

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6522394号

(P6522394)

(45) 発行日 令和1年5月29日(2019.5.29)

(24) 登録日 令和1年5月10日(2019.5.10)

(51) Int. Cl.	F I
<b>CO8J 5/22 (2006.01)</b>	CO8J 5/22 CEZ
<b>CO8F 285/00 (2006.01)</b>	CO8F 285/00
<b>HO1B 1/06 (2006.01)</b>	HO1B 1/06 A
<b>HO1B 13/00 (2006.01)</b>	HO1B 13/00 Z

請求項の数 13 (全 20 頁)

(21) 出願番号	特願2015-74241 (P2015-74241)	(73) 特許権者	000000099
(22) 出願日	平成27年3月31日 (2015.3.31)		株式会社 I H I
(65) 公開番号	特開2016-193987 (P2016-193987A)		東京都江東区豊洲三丁目1番1号
(43) 公開日	平成28年11月17日 (2016.11.17)	(73) 特許権者	301032942
審査請求日	平成30年3月26日 (2018.3.26)		国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構
			千葉県千葉市稲毛区穴川四丁目9番1号
		(74) 代理人	100093861
			弁理士 大賀 真司
		(74) 代理人	100129218
			弁理士 百本 宏之
		(72) 発明者	袖子田 竜也
			東京都江東区豊洲三丁目1番1号 株式会
			社 I H I 内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電解質膜および電解質膜の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

無機フィラーを含有する芳香族炭化水素系高分子樹脂の主鎖及び／又は該芳香族炭化水素系高分子樹脂に形成されたグラフト鎖に、イオン交換基が導入され、

前記無機フィラーはラジカル反応抑制性を備え、粘土鉱物としてのタルクを主成分とし

、

前記タルクは、前記芳香族炭化水素系高分子樹脂に対し 10 - 35 重量%である、  
電解質膜。

【請求項 2】

前記無機フィラーは、金属酸化物および金属粒子と、カーボンおよびカーボンナノ構造体と、ラジカルスカベンジャーとを含む群から一つ以上選択されるものを含有する請求項 1 に記載の電解質膜。

【請求項 3】

前記無機フィラーは、前記粘土鉱物としてモンモリロナイトと、カオリナイトと、パイロフィライトとを含む群から一つ以上選択されるものを含有する請求項 1 に記載の電解質膜。

【請求項 4】

前記金属酸化物および金属粒子が、少なくとも二酸化ケイ素と、スルホン化二酸化ケイ素と、アルミナと、酸化チタンと、酸化マンガンと、酸化銅と、酸化マグネシウムと、酸化ジルコニウムと、鉄と、銅とを含む群から一つ以上選択される請求項 2 に記載の電解質

10

20

膜。

【請求項 5】

前記カーボンおよびカーボンナノ構造体とが、カーボンブラックと、フラーレンと、カーボンナノチューブとを含む群から一つ以上選択される請求項 2 に記載の電解質膜。

【請求項 6】

前記ラジカルスカベンジャーが、セシウム含有化合物と、ジルコニウム含有化合物と、スルホン酸基含有カーボンナノ構造体と、スルホン酸基含有イオン交換樹脂とを含む群から一つ以上選択される請求項 2 に記載の電解質膜。

【請求項 7】

芳香族炭化水素系高分子樹脂が、主鎖にエチル基とエーテル基とフェニル基とのいずれか一つ以上を含む請求項 1 ないし請求項 6 のいずれか一項に記載の電解質膜。 10

【請求項 8】

芳香族炭化水素系高分子樹脂が、ポリエーテルエーテルケトン構造と、ポリエーテルケトン構造と、ポリイミド構造と、ポリスルホン構造と、ポリベンゾイミダゾール構造とからなる群から選択されるいずれかの構造を備える請求項 1 ないし請求項 7 のいずれか一項に記載の電解質膜。

【請求項 9】

芳香族炭化水素系高分子樹脂が、ポリフェニレンサルファイド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエチレンナフタレート、スーパーエンブラポリサルフォン、ポリエーテルサルフォン、ポリアリレート、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド、ポリイミド、又はこれらの誘導体である請求項 1 ないし請求項 8 のいずれか一項に記載の電解質膜。 20

【請求項 10】

芳香族炭化水素系高分子樹脂が、ポリエーテルエーテルケトン又はその誘導体である請求項 1 ないし請求項 9 のいずれか一項に記載の電解質膜。

【請求項 11】

溶解させた芳香族炭化水素系高分子樹脂に無機フィラーを分散させた後、該芳香族炭化水素系高分子樹脂を成膜させて芳香族炭化水素系高分子樹脂膜を作製する成膜工程と、該芳香族炭化水素系高分子樹脂膜に放射線を照射し、イオン交換基含有モノマーをグラフト重合させるグラフト重合工程とを含み、

前記無機フィラーはラジカル反応抑制性を備え、粘土鉱物としてのタルクを主成分とし、

前記タルクは、前記芳香族炭化水素系高分子樹脂に対し 10 - 35 重量%である、電解質膜の製造方法。

【請求項 12】

前記無機フィラーは、金属酸化物および金属粒子と、カーボンおよびカーボンナノ構造体と、ラジカルスカベンジャーとを含む群から選択されるいずれか一つ以上を含む請求項 11 に記載の電解質膜の製造方法。

【請求項 13】

グラフト重合工程において、芳香族炭化水素系高分子樹脂膜にビニルモノマーをグラフト重合させた後、イオン交換基含有モノマーをグラフト重合させる、請求項 11 または請求項 12 に記載の電解質膜の製造方法。 40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、主鎖にエチル基と、エーテル基と、フェニル基とのいずれか一つ以上を含む芳香族炭化水素系高分子樹脂を基材とし、該芳香族炭化水素系高分子樹脂の側鎖に、イオン交換基を導入させた電解質膜に関する。特にポリエーテルエーテルケトン (PolyEtherEtherKetone、PEEK) と、その類似体と、その誘導体と、これらのいずれか一つ以上を含むポリマーアロイとのいずれか一つを基材として用いる電解質膜に関する。

【背景技術】

## 【 0 0 0 2 】

水処理装置、食塩電解装置、燃料電池等に用いられる電解質膜は、用途に適した機械的強度とイオン伝導性（導電性として表される場合もある。）とが求められる。イオン伝導性の向上には、イオン交換基の導入量が多いほど好ましい。従来、イオン交換基を導入させる基材として、フッ素系樹脂が用いられる。

## 【 0 0 0 3 】

しかしフッ素系樹脂を用いる電解質膜は、欠点を有する。例えば、温度条件90 以上での使用に耐えないことや、イオン伝導性を高めるためにイオン交換基の導入量を増加させるに従って電解質膜が液状化し、使用に耐えなくなることである。そのため、上記の欠点を有するフッ素系樹脂に代わり、耐高温性、化学的安定性と機械的強度とイオン伝導性とを兼ね備える電解質膜を実現する基材が求められる。

10

## 【 0 0 0 4 】

フッ素系樹脂に代わる基材として、炭化水素系高分子樹脂が挙げられる。とりわけ、いわゆるスーパーエンジニアリングプラスチックといわれる芳香族炭化水素系高分子樹脂は耐熱温度が高く、機械的強度が高いため、注目される。

## 【 0 0 0 5 】

従来、電解質膜は共重合法やブロック重合法を用いて作製される。これらの製造方法は、一度の重合処理で、基材の作製（主鎖の結合）とイオン交換機能の付与（側鎖の結合）とを行う。そのため製造工程やモノマーの選定に多くの制約が生じる。すなわち電解質膜の各微細部分に異なる所望の機能を付与するため自由に構造設計することが困難である。

20

## 【 0 0 0 6 】

電解質膜の製造工程上の制約を軽減するため、放射線グラフト重合法が提案される。特許文献1には、芳香族炭化水素系高分子フィルム基材に、ビニルモノマーをグラフト重合させた後、該芳香族炭化水素系高分子フィルム基材に放射線を照射して、さらにスルホン酸基又はスルホン酸基へ変換できる官能基を有する機能性モノマーを、グラフト重合により導入した高分子電解質膜が開示される。

## 【 0 0 0 7 】

しかし炭化水素系高分子樹脂は、フッ素系樹脂と比較して相対的に化学的安定性が低い。その一因は、電解質膜の使用環境下にラジカルが存在すると、該ラジカルにより炭化水素系高分子樹脂の主鎖に含まれるエチル基や、エーテル基や、フェニル基に脱水素反応が起こるためである。すなわちラジカル存在下において炭化水素系高分子樹脂は、脱水素反応により主鎖の結合が切断され、分解反応が起こりやすい。

30

## 【 0 0 0 8 】

化学的安定性が低い炭化水素系高分子樹脂を用いた電解質膜は、食塩電解装置をはじめとする厳しい使用環境に耐えるラジカル耐性、強酸耐性、強アルカリ耐性等を備えない。しかし、高いイオン伝導性と機械的強度を兼ね備え、かつ使用環境に対応する化学的安定性、ラジカル耐性を備える電解質膜が求められる。

## 【 0 0 0 9 】

上記のラジカルによる脱水素反応を防ぐため、水素原子やメチル基を部分的にフッ素原子に置き換えたフッ素化が試みられる。しかし耐高温性、化学的安定性、機械的強度、イオン伝導性などで、十分な性能を発揮するまでに至らない。

40

## 【 先行技術文献 】

## 【 特許文献 】

## 【 0 0 1 0 】

【 特許文献 1 】 特開2009 67844号公報

## 【 発明の概要 】

## 【 発明が解決しようとする課題 】

## 【 0 0 1 1 】

本発明の課題は、炭化水素系高分子樹脂のラジカル反応性を抑制し、ラジカル耐性に優

50

れる電解質膜を提供することである。さらにイオン伝導性が良好な電解質膜を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明者らは上記課題を解決するため、鋭意研究した結果、ついに本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は、無機フィラーを含有する芳香族炭化水素系高分子樹脂の主鎖及び／又は該芳香族炭化水素系高分子樹脂に形成されたグラフト鎖に、イオン交換基が導入されてなる電解質膜である。該無機フィラーは、ラジカル反応抑制性を備える無機物であって、かつ、粘土鉱物と、金属酸化物および金属粒子と、カーボンおよびカーボンナノ構造体と、ラジカルスカベンジャーとを含む群から一つ以上選択されることが好ましい。芳香族炭化水素系高分子樹脂100質量部に対する無機フィラーの含有量は、0.1質量部以上50質量部以下が好ましい。これにより、得られる電解質膜のラジカル耐性を向上できる。

【0013】

ラジカル反応抑制性を備える無機物である粘土鉱物は、少なくともタルクと、モンモリロナイトと、カオリナイトと、パイロフィライトとを含む群から一つ以上選択される。ラジカル反応抑制性を備える無機物である金属酸化物および金属粒子は、少なくとも二酸化ケイ素と、スルホン化二酸化ケイ素と、アルミナと、酸化チタンと、酸化マンガんと、酸化銅と、酸化マグネシウムと、酸化ジルコニウムと、鉄と、銅とを含む群から一つ以上選択される。ラジカル反応抑制性を備える無機物であるカーボンおよびカーボンナノ構造体とは、カーボンブラックと、フラーレンと、カーボンナノチューブとを含む群から一つ以上選択される。

【0014】

ラジカル反応抑制性を備える無機物であるラジカルスカベンジャーが、セシウム含有化合物と、ジルコニウム含有化合物と、スルホン酸基含有カーボンナノ構造体と、スルホン酸基含有イオン交換樹脂とを含む群から一つ以上選択される。

【0015】

本発明は、所定の無機フィラーを含有させることにより、ラジカル耐性、耐酸性等、電解質膜の用途に応じた所望の機能を向上させることができる。本発明は、食塩電解装置、水処理装置、燃料電池等、種々の用途に適し汎用性が高い。とりわけ本発明は、基材となる炭化水素系高分子樹脂において、塩素ラジカルや水酸基ラジカルなどのラジカルによる分解反応が十分に抑制される。これにより本発明はラジカル耐性に優れ、特に食塩電解装置を始めとする電解装置用途として好適である。

【0016】

上記の芳香族炭化水素系高分子樹脂は、主鎖に芳香族（ベンゼン環）に加えてエチル基とエーテル基とフェニル基とのいずれか一つ以上を含む。該芳香族炭化水素系高分子樹脂は、好ましくは芳香族（ベンゼン環）にポリエーテルエーテルケトン構造と、ポリエーテルケトン構造と、ポリイミド構造と、ポリスルホン構造と、ポリベンゾイミダゾール構造とからなる群から選択されるいずれかの構造を備える。より好ましくは、ポリフェニレンサルファイド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエチレンナフタレート、スーパーエンブラポリサルフォン、ポリエーテルサルフォン、ポリアリレート、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド、ポリイミド、又はこれらの誘導体である。さらに好ましくは、ポリエーテルエーテルケトン又はその誘導体である。これにより本発明は、耐熱性、耐強アルカリ性、機械的強度が高い。

【0017】

本発明は、溶融させた芳香族炭化水素系高分子樹脂に無機フィラーを分散させた後、該芳香族炭化水素系高分子樹脂を成膜させて芳香族炭化水素系高分子樹脂膜を作製する成膜工程と、該炭化水素系高分子樹脂膜に放射線を照射し、イオン交換基含有モノマーをグラフト重合させるグラフト重合工程とを含む電解質膜の製造方法を包含する。

【0018】

10

20

30

40

50

溶融させた芳香族炭化水素系高分子樹脂に、無機フィラーとして、ラジカル反応抑制性を備え、かつ、粘土鉱物と、金属酸化物および金属粒子と、カーボンおよびカーボンナノ構造体と、ラジカルスカベンジャーとを含む群から選択されるいずれか一つ以上を分散させることが好ましい。また、成膜工程で、該芳香族炭化水素系高分子樹脂100質量部に対し、無機フィラーは、0.1質量部以上50質量部以下の添加量で分散させることが好ましい。

【0019】

該グラフト重合工程においては、芳香族炭化水素系高分子樹脂膜にビニルモノマーをグラフト重合させた後、イオン交換基含有モノマーをグラフト重合させることが好ましい。

【0020】

本発明は、所定の無機フィラーの添加により、所望の機能を強化させた電解質膜を製造できる。上記の無機フィラーは基材の成膜工程で添加され、基材となる芳香族炭化水素系高分子樹脂にイオン交換基を導入するためのグラフト重合工程とは別工程で行われる。これにより本発明は、グラフト重合工程の制約を受けずに、ラジカル耐性等の所望の機能を強化させた芳香族炭化水素系高分子樹脂膜を製造できる。すなわち本発明は、電解質膜の構造設計の自由度が高い。

【0021】

本発明においては、グラフト重合工程において、芳香族炭化水素系高分子樹脂膜にビニルモノマーをグラフト重合させた後、イオン交換基含有モノマーをグラフト重合させてもよい。これにより本発明は、イオン交換基含有モノマーのグラフト率を向上できる。

【発明の効果】

【0022】

本発明は、芳香族炭化水素系高分子樹脂のラジカル反応性を抑制し、電解質膜のラジカル耐性を向上できる。該電解質膜は、イオン伝導性も良好である。

【発明を実施するための形態】

【0023】

[電解質膜]

本発明は、基材として芳香族炭化水素系高分子樹脂を用い、該芳香族炭化水素系高分子樹脂に無機フィラーを含有させることにより、得られる電解質膜の化学的安定性を向上させ、所望の機能を強化できる。そのため、食塩電解装置等、ラジカルや強酸、強アルカリ等に対する耐性が特に求められる装置に好適である。

【0024】

本発明は、該芳香族炭化水素系高分子樹脂の主鎖やグラフト鎖にイオン交換基が導入される。該イオン交換基が導入されるのは主にグラフト鎖であるため、イオン交換基の導入量が増加しても機械的強度が損なわれない。したがって本発明は、機械的強度とイオン伝導性とが良好である。

【0025】

[炭化水素系高分子樹脂]

本発明においては、電解質膜として使用可能な機械的強度を備える公知の芳香族炭化水素系高分子樹脂を用いることができる。そのような芳香族炭化水素系高分子樹脂としては、主鎖に芳香族（ベンゼン環）に加えてエチル基とエーテル基とフェニル基とのいずれか一つ以上を含むものが好ましく、ポリエーテルエーテルケトン構造と、ポリエーテルケトン構造と、ポリイミド構造と、ポリスルホン構造と、ポリベンゾイミダゾール構造とからなる群から選択されるいずれかの構造を備えるものが好ましい。さらにガラス転移点T<sub>g</sub>が100 以上のものが好ましい。これにより電解質膜の耐熱性を向上できる。

【0026】

そのような芳香族炭化水素系高分子樹脂としては、いわゆるスーパーエンジニアリングプラスチックといわれる芳香族炭化水素系高分子樹脂を例示できる。より具体的な例として、ポリフェニレンサルファイド（PPS）、ポリエーテルエーテルケトン（PEEK）、ポリエチレンナフタレート（PEN）、スーパーエンブラポリサルフォン（PSU）、ポリエーテル

10

20

30

40

50

サルフォン (PES)、ポリアリレート (PAR)、ポリアミドイミド (PAI)、ポリエーテルイミド (PEI)、ポリイミド (PI)、又はこれらの誘導体等が挙げられる。PEEKとその誘導体とは、化学的安定性や耐強アルカリ性に優れるため、特に好ましい。

【0027】

本発明に用いられる芳香族炭化水素系高分子樹脂は、2種の芳香族炭化水素系高分子樹脂、または芳香族炭化水素系高分子樹脂と炭化水素系高分子樹脂を混合させて得られるポリマーアロイを包含する。該ポリマーアロイの例としては、PEEKと他の芳香族炭化水素系高分子樹脂とを混合させるポリマーアロイが挙げられる。PEEKと混合させる炭化水素系高分子樹脂としては、ジビニルベンゼン (DVB) の重合体、ポリフェニレンサルファイド (PPS)、ポリサルフォン (PSU)、ポリエーテルイミド (PEI)、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、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 (PFA) 等が挙げられる。

【0028】

上記に例示するポリマーアロイは、PEEKだけで作製した電解質膜と比較して、導電性に優れる。PEEKとPFAとを混合させたものは、導電性に加えラジカル耐性にも優れる場合もある。したがって、本発明所定の無機フィラーを上記のポリマーアロイに含有させることで、さらにラジカル耐性や導電性を向上できる。

【0029】

上記に例示するPEEK含有ポリマーアロイにおける、PEEKと混合させる炭化水素系高分子樹脂の含有量は、得られるポリマーアロイ100質量部に対し、0.1質量部以上50質量部以下が好ましく、0.5質量部以上40質量部以下がより好ましく、1質量部以上35質量部以下がさらに好ましい。上記の含有量が0.5質量部未満の場合、該ポリマーアロイを基材とする電解質膜の導電率の向上の効果が認められない場合がある。

【0030】

[無機フィラー]

本発明に用いられる無機フィラーは、電解質膜の基材としての芳香族炭化水素系高分子樹脂に含有させることで電解質膜の機能を向上できるフィラーである。当該無機フィラーを含有させることで向上できる機能の例としては、ラジカル耐性、耐強酸性、耐アルカリ性、含水率、導電性、IEC、強度が挙げられるが、これらに限定されない。

【0031】

本発明に用いられる無機フィラーとしては、ラジカル反応抑制性を備える無機物が好ましい。本発明においてラジカル反応抑制性を備える無機物とは、芳香族炭化水素系高分子樹脂に含有させることにより、塩素ラジカルや水酸基ラジカル等のラジカル存在下での該炭化水素系高分子樹脂の耐久性を向上できる無機物をいう。上記の耐久性は、実施例で説明する所定の試験方法により評価できる。

【0032】

ラジカル反応抑制性を備える無機フィラーとしては、粘土鉱物と、金属酸化物および金属粒子と、カーボンおよびカーボンナノ構造体と、ラジカルスカベンジャーとを含む群から一つ以上選択される。無機フィラーは、一種類を含有させてもよく二種類以上含有させてもよい。併用例としては、タルクとシリカとを併せて含有させることができる。

【0033】

いずれの場合も、無機フィラーの総質量は、芳香族炭化水素系高分子樹脂100質量部に対し、0.1質量部以上50質量部以下が好ましい。得られる電解質膜において無機フィラーの含有量が50質量部を超えると、芳香族炭化水素系高分子樹脂の含有量が相対的に低下する。その場合電解質膜の機械的強度が低下する。また無機フィラーの含有量を増加させても有意な機能向上が認められない場合がある。本発明は、上記の好ましい範囲内で無機フィラーを含有させることで、低コストで所望の電解質膜の機能を向上させ、かつ電解質膜の機械的強度を保持する。また芳香族炭化水素系高分子樹脂の成形性を向上させる観点から、上記の含有量は、0.5質量部以上40質量部以下がより好ましく、1質量部以上35質量部以下がさらに好ましい。

10

20

30

40

50

## 【0034】

本発明に用いられる粘土鉱物としては、タルク、モンモリロナイト、カオリナイト、パイロフィライト、ゼオライトから一つ以上選択されることが好ましい。上記に例示する粘土鉱物の一次粒子径は、 $0.1\mu\text{m}$ 以上 $2\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $0.6\mu\text{m}$ 以上 $1\mu\text{m}$ 以下がより好ましい。特に、タルクの場合は、 $0.1\mu\text{m}$ 以上 $2\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $0.2\mu\text{m}$ 以上 $1\mu\text{m}$ 以下がより好ましい。

## 【0035】

本発明に用いられる金属酸化物としては、遷移金属酸化物やアルカリ土類金属酸化物が挙げられる。具体例として、二酸化ケイ素、スルホン化二酸化ケイ素、アルミナ、酸化チタン、二酸化マンガ、酸化銅、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウムから一つ以上選択されることが好ましい。また本発明においては、ラジカル反応抑制性を備える金属粒子を無機フィラーとして用いてもよい。そのような金属粒子の例としては、鉄、銅が挙げられる。

## 【0036】

上記に例示する金属酸化物または金属粒子の平均粒子径は、 $0.1\mu\text{m}$ 以上 $15\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $0.1\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下がより好ましい。シリカの場合は、一次粒子径が $1\text{nm}$ 以上 $30\text{nm}$ 以下が好ましく、 $1\text{nm}$ 以上 $20\text{nm}$ 以下がより好ましい。二酸化マンガンの場合は、平均粒子径が $0.1\mu\text{m}$ 以上 $2\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $0.1\mu\text{m}$ 以上 $1\mu\text{m}$ 以下がより好ましい。

## 【0037】

本発明に用いられるカーボンおよびカーボンナノ構造体は、カーボンブラックと、フラーレンと、カーボンナノチューブとを含む群から一つ以上選択される。カーボンブラックとしてはケッチェンブラック（登録商標）、アセチレンブラック等が挙げられる。上記のカーボンおよびカーボンナノ構造体の平均粒子径は、カーボンブラックの場合は $1\text{nm}$ 以上 $45\text{nm}$ 以下が好ましく、 $1\text{nm}$ 以上 $40\text{nm}$ 以下がより好ましい。

## 【0038】

本発明に用いられるラジカルスカベンジャーとしては、セシウム含有化合物、ジルコニウム含有化合物、スルホン酸基含有カーボンナノ構造体、スルホン酸基含有イオン交換樹脂とを含む群から一つ以上選択される。セシウム含有化合物としては、酸化セシウム、セシウム塩等が挙げられる。セシウム塩の具体例としては、酢酸セシウム、炭酸セシウム、硝酸セシウム、塩化セシウム、タングステン酸セシウム、ヘテロポリ酸セシウム等が挙げられる。ジルコニウム含有化合物としては、酢酸ジルコニウム、炭酸ジルコニウム、硝酸ジルコニウム、塩化ジルコニウム、タングステン酸ジルコニウム等のジルコニウム塩が挙げられる。上記のセシウム含有化合物に由来するセシウムイオンや、ジルコニウム含有化合物に由来するジルコニウムイオンと、ラジカルイオンとを反応させることにより、ラジカル反応抑制性を発揮させることができる。酸化セシウム、酸化ジルコニウムの平均粒子径は $0.1\mu\text{m}$ 以上 $5\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $0.1\mu\text{m}$ 以上 $3\mu\text{m}$ 以下がより好ましい。スルホン化されたカーボンナノ構造体としては、スルホン化フラーレン、スルホン化カーボンナノチューブ、スルホン化カーボンブラックが挙げられる。

## 【0039】

上記の好ましい粒子径を備える無機フィラーは、芳香族炭化水素系高分子樹脂に均質に分散される。上記の好ましい範囲の上限を超える場合、均質に分散されない場合がある。一方、上記の好ましい範囲の下限を超える場合、ラジカル耐性、耐強酸性、含水率、導電性等の機能の所望の向上が得られない。なお上記の無機フィラーの粒子径は、透過型電子顕微鏡(TEM)により測定できる。

## 【0040】

上記の無機フィラーを用いることで、本発明の電解質膜の機能のうち、特に顕著な向上が認められる機能として、ラジカル耐性と導電性とを説明する。ただし本発明の無機フィラーは、電解質膜の他の機能を向上させることもできる。

## 【0041】

(ラジカル耐性)

10

20

30

40

50

本発明は、ラジカル反応抑制性を備える無機フィラーを芳香族炭化水素系高分子樹脂に含有させることにより、得られる電解質膜のラジカル耐性を向上させることができる。ラジカル耐性の向上に特に適する無機フィラーとしては、タルク、シリカ、二酸化マンガ、カーボンブラック等が好ましく、タルク、二酸化マンガがより好ましい。

#### 【0042】

本発明のラジカル耐性は、例えば、本発明を塩素ラジカルや水酸基ラジカル等のラジカル存在下に暴露させ、暴露開始時から所定時間経過後の劣化状態を観察することで評価できる。上記の無機フィラーを含有させることにより、本発明の電解質膜は劣化が抑制され高耐久性を備える。そのため本発明は、例えば食塩電解装置での使用が十分に可能である。

10

#### 【0043】

塩素ラジカルへの耐性向上のための無機フィラーの含有量は、芳香族炭化水素系高分子樹脂100質量部に対し、1質量部以上35質量部以下が好ましく、3質量部以上31質量部以下がより好ましく、10質量部以上27質量部以下がさらに好ましい。これにより本発明は、良好な塩素ラジカル耐性を得ることができる。含有量が1質量部未満の場合、塩素ラジカル耐性の向上が不十分になるため、得られる電解質膜の用途が限定される。含有量が35質量部を超える場合、電解質膜の機械的強度が不足する。なお無機フィラーの種類により、その詳細な含有量は異なる。無機フィラーの種類ごとの含有量の例は、実施例として記載した。

#### 【0044】

##### (イオン伝導性)

電解質膜のイオン伝導性は、イオン交換基の導入量や電解質膜の含水率に依存する。電解質膜の含水率を向上させる無機フィラーとしては、水和性が高いものが好ましく、具体的にはタルク、シリカ等が好ましい。上記の高水和性の無機フィラーが、炭化水素系高分子樹脂のミクロ相分離構造内の親水性部分に適切に分散されることにより、本発明の含水率を向上できる。その結果、本発明はイオン伝導性が良好である。本発明のイオン伝導性は、例えば導電率で評価できる。本発明の導電率は、少なくとも0.005S/cm以上であり、より好ましくは、0.1S/cm以上である。

20

#### 【0045】

上記のイオン伝導性向上のための無機フィラーの含有量は、電解質膜の用途に応じた必要な導電率を確保できるように炭化水素系高分子樹脂に含有させればよく、炭化水素系高分子樹脂100質量部に対し、0.1質量部以上50質量部以下が好ましく、0.5質量部以上40質量部以下であることがより好ましく、1質量部以上35質量部以下がより好ましい。0.1質量部未満の場合は、必要なイオン伝導性を得られない。また適切な導電率を得られない。一方50質量部を超える場合は、電解質膜の強度が低下する。なお無機フィラーの種類により、その詳細な含有量は異なる。無機フィラーの種類ごとの含有量の例は、実施例として記載した。

30

#### 【0046】

##### [イオン交換基]

本発明において芳香族炭化水素系高分子樹脂に導入されるイオン交換基は、カチオン交換基とアニオン交換基とのいずれでもよい。プロトン、ナトリウムイオンなどのカチオンをイオン交換するために導入されるカチオン交換基としては、スルホン酸基、カルボン酸基、ホスホン酸基等が挙げられ、より好ましくはスルホン酸基が導入される。水酸化物イオン、塩素イオンなどのアニオンをイオン交換するために導入されるアニオン交換基としては、アンモニウム基が導入される。

40

#### 【0047】

電解質膜のイオン伝導性向上の観点からは、本発明におけるイオン交換基の含有量は多いほど好ましい。具体的には、少なくとも電解質膜のIECが0.2meq/g以上になるように、好ましくは0.5meq/g以上になるように、より好ましくは、0.7meq/g以上になるように、さらに好ましくは1meq/g以上になるように含有させることが好ましく、2meq/g以上になるよ

50



うに含有させることがより好ましい。本発明においては、放射線グラフト重合法を適用してイオン交換基を芳香族炭化水素系高分子樹脂に導入させることで、上記の好ましいIECを備える電解質膜を得られる。本発明は、所定の無機フィラーを含有しない従来の炭化水素系高分子樹脂膜を用いる電解質膜と少なくとも同等のIECを得ることができる。具体的なIECは2meq/g以上である。

#### 【0048】

本発明のイオン交換基は主にグラフト重合によって導入させるため、グラフト率が高いほどイオン交換基を導入させることができる。したがってイオン伝導性を向上させる観点からは、該芳香族炭化水素系高分子樹脂のグラフト率が高いほど好ましい。本発明に用いられる芳香族炭化水素系高分子樹脂のグラフト率は少なくとも10%である。グラフト率が10%未満の場合、イオン交換基の導入量が少なくなりIECが不十分になる。またグラフト重合の反応温度や反応時間等の反応条件を適宜調整することにより、グラフト率は50~200%に、より好ましくは80~200%に、さらに好ましくは100~200%に上昇させることができる。

#### 【0049】

上記の無機フィラーを含有する芳香族炭化水素系高分子樹脂は、本発明の電解質膜の基材として、従来公知の方法でフィルム状、シート状等に成膜されて用いられる。成膜された芳香族炭化水素系高分子樹脂の膜厚は、機械的強度を確保する為、5 $\mu$ m以上であることが好ましい。また、膜厚が200 $\mu$ mを超える場合、電解質膜の機能が低下し、いずれの用途にも適さなくなる。

#### 【0050】

したがって、成膜された芳香族炭化水素系高分子樹脂の膜厚は、10 $\mu$ m以上200 $\mu$ m以下が好ましく、10 $\mu$ m以上180 $\mu$ m以下がより好ましく、10 $\mu$ m以上120 $\mu$ m以下がさらに好ましい。該膜厚は、電解質膜の用途に応じて上記の好ましい範囲内で適宜調整される。例えば、本発明の電解質膜を食塩電解装置用途で用いる場合の膜厚は、50 $\mu$ m以上160 $\mu$ m以下が好ましく、50 $\mu$ m以上120 $\mu$ m以下がより好ましい。

#### 【0051】

##### [電解質膜の製造方法]

本発明の電解質膜の製造方法は、熔融させた芳香族炭化水素系高分子樹脂に無機フィラーを分散させた後、該芳香族炭化水素系高分子樹脂を成膜させて芳香族炭化水素系高分子樹脂膜を作製する成膜工程と、該芳香族炭化水素系高分子樹脂膜に放射線を照射し、イオン交換基含有モノマーをグラフト重合させるグラフト重合工程とを含む。

#### 【0052】

本発明は、芳香族炭化水素系高分子樹脂に放射線を照射する前に、該芳香族炭化水素系高分子樹脂とビニルモノマーとをグラフト重合させ、芳香族炭化水素系高分子樹脂にグラフト鎖を形成させることが好ましい。これにより芳香族炭化水素系高分子樹脂へのイオン交換基含有モノマーのグラフト率を向上できる。

#### 【0053】

##### [成膜工程]

本工程においては、芳香族炭化水素系高分子樹脂に所定の無機フィラーを添加し、分散させる。無機フィラーを均質に分散させるため、芳香族炭化水素系高分子樹脂を混練可能な粘度になるまで熔融させた状態で無機フィラーを添加し、混練することが好ましい。混練温度は、用いられる芳香族炭化水素系高分子樹脂の融点以上であればよく、例えば、ポリエーテルエーテルケトンの場合は350~400℃が好ましい。

#### 【0054】

熔融させた芳香族炭化水素系高分子樹脂に、所定の無機フィラーを添加して混練する。無機フィラーは、本発明の作用効果を損なわない限り、1種を添加してもよく2種以上を添加してもよい。2種以上を添加する場合、同じ機能を向上させる無機フィラーを併用してもよく、互いに異なる機能を向上させる無機フィラーを添加してもよい。また2種以上の無機フィラーの添加順序に制限はない。

## 【 0 0 5 5 】

熔融させた炭芳香族化水素系高分子樹脂に添加される無機フィラーの添加量は、得られる電解質膜に含有される無機フィラーの含有量に相当する。したがって電解質膜に含有させる無機フィラーの所望の含有量に対応する添加量の無機フィラーを、熔融させた炭芳香族化水素系高分子樹脂に添加すればよい。

## 【 0 0 5 6 】

芳香族炭化水素系高分子樹脂に対する無機フィラーの添加量は、芳香族炭化水素系高分子樹脂100質量部に対し、0.1質量部以上50質量部以下が好ましく、0.5質量部以上40質量部以下がより好ましく、1質量部以上35質量部以下がさらに好ましい。したがって2種以上の無機フィラーを含有させる場合は、添加される無機フィラーの添加量の合計が上記の好ましい範囲の添加量になるようにする。具体例としては、タルクを1質量部以上35質量部以下と、シリカを1質量部以上35質量部以下とを添加する場合がある。

## 【 0 0 5 7 】

無機フィラーを添加した後、芳香族炭化水素系高分子樹脂を、無機フィラーが均質に分散するまで混練する。上記の混練は、芳香族炭化水素系高分子樹脂が混練可能な粘度を保持できる温度として好ましくは、350 以上400 以下で行われる。混練装置は、従来公知のものをを用いることができる。2軸混練押出機を用いる場合、吐出速度は2kg/hr以上8kg/hr以下が好ましく、混練回転数は400rpm以上600rpm以下が好ましい。

## 【 0 0 5 8 】

取扱性の観点から、混練終了後の炭化水素系高分子樹脂はペレット化することが好ましい。またペレット化させた無機フィラー含有芳香族炭化水素系高分子樹脂を再び熔融し、上記の混練工程を2～10回繰り返してもよい。これにより無機フィラーの分散性を向上できる。上記の混練工程では、架橋剤や分散剤を添加させてもよい。

## 【 0 0 5 9 】

混練終了後、無機フィラーを均質に分散させた芳香族炭化水素系高分子樹脂をシート加工機を用いて成膜する。シート成型時の処理温度は、350 以上450 以下が好ましい。成膜させた芳香族炭化水素系高分子樹脂を急冷し、硬化させることで芳香族炭化水素系高分子樹脂膜を作製できる。急冷時の処理温度は、用いる芳香族炭化水素系高分子樹脂の硬化温度より低く、好ましくは80 以上140 以下である。シート加工機としては、ダイコーター、Tコーターが用いられる。

## 【 0 0 6 0 】

## 〔 グラフト重合工程 〕

本工程では、得られた芳香族炭化水素系高分子樹脂膜にイオン交換基含有モノマーをグラフト重合させる。炭化水素系高分子樹脂のグラフト鎖にイオン交換基を導入させることで、芳香族炭化水素系高分子樹脂の機械的強度を損なうことなく、所望のイオン交換容量を確保できる。

## 【 0 0 6 1 】

本発明は、芳香族炭化水素系高分子樹脂膜にビニルモノマーを重合させた後、上記のイオン交換基含有モノマーをグラフト重合させることが好ましい。ビニルモノマーの重合方法としては熱グラフト重合が好ましく、他の方法としては、放射線グラフト重合法等が挙げられる。

## 【 0 0 6 2 】

## 〔 ビニルモノマー反応工程 〕

熱グラフト重合法を適用する場合、まずビニルモノマーを分散させたビニルモノマー反応液を調製する。溶媒としては、1,4-ジオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル類、トルエン、ヘキサン等の炭化水素類、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等のアルコール類、アセトン、メチルイソプロピルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類、イソプロピルアミン、ジエタノールアミン、N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド等の含窒素化合物等を例示できる。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 6 3 】

本発明で用いられるビニルモノマーは、所定の芳香族炭化水素系高分子樹脂の主鎖にグラフト鎖を形成できるものであればよく、下記式(1)で表されるモノマーが例示される。

## 【 化 1 】



(上記式(1)において、Xは、H、OH、F、Cl、または炭化水素である。Rは炭化水素及びその誘導体である。)

## 【 0 0 6 4 】

式(1)で表されるモノマーとして、式(1)に含まれるRが、芳香環を含む炭化水素やカルボニル基やアミド基を有する炭化水素であるモノマーを例示できる。より具体的な例示としては、スチレンおよびその誘導体、アクリル酸およびその誘導体、アクリルアミド類、ビニルケトン類、アクリルニトリル類、ビニルフッ素系モノマー、またはこれらの多官能性モノマーが挙げられる。

## 【 0 0 6 5 】

多官能性モノマーの具体例としては、ジビニルベンゼン、ビスビニルフェニルエタン、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、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、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、1,4-ジフェニル1,3-ブタジエン、ジアリルエーテル、ブタジエン、イソブテンが挙げられる。これらの多官能性モノマーは、熱グラフト重合性が高いため好ましい。また芳香族炭化水素系高分子樹脂の主鎖に架橋構造を形成できるため、電解質膜の機械的強度を向上できる場合がある。

## 【 0 0 6 6 】

上記のビニルモノマー反応液に、無機フィラーを含有する芳香族炭化水素系高分子樹脂膜を浸漬させ、不活性ガス雰囲気下または大気中で重合反応を行う。温度条件は、40℃以上100℃以下が好ましい。反応終了後、グラフト鎖を形成させた芳香族炭化水素系高分子樹脂膜を不活性ガス雰囲気下または大気中で乾燥させる。ビニルモノマーのグラフト率は、1%以上50%以下である。なおビニルモノマーのグラフト率は、芳香族炭化水素系高分子樹脂膜の上記反応前の乾燥時重量( $W_1$ )と同反応後の乾燥時重量( $W_2$ )とを測定して下記式(2)により求めることができる。

## 【 数 1 】

$$\text{ビニルモノマーのグラフト重合率} = (W_2 - W_1) / W_2 \times 100 \quad (2)$$

## 【 0 0 6 7 】

## [ 放射線グラフト重合工程 ]

グラフト鎖を形成させた芳香族炭化水素系高分子樹脂膜は、乾燥後、放射線を照射し、ラジカルを生成させる。芳香族炭化水素系高分子樹脂膜に、上記に例示するビニルモノマーを予めグラフトする方法によりグラフト鎖を形成させておくことで、ラジカル生成量を向上させることができる。生成させたラジカルと、イオン交換基含有モノマーとを反応させて、芳香族炭化水素系高分子樹脂にイオン交換基を導入させる。

## 【 0 0 6 8 】

本発明で用いる放射線グラフト重合法の例として、前照射法と同時照射法とが挙げられる。前照射法とは、基材となる芳香族炭化水素系高分子樹脂に放射線を照射後、イオン交換基を含有するモノマーを反応させる方法である。同時照射法とは、基材となる炭化水素系高分子樹脂と、イオン交換基含有モノマーとに同時に放射線を照射して上記モノマーを反応させる方法である。本発明においては、上記のいずれの方法を適用してもよい。ホモポリマーの生成量を抑制する観点からは前照射法を適用することが好ましい。

## 【 0 0 6 9 】

さらに前照射法としてはポリマーラジカル法と、パーオキサイド法とが挙げられる。ポリマーラジカル法とは、芳香族炭化水素系高分子樹脂のフィルムに不活性ガス雰囲気下で放射線を照射する方法である。パーオキサイド法とは、芳香族炭化水素系高分子樹脂のフィルムを酸素存在下で照射する方法である。本発明においては上記のいずれの方法を適用してもよく、ポリマーラジカル法が好ましい。

## 【 0 0 7 0 】

芳香族炭化水素系高分子樹脂に照射する放射線の種類としては、 $\gamma$ 線、X線、電子線、イオンビーム、紫外線等を例示できる。 $\gamma$ 線、電子線は、ラジカル生成が容易なため好ましく用いられる。放射線照射量は、1kGy以上500kGy以下が好ましい。1kGy未満の場合、グラフト鎖の形成が不十分になる。500kGyを超える場合、芳香族炭化水素系高分子樹脂が破損するため、機械的強度が不十分になる。

## 【 0 0 7 1 】

## [ イオン交換基含有モノマー反応液の調製 ]

芳香族炭化水素系高分子樹脂とイオン交換基含有モノマーとの反応は、溶媒にイオン交換基含有モノマーを分散させたイオン交換基含有モノマー反応液に、芳香族炭化水素系高分子樹脂を浸漬させて行うことが好ましい。これによりイオン交換基含有モノマーのホモポリマー化を抑制できる。

## 【 0 0 7 2 】

所定のイオン交換基含有モノマーを溶媒に分散させたイオン交換基含有モノマー反応液を調製する。上記溶媒に分散させるイオン交換基含有モノマーは1種でもよく2種以上でもよい。所定の溶媒で上記のモノマーを希釈させることにより、ホモポリマーの生成を抑制できる。イオン交換基含有モノマーとしては、スチレンスルホン酸エチルエステル(ETSS)、スチレンスルホン酸、スチレンスルホン酸ナトリウムなどが好ましい。

## 【 0 0 7 3 】

上記のイオン交換基含有モノマー反応液中のイオン交換基含有モノマーの濃度は、20容積%以上80容積%以下が好ましい。溶媒としては、ジオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル類、トルエン、ヘキサン等の炭化水素類、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等のアルコール類、アセトン、メチルイソプロピルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類、イソプロピルアミン、ジエタノールアミン、N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド等の窒素含有化合物等を例示できる。

## 【 0 0 7 4 】

上記のイオン交換基含有モノマー反応液に、無機フィラーを含有する芳香族炭化水素系高分子樹脂膜を浸漬させ、不活性ガス雰囲気下または空气中で重合反応を行う。反応雰囲気中の酸素濃度は、ラジカルの失活を抑制する観点から低いほど好ましく、0.01容積%以下がより好ましい。0.01容積%を超えると、ラジカルが失活しグラフト率が低くなる。不活性ガスとしては窒素、アルゴン等が用いられる。

## 【 0 0 7 5 】

重合時の温度条件は、40℃以上100℃以下が好ましい。これによりホモポリマーの生成やラジカルの失活を抑制できる。上記の好ましい反応条件で放射線グラフト重合工程を行うことにより、イオン交換基含有モノマーのグラフト率は、10%以上になり、好ましくは50%以上、より好ましくは80%以上、さらに好ましくは100%以上になり200%まで上昇させることができる。

## 【 0 0 7 6 】

## [ イオン交換基有効化工程 ]

上記の放射線グラフト重合法によりイオン交換基を導入させた芳香族炭化水素系高分子樹脂膜は、洗浄、乾燥後、従来公知の方法でイオン交換基を有効化させる。具体例としては、炭化水素系高分子樹脂膜を、純水に90℃以上95℃以下で浸漬させて加水分解処理する方法等が挙げられる。これにより本発明の電解質膜を製造することができる。

## 【0077】

本発明の製造方法により得られる電解質膜のIECは、0.2meq/g以上3.0 meq/g以下であり、好ましくは0.5meq/g以上3.0 meq/g以下であり、より好ましくは、0.7meq/g以上3.0 meq/g以下であり、さらに好ましくは1meq/g以上3.0 meq/g以下である。本発明の電解質膜は、炭化水素系高分子樹脂膜を基材とするため、機械的強度、耐強アルカリ性、耐薬品性に優れる。また所定の無機フィラーを添加することで、電解質膜のラジカル耐性、耐酸性、イオン伝導性等を向上させることができる。上記の作用効果を備える本発明の電解質膜は、食塩電解装置、水处理装置、燃料電池、電解濃縮装置等に好適である。

## 【0078】

本発明は、従来公知の食塩電解装置において、電解槽に設けられる陽極室と負極室との間に介在させて用いられる。食塩電解装置においては、両極に電位を与えることにより、電解槽内で苛性ソーダや塩素ガス、塩酸等が高濃度で生成するほか、塩素ラジカルも大量に発生する。そのような環境下においても、本発明は化学的安定性がありラジカル耐性に優れるため、劣化が少ない。これにより本発明は、食塩電解装置の耐久性向上に寄与する。また本発明は危険物質を含まないため、廃棄処理が簡便である。その結果、本発明は食塩電解装置を低コスト化できる。

## 【実施例】

## 【0079】

本発明を、実施例を用いてさらに説明する。ただし本発明は以下に記載する実施例に限定されない。

## 【0080】

## [ 実施例15、比較例1 ]

## ( 成膜工程 )

混練装置内に、芳香族炭化水素系高分子樹脂としてのPEEK粉末と、無機フィラーとしてのタルク粉末（一次粒子径 $0.6\mu\text{m}$ ）とを投入し、温度条件 $350^\circ\text{C}$ 以上でPEEK粉末を熔融させながらタルク粉末と混練した。タルク粉末の添加量は、PEEK粉末とタルク粉末との混練物におけるタルク粉末の含有率が10%となるようにした。混練装置は、2軸混練押出機（パーカーコーポレーション社製HK25D）を用いた。PEEK粉末中にタルク粉末を分散させた後、混練を終了し、タルクを含有させたPEEKをペレット化した。該ペレットを再び混練装置内に投入して熔融させ、さらにタルクとPEEKとを混練させた。上記のペレットを乾燥させた。

## 【0081】

乾燥させたタルク含有PEEKのペレットをシート加工機に投入し、温度条件 $380^\circ\text{C}$ で加熱しながら、シート成型し成膜した。得られたタルク含有PEEK膜を、急冷し硬化させた。硬化後のタルク含有PEEK膜の膜厚は、 $100\mu\text{m}$ であった。

## 【0082】

## ( グラフト重合工程 )

得られたタルク含有PEEK膜から寸法 $2\text{cm}\times 3\text{cm}$ の試験片を切り出した。ジビニルベンゼン（DVB）を1,4 ジオキサンに添加したDVB反応液を調製した。容器内で試験片とDVB反応液とを大気中、 $90^\circ\text{C}$ で反応させ、DVBモノマーをPEEKに重合させて、PEEKにグラフト鎖を形成させた。反応終了後、試験片をアルゴン雰囲気下、1時間乾燥させた。試験片の乾燥状態の重量を測定し、DVBモノマーとの反応後のタルク含有PEEK膜の放射線照射前の乾燥時重量（ $W_2$ ）とした。

## 【0083】

乾燥後の試験片をガラス容器に入れ、アルゴン雰囲気下で $30\text{kGy}$ の線を照射した。また、スチレンスルホン酸エチルエステル（ETSS）を1,4 ジオキサンに添加したETSS反応液を調製した。上記ガラス容器内で該ETSS反応液に試験片を浸漬させた。その後、アルゴン雰囲気下、反応温度 $85^\circ\text{C}$ で試験片とETSS反応液とを24時間反応させ、ETSSモノマーとPEEKとを重合させ、スルホン酸基をPEEKに導入させた。反応終了後、試験片を洗浄し乾燥させた。グラフト重合工程終了後の試験片の乾燥状態の重量を測定し、グラフト重合工程終了

後の重量 ( $W_3$ ) とした。式 (3) により ETSS モノマーのグラフト率を求めた。 $W_2$  は、DVB モノマーとの反応後のタルク含有 PEEK 膜の放射線照射前の乾燥時重量である。

【数 2】

$$\text{ETSS モノマーグラフト率 (\%)} = 100(W_3 - W_2)/W_2 \quad (3)$$

【0084】

(イオン交換基有効化工程)

ガラス容器内で、グラフト重合工程終了後の試験片を、純水に 95 で浸漬させて加水分解処理を行い、実施例 1 の電解質膜を得た。

【0085】

PEEK 粉末と無機フィラーとしてのタルク粉末との混練物における、タルク粉末の添加率をそれぞれ 15%、20%、25%、30% に変えた他は、実施例 1 と同様にして電解質膜を作製し実施例 2 5 とした。またタルク粉末を添加しなかった他は実施例 1 と同様にして電解質膜を作製し、比較例 1 とした。実施例 2 5 および比較例 1 の試験片について式 (3) により ETSS モノマーグラフト率を求めた。実施例 1 5 および比較例 1 の ETSS モノマーグラフト率を表 1 に示す。

【0086】

【表 1】

	無機フィラー		ETSS モノマー グラフト率 (%)
	種類	含有率 (%)	
実施例 1	タルク	10	48.7
実施例 2	タルク	15	35.6
実施例 3	タルク	20	25.3
実施例 4	タルク	25	21.1
実施例 5	タルク	30	17.3
比較例 1	—	0	37.5

【0087】

[塩素ラジカル耐性]

実施例 1 5 および比較例 1 の電解質膜を寸法 2cm × 3cm で各 5 枚切り出し、それぞれ塩素に暴露した。暴露開始時から 16 時間経過後の各電解質膜の劣化状態を観察し、劣化度を 6 段階で評価した。6 段階の評価はそれぞれ下記のとおりである。実施例 1 5 および比較例 1 の切り出した電解質膜の評価結果についてそれぞれ平均値を求め、表 1 に記載した。

[劣化度評価]

- 1: 試験中に割れが発生し、小片に分散した。
- 2: 試験中に一部に割れが発生したが、膜面積の 50% 以上は膜形状を維持した。
- 3: 試験後も膜形状を留めたが、取り出した際に力を加えなくても割れた。
- 4: 試験後も膜形状を留めたが、荷重 1kg を加えると割れた。
- 5: 試験後も膜形状を留め、荷重 1kg を加えても割れなかったが、荷重 2kg を加えると割れた。
- 6: 試験後も膜形状を留め、荷重 2kg を加えても割れずに、しなやかさを保った。

【0088】

[導電率]

膜厚がいずれも 100 μm の実施例 1 5 および比較例 1 の電解質膜を寸法 2cm × 3cm で切り出した。切り出した各電解質膜について、それぞれ交流インピーダンスメーターを用いて膜抵

抗測定を行った。膜抵抗測定は、各電解質膜を1M硫酸水溶液で湿潤させた後、対極となる2つのPt電極（電極間距離5mm）の間に配置し、100kHzの交流電流を印加して行った。得られた膜抵抗値 $R_m$ （ ）に基づき、式（4）により各電解質膜の導電率を求めた。式（4）において、 $d$ は電極間距離、 $S$ は電解質膜の膜面積である。

【数3】

$$\text{導電率 (S/cm)} = d / (R_m \cdot S) \quad (4)$$

【0089】

[イオン交換容量(IEC)]

導電率測定後の実施例15および比較例1の電解質膜を、それぞれ0.1M硫酸水溶液に50で4時間以上浸漬し、プロトン型とした。さらに50の飽和食塩水に4時間浸漬して、プロトン型を $\text{SO}_3\text{Na}$ 型に置換させた。上記の各電解質膜を取り出した後の飽和食塩水を0.1M NaOHで中和滴定して、置換させたプロトン( $\text{H}^+$ )を定量し、各電解質膜の酸性基濃度 $[n(\text{酸性基})_{\text{obs}}]$ を求めた。

【0090】

グラフト重合工程終了後の電解質膜の乾燥時重量 $W_3$ と、酸性基濃度 $[n(\text{酸性基})_{\text{obs}}]$ とを用いて、式（5）により各電解質膜のIECを求めた。

【数4】

$$\text{IEC (meq/g)} = [n(\text{酸性基})_{\text{obs}}] / W_3 \quad (5)$$

【0091】

実施例15および比較例1についての塩素ラジカル耐性の評価結果と、IECと導電率との測定結果を表2に示す。

【0092】

【表2】

	無機フィラー		塩素ラジカル耐性	IEC (meq/g)	導電率 (S/cm)
	種類	含有率(%)			
実施例1	タルク	10	5.90	0.51	0.022
実施例2	タルク	15	6	0.42	0.007
実施例3	タルク	20	6	0.35	0.009
実施例4	タルク	25	6	0.35	0.009
実施例5	タルク	30	6	0.29	0.006
比較例1	—	0	1	0.94	0.012

【0093】

[実施例68、比較例2]

(成膜工程)

混練装置内に、芳香族炭化水素系高分子樹脂としてのPEEK粉末と、無機フィラーとしての疎水化処理をしていない親水性シリカ粉末（一次粒子径12nm）とを投入し、温度条件350以上でPEEK粉末を熔融させながらシリカ粉末と混練した。親水性シリカ粉末の添加量は、PEEK粉末とタルク粉末の混練物における親水性シリカ粉末の含有量が1%となるようにした。混練装置は、2軸混練押出機（パーカーコーポレーション社製HK25D）を用いた。PEEK粉末中に親水性シリカ粉末を分散させた後、混練を終了し、親水性シリカ粉末を含有させたPEEKをペレット化した。該ペレットを再び混練装置内に投入して熔融させ、さらにシリカとPEEKとを混練させた。得られたペレットを乾燥させた。

10

40

50

## 【 0 0 9 4 】

乾燥させた親水性シリカ粉末含有PEEKのペレットをシート加工機に投入し、温度条件380 で加熱しながら、シート成型した。シート成型されたタルク含有PEEK膜を、急冷し硬化させた。硬化後のシリカ粉末含有PEEK膜の膜厚は、100  $\mu\text{m}$ であった。

## 【 0 0 9 5 】

得られた親水性シリカ粉末含有PEEK膜について、実施例1と同じグラフト重合工程とイオン交換基有効化工程とを行い、実施例6の電解質膜を得た。また、PEEK粉末と、無機フィラーとしての親水性シリカ粉末との混練物における親水性シリカ粉末の添加率をそれぞれ3%、5%に変えた他は、実施例6と同様にして電解質膜を作製し、実施例7、実施例8とした。さらに親水性シリカ粉末を添加しなかった他は実施例6と同様にして電解質膜を作製し、比較例2とした。実施例6 8および比較例2の試験片について、式(3)によりETSSモノマーグラフト率を求めた。実施例6 8および比較例2のETSSモノマーグラフト率を表3に示す。

10

## 【 0 0 9 6 】

【表 3】

	無機フィラー		ETSS モノマー グラフト率 (%)
	種類	含有率 (%)	
実施例 6	シリカ	1	36.1
実施例 7	シリカ	3	38.6
実施例 8	シリカ	5	27.8
比較例 2	—	0	37.5

## 【 0 0 9 7 】

実施例6 8と比較例2とのIECを実施例1と同じ測定方法で測定した。また実施例6 8および比較例2の電解質膜を寸法2cm×3cmで各1枚切り出し、実施例1と同じ方法で塩素ラジカル耐性を評価した。IECの測定結果と塩素ラジカル耐性の評価結果とを表4に示す。

30

## 【 0 0 9 8 】

【表 4】

	無機フィラー		塩素ラジカル耐性	IEC (meq/g)	導電率 (S/cm)
	種類	含有率 (%)			
実施例 6	シリカ	1	4	0.91	0.018
実施例 7	シリカ	3	4	0.88	0.022
実施例 8	シリカ	5	4	0.74	0.007
比較例 2	—	0	1	0.94	0.012

## 【 0 0 9 9 】

[ 実施例9 12、比較例3 ]

( 成膜工程 )

混練装置内に、芳香族炭化水素系高分子樹脂としてのPEEK粉末と、無機フィラーとしての二酸化マンガン粉末（平均粒子径1  $\mu\text{m}$ ）とを投入し、温度条件350 以上でPEEK粉末を溶融させながら二酸化マンガン粉末と混練した。二酸化マンガン粉末の添加量は、PEEK粉末と二酸化マンガン粉末との混練物における二酸化マンガン粉末の含有率が3%となるよ

50



うにとした。混練装置は、2軸混練押出機（パーカーコーポレーション社製HK25D）を用いた。PEEK粉末中に二酸化マンガンを分散させた後、混練を終了し、二酸化マンガンを含有させたPEEKをペレット化した。該ペレットを再び混練装置内に投入して熔融させ、さらにシリカとPEEKとを混練させた。その後、得られたペレットを乾燥させた。

【0100】

乾燥させた二酸化マンガンを含有PEEKのペレットをシート加工機に投入し、温度条件380℃以上で加熱しながら、シート成型し成膜した。得られた二酸化マンガンを含有PEEK膜を、温度条件120℃で急冷し硬化させた。硬化後の二酸化マンガンを含有PEEK膜の膜厚は、100μmであった。

【0101】

得られた二酸化マンガンを含有PEEK膜について、実施例1と同じグラフト重合工程とイオン交換基有効化工程とを行い、実施例9の電解質膜を得た。また、PEEK粉末と、無機フィラーとしての二酸化マンガンを含有PEEK膜との混練物における二酸化マンガンの添加率をそれぞれ5%、15%、20%に変えた他は、実施例9と同様にして電解質膜を作製し、実施例10、12とした。さらに二酸化マンガンを添加しなかった他は実施例9と同様にして電解質膜を作製し、比較例3とした。実施例9、12および比較例3の試験片について、式(3)によりETSSモノマーグラフト率を求めた。実施例9、12および比較例3とETSSモノマーグラフト率とを表5に示す。

【0102】

【表5】

	無機フィラー		ETSSモノマー グラフト率(%)
	種類	含有率(%)	
実施例9	二酸化マンガ	3	34.6
実施例10	二酸化マンガ	5	72.3
実施例11	二酸化マンガ	15	27.7
実施例12	二酸化マンガ	20	57.0
比較例3	—	0	37.5

【0103】

実施例9、12と比較例4とのIECを実施例1と同じ測定方法で測定した。また実施例9、12および比較例4の電解質膜を寸法2cm×3cmで各1枚切り出し、実施例1と同じ方法で塩素ラジカル耐性を評価した。IECの測定結果と塩素ラジカル耐性の評価結果とを表6に示す。

【0104】

【表6】

	無機フィラー		IEC (meq/g)	塩素ラジカル耐性
	種類	含有率(%)		
実施例9	二酸化マンガ	3	0.63	2
実施例10	二酸化マンガ	5	0.93	3
実施例11	二酸化マンガ	15	0.52	4
実施例12	二酸化マンガ	20	0.90	4
比較例4	—	0	0.94	1

## 【 0 1 0 5 】

[ 実施例13、実施例14、比較例5 ]

( 成膜工程 )

混練装置内に、芳香族炭化水素系高分子樹脂としてのPEEK粉末と、無機フィラーとしてのカーボンブラック粉末（一次粒子径39.5nm）とを投入し、温度条件350 以上でPEEK粉末を熔融させながらカーボンブラック粉末と混練した。カーボンブラック粉末の添加量は、PEEK粉末とカーボンブラック粉末との混練物におけるカーボンブラック粉末の含有率が3%となるようにした。混練装置は、2軸混練押出機（パーカーコーポレーション社製HK25D）を用いた。PEEK粉末中にカーボンブラック粉末を分散させた後、混練を終了し、カーボンブラック粉末を含有させたPEEKをペレット化した。該ペレットを再び混練装置内に投入して熔融させ、さらにカーボンブラック粉末とPEEKとを混練させた。その後、得られたペレットを乾燥させた。

10

## 【 0 1 0 6 】

乾燥させたカーボンブラック粉末含有PEEKのペレットをシート加工機に投入し、温度条件380 以上で加熱しながら、シート成型した。得られたカーボンブラック粉末含有PEEK膜を急冷し、硬化させた。硬化後のカーボンブラック粉末含有PEEK膜の膜厚は、50  $\mu$ mであった。

## 【 0 1 0 7 】

得られたカーボンブラック粉末含有PEEK膜について、実施例1と同じグラフト重合工程とイオン交換基有効化工程とを行い、実施例13の電解質膜を得た。また、PEEK粉末と、無機フィラーとしてのカーボンブラック粉末との混練物におけるカーボンブラック粉末の添加率を5%に変えた他は、実施例13と同様にして電解質膜を作製し、実施例14とした。さらにカーボンブラック粉末を添加しなかった他は実施例13と同様として電解質膜を作製し、比較例5とした。実施例13、実施例14および比較例5の試験片について、式（3）によりETSSモノマーグラフト率を求めた。実施例13、実施例14および比較例5のETSSモノマーグラフト率を表7に示す。

20

## 【 0 1 0 8 】

【表 7】

	無機フィラー		ETSS モノマー グラフト率(%)
	種類	含有率(%)	
実施例 13	カーボンブラック	3	42.0
実施例 14	カーボンブラック	5	36.5
比較例 5	—	0	37.5

## 【 0 1 0 9 】

実施例13、実施例14および比較例5のIECを実施例1と同じ測定方法で測定した。実施例13、実施例14、および比較例5の電解質膜を寸法2cm×3cmで各1枚切り出し、実施例1と同じ方法で塩素ラジカル耐性を測定した。IECの測定結果と塩素ラジカル耐性の評価結果とを表8に示す。

40

## 【 0 1 1 0 】

【表 8】

	無機フィラー		IEC (meq/g)	塩素ラジカル耐性
	種類	含有率 (%)		
実施例 13	カーボンブラック	3	0.73	4
実施例 14	カーボンブラック	5	0.66	5
比較例 5	—	0	0.94	1

【0111】

実施例8のシリカ5%含有膜と、実施例14のカーボンブラック5%含有膜、ならびに比較例5の膜について、TG（熱重量）測定を行い、スルホン酸基の脱離温度を測定した結果を表9に示す。その結果、明らかに無機フィラーを混練したほうが、脱離温度の上昇がみられる。

【0112】

【表 9】

	無機フィラー		IEC (meq/g)	スルホン酸基 脱離温度 (°C)
	種類	含有率 (%)		
実施例 8	シリカ	5	0.74	297.0
実施例 14	カーボンブラック	5	0.66	303.3
比較例 5	—	0	0.94	273.0

---

フロントページの続き

(72)発明者 高橋 克巳

東京都江東区豊洲三丁目1番1号 株式会社IHI内

(72)発明者 高橋 浩

長野県松本市石芝一丁目1番1号 株式会社IHIシバウラ内

(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 陳 進華

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 加賀 直人

(56)参考文献 特開2006-282969(JP,A)

特開2010-238373(JP,A)

特表2013-540166(JP,A)

特開2007-053082(JP,A)

特開2009-067844(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08J 5/22

C08F 285/00

H01B 1/06

H01B 13/00