香族高分子膜基材に、ビニルモノマーをグラフト重合した後、グラフト鎖、又はノ及び、芳香族高分子鎖の一部をスルホン酸基に化学変換して作製することを特徴とする高分子電解質膜の提供、及び、その製造方法である。

## 【0010】

該芳香族高分子膜基材は、ポリエーテルエーテルケトン構造、ポリイミド構造、ポリスルホン構造、及び、ポリエステル構造を有する高分子膜基材であることが好ましい。

## 【発明の効果】

## 【0011】

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、高温での高い機械的特性や低い燃料透過性を示す。更に、グラフト重合によるグラフト鎖導入により、従来のスルホン化芳香族高分子電解質膜に比べ、高いプロトン伝導性と耐酸化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100以上の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形態】

## 【0012】

本発明で使用することができる芳香族高分子膜基材として、芳香族炭化水素からなる高分子膜であれば特に限定されない。例えば、ポリエーテルケトン誘導体、ポリイミド誘導体、ポリスルホン誘導体、ポリエステル誘導体、ポリアミド誘導体、ポリカーボネート、ポリフェニレンサルファイド、又は、ポリベンゾイミダゾールなどの芳香族高分子膜基材が挙げられる。該ポリエーテルケトン誘導体としては、グラフト重合及びスルホン化における反応溶液中で膜形状が維持できること、及び、得られた高分子電解質膜が高い機械的特性を示すことからポリエーテルエーテルケトンなどが好ましい。該ポリイミド誘導体としては、グラフト重合及びスルホン化における反応溶液中で膜形状が維持できること、及び、得られた高分子電解質膜が高い機械的特性を示すことからポリエーテルイミドなどが好ましい。該ポリスルホン誘導体としては、グラフト重合及びスルホン化における反応溶液中で膜形状が維持できること、及び、得られた高分子電解質膜が高い機械的特性を示すことからポリエーテルイミドなどが好ましい。該ポリエステル誘導体としては、グラフト重合及びスルホン化における反応溶液中で膜形状が維持できること、及び、得られた高分子電解質膜が高い機械的特性を示すことからポリエチレンナフタレート、液晶ポリエステルなどが好ましい。

## 【0013】

本発明において、芳香族高分子膜基材にグラフト重合するビニルモノマーとして、(1)スルホン酸基保持可能な芳香環を持つビニルモノマー、(2)加水分解でスルホン酸基に変換可能なハロゲン化スルホニル基、スルホン酸エステル基を有するビニルモノマー、(3)スルホン化反応でスルホン酸基が導入可能なハロゲンを有するビニルモノマー、(4)芳香族高分子鎖への求電子置換スルホン化反応で、スルホン化されることのない脂肪族ビニルモノマー、芳香環ビニルモノマーやパーフルオロアルキルビニルモノマーなどが挙げられる。

## 【0014】

(1)スルホン酸基保持可能な芳香環を持つビニルモノマーとして、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、4-ビニルトルエン、4-tert-ブチルスチレンなどのアルキルスチレン、2-クロロスチレン、4-クロロスチレン、2-プロモスチレン、3-プロモスチレン、4-プロモスチレン、2-フルオロスチレン、3-フルオロスチレン、4-フルオロスチレンなどのハロゲン化

10

20

30

40

50

スチレン、4-メトキシスチレン、4-メトキシメチルスチレン、2,4-ジメトキシスチレン、ビニルフェニルアリエーテル類などのアルコキシスチレン、4-ヒドロキシスチレン、4-アセトキシスチレン、4-tert-ブチロキシスチレン、4-tert-ブチロキカルボニロキシスチレン、4-ビニルベンジルアルキルエーテルなどのヒドロキシスチレン誘導体などが挙げられる。

【0015】

(2) 加水分解でスルホン酸基に変換可能なハロゲン化スルホニル基、スルホン酸エステル基、スルホン酸塩基を有するビニルモノマーとして、4-ビニルベンゼンスルホン酸ナトリウム塩、4-ビニルベンジルスルホン酸ナトリウム塩、4-メトキシスルホニルスチレン、4-エトキシスルホニルスチレン、4-スチレンスルホニルフルオリド、 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-(\text{CF}_2)_n-\text{SO}_2\text{F}$  (式中、 $n=1\sim 5$ )、 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{O}-(\text{CF}_2)_n-\text{SO}_2\text{F}$  (式中、 $n=1\sim 5$ ) などのパーフルオロ(フルオロスルホニルアルキルビニルエーテル)誘導体、 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{SO}_2\text{F}$  などのフルオロスルホニルテトラフルオロビニル誘導体などが挙げられる。

10

【0016】

(3) スルホン化反応でスルホン酸基が導入可能なハロゲンを有するビニルモノマーとしては、4-クロロメチルスチレン、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-\text{X}$  (式中、 $n$ は1~5。Xはハロゲン基で、塩素又はフッ素である)、 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-\text{X}$  (式中、 $n$ は1~5。Xはハロゲン基で、塩素又はフッ素である)、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-(\text{CF}_2)_n-\text{X}$  (式中、 $n$ は1~5。Xはハロゲン基で、塩素又はフッ素である)、 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-(\text{CF}_2)_n-\text{X}$  (式中、 $n$ は1~5。Xはハロゲン基で、塩素又はフッ素である)、 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{O}-(\text{CF}_2)_n-\text{X}$  (式中、 $n$ は1~5。Xはハロゲン基で、塩素又はフッ素である)。

20

【0017】

(4) 芳香族高分子鎖への求電子置換スルホン化反応で、スルホン化されることのない脂肪族ビニルモノマー、芳香環を有するビニルモノマーやパーフルオロアルキルビニルモノマーとして、アクリロニトリル、アクリル酸、アクリル酸メチルなどのアクリル酸誘導体、メタクリル酸、メタクリル酸メチルなどのメタクリル酸誘導体、2,4,6-トリメチルスチレンなどのアルキル置換スチレン誘導体、テトラフルオロスチレン、4-フルオロスチレン、4-クロロスチレンなどの電子不足芳香族ビニルモノマー誘導体、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_3$  (式中、 $n$ は1~5)、 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_3$  (式中、 $n$ は1~5)、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-(\text{CF}_2)_n-\text{CF}_3$  (式中、 $n$ は1~5) などのアルキルビニルエーテル誘導体、 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-(\text{CF}_2)_n-\text{CF}_3$  (式中、 $n$ は1~5)、 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{O}-(\text{CF}_2)_n-\text{CF}_3$  (式中、 $n$ は1~5) などのパーフルオロアルキルビニルエーテル誘導体などが挙げられる。

30

【0018】

多官能性モノマーなどの架橋剤をビニルモノマーと併用することで、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、多官能性モノマーの添加や放射線照射により、グラフト鎖同士、芳香族高分子鎖同士、及び、グラフト鎖と芳香族高分子鎖間を架橋することも可能である。架橋剤として用いる多官能性モノマーとしては、ビス(ビニルフェニル)エタン、ジビニルベンゼン、2,4,6-トリアリロキシ-1,3,5-トリアジン(トリアリルシアヌレート)、トリアリル-1,2,4-ベンゼントリカルボキシレート(トリアリルトリメリテート)、ジアリルエーテル、ビス(ビニルフェニル)メタン、ジビニルエーテル、1,5-ヘキサジエン、ブタジエンなどが挙げられる。架橋剤は、ビニルモノマーとの重量比で10%以下用いることが好ましい。10%以上使用すると高分子電解質膜が脆くなる。

40

【0019】

高分子電解質膜は、イオン交換容量と正の相関関係にある電気伝導度が高いものほど、高分子電解質膜としての性能は優れている。ここで、イオン交換容量とは、乾燥電解質膜の重量1g当たりのイオン交換基量(mmol/g)である。しかし、25℃におけるイオン交換膜の電気伝導度が $0.02([\text{S} \cdot \text{cm}]^{-1})$ 以下である場合は、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、高分子電解質膜の電気伝導度は $0.02([\text{S} \cdot \text{cm}]^{-1})$ 以上、より高性能の高分子電解質膜では $0.10([\text{S} \cdot \text{cm}]^{-1})$ 以上に設計されていることが多い。

【0020】

50

本発明において、放射線の作用により、芳香族高分子膜基材に生成したラジカルを利用して、ビニルモノマーのグラフト重合と、次いでスルホン酸基に化学変換することで高分子電解質膜は作製される。したがって、グラフト率やスルホン化率を制御することによって、得られる膜のイオン交換容量、ひいては、電気伝導度を制御することができる。

#### 【0021】

本発明において、放射線は、室温～150℃、不活性ガス下又は酸素存在下で、芳香族高分子膜基材に1～1000 kGy照射する。より好ましくは、10～500 kGy照射する。10kGy以下では0.02 ( $[S \cdot cm]^{-1}$ )以上の導電率を得るために必要なグラフト率を得ることが困難であり、500 kGy以上だと高分子膜基材が脆くなる。グラフト重合は、芳香族高分子膜基材とモノマーを同時に放射線照射してグラフト重合させる同時照射法と、芳香族高分子膜基材を先に放射線照射した後にビニルモノマーと接触させてグラフト重合させる前照射法のいずれかの方法によって行うことができる。

10

#### 【0022】

高分子膜基材のグラフト重合は、ビニルモノマー液体中に、高分子膜基材を浸漬する方法が一般的に用いられている。しかし、本発明において、芳香族高分子膜基材への該ビニルモノマーのグラフト重合では、該高分子基材のグラフト重合性、グラフト重合して得られるグラフト高分子膜基材の重合溶液中での膜形状維持の観点から、ジクロロエタン、クロロホルム、N-メチルホルムアミド、N-メチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、 $\gamma$ -ブチロラクトン、n-ヘキサン、メタノール、エタノール、1-プロパノール、t-ブタノール、トルエン、シクロヘキサン、シクロヘキサノン、ジメチルスルホオキシドなどの溶媒で希釈したビニルモノマー溶液中に、高分子膜基材を浸漬する方法を用いる。グラフト重合溶媒として芳香族高分子膜基材を膨潤させるアミド系溶媒を利用すると、ビニルモノマーの高分子膜基材中への浸透が促進され、グラフト率が向上する。該アミド系溶媒としては、N-メチルホルムアミド、N-メチルピロリドンなどが挙げられる。更に、ビニルモノマーの溶解性の低いアルコール類及びその水溶液を利用すると、グラフト重合過程でビニルモノマーが効率的に芳香族高分子膜基材中に移動するため、グラフト重合が促進される。該アルコール類として、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、及びそれらの水溶液が挙げられる。

20

#### 【0023】

本発明において、グラフト率は高分子膜基材に対し、2～120重量%、より好ましくは4～80重量%である。4重量%以下では0.02 ( $[S \cdot cm]^{-1}$ )以上の導電率を得ることが困難であり、80重量%以上だとグラフト高分子膜の機械的強度が得られない。

30

#### 【0024】

本発明において、スルホン酸基を導入する方法は、グラフト重合に用いる該ビニルモノマー(1)～(4)によって異なる。該ビニルモノマー(1)から得られたグラフト高分子膜において、グラフト鎖中の芳香環へのスルホン化は、濃硫酸や発煙硫酸、もしくはクロロスルホン酸のジクロロエタン溶液やクロロホルム溶液を反応させることによって行うことができる。グラフト高分子膜のグラフト率によって、高分子電解質膜に適用できる伝導率を示すためのスルホン化率は異なる。ここで、スルホン化率は、グラフト鎖のビニルモノマー単位当たり1分子のスルホン酸が導入されたときの値を100%とする。スルホン化率は、反応時間と反応温度を変えることで、10～150%に調整することが好ましい。更に好ましくは、30～100%である。30%以下では0.02 ( $[S \cdot cm]^{-1}$ )以上の導電率を得ることが困難であり、100%以上だとグラフト鎖の耐熱性、耐酸化性が著しく低下する。

40

#### 【0025】

該ビニルモノマー(2)から得られたグラフト高分子膜において、グラフト鎖中のハロゲン化スルホニル基、スルホン酸エステル基、スルホン酸塩基のスルホン酸基への加水分解は、中性水溶液、アルカリ性水溶液、もしくは酸性水溶液で処理することでできる。ビニルモノマー(2)以外のビニルモノマーとのグラフト共重合において、その組成比を変えることで、スルホン化率を、10～100%に調整することが好ましい。更に好ましくは、30～100%である。30%以下では0.02 ( $[S \cdot cm]^{-1}$ )以上の導電率を得ることが困難であり

50

、100%以上だとグラフト鎖の耐熱性、耐酸化性が著しく低下する。

【0026】

該ビニルモノマー(3)から得られたグラフト高分子膜において、グラフト鎖中のハロゲン原子のスルホン酸塩への化学変換は、亜硫酸ナトリウム水溶液、亜硫酸水素ナトリウム水溶液、又は、それらとジメチルスルホキシドとの混合溶液で処理することができる。ビニルモノマー(3)以外のビニルモノマーとのグラフト共重合において、その組成比を変えることで、スルホン化率を、10~100%に調整することが好ましい。更に好ましくは、30~100%である。30%以下では $0.02([\text{ } \cdot \text{cm}]^{-1})$ 以上の導電率を得ることが困難であり、100%以上だとグラフト鎖の耐熱性、耐酸化性が著しく低下する。

【0027】

該ビニルモノマー(4)から得られたグラフト高分子膜は、これまで報告のある放射線グラフト重合を利用して作製された高分子電解質膜、及び、本発明にある上記ビニルモノマー(1)~(3)を用いて作製した高分子電解質膜と異なり、高分子膜基材にスルホン化することで、高分子膜基材由来の領域が導電性を担う親水性相として、グラフト鎖が機械的強度などを担う疎水性のマトリックス相として働くことを特徴とする。したがって、グラフト重合するビニルモノマー(4)は、機械的特性、耐熱性を有するものであれば特に制限されない。好ましくは、多官能性モノマーなどの架橋剤をビニルモノマーと併用することで、その機械的強度、耐熱性がさらに向上する。また、グラフト重合後のグラフト高分子膜、又は、スルホン化後の高分子電解質膜を加熱処理することで、グラフト鎖上の更なる架橋構造導入により機械的強度、耐熱性が向上する。芳香族基材膜の芳香環へのスルホン化は、濃硫酸や発煙硫酸、もしくはクロロスルホン酸のジクロロエタン溶液やクロロホルム溶液を反応させることによって行うことができる。グラフト高分子膜のグラフト率によって、高分子電解質膜に適用できる伝導率を示すためのスルホン化率は異なるため、スルホン化率は、反応時間と反応温度を変えることで、10~150%に調整することが好ましい。更に好ましくは、20~100%である。20%以下では $0.02([\text{ } \cdot \text{cm}]^{-1})$ 以上の導電率を得ることが困難であり、100%以上だとグラフト鎖の耐熱性、耐酸化性が著しく低下する。

【0028】

本発明において、高分子電解質膜の電気伝導度を高めるため、高分子電解質膜を薄くすることも考えられる。しかし現状では、過度に薄い高分子電解質膜では破損しやすく、膜自体の製作が困難である。したがって、本発明では、30~200  $\mu\text{m}$ の高分子電解質膜が好ましい。さらに好ましくは20~100  $\mu\text{m}$ の範囲の高分子電解質膜である。

【0029】

本発明において、放射線により与えられたエネルギーは、芳香族高分子鎖に作用し、ビニルモノマーのグラフト重合を開始するラジカル等の活性種を該高分子鎖上に生じさせる。従って、高分子鎖上にラジカル等の活性種を発生する反応を起こすエネルギー源であれば、放射線は特に制限されるものではない。具体的には、 $\gamma$ 線、電子線、イオン線、X線などが挙げられる。

【実施例】

【0030】

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求めた。

【0031】

(1) グラフト率(%)

高分子膜基材を主鎖部、ビニルモノマーとのグラフト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、次式のグラフト率( $X_{dg}$  [重量%])として表される。

【0032】

10

20

30

40

【数 1】

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

$W_1$  : グラフト前の乾燥状態の重量 (g)

$W_2$  : グラフト後の乾燥状態の重量 (g)

【0033】

(2) イオン交換容量 (meq/g)

高分子電解質膜のイオン交換容量 (Ion Exchange Capacity, IEC) は次式で表される。

10

【0034】

【数 2】

$$IEC = [n(\text{酸性基})_{obs}] / W_d \text{ (mM / g)}$$

$[n(\text{酸性基})_{obs}]$  : 高分子電解質膜の酸性基量 (mM)

$W_d$  : 高分子電解質膜の乾燥重量 (g)

【0035】

$[n(\text{酸性基})_{obs}]$  の測定は、高分子電解質膜を 1M 硫酸溶液中に 50℃ で 4 時間浸漬し、完全にプロトン型 (H 型) とした後、50℃ の 3M NaCl 水溶液中に 4 時間浸漬することで再度 -SO<sub>3</sub>Na 型とする。高分子電解質膜を取り出した後、残存の NaCl 水溶液を 0.2M NaOH で中和滴定することで、高分子電解質膜の酸性基濃度を、置換されたプロトン (H<sup>+</sup>) として求めた。

20

【0036】

(3) 含水率 (%)

室温下、水中で保存の H 型の高分子電解質膜を取り出し、表面の水を軽くふき取った後 (約 1 分後)、重量を測定する ( $W$  (g))。この膜を 60℃ にて 16 時間、真空乾燥後、重量測定することで高分子電解質膜の乾燥重量  $W_d$  (g) を求め、 $W_s$ 、 $W_d$  から次式により含水率を算出する。

【0037】

30

【数 3】

$$\text{含水率} = 100 (W_s - W_d) / W_d$$

【0038】

(4) 電気伝導度 ( $\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ )

交流法による測定 (新実験化学講座 19、高分子化学 (II)、p998、丸善) に従い、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、高分子電解質膜の膜抵抗 ( $R_m$ ) の測定を行った。1M 硫酸水溶液をセルに満たして二つの白金電極間 (距離 5 mm) の抵抗を測定し、高分子電解質膜の電気伝導度を次式を用いて算出した。

40

【0039】

【数 4】

$$\kappa = 1 / R_m \cdot d / S$$

$\kappa$  : 高分子電解質膜の電気伝導度 ( $\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ )

$d$  : 高分子電解質膜の厚さ (cm)

$S$  : 高分子電解質膜の通電面積 ( $\text{cm}^2$ )

【0040】

50



(5) 耐酸化性 (重量残存率%)

60 で16時間真空感想後の高分子電解質膜の重量を $W_3$ とし、80 の3%過酸化水素溶液に24時間した電解質膜の乾燥重量を $W_4$ とする。

【0041】

【数5】

$$\text{耐酸化性} = 100 (W_4 / W_3) (\%)$$

【0042】

(参考例1)

2 cm x 3 cmのポリエーテルエーテルケトン (以下、PEEKと略す) 膜 (膜厚 25  $\mu\text{m}$ ) をコック付きのガラス製セパラブル容器に入れて脱気後、ガラス容器内をアルゴンガスで置換した。この状態で、PEEK膜に $^{60}\text{Co}$ 線源からの  $\gamma$ 線を室温で30 kGy照射した。引き続いて、このガラス容器中に、アルゴンガスのバブリングにより脱気した50 wt%スチレンの1-プロパノール溶液20gを、照射されたPEEK膜が浸漬するよう添加した。アルゴンガスで置換した後、ガラス容器を密閉し、80 で48時間放置した。得られたグラフト高分子膜をクメンで洗浄し乾燥した。0.05Mクロロスルホン酸の1,2-ジクロロエタン溶液中、0 で8時間放置した後、水洗による加水分解処理を行うことで高分子電解質膜を得た。本実施例で得られた高分子電解質膜のグラフト率、イオン交換容量、及び、電気伝導度を表1に示す。

【0043】

10

20

【表1】

表1 高分子電解質膜の特性

	グラフト率 (%)	イオン交換容 量 (meq/g)	電気伝導度 ( $[\Omega \cdot \text{cm}]^{-1}$ )	耐酸化性 (重量残存率)
参考例1	50	1.7	0.052	96
参考例2	28	1.3	0.031	92
参考例3	38	2.0	0.11	100
参考例4	40	1.8	0.046	95
参考例5	45	2.2	0.13	99
参考例6	34	1.2	0.0078	96
参考例7	42	1.5	0.011	99
実施例8	28	1.1	0.047	99
実施例9	32	1.9	0.097	100
比較例2	-	0.40	0.0022	53
比較例4	-	0.68	0.013	25
比較例6	-	0.59	0.0096	33
比較例7 ナフィオ ン112	-	0.9	0.06	100

## 【0044】

(参考例2)

2 cm x 3 cm のPEEK膜 (膜厚25  $\mu\text{m}$ ) をコック付きのガラス製セパラブル容器に入れて脱気後、ガラス容器内をアルゴンガスで置換した。この状態で、PEEK膜に $^{60}\text{Co}$ 線源からの線を室温で100 kGy照射した。引き続いて、このガラス容器中に、アルゴンガスのバブリングにより脱気した50 wt% p-スチレンスルホン酸エチルのN-メチルピロリドン溶液20gを、照射されたPEEK膜が浸漬するよう添加した。アルゴンガスで置換した後、ガラス容器を密閉し、80  $^{\circ}\text{C}$  で12時間放置した。得られたグラフト高分子膜をN-メチルピロリドンで洗浄し乾燥した。グラフト鎖上のスルホン酸エステルを、0.5Mの塩酸水溶液中、80  $^{\circ}\text{C}$  で12時間浸漬させることで加水分解し、その後、水洗することで、グラフト鎖にスルホン酸基を有する高分子電解質膜を得た。本実施例で得られた高分子電解質膜のグラフト率、イオン交換容量、及び、電気伝導度を表1に示す。

(参考例3)

2 cm x 3 cm のPEEK膜 (25  $\mu\text{m}$ ) をコック付きのガラス製セパラブル容器に入れて脱気後、ガラス容器内をアルゴンガスで置換した。この状態で、PEEK膜に $^{60}\text{Co}$ 線源からの線を室温で30 kGy照射した。引き続いて、このガラス容器中に、アルゴンガスのバブリングにより脱気した50 wt%アクリロニトリルの1-プロパノール溶液20gをPEEK膜が浸漬するよう添加した。アルゴンガスで置換した後、ガラス容器を密閉し、80  $^{\circ}\text{C}$  で24時間放置した。得られたグラフト高分子膜をクメンで洗浄し乾燥した。グラフト高分子膜を、窒素雰囲気下

、200、3時間放置することで、ポリアクリロニトリルグラフト鎖を架橋・環化した。この架橋グラフト膜を、0.05Mクロロスルホン酸の1,2-ジクロロエタン溶液中、0で8時間処理した後、水洗による加水分解を行うことで、芳香族高分子鎖にスルホン酸基を有する高分子電解質膜を得た。本実施例で得られた高分子電解質膜のグラフト率、イオン交換容量、及び、電気伝導度を表1に示す。

(参考例4)

2 cm x 3 cmのポリエーテルイミド(以下、PEIと略す)膜(50 μm)をコック付きのガラス製セパラル容器に入れて脱気後、ガラス容器内をアルゴンガスで置換した。この状態で、PEI膜に<sup>60</sup>Co線源からの線を室温で100 kGy照射した。引き続いて、このガラス容器中に、アルゴンガスのバブリングにより脱気した70 wt%スチレンの1-プロパノール溶液20gをPEI膜が浸漬するよう添加した。アルゴンガスで置換した後、ガラス容器を密閉し、60で24時間放置した。得られたグラフト高分子膜をクメンで洗浄し乾燥した。0.02Mクロロスルホン酸の1,2-ジクロロエタン溶液中、0で1時間放置した後、水洗による加水分解処理を行うことで高分子電解質膜を得た。本実施例で得られた高分子電解質膜のグラフト率、イオン交換容量、及び、電気伝導度を表1に示す。

10

(参考例5)

2 cm x 3 cmのPEI膜(50 μm)をコック付きのガラス製セパラル容器に入れて脱気の後、ガラス容器内をアルゴンガスで置換した。この状態で、PEI膜に<sup>60</sup>Co線源からの線を室温で30 kGy照射した。引き続いて、このガラス容器中に、アルゴンガスのバブリングにより脱気した70 wt%アクリロニトリルの1-プロパノール溶液20gをPEI膜が浸漬するよう添加した。アルゴンガスで置換した後、ガラス容器を密閉し、60にして24時間放置した。得られたグラフト高分子膜をクメンで洗浄し乾燥した。グラフト高分子膜を窒素雰囲気下、200、3時間放置することで、ポリアクリロニトリルグラフト鎖を架橋・環化した。この架橋グラフト膜を、0.02Mクロロスルホン酸の1,2-ジクロロエタン溶液中、0で1時間処理した後、水洗による加水分解を行うことで、芳香族高分子鎖にスルホン酸基を有する高分子電解質膜を得た。本実施例で得られた高分子電解質膜のグラフト率、イオン交換容量、及び、電気伝導度を表1に示す。

20

(参考例6)

2 cm x 3 cmのポリスルホン(以下、PSUと略す)膜(50 μm)をコック付きのガラス製セパラル容器に入れて脱気後、ガラス容器内をアルゴンガスで置換した。この状態で、PSU膜に<sup>60</sup>Co線源からの線を室温で30 kGy照射した。引き続いて、このガラス容器中に、アルゴンガスのバブリングにより脱気した50 wt%スチレンの1-プロパノール溶液20gをPSU膜が浸漬するよう添加した。アルゴンガスで置換した後、ガラス容器を密閉し、40にして48時間放置した。得られたグラフト高分子膜をクメンで洗浄し乾燥した。0.02Mクロロスルホン酸の1,2-ジクロロエタン溶液中、0で3時間放置した後、水洗による加水分解処理を行うことで高分子電解質膜を得た。本実施例で得られた高分子電解質膜のグラフト率、イオン交換容量、及び、電気伝導度を表1に示す。

30

(参考例7)

2 cm x 3 cmのPSU膜(50 μm)をコック付きのガラス製セパラル容器に入れて脱気後、ガラス容器内をアルゴンガスで置換した。この状態で、PSU膜に<sup>60</sup>Co線源からの線を室温で線量30 kGy照射した。引き続いて、このガラス容器中に、アルゴンガスのバブリングにより脱気した50 wt%アクリロニトリルの1-プロパノール溶液20gをPSU膜が浸漬するよう添加した。アルゴンガスで置換した後、ガラス容器を密閉し、60にして24時間放置した。得られたグラフト高分子膜をクメンで洗浄し乾燥した。グラフト高分子膜を窒素雰囲気下、200、3時間放置することで、ポリアクリロニトリルグラフト鎖を架橋・環化した。この架橋グラフト膜を、0.02Mクロロスルホン酸の1,2-ジクロロエタン溶液中、0で3時間処理した後、水洗による加水分解を行うことで、芳香族高分子主鎖にスルホン酸基を有する高分子電解質膜を得た。本実施例で得られた高分子電解質膜のグラフト率、イオン交換容量、電気伝導度、及び、電気伝導度を表1に示す。

40

【0045】

50

## (実施例 8)

2 cm x 3 cmの液晶ポリエステル（以下、LCPと略す）膜（膜厚 25 μm）をコック付きのガラス製セパラル容器に入れて脱気後、ガラス容器内をアルゴンガスで置換した。この状態で、LCP膜に<sup>60</sup>Co線源からのγ線を室温で60kGy照射した。引き続いて、このガラス容器中に、アルゴンガスのバブリングにより脱気した50 wt%スチレンの1-プロパノール溶液20gを、照射されたLCP膜が浸漬するよう添加した。アルゴンガスで置換した後、ガラス容器を密閉し、80℃で48時間放置した。得られたグラフト高分子膜をクメンで洗浄し乾燥した。0.05Mクロロスルホン酸の1,2-ジクロロエタン溶液中、0℃で8時間放置した後、水洗による加水分解処理を行うことで高分子電解質膜を得た。本実施例で得られた高分子電解質膜のグラフト率、イオン交換容量、及び、電気伝導度を表1に示す。

10

【0046】

## (実施例 9)

2 cm x 3 cm のLCP膜（25 μm）をコック付きのガラス製セパラル容器に入れて脱気後、ガラス容器内をアルゴンガスで置換した。この状態で、LCP膜に<sup>60</sup>Co線源からのγ線を室温で30 kGy照射した。引き続いて、このガラス容器中に、アルゴンガスのバブリングにより脱気した50 wt%アクリロニトリルの1-プロパノール溶液20gをLCP膜が浸漬するよう添加した。アルゴンガスで置換した後、ガラス容器を密閉し、80℃で24時間放置した。得られたグラフト高分子膜をクメンで洗浄し乾燥した。グラフト高分子膜を、窒素雰囲気下、200℃、3時間放置することで、ポリアクリロニトリルグラフト鎖を架橋・環化した。この架橋グラフト膜を、0.05Mクロロスルホン酸の1,2-ジクロロエタン溶液中、0℃で8時間処理した後、水洗による加水分解を行うことで、芳香族高分子鎖にスルホン酸基を有する高分子電解質膜を得た。本実施例で得られた高分子電解質膜のグラフト率、イオン交換容量、電気伝導度、及び、電気伝導度を表1に示す。

20

【0047】

## (比較例 1)

2 cm x 3 cm のPEEK膜（25 μm）を、実施例 1 と同じスルホン化条件で処理したところ、反応溶液中に完全に溶解し、高分子電解質膜は得られなかった。

## (比較例 2)

2 cm x 3 cm PEEK膜（25 μm）を、0.05Mクロロスルホン酸の1,2-ジクロロエタン溶液中、0℃で2間処理した後、水洗による加水分解を行うことで高分子電解質膜を得た。本実施例で得られた高分子電解質膜のイオン交換容量、及び、電気伝導度を表1の比較例 2 に示す。

30

## (比較例 3)

2 cm x 3 cm PEI膜（25 μm）を、実施例 4 と同じスルホン化条件で処理したところ、反応溶液中に完全に溶解し、高分子電解質膜は得られなかった。

## (比較例 4)

2 cm x 3 cm のPEI膜（50 μm）を、0.01Mクロロスルホン酸の1,2-ジクロロエタン溶液中、0℃で3間処理した後、水洗による加水分解を行うことで高分子電解質膜を得た。本実施例で得られた高分子電解質膜のイオン交換容量、及び、電気伝導度を表1の比較例 4 に示す。

40

## (比較例 5)

2 cm x 3 cm PSU膜（50 μm）を、実施例 6 と同じスルホン化条件で処理したところ、反応溶液中に完全に溶解し、高分子電解質膜は得られなかった。

## (比較例 6)

2 cm x 3 cm のPSU膜（50 μm）を、0.01Mクロロスルホン酸の1,2-ジクロロエタン溶液中、0℃で3間処理した後、水洗による加水分解を行うことで高分子電解質膜を得た。本実施例で得られた高分子電解質膜のイオン交換容量、及び、電気伝導度を表1の比較例 6 に示す。

## (比較例 7)

下記の表 1 に示したナフィオン112（デュボン社製）について測定されたイオン交換容量

50

、電気伝導度、及び酸素透過率の結果を表1の比較例7に示す。

【0048】

本発明の高分子電解質膜は、高温での機械的特性や燃料不透過性に優れた芳香族高分子膜基材に、スルホン酸基の構造やスルホン化率が制御できるグラフト重合によりグラフト鎖を導入できることから、従来のスルホン化芳香族高分子電解質膜に比べ、高いプロトン伝導性、耐久性、及び、燃料不透過性を示す。これにより、メタノール、水素などを燃料とした携帯機器、家庭向けコージェネレーションや自動車用の電源として期待されている燃料電池に最適な、プロトン伝導性、耐久性、燃料不透過性に優れた高分子電解質膜を提供することができる。

【0049】

以下に、本発明の実施態様を示す。

(1) 芳香族高分子膜基材に、ビニルモノマーをグラフト重合した後、グラフト鎖の一部をスルホン酸基に化学変換して作製することを特徴とする高分子電解質膜。

(2) 芳香族高分子膜基材に、ビニルモノマーをグラフト重合した後、芳香族高分子鎖の一部をスルホン酸基に化学変換して作製することを特徴とする高分子電解質膜。

(3) 芳香族高分子膜基材に、ビニルモノマーをグラフト重合した後、グラフト鎖及び芳香族高分子鎖の一部をスルホン酸基に化学変換して作製することを特徴とする高分子電解質膜。

(4) 芳香族高分子膜基材が、ポリエーテルエーテルケトン構造を有することを特徴とする(1)乃至(3)のいずれかに記載の高分子電解質膜。

(5) 芳香族高分子膜基材が、ポリイミド構造を有することを特徴とする(1)乃至(3)のいずれかに記載の高分子電解質膜。

(6) 芳香族高分子膜基材が、ポリスルホン構造を有することを特徴とする(1)乃至(3)のいずれかに記載の高分子電解質膜。

(7) 芳香族高分子膜基材が、ポリエステル構造を有することを特徴とする(1)乃至(3)のいずれかに記載の高分子電解質膜。

(8) ポリエーテルケトン誘導体、ポリイミド誘導体、ポリスルホン誘導体、ポリエステル誘導体、ポリアミド誘導体、ポリカーボネート、ポリフェニレンサルファイド、又はポリベンゾイミダゾールから成る芳香族高分子膜基材にビニルモノマーをグラフト重合した後、グラフト鎖及び/又は芳香族高分子鎖の一部をスルホン酸基に化学変換することを特徴とする高分子電解質膜の製造方法。

(9) スルホン酸基保持可能な芳香環を持つビニルモノマーが、1)スルホン酸基保持可能な芳香環を持つビニルモノマー、2)加水分解でスルホン酸基に変換可能なハロゲン化スルホニル基若しくはスルホン酸エステル基を有するビニルモノマー、3)スルホン化反応でスルホン酸基が導入可能なハロゲンを有するビニルモノマー、又は4)芳香族高分子鎖への求電子置換スルホン化反応でスルホン化されることのない脂肪族ビニルモノマー、芳香環ビニルモノマー若しくはパーフルオロアルキルビニルモノマーであることを特徴とする(8)記載の方法。

10

20

30

## フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I			テーマコード(参考)		
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				

(72)発明者 前川 康成

群馬県高崎市綿貫町1 2 3 3 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1 2 3 3 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 鈴木 康之

群馬県高崎市綿貫町1 2 3 3 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

Fターム(参考) 4F071 AA43C AA51C AA60C AA64C AC03 AC05 AC10A AC14A AC19 AE19  
 AG02 AG12 AG14 AG28 FA05 FB01 FB06 FB07 FC04 FD02  
 FD04  
 4F073 AA11 BA23 BA27 BA31 BA32 BB01 CA53 CA65 EA03 EA19  
 EA37 FA05  
 5G301 CA05 CD01 CE10  
 5H026 AA06 BB00 BB03 EE18