

(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2018-153763

(P2018-153763A)

(43) 公開日 平成30年10月4日(2018.10.4)

| (51) Int.Cl. | F I | テーマコード (参考) |
|-----------------------------|----------------|-------------|
| BO1D 71/26 (2006.01) | BO1D 71/26 | 4D006 |
| HO1M 8/02 (2016.01) | HO1M 8/02 P | 4F073 |
| HO1M 8/10 (2016.01) | HO1M 8/10 | 4J026 |
| BO1D 61/46 (2006.01) | BO1D 61/46 500 | 5H126 |
| BO1D 67/00 (2006.01) | BO1D 67/00 500 | |

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 19 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2017-53424 (P2017-53424)
 (22) 出願日 平成29年3月17日 (2017.3.17)

特許法第30条第2項適用申請有り 第59回放射線化学討論会要旨集 発行日 平成28年9月20日 第59回放射線化学討論会 開催日 平成28年9月21日 膜シンポジウム2016要旨集 発行日 平成28年12月1日 膜シンポジウム2016 開催日 平成28年12月2日 平成28年度 量子ビーム科学研究交流会ポスター要旨集 発行日平成28年12月5日 平成28年度 量子ビーム科学研究交流会 開催日 平成28年12月8日 平成28年度 日本化学会関東支部群馬地区研究発表会 開催日平成28年12月13日 萌芽的・創成的研究、QST未来ラボ採択課題報告会 開催日平成29年3月15日

(71) 出願人 301032942
 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 100113608
 弁理士 平川 明
 (74) 代理人 100126505
 弁理士 佐貫 伸一
 (74) 代理人 100131392
 弁理士 丹羽 武司
 (74) 代理人 100175190
 弁理士 大竹 裕明

最終頁に続く

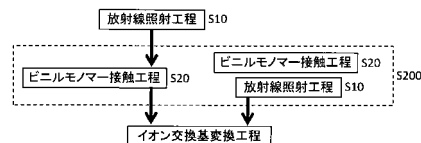
(54) 【発明の名称】 バイポーラ膜及びその製造方法、電気透析装置並びに燃料電池

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 高い耐久性と高いイオン伝導性を有するバイポーラ膜の製造方法の提供。

【解決手段】 (A) 工程(1)に続いて/又は、工程(1)と同時に工程(2)を実施する。(1)高分子基材膜に放射線を照射する工程、(2)高分子基材膜の片面側に第1のビニルモノマーを接触させ、反対面側に第2のビニルモノマーを接触させる工程であって、第1のビニルモノマーは、陽イオン交換基含有ビニルモノマーと陽イオン交換基に変換可能な基を有する非荷電ビニルモノマーの両者もしくは一方で、第2のビニルモノマーは、陰イオン交換基含有ビニルモノマーと陰イオン交換基に変換可能な基を有する非荷電ビニルモノマーの両者もしくは一方でである工程、(B) 工程(A)で陽イオン交換基に変換可能な基及び/又は陰イオン交換基に変換可能な基を有する非荷電ビニルモノマーを用いた場合に、これらを陽イオン交換基及び/又は陰イオン交換基に変換する工程。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

下記工程を含む、バイポーラ膜の製造方法。

(A) 下記工程(1)に続いて下記工程(2)を実施すること、又は、下記工程(1)と同時に下記工程(2)を実施することにより高分子基材膜の高分子にビニルモノマーをグラフト重合する工程

(1) 高分子基材膜に対して放射線を照射する工程、

(2) 高分子基材膜の片面側に第1のビニルモノマーを接触させ、反対面側に第2のビニルモノマーを接触させる工程であって、第1のビニルモノマーは、陽イオン交換基含有ビニルモノマーと陽イオン交換基に変換可能な基を有する非荷電ビニルモノマーの両者もしくは一方であり、第2のビニルモノマーは、陰イオン交換基含有ビニルモノマーと陰イオン交換基に変換可能な基を有する非荷電ビニルモノマーの両者もしくは一方である工程、

(B) 工程(A)で陽イオン交換基に変換可能な基及び/又は陰イオン交換基に変換可能な基を有する非荷電ビニルモノマーを用いた場合に、陽イオン交換基に変換可能な基及び/又は陰イオン交換基に変換可能な基を、陽イオン交換基及び/又は陰イオン交換基に変換する工程。

【請求項 2】

工程(A)が、前記工程(1)に続いて前記工程(2)を実施することにより実施される請求項1記載の製造方法。

【請求項 3】

前記陽イオン交換基含有ビニルモノマーが、スルホ基、カルボキシ基、ホスホン基からなる群より選択される少なくとも1種の官能基を含む炭素数2~20の化合物であり、前記陰イオン交換基に変換可能な基を有する非荷電ビニルモノマーが、フェニル基、エポキシ基、ハロゲン化アルキル基、イミダゾール基、ピリジル基、第1~3級アミノ基、からなる群より選択される少なくとも1種の官能基を含む炭素数2~20の化合物である、請求項1又は2に記載の製造方法。

【請求項 4】

前記陽イオン交換基に変換可能な基を有する非荷電ビニルモノマーが、フェニル基、エポキシ基、スルホン酸エステル、カルボン酸エステルからなる群より選択される少なくとも1種の官能基を含む炭素数2~20の化合物であり、前記陰イオン交換基含有ビニルモノマーが、4級アンモニウム塩基、4級イミダゾリウム塩基、4級ピリジニウム塩基からなる群より選択される少なくとも1種の官能基を含む炭素数2~20の化合物である、請求項1又は2記載の製造方法。

【請求項 5】

前記陽イオン交換基含有ビニルモノマー又は前記陰イオン交換基含有ビニルモノマーが、それを含有する第1の液体として重合に供され、前記陰イオン交換基に変換可能な基を有する非荷電ビニルモノマー又は前記陽イオン交換基に変換可能な基を有する非荷電ビニルモノマーが、それを含有する第2の液体として重合に供され、第1の液体と第2の液体は非混和性である請求項1~3のいずれか1項に記載の製造方法。

【請求項 6】

前記放射線が 線又は電子線である、請求項1~4のいずれか1項に記載の製造方法。

【請求項 7】

膜の法線方向に接続した陽イオン交換層と陰イオン交換層を一体の高分子基材膜に有するバイポーラ膜。

【請求項 8】

バイポーラ膜を備える電気透析装置であって、バイポーラ膜が請求項7に記載のバイポーラ膜である電気透析装置。

【請求項 9】

バイポーラ膜を備える燃料電池であって、バイポーラ膜が請求項7に記載のバイポーラ膜である燃料電池。

10

20

30

40

50

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電気透析や燃料電池などに用いられるバイポーラ膜及びその製造方法に関する。また、バイポーラ膜を用いる電気透析装置及び燃料電池に関する。

【背景技術】

【0002】

バイポーラ膜とは、陽イオン交換層と陰イオン交換層が接続した構造を有する高分子薄膜である。バイポーラ膜に外部電圧が加わると、水分子は陽イオン交換層と陰イオン交換層の界面で解離する($\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$)。このような特性を示すバイポーラ膜と陽イオン交換膜、陰イオン交換膜を組み合わせた電気透析法は、中性塩からの酸・アルカリ生成工程で実用化されている。また最近では、水解離の逆反応、すなわち両交換層界面における水の自動生成反応($\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$)を利用し、バイポーラ膜を電解質として用いた自己加湿型燃料電池が提案されている。このバイポーラ膜燃料電池は、無加湿下での稼働も可能であることが期待されている。

10

【0003】

既存の主流のバイポーラ膜は、個別の陽イオン交換膜と陰イオン交換膜を貼り合わせることで作製される。ところが、このようなバイポーラ膜では、高温下の電気透析において陽イオン交換膜と陰イオン交換膜との間の接着性が弱化し、場合によっては両者が剥離してしまうという問題がある。

20

【0004】

この問題の解決を図るために、これまでに様々な工夫がなされてきた。例えば特許文献1では、陽イオン交換層又は陰イオン交換層のいずれか一方の層が、微多孔性ポリオレフィン支持体膜の空孔に陽イオン交換樹脂又は陰イオン交換樹脂を充填することで作製され、かつ、その層に存在するイオン交換樹脂のマトリックス中に熱可塑性樹脂を存在させている。また特許文献2では、陽イオン交換膜と陰イオン交換膜の少なくとも一方に塩素化ポリオレフィンが補強材として含有されている。上記の研究で得られたバイポーラ膜では、陽イオン交換膜と陰イオン交換膜との間の接着性向上が確認された。

【先行技術文献】

【特許文献】

30

【0005】

【特許文献1】特開2009-39694

【特許文献2】特開2010-132829

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

前述のように、バイポーラ膜において陽イオン交換膜と陰イオン交換膜との間の接着性を向上させる試みがされているが、これらのバイポーラ膜では、イオン伝導性が不十分であるという新たな問題が生じている。この原因は、接着性向上のために使用した支持体や補強材がイオン絶縁性だからである。

40

【0007】

このように従来バイポーラ膜では、陽イオン交換膜と陰イオン交換膜との間の接着性とイオン伝導性はトレードオフの関係にある。電気透析や燃料電池の高効率化と長寿命化(耐久性の向上)を図るため、耐久性(接着性)とイオン伝導性の両方に優れたバイポーラ膜が強く望まれている。

【0008】

本発明の目的の一つは、優れた耐久性と高いイオン伝導性を併せ持つバイポーラ膜、及びその製造方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0009】

50

本発明者らは、上記の課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、バイポーラ膜用高分子基材の両側から異なるビニルモノマーを放射線グラフト重合することにより、バイポーラ膜を製造できることを見出し、本発明を完成させた。

【0010】

即ち、本発明は以下の通りである。

< 1 >

下記工程を含む、バイポーラ膜の製造方法。

(A) 下記工程(1)に続いて下記工程(2)を実施すること、又は、下記工程(1)と同時に下記工程(2)を実施することにより高分子基材膜の高分子にビニルモノマーをグラフト重合する工程

(1) 高分子基材膜に対して放射線を照射する工程、

(2) 高分子基材膜の片面側に第1のビニルモノマーを接触させ、反対面側に第2のビニルモノマーを接触させる工程であって、第1のビニルモノマーは、陽イオン交換基含有ビニルモノマーと陽イオン交換基に変換可能な基を有する非荷電ビニルモノマーの両者もしくは一方であり、第2のビニルモノマーは、陰イオン交換基含有ビニルモノマーと陰イオン交換基に変換可能な基を有する非荷電ビニルモノマーの両者もしくは一方である工程、

(B) 工程(A)で陽イオン交換基に変換可能な基及び/又は陰イオン交換基に変換可能な基を有する非荷電ビニルモノマーを用いた場合に、陽イオン交換基に変換可能な基及び/又は陰イオン交換基に変換可能な基を、陽イオン交換基及び/又は陰イオン交換基に変換する工程。

< 2 >

工程(A)が、前記工程(1)に続いて前記工程(2)を実施することにより実施される請求項1記載の製造方法。

< 3 >

前記陽イオン交換基含有ビニルモノマーが、スルホ基、カルボキシ基、ホスホン基からなる群より選択される少なくとも1種の官能基を含む炭素数2~20の化合物であり、前記陰イオン交換基に変換可能な基を有する非荷電ビニルモノマーが、フェニル基、エポキシ基、ハロゲン化アルキル基、イミダゾール基、ピリジル基、第1~3級アミノ基からなる群より選択される少なくとも1種の官能基を含む炭素数2~20の化合物である、< 1 >又は< 2 >の製造方法。

< 4 >

前記陽イオン交換基に変換可能な基を有する非荷電ビニルモノマーが、フェニル基、エポキシ基、スルホン酸エステル、カルボン酸エステルからなる群より選択される少なくとも1種の官能基を含む炭素数2~20の化合物であり、前記陰イオン交換基含有ビニルモノマーが、4級アンモニウム塩基、4級イミダゾリウム塩基、4級ピリジニウム塩基からなる群より選択される少なくとも1種の官能基を含む炭素数2~20の化合物である、< 1 >又は< 2 >の製造方法。

< 5 >

前記陽イオン交換基含有ビニルモノマー又は前記陰イオン交換基含有ビニルモノマーが、それを含有する第1の液体として重合に供され、前記陰イオン交換基に変換可能な基を有する非荷電ビニルモノマー又は前記陽イオン交換基に変換可能な基を有する非荷電ビニルモノマーが、それを含有する第2の液体として重合に供され、第1の液体と第2の液体は非混和性である< 1 >~< 4 >のいずれかの製造方法。

< 6 >

前記放射線が 線又は電子線である、< 1 >~< 5 >のいずれかの製造方法。

< 7 >

膜の法線方向に接続した陽イオン交換層と陰イオン交換層を一体の高分子基材膜に有するバイポーラ膜。

< 8 >

バイポーラ膜を備える電気透析装置であって、バイポーラ膜が< 7 >のバイポーラ膜であ

10

20

30

40

50

る電気透析装置。

< 9 >

バイポーラ膜を備える燃料電池であって、バイポーラ膜が< 7 >のバイポーラ膜である燃料電池。

【発明の効果】

【0011】

本発明によれば、高い耐久性と高いイオン伝導性を有するバイポーラ膜が得られる。また、そのバイポーラ膜を用いることで優れた性能を有する電気透析装置及び燃料電池が得られる。

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】本発明のバイポーラ膜の製造方法の一実施形態を模式的に示すフローチャートである。

【図2】本発明のバイポーラ膜の一実施形態を模式的に示す断面図である。なお、図中の矢印は当該バイポーラ膜の法線方向を示す。

【図3】本発明のバイポーラ膜の製造方法の一実施形態におけるグラフト重合工程について2室型セルを用いた場合を模式的に示す断面図である。

【図4】走査型電子顕微鏡に連結されたエネルギー分散型X線分光分析装置で観察された、実施例1～3のバイポーラ膜の横断面の形態及び元素分布を示す図（図面代用写真）である。

【図5】イオン伝導度の測定方法を模式的に示す俯瞰図である。

【発明を実施するための形態】

【0013】

以下、本発明の実施形態について説明する。なお、以下の説明では、本発明の実施形態について例を挙げて説明するが、本発明は以下で説明する例に限定されない。以下の説明において特定の数値や特定の材料を例示する場合があるが、本発明の効果が得られる限り、他の数値やほかの材料を適用してもよい。また、以下で説明する材料は、特に記載がない限り、単独で使用してもよいし、複数種を組み合わせ使用してもよい。

【0014】

< 1 > 本発明の製造方法

本発明の製造方法は、バイポーラ膜の製造方法であり、下記工程(A)および(B)を含む。

(A) 下記工程(1)に続いて下記工程(2)を実施すること、又は、下記工程(1)と同時に下記工程(2)を実施することにより高分子基材膜の高分子にビニルモノマーをグラフト重合する工程

(1) 高分子基材膜に対して放射線を照射する工程（放射線照射工程）、

(2) 高分子基材膜の片面側に第1のビニルモノマーを接触させ、反対面側に第2のビニルモノマーを接触させる工程であって、第1のビニルモノマーは、陽イオン交換基含有ビニルモノマーと陽イオン交換基に変換可能な基を有する非荷電ビニルモノマーの両者もしくは一方であり、第2のビニルモノマーは、陰イオン交換基含有ビニルモノマーと陰イオン交換基に変換可能な基を有する非荷電ビニルモノマーの両者もしくは一方である工程（ビニルモノマー接触工程）、

(B) 工程(A)で陽イオン交換基に変換可能な基及び/又は陰イオン交換基に変換可能な基を有する非荷電ビニルモノマーを用いた場合に、陽イオン交換基に変換可能な基及び/又は陰イオン交換基に変換可能な基を、陽イオン交換基及び/又は陰イオン交換基に変換する工程。

【0015】

工程(A)は、高分子基材膜の高分子にビニルモノマーをグラフト重合する工程である。本工程では、放射線の照射により高分子基材膜中に生じたラジカルと、高分子基材膜に接触したビニルモノマーのビニル基とを反応させてグラフト重合を開始する。グラフト重

10

20

30

40

50

合の生じる領域は、時間とともに、膜表面から膜内部へと拡張する。したがってグラフト重合が生じる限り、工程(1)の後に工程(2)を実施してもよいし、工程(1)と工程(2)を同時に実施してもよい。図1にフローチャートを示す。放射線照射工程(S10)を先に行った場合、ビニルモノマー接触工程(S20)は、グラフト重合工程(S200)となる。

【0016】

即ち、本発明の好適な一実施態様として、放射線を照射した高分子基材膜をビニルモノマーに接触させることで、高分子基材膜の高分子にビニルモノマーをグラフト重合する態様が挙げられる。かかる方法によると、高分子基材膜への放射線照射とグラフト重合工程(高分子基材膜にビニルモノマーを接触させる工程)とを独立して実行可能であるため、各処理を行うために装置(例えば放射線照射装置)を占有する時間を短縮することができ、またホモポリマーの生成を抑えることができる。

10

【0017】

或いはまた、高分子基材膜がビニルモノマーに接触している状態で当該高分子基材膜に放射線を照射することで、高分子基材膜の高分子にビニルモノマーをグラフト重合する方法も、本発明の好適な一実施態様として例示することができる。かかる方法によると、特にラジカルが時間とともに消失しやすい高分子基材膜において、高分子基材膜中に生じたラジカルとビニルモノマー中のビニル基との反応性を向上させることができる。

【0018】

なお、工程(1)と工程(2)を同時に実施する場合、すなわち、放射線照射工程(S10)とビニルモノマー接触工程(S20)を同時にに行った場合、両工程がグラフト重合工程(S200)となる。グラフト重合工程(S200)の後、イオン交換基変換工程(工程(B))を行う。

20

【0019】

本発明の製造方法の一実施態様(放射線照射工程に続いて、ビニルモノマー接触工程(グラフト重合工程)を行う態様)は、下記工程を含む。

- (1) 高分子基材膜に対して放射線を照射し、ラジカルを生成させる工程、
- (2) 照射した膜の片面側から第1のビニルモノマーを重合し、反対面側から第2のビニルモノマーを重合する工程であって、第1のビニルモノマーは、陽イオン交換基含有ビニルモノマーと陽イオン交換基に変換可能な基を有する非荷電ビニルモノマーの両者もしくは一方であり、第2のビニルモノマーは、陰イオン交換基含有ビニルモノマーと陰イオン交換基に変換可能な基を有する非荷電ビニルモノマーの両者もしくは一方である工程、
- (3) 前記グラフト重合工程において、陽イオン交換基に変換可能な基及び/又は陰イオン交換基に変換可能な基を有する非荷電ビニルモノマーを用いた場合に、陽イオン交換基に変換可能な基及び/又は陰イオン交換基に変換可能な基を、陽イオン交換基及び/又は陰イオン交換基に変換する工程。

30

【0020】

本発明の製造方法で製造されるバイポーラ膜は、陽イオン交換層と陰イオン交換層が膜の法線方向に直列に並んだ高分子膜となる(図2)。

【0021】

以下、放射線照射工程に続いて、ビニルモノマー接触工程(グラフト重合工程)を行う態様について工程毎に説明するが、放射線照射工程及びビニルモノマー接触工程に関する説明は、両工程を同時に実行した場合にもあてはまる。また、工程(3)は、工程(B)に対応する。

40

【0022】

工程(1)は、高分子基材膜に対して放射線を照射し、ラジカルを生成させる工程(放射線照射工程)である。

【0023】

高分子基材膜の材料は、バイポーラ膜に適合したものであればよい。材料としては、フッ素系高分子、オレフィン系高分子、芳香族炭化水素系高分子が好ましい。これらの例を

50

以下に挙げる。

【0024】

フッ素系高分子の例には、ポリテトラフルオロエチレン、エチレン・テトラフルオロエチレン共重合体(ETFE)、ポリフッ化ビニリデン、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共重合体、ポリクロロトリフルオロエチレン、及びテトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン-フッ化ビニリデン共重合体、及びこれらの混合物が含まれる。

【0025】

オレフィン系高分子の例には、ポリエチレン(低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、超高分子量ポリエチレン)、ポリプロピレン、ポリブテン、ナイロン及びポリメチルペンテンが含まれる。また、これらの2種以上の混合物や、これらの合成に用いられるモノマーを複数種用いた共重合体を用いてもよい。

10

【0026】

芳香族炭化水素系高分子の例には、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリトリメチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンナフタレート、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルケトン、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリフェニレンサルファイド、ポリアリレート、ポリエーテルイミド、ポリアミドイミド、ポリイミド(熱可塑性ポリイミド)が含まれる。また、これらの2種以上の混合物や、これらの合成に用いられるモノマーを複数種用いた共重合体を用いてもよい。

20

【0027】

高分子基材膜の性質は、バイポーラ膜に適合した性質を有していればよい。通常には、非多孔質と呼ばれる性質を有する。厚さ(平均厚み)は、工程(2)のグラフト重合で生じる寸法変化を考慮して選択されるが、通常には、 $10\ \mu\text{m} \sim 100\ \mu\text{m}$ である。

【0028】

放射線は、通常には、 γ 線又は電子線である。基材膜への照射は不活性ガス雰囲気下で行ってもよいし、酸素存在下で行ってもよい。放射線のエネルギー量、放射線照射時の温度、及び、放射線照射時間は、工程(2)のグラフト重合に十分なラジカルの発生と基材膜の強度とのバランスが保てるように、基材膜の材料、バイポーラ膜の用途及び工程(2)のグラフト重合の条件に応じて適宜設定される。例えば、放射線のエネルギー量は、通常 $1\ \text{kGy}$ 以上、好ましくは $5\ \text{kGy}$ 以上、より好ましくは $10\ \text{kGy}$ 以上であり、通常 $500\ \text{kGy}$ 以下、好ましくは $100\ \text{kGy}$ 以下、より好ましくは $50\ \text{kGy}$ 以下である。放射線を照射する際の温度は、通常 5°C 以上、好ましくは 20°C 以上であり、通常 100°C 以下、好ましくは 80°C 以下である。放射線の照射時間は、通常0.5時間以上、好ましくは1時間以上であり、通常24時間以下、好ましくは6時間以下である。

30

【0029】

工程(2)は、工程(1)で放射線照射した膜の片面側から第1のビニルモノマーを重合し、反対面側から第2のビニルモノマーを重合するグラフト重合工程(非対称グラフト重合工程)である。即ち、放射線照射した高分子基材膜の片面側に第1のビニルモノマーを接触させ、反対面側に第2のビニルモノマーを接触させること(ビニルモノマー接触工程)を含む。ビニルモノマーを接触させることにより、ビニルモノマーが放射線照射した膜に浸透し、グラフト重合が起こる。ここで第1のビニルモノマーは、陽イオン交換基含有ビニルモノマーと陽イオン交換基に変換可能な基を有する非荷電ビニルモノマーの両者もしくは一方であり、第2のビニルモノマーは、陰イオン交換基含有ビニルモノマーと陰イオン交換基に変換可能な基を有する非荷電ビニルモノマーの両者もしくは一方である工程である。

40

【0030】

陽イオン交換基としては、特に制限されず、バイポーラ膜の陽イオン交換層における陽イオン交換基として従来公知の官能基から適宜選択することができる。例えば、スルホ基、カルボキシ基、ホスホン基等が挙げられる。

50

【0031】

また、陰イオン交換基についても、特に制限されず、バイポーラ膜の陰イオン交換層における陰イオン交換基として従来公知の官能基から適宜選択すればよい。例えば、4級アンモニウム塩基、4級イミダゾリウム塩基、4級ピリジニウム塩基等が挙げられる。

【0032】

陽イオン交換基に変換可能な基としては、特に限定されないが、例えば、上記陽イオン交換基とアルキル（例えば炭素数1～5、典型的には炭素数1～3）のエステルが挙げられる。典型的には、上記陽イオン交換基とアルキルとのカルボン酸エステル又はスルホン酸エステルが挙げられる。かかるエステルは、加水分解処理により陽イオン交換基とアルキルとに分解される。

10

【0033】

陽イオン交換基含有ビニルモノマーとして、スルホ基、カルボキシ基、ホスホン基からなる群より選択される少なくとも1種の官能基を含む化合物が例示される。かかる陽イオン交換基含有ビニルモノマーの炭素数は特に制限されないが、例えば炭素数2以上（好ましくは3以上）20以下（好ましくは10以下）とすることができる。なお、かかる陽イオン交換基含有ビニルモノマーは、塩（例えば、ナトリウム塩、カリウム塩、カルシウム塩、マグネシウム塩）の形態であってもよい。

【0034】

陽イオン交換基含有ビニルモノマーの例には、スチレンスルホン酸ナトリウム、ビニルスルホン酸、ビニルスルホン酸ナトリウム、アリルスルホン酸、アリルスルホン酸ナトリウム、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、ビニルホスホン酸、アクリル酸、アクリル酸ナトリウム、メタクリル酸、メタクリル酸ナトリウムが含まれる。

20

【0035】

陽イオン交換基に変換可能な基を有する非荷電ビニルモノマーとして、フェニル基、エポキシ基、スルホン酸エステル、カルボン酸エステルからなる群より選択される少なくとも1種の官能基を含む化合物が例示される。かかる陽イオン交換基に変換可能な基を有する非荷電ビニルモノマーの炭素数は特に制限されないが、例えば炭素数2以上（好ましくは3以上）20以下（好ましくは10以下）とすることができる。

【0036】

陽イオン交換基に変換可能な基を有する非荷電ビニルモノマーの例には、スチレン、
-メチルスチレン、ビニルトルエン、スチレンスルホン酸エチルエステル、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、グリシジルメタクリレートが含まれる。

30

【0037】

陰イオン交換基含有ビニルモノマーとして、4級アンモニウム塩基、4級イミダゾリウム塩基、4級ピリジニウム塩基からなる群より選択される少なくとも1種の官能基を含む化合物が例示される。かかる陰イオン交換基含有ビニルモノマーの炭素数は特に制限されないが、例えば炭素数2以上（好ましくは3以上、さらに好ましくは5以上）20以下（好ましくは15以下）とすることができる。

【0038】

陰イオン交換基含有ビニルモノマーの例には、ビニルベンジルトリメチルアンモニウムクロライド、N-ビニルイミダゾールの4級塩、2-ビニルピリジンの4級塩、4-ビニルピリジンの4級塩、ジエチルアミノエチルメタクリレート、ジメチルアミノプロピルアクリルアミドが含まれる。

40

【0039】

陰イオン交換基に変換可能な基を有する非荷電ビニルモノマーとして、フェニル基、エポキシ基、ハロゲン化アルキル基、イミダゾール基、ピリジル基、又は第1～3級アミノ基からなる群より選択される少なくとも1種の官能基を含む化合物が例示される。かかる陰イオン交換基に変換可能な基を有する非荷電ビニルモノマーの炭素数は特に制限されないが、例えば炭素数2以上（好ましくは3以上）20以下（好ましくは10以下）とすることができる。

50

【0040】

陰イオン交換基に変換可能な基を有する非荷電ビニルモノマーの例には、クロロメチルスチレン、グリシジルメタクリレート、N-ビニルイミダゾール、2-ビニルピリジン、4-ビニルピリジンなどが含まれる。

【0041】

グラフト重合工程において、上記ビニルモノマー以外の添加物を適宜用いてもよい。例えば、グラフト鎖を架橋させるための化学架橋剤を上記のビニルモノマーと共に適宜用いてもよい。かかる架橋剤としては、グラフト重合法によりパイポラ膜を製造する場合に使用し得ることが知られる架橋剤を特に制限なく使用することができる。かかる架橋剤の例には、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、トリアリル-1,3,5-トリアジン-2,4,6-トリワン、2,3-ジフェニルブタジエン、1,4-ジフェニル-1,3-ブタジエン、1,4-ジビニルオクタフルオロブタン、ビス(ビニルフェニル)メタン、ジビニルアセチレン、ジビニルスルフィド、ジビニルスルホン、ジビニルエーテル、ジビニルスルフォキシド、ジビニルエーテル、イソプレン、1,5-ヘキサジエン、ブタジエンが含まれる。

【0042】

またグラフト重合工程に供するビニルモノマー(架橋剤等の添加物を用いる場合は当該添加物を含む)を、適当な溶媒で希釈または分散して用いてもよい。例えば、親水性ビニルモノマーと疎水性ビニルモノマーを、それぞれ親水性溶媒と疎水性溶媒で希釈してもよい。かかる溶媒(親水性溶媒及び疎水性溶媒)は特に限定されず、放射線グラフト重合において通常用いられることが知られる溶媒を特に制限なく使用可能である。親水性溶媒の例には、水、メタノール、エタノール、プロパノールなどが含まれる。疎水性溶媒の例には、ベンゼン、トルエン、キシレン、ジクロロエタン、ジオキサン、テトラヒドロフランなどが含まれる。また、陽イオン交換基含有ビニルモノマー及び陰イオン交換基含有ビニルモノマーは典型的に親水性ビニルモノマー(荷電モノマー)であり、陽イオン交換基に変換可能な基を有する非荷電ビニルモノマー及び陰イオン交換基に変換可能な基を有する非荷電ビニルモノマーは、典型的に疎水性モノマーである。

【0043】

高分子基材膜へのビニルモノマーの重合は、膜の両側から異なるビニルモノマーを重合すること以外は、通常のグラフト重合に用いられる条件で行うことができる。即ち、上記放射線照射工程(工程(1))で生成したラジカルとビニルモノマーとを反応させて高分子基材に当該ビニルモノマー由来のグラフト鎖を導入可能であれば、従来公知の条件を特に制限なく採用することができる。通常、放射線を照射した後の高分子基材にビニルモノマーを含む(架橋剤を用いる場合は架橋剤を含む)液状のビニルモノマー液を浸透させることにより、上記放射線照射工程(工程(1))で生成したラジカルとビニルモノマーとが反応し、グラフト重合が達成される。上記ビニルモノマー液としては、ビニルモノマーを適当な溶媒に溶解もしくは溶媒で希釈したものを使用することができる。なお、かかるビニルモノマー(架橋剤を用いる場合は架橋剤を含む)が液状であれば、当該ビニルモノマーを溶媒に希釈又は分散することなくそのまま用いてもよい。

【0044】

ここで、上記液状のビニルモノマー液とは、流動性のある形態であれば特に限定されず、例えば、液体、インク状、スラリー状、ペースト状のビニルモノマー液を包含する。

【0045】

ビニルモノマー液中のモノマー濃度は、目的のグラフト率や、モノマーの反応性などの重合条件に応じて選択すればよく、通常には、20~100質量%である。

【0046】

グラフト重合工程において、高分子基材膜内における両グラフト領域の相分離を促進させるため、膜の片面側からグラフト重合するビニルモノマー液は親水性、逆面側からグラフト重合するビニルモノマー液は疎水性であることが好ましい。ビニルモノマー液をかか

10

20

30

40

50

る組み合わせとすることで、陽イオン交換層と陰イオン交換層とが明確に分離した（陽イオン交換層と陰イオン交換層との界面が明確な）バイポーラ膜の作成を実現することができる。ここで、親水性と疎水性とは用いる2種の溶媒の相対的な性質の相違を示すものである。好ましくは、第1のビニルモノマー液の溶媒と第2のビニルモノマー液の溶媒は非混和性である。ここで、非混和性とは、混合しても両液が分離して明瞭な界面を形成することを意味する。非混和性の溶媒の組み合わせを検討するとき、オクタノール/水分配係数 P_{OW} が有用である。これは、オクタノールと水の混合物に物質を溶解させたとき、 $P_{OW} = (\text{オクタノール中の物質濃度}) / (\text{水中の物質濃度})$ として定義される。 P_{OW} の対数の $\log(P_{OW})$ は、物質の親水性・疎水性を表す指標である。下記表1に本グラフト重合に利用できる溶媒の $\log(P_{OW})$ を表に示す。2種の溶媒を混ぜるとき、例えば水とTHF（ $\log(P_{OW})$ の差 $= 0.46 - (-1.06) = 1.52$ ）は混和するのに対し、水と1-ペンタノール（ $\log(P_{OW})$ の差 $= 1.16 - (-1.06) = 2.22$ ）は二層に分離することが知られている。このことから、非混和性の溶媒の組み合わせとして、 $\log(P_{OW})$ の差が2以上ある2種の溶媒を選択することが好ましい。

10

【0047】

【表1】

表1

| 物質の種類 | $\log(P_{OW})$ |
|-----------------|----------------|
| 水 | -1.06 |
| メタノール | -0.77 |
| N-メチル-2-ピロリドン | -0.54 |
| エタノール | -0.37 |
| イソプロパノール | 0.05 |
| テトラヒドロフラン (THF) | 0.46 |
| 1-ペンタノール | 1.16 |
| トルエン | 2.73 |
| キシレン | 3.12 |

20

30

※C. Hansch, A. Leo, D. Hoekman, Exploring QSAR: Hydrophobic, Electronic and Steric Constants, American Chemical Society, Washington DC, 1995.

【0048】

一般に、荷電モノマーは親水性、非荷電モノマーは疎水性となるので、陽イオン交換基含有ビニルモノマー又は陰イオン交換基含有ビニルモノマーが、それを含有する第1のビニルモノマー液（荷電ビニルモノマー液）として重合に供され、陰イオン交換基に変換可能な基を有する非荷電ビニルモノマー又は陽イオン交換基に変換可能な基を有する非荷電ビニルモノマーが、それを含有する第2のビニルモノマー液（非荷電ビニルモノマー液）として重合に供されることが好ましい。

40

【0049】

好ましいビニルモノマーの組み合わせとして、例えば、陽イオン交換基含有ビニルモノマーと陰イオン交換基に変換可能な基を有する非荷電ビニルモノマーの組み合わせが挙げられる。或いはまた、陽イオン交換基に変換可能な基を有する非荷電ビニルモノマーと、陰イオン交換基含有ビニルモノマーの組み合わせも好ましい組み合わせとして例示される。ビニルモノマーの組み合わせをかける組み合わせとすることで、陽イオン交換層と陰イオン交換層との界面が明確に区別可能なバイポーラ膜を提供することができる。

【0050】

なお、ここで「陽イオン交換層と陰イオン交換層との界面が明確に区別可能」とは、走

50

査型電子顕微鏡 (SEM) およびそれに連結されたエネルギー分散型X線分光分析 (EDX) 装置を用いて、膜断面の形態を観察し元素分布を調べたときに、陽イオン交換層を構成するグラフト重合鎖由来の元素が存在する領域と、陰イオン交換層を構成するグラフト重合鎖由来の元素が存在する領域とを、区別して把握可能であることをいう。典型的には、陽イオン交換層を構成するグラフト重合鎖由来の元素と陰イオン交換層を構成するグラフト重合鎖由来の元素とが混和して存在する領域が小さいことをいう。なお、陽イオン交換層と陰イオン交換層との界面において、陽イオン交換層を構成するグラフト重合鎖由来の元素と陰イオン交換層を構成するグラフト重合鎖由来の元素とが混和して存在することを妨げるものではない。このような混和層の厚みは、パイポーラ膜全体の厚みの30%以下であることが好ましい。

10

【0051】

具体的な好ましいビニルモノマーの組み合わせとして、下記のもので挙げられる。

陽イオン交換基含有ビニルモノマーが、スルホ基、カルボキシ基、ホスホン基からなる群より選択される少なくとも1種の官能基を含む炭素数2~20の化合物であり、陰イオン交換基に変換可能な基を有する非荷電ビニルモノマーが、フェニル基、エポキシ基、ハロゲン化アルキル基、イミダゾール基、ピリジル基、第1~3級アミノ基からなる群より選択される少なくとも1種の官能基を含む炭素数2~20の化合物である組み合わせ。

陽イオン交換基に変換可能な基を有する非荷電ビニルモノマーが、フェニル基、エポキシ基、スルホン酸エステル、カルボン酸エステルからなる群より選択される少なくとも1種の官能基を含む炭素数2~20の化合物であり、陰イオン交換基含有ビニルモノマーが、4級アンモニウム塩基、4級イミダゾリウム塩基、4級ピリジニウム塩基からなる群より選択される少なくとも1種の官能基を含む炭素数2~20の化合物である組み合わせ。

20

【0052】

上記ビニルモノマーの組み合わせに適した溶媒の組み合わせとしては、水とキシレン、水とトルエン、メタノールとキシレンなどの組み合わせが挙げられる。さらに、ビニルモノマー液としての組み合わせとしては、スチレンスルホン酸ナトリウムとアクリル酸の混合水溶液と、クロロメチルスチレンのキシレン溶液との組み合わせが挙げられる。

【0053】

高分子基材膜両面からのグラフト重合は、通常には、2室型セル(典型的には2室型ガラスセル)を用いて行う。2室型セルの模式的断面図を図3に示す。照射後の高分子基材膜(30)は、この2室型セル(60)の中央に配置される。セルの2室の片側に、第1のビニルモノマー液(40)を注入する。セルの2室の逆側に、第2のビニルモノマー液(50)を注入する。酸素の存在は、ラジカルが維持される限り問題ないが、グラフト重合反応により生じる結合の観点から、用いるビニルモノマー液はあらかじめ不活性ガスでパブリングしておくてもよい。2室型セルを所定温度に維持することで、基材膜の左右から異なるビニルモノマーのグラフト重合を実施する。膜両面からのグラフト重合は同時に開始してもよいし、もしくは一方の面からのグラフト重合開始後、所定時間が経過してから他方の面からグラフト重合を開始してもよい。或いはまた、一方の面からのグラフト重合を完了した後で、他方の面からのグラフト重合を行ってもよい。

30

【0054】

即ち、高分子基材膜の各面に対してグラフト重合を行う時間(グラフト重合の反応時間)を調整することで、陽イオン交換層及び陰イオン交換層の厚みを調整することができる。例えば、陽イオン交換基含有ビニルモノマー又は陽イオン交換基に変換可能な基を有するビニルモノマーが高分子基材膜の片面にグラフト重合する時間(反応時間)を長くすることで、陽イオン交換層の厚み(平均膜厚)を大きくすることができ、当該グラフト重合時間(反応時間)を短くすることで、陽イオン交換層の厚み(平均膜厚)を小さくすることができる。例えば、グラフト重合を開始するタイミングに時間差を設ける(一方の面に対してグラフト重合を開始するタイミングが遅くなるよう調整する)ことで、基材膜の法線方向における陽イオン交換層と陰イオン交換層が接する位置(陽イオン交換層及び陰イオン交換層の厚み)を調整できる。

40

50

【 0 0 5 5 】

陽イオン交換層と陰イオン交換層が接する位置は、バイポーラ膜の厚さ方向において、厚み（平均厚み）の 20 ~ 80 % の位置が好ましい。

【 0 0 5 6 】

グラフト温度は通常 30 以上、好ましくは 40 以上、より好ましくは 50 以上であり、通常 120 以下、好ましくは 100 以下、より好ましくは 80 以下である。グラフト重合時間は通常 0.5 時間以上、好ましくは 1 時間以上、より好ましくは 2 時間以上であり、通常 72 時間以下、好ましくは 48 時間以下、より好ましくは 24 時間以下である。

【 0 0 5 7 】

グラフト重合後の膜のグラフト率は、通常 1.0 質量% 以上、好ましくは 5.0 質量% 以上、より好ましくは 10 質量% 以上であり、通常 150 質量% 以下、好ましくは 120 質量% 以下、より好ましくは 80 質量% 以下である。なお、グラフト率 (X_{dg} [質量%]) は、下記計算式を用いて算出することができる。

【 0 0 5 8 】

【 数 1 】

$$X_{dg} = \frac{S_2}{S_1} \times \frac{W_2 - W_1}{W_1} \times 100 \quad (1)$$

S_1 : 高分子基材膜の面積 [c m²]

S_2 : 高分子基材膜においてグラフト重合反応が起きた領域の面積 [c m²]

W_1 : グラフト重合前の高分子基材膜の乾燥重量 [m g]

W_2 : グラフト重合後の高分子基材膜の乾燥重量 [m g]

【 0 0 5 9 】

工程 (3) では、工程 (2) で陽イオン交換基に変換可能な基を有するビニルモノマー及び/又は陰イオン交換基に変換可能な基を有するビニルモノマーをグラフト重合した場合は、当該変換可能な基を陽イオン交換基又は陰イオン交換基に変換する。上記陽イオン交換基又は陰イオン交換基に変換可能な基を陽イオン交換基又は陰イオン交換基に変換する手法は特に限定されず、従来公知の手法により行えばよい。例えば、置換、分解、付与等の手法が例示される。なお、ここで陽イオン交換基又は陰イオン交換基に変換可能な基とは、陽イオン交換基又は陰イオン交換基を付加可能な基も含んでいる。即ち、本明細書において、陽イオン交換基又は陰イオン交換基に変換可能な基とは、置換、分解、付与等の従来公知の方法により所望の陽イオン交換基または陰イオン交換基に変更可能な基を意味する。例えば、陽イオン交換基に変換可能な基が陽イオン交換基のエステルである場合には、加水分解処理によって陽イオン交換基に変換できる。また、陽イオン交換基に変換可能な基がスチレンユニットのフェニル基である場合には、クロロスルホン酸との反応によってフェニル基に陽イオン交換基であるスルホン酸基を付加できる。陰イオン交換基に変換可能な基も、その基の性質に応じた工程を経て陰イオン交換基に変換する。例えば、陰イオン交換基に変換可能な基がクロロメチル基やエポキシ基の場合には、トリメチルアミンとの反応によって 4 級アンモニウム塩基に変換できる。また陰イオン交換基に変換可能な基がイミダゾール基やピリジル基である場合には、アルキル基の付加反応によって、それぞれ 4 級イミダゾリウム塩基と 4 級ピリジニウム塩基に変換できる。

【 0 0 6 0 】

以上、本発明の製造方法の一実施態様として、放射線照射工程に続いて、ビニルモノマー接触工程（グラフト重合工程）を行う態様を例として説明したが、本発明はかかる態様に限定されない。例えば、放射線照射工程とビニルモノマー接触工程とを同時に実施してもよい。即ち、本発明の他の実施態様として、高分子基材膜にビニルモノマーが接触している状態で当該高分子基材膜に対して放射線を照射する工程を含む態様が例示される。こ

10

20

30

40

50

のとき、高分子基材膜の片面側には上述した第1のビニルモノマーを接触させ、反対面側には上述した第2のビニルモノマーを接触させる。なお、上記高分子基材膜に対する放射線照射は、高分子基材膜の少なくとも一方の面にビニルモノマーが接触している状態で行えばよく、好ましくは高分子基材膜の両面に第1のビニルモノマーおよび第2のビニルモノマーが各々接触している状態で放射線照射を行う。放射線が照射されると、接触しているビニルモノマーが放射線照射した膜に浸透し、グラフト重合が起こる。かかる製造方法（他の実施態様）によっても、高分子基材膜に対する放射線照射により生じたラジカルとビニルモノマーのビニル基とが重合し、一体の高分子基材膜中に、その法線方向に接続した陽イオン交換層と陰イオン交換層を有するバイポーラ膜を得ることができる。

なお、本発明の製造方法の他の実施態様において、放射線照射工程とビニルモノマー接触工程とを同時に実施する以外は、上述した実施態様と同様の構成とすればよいため、詳細な説明は割愛する。

【0061】

本発明においては、上記のとおり、高分子基材膜（典型的には非多孔質高分子基材膜）に線や電子線などの放射線を照射してラジカルを生成させた後、膜の片面側から陽イオン交換基含有ビニルモノマーと陽イオン交換基に変換可能な基をもつビニルモノマーの両者もしくは一方を重合し、また膜の逆面側から陰イオン交換基含有ビニルモノマーと陰イオン交換基に変換可能な基をもつビニルモノマーの両者もしくは一方を重合し、次いで導入されたグラフト鎖の変換可能な基を陽イオン交換基もしくは陰イオン交換基に変換することでバイポーラ膜を製造する。このようにすることで、一体の高分子基材膜中に、その法線方向に接続した陽イオン交換層と陰イオン交換層を有するバイポーラ膜を得ることができる。したがって、本明細書において「一体の」とは、複数の膜を貼り合わせたり、膜上にコーティングをしたりすることで得られる積層体ではないことを意味する。なお、「接続」とは、陽イオン交換層と陰イオン交換層を含む膜がバイポーラ膜として機能できるように各イオン交換層が接していることを意味する。

【0062】

本発明の製造方法で製造されるバイポーラ膜は、従来のバイポーラ膜と同様に使用できる。例えば、対イオンの交換は、従来の方法と同様に行うことができる。

【0063】

本発明の製造方法で製造されるバイポーラ膜は、一体の基材膜からなるため、耐久性が高く、また、補強材の添加が不要なため、イオン伝導度を高くすることができる。また、これらの理由から、従来のバイポーラ膜の性能を、従来より薄い厚みで得ることができる。バイポーラ膜の厚さは、用途により適宜選択されるが、通常10 μ m以上、好ましくは20 μ m以上、より好ましくは30 μ m以上であり、通常150 μ m以下、好ましくは120 μ m以下、より好ましくは90 μ m以下である。また、イオン伝導度は、用途により適宜選択されるが、例えば、0.05 S/cm ~ 0.20 S/cmとすることができる。また、抵抗は、用途により適宜選択されるが、例えば0.2 ~ 40 cm^2 とすることができる。

【0064】

< 2 > 本発明のバイポーラ膜

本発明のバイポーラ膜は、膜の法線方向に接続した陽イオン交換層と陰イオン交換層を一体の高分子基材膜に有する。模式図を図2に示す。膜の法線方向（図2中の矢印の方向に接続した陽イオン交換層（10）と陰イオン交換層（20）によりバイポーラ膜（100）が構成される。本発明のバイポーラ膜は、上述の本発明の製造方法で製造することができ、本発明の製造方法について説明した事項が本発明のバイポーラ膜にも当てはまる。

【0065】

< 3 > 本発明の電気透析装置

本発明の電気透析装置は、本発明のバイポーラ膜を備える。バイポーラ膜が本発明のバイポーラ膜である他の構成は、従来のバイポーラ膜を備える電気透析装置と同様でよい。バイポーラ膜を備える電気透析装置は、通常には、陰極と陽極との間に、空間を開けて陽

10

20

30

40

50

イオン交換膜及び陰イオン交換膜が交互に配置され、そのうち、少なくとも一部の陽イオン交換膜及び陰イオン交換膜の対をバイポーラ膜で置き換えた構造を有する。

【0066】

本発明のバイポーラ膜は、従来と同様又はそれ以上の性能を、より薄い膜厚で発揮できるので、本発明のバイポーラ膜を備えた電気透析装置は、従来よりも、コンパクト化や性能向上が期待できる。

【0067】

<4>本発明の燃料電池

本発明の燃料電池装置は、本発明のバイポーラ膜を備える。バイポーラ膜が本発明のバイポーラ膜である他の構成は、従来のバイポーラ膜を備える燃料電池と同様でよい。バイポーラ膜を備える燃料電池は、通常には、燃料を酸化させるアノード（燃料極）、酸素を還元するカソード（空気極）及びアノードとカソードの間の電解質としてのバイポーラ膜を備える。

10

【0068】

本発明のバイポーラ膜は、従来と同様又はそれ以上の性能を、より薄い膜厚で発揮できるので、本発明のバイポーラ膜を備えた燃料電池は、従来よりも、コンパクト化や性能向上が期待できる。

【実施例】

【0069】

本発明の実施例について以下に説明する。以下の実施例では、バイポーラ膜を作製してその物性を測定及び評価した。測定及び評価の方法を以下に説明する。

20

【0070】

<実施例1>

膜厚50 μ mのETFE膜（旭硝子製）に対して、アルゴン雰囲気下、室温で15kGyの線を照射した。次いで、線を照射した後のETFE膜を2室型セルの中央に配置した。あらかじめアルゴンでバブリングしておいたスチレンスルホン酸ナトリウム（SSS）とアクリル酸の混合水溶液（SSS：1mol/L、アクリル酸：1mol/L）をセルの片側に注入した。その後すぐに、あらかじめアルゴンでバブリングしておいたクロロメチルスチレン（CMS）のキシレン溶液（CMS濃度：50vol%）をセルの逆側に注入した。2室型セルを60に保持された恒温槽内に6時間保置し、グラフト重合反応を行った。膜中の未反応モノマー及びホモポリマーを除去するため、得られたグラフト膜は室温のトルエン中に6時間、室温の水中に6時間浸漬された。得られたグラフト膜のグラフト率を（1）式から算出したところ50.7%であった。

30

【0071】

（1）スルホ基の定量

まず、SSS/アクリル酸とCMSがグラフト重合されたグラフト膜を所定の大きさに切り出し、試験片を得た。かかる試験片（グラフト重合膜）を1mol/Lの塩酸に室温で24時間浸漬し、SSSユニットのスルホ基の対イオンをナトリウムイオンからプロトンに変換した。次いで、グラフト膜を3mol/Lの塩化ナトリウム水溶液に室温で24時間浸漬し、スルホ基の対イオンをプロトンからナトリウムイオンに変換した。膜から遊離したプロトンを含む反応液を0.01mol/Lの水酸化ナトリウム水溶液で中和滴定した。膜内のスルホ基の物質量は、中和に要した水酸化ナトリウムの物質量に等しいと見なして求めた。

40

【0072】

（2）カルボキシ基の定量

（1）の処理を行った試験片（グラフト重合膜）を0.1mol/Lの水酸化ナトリウム水溶液15mLに浸漬し、SSSユニットのスルホ基とアクリル酸ユニットのカルボキシ基の対イオンをプロトンからナトリウムイオンに変換した。このイオン交換により一部の水酸化ナトリウムが消費された反応液を、0.1mol/Lの塩酸水溶液で逆滴定した。スルホ基とカルボキシ基の合計の物質量は、水酸化ナトリウムの消費量に等しいと見なして求めた

50

。さらに、その合計物質質量から(1)スルホ基の定量で求めたスルホ基の量を差し引くことでカルボキシ基の量を求めた。

【0073】

(3)4級化

(1)、(2)の処理を行った試験片を室温で30質量%のトリメチルアミン水溶液に8時間浸漬し、CMSユニットに4級アンモニウム塩基を導入することでバイポーラ膜を作製した。得られた膜を1mol/Lの塩酸に24時間浸漬し、膜内に残存したトリメチルアミンを除去した後、純水で十分に洗浄した。

【0074】

(4)4級アンモニウム塩基の定量

(1)~(3)の処理を行った試験片(バイポーラ膜)を室温で1mol/Lの水酸化カリウム水溶液に24時間浸漬し、スルホ基及びカルボキシ基の対イオンをプロトンからカリウムイオン、4級アンモニウム塩基の対イオンを塩化物イオンから水酸化物イオンに変換した。バイポーラ膜を純水で十分に洗浄した後、室温で0.1mol/Lの塩酸水溶液15mLに24時間浸漬した。これにより、スルホ基とカルボキシ基の対イオンをカリウムイオンからプロトン、4級アンモニウム塩基の対イオンを水酸化物イオンから塩化物イオンに変換した。このイオン交換によって一部の塩酸が消費された反応液を、0.1mol/Lの水酸化ナトリウム水溶液で逆滴定した。スルホ基、カルボキシ基、4級アンモニウム塩基の合計の物質質量は、塩酸の消費量に等しいと見なして求めた。さらに、この合計量から、(1)スルホ基の定量と(2)カルボキシ基の定量で求めたスルホ基とカルボキシ基の合計量を差し引くことで4級アンモニウム塩基の物質質量を求めた。

10

20

【0075】

(5)電子顕微鏡観察

乾燥したバイポーラ膜を5mm×6mm四方形程度のサイズに切り出してエポキシ樹脂中に浸漬させ、これを80℃で24時間加熱することで固化させた。この樹脂固化体の表面をスライサーで少しずつ切削していき、膜断面を露出させて電子顕微鏡観察試料を調製した。走査型電子顕微鏡(SEM)及びそれに連結されたエネルギー分散型X線分光分析(EDX)装置を用いて、膜断面の形態を観察し元素分布を調べた。

【0076】

(6)イオン伝導度の測定

バイポーラ膜を室温で1mol/Lの塩酸水溶液に24時間浸漬し、スルホ基とカルボキシ基の対イオンをプロトン、4級アンモニウム塩基の対イオンを塩化物イオンに変換した。次いでバイポーラ膜を純水で十分に洗浄した。図5の模式的な俯瞰図に示すように、バイポーラ膜の両端をそれぞれ2枚の薄い白金電極板(90)で挟み、電極間に交流電圧を印加し、LCRハイテスタ(日置電機、3522-50)を用いて膜面方向の膜抵抗を測定した。膜のイオン伝導度を以下の(2)式から算出した。

30

【0077】

$$= d / R S \quad (2)$$

d: 電極間の距離、R: 膜抵抗、S: 膜の断面積

バイポーラ膜を電気透析や燃料電池に適用するとき、それらの性能を左右する膜特性は、単位面積あたりの膜厚方向の膜抵抗 R_A である。そこで、イオン伝導度に異方性はないと仮定し、(2)式で求めたイオン伝導度に基づき、以下の(3)式から膜抵抗 R_A を算出した。

$$R_A = L / \quad (3)$$

L: 膜厚

40

【0078】

(7)イオン交換容量の算出

バイポーラ膜を12時間以上真空乾燥させた後、その乾燥重量 W_{dry} を測定した。(1)スルホ基の定量、(2)カルボキシ基の定量、(4)4級アンモニウム塩基の定量でそれぞれ求めたスルホ基、カルボキシ基、4級アンモニウム塩基の物質質量をバイポーラ膜の乾燥重量(W_{dry})で除すことで、それぞれのイオン交換容量(mmol/g)を算出した

50

。結果を表 1 に示す。

【 0 0 7 9 】

< 実施例 2 >

SSS とアクリル酸の膜の片面側からのグラフト重合を 60 で開始した後、2 時間経過後に逆面側から CMS のグラフト重合を開始した以外は、実施例 1 と同様にしてバイポーラ膜を作製し、その諸特性を測定した。実施例 2 の膜試料のグラフト率を (1) 式から求めたところ、62.7% であった。また、実施例 1 と同様にイオン交換容量及びイオン伝導度を測定した結果を表 1 に示す。

【 0 0 8 0 】

< 実施例 3 >

CMS の溶媒として N-メチル-2-ピロリドン (NMP) を用いた以外は、実施例 1 と同様にしてバイポーラ膜を作製した。実施例 3 の膜試料のグラフト率を (1) 式から求めたところ、49.4% であった。

【 0 0 8 1 】

バイポーラ膜の SEM - EDX 測定結果を図 4 に示す。実施例 1 ~ 3 に係るバイポーラ膜は、濃淡の異なる 2 層が膜内に存在することがわかった。EDX 測定で求めた硫黄原子 (スルホ基) と塩素原子 (4 級アンモニウム塩基) の分布から、これらは陽イオン交換層 (図中の淡色層) と陰イオン交換層 (図中の濃色層) であることが明らかになった。即ち、本発明によると、一体の高分子基材膜中に、カチオン交換層とアニオン交換層とを備えるバイポーラ膜であって、当該カチオン交換層とアニオン交換層とがバイポーラ膜 (高分子基材膜) の法線方向に直列されたバイポーラ膜が提供されることが明らかとなった。かかるバイポーラ膜は、陽イオン交換層を構成するグラフト鎖及び陰イオン交換層を構成するグラフト鎖が基材高分子主鎖に共有結合されていることから、従来のバイポーラ膜 (典型的にはカチオン交換膜とアニオン交換膜を貼り合わせたバイポーラ膜) のような陽イオン / 陰イオン交換膜の剥離分解が原理的に起こり得ない、耐久性に優れたバイポーラ膜を作製できたと言える。実施例 1 の膜では、陰イオン交換層の厚みは 48 μm であるのに対し、陽イオン交換層の厚みは 19 μm に過ぎない。これは、親水性である SSS / アクリル酸モノマーが疎水性の ETFE 基材膜に浸透しグラフト重合する速度が比較的遅いからである。実施例 2 の膜では、CMS モノマーのグラフト重合開始の 2 時間前から、SSS / アクリル酸のグラフト重合を開始しており、これによって陽イオン交換層の厚みは実施例 1 の膜よりも増大した。このように、両モノマーのグラフト重合開始に時間差を設けることで、陽イオン / 陰イオン交換層の厚みを調節できた。

【 0 0 8 2 】

なお、実施例 1、2 に係るバイポーラ膜は、実施例 3 に係るバイポーラ膜と比較して、陽イオン交換層と陰イオン交換層との界面において硫黄原子と塩素原子とが混在する領域が極めて小さく、陽イオン交換層と陰イオン交換層との界面を明確に把握することができた。このことは、実施例 1、2 において CMS の分散溶媒として用いたキシレンが、実施例 3 において CMS の分散溶媒として用いた NMP と比較して疎水性が高いため、親水性の高い SSS / アクリル酸を含むモノマー液とより明確に相分離したことに起因する。即ち、第 1 のモノマー液と第 2 のモノマー液として、互いに非混和性である組み合わせを選択することで、高分子基材に浸透した第 1 のモノマー液 (ここでは SSS / アクリル酸を含むモノマー液) と第 2 のモノマー液 (ここでは CMS を含むモノマー液) とが接する界面において、これらモノマー液が明確に相分離する。これにより、陽イオン交換層と陰イオン交換層との界面が明確に区別されるバイポーラ膜を提供できることが明らかとなった。

【 0 0 8 3 】

< 比較例 1 >

市販のバイポーラ膜であるネオセプタ膜について、< 実施例 1 > と同様にしてイオン交換容量及びイオン伝導度を測定した結果を表 2 に示す。

【 0 0 8 4 】

10

20

30

40

50

【表 2】

表 2

| | 陽イオン 交換容量 (mmol/g) | | 陰イオン 交換容量 (mmol/g) | 膜厚 L (μm) | イオン 伝導度 σ (S/cm) | 膜抵抗 R_A ($\Omega \text{ cm}^2$) |
|-------|--------------------------|----------------------|---------------------------|---------------------------|-------------------------------|--|
| | 0.24 (スルホ基) | 0.67 (カルボキ シ基) | 1.0 (4 級アンモニ ウム塩基) | | | |
| 実施例 1 | 0.24 (スルホ基) | 0.67 (カルボキ シ基) | 1.0 (4 級アンモニ ウム塩基) | 76 | 0.12 | 0.65 |
| 実施例 2 | 0.49 (スルホ基) | 0.98 (カルボキ シ基) | 0.77 (4 級アンモニ ウム塩基) | 74 | 0.15 | 0.49 |
| 比較例 1 | 1.1 | | 0.86 | 220 | 0.056 | 4.0 |

10

【 0 0 8 5 】

表 2 に示されるように、実施例 1 , 2 の膜はともに比較例の膜よりも 2 倍以上高いイオン伝導度を示した。さらに実施例 1 , 2 の膜はともに比較例の膜よりも遥かに薄いため（膜厚は 3 分の 1 程度）、それらの膜抵抗は比較例の膜の 6 分の 1 から 8 分の 1 程度だった。

20

【 産業上の利用可能性 】

【 0 0 8 6 】

本発明は、バイポーラ膜を提供する。バイポーラ膜は、電気透析及び燃料電池、特にバイポーラ膜電気透析及び自己加湿型燃料電池に利用できる。

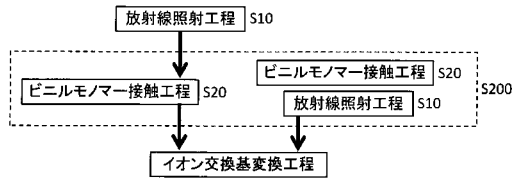
【 符号の説明 】

【 0 0 8 7 】

- 1 0 陽イオン交換層
- 2 0 陰イオン交換層
- 3 0 高分子基材膜
- 4 0 第 1 のビニルモノマー
- 5 0 第 2 のビニルモノマー
- 6 0 2 室型セル
- 9 0 白金電極板
- 1 0 0 バイポーラ膜

30

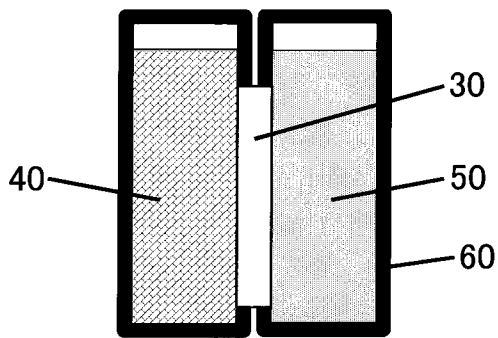
【 図 1 】



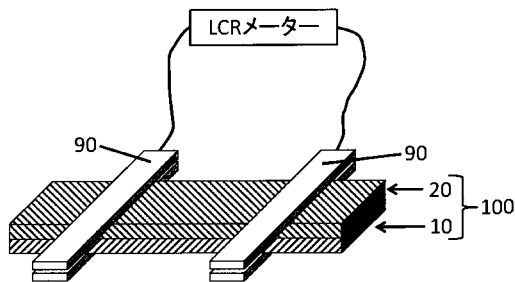
【 図 2 】



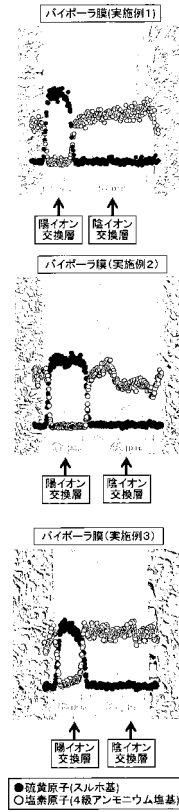
【 図 3 】



【 図 5 】



【 図 4 】



フロントページの続き

| (51) Int.Cl. | F I | テーマコード (参考) |
|---------------------------------|----------------|-------------|
| B 0 1 D 69/10 (2006.01) | B 0 1 D 69/10 | |
| B 0 1 D 69/12 (2006.01) | B 0 1 D 69/12 | |
| B 0 1 D 71/44 (2006.01) | B 0 1 D 71/44 | |
| B 0 1 D 71/78 (2006.01) | B 0 1 D 71/78 | |
| B 0 1 D 71/82 (2006.01) | B 0 1 D 71/82 | |
| C 0 8 J 7/00 (2006.01) | C 0 8 J 7/00 | 3 0 5 |
| C 0 8 F 259/08 (2006.01) | C 0 8 J 7/00 | C E S |
| | C 0 8 J 7/00 | C E W |
| | C 0 8 F 259/08 | |

(72)発明者 澤田 真一

群馬県高崎市綿貫町1 2 3 3 番地 国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構高崎量子応用研究所内

(72)発明者 前川 康成

群馬県高崎市綿貫町1 2 3 3 番地 国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構高崎量子応用研究所内

F ターム (参考) 4D006 GA17 MA08 MA13 MA14 MC21 MC22 MC23 MC24X MC26 MC28
 MC29 MC30 MC36X MC37 MC38 MC47 MC48 MC54 MC62 MC63
 MC72 MC74 MC75 NA32 NA40 NA45 PC80
 4F073 AA11 BA16 BB00 BB01 BB11 CA41 CA42 EA54 EA60 EA62
 FA03 FA05 FA06
 4J026 AA26 AC06 BA05 BA06 BA25 BB04 DB02 DB08 DB24 DB36
 EA09 EA10 FA05 GA02
 5H126 AA05 BB06 FF05 GG18 HH10