



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 119452021 A

(43) 申请公布日 2025. 02. 14

(21) 申请号 202380049973.1

(22) 申请日 2023.04.27

(30) 优先权数据

2022-073445 2022.04.27 JP

2022-073554 2022.04.27 JP

2022-073401 2022.04.27 JP

2022-073566 2022.04.27 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.12.26

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/016759 2023.04.27

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/210781 JA 2023.11.02

(71) 申请人 旭化成株式会社

地址 日本

(72) 发明人 中村光武 铃木敦仁 松久将之

森裕贵 甲斐一也 东本尚则

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事

务所(普通合伙) 11277

专利代理师 刘新宇 段然

(51) Int.Cl.

C08J 5/22 (2006.01)

C08F 8/12 (2006.01)

C08F 14/26 (2006.01)

C08F 16/24 (2006.01)

C08L 27/14 (2006.01)

H01B 1/06 (2006.01)

H01M 4/96 (2006.01)

H01M 8/18 (2006.01)

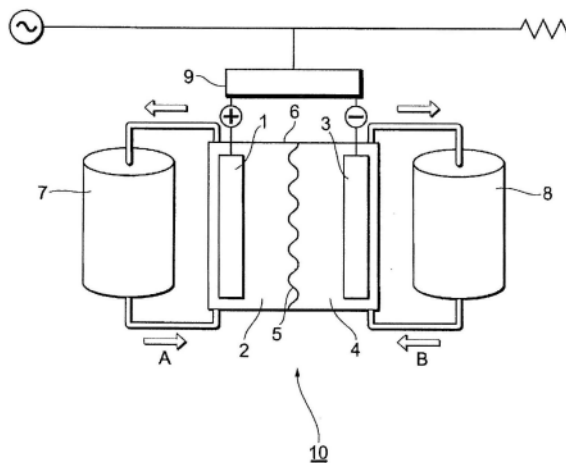
权利要求书12页 说明书112页 附图1页

(54) 发明名称

离子交换膜、膜电极接合体、氧化还原液流电池用单元和氧化还原液流电池

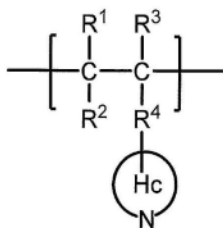
(57) 摘要

一种离子交换膜,其包含树脂组合物,所述树脂组合物包含:具有下述通式1所示的结构单元的侧链杂芳香族树脂、以及阳离子交换性树脂。(式中,R¹、R²和R³各自任选相同或不同,为氢原子、取代或非取代的碳数1~10的脂肪族烷基、或者取代或非取代的碳数6~10的芳香族烷基,R⁴为直接键合、取代或非取代的碳数1~10的2价脂肪族烷基、或者取代或非取代的碳数6~10的2价芳香族烷基,Hc为取代或非取代的碳数4~30的杂芳香族基团,所述杂芳香族基团在杂芳香环结构内具有至少1个氮原子,且包含5元环和/或6



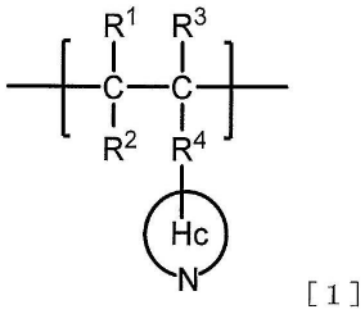
CN 119452021 A

元环结构。)



[1]

1. 一种离子交换膜,其包含树脂组合物,所述树脂组合物包含:
具有下述通式1所示的结构单元的侧链杂芳香族树脂、以及阳离子交换性树脂,



式1中, R^1 、 R^2 和 R^3 各自任选相同或不同,为氢原子、取代或非取代的碳数1~10的脂肪族烷基、或者取代或非取代的碳数6~10的芳香族烷基,

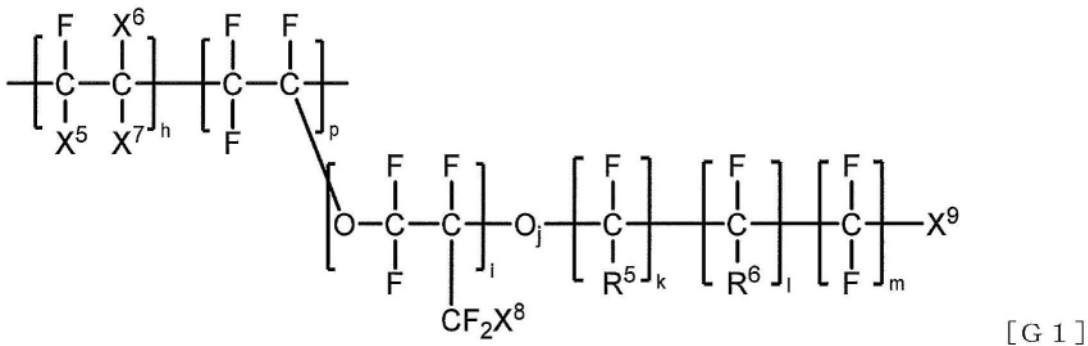
R^4 为直接键合、取代或非取代的碳数1~10的2价脂肪族烷基、或者取代或非取代的碳数6~10的2价芳香族烷基,

Hc为取代或非取代的碳数4~30的杂芳香族基团,所述杂芳香族基团在杂芳香环结构内具有至少1个氮原子,且包含5元环和/或6元环结构。

2. 根据权利要求1所述的离子交换膜,其中,所述侧链杂芳香族树脂与所述阳离子交换性树脂的重量比为1:100~100:1。

3. 根据权利要求1所述的离子交换膜,其中,所述阳离子交换性树脂为氟树脂。

4. 根据权利要求3所述的离子交换膜,其中,所述氟树脂具有下述通式G1所示的结构单元,



式G1中, X^5 、 X^6 、 X^7 和 X^8 各自任选相同或不同,为卤素原子、取代或非取代的碳数1~10的全氟烷基、或者取代或非取代的碳数5~10的环状全氟烷基,所述卤素原子为氟原子、氯原子、溴原子、或碘原子, X^5 与 X^6 、或 X^5 与 X^7 任选彼此键合而形成环状结构,

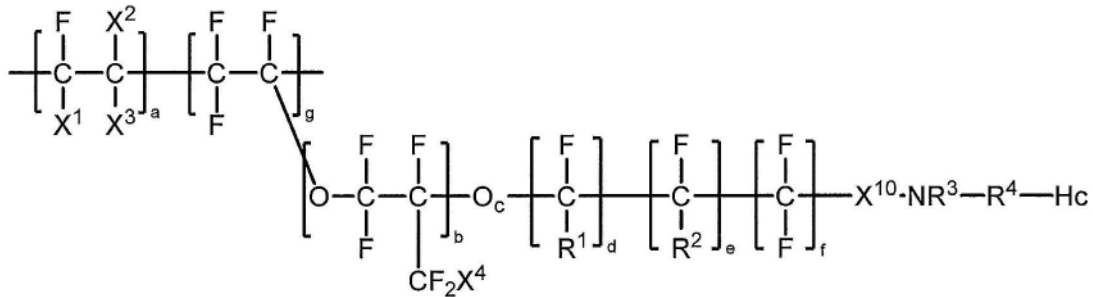
R^5 和 R^6 各自任选相同或不同,为氢原子、卤素原子、取代或非取代的碳数1~10的全氟烷基、或者取代或非取代的碳数1~10的氟氯烷基,所述卤素原子为氟原子、氯原子、溴原子、或碘原子,

X^9 为 $-\text{COOZ}$ 、 $-\text{SO}_3\text{Z}$ 、 $-\text{PO}_3\text{Z}_2$ 、或 $-\text{PO}_3\text{HZ}$ 所示的基团,Z为选自由氢原子、碱金属原子、碱土金属原子和胺类组成的组中的至少1种,任选氟树脂彼此借助 X^9 通过离子交联而进行了交联,

h和p表示树脂所含的全部结构单元中的摩尔比率,为满足 $0 \leq h < 1$ 、 $0 < p \leq 1$ 、且 $h+p=1$ 的数,

i为0~8的整数,

所述层 (M1) 包含: 具有下述通式 G1 所示的结构单元的氟树脂 (G1),



[A 1]

式 A1 中, X^1 、 X^2 、 X^3 和 X^4 各自任选相同或不同, 为卤素原子、取代或非取代的碳数 1 ~ 10 的全氟烷基、或者取代或非取代的碳数 5 ~ 10 的环状全氟烷基, 所述卤素原子为氟原子、氯原子、溴原子、或碘原子, X^1 与 X^2 、或 X^1 与 X^3 任选彼此键合而形成环状结构,

R^1 、 R^2 各自任选相同或不同, 为氢原子、卤素原子、取代或非取代的碳数 1 ~ 10 的全氟烷基、或者取代或非取代的碳数 1 ~ 10 的氟氯烷基, 所述卤素原子为氟原子、氯原子、溴原子、或碘原子,

R^3 为氢原子、取代或非取代的碳数 1 ~ 10 的脂肪族烃基、或者取代或非取代的碳数 6 ~ 10 的芳香族烃基,

R^4 为 NR^3 与 Hc 的连接基团, 为取代或非取代的碳数 1 ~ 10 的 2 价脂肪族烃基、或者取代或非取代的碳数 6 ~ 10 的 2 价芳香族烃基,

X^{10} 为 $-\text{CO}_2-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 的化学式所示的 2 价基团,

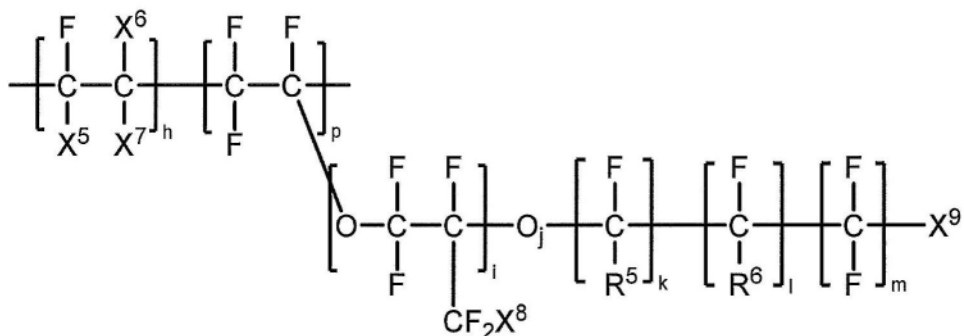
Hc 为取代或非取代的碳数 4 ~ 30 的杂芳香族基团, 所述杂芳香族基团含有至少 1 个氮原子, 且包含 5 元环和/或 6 元环结构,

a 和 g 表示树脂所含的全部结构单元中的摩尔比率, 为满足 $0 \leq a < 1$ 、 $0 < g \leq 1$ 、且 $a + g = 1$ 的数,

b 为 0 ~ 8 的整数,

c 为 0 或 1,

d、e 和 f 各自任选相同或不同, 为 0 ~ 6 的整数, 其中, d、e 和 f 不同时为 0,



[G 1]

式 G1 中, 各取代基的定义与前述通式 G1 的含义相同。

25. 根据权利要求 24 所述的离子交换膜, 其交替地具有 3 层以上的所述层 (L1) 和所述层 (M1)。

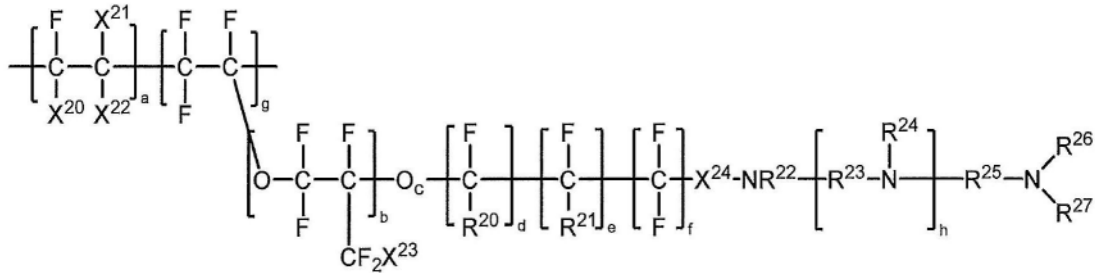
26. 根据权利要求 24 所述的离子交换膜, 其中, 所述层 (L1) 的厚度为 $10\mu\text{m}$ 以下。

27. 根据权利要求 24 所述的离子交换膜, 其中, 所述离子交换膜的厚度为 $200\mu\text{m}$ 以下。

28. 一种离子交换膜,其包含层(L3)和层(M3),

所述层(L3)包含:具有下述通式A3所示的结构单元的含侧链氮原子的氟树脂、其皂化物、或其盐;

所述层(M3)包含:具有下述通式G1所示的结构单元的氟树脂(G1),



[A 3]

式A3中, X^{20} 、 X^{21} 、 X^{22} 和 X^{23} 各自任选相同或不同,为卤素原子、取代或非取代的碳数1~10的全氟烷基、或者取代或非取代的碳数5~10的环状全氟烷基,所述卤素原子为氟原子、氯原子、溴原子、或碘原子, X^{20} 与 X^{21} 、或 X^{20} 与 X^{22} 任选形成环状结构,

R^{20} 和 R^{21} 各自任选相同或不同,为氢原子、卤素原子、取代或非取代的碳数1~10的全氟烷基、或者取代或非取代的碳数1~10的氟氯烷基,所述卤素原子为氟原子、氯原子、溴原子、或碘原子,

R^{22} 和 R^{24} 为氢原子、取代或非取代的碳数1~10的脂肪族烃基、或者取代或非取代的碳数6~10的芳香族烃基,

R^{26} 和 R^{27} 为氢原子、取代或非取代的碳数1~10的脂肪族烃基, R^{26} 和 R^{27} 的至少一者为取代或非取代的碳数1~10的脂肪族烃基,

R^{23} 和 R^{25} 各自任选相同或不同,为取代或非取代的碳数1~10的2价脂肪族烃基、或者取代或非取代的碳数6~10的2价芳香族烃基,并且,在h为2以上时,重复的 R^{23} 各自任选相同或不同,

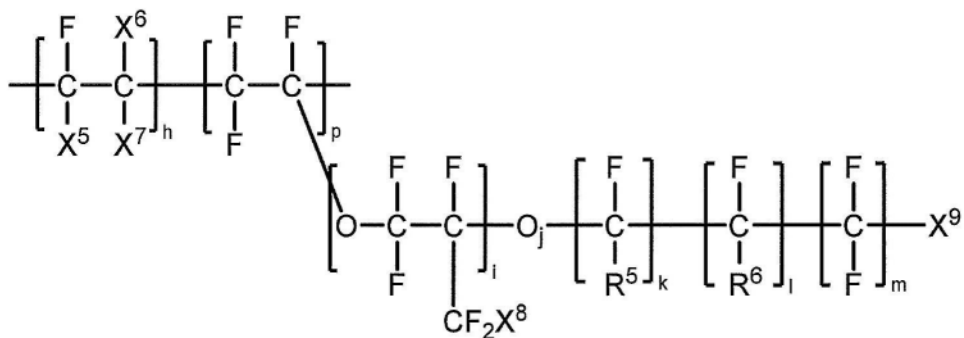
X^{24} 为 $-CO_2-$ 、或 $-SO_2-$ 所示的2价基团,

a和g表示树脂所含的全部结构单元中的摩尔比率,为满足 $0 \leq a < 1$ 、 $0 < g \leq 1$ 、且 $a+g=1$ 的数,

b为0~8的整数,

c为0或1,

d、e、f和h各自任选相同或不同,为0~6的整数,其中,d、e和f不同时为0,



[G 1]

式G1中,各取代基的定义与前述通式G1的含义相同。

29. 根据权利要求28所述的离子交换膜,其交替地具有3层以上的所述层(L3)和所述层(M3)。

30. 根据权利要求28所述的离子交换膜,其中,所述层(L3)的厚度为10 μm 以下。

31. 根据权利要求28所述的离子交换膜,其中,所述离子交换膜的厚度为200 μm 以下。

32. 根据权利要求1~31中任一项所述的离子交换膜,其用于氧化还原液流电池。

33. 一种膜电极接合体,其中,权利要求1~31中任一项所述的离子交换膜与至少1个电极进行了接合。

34. 根据权利要求33所述的膜电极接合体,其用于氧化还原液流电池。

35. 一种氧化还原液流电池用单元,其含有:

包含第1氧化还原活性物质的第1电解液、

包含第2氧化还原活性物质的第2电解液、

与所述第1电解液接触的第1电极、

与所述第2电解液接触的第2电极、以及

配置在所述第1电解液与第2电解液之间的隔膜,

所述隔膜为权利要求1~31中任一项所述的离子交换膜。

36. 根据权利要求35所述的氧化还原液流电池用单元,其为隔膜与至少1个电极接合而成的膜电极接合体。

37. 根据权利要求35所述的氧化还原液流电池用单元,其中,第1电极和第2电极中的至少一者为碳电极。

38. 根据权利要求35所述的氧化还原液流电池用单元,其中,第1氧化还原活性物质和第2氧化还原活性物质中的至少一者为选自由金属系氧化还原活性物质、非金属系氧化还原活性物质和有机系氧化还原活性物质组成的组中的至少1种。

39. 一种氧化还原液流电池,其层叠有权利要求35所述的氧化还原液流电池用单元。

40. 一种氧化还原液流电池用单元,其含有:

包含第1氧化还原活性物质的第1电解液、

包含第2氧化还原活性物质的第2电解液、

与所述第1电解液接触的第1电极、

与所述第2电解液接触的第2电极、以及

配置在所述第1电解液与第2电解液之间的隔膜,

所述隔膜至少具备第1阳离子交换性树脂层和阴离子交换性树脂层,

所述隔膜的当量重量为1150g/eq以下,

所述阴离子交换性树脂层的厚度为0.001 μm 以上且低于5 μm ,

所述隔膜的阴离子交换性树脂层配置在作为负极发挥作用的电极侧。

41. 根据权利要求40所述的氧化还原液流电池用单元,其中,所述第1阳离子交换性树脂层与阴离子交换性树脂层相比,配置在更靠作为正极发挥作用的电极侧。

42. 根据权利要求40所述的氧化还原液流电池用单元,其中,所述隔膜的阴离子交换性树脂层与作为负极发挥作用的电极的距离 D_{neg} 和所述隔膜的阴离子交换性树脂层与作为正极发挥作用的电极的距离 D_{pos} 显示以下的关系, $D_{\text{neg}}/D_{\text{pos}} < 1$ 。

43. 根据权利要求40所述的氧化还原液流电池用单元,其中,所述第1阳离子交换性树

脂层包含氟树脂。

52. 根据权利要求48所述的氧化还原液流电池用单元,其中,所述第2阳离子交换性树脂层的厚度为 $0.01\mu\text{m}$ 以上且低于 $150\mu\text{m}$ 。

53. 根据权利要求48所述的氧化还原液流电池用单元,其中,所述第2离子交换性树脂层的厚度除以所述第1阳离子交换性树脂层的厚度而得到的值低于0.7。

54. 根据权利要求40所述的氧化还原液流电池用单元,其中,所述第1电极和所述第2电极中的至少一者为碳电极。

55. 根据权利要求40所述的氧化还原液流电池用单元,其中,所述第1氧化还原活性物质和所述第2氧化还原活性物质中的至少一者为选自由金属系氧化还原活性物质、非金属系氧化还原活性物质和有机系氧化还原活性物质组成的组中的至少1种。

56. 根据权利要求40所述的氧化还原液流电池用单元,其为所述第1电极和所述第2电极中的至少一者与隔膜进行了接合的隔膜电极接合体。

57. 一种氧化还原液流电池,其层叠有权利要求40~56中任一项所述的氧化还原液流电池用单元。

58. 一种隔膜的制造方法,其中,所述隔膜至少具备第1阳离子交换性树脂层和阴离子交换性树脂层,

所述隔膜的当量重量为 1150g/eq 以下,

所述阴离子交换性树脂层的厚度为 $0.001\mu\text{m}$ 以上且低于 $5\mu\text{m}$,

所述制造方法包含:

形成所述第1阳离子交换性树脂层的工序、以及

形成所述阴离子交换性树脂层的工序。

59. 根据权利要求58所述的隔膜的制造方法,其包含:

使作为所述第1阳离子交换性树脂层的前体的氟树脂前体层与具有至少2个含氮原子基团的改性化合物反应的工序,所述氟树脂前体层含有选自由卤化磺酰基、酰卤基、和卤化磷酸基组成的组中的至少1种;以及

在所述工序后,使氟树脂前体层所含的选自由卤化磺酰基、酰卤基和卤化磷酸基组成的组中的至少1种转化为选自由磺基、羧基和磷酸基组成的组中的至少1种的工序,

所述含氮原子基团包含选自由下述结构组成的组中的至少一种:

伯氨基;

仲氨基;

叔氨基;

氨基盐结构,其为选自由伯氨基、仲氨基和叔氨基组成的组中的至少1种氨基与选自由酸性物质和含卤素原子的脂肪族烃化合物组成的组中的至少1种的反应产物;

含氮原子的杂环结构;

含氮杂环的盐结构,其为含氮杂环结构与选自由酸性物质和含卤素原子的脂肪族烃化合物组成的组中的至少1种的反应产物;以及

季铵基。

60. 根据权利要求58所述的隔膜的制造方法,所述隔膜依次具备:

所述第1阳离子交换性树脂层、

式G1中,各取代基的定义与前述通式G1的含义相同。

离子交换膜、膜电极接合体、氧化还原液流电池用单元和氧化还原液流电池

技术领域

[0001] 本发明涉及离子交换膜、膜电极接合体、氧化还原液流电池用单元和氧化还原液流电池。

背景技术

[0002] 氧化还原液流电池是储备和释放电的二次电池,适合于为了用电量的均衡化而使用的大型固定型电池。氧化还原液流电池具有将包含正极和正极氧化还原活性物质的正极电解液(正极单元)与包含负极和负极氧化还原活性物质的负极电解液(负极单元)用隔膜隔离的结构,利用两种氧化还原活性物质的氧化还原反应来进行充放电。通过使该包含两种氧化还原活性物质的电解液从储备罐流向电解槽,从而能够实现大容量化。

[0003] 作为电解液中包含的氧化还原活性物质,例如可使用铁/铬系、铬/溴系、锌/溴系、利用电荷差异的钒系等。特别是钒系氧化还原液流电池具有电动势高、钒离子的电极反应快、作为副反应的氢产生量少、输出高等优点,因此正在正式地推进开发。

[0004] 在钒系氧化还原液流电池中,利用了负极单元中的钒的2价(V^{2+})/3价(V^{3+})和正极单元中的钒的4价(V^{4+})/5价(V^{5+})的氧化还原反应。这样,正极单元与负极单元的电解液中包含的氧化还原活性物质为同种的钒离子,因此即使电解液透过隔膜而混合,也能够通过电工艺进行再生,从能够长期利用的观点出发是优异的。但是,若氧化还原活性物质透过,则蓄积的电荷被中和,电流效率会降低,因此期望隔膜尽可能抑制氧化还原活性物质的透过。另一方面,电解液中包含的质子容易充分透过隔膜,由此电池的电阻会降低,电压效率提高,因此期望隔膜尽量不妨碍质子的透过。即,要求能够实现高电流效率和高电压效率的兼顾、即高电力效率(电力效率为电流效率与电压效率之积)的隔膜。

[0005] 公开了为了抑制氧化还原活性物质的透过、实现高电力效率而对离子交换膜实施加工(专利文献1~3)。

[0006] 专利文献1中公开了:通过使阳离子交换基层与阴离子交换基层交替层叠,从而初始的电力效率优异。

[0007] 专利文献2中公开了:通过使用包含磺化聚合物和含有多个氮的杂环式分子的膜,从而质子面积电阻率低、钒离子透过选择性优异。

[0008] 专利文献3中公开了:使用在内部具备通过将阳离子性金属还原而形成的金属层即防交叉(crossover)层的高分子电解质膜,由此放电容量、电流效率、电压效率、电力效率中的至少1者以上优异。

[0009] 专利文献4中公开了:通过使用依次具备第1离子交换树脂层、包含阴离子交换性化合物的阴离子交换性树脂层、第2离子交换树脂层的氧化还原液流电池用隔膜,从而卷曲得到抑制、电力效率优异。

[0010] 专利文献5中公开了:在乙醇与水的质量比为50比50的溶剂中溶解具有酸性基团的氟树脂而得到的5质量%溶液。

[0011] 专利文献6中公开了:通过使用将具有酸性基团的氟树脂溶解于含有亲水性且高沸点的极性溶剂的溶剂中而得到的高分子电解质溶液,能够得到高强度、与基材具有良好的密合性、具有良好的耐化学药品性的薄膜。

[0012] 专利文献7和非专利文献1中公开了:想要制造在具有特定的酸性基团的氟树脂中具有大的磺酸基比率的聚合物时,难以充分增大聚合物的分子量和制造具有充分的机械强度的高分子电解质膜。

[0013] 专利文献8中公开了:通过将全氟磺酸聚合物前体与非相容性聚合物进行共挤出,能够形成具有被非相容性聚合物层支承的、降低了厚度的全氟磺酸聚合物前体层的多层薄膜,另外,可以得到降低了厚度的质子交换膜。

[0014] 现有技术文献

[0015] 专利文献

[0016] 专利文献1:日本特开平11-260390号公报

[0017] 专利文献2:国际申请公开专利2017/155648号公报

[0018] 专利文献3:国际申请公开专利2016/163773号公报

[0019] 专利文献4:国际申请公开专利2021/215126号公报

[0020] 专利文献5:日本特开平07-296634号公报

[0021] 专利文献6:日本特开2004-164854号公报

[0022] 专利文献7:国际申请公开专利2008/090990号公报

[0023] 专利文献8:国际申请公开专利2013/091073号公报

[0024] 非专利文献

[0025] 非专利文献1:W.Vielstich,H.A.Gasteiger,A.Lamm编,“Handbook of Fuel Cells,vol.3”,美国,John Wiley&Sons,Ltd.,2003年,Chapter 30,p.351-352

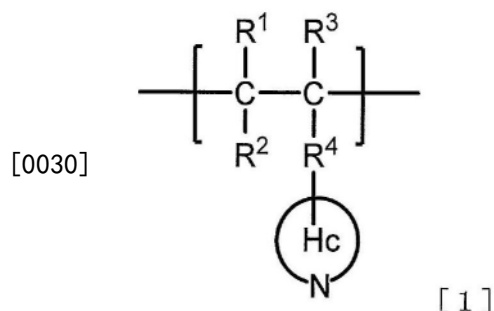
发明内容

[0026] 本发明的实施方式如以下所述。

[0027] <1>

[0028] 一种离子交换膜,其包含树脂组合物,所述树脂组合物包含:

[0029] 具有下述通式1所示的结构单元的侧链杂芳香族树脂、以及阳离子交换性树脂。



[0031] (式中,

[0032] R^1 、 R^2 和 R^3 各自任选相同或不同,为氢原子、取代或非取代的碳数1~10的脂肪族烷基、或者取代或非取代的碳数6~10的芳香族烷基,

[0033] R^4 为直接键合、取代或非取代的碳数1~10的2价脂肪族烷基、或者取代或非取代

的碳数6~10的2价芳香族烃基,

[0034] Hc为取代或非取代的碳数4~30的杂芳香族基团,所述杂芳香族基团在杂芳香环结构内具有至少1个氮原子,且包含5元环和/或6元环结构。)

[0035] <2>

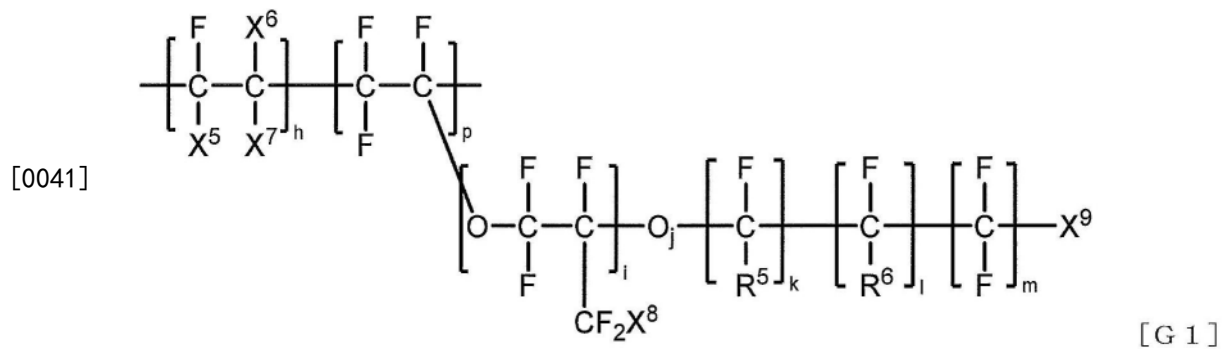
[0036] 根据<1>所述的离子交换膜,其中,前述侧链杂芳香族树脂与前述阳离子交换性树脂的重量比为1:100~100:1。

[0037] <3>

[0038] 根据<1>或<2>所述的离子交换膜,其中,前述阳离子交换性树脂为氟树脂。

[0039] <4>

[0040] 根据<3>所述的离子交换膜,其中前述氟树脂具有下述通式G1所示的结构单元,



[0042] (式中,

[0043] X^5 、 X^6 、 X^7 、和 X^8 各自任选相同或不同,为卤素原子、取代或非取代的碳数1~10的全氟烷基、或者取代或非取代的碳数5~10的环状全氟烷基,前述卤素原子为氟原子、氯原子、溴原子、或碘原子, X^5 与 X^6 、或 X^5 与 X^7 任选彼此键合而形成环状结构,

[0044] R^5 和 R^6 各自任选相同或不同,为氢原子、卤素原子、取代或非取代的碳数1~10的全氟烷基、或者取代或非取代的碳数1~10的氟氯烷基,前述卤素原子为氟原子、氯原子、溴原子、或碘原子,

[0045] X^9 为 $-COOZ$ 、 $-SO_3Z$ 、 $-PO_3Z_2$ 、或 $-PO_3HZ$ 所示的基团,Z为选自由氢原子、碱金属原子、碱土金属原子和胺类组成的组中的至少1种,任选氟树脂彼此借助 X^9 通过离子交联而进行了交联,

[0046] h和p表示树脂所含的全部结构单元中的摩尔比率,为满足 $0 \leq h < 1$ 、 $0 < p \leq 1$ 、且 $h+p=1$ 的数,

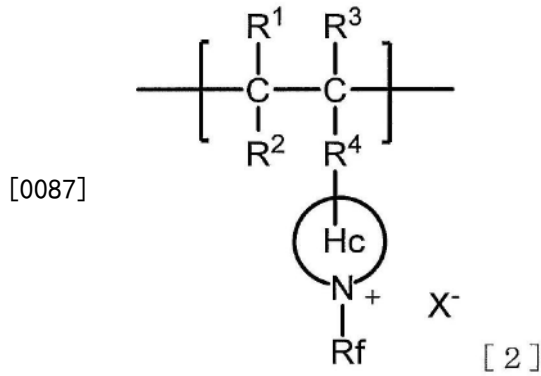
[0047] i为0~8的整数,

[0048] j为0或1,

[0049] k、l和m各自任选相同或不同,为0~6的整数,其中,在k、l、m同时为0时, X^9 为 CF_2X^{10} , X^{10} 为 $-COOZ$ 、 $-SO_3Z$ 、 $-PO_3Z_2$ 、或 $-PO_3HZ$ 所示的基团,Z与前述相同。)

[0050] <5>

[0051] 根据<1>~<4>中任一项所述的离子交换膜,其逐层交替地具有至少各1层的包含前述树脂组合物的层(L)和包含氟树脂的层(M),所述氟树脂具有下述通式G1所示的结构单元。



[0088] (式中,

[0089] R^1 、 R^2 和 R^3 各自任选相同或不同,为氢原子、取代或非取代的碳数1~10的脂肪族烃基、或者取代或非取代的碳数6~10的芳香族烃基,

[0090] R^4 为直接键合、取代或非取代的碳数1~10的2价脂肪族烃基、或者取代或非取代的碳数6~10的2价芳香族烃基,

[0091] Hc为取代或非取代的碳数4~30的杂芳香族基团,所述杂芳香族基团在杂芳香环结构内具有至少1个氮原子,且包含5元环和/或6元环结构,

[0092] Rf为被至少1个氟原子取代的脂肪族烃基,

[0093] X^- 为抗衡阴离子。)

[0094] <17>

[0095] 根据<16>所述的离子交换膜,其中,前述通式1所示的结构单元与前述通式2所示的结构单元的摩尔比为1:100~100:1。

[0096] <18>

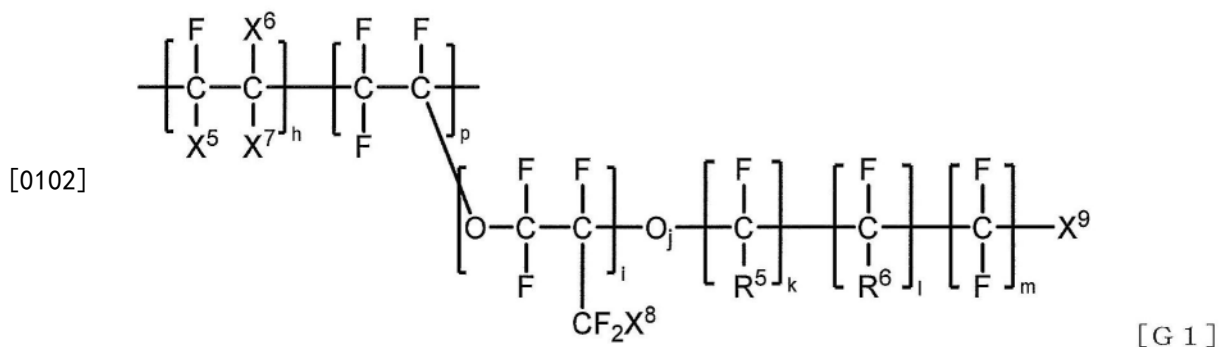
[0097] 根据<16>或<17>所述的离子交换膜,其中,前述侧链杂芳香族树脂与前述阳离子交换性树脂的重量比为1:100~100:1。

[0098] <19>

[0099] 根据<16>~<18>中任一项所述的离子交换膜,其中,前述阳离子交换性树脂为氟树脂。

[0100] <20>

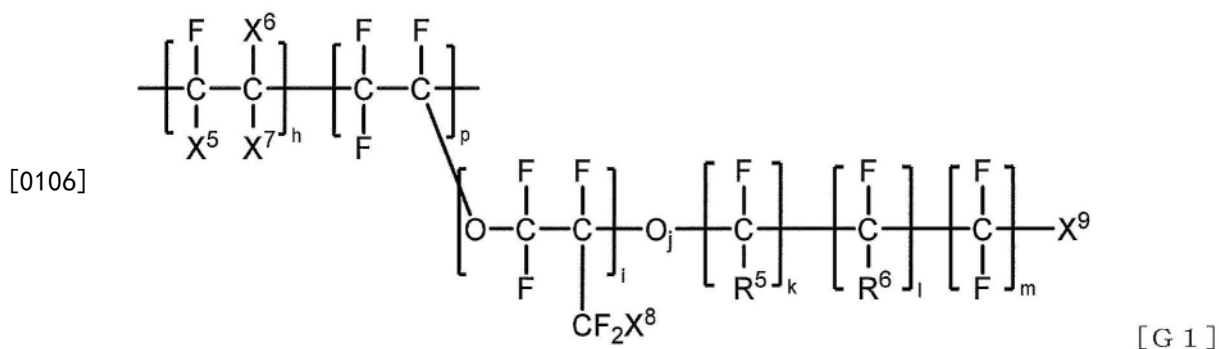
[0101] 根据<16>~<19>中任一项所述的离子交换膜,其中,前述氟树脂具有下述通式G1所示的结构单元。



[0103] (式中,各取代基的定义与前述通式G1的含义相同。)

[0104] <21>

[0105] 根据<20>所述的离子交换膜,其逐层交替地具有至少各1层的包含前述树脂组合物的层(L)和包含氟树脂的层(M),所述氟树脂具有下述通式G1所示的结构单元。



[0107] (式中,各取代基的定义与前述通式G1的含义相同。)

[0108] <22>

[0109] 根据<21>所述的离子交换膜,其具有前述层(L)和前述层(M)各1层。

[0110] <23>

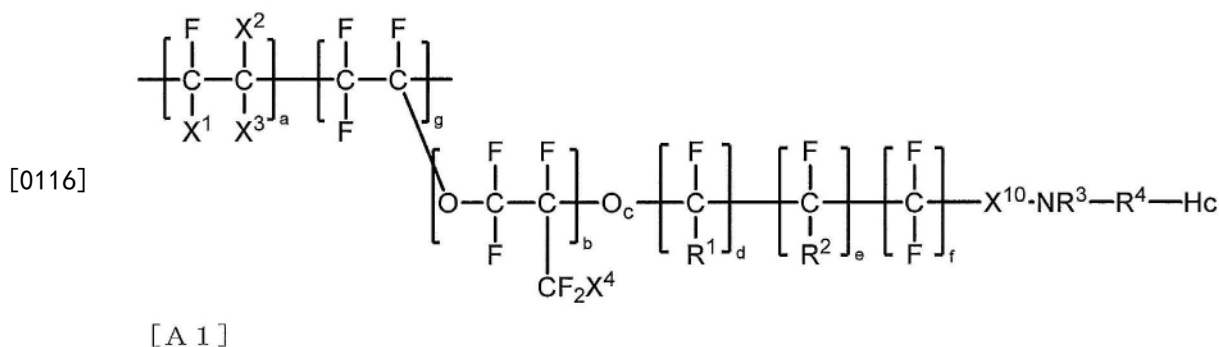
[0111] 根据<21>所述的离子交换膜,其依次具有前述层(L)、前述层(M)和前述层(L)。

[0112] <24>

[0113] 一种离子交换膜,其具有层(L1)和层(M1),

[0114] 所述层(L1)包含:具有下述通式A1所示的结构单元的含杂芳香族结构的氟树脂、其皂化物、或其盐;

[0115] 所述层(M1)包含:具有下述通式G1所示的结构单元的氟树脂(G1)。



[0117] (式中,

[0118] X^1 、 X^2 、 X^3 和 X^4 各自任选相同或不同,为卤素原子、取代或非取代的碳数1~10的全氟烷基、或者取代或非取代的碳数5~10的环状全氟烷基,前述卤素原子为氟原子、氯原子、溴原子、或碘原子, X^1 与 X^2 、或 X^1 与 X^3 任选彼此键合而形成环状结构,

[0119] R^1 、 R^2 各自任选相同或不同,为氢原子、卤素原子、取代或非取代的碳数1~10的全氟烷基、或者取代或非取代的碳数1~10的氟氯烷基,前述卤素原子为氟原子、氯原子、溴原子、或碘原子,

[0120] R^3 为氢原子、取代或非取代的碳数1~10的脂肪族烃基、或者取代或非取代的碳数6~10的芳香族烃基,

[0121] R^4 为 NR^3 与 Hc 的连接基团,为取代或非取代的碳数1~10的2价脂肪族烃基、或者取代或非取代的碳数6~10的2价芳香族烃基,

[0122] X^{10} 为 $-\text{CO}_2-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 的化学式表示的2价基团,

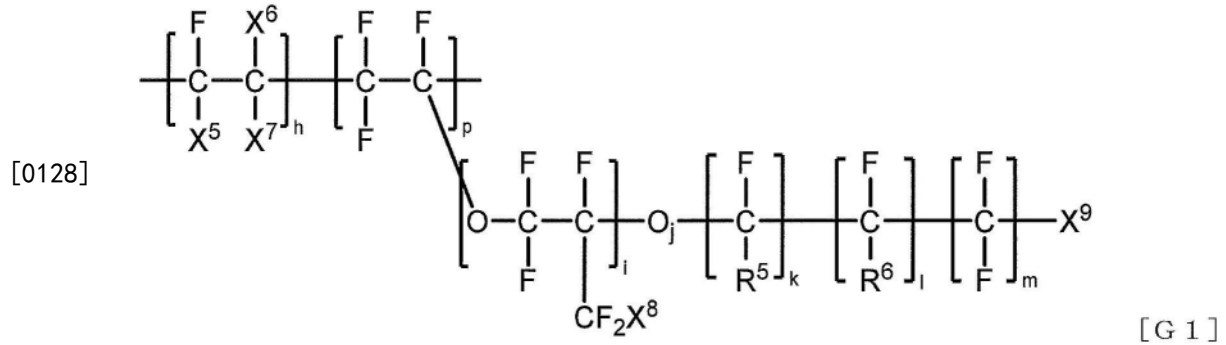
[0123] Hc为取代或非取代的碳数4~30的杂芳香族基团,所述杂芳香族基团含有至少1个氮原子,且包含5元环和/或6元环结构,

[0124] a和g表示树脂所含的全部结构单元中的摩尔比率,为满足 $0 \leq a < 1$ 、 $0 < g \leq 1$ 、且 $a+g=1$ 的数,

[0125] b为0~8的整数,

[0126] c为0或1,

[0127] d、e和f各自任选相同或不同,为0~6的整数。其中,d、e和f不同时为0。



[0129] (式中,各取代基的定义与前述通式G1的含义相同。)

[0130] <25>

[0131] 根据<24>所述的离子交换膜,其交替地具有3层以上的前述层(L1)和前述层(M1)。

[0132] <26>

[0133] 根据<24>或<25>所述的离子交换膜,其中,前述层(L1)的厚度为10 μm 以下。

[0134] <27>

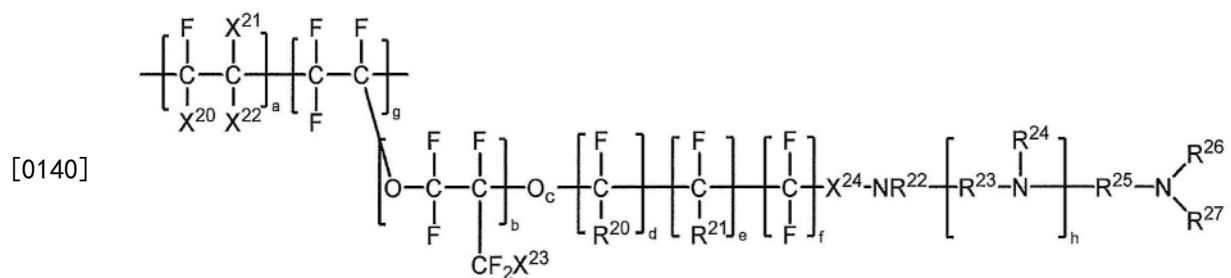
[0135] 根据<24>~<26>中任一项所述的离子交换膜,其中,前述离子交换膜的厚度为200 μm 以下。

[0136] <28>

[0137] 一种离子交换膜,其包含层(L3)和层(M3),

[0138] 所述层(L3)包含:具有下述通式A3所示的结构单元的含侧链氮原子的氟树脂、其皂化物、或其盐;

[0139] 所述层(M3)包含:具有下述通式G1所示的结构单元的氟树脂(G1)。



[0141] (式中,

[0142] X^{20} 、 X^{21} 、 X^{22} 和 X^{23} 各自任选相同或不同,为卤素原子、取代或非取代的碳数1~10的全氟烷基、或者取代或非取代的碳数5~10的环状全氟烷基,前述卤素原子为氟原子、氯原子、溴原子、或碘原子, X^{20} 与 X^{21} 、或 X^{20} 与 X^{22} 任选形成环状结构,

[0143] R^{20} 和 R^{21} 各自任选相同或不同、为氢原子、卤素原子、取代或非取代的碳数1~10的全氟烷基、或者取代或非取代的碳数1~10的氟氯烷基,前述卤素原子为氟原子、氯原子、溴原子、或碘原子,

[0144] R^{22} 和 R^{24} 为氢原子、取代或非取代的碳数1~10的脂肪族烃基、或者取代或非取代的碳数6~10的芳香族烃基,

[0145] R^{26} 和 R^{27} 为氢原子、取代或非取代的碳数1~10的脂肪族烃基, R^{26} 和 R^{27} 的至少一者为取代或非取代的碳数1~10的脂肪族烃基,

[0146] R^{23} 和 R^{25} 各自任选相同或不同,为取代或非取代的碳数1~10的2价脂肪族烃基、或者取代或非取代的碳数6~10的2价芳香族烃基,并且,在h为2以上时,重复的 R^{23} 各自任选相同或不同,

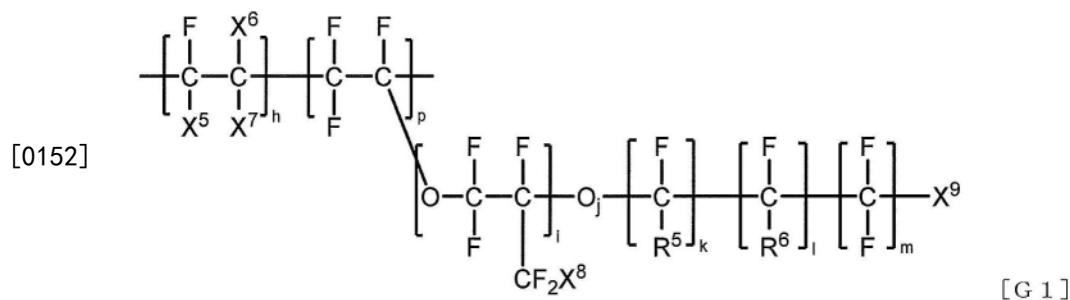
[0147] X^{24} 为 $-CO_2-$ 、或 $-SO_2-$ 所示的2价基团,

[0148] a和g表示树脂所含的全部结构单元中的摩尔比率,为满足 $0 \leq a < 1$ 、 $0 < g \leq 1$ 、且 $a+g=1$ 的数,

[0149] b为0~8的整数,

[0150] c为0或1,

[0151] d、e、f和h各自任选相同或不同,为0~6的整数。其中,d、e和f不同时为0。)



[0153] (式中,各取代基的定义与前述通式G1的含义相同。)

[0154] <29>

[0155] 根据<28>所述的离子交换膜,其交替地具有3层以上的前述层(L3)和前述层(M3)。

[0156] <30>

[0157] 根据<28>或<29>所述的离子交换膜,其中,前述层(L3)的厚度为10 μ m以下。

[0158] <31>

[0159] 根据<28>~<30>中任一项所述的离子交换膜,其中,前述离子交换膜的厚度为200 μ m以下。

[0160] <32>

[0161] 根据<1>~<31>中任一项所述的离子交换膜,其用于氧化还原液流电池。

[0162] <33>

[0163] 一种膜电极接合体,其中,<1>~<31>中任一项所述的离子交换膜与至少1个电极进行了接合。

[0164] <34>

[0165] 根据<33>所述的膜电极接合体,其用于氧化还原液流电池。

[0166] <35>

- [0167] 一种氧化还原液流电池用单元,其含有:
- [0168] 包含第1氧化还原活性物质的第1电解液、
- [0169] 包含第2氧化还原活性物质的第2电解液、
- [0170] 与前述第1电解液接触的第1电极、
- [0171] 与前述第2电解液接触的第2电极、以及
- [0172] 配置在前述第1电解液与第2电解液之间的隔膜,
- [0173] 前述隔膜为<1>~<31>中任一项所述的离子交换膜。
- [0174] <36>
- [0175] 根据<35>所述的氧化还原液流电池用单元,其为隔膜与至少1个电极接合而成的膜电极接合体。
- [0176] <37>
- [0177] 根据<35>或<36>所述的氧化还原液流电池用单元,其中,第1电极和第2电极中的至少一者为碳电极。
- [0178] <38>
- [0179] 根据<35>~<37>中任一项所述的氧化还原液流电池用单元,其中,第1氧化还原活性物质和第2氧化还原活性物质中的至少一者为选自由金属系氧化还原活性物质、非金属系氧化还原活性物质和有机系氧化还原活性物质组成的组中的至少1种。
- [0180] <39>
- [0181] 一种氧化还原液流电池,其层叠有<35>~<38>中任一项所述的氧化还原液流电池用单元。
- [0182] <40>
- [0183] 一种氧化还原液流电池用单元,其含有:
- [0184] 包含第1氧化还原活性物质的第1电解液、
- [0185] 包含第2氧化还原活性物质的第2电解液、
- [0186] 与前述第1电解液接触的第1电极、
- [0187] 与前述第2电解液接触的第2电极、以及
- [0188] 配置在前述第1电解液与第2电解液之间的隔膜,
- [0189] 前述隔膜至少具备第1阳离子交换性树脂层和阴离子交换性树脂层,
- [0190] 前述隔膜的当量重量为1150g/eq以下,
- [0191] 前述阴离子交换性树脂层的厚度为0.001 μm 以上且低于5 μm ,
- [0192] 前述隔膜的阴离子交换性树脂层配置在作为负极发挥作用的电极侧。
- [0193] <41>
- [0194] 根据<40>所述的氧化还原液流电池用单元,其中,前述第1阳离子交换性树脂层与阴离子交换性树脂层相比,配置在更靠作为正极发挥作用的电极侧。
- [0195] <42>
- [0196] 根据<40>或<41>所述的氧化还原液流电池用单元,其中,前述隔膜的阴离子交换性树脂层与作为负极发挥作用的电极的距离 D_{neg} 和前述隔膜的阴离子交换性树脂层与作为正极发挥作用的电极的距离 D_{pos} 显示以下的关系。
- [0197] $D_{\text{neg}}/D_{\text{pos}} < 1$

[0198] <43>

[0199] 根据<40>~<42>中任一项所述的氧化还原液流电池用单元,其中,前述第1阳离子交换性树脂层的厚度为1 μm 以上且150 μm 以下。

[0200] <44>

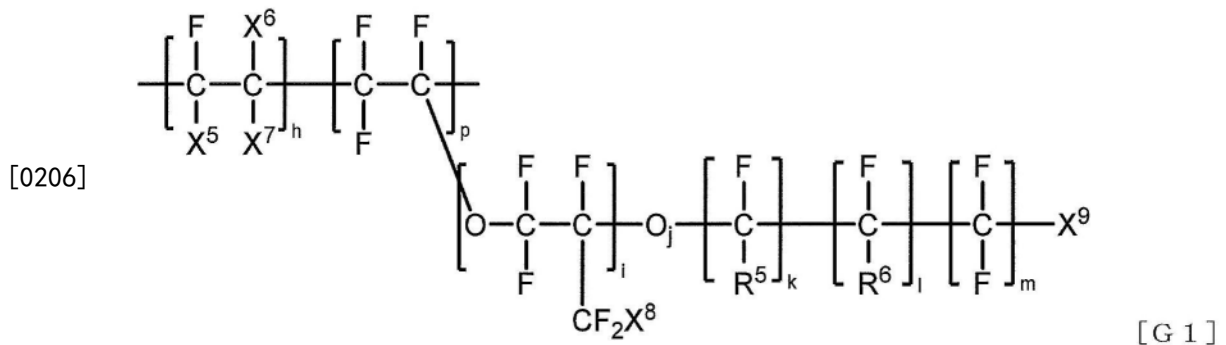
[0201] 根据<40>~<43>中任一项所述的氧化还原液流电池用单元,其中,前述第1阳离子交换性树脂层包含氟树脂。

[0202] <45>

[0203] 根据<40>~<44>中任一项所述的氧化还原液流电池用单元,其中,前述第1阳离子交换性树脂层具有选自由磺基、羧基和磷酸基组成的组中的至少1种官能团。

[0204] <46>

[0205] 根据<40>~<45>中任一项所述的氧化还原液流电池用单元,其中,前述第1阳离子交换性树脂层包含:具有下述通式G1所示的结构单元的氟树脂。



[0207] (式中,各取代基的定义与前述通式G1的含义相同。)

[0208] <47>

[0209] 根据<40>~<46>中任一项所述的氧化还原液流电池用单元,其中,前述阴离子交换性树脂层包含选自由下述结构组成的组中的至少1种:

[0210] 伯氨基;

[0211] 仲氨基;

[0212] 叔氨基;

[0213] 氨基盐结构,其为选自由伯氨基、仲氨基和叔氨基组成的组中的至少1种氨基与选自由酸性物质和含卤素原子的脂肪族烃化合物组成的组中的至少1种的反应产物;

[0214] 含氮原子的杂环结构;

[0215] 含氮杂环的盐结构,其为含氮杂环结构与选自由酸性物质和含卤素原子的脂肪族烃化合物组成的组中的至少1种的反应产物;以及

[0216] 季铵基。

[0217] <48>

[0218] 根据<40>~<47>中任一项所述的氧化还原液流电池用单元,其中,

[0219] 前述隔膜依次具备:

[0220] 前述第1阳离子交换性树脂层、

[0221] 前述阴离子交换性树脂层、以及

[0222] 第2阳离子交换性树脂层,

- [0223] 前述第1阳离子交换性树脂层的厚度大于前述第2阳离子交换性树脂层的厚度。
- [0224] <49>
- [0225] 根据<48>所述的氧化还原液流电池用单元,其中,前述第1阳离子交换性树脂层与阴离子交换性树脂层相比,配置得更靠近作为正极发挥作用的电极侧。
- [0226] <50>
- [0227] 根据<48>或<49>所述的氧化还原液流电池用单元,其中,前述隔膜的阴离子交换性树脂层与作为负极发挥作用的电极的距离 D_{neg} 和前述隔膜的阴离子交换性树脂层与作为正极发挥作用的电极的距离 D_{pos} 显示以下的关系。
- [0228] $D_{neg}/D_{pos} < 1$
- [0229] <51>
- [0230] 根据<48>~<50>中任一项所述的氧化还原液流电池用单元,其中,前述第2阳离子交换性树脂层包含氟树脂。
- [0231] <52>
- [0232] 根据<48>~<51>中任一项所述的氧化还原液流电池用单元,其中,前述第2阳离子交换性树脂层的厚度为 $0.01\mu\text{m}$ 以上且低于 $150\mu\text{m}$ 。
- [0233] <53>
- [0234] 根据<48>~<52>中任一项所述的氧化还原液流电池用单元,其中,前述第2离子交换性树脂层的厚度除以前述第1阳离子交换性树脂层的厚度而得到的值低于0.7。
- [0235] <54>
- [0236] 根据<40>~<53>中任一项所述的氧化还原液流电池用单元,其中,前述第1电极和前述第2电极中的至少一者为碳电极。
- [0237] <55>
- [0238] 根据<40>~<54>中任一项所述的氧化还原液流电池用单元,其中,前述第1氧化还原活性物质和前述第2氧化还原活性物质中的至少一者为选自由金属系氧化还原活性物质、非金属系氧化还原活性物质和有机系氧化还原活性物质组成的组中的至少1种。
- [0239] <56>
- [0240] 根据<40>~<55>中任一项所述的氧化还原液流电池用单元,其为前述第1电极和前述第2电极中的至少一者与隔膜进行了接合的隔膜电极接合体。
- [0241] <57>
- [0242] 一种氧化还原液流电池,其层叠有<40>~<56>中任一项所述的氧化还原液流电池用单元。
- [0243] <58>
- [0244] 一种隔膜的制造方法,其中,所述隔膜至少具备第1阳离子交换性树脂层和阴离子交换性树脂层,
- [0245] 前述隔膜的当量重量为 $1150\text{g}/\text{eq}$ 以下,
- [0246] 前述阴离子交换性树脂层的厚度为 $0.001\mu\text{m}$ 以上且低于 $5\mu\text{m}$,
- [0247] 所述制造方法包含:
- [0248] 形成前述第1阳离子交换性树脂层的工序、以及
- [0249] 形成前述阴离子交换性树脂层的工序。

[0250] <59>

[0251] 根据<58>所述的隔膜的制作方法,其包含:

[0252] 使作为前述第1阳离子交换性树脂层的前体的氟树脂前体层与具有至少2个含氮原子基团的改性化合物反应的工序,所述氟树脂前体层含有选自由卤化磺酰基、酰卤基、和卤化磷酸基组成的组中的至少1种;以及

[0253] 在前述工序后,使氟树脂前体层所含的选自由卤化磺酰基、酰卤基和卤化磷酸基组成的组中的至少1种转化为选自由磺基、羧基和磷酸基组成的组中的至少1种的工序,

[0254] 所述含氮原子基团包含选自由下述结构组成的组中的至少一种:

[0255] 伯氨基;

[0256] 仲氨基;

[0257] 叔氨基;

[0258] 氨基盐结构,其为选自由伯氨基、仲氨基和叔氨基组成的组中的至少1种氨基与选自由酸性物质和含卤素原子的脂肪族烃化合物组成的组中的至少1种的反应产物;

[0259] 含氮原子的杂环结构;

[0260] 含氮杂环的盐结构,其为含氮杂环结构与选自由酸性物质和含卤素原子的脂肪族烃化合物组成的组中的至少1种的反应产物;以及

[0261] 季铵基。

[0262] <60>

[0263] 根据<58>所述的隔膜的制作方法,前述隔膜依次具备:

[0264] 前述第1阳离子交换性树脂层、

[0265] 前述阴离子交换性树脂层、以及

[0266] 第2阳离子交换性树脂层,

[0267] 前述第1阳离子交换性树脂层的厚度大于前述第2阳离子交换性树脂层的厚度,所述制造方法包含:

[0268] 形成前述第1阳离子交换性树脂层的工序、

[0269] 形成前述阴离子交换性树脂层的工序、以及

[0270] 形成前述第2阳离子交换性树脂层的工序。

[0271] <61>

[0272] 根据<60>所述的隔膜的制作方法,其包含:将具有前述第1阳离子交换性树脂层和前述阴离子交换性树脂层的膜彼此的阴离子交换性树脂层重叠的工序。

[0273] <62>

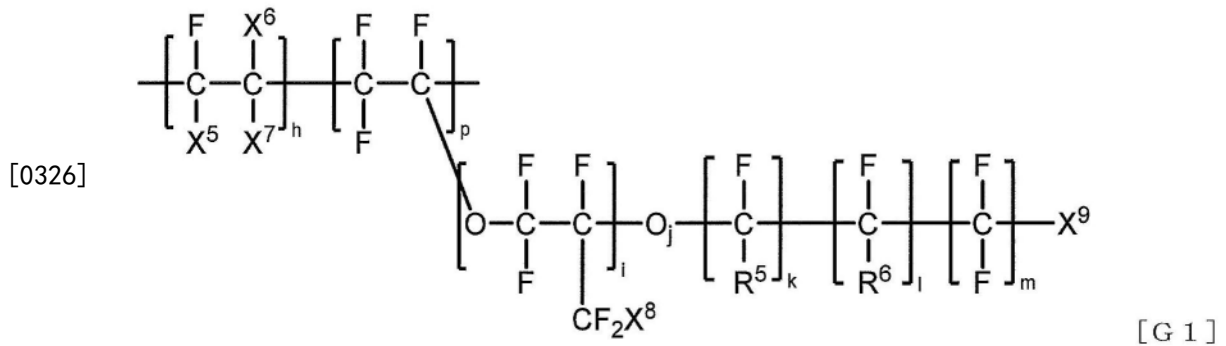
[0274] 一种高分子电解质溶液,其包含:

[0275] 当量重量为500g/eq以上且低于1,000g/eq的、具有下述通式G1所示的结构单元的氟树脂;以及

[0276] 包含水、脂肪族醇和脂肪族羧酸的溶剂,

[0277] 其中,相对于前述溶剂的合计质量,脂肪族羧酸及其反应产物的合计的质量比为100:1~100:50。

- [0299] <71>
- [0300] 根据<69>或<70>所述的卷绕体,其中,前述离子交换膜的长度为100mm以上。
- [0301] <72>
- [0302] 一种膜电极接合体,其中,<64>~<68>中任一项所述的离子交换膜与至少1个电极进行了接合。
- [0303] <73>
- [0304] 根据<64>~<68>中任一项所述的离子交换膜,其用于氧化还原液流电池。
- [0305] <74>
- [0306] 根据<72>所述的膜电极接合体,其用于氧化还原液流电池。
- [0307] <75>
- [0308] 一种氧化还原液流电池用单元,其含有:
- [0309] 包含第1氧化还原活性物质的第1电解液、
- [0310] 包含第2氧化还原活性物质的第2电解液、
- [0311] 与前述第1电解液接触的第1电极、
- [0312] 与前述第2电解液接触的第2电极、以及
- [0313] 配置在前述第1电解液与第2电解液之间的隔膜,
- [0314] 前述隔膜为<64>~<68>中任一项所述的离子交换膜。
- [0315] <76>
- [0316] 根据<75>所述的氧化还原液流电池用单元,其中,隔膜与至少1个电极进行了接合。
- [0317] <77>
- [0318] 根据<75>或<76>所述的氧化还原液流电池用单元,其中,第1电极和第2电极中的至少一者为碳电极。
- [0319] <78>
- [0320] 根据<75>~<77>中任一项所述的氧化还原液流电池用单元,其中,第1氧化还原活性物质和第2氧化还原活性物质中的至少一者为选自由金属系氧化还原活性物质、非金属系氧化还原活性物质和有机系氧化还原活性物质组成的组中的至少1种。
- [0321] <79>
- [0322] 一种氧化还原液流电池,其层叠有<75>~<78>中任一项所述的氧化还原液流电池用单元。
- [0323] <80>
- [0324] 一种离子交换膜的制造方法,其包含将<62>或<63>所述的高分子电解质溶液涂布干燥的工序,
- [0325] 所述离子交换膜包含当量重量为500g/eq以上且低于1,000g/eq的、具有下述通式G1所示的结构单元的氟树脂,前述离子交换膜的每单位面积的破裂坏点低于10个/m²。



[0327] (式中,各取代基的定义与前述通式G1的含义相同。)

附图说明

[0328] 图1为示出使用了本实施方式中的氧化还原液流电池用隔膜的氧化还原液流电池的概要图的一例。

具体实施方式

[0329] 以下对用于实施本发明的方式(以下称为“本实施方式”)进行详细说明,但本发明不限于以下的记载,在其主旨范围内可以实施各种变形。

[0330] [第1实施方式]

[0331] 首先对第1实施方式进行说明。

[0332] 专利文献1中公开了:为了提高电流效率和电力效率,使用芳香族聚砜系聚合物作为阴离子交换基层,虽然电流效率优异,但显示电池电阻增加、电压效率降低。因此,要求电流效率、电压效率、电流效率平衡良好地优异的阴离子交换基层。

[0333] 专利文献2中,为了抑制质子面电阻的增加并且提高钒离子透过选择性,公开了与一些杂环式分子进行了反应的Nafion(注册商标)117,但想要降低质子面电阻时,钒离子透过选择性变低,另一方面,想要提高钒离子透过选择性时,质子面电阻变高,在兼顾方面仍存在课题。另外,实施例中未进行作为氧化还原液流电池的评价,关于电流效率、电压效率和电力效率仍然不明。但是,在实施例中,质子面电阻为高于Nafion(注册商标)117的数值,由此可推测电压效率比Nafion(注册商标)117降低。综上所述,要求电流效率、电压效率、电流效率平衡良好地优异的材料。

[0334] 专利文献3中公开了:为了提高放电容量、电流效率、电压效率、电力效率中的至少1种以上的特性而在高分子电解质膜内部具备通过将阳离子性金属还原而形成的金属层即防交叉层,但要求具有更高的特性。

[0335] 专利文献4中公开了:为了实现高电力效率,使用一些高分子化合物作为阴离子交换性树脂层。然而,在阴离子交换性树脂层不位于与离子交换树脂层之间的情况下,虽然有时作为初始特性可得到高电力效率,但在100次循环后显示得不到高功率效率。因此,对于专利文献4中使用的阴离子交换性树脂层所含的阴离子交换性化合物,要求具有更高的特性。

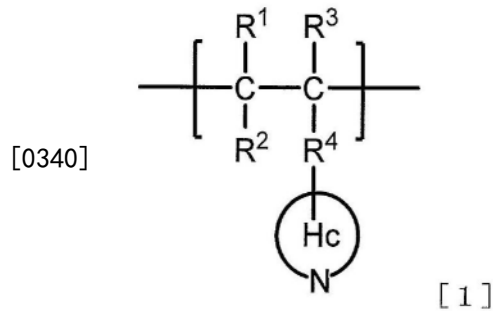
[0336] 本发明的课题涉及可得到电流效率和电压效率平衡良好地优异、且具有高电力效率的氧化还原电池用单元的侧链杂芳香族树脂、树脂组合物、离子交换膜、膜电极接合体、

使用它们的氧化还原液流电池用单元和氧化还原液流电池。

[0337] 本发明人等对上述课题进行了深入研究,结果发现,通过利用具有特定的结构单元的侧链杂芳香族树脂作为氧化还原液流电池用单元的隔膜,电流效率和电压效率平衡良好地优异、且可得到高电力效率。

[0338] 第1实施方式的离子交换膜包含如下的树脂组合物。即,该树脂组合物包含:

[0339] 具有下述通式1所示的结构单元的侧链杂芳香族树脂、以及阳离子交换性树脂。



[0341] (式中,

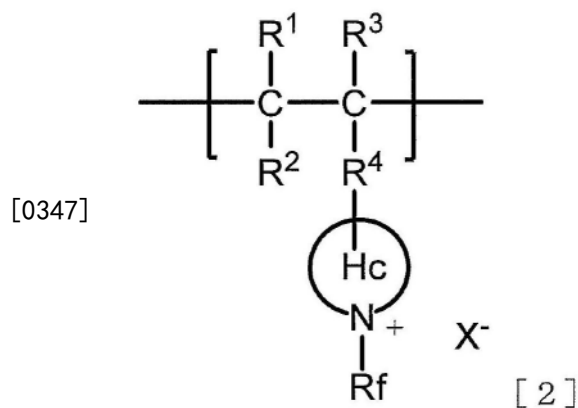
[0342] R^1 、 R^2 和 R^3 各自任选相同或不同,为氢原子、取代或非取代的碳数1~10的脂肪族烷基、或者取代或非取代的碳数6~10的芳香族烷基,

[0343] R^4 为直接键合、取代或非取代的碳数1~10的2价脂肪族烷基、或者取代或非取代的碳数6~10的2价芳香族烷基,

[0344] Hc 为取代或非取代的碳数4~30的杂芳香族基团,所述杂芳香族基团在杂芳香环结构内具有至少1个氮原子,且包含5元环和/或6元环结构。)

[0345] 根据本实施方式,能够提供新型的具有特定结构单元的侧链杂芳香族树脂。另外,根据本实施方式,能够提供可得到电流效率和电压效率平衡良好地优异、且显示高电力效率的氧化还原液流电池用单元的侧链杂芳香族树脂、树脂组合物、离子交换膜、膜电极接合体、使用它们的氧化还原液流电池用单元和氧化还原液流电池。

[0346] 另外,第1实施方式的离子交换膜包含具有下述通式2所示的结构单元的侧链杂芳香族树脂。



[0348] (式中,

[0349] R^1 、 R^2 和 R^3 各自任选相同或不同,为氢原子、取代或非取代的碳数1~10的脂肪族烷基、或者取代或非取代的碳数6~10的芳香族烷基,

[0350] R^4 为直接键合、取代或非取代的碳数1~10的2价脂肪族烷基、或者取代或非取代

的碳数6~10的2价芳香族烃基,

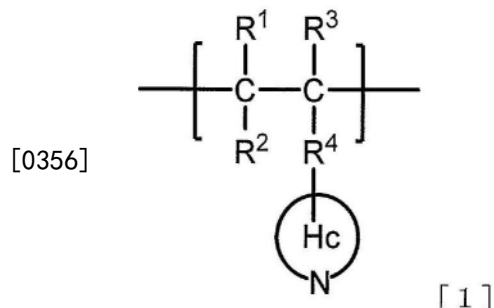
[0351] Hc为取代或非取代的碳数4~30的杂芳香族基团,所述杂芳香族基团在杂芳香环结构内具有至少1个氮原子,且包含5元环和/或6元环结构,

[0352] Rf为被至少1个氟原子取代的脂肪族烃基,

[0353] X⁻为抗衡阴离子。)

[0354] <侧链杂芳香族树脂>

[0355] 第1实施方式中的侧链杂芳香族树脂具有下述通式1所示的结构单元。



[0357] (式中,

[0358] R¹、R²和R³各自任选相同或不同,为氢原子、取代或非取代的碳数1~10的脂肪族烃基、或者取代或非取代的碳数6~10的芳香族烃基,

[0359] R⁴为直接键合、取代或非取代的碳数1~10的2价脂肪族烃基、或者取代或非取代的碳数6~10的2价芳香族烃基,

[0360] Hc为取代或非取代的碳数4~30的杂芳香族基团,所述杂芳香族基团在杂芳香环结构内具有至少1个氮原子,且包含5元环和/或6元环结构。)

[0361] 上述通式1的R¹、R²和R³各自任选相同或不同,为氢原子、取代或非取代的碳数1~10的脂肪族烃基、或者取代或非取代的碳数6~10的芳香族烃基。

[0362] 需要说明的是,为取代的脂肪族烃基或取代的芳香族烃基时,作为取代基,没有特别限定,例如可列举出氟原子、氯原子、溴原子等卤素原子、腈基(-CN)、烷氧基(-OR^a)、烷基碳酸酯基(-OCO₂R^a)、烷基酯基(-CO₂R^a)、酰基(-COR^a)、硫醚基(-SR^a)、亚砷基(-SOR^a)、磺基(-SO₂R^a)和氨基甲酸酯基(-NHCO₂R^a)等。R^a为碳数1~10的脂肪族烃基或碳数6~10的芳香族烃基。需要说明的是,为脂肪族烃基时,取代基可以是碳数6~10的芳香族烃基,为芳香族烃基时,取代基可以是碳数1~10的脂肪族烃基。具有取代基时,取代基可以是单独1种,也可以是多种。

[0363] 作为R¹、R²和R³,从制造侧链杂芳香族树脂时的原料化合物容易获取的方面出发,优选为氢原子、取代或非取代的脂肪族烃基,更优选为氢原子、非取代的脂肪族烃基。从制造侧链杂芳香族树脂时的原料化合物的反应性高、有能够抑制制造成本的倾向的方面出发,进一步优选为氢原子。

[0364] 取代或非取代的脂肪族烃基的碳数为1~10。从制造侧链杂芳香族树脂时的原料化合物容易获取的方面出发,碳数优选为1~6、更优选为1~4、进一步优选为1或2、进一步优选为1。

[0365] 取代或非取代的芳香族烃基的碳数为6~10。从制造侧链杂芳香族树脂时的原料化合物容易获取的方面出发,碳数优选为6~10、更优选为6~8、进一步优选为6。

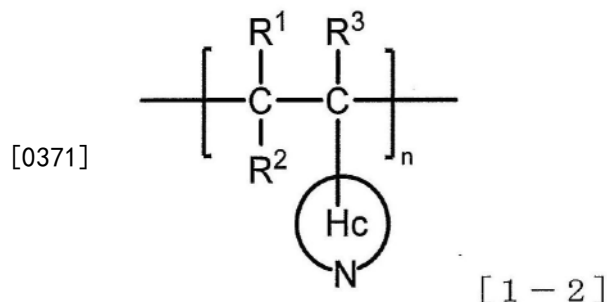
[0366] 上述通式1的 R^4 为直接键合、取代或非取代的碳数1~10的2价脂肪族烃基、或者取代或非取代的碳数6~10的2价芳香族烃基。此处的取代基与上述的取代基相同。

[0367] 此处,直接键合是指,通式1所示的结构单元中的Hc和构成与 R^3 键合的主链的碳原子直接键合。(以下,在关于 R^4 的记载中表示同样的含义。)

[0368] 取代或非取代的2价脂肪族烃基的碳数为1~10。从制造侧链杂芳香族树脂时的原料化合物容易获取的方面出发,碳数优选为1~6、更优选为1~4、进一步优选为1或2、进一步优选为1。

[0369] 取代或非取代的2价芳香族烃基的碳数为6~10。从制造侧链杂芳香族树脂时的原料化合物容易获取的方面出发,碳数优选为6~10、更优选为6~8、进一步优选为6。

[0370] 作为上述通式1的 R^4 ,从制造侧链杂芳香族树脂时的原料化合物容易获取的方面出发,优选直接键合、或者取代或非取代的脂肪族烃基,更优选直接键合、非取代的脂肪族烃基,从制造侧链杂芳香族树脂时的原料化合物的反应性高、有能够抑制制造成本的倾向的方面出发,进一步优选直接键合。 R^4 为直接键合时,通式1所示的结构单元如下述通式1-2所示。此处的取代基与上述的取代基相同。



[0372] (式中,各取代基的定义与前述通式1的含义相同。)

[0373] 上述通式1的Hc为取代或非取代的碳数4~30的杂芳香族基团,所述杂芳香族基团在杂芳香环结构内具有至少1个氮原子,且包含5元环和/或6元环结构。

[0374] 作为上述通式1的Hc中的5元环和/或6元环结构,没有特别限定,例如可列举出咪唑结构、苯并咪唑结构、咪唑并吡啶结构、吡啶结构、噁唑结构、噻唑结构、哒嗪结构、嘧啶结构、噌啉结构、喹唑啉结构、酞嗪结构、喹喔啉结构、蝶啶结构、嘌呤结构、2,2'-联吡啶结构、2,3'-联吡啶结构、2,4'-联吡啶结构、1,7-菲咯啉结构、1,10-菲咯啉结构、2,2':6',2''-三联吡啶结构等。前述例示的Hc的结构可以具有单独1种,也可以具有多种结构。

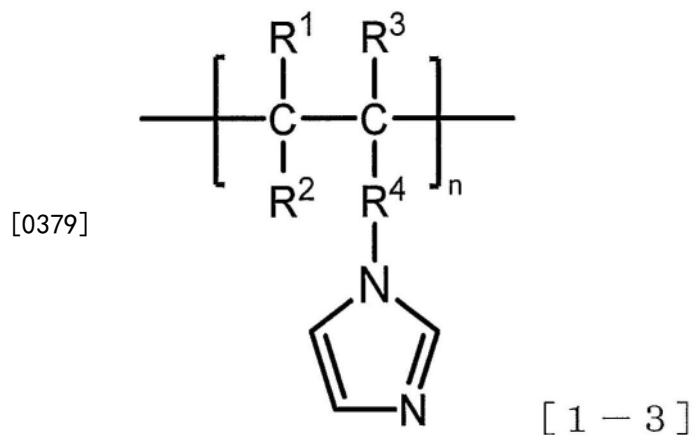
[0375] 由于Hc在杂芳香环结构内具有至少1个氮原子,因此在上述5元环和/或6元环结构中,优选具有咪唑结构、苯并咪唑结构、咪唑并吡啶结构、吡啶结构、噁唑结构、噻唑结构、2,2'-联吡啶结构、2,3'-联吡啶结构、2,4'-联吡啶结构、1,7-菲咯啉结构、1,10-菲咯啉结构,更优选具有咪唑结构、苯并咪唑结构、咪唑并吡啶结构、吡啶结构、噁唑结构、噻唑结构、2,2'-联吡啶结构、1,10-菲咯啉结构,从将侧链杂芳香族树脂用于氧化还原液流电池用单元时有耐久性提高的倾向的方面出发,进一步优选具有咪唑结构、苯并咪唑结构、咪唑并吡啶结构、吡啶结构,特别优选具有咪唑结构、吡啶结构。

[0376] Hc中的取代基与上述的取代基相同。

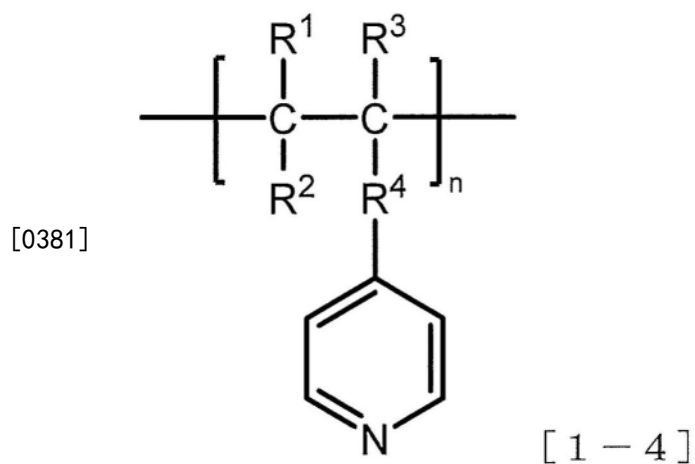
[0377] 作为Hc,例如可列举出咪唑基、苯并咪唑基、咪唑并吡啶基、吡啶基、噁唑基、噻唑基、哒嗪基、嘧啶基、噌啉基、喹唑啉基、酞嗪基、喹喔啉基、蝶啶基、嘌呤基、2,2'-联吡啶基、

2,3'-联吡啶基、2,4'-联吡啶基、1,7-菲咯啉基、1,10-菲咯啉基、2,2':6',2''-三联吡啶基。这些之中,优选咪唑基或吡啶基。

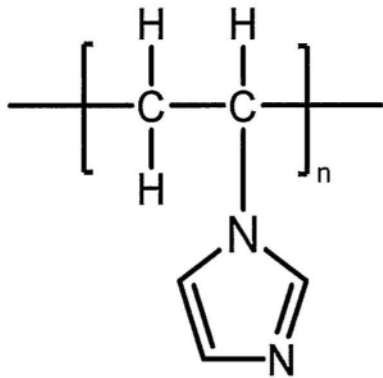
[0378] Hc为咪唑基时,通式1所示的结构单元为下述通式1-3所示的结构单元。



[0380] Hc为吡啶基时,通式1所示的结构单元为下述通式1-4所示的结构单元。

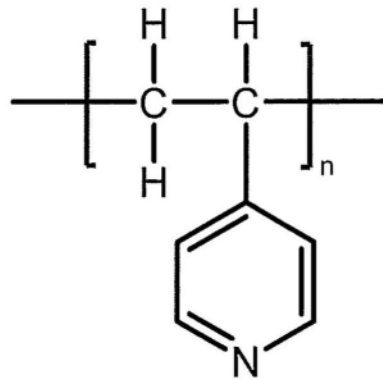


[0382] 上述通式1所示的结构单元优选为下述通式1-5、或下述通式1-6所示的结构单元。



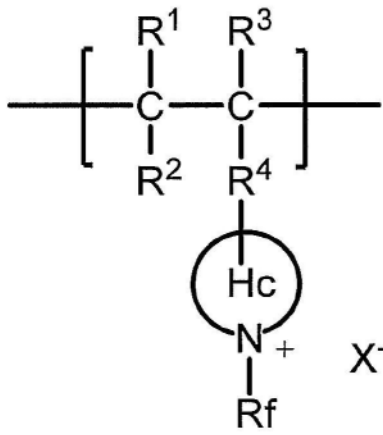
[1 - 5]

[0383]



[1 - 6]

[0384] 侧链杂芳香族树脂优选进一步具有下述通式2所示的结构单元。



[2]

[0386] (式中, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、Hc和n与通式1的定义相同, Rf为被至少1个氟原子取代的脂肪族烃基, X^- 为抗衡阴离子。)

[0387] 通过使侧链杂芳香族树脂进一步具有通式2所示的结构单元, 从而有耐水性、耐化学药品性、耐酸性、耐碱性提高的倾向。

[0388] Rf中的脂肪族烃基的碳数优选为1~20、更优选为3~16、进一步优选为3~11、进一步优选为3~9。

[0389] Rf中的脂肪族烃基的氟原子的取代数优选为1~41、更优选为3~25、进一步优选为5~18。

[0390] 作为Rf, 优选为式: $-(CH_2)_o-(CF_2)_p-CF_3$ (式中, $o+p$ 为1~19, o 为0~19) 所示的基团。

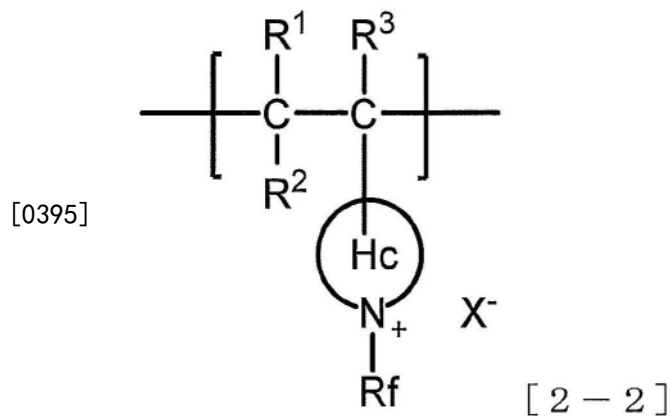
[0391] o 和 p 可以为整数。 $o+p$ 优选为1~19、更优选为2~15、进一步优选为2~10、进一步优选为2~8。从同样的观点出发, o 优选为0~19、更优选为1~10, 从进一步提高侧链杂芳香

族树脂的耐水性和耐化学药品性的观点出发,进一步优选为2~4、进一步优选为2。从成为Rf的前体的化合物容易获取、能够抑制侧链杂芳香族树脂的制造成本的观点出发,p优选为0~19、更优选为2~10、进一步优选为3~7、进一步优选为4~6。

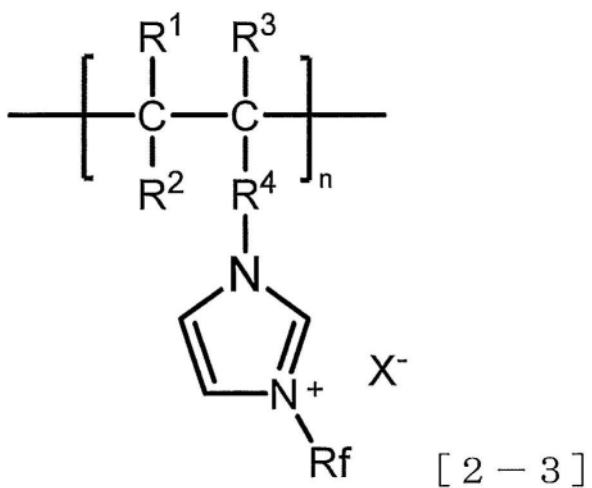
[0392] 作为Rf,更具体而言,例如可列举出 $-(\text{CH}_2)_2(\text{CF}_2)_3\text{CF}_3$ 、 $-(\text{CH}_2)_2(\text{CF}_2)_4\text{CF}_3$ 、 $-(\text{CH}_2)_2(\text{CF}_2)_6\text{CF}_3$ 。

[0393] 作为 X^- ,可列举出 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 HSO_4^- 、 $(\text{SO}_4^{2-})_{1/2}$ 、 NO_3^- 、 OH^- 。

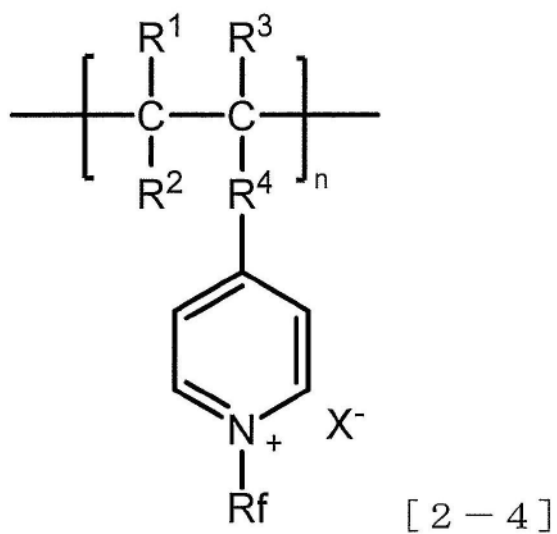
[0394] 通式2所示的结构单元优选为下述通式2-2所示的结构单元。



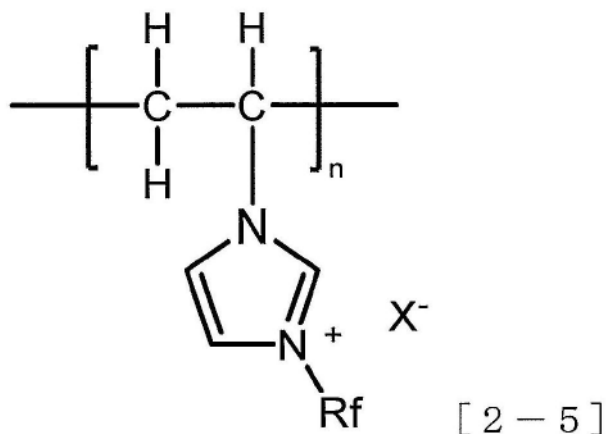
[0396] 通式2所示的结构单元优选为下述通式2-3、或下述通式2-4所示的结构单元。



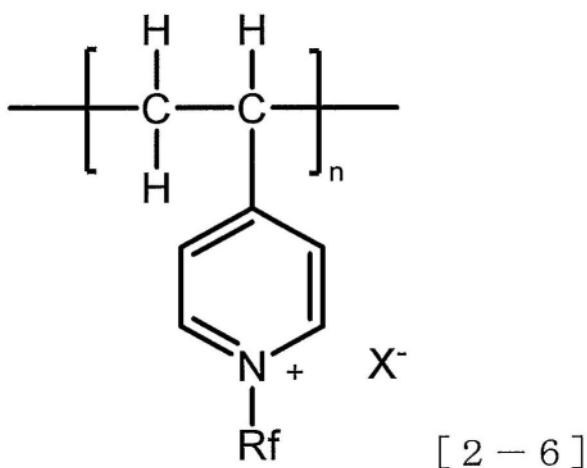
[0397]



[0398] 作为通式2所示的结构单元,可更优选列举出下述通式2-5、或下述通式2-6所示的结构。



[0399]



[0400] 侧链杂芳香族树脂优选具有通式2所示的结构单元,更优选具有通式1所示的结构单元和通式2所示的结构单元。

[0401] <阳离子交换性树脂>

[0402] 本实施方式的树脂组合物优选包含阳离子交换性树脂。

[0403] 阳离子交换性树脂是指具有对阳离子(以下也称为“Cation”)的离子交换能力的树脂。

[0404] 作为阳离子交换性树脂,没有特别限定,为烃系树脂、氟树脂均可。对于要求抑制制造成本的用途,优选为烃系树脂,对于要求长期的耐久性的用途,优选为氟树脂。烃树脂和氟树脂可以单独使用1种,也可以组合使用。

[0405] 阳离子交换性树脂优选包含具有离子交换能力的官能团。作为具有离子交换能力的官能团,没有特别限定,可列举出磺基(SO₃H)、羧基(CO₂H)、酚性羟基(OH)、磷酸基(PO₃H₂)、硫醇基(SH)、以及这些官能团的碱金属盐、碱土金属盐、或过渡金属盐等。具有离子交换能力的官能团可以是单独1种,也可以是多种官能团。

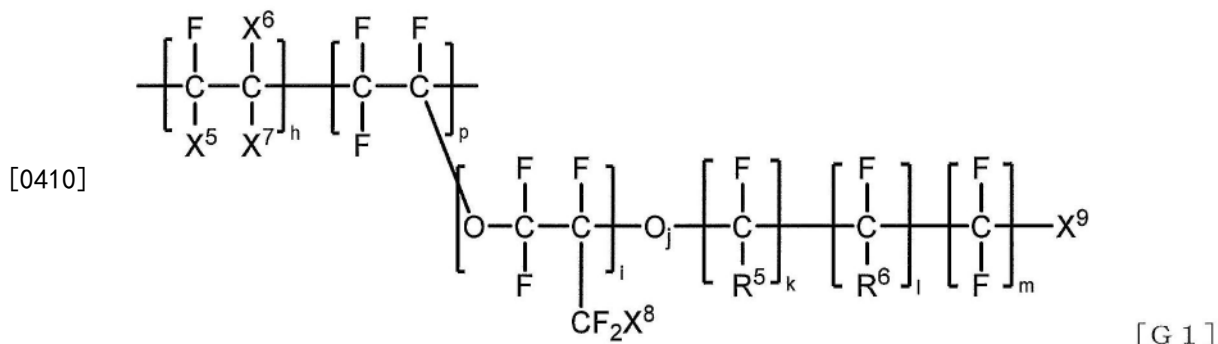
[0406] 在具有离子交换能力的官能团中,从有离子交换能力优异的倾向的方面出发,优选为选自磺基、羧基和磷酸基中的至少1种,更优选为选自磺基和羧基中的至少1种,特别优选为磺基。

[0407] 作为烃系树脂,没有特别限定,可列举出聚苯乙烯、聚苯醚、聚苯并咪唑、聚醚醚酮、聚酰亚胺、聚醚酰亚胺、聚芳基醚酮、聚砜、聚醚砜、聚苯硫醚、聚苯砜等包含具有前述离子交换能力的官能团的树脂。烃系阳离子交换性树脂可以进行了交联,另外也可以形成共

聚物,还可以具有各种取代基(例如氟原子、氯原子、溴原子等卤素原子;腈基、甲基、乙基、乙烯基、烯丙基、1-甲基乙烯基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基等脂肪族烃基;苄基、苯基、腈取代苯基等芳香族烃基;氨基;硝基;羟基;甲硅烷基等)。烃树脂可以单独使用1种,也可以组合使用多种。

[0408] 作为氟树脂,没有特别限定,可列举出包含前述具有离子交换能力的官能团的部分氟化树脂和全氟化树脂。例示前述烃系阳离子交换性树脂所含的碳上的氢中的并非全部氢但至少有一个氢被氟原子取代的树脂、以及全部碳上的氢被氟取代的树脂作为部分氟化树脂、以及全氟化树脂。

[0409] 氟树脂优选为具有下述通式G1所示的结构单元的氟树脂(以下也称为“氟树脂G1”)。



[0411] (式中,

[0412] X^5 、 X^6 、 X^7 、和 X^8 各自任选相同或不同,为卤素原子、取代或非取代的碳数1~10的全氟烷基、或者取代或非取代的碳数5~10的环状全氟烷基,前述卤素原子为氟原子、氯原子、溴原子、或碘原子, X^5 与 X^6 、或 X^5 与 X^7 任选彼此键合而形成环状结构,

[0413] R^5 和 R^6 各自任选相同或不同、为氢原子、卤素原子、取代或非取代的碳数1~10的全氟烷基、或者取代或非取代的碳数1~10的氟氯烷基,前述卤素原子为氟原子、氯原子、溴原子、或碘原子,

[0414] X^9 为 $-COOZ$ 、 $-SO_3Z$ 、 $-PO_3Z_2$ 、或 $-PO_3HZ$ 所示的基团, Z 为选自由氢原子、碱金属原子、碱土金属原子和胺类组成的组中的至少1种,任选氟树脂彼此借助 X^9 通过离子交联而进行了交联,

[0415] h 和 p 表示树脂所含的全部结构单元中的摩尔比率,为满足 $0 \leq h < 1$ 、 $0 < p \leq 1$ 、且 $h+p=1$ 的数,

[0416] i 为0~8的整数,

[0417] j 为0或1,

[0418] k 、 l 和 m 各自任选相同或不同,为0~6的整数,其中,在 k 、 l 、 m 同时为0时, X^9 为 CF_2X^{10} , X^{10} 为 $-COOZ$ 、 $-SO_3Z$ 、 $-PO_3Z_2$ 、或 $-PO_3HZ$ 所示的基团, Z 与前述相同。)

[0419] X^5 、 X^6 、 X^7 和 X^8 各自任选相同或不同,为卤素原子、取代或非取代的碳数1~10的全氟烷基、或者取代或非取代的碳数5~10的环状全氟烷基,前述卤素原子为氟原子、氯原子、溴原子、或碘原子, X^5 与 X^6 、或 X^5 与 X^7 任选彼此键合而形成环状结构,

[0420] 全氟烷基的碳数优选为1~8、更优选为1~6、进一步优选为1~3。全氟烷基可以为直链状或支链状。作为全氟烷基,例如可列举出三氟甲基、五氟乙基等。

[0421] 环状全氟烷基的碳数优选为6~8。作为环状全氟烷基,例如可列举出全氟环己基等。

[0422] 作为 X^5 、 X^6 、 X^7 和 X^8 ,从原料容易获取、有能够抑制氟树脂的制造成本的倾向的观点出发,优选为氟原子和非取代的碳数1~3的全氟烷基。进而,从氟树脂的耐氧化劣化性等化学稳定性有提高的倾向的观点出发,更优选为氟原子、三氟甲基,进一步优选为氟原子。

[0423] X^5 与 X^6 、或 X^5 与 X^7 彼此键合而形成环状结构时,环状结构例如可以是取代或非取代的碳数5~10的环状全氟烷基结构、以及取代或非取代的碳数4~9的环状全氟醚结构。

[0424] R^5 和 R^6 各自任选相同或不同,为氢原子、卤素原子、取代或非取代的碳数1~10的全氟烷基、或者取代或非取代的碳数1~10的氟氯烷基,前述卤素原子为氟原子、氯原子、溴原子、或碘原子。作为 R^5 、 R^6 ,从原料容易获取、有能够抑制氟树脂的制造成本的倾向的观点出发,优选为氟原子、非取代的碳数1~3的全氟烷基。进而,从氟树脂的耐氧化劣化性等化学稳定性有提高的倾向的观点出发,更优选为氟原子和三氟甲基,特别优选为氟原子。

[0425] X^9 为 $-COOZ$ 、 $-SO_3Z$ 、 $-PO_3Z_2$ 、或 $-PO_3HZ$ 所示的基团, Z 为选自氢原子、碱金属原子、碱土金属原子和胺类组成的组中的至少1种,任选氟树脂彼此借助 X^9 通过离子交联而进行了交联。

[0426] 作为碱金属原子,没有特别限定,可列举出锂原子、钠原子、钾原子、铷原子、铯原子、钫原子。这些之中,从原料容易获取、有能够抑制氟树脂的制造成本的倾向的观点出发,优选为锂原子、钠原子、钾原子,从同样的观点出发,更优选为钠原子、钾原子。

[0427] 作为碱土金属原子,没有特别限定,可列举出铍原子、镁原子、钙原子、锶原子、钡原子、镭原子。这些之中,从原料容易获取、有能够抑制氟树脂G1的制造成本的倾向的观点出发,优选为镁原子、钙原子。

[0428] 作为胺类,没有特别限定,可列举出 NH_4 、 NH_3R^{30} 、 $NH_2R^{30}R^{31}$ 、 $NHR^{30}R^{31}R^{32}$ 、 $NR^{30}R^{31}R^{32}R^{33}$ 的结构。 R^{30} 、 R^{31} 、 R^{32} 、 R^{33} 任选相同或不同,为取代或非取代的碳数1~10的脂肪族烃基、或者取代或非取代的碳数6~10的芳香族烃基。这些之中,从原料容易获取、有能够抑制氟树脂的制造成本的倾向的观点出发,优选为非取代的碳数1~6的脂肪族烃基和苯基,更优选为非取代的碳数1~4的脂肪族烃基,进一步优选为甲基或乙基。氟树脂彼此借助 X^9 通过离子交联而进行了交联时, Z 为碱土金属原子。

[0429] h 和 p 为满足 $0 \leq h < 1$ 、 $0 < p \leq 1$ 、且 $h+p=1$ 的数。 i 为0~8的整数。 j 为0或1。 k 、 l 和 m 各自任选相同或不同,为0~6的整数(其中, k 、 l 和 m 同时为0时, X^9 为 $CF(CF_2X^{10})_2$, X^{10} 为 $-COOZ$ 、 $-SO_3Z$ 、 $-PO_3Z_2$ 、 $-PO_3HZ$ 的化学式所示的1价基团, Z 与前述相同。需要说明的是,“取代”的情况下的取代基与通式1中例示的取代基相同。

[0430] 氟树脂G1中,从有氟树脂的耐氧化劣化性等化学稳定性提高的倾向的观点和有能够抑制氟树脂的制造成本的倾向的观点出发,优选包含下述通式G2所示的结构单元、以及选自下述通式G3所示的结构单元、下述通式G4所示的结构单元和下述通式G5所示的结构单元中的至少1种。

[0431] $-(CF_2-CF_2)-[G2]$

[0432] $-(CF_2-CF(-O-(CF_2CFXO)_N-A))-[G3]$

[0433] (式中, X 为F或碳数1~3的全氟烷基, N 为0~5的整数, A 为 $(CF_2)_M-SO_3H$ (M 表示0~6的整数。其中, N 与 M 不同时为0。))

[0434] $-(CF_2-CF(-O-(CF_2)_p-CFX(-O-(CF_2)_k-SO_3H)))-[G4]$

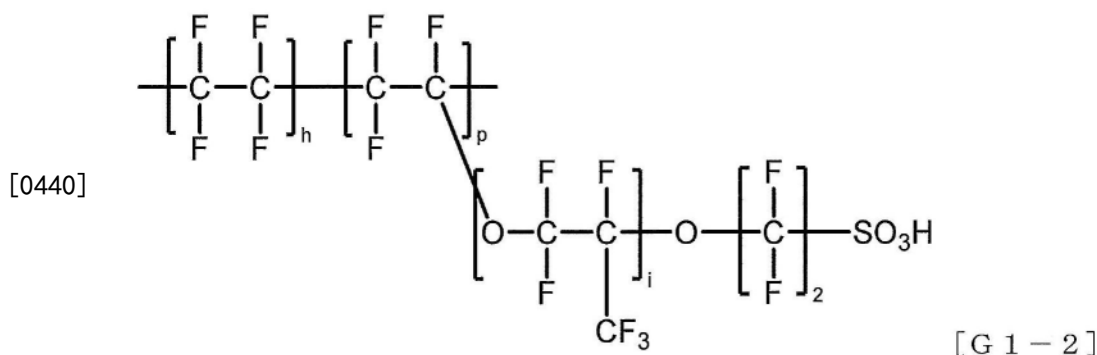
[0435] (式中,X表示碳数1~3的全氟烷基,P表示0~12的整数,K表示1~5的整数。其中,P、K不同时为0。)

[0436] $-(CF_2-CF(-O-(CF_2)_q-CFX(-O-(CF_2)_l-O-(CF_2)_o-SO_3H)))-[G5]$

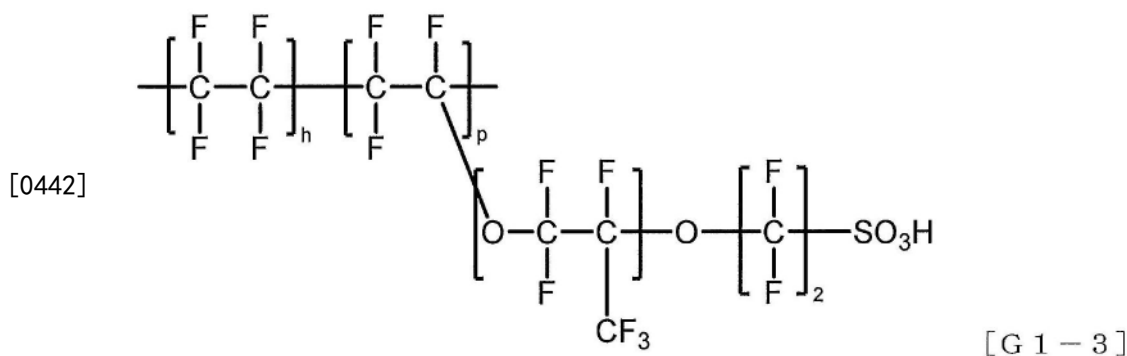
[0437] (式中,X表示碳数1~3的全氟烷基,Q表示0~12的整数,L表示1~5的整数,o表示0~6的整数。其中,Q、o不同时为0。)

[0438] 氟树脂G1更优选包含通式G2所示的结构单元、以及选自通式G3所示的结构单元、通式G4所示的结构单元和通式G5所示的结构单元中的至少1种,进一步优选包含通式G2所示的结构单元和通式G3(其中,X为F或三氟甲基,N为0~2的整数,M为1~4的整数)所示的结构单元,进一步优选包含通式G2所示的结构单元和通式G3(其中,X为F或三氟甲基,N为0或1,M为2~4的整数)所示的结构单元。

[0439] 氟树脂G1中的通式G1所示的结构单元优选为下述通式G1-2所示的结构单元,更优选为下述通式G1-3所示的结构单元。



[0441] (式中,h和p表示树脂所含的全部结构单元中的摩尔比率,为满足 $0 \leq h < 1, 0 < p \leq 1$,且 $h+p=1$ 的数。i为0或1。)



[0443] (式中,h和p表示树脂所含的全部结构单元中的摩尔比率,为满足 $0 \leq h < 1, 0 < p \leq 1$,且 $h+p=1$ 的数。)

[0444] 也可以使氟树脂G1所含的具有离子交换能力的官能团的一部分分子间直接或间接地进行部分交联反应。前述部分交联有能够抑制在电解液中的溶解性、能够抑制过度溶胀性的倾向,因此有时优选。

[0445] 氟树脂G1具有高的熔体流动指数(以下也称为“MFI”,根据ASTM:D1238(测定条件:温度270℃、载荷2160g)测定)的情况(具有低分子量的情况)下,通过前述部分交联,也能够增加分子间的缠绕,降低溶解性、过度溶胀性。

[0446] 作为前述部分交联反应,例如可列举出:具有离子交换能力的官能团与其他分子的官能团或主链的反应、或者具有离子交换能力的官能团彼此的反应、借助耐氧化性优异的低分子化合物、低聚物或高分子物质等的交联反应(共价键合)等,根据情况,也可以是与成盐(包含与具有离子交换能力的官能团的离子键)物质的反应。作为耐氧化性优异的低分子化合物、低聚物、或高分子物质,例如可列举出多元醇类、有机二胺类。

[0447] 氟树脂G1的当量重量没有特别限定,从有离子交换能力优异的倾向的观点出发,优选为2000g/eq以下、更优选为1500g/eq以下、进一步优选为1100以下,对于将氟树脂G1制成膜状并利用阳离子在膜中移动的特性的用途,从有阳离子的移动阻力降低的倾向的方面出发,更进一步优选为1050g/eq以下、更进一步优选为1000以下。从有氟树脂的耐水性、耐化学药品性进一步提高的倾向的方面出发,氟树脂G1的当量重量进一步优选为500g/eq以上、更进一步优选为700g/eq以上,对于将氟树脂制成膜状来利用的用途,从有膜的机械强度提高的倾向的方面出发,优选为800g/eq以上、更优选为880g/eq以上。

[0448] 需要说明的是,当量重量在作为具有离子交换能力的树脂的离子交换树脂中,是指相对于每1当量具有离子交换能力的离子交换基团而言的离子交换树脂的干燥质量克数,在氟树脂中,是指相对于氟树脂所具有的每1当量离子交换基团而言的氟树脂的干燥质量克数。以下,在本实施方式中,适当地使用当量重量这一表述。另外,在当量重量的测定中,可以使用如下方法:对氟树脂进行盐置换,利用碱溶液对该溶液进行反滴定。当量重量可以通过作为氟树脂G1的原料的单体的共聚比、单体种类的选择等来适当调整。

[0449] <氟树脂G1的制造方法>

[0450] 作为氟树脂G1的制造方法,没有特别限定,可例示出:将包含下述通式G8所示的氟代烯烃单体与选自下述通式G9、下述通式G10和下述通式G11中的至少1种所示的氟代乙烯基醚化合物的共聚物作为氟树脂G1前体并进行后述的水解处理和酸处理的方法。

[0451] $CFZ^1=CZ^2Z^3$ [G8]

[0452] (式中, Z^1 、 Z^2 、 Z^3 各自任选相同或不同,为卤素原子、取代或非取代的碳数1~10的全氟烷基、或者环状全氟烷基,前述卤素原子为氟原子、氯原子、溴原子、或碘原子。)

[0453] $CF_2=CF-O-(CF_2CFXO)_N-A$ [G9]

[0454] (式中,X为F或碳数1~3的全氟烷基,N为0~5的整数,A为 $(CF_2)_M-W$ (M为0~6的整数,N和M不同时为0),W为可通过水解处理和酸处理而转化为 $-SO_3H$ 基的官能团。)

[0455] $CF_2=CF-O-(CF_2)_P-CFX(-O-(CF_2)_K-W)$ [G10]

[0456] (式中,X表示碳数1~3的全氟烷基,P表示0~12的整数,K表示1~5的整数(其中,P、K不同时为0),W为可通过水解处理和酸处理而转化为 $-SO_3H$ 基的官能团。)

[0457] $CF_2=CF-O-(CF_2)_Q-CFX(-O-(CF_2)_L-O-(CF_2)_m-W)$ [11]

[0458] (式中,X为碳数1~3的全氟烷基,Q为0~12的整数,L为1~5的整数(其中,Q、L不同时为0),m为0~6的整数(Q、L和m不同时为0)、W可通过水解处理和酸处理而转化为 $-SO_3H$ 基的官能团。)

[0459] 作为氟树脂G1的制造方法,优选为将由通式G8所示的氟代烯烃单体与选自通式G9、通式G10和通式G11组成的组中的至少1种所示的氟代乙烯基醚化合物形成的共聚物作为氟树脂G1前体并进行水解处理和酸处理的方法。从有氟树脂G1的耐氧化劣化性等化学稳定性提高的倾向的观点和有抑制氟树脂G1的制造成本的倾向的观点出发,进一步优选由通

式G8(其中, Z^1 、 Z^2 和 Z^3 为F)所示的氟代烯烃单体与通式G9(其中,X为F或三氟甲基,N为0~2的整数,M为1~4的整数)所示的氟代乙烯基醚化合物形成,特别优选由通式G8(其中, Z^1 、 Z^2 和 Z^3 为F)所示的氟代烯烃单体与通式G9(其中,X为F或三氟甲基,N为0或1,M为2~4的整数)所示的氟代乙烯基醚化合物形成。进而,特别优选由通式G8(其中, Z^1 、 Z^2 和 Z^3 为F)所示的氟代烯烃单体与通式G9(其中,X为三氟甲基,N为1,M为2)所示的氟代乙烯基醚化合物形成的氟树脂G1前体。

[0460] 作为通式G8所示的氟代烯烃单体,优选为下述通式G12所示的氟代烯烃单体,更优选为下述通式G13所示的氟代烯烃单体,进一步优选为下述通式G14所示的氟代烯烃单体。

[0461] $CF_2=CFZ$ [G12]

[0462] (式中,Z为H、Cl、F、碳数1~10的全氟烷基、或者任选包含氧作为成环原子的环状全氟烷基。)

[0463] $CF_2=CFZ$ [G13]

[0464] (式中,Z为F、碳数1~3的全氟烷基。)

[0465] $CF_2=CF_2$ [G14]

[0466] 作为选自由通式G9、通式G10、和通式G11组成的组中的至少1种所示的氟代乙烯基醚化合物,优选为下述通式G15所示的氟代乙烯基醚化合物,更优选为下述通式G16所示的氟代乙烯基醚化合物。

[0467] $CF_2=CF-O-(CF_2CFXO)_n-A$ [G15]

[0468] (式中,X为F、三氟甲基,n为0或1,A为 $(CF_2)_m-W$ (m为2~4的整数,n和m不同时为0),W为可通过水解处理和酸处理而转化为 $-SO_3H$ 基的官能团。)

[0469] $CF_2=CF-O-(CF_2CFXO)_n-A$ [G16]

[0470] (式中,X为三氟甲基,n为1,A为 $(CF_2)_m-W$ (m为2),W为可通过水解处理和酸处理而转化为 $-SO_3H$ 基的官能团。)

[0471] 上述通式G9~G11、G15和G16中,作为可通过水解处理、和酸处理而转化为 $-SO_3H$ 基的官能团的W没有特别限定,可例示出 SO_2F 、 SO_2Cl 、 SO_2Br 等,优选为 SO_2F 、 SO_2Cl ,更优选为 SO_2F 。

[0472] 本实施方式中的氟树脂G1前体可以通过公知的手段来制造。例如,可以通过如下方法制造:在过氧化物等自由基产生剂等的存在下,使包含上述通式G8所示的氟代烯烃单体和选自由通式G9、通式G10和通式G11组成的组中的至少1种所示的氟代乙烯基醚化合物的混合物进行聚合。前述聚合方法没有特别限定,例如可以使用:通过将前述氟代烯烃单体的气体与氟代乙烯基醚化合物等填充溶解于含氟烃等聚合溶剂中并使其反应而进行聚合的方法(溶液聚合);不使用含氟烃等溶剂,而是将氟代乙烯基醚化合物作为聚合溶剂来进行聚合的方法(本体聚合);将表面活性剂的水溶液作为介质,将前述氟代烯烃单体的气体与氟代乙烯基醚化合物等进行聚合的方法(乳液聚合);将表面活性剂和醇等助乳化剂的水溶液作为介质,将前述氟代烯烃单体的气体与氟代乙烯基醚化合物等乳化并聚合的方法(乳液聚合);以及,将悬浮稳定剂的水溶液作为介质,使前述氟代烯烃单体的气体与氟代乙烯基醚化合物等悬浮并反应,由此进行聚合的方法(悬浮聚合)等。

[0473] 本实施方式中的氟树脂G1前体可以使用通过上述任意的聚合方法而制备的物质。另外,也可以将通过调整氟代烯烃单体的供给量等聚合条件而得到的块状、锥状的聚合物

作为氟树脂G1前体。

[0474] 对于氟树脂G1前体,可以通过公知的方法在氟气下对聚合反应中在树脂分子结构中生成的杂质末端、结构上容易被氧化的部分(CO基、H键合部分等)进行处理,将该部分氟化。

[0475] 氟树脂G1前体的离子交换基前体基团(例如-SO₂F基)的一部分可以被部分(包含分子间)地酰亚胺化(烷基酰亚胺化等)。

[0476] 氟树脂G1前体的分子量没有特别限定,根据ASTM:D1238(测定条件:温度270℃、载荷2160g)测定的熔体流动指数(MFI)的值中,优选为0.05g/10分钟以上,更优选为0.1g/10分钟以上,进一步优选为0.5g/10分钟以上。MFI的值优选为100g/10分钟以下,更优选为80g/10分钟以下,进一步优选为60g/10分钟以下。

[0477] 氟树脂G1前体的形状没有特别限定,从加快后述水解处理和酸处理中的处理速度的观点出发,例如优选为0.5cm³以下的粒料状或分散液状、粉末颗粒状。其中,更优选使用聚合后的粉末状体的形状。从成本的观点出发,也可以使用挤出成型的膜状的氟树脂G1前体。

[0478] 由氟树脂G1前体制造本实施方式中的氟树脂G1的方法没有特别限定,例如有如下方法:将氟树脂G1前体在熔融混炼后,使用挤出机利用喷嘴或模头等进行挤出成型,然后进行后述的水解处理;或者保持将氟树脂G1前体聚合时的产出物的状态,即制成分散液状或进行了沉淀、过滤的粉末状的物质后,进行后述的水解处理。通过这些水解处理,可得到通式G1中的Z为碱金属原子、碱土金属原子的氟树脂G1。通过对该氟树脂G1(Z=碱金属原子、碱土金属原子)进行酸处理,可得到通式G1中的Z为氢原子的氟树脂G1。进而,通过使该氟树脂G1(Z=氢原子)与胺类反应,可得到通式G1中的Z为胺类的氟树脂G1。

[0479] 具体而言,如前所述地得到、且根据需要进行了成型的氟树脂G1前体可以继续浸渍在碱性反应液体中并供于水解处理。作为水解处理中使用的碱性反应液,没有特别限定,例如可列举出二甲基胺、二乙基胺、单甲基胺和单乙基胺等胺化合物的水溶液、碱金属或碱土金属的氢氧化物的水溶液。这些之中,优选为氢氧化钠或氢氧化钾的水溶液。使用碱金属或碱土金属的氢氧化物的情况下,其含量没有特别限定,相对于碱性反应液整体优选为10质量%以上且30质量%以下。碱性反应液更优选进一步含有甲醇、乙醇、丙酮和二甲基亚砜等溶胀性有机化合物。溶胀性有机化合物的含量相对于碱性反应液整体优选为1质量%以上且60质量%以下。

[0480] 氟树脂G1前体在碱性反应液体中进行水解处理后,根据需要用温水等充分进行水洗,然后进行酸处理,由此,能够制成具有上述通式G1中的Z为氢原子的结构单元的氟树脂。作为酸处理中使用的酸,没有特别限定,例如可列举出盐酸、硫酸、硝酸等无机酸类;草酸、乙酸、甲酸、三氟乙酸等有机酸类,优选前述酸类与水的混合物。另外,前述酸类可以单独使用1种,也可以组合使用多种。另外,水解处理中使用的碱性反应液可以通过利用阳离子交换树脂进行处理等,从而在酸处理之前预先去除。

[0481] 进行了前述水解和酸处理的氟树脂G1有时能够在质子性有机溶剂、水、或两者的混合溶剂中分散或溶解,能够制成悬浮液或溶液。

[0482] 氟树脂G1有时能够提高机械强度,因此,有时优选为构成氟树脂G1的原料结构不同的、2种以上的氟树脂组合物。通过混合2种以上的氟树脂,有时能够显示出使各氟树脂所

具有的功能融合而得到的优异特性。从提高结晶性、提高机械强度的观点出发,在混合2种以上的氟树脂时,优选使具有更大的当量重量的氟树脂的比率大于50质量%,更优选大于55质量%,进一步优选大于60质量%。

[0483] <树脂组合物>

[0484] 本实施方式的树脂组合物包含侧链杂芳香族树脂和阳离子交换性树脂。

[0485] 树脂组合物中的侧链杂芳香族树脂与阳离子交换性树脂的重量比没有特别限定,优选为1:100~100:1。虽然也因本实施方式的树脂组合物的用途而异,但在作为用于氧化还原液流电池的隔膜而利用时,从抑制侧链杂芳香族树脂向电解液的溶出的观点出发,侧链杂芳香族树脂与阳离子交换性树脂的重量比优选为10:90以上,更优选为20:80以上,进一步优选为30:70以上。虽然也因利用前述混合物的用途而异,但在作为用于氧化还原液流电池的隔膜而利用时,从有利用侧链杂芳香族树脂提高电力效率的倾向的方面出发,侧链杂芳香族树脂的重量比优选为90:10以下,更优选为80:20以下,进一步优选为70:30以下。

[0486] 本实施方式的树脂组合物优选为苯乙烯树脂、氯乙烯树脂、氯化聚乙烯、聚酰胺树脂、聚苯醚/聚苯乙烯树脂、聚醚醚酮树脂、聚砜树脂、聚醚砜树脂、高密度聚乙烯树脂、低密度聚乙烯树脂、直链状低密度聚乙烯树脂、聚苯醚树脂、聚苯硫醚树脂、间规聚苯乙烯树脂、聚醚酰亚胺、硅氧烷改性聚醚酰亚胺树脂、聚酰胺酰亚胺树脂、环烯烃系树脂、环烯烃共聚物、聚醚酮醚酮树脂、聚烯丙基醚酮树脂、全氟树脂,可以进一步包含苯乙烯树脂、氯乙烯树脂、氯化聚乙烯、聚酰胺树脂、聚苯醚/聚苯乙烯树脂、高密度聚乙烯树脂、低密度聚乙烯树脂、直链状低密度聚乙烯树脂、间规聚苯乙烯树脂、环烯烃系树脂、环烯烃共聚物。本实施方式的树脂组合物中任选包含的树脂可以单独使用1种,也可以组合使用多种。

[0487] <离子交换膜>

[0488] 本实施方式的离子交换膜包含具有通式1所示的结构单元的侧链杂芳香族树脂、具有通式2所示的结构单元的侧链杂芳香族树脂、或本实施方式的树脂组合物。

[0489] 将具有通式1所示的结构单元的侧链杂芳香族树脂、具有通式2所示的结构单元的侧链杂芳香族树脂、或本实施方式的树脂组合物成形为膜状时,作为成形方法,没有特别限定,可列举出:将包含侧链杂芳香族树脂、或本实施方式的树脂组合物的物质制成熔融状态,使用挤出机,利用喷嘴或模头等挤出成型,由此加工成薄膜状的方法;将侧链杂芳香族树脂、或本实施方式的树脂组合物制成溶液状态,利用模头、凹版辊、刮刀、喷雾器涂覆于基材并干燥,由此加工成薄膜状的方法。以下,将得到的侧链杂芳香族树脂或本实施方式的树脂组合物的膜也称为侧链杂芳香族树脂膜。

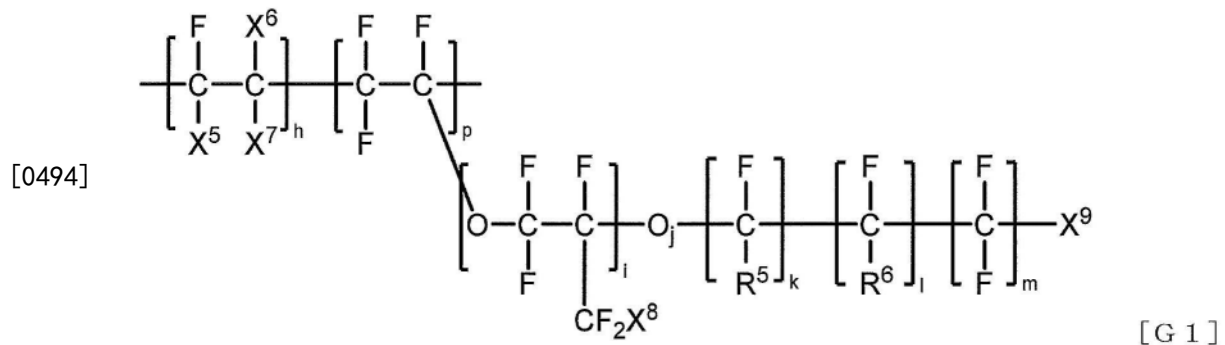
[0490] 可在将侧链杂芳香族树脂或树脂组合物制成溶液时使用的溶剂没有特别限定,可列举出正戊烷、正己烷、正辛烷、正癸烷、环戊烷、环己烷和环辛烷等饱和烃化合物;苯、甲苯、二甲苯和乙苯等芳香族烃化合物;二氯甲烷、氯仿、四氯化碳、氯苯和二氯苯等卤代烃化合物;甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、丁醇、己醇、环己醇和苄醇等醇类;丙酮、甲乙酮、甲基丁基酮、甲基异丁基酮和环己酮等酮类;以及乙酸乙酯、乙酸丁酯和苯甲酸甲酯等酯类;二乙醚、二丁醚、四氢呋喃、甲基四氢呋喃、二噁烷等醚类;乙二醇、丙二醇、甘油等多元醇类和该多元醇类中具有2个羟基的化合物的多聚体、以及多元醇类;以及前述多聚体的酯化化合物、丙烯腈、苄腈等腈类;硝基甲烷;N,N-二甲基甲酰胺;二甲基亚砜;六甲基磷酰三胺;二硫化碳;氟系化合物(例如3M公司制Novec(商标)、旭硝子株式会社制Asahi Clean等)等。这些溶

剂可以单独使用1种,也可以组合使用多种。

[0491] 将本实施方式的侧链杂芳香族树脂或本实施方式的树脂组合物成形为膜状时,也可以使用基材。通过使用基材,有时能够更稳定地制造本实施方式的侧链杂芳香族树脂或本实施方式的树脂组合物的膜。

[0492] 作为用于前述基材的物质,没有特别限定,可例示聚乙烯、聚丙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、环烯烃聚合物、聚碳酸酯、聚酰胺、聚酰亚胺、聚酰胺酰亚胺、聚氯乙烯、聚苯乙烯、聚苯醚、聚醚醚酮、聚砜、聚醚砜、聚苯醚、聚苯硫醚、聚醚酰亚胺、聚酰亚胺树脂、聚醚酮醚酮酮、聚烯丙基醚酮等。前述物质可以被改性,可以单独使用1种,也可以组合使用多种。

[0493] 本实施方式的离子交换膜逐层交替地具有至少各1层的包含前述树脂组合物的层(L)和包含氟树脂的层(M),所述氟树脂具有下述通式G1所示的结构单元。



[0495] (式中,各取代基的定义与前述通式G1的含义相同。)

[0496] 作为层(M),通过使用包含氟树脂的膜(以下也称为氟树脂膜)作为基材,可以制成具有氟树脂膜(层(M))和侧链杂芳香族树脂膜(层(L))的离子交换膜。需要说明的是,层(M)中可以不包含侧链杂芳香族树脂。

[0497] 本实施方式的离子交换树脂可以具有层(L)和层(M)各1层(也将具有层(M)1层和层(L)1层的膜称为“双极膜”)。利用层叠膜,能够制成兼具氟树脂膜和侧链杂芳香族树脂膜各自的特性的离子交换膜。需要说明的是,以下,在层叠的状态下,也将氟树脂膜称为氟树脂层、将侧链杂芳香族树脂膜称为侧链杂芳香族树脂层。

[0498] 需要说明的是,关于离子交换膜所含的包含侧链杂芳香族树脂的层(L)与包含具有通式G1所示的结构单元的氟树脂的层(M)的界面,以JIS K 0146:2002为参考,根据由飞行时间型二次离子质谱装置测得的、侧链杂芳香族树脂的特征峰的最大信号强度成为1/10的数值来确定界面的有无。将侧链杂芳香族树脂的特征峰的最大信号强度显示1/10以上的区域作为层(L),将侧链杂芳香族树脂的特征峰的最大信号强度显示低于1/10的区域作为层(M)。

[0499] 作为制造氟树脂膜(层(M))的方法,没有特别限定,可以通过将包含氟树脂G1的树脂组合物加工成薄膜状而得到,或将含有具有通过水解而具备离子交换能力的官能团的氟树脂G1前体的树脂组合物加工成薄膜状并进行前述的水解处理和酸处理,由此得到。例如可列举出:将包含氟树脂的树脂组合物熔融混炼后,使用挤出机并利用喷嘴或模头等进行挤出成型,由此加工成薄膜状的方法。另外可列举出:将包含氟树脂G1前体的树脂组合物熔融混炼后,使用挤出机并利用喷嘴或模头等进行挤出成型,由此形成薄膜后再进行水解处

理和酸处理,从而形成离子交换基团的方法。另外,也可以在使包含氟树脂的物质分散于溶剂后,在基材上进行流延制膜,由此加工成薄膜状。

[0500] 作为制造层(L)的方法,可以通过将前述具有通式1所示的结构单元的侧链杂芳香族树脂、具有通式2所示的结构单元的侧链杂芳香族树脂、或本实施方式的树脂组合物成形为膜状的成形方法来形成。

[0501] 通过对前述经层叠的膜重复使用制造侧链杂芳香族树脂膜的方法、制造氟树脂膜的方法,能够制造层叠有多层侧链杂芳香族树脂膜和氟树脂膜的膜。

[0502] 通过以双极膜的侧链杂芳香族树脂膜与氟树脂膜交替的方式进行层叠并利用加压而使膜彼此压接,也能够制造层叠有多层的膜。另外,通过将2张双极膜的侧链杂芳香族树脂膜彼此、或氟树脂膜彼此贴合并利用加压而使膜彼此压接,也能够制造层叠有3层的膜。

[0503] 本实施方式的侧链杂芳香族树脂膜、以及具有侧链杂芳香族树脂膜和氟树脂膜的离子交换膜(离子交换膜只要具有2层以上就没有特别限定,在以下记载中也同样)能够用于各种用途。若例示前述用途,则可列举出氧化还原液流电池、燃料电池、食盐电解、碱水电解、二氧化碳还原电解等,这些之中,可适宜地例示出用于氧化还原液流电池用单元和氧化还原液流电池。通过用于氧化还原液流电池用单元和氧化还原液流电池,相对于以往使用的隔膜而言,有电力效率优异的倾向。

[0504] 本实施方式的离子交换膜的总厚度没有特别限定,在作为适宜的用途而例示的氧化还原液流电池用单元和氧化还原液流电池中,优选为 $0.01\mu\text{m}$ 以上且 $200\mu\text{m}$ 以下,从有膜的处理性和机械强度提高的倾向的方面出发,更优选为 $1\mu\text{m}$ 以上,特别是在膜的脉动大、要求高机械强度的情况下,进一步优选为 $10\mu\text{m}$ 以上,特别优选为 $20\mu\text{m}$ 以上。从使氧化还原液流电池用单元和氧化还原液流电池工作时的电阻得到抑制、有电力效率提高的倾向的方面出发,本实施方式的离子交换膜的总厚度更优选为 $150\mu\text{m}$ 以下,进一步优选为 $130\mu\text{m}$ 以下,特别优选为 $100\mu\text{m}$ 以下。

[0505] 本实施方式的离子交换膜中的层(L)(侧链杂芳香族树脂膜)的厚度没有特别限定,在作为适宜的用途而例示的氧化还原液流电池用单元和氧化还原液流电池中,优选为 $0.01\mu\text{m}$ 以上且 $10\mu\text{m}$ 以下,从在用于氧化还原液流电池用单元和氧化还原液流电池时有能够进一步抑制氧化还原活性物质透过膜的倾向的方面出发,更优选为 $0.1\mu\text{m}$ 以上,进一步优选为 $0.2\mu\text{m}$ 以上。在侧链杂芳香族树脂膜的脉动大、要求高机械强度的情况下,层(L)(侧链杂芳香族树脂膜)的厚度特别优选为 $0.3\mu\text{m}$ 以上,进一步特别优选为 $0.4\mu\text{m}$ 以上,从使氧化还原液流电池用单元和氧化还原液流电池工作时的电阻得到抑制、有电力效率提高的倾向的方面出发,更优选为 $7\mu\text{m}$ 以下、进一步优选为 $5\mu\text{m}$ 以下、特别优选为 $3\mu\text{m}$ 以下、进一步特别优选为 $2\mu\text{m}$ 以下。

[0506] 离子交换膜的当量重量没有特别限定,优选为 $500\text{g}/\text{eq}$ 以上且 $2000\text{g}/\text{eq}$ 以下,从有膜的处理性和机械强度提高的倾向的方面出发,更优选为 $700\text{g}/\text{eq}$ 以上,进一步优选为 $800\text{g}/\text{eq}$ 以上,特别是在膜的脉动大、要求高机械强度的情况下,特别优选为 $880\text{g}/\text{eq}$ 以上,进一步特别优选为 $900\text{g}/\text{eq}$ 以上。从使氧化还原液流电池用单元和氧化还原液流电池工作时的电阻得到抑制、有电力效率提高的倾向的方面出发,离子交换膜的当量重量更优选为 $1500\text{g}/\text{eq}$ 以下、进一步优选为 $1400\text{g}/\text{eq}$ 以下、特别优选为 $1200\text{g}/\text{eq}$ 以下、进一步特别优选为

1150g/eq以下。

[0507] [第2实施方式]

[0508] 接着对第2实施方式进行说明。

[0509] 专利文献1中公开了:为了提高电流效率和电力效率,使用芳香族聚砜系聚合物作为阴离子交换基层,虽然电流效率优异,但显示电池电阻增加、电压效率降低。因此,要求电流效率、电压效率、电流效率平衡良好地优异的阴离子交换基层。

[0510] 专利文献2中,为了抑制质子面电阻的增加并且提高钒离子透过选择性,公开了与一些杂环式分子进行了反应的Nafion(注册商标)117,但想要降低质子面电阻时,钒离子透过选择性变低,另一方面,想要提高钒离子透过选择性时,质子面电阻变高,在兼顾方面仍存在课题。另外,实施例中未进行作为氧化还原液流电池的评价,关于电流效率、电压效率和电力效率仍然不明。但是,在实施例中,质子面电阻为高于Nafion(注册商标)117的数值,由此可推测电压效率比Nafion(注册商标)117降低。综上所述,要求电流效率、电压效率、电流效率平衡良好地优异的材料。

[0511] 专利文献3中公开了:为了提高放电容量、电流效率、电压效率、电力效率中的至少1种以上的特性而在高分子电解质膜内部具备通过将阳离子性金属还原而形成的金属层即防交叉层,但要求具有更高的特性。

[0512] 专利文献4中公开了:为了实现高电力效率,使用一些高分子化合物作为阴离子交换性树脂层。然而,在阴离子交换性树脂层不位于与离子交换树脂层之间的情况下,虽然有时作为初始特性可得到高电力效率,但在100次循环后显示得不到高功率效率。因此,对于专利文献4中使用的阴离子交换性树脂层所含的阴离子交换性化合物,要求具有更高的特性。

[0513] 本实施方式的课题涉及可得到电流效率和电压效率平衡良好地优异、且具有高电力效率的氧化还原电池用单元的离子交换膜、膜电极接合体、氧化还原液流电池用单元和氧化还原液流电池。

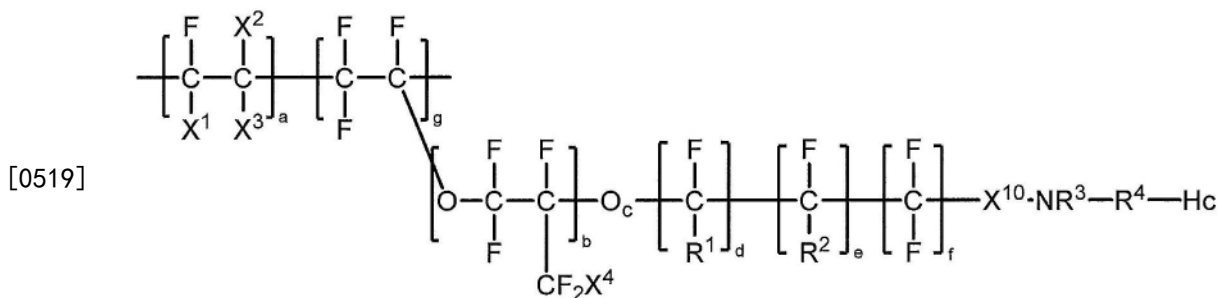
[0514] 本发明人等对上述课题进行了深入研究,结果发现,通过使用具有特定的结构单元的含杂芳香族结构的氟树脂、其皂化物或其盐作为离子交换膜,能够提供电流效率和电压效率平衡良好地优异、且可得到高电力效率的氧化还原电池用单元。

[0515] <第2实施方式的离子交换膜>

[0516] 第2实施方式的离子交换膜具有层(L1)和层(M1),

[0517] 所述层(L1)包含:具有下述通式A1所示的结构单元的含杂芳香族结构的氟树脂、其皂化物、或其盐;

[0518] 所述层(M1)包含:具有下述通式G1所示的结构单元的氟树脂(G1)。



[A 1]

[0520] (式中,

[0521] X^1 、 X^2 、 X^3 和 X^4 各自任选相同或不同,为卤素原子、取代或非取代的碳数1~10的全氟烷基、或者取代或非取代的碳数5~10的环状全氟烷基,前述卤素原子为氟原子、氯原子、溴原子、或碘原子, X^1 与 X^2 、或 X^1 与 X^3 任选彼此键合而形成环状结构,

[0522] R^1 、 R^2 各自任选相同或不同,为氢原子、卤素原子、取代或非取代的碳数1~10的全氟烷基、或者取代或非取代的碳数1~10的氟氯烷基,前述卤素原子为氟原子、氯原子、溴原子、或碘原子,

[0523] R^3 为氢原子、取代或非取代的碳数1~10的脂肪族烃基、或者取代或非取代的碳数1~10的芳香族烃基,

[0524] R^4 为 NR^3 与Hc的连接基团,为取代或非取代的碳数1~10的2价脂肪族烃基、或者取代或非取代的碳数6~10的2价芳香族烃基,

[0525] X^{10} 为 $-\text{CO}_2-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 的化学式表示的2价基团,

[0526] Hc为取代或非取代的碳数4~30的杂芳香族基团,所述杂芳香族基团含有至少1个氮原子,且包含5元环和/或6元环结构,

[0527] a和g表示树脂所含的全部结构单元中的摩尔比率,为满足 $0 \leq a < 1$ 、 $0 < g \leq 1$ 、且 $a+g=1$ 的数,

[0528] b为0~8的整数,

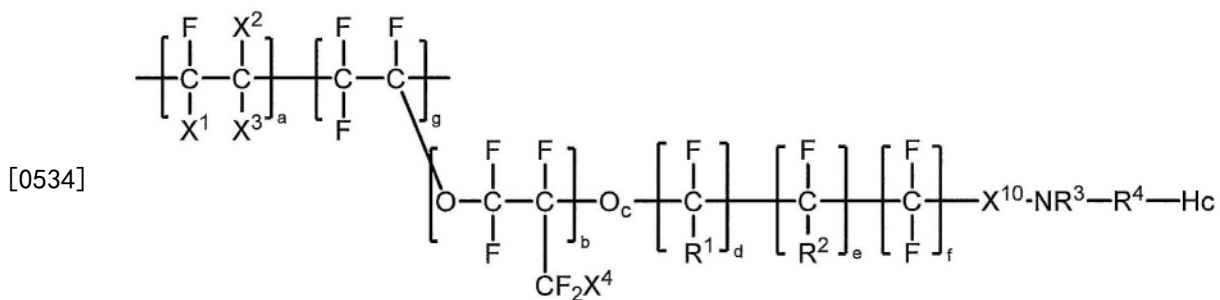
[0529] c为0或1,

[0530] d、e和f各自任选相同或不同,为0~6的整数。其中,d、e和f不同时为0。)

[0531] 根据本实施方式,能够提供可得到电流效率和电压效率平衡良好地优异、且具有高电力效率的氧化还原电池用单元的离子交换膜、膜电极接合体、氧化还原液流电池用单元和氧化还原液流电池。

[0532] <含杂芳香族结构的氟树脂>

[0533] 本实施方式的含杂芳香族结构的氟树脂具有下述通式A1所示的结构单元。



[A 1]

[0535] X^1 、 X^2 、 X^3 和 X^4 各自任选相同或不同,为卤素原子、取代或非取代的碳数1~10的全氟烷基、或者取代或非取代的碳数5~10的环状全氟烷基,前述卤素原子为氟原子、氯原子、溴原子、或碘原子, X^1 与 X^2 、或 X^1 与 X^3 任选彼此键合而形成环状结构。作为 X^1 、 X^2 、 X^3 和 X^4 ,从原料容易获取、有能够抑制含杂芳香族结构的氟树脂的制造成本的倾向的观点出发,优选为氟原子和非取代的碳数1~3的全氟烷基。进而,从含杂芳香族结构的氟树脂的耐氧化劣化性等化学稳定性有提高的倾向的观点出发,更优选为氟原子、三氟甲基,特别优选为氟原子。

[0536] R^1 和 R^2 各自任选相同或不同,为氢原子、卤素原子、取代或非取代的碳数1~10的全氟烷基、或者取代或非取代的碳数1~10的氟氯烷基,前述卤素原子为氟原子、氯原子、溴原子、或碘原子。作为 R^1 和 R^2 ,从原料容易获取、有能够抑制含杂芳香族结构的氟树脂的制造成本的倾向的观点出发,优选为氟原子、非取代的碳数1~3的全氟烷基。进而,从含杂芳香族结构的氟树脂的耐氧化劣化性等化学稳定性有提高的倾向的观点出发,更优选为氟原子或三氟甲基,特别优选为氟原子。

[0537] 需要说明的是,“取代”的情况下的取代基与通式1中例示的取代基相同。

[0538] R^3 为氢原子、取代或非取代的碳数1~10的脂肪族烃基、或者取代或非取代的碳数6~10的芳香族烃基。作为 R^3 ,从原料容易获取、有能够抑制含杂芳香族结构的氟树脂的制造成本的倾向的观点出发,优选为氢原子、碳数1~10的脂肪族烃基,更优选为氢原子、非取代的碳数1~4的脂肪族烃基。从能够进一步抑制含杂芳香族结构的氟树脂的制造成本的倾向的观点出发,进一步优选为氢原子,从含杂芳香族结构的氟树脂在碱性条件下的稳定性提高的观点出发,进一步优选为非取代的碳数1~2的脂肪族烃基。需要说明的是,“取代”的情况下的取代基与通式1中例示的取代基相同。

[0539] R^4 为 NR^3 与Hc的连接基团,为取代或非取代的碳数1~10的2价脂肪族烃基、或者取代或非取代的碳数6~10的2价芳香族烃基。作为 R^4 ,从原料容易获取、有能够抑制含杂芳香族结构的氟树脂的制造成本的倾向的观点出发,优选为非取代的碳数1~10的脂肪族烃基,更优选为非取代的碳数1~6的脂肪族烃基,进一步优选为非取代的碳数1~4的脂肪族烃基。从含杂芳香族结构的氟树脂的耐氧化劣化性等化学稳定性有提高的倾向的观点出发,特别优选为非取代的碳数1~2的脂肪族烃基,进一步特别优选为非取代的碳数为1的脂肪族烃基。需要说明的是,“取代”的情况下的取代基与通式1中例示的取代基相同。

[0540] X^{10} 为 $-CO_2-$ 、 $-SO_2-$ 的化学式所示的2价基团。从含杂芳香族结构的氟树脂的耐氧化劣化性等化学稳定性有提高的倾向的观点出发,优选为 $-SO_2-$ 的化学式所示的2价基团。

[0541] Hc为取代或非取代的碳数4~30的杂芳香族基团,所述杂芳香族基团含有至少1个氮原子,且包含5元环和/或6元环结构。

[0542] 作为Hc中的5元环和/或6元环结构,没有特别限定,例如可列举出咪唑结构、苯并咪唑结构、咪唑并吡啶结构、吡啶结构、噁唑结构、噻唑结构、哒嗪结构、嘧啶结构、噌啉结构、喹唑啉结构、酞嗪结构、喹喔啉结构、蝶啶结构、嘌呤结构、2,2'-联吡啶结构、2,3'-联吡啶结构、2,4'-联吡啶结构、1,7-菲咯啉结构、1,10-菲咯啉结构、2,2':6',2''-三联吡啶结构等。前述例示的Hc的结构可以具有单独1种,也可以具有多种结构。前述例示的Hc的结构可以单独使用1种,也可以组合使用多种结构。

[0543] 由于Hc在杂芳香环结构内具有至少1个氮原子,因此在上述5元环和/或6元环结构

中,优选为咪唑结构、苯并咪唑结构、咪唑并吡啶结构、吡啶结构、噁唑结构、噻唑结构、2,2'-联吡啶结构、2,3'-联吡啶结构、2,4'-联吡啶结构、1,7-菲咯啉结构、1,10-菲咯啉结构,更优选具有咪唑结构、苯并咪唑结构、咪唑并吡啶结构、吡啶结构、噁唑结构、噻唑结构、2,2'-联吡啶结构、1,10-菲咯啉结构,从将含杂芳香族结构的氟树脂用于氧化还原液流电池用单元时有耐久性提高的倾向的方面出发,进一步优选为咪唑结构、苯并咪唑结构、咪唑并吡啶结构、吡啶结构,特别优选为咪唑结构、吡啶结构。

[0544] H_c中的取代基与通式1中例示的取代基相同。

[0545] 作为H_c,例如可列举出咪唑基、苯并咪唑基、咪唑并吡啶基、吡啶基、噁唑基、噻唑基、哒嗪基、嘧啶基、噌啉基、喹啉基、酞嗪基、喹喔啉基、蝶啶基、嘌呤基、2,2'-联吡啶基、2,3'-联吡啶基、2,4'-联吡啶基、1,7-菲咯啉基、1,10-菲咯啉基、2,2':6',2''-三联吡啶基。这些之中,优选咪唑基或吡啶基。

[0546] 在上述含杂芳香族结构的氟树脂中,从有含杂芳香族结构的氟树脂的耐氧化劣化性等化学稳定性提高的倾向的观点、以及有能够抑制含杂芳香族结构的氟树脂的制造成本、能够抑制氧化还原液流电池用单元的制造成本的倾向的观点出发,优选包含通式A2所示的结构单元、以及选自由下述通式A4所示的结构单元、下述通式A5所示的结构单元和下述通式A6所示的结构单元组成的组中的至少1种。

[0547] $-(CF_2-CF_2)-[A2]$

[0548] $-(CF_2-CF(-O-(CF_2CFXO)_N-Ag))-[A4]$

[0549] (式中,X表示F、或碳数1~3的全氟烷基。Ag表示上述通式A1中的 $(CF_2)_f-X^{10}-NR^3-R^4-Hc$ 。N表示0~5的整数。)

[0550] $-(CF_2-CF(-O-(CF_2)_P-CFX(-O-(CF_2)_K-SO_2NX^{41}Ax)))-[A5]$

[0551] (式中,X表示碳数1~3的全氟烷基。X⁴¹为氢原子、碱金属原子、碱土金属原子、取代或非取代的碳数1~10的脂肪族烃基、或者芳香族烃基,Ax表示上述通式A1中的 $-R^4-Hc$ 。P表示0~12的整数,K表示1~5的整数。其中,P、K不同时为0。)

[0552] $-(CF_2-CF(-O-(CF_2)_Q-CFX(-O-(CF_2)_L-O-(CF_2)_O-SO_2NX^{41}Ax)))-[A6]$

[0553] (式中,X表示碳数1~3的全氟烷基。X⁴¹为氢原子、碱金属原子、碱土金属原子、取代或非取代的碳数1~10的脂肪族烃基、或者芳香族烃基,Ax表示上述通式A1中的 $-R^4-Hc$ 。Q表示0~12的整数,L表示1~5的整数,o表示0~6的整数。其中,Q、o不同时为0。)

[0554] 含杂芳香族结构的氟树脂更优选包含通式A2所示的结构单元、以及选自由通式A4所示的结构单元、通式A5所示的结构单元和通式A6所示的结构单元组成的组中的至少1种,进一步优选包含通式A2所示的结构单元和通式A4(其中,X为F或三氟甲基,N为0~2的整数,f为1~4的整数)所示的结构单元,特别优选含有通式A2所示的结构单元和通式A4(其中,X为F或三氟甲基,N为0或1,f为2~4的整数)所示的结构单元。

[0555] 含杂芳香族结构的氟树脂更优选包含下述通式A1-1所示的结构单元,进一步优选包含下述通式A1-2所示的结构单元。

[0556] $-[CF_2CF_2]_a-[CF_2-CF((-O-CF_2-(CF(CF_3)))_b-O-(CF_2)_2-SO_2NX^{41}Ax)]_g-[A1-1]$

[0557] (式中,X⁴¹为氢原子、碱金属原子、碱土金属原子、取代或非取代的碳数1~10的脂肪族烃基、或者芳香族烃基,Ax表示上述通式A1中的 $-R^4-Hc$ 。a和g表示树脂所含的全部结构单元中的摩尔比率,为满足 $0 \leq a < 1, 0 < g \leq 1, \text{且} a+g=1$ 的数。b为0或1。)

[0558] $-\text{[CF}_2\text{CF}_2\text{]}_a-\text{[CF}_2\text{-CF((-O-CF}_2\text{- (CF(CF}_3\text{))) -O-(CF}_2\text{)}_2\text{-SO}_2\text{NX}^{41}\text{Ax)]}_g-\text{[A1-2]}$

[0559] (式中, X^{41} 为氢原子、碱金属原子、碱土金属原子、取代或非取代的碳数1~10的脂肪族烃基、或者芳香族烃基, Ax表示上述通式A1中的 $-\text{R}^4-\text{Hc}$ 。a和g表示树脂所含的全部结构单元中的摩尔比率, 为满足 $0 \leq a < 1$ 、 $0 < g \leq 1$ 、且 $a+g=1$ 的数。)

[0560] 在上述通式A5、A6、A1-1和A1-2中, 从原料容易获取、有能够抑制含杂芳香族结构的氟树脂的制造成本的倾向的观点出发, X^{41} 优选为氢原子、碳数1~10的脂肪族烃基, 更优选为氢原子、非取代的碳数1~4的脂肪族烃基。从能够进一步抑制含杂芳香族结构的氟树脂的制造成本的观点出发, 进一步优选为氢原子, 从含杂芳香族结构的氟树脂在碱性条件下的稳定性提高的观点出发, 进一步优选为非取代的碳数1~2的脂肪族烃基。

[0561] 作为含杂芳香族结构的氟树脂的制造方法, 没有特别限定, 可例示出使后述的氟树脂前体与改性化合物反应的方法。

[0562] 作为前述改性化合物, 具有至少2个含氮原子基团。前述含氮原子基团之中, 至少1个含氮原子基团为取代或非取代的碳数4~30的杂芳香族基团, 所述杂芳香族基团含有至少1个氮原子, 且包含5元环和/或6元环结构(相当于Hc)。另外, 前述含氮原子基团之中, 至少1个含氮原子基团为伯氨基或仲氨基, 从提高改性化合物与氟树脂前体的反应性的观点出发, 优选为伯氨基, 从提高含杂芳香族结构的氟树脂的稳定性的观点出发, 优选为仲氨基。除它们之外, 作为改性化合物任选包含的含氮原子基团, 可例示出:

[0563] 选自由伯氨基、仲氨基、和叔氨基组成的组中的至少1种氨基与选自由酸性物质和含卤素原子的脂肪族烃化合物组成的组中的至少1种的氨基盐结构;

[0564] 含氮原子的杂环结构与选自由酸性物质和含卤素原子的脂肪族烃化合物组成的组中的至少1种的盐结构; 以及季铵基等。

[0565] 其中, 季铵基为与前述氨基盐结构、前述盐结构不同的季铵基。

[0566] 作为改性化合物, 更具体而言, 例如可列举出1-(3-氨基丙基)咪唑、4-(2-氨基乙基)吡啶、4-氨基吡啶、异烟酰胺、4-(乙基氨基甲基)吡啶、4-(4-哌啶基)吡啶、2-甲基色胺、5-甲氧基色胺、6-甲氧基色胺、坏死抑素-1(Necrostatin-1)、阿洛司琼(Alosetron)、磺胺甲氧哒嗪、1-(3-氯苯胺基)-4-苯基哒嗪、4-氨基-5-氨基甲基-2-甲基嘧啶、2-(氨基甲基)-5-甲基吡嗪、2-(4-哌啶基)苯并咪唑、2-(4-氨基苯基)苯并咪唑、5-氨基-2-(4-氨基苯基)苯并咪唑、6-(氨基甲基)喹啉、2-甲基-7-[苯基(苯基氨基)甲基]-8-羟基喹啉、1-(2-氨基-1-萘基)异喹啉。这些改性化合物可以单独使用1种, 也可以组合使用多种。

[0567] 从改性化合物容易获取、有能够抑制含杂芳香族结构的氟树脂的制造成本的倾向的观点出发, 优选为选自由1-(3-氨基丙基)咪唑、4-(2-氨基乙基)吡啶、4-氨基吡啶、异烟酰胺、4-(乙基氨基甲基)吡啶、4-(2-氨基乙基)吡啶、4-(4-哌啶基)吡啶、2-(4-哌啶基)苯并咪唑、2-(4-氨基苯基)苯并咪唑、5-氨基-2-(4-氨基苯基)苯并咪唑组成的组中的至少1种, 更优选为选自由1-(3-氨基丙基)咪唑、4-(2-氨基乙基)吡啶、4-氨基吡啶、异烟酰胺、4-(4-哌啶基)吡啶、2-(4-氨基苯基)苯并咪唑组成的组中的至少1种, 进一步优选为选自由1-(3-氨基丙基)咪唑、4-氨基吡啶、4-(2-氨基乙基)吡啶组成的组中的至少1种。

[0568] 本实施方式中的含杂芳香族结构的氟树脂具有磺酰胺键($-\text{SO}_2\text{NR}-$) (需要说明的是, 在前述表示磺酰胺的化学式中, R没有特别限定)。含杂芳香族结构的氟树脂具有磺酰胺键可以通过通常的分析方法进行分析, 作为分析装置, 例如可使用FT-IR、TOF-SIMS等。

[0569] 本实施方式中的含杂芳香族结构的氟树脂可以是其皂化物、或其盐。

[0570] 作为含杂芳香族结构的氟树脂的皂化物,为含杂芳香族结构的氟树脂与碱性物质通过反应而得到的皂化物。作为碱性物质,例如可列举出二甲胺、二乙胺、单甲胺和单乙胺等胺化合物;氢氧化钠和氢氧化钾等碱金属的氢氧化物;以及碱土金属的氢氧化物。这些之中,优选为氢氧化钠或氢氧化钾。

[0571] 作为含杂芳香族结构的氟树脂的盐,为含杂芳香族结构的氟树脂与酸性物质的盐。作为酸性物质,例如可列举出盐酸、硫酸和硝酸等无机酸、草酸、乙酸、甲酸、三氟乙酸等有机酸。

[0572] <氟树脂G1>

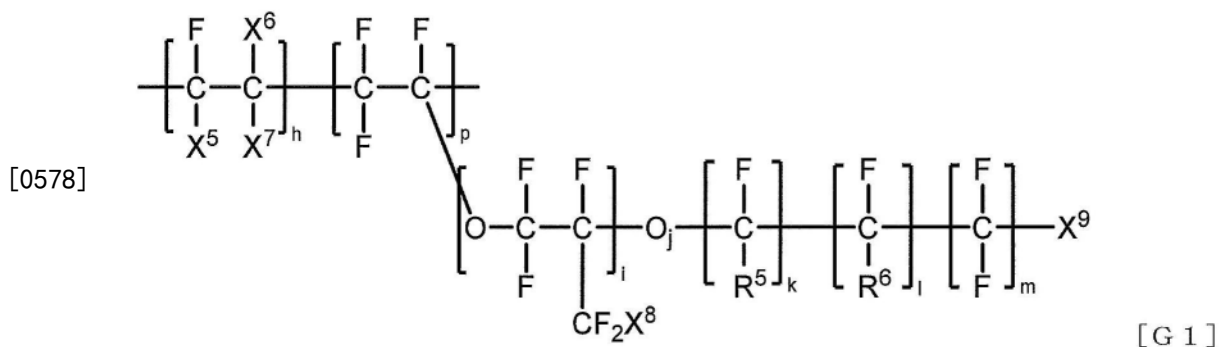
[0573] 本实施方式中的含杂芳香族结构的氟树脂可以以混合有其他树脂的树脂组合物的形式使用。

[0574] 树脂组合物可以包含本实施方式中的含杂芳香族结构的氟树脂和氟树脂G1。

[0575] 本实施方式中,将包含含杂芳香族结构的氟树脂和氟树脂G1的组合物等氟树脂的混合物称为树脂组合物。

[0576] 氟树脂G1是指具有对阳离子(以下也称为“Cation”)的离子交换能力的氟树脂。

[0577] 氟树脂G1具有下述通式G1所示的结构单元。



[0579] (式中,各取代基的定义与前述通式G1的含义相同。)

[0580] 关于优选的氟树脂G1也与前述相同。

[0581] 树脂组合物中的含杂芳香族结构的氟树脂与氟树脂G1的重量比没有特别限定,优选为1:100~100:1。虽然也因本实施方式的树脂组合物的用途而异,但在作为用于氧化还原液流电池的隔膜而利用时,从抑制含杂芳香族结构的氟树脂向电解液的溶出的观点出发,含杂芳香族结构的氟树脂与氟树脂G1的重量比优选为5:95以上,更优选为10:90以上,进一步优选为15:85以上。虽然也因利用前述混合物的用途而异,但在作为用于氧化还原液流电池的隔膜而利用时,从有利用含杂芳香族结构的氟树脂提高电力效率的倾向的方面出发,含杂芳香族结构的氟树脂的重量比优选为90:10以下,更优选为80:20以下,进一步优选为70:30以下。

[0582] 树脂组合物中的含杂芳香族结构的氟树脂的含量优选为5质量%以上、更优选为10质量%以上、进一步优选为15质量%以上。虽然也因利用前述混合物的用途而异,但在作为用于氧化还原液流电池的隔膜而利用时,从有利用含杂芳香族结构的氟树脂提高电力效率的倾向的方面出发,树脂组合物中的含杂芳香族结构的氟树脂的含量优选为90%以下,更优选为80%以下,进一步优选为70%以下。

[0583] 使用具有通式A1所示的结构单元的含杂芳香族结构的氟树脂时,各种树脂的比率例示如下。

[0584] 树脂组合物中的含侧链氮原子的氟树脂与氟树脂G1的重量比没有特别限定,优选为1:100~100:1。虽然也因本实施方式的树脂组合物的用途而异,但在作为用于氧化还原液流电池的隔膜而利用时,从抑制含杂芳香族结构的氟树脂向电解液的溶出的观点出发,含侧链氮原子的氟树脂与氟树脂G1的重量比优选为10:90以上,更优选为20:80以上,进一步优选为30:70以上。虽然也因利用前述混合物的用途而异,但在作为用于氧化还原液流电池的隔膜而利用时,从有利用含侧链氮原子的氟树脂提高电力效率的倾向的方面出发,含侧链氮原子的氟树脂的重量比优选为90:10以下,更优选为80:20以下,进一步优选为70:30以下。

[0585] 树脂组合物中的含侧链氮原子的氟树脂的含量优选为10质量%以上、更优选为20质量%以上、进一步优选为30质量%以上。虽然也因利用前述混合物的用途而异,但在作为用于氧化还原液流电池的隔膜而利用时,从有利用含侧链氮原子的氟树脂提高电力效率的倾向的方面出发,树脂组合物中的含侧链氮原子的氟树脂的含量优选为90%以下,更优选为80%以下,进一步优选为70%以下。

[0586] 本实施方式的树脂组合物优选为苯乙烯树脂、氯乙烯树脂、氯化聚乙烯、聚酰胺树脂、聚苯醚/聚苯乙烯树脂、聚醚醚酮树脂、聚砜树脂、聚醚砜树脂、高密度聚乙烯树脂、低密度聚乙烯树脂、直链状低密度聚乙烯树脂、聚苯醚树脂、聚苯硫醚树脂、间规聚苯乙烯树脂、聚醚酰亚胺、硅氧烷改性聚醚酰亚胺树脂、聚酰胺酰亚胺树脂、环烯烃系树脂、环烯烃共聚物、聚醚酮醚酮树脂、聚烯丙基醚酮树脂、氟树脂,可以进一步包含苯乙烯树脂、氯乙烯树脂、氯化聚乙烯、聚酰胺树脂、聚苯醚/聚苯乙烯树脂、高密度聚乙烯树脂、低密度聚乙烯树脂、直链状低密度聚乙烯树脂、间规聚苯乙烯树脂、环烯烃系树脂、环烯烃共聚物。本实施方式的树脂组合物中任选包含的树脂可以单独使用1种,也可以组合使用多种。

[0587] <离子交换膜>

[0588] 本实施方式的离子交换膜含有含杂芳香族结构的氟树脂、或本实施方式的树脂组合物。

[0589] 将含有含杂芳香族结构的氟树脂的树脂组合物成形为膜状时,作为成形方法,没有特别限定,可列举出:将含有含杂芳香族结构的氟树脂的树脂组合物制成熔融状态,使用挤出机,利用喷嘴或模头等挤出成型,由此加工成薄膜状的方法;将含有含杂芳香族结构的氟树脂的树脂组合物制成溶液状态,利用模头、凹版辊、刮刀、喷雾器涂覆于基材并干燥,由此加工成薄膜状的方法。以下,将得到的含杂芳香族结构的氟树脂的膜也称为含杂芳香族结构的氟树脂膜。

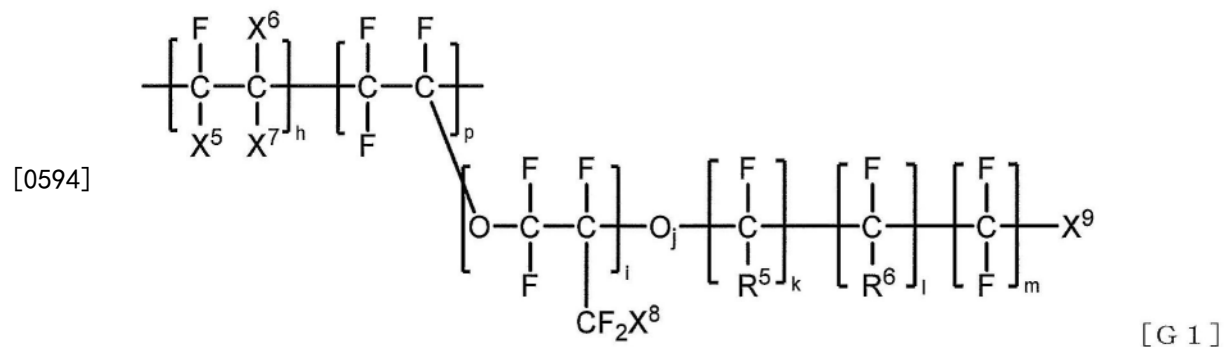
[0590] 可在将含杂芳香族结构的氟树脂制成溶液时使用的溶剂没有特别限定,例如可列举出正戊烷、正己烷、正辛烷、正癸烷、环戊烷、环己烷和环辛烷等饱和烃化合物;苯、甲苯、二甲苯和乙苯等芳香族烃化合物;二氯甲烷、氯仿、四氯化碳、氯苯和二氯苯等卤代烃化合物;甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、丁醇、己醇、环己醇和苄醇等醇类;丙酮、甲乙酮、甲基丁基酮、甲基异丁基酮和环己酮等酮类;以及乙酸乙酯、乙酸丁酯和苯甲酸甲酯等酯类;二乙醚、二丁醚、四氢呋喃、甲基四氢呋喃、二噁烷等醚类;乙二醇、丙二醇、甘油等多元醇类和该多元醇类中具有2个羟基的化合物的多聚体、以及多元醇类;以及前述多聚体的酯化化合物、丙

烯腈、苜腈等腈类；硝基甲烷；N,N-二甲基甲酰胺；二甲基亚砷；六甲基磷酰三胺；二硫化碳；氟系化合物（例如3M公司制Novec（商标）、旭硝子株式会社制Asahi Clean等）等。溶剂可以单独使用1种，也可以组合使用多种。

[0591] 将含有含杂芳香族结构的氟树脂的组合物成形为膜状时，也可以使用基材。通过使用基材，有时能够更稳定地制造含有含杂芳香族结构的氟树脂的组合物膜。

[0592] 作为用于基材的物质，没有特别限定，可例示聚乙烯、聚丙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、环烯烃聚合物、聚碳酸酯、聚酰胺、聚酰亚胺、聚酰胺酰亚胺、聚氯乙烯、聚苯乙烯、聚苯醚、聚醚醚酮、聚砜、聚醚砜、聚苯醚、聚苯硫醚、聚醚酰亚胺、聚酰亚胺树脂、聚醚酮醚酮、聚烯丙基醚酮等。用于基材的物质可以被改性，可以单独使用1种，也可以组合使用多种。

[0593] 本实施方式的离子交换膜逐层交替地具有至少各1层的包含前述含杂芳香族结构的氟树脂的层(L1)和包含具有下述通式G1所示的结构单元的氟树脂的层(M1)。



[0595] (式中,各取代基的定义与前述通式G1的含义相同。)

[0596] 作为层(M1),通过使用包含氟树脂G1的膜(以下也称为氟树脂膜)作为基材,可以制成具有氟树脂膜(M1)和含杂芳香族结构的氟树脂膜(L1)的离子交换膜。需要说明的是,层(M1)中可以不含含有含杂芳香族结构的氟树脂。

[0597] 本实施方式的离子交换树脂可以具有层(L1)和层(M1)各1层(也将具有层(L1)1层和层(M1)1层的离子交换膜称为“双极膜”)。利用层叠膜,能够制成兼具氟树脂G1和含杂芳香族结构的氟树脂各自的特性的离子交换膜。需要说明的是,以下,在层叠的状态下,也将氟树脂膜称为氟树脂层、将含杂芳香族结构的氟树脂膜称为含杂芳香族结构的氟树脂层。

[0598] 需要说明的是,关于离子交换膜所含的含有含杂芳香族结构的氟树脂的层(L1)与包含具有通式G1所示的结构单元的氟树脂的层(M1)的界面,以JIS K 0146:2002为参考,根据由飞行时间型二次离子质谱装置测得的、NSO₂(m/z78,检测到2个峰,使用低质量侧)的最大信号强度成为1/10的数值来确定界面的有无。将NSO₂的峰的最大信号强度显示1/10以上的区域作为层(L),将NSO₂的峰的最大信号强度显示低于1/10的区域作为层(M)。

[0599] 作为制造氟树脂膜的方法,如上所述。

[0600] 作为将含杂芳香族结构的氟树脂成形为膜状的方法,也可以在使氟树脂G1前体膜与改性化合物反应后,通过水解处理而制造含杂芳香族结构的氟树脂膜。进而,也可以进行酸处理。即,通过水解处理,能够形成含杂芳香族结构的氟树脂膜的皂化物,进而,通过酸处理,能够形成含杂芳香族结构的氟树脂膜的盐。需要说明的是,水解处理和酸处理与通式G1相同。使用本方法时,通过控制氟树脂G1前体与改性化合物的反应,能够形成含杂芳香族结

构的氟树脂膜与氟树脂膜一体化而成的膜,在想要提高含杂芳香族结构的氟树脂膜与氟树脂膜的密合性时成为适宜的膜。需要说明的是,对于利用本方法而得到的膜而言,通过控制氟树脂前体与改性化合物的反应,也能够控制含杂芳香族结构的氟树脂的膜内的分布。若具体进行例示,则由于反应从氟树脂G1前体膜与改性化合物接触的部位进行,因此能够制成含杂芳香族结构的氟树脂的浓度从接触部位起具有倾斜度的膜。

[0601] 本实施方式的含有含杂芳香族结构的氟树脂膜的离子交换膜、以及含有含杂芳香族结构的氟树脂膜和氟树脂膜的离子交换膜(离子交换膜只要具有2层以上就没有特别限定,在以下记载中也同样)能够用于各种用途。若例示前述用途,则可列举出氧化还原液流电池、燃料电池、食盐电解、碱水电解、二氧化碳还原电解等,这些之中,可适宜地例示出用于氧化还原液流电池用单元和氧化还原液流电池。通过用于氧化还原液流电池用单元和氧化还原液流电池,相对于以往使用的隔膜而言,有电力效率优异的倾向。

[0602] 本实施方式的离子交换膜的总厚度没有特别限定,在作为适宜的用途而例示的氧化还原液流电池用单元和氧化还原液流电池中,优选为 $0.01\mu\text{m}$ 以上且 $200\mu\text{m}$ 以下,从有膜的处理性和机械强度提高的倾向的方面出发,更优选为 $1\mu\text{m}$ 以上,特别是在膜的脉动大、要求高机械强度的情况下,进一步优选为 $10\mu\text{m}$ 以上,特别优选为 $20\mu\text{m}$ 以上。从使氧化还原液流电池用单元和氧化还原液流电池工作时的电阻得到抑制、有电力效率提高的倾向的方面出发,更优选为 $150\mu\text{m}$ 以下,进一步优选为 $130\mu\text{m}$ 以下,特别优选为 $100\mu\text{m}$ 以下。

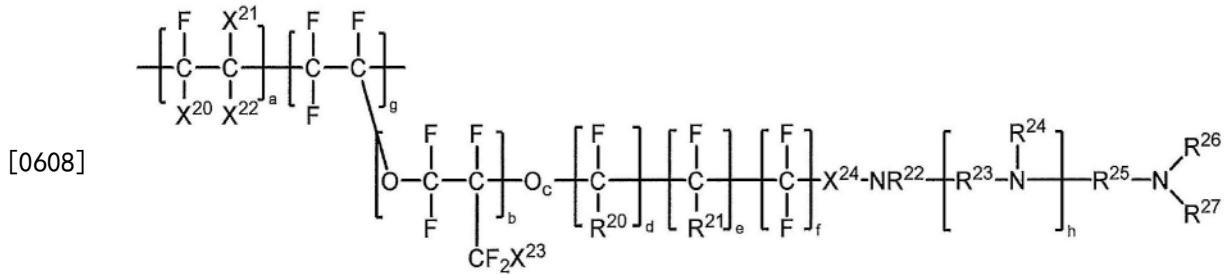
[0603] 本实施方式的离子交换膜中的层(L1)(含杂芳香族结构的氟树脂膜)的厚度没有特别限定,在作为适宜的用途而例示的氧化还原液流电池用单元和氧化还原液流电池中,优选为 $0.001\mu\text{m}$ 以上且 $10\mu\text{m}$ 以下。从用于氧化还原液流电池用单元和氧化还原液流电池时有能够进一步抑制氧化还原活性物质透过膜的倾向的方面出发,层(L1)的厚度更优选为 $0.01\mu\text{m}$ 以上、进一步优选为 $0.1\mu\text{m}$ 以上,在含杂芳香族结构的氟树脂膜的脉动大、要求高机械强度的情况下,特别优选为 $0.2\mu\text{m}$ 以上、进一步特别优选为 $0.3\mu\text{m}$ 以上。从使氧化还原液流电池用单元和氧化还原液流电池工作时的电阻得到抑制、有电力效率提高的倾向的方面出发,层(L1)的厚度更优选为 $7\mu\text{m}$ 以下、进一步优选为 $5\mu\text{m}$ 以下、特别优选为 $3\mu\text{m}$ 以下、进一步特别优选为 $1\mu\text{m}$ 以下。

[0604] 本实施方式的离子交换膜的当量重量没有特别限定,优选为 $500\text{g}/\text{eq}$ 以上且 $2000\text{g}/\text{eq}$ 以下,从有膜的处理性和机械强度提高的倾向的方面出发,更优选为 $700\text{g}/\text{eq}$ 以上,进一步优选为 $800\text{g}/\text{eq}$ 以上,特别是在膜的脉动大、要求高机械强度的情况下,特别优选为 $880\text{g}/\text{eq}$ 以上,进一步特别优选为 $900\text{g}/\text{eq}$ 以上。从使氧化还原液流电池用单元和氧化还原液流电池工作时的电阻得到抑制、有电力效率提高的倾向的方面出发,本实施方式的离子交换膜的当量重量更优选为 $1500\text{g}/\text{eq}$ 以下、进一步优选为 $1400\text{g}/\text{eq}$ 以下、特别优选为 $1200\text{g}/\text{eq}$ 以下、进一步特别优选为 $1150\text{g}/\text{eq}$ 以下。

[0605] 另一实施方式的第2实施方式的离子交换膜包含层(L3)和层(M3),

[0606] 所述层(L3)包含:具有下述通式A3所示的结构单元的含侧链氮原子的氟树脂、其皂化物、或其盐;

[0607] 所述层(M3)包含:具有下述通式G1所示的结构单元的氟树脂(G1)。



[A 3]

[0609] (式中,

[0610] X^{20} 、 X^{21} 、 X^{22} 和 X^{23} 各自任选相同或不同,为卤素原子、取代或非取代的碳数1~10的全氟烷基、或者取代或非取代的碳数5~10的环状全氟烷基,前述卤素原子为氟原子、氯原子、溴原子、或碘原子, X^{20} 与 X^{21} 、或 X^{20} 与 X^{22} 任选彼此键合而形成环状结构,

[0611] R^{20} 和 R^{21} 各自任选相同或不同,为氢原子、卤素原子、取代或非取代的碳数1~10的全氟烷基、或者取代或非取代的碳数1~10的氟氯烷基,前述卤素原子为氟原子、氯原子、溴原子、或碘原子,

[0612] R^{22} 和 R^{24} 为氢原子、取代或非取代的碳数1~10的脂肪族烃基、或者取代或非取代的碳数6~10的芳香族烃基,

[0613] R^{26} 和 R^{27} 为氢原子、取代或非取代的碳数1~10的脂肪族烃基, R^{26} 和 R^{27} 的至少一者为取代或非取代的碳数1~10的脂肪族烃基,

[0614] R^{23} 和 R^{25} 各自任选相同或不同,为取代或非取代的碳数1~10的2价脂肪族烃基、或者取代或非取代的碳数6~10的2价芳香族烃基,并且,在h为2以上时,重复的 R^{23} 各自任选相同或不同,

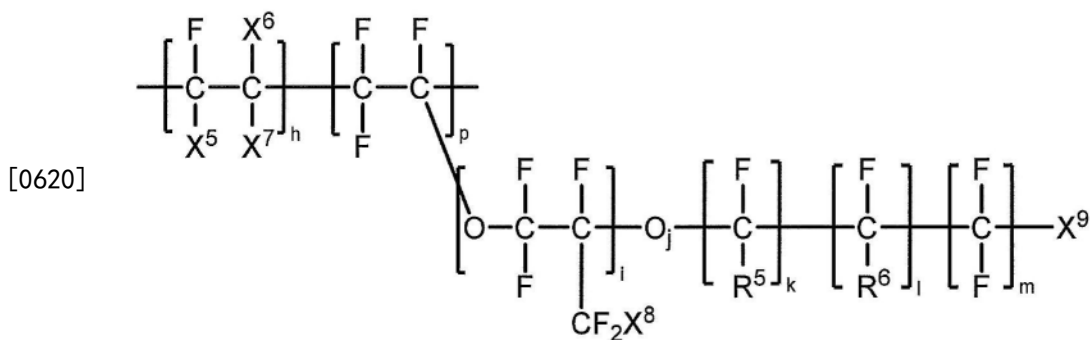
[0615] X^{24} 为 $-\text{CO}_2-$ 、或 $-\text{SO}_2-$ 所示的2价基团,

[0616] a和g表示树脂所含的全部结构单元中的摩尔比率,为满足 $0 \leq a < 1$ 、 $0 < g \leq 1$ 、且 $a+g=1$ 的数,

[0617] b为0~8的整数,

[0618] c为0或1,

[0619] d、e、f和h各自任选相同或不同,为0~6的整数。其中,d、e和f不同时为0。)



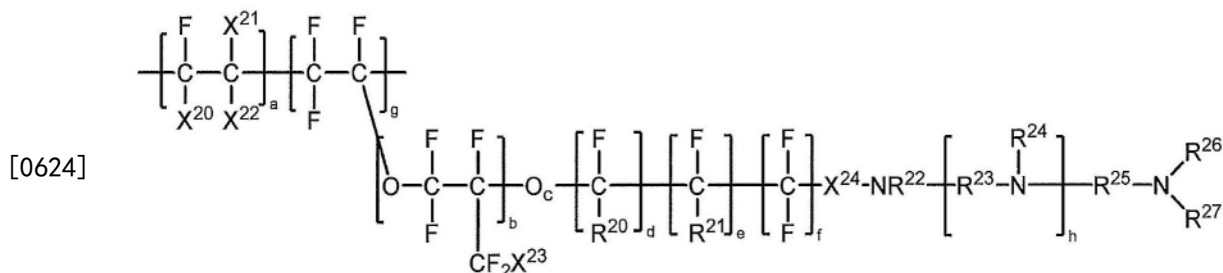
[G 1]

[0621] (式中,各取代基的定义与前述通式G1的含义相同。)

[0622] <含侧链氮原子的氟树脂A3>

[0623] 含侧链氮原子的氟树脂A3具有下述通式A3所示的结构单元。需要说明的是,以下,也将具有上述通式A3所示的结构单元的含侧链氮原子的氟树脂称为“含侧链氮原子的氟树脂”。

脂A3”。



[0625] X^{20} 、 X^{21} 、 X^{22} 和 X^{23} 各自任选相同或不同,为卤素原子、取代或非取代的碳数1~10的全氟烷基、或者取代或非取代的碳数5~10的环状全氟烷基,前述卤素原子为氟原子、氯原子、溴原子、或碘原子, X^{20} 与 X^{21} 、或 X^{20} 与 X^{22} 任选彼此键合而形成环状结构。作为 X^{20} 、 X^{21} 、 X^{22} 和 X^{23} ,从原料容易获取、有能够抑制含侧链氮原子的氟树脂的制造成本的倾向的观点出发,优选为氟原子和非取代的碳数1~3的全氟烷基。进而,从含侧链氮原子的氟树脂的耐氧化劣化性等化学稳定性有提高的倾向的观点出发,更优选为氟原子、三氟甲基,特别优选为氟原子。

[0626] R^{20} 和 R^{21} 各自任选相同或不同,为氢原子、卤素原子、取代或非取代的碳数1~10的全氟烷基、或者取代或非取代的碳数1~10的氟氯烷基,前述卤素原子为氟原子、氯原子、溴原子、或碘原子。作为 R^{20} 和 R^{21} ,从原料容易获取、有能够抑制含侧链氮原子的氟树脂的制造成本的倾向的观点出发,优选为氟原子、非取代的碳数1~3的全氟烷基。进而,从含侧链氮原子的氟树脂的耐氧化劣化性等化学稳定性有提高的倾向的观点出发,更优选为氟原子和三氟甲基,特别优选为氟原子。

[0627] R^{22} 和 R^{24} 各自任选相同或不同,为氢原子、取代或非取代的碳数1~10的脂肪族烃基、或者取代或非取代的碳数6~10的芳香族烃基。作为 R^{22} 和 R^{24} ,从原料容易获取、有能够抑制含侧链氮原子的氟树脂的制造成本的倾向的观点出发,优选为氢原子、非取代的碳数1~10的脂肪族烃基,更优选为氢原子、非取代的碳数1~4的脂肪族烃基,从同样的观点出发, R^{24} 进一步优选为氢原子、非取代的碳数1~2的脂肪族烃基,特别优选为氢原子。从能够进一步抑制含侧链氮原子的氟树脂的制造成本的观点出发, R^{22} 进一步优选为氢原子,从含侧链氮原子的氟树脂在碱性条件下的稳定性提高的观点出发,进一步优选为非取代的碳数1~2的脂肪族烃基。

[0628] R^{26} 和 R^{27} 为氢原子、取代或非取代的碳数1~10的脂肪族烃基。通过使 R^{26} 和 R^{27} 的至少一者为取代或非取代的碳数1~10的脂肪族烃基,从而在用于氧化还原液流电池用单元和氧化还原液流电池时,有电流效率、电压效率、电力效率平衡良好地优异的倾向。从同样的观点出发, R^{26} 和 R^{27} 更优选同时为取代或非取代的碳数1~10的脂肪族烃基。从用于氧化还原液流电池用单元和氧化还原液流电池时有电流效率、电压效率、电力效率平衡良好地优异的倾向的方面出发, R^{26} 和 R^{27} 优选为非取代的碳数1~10的脂肪族烃基、更优选为非取代的碳数1~6的脂肪族烃基、进一步优选为非取代的碳数1~4的脂肪族烃基。

[0629] R^{23} 和 R^{25} 各自任选相同或不同,为取代或非取代的碳数1~10的2价脂肪族烃基、或者取代或非取代的碳数6~10的2价芳香族烃基。需要说明的是,h为2以上时,重复的 R^{23} 任选相同或不同。作为 R^{23} 、 R^{25} ,从原料容易获取、有能够抑制含侧链氮原子的氟树脂的制造成本

的倾向的观点出发,优选为非取代的碳数1~10的脂肪族烃基,更优选为非取代的碳数2~6的脂肪族烃基,进一步优选为非取代的碳数2~4的脂肪族烃基,特别优选为非取代的碳数2~3的脂肪族烃基。

[0630] 需要说明的是,“取代”的情况下的取代基与通式1中例示的取代基相同。

[0631] X^{24} 为 $-CO_2-$ 、 $-SO_2-$ 的化学式所示的2价基团。从含侧链氮原子的氟树脂的耐氧化劣化性等化学稳定性有提高的倾向的观点出发,优选为 $-SO_2-$ 的化学式所示的2价基团。

[0632] 在上述含侧链氮原子的氟树脂中,从有含侧链氮原子的氟树脂的耐氧化劣化性等化学稳定性提高的倾向的观点、以及有能够抑制含侧链氮原子的氟树脂的制造成本、能够抑制氧化还原液流电池用单元的制造成本的倾向的观点出发,优选包含通式A2所示的结构单元、以及选自由下述通式A17所示的结构单元、下述通式A18所示的结构单元和下述通式A19所示的结构单元组成的组中的至少1种。

[0633] $-(CF_2-CF_2)-[A2]$

[0634] $-(CF_2-CF(-O-(CF_2CFXO)_N-Bg))-[A17]$

[0635] (式中,X表示F、或碳数1~3的全氟烷基。 Ag 表示上述通式A3中的 $((CF_2)_f-X^{24}-NR^{22}-R^{23}-NR^{24})_h-R^{25}-NR^{26}R^{27}$)。 N 表示0~5的整数。)

[0636] $-(CF_2-CF(-O-(CF_2)_P-CFX(-O-(CF_2)_K-SO_2NX^{51}Bx)))-[A18]$

[0637] (式中,X表示碳数1~3的全氟烷基。 X^{51} 为氢原子、碱金属原子、碱土金属原子、取代或非取代的碳数1~10的脂肪族烃基、或者芳香族烃基, Bx 表示上述通式A3中的 $-(R^{23}-NR^{24})_h-R^{25}-NR^{26}R^{27}$)。 P 表示0~12的整数, K 表示1~5的整数。其中, P 、 K 不同时为0。)

[0638] $-(CF_2-CF(-O-(CF_2)_Q-CFX(-(CF_2)_L-O-(CF_2)_O-SO_2NX^{51}Bx)))-[A19]$

[0639] (式中,X表示碳数1~3的全氟烷基。 X^{41} 为氢原子、碱金属原子、碱土金属原子、取代或非取代的碳数1~10的脂肪族烃基、或者芳香族烃基, Ax 表示上述通式A3中的 $-(R^{23}-NR^{24})_h-R^{25}-NR^{26}R^{27}$)。 Q 表示0~12的整数, L 表示1~5的整数, o 表示0~6的整数。其中, Q 、 o 不同时为0)。

[0640] 含侧链氮原子的氟树脂更优选包含通式A2所示的结构单元、以及选自由通式A17所示的结构单元、通式A18所示的结构单元和通式A19所示的结构单元组成的组中的至少1种,从同样的观点出发,进一步优选含有通式A2所示的结构单元和通式A17(其中,X为F或三氟甲基, n 为0~2的整数, m 为1~4的整数)所示的结构单元,特别优选包含通式A2所示的结构单元和通式A17(其中,X为F或三氟甲基, n 为0或1, m 为2~4的整数)所示的结构单元。

[0641] 含侧链氮原子的氟树脂更优选具有下述通式A20所示的结构单元,进一步优选具有下述通式A21所示的结构单元。

[0642] $-[CF_2CF_2]_a-[CF_2-CF((-O-CF_2-(CF(CF_3)))_b-O-(CF_2)_2-SO_2NX^{51}Bx)]_g-[A20]$

[0643] (式中, X^{51} 为氢原子、碱金属原子、碱土金属原子、取代或非取代的碳数1~10的脂肪族烃基、或者芳香族烃基, Ax 表示上述通式A3中的 $-(R^{23}-NR^{24})_h-R^{25}-NR^{26}R^{27}$)。 a 和 g 表示树脂所含的全部结构单元中的摩尔比率,为满足 $0 \leq a < 1$ 、 $0 < g \leq 1$ 、且 $a+g=1$ 的数。 b 为0或1。)

[0644] $-[CF_2CF_2]_a-[CF_2-CF((-O-CF_2-(CF(CF_3)))_b-O-(CF_2)_2-SO_2NX^{51}Bx)]_g-[A21]$

[0645] (式中, X^{51} 为氢原子、碱金属原子、碱土金属原子、取代或非取代的碳数1~10的脂肪族烃基、或者芳香族烃基, Ax 表示上述通式A3中的 $-(R^{23}-NR^{24})_h-R^{25}-NR^{26}R^{27}$)。 a 和 g 表示树脂所含的全部结构单元中的摩尔比率,为满足 $0 \leq a < 1$ 、 $0 < g \leq 1$ 、且 $a+g=1$ 的数。)

[0646] 作为含侧链氮原子的氟树脂的制造方法,没有特别限定,可例示出使上述氟树脂G1前体与后述改性化合物反应的方法。

[0647] 作为改性化合物,至少具有2个氮原子。前述氮原子中,包含第1个氮原子的官能团为伯氨基或仲氨基,从提高改性化合物与含侧链氮原子的氟树脂前体的反应性的观点出发,优选为伯氨基,从提高含侧链氮原子的氟树脂的稳定性的观点出发,优选为仲氨基。改性化合物所含的至少2个氮原子中,包含第2个氮原子的官能团为选自仲氨基、叔氨基、以及前述氨基与酸性物质组成的组的至少1种官能团。在酸性氟树脂前体与改性化合物的反应中,在要求抑制副反应的情况下,优选为仲氨基、叔氨基,更优选为叔氨基。

[0648] 作为改性化合物,例如可列举出N-甲基乙二胺、N-乙基乙二胺、N,N-二甲基乙二胺、N,N'-二甲基乙二胺、N,N,N'-三甲基乙二胺、N,N-二乙基乙二胺、N-苄基乙二胺、N,N-二丁基乙二胺、1,2-二苯基乙二胺、N,N-二环己基-1,2-乙二胺、N,N-二甲基-1,3-丙二胺、N,N-二甲基二亚丙基三胺、N,N-二丁基二亚丙基三胺、N,N-二乙基-1,3-丙二胺、N,N-二甲基-1,4-丁二胺、N,N-二乙基-1,4-丁二胺、N,N-二甲基-1,6-己二胺、N,N-二甲基-1,4-环己二胺、3-氨基哌啶、异佛尔酮二胺、4-(氨基甲基)哌啶、3-氨基吡咯烷、4-氨基哌啶、3-氨基吡咯烷、N,N-二甲基三甲胺二胺、N,N-二丁基三甲胺二胺等。改性化合物可以单独使用1种,也可以组合使用多种。

[0649] 改性化合物中,从改性化合物容易获取、有能够抑制含有含侧链氮原子的氟树脂的氧化还原液流电池用离子交换膜的制造成本的倾向的方面出发,更优选为N-甲基乙二胺、N-乙基乙二胺、N,N-二甲基乙二胺、N,N-二乙基乙二胺、N,N-二丁基乙二胺、N,N-二甲基-1,3-丙二胺、N,N-二甲基二亚丙基三胺、N,N-二丁基二亚丙基三胺、N,N-二乙基-1,3-丙二胺、N,N-二甲基-1,4-丁二胺、N,N-二乙基-1,4-丁二胺、N,N-二甲基-1,6-己二胺、N,N-二甲基-1,4-环己二胺、N,N-二甲基三甲胺二胺、N,N-二丁基三甲胺二胺。

[0650] 改性化合物中,从将含有含侧链氮原子的氟树脂的氧化还原液流电池用离子交换膜用作氧化还原液流电池用单元和氧化还原液流电池的隔膜时、用于氧化还原液流电池用单元和氧化还原液流电池时有电流效率、电压效率、电力效率平衡良好地优异的倾向的方面出发,特别优选为N,N-二甲基乙二胺、N,N-二乙基乙二胺、N,N-二丁基乙二胺、N,N-二甲基-1,3-丙二胺、N,N-二甲基二亚丙基三胺、N,N-二丁基二亚丙基三胺、N,N-二甲基-1,4-丁二胺、N,N-二甲基-1,6-己二胺、N,N-二甲基三甲胺二胺。

[0651] 从同样的观点出发,进一步特别优选为N,N-二甲基乙二胺、N,N-二丁基乙二胺、N,N-二甲基二亚丙基三胺、N,N-二甲基三甲胺二胺。

[0652] 本实施方式中的含侧链氮原子的氟树脂具有磺酰胺键(-SO₂NR-) (需要说明的是,在前述表示磺酰胺的化学式中,R没有特别限定)。含杂芳香族结构的氟树脂具有磺酰胺键可以通过通常的分析方法进行分析,作为分析装置,例如可使用FT-IR、TOF-SIMS等。

[0653] 本实施方式中的含侧链氮原子的氟树脂可以是其皂化物、或其盐。

[0654] 作为含侧链氮原子的氟树脂的皂化物,为含侧链氮原子的氟树脂与碱性物质通过反应而得到的皂化物。作为碱性物质,例如可列举出二甲胺、二乙胺、单甲胺和单乙胺等胺化合物;氢氧化钠和氢氧化钾等碱金属的氢氧化物;以及碱土金属的氢氧化物。这些之中,优选为氢氧化钠或氢氧化钾。

[0655] 作为含侧链氮原子的氟树脂的盐,为含侧链氮原子的氟树脂与酸性物质的盐。作

为酸性物质,例如可列举出盐酸、硫酸和硝酸等无机酸、草酸、乙酸、甲酸、三氟乙酸等有机酸。

[0656] <氟树脂G1>

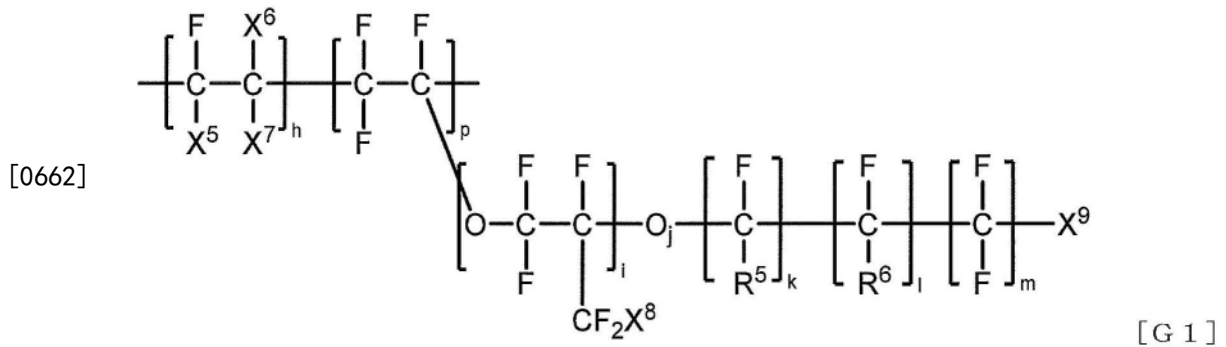
[0657] 本实施方式中的含侧链氮原子的氟树脂可以以混合有其他树脂的树脂组合物的形式使用。

[0658] 树脂组合物可以包含本实施方式中的含侧链氮原子的氟树脂和氟树脂G1。

[0659] 本实施方式中,将包含含侧链氮原子的氟树脂和氟树脂G1的组合物等氟树脂的混合物称为氟树脂组合物。

[0660] 氟树脂G1是指具有对阳离子(以下也称为“Cation”)的离子交换能力的氟树脂。

[0661] 氟树脂G1具有下述通式G1所示的结构单元。



[0663] (式中,各取代基的定义与前述通式G1的含义相同。)

[0664] 关于优选的氟树脂G1也与前述相同。

[0665] 使用具有通式A3所示的结构单元的含侧链氮原子的氟树脂时,各种树脂的比率例示如下。

[0666] 树脂组合物中的含侧链氮原子的氟树脂与氟树脂G1的重量比没有特别限定,优选为1:100~100:1。虽然也因本实施方式的树脂组合物的用途而异,但在作为用于氧化还原液流电池的隔膜而利用时,从抑制含侧链氮原子的氟树脂向电解液的溶出的观点出发,含侧链氮原子的氟树脂与氟树脂G1的重量比优选为5:95以上,更优选为10:90以上,进一步优选为15:85以上。虽然也因利用前述混合物的用途而异,但在作为用于氧化还原液流电池的隔膜而利用时,从有利用含侧链氮原子的氟树脂提高电力效率的倾向的方面出发,含侧链氮原子的氟树脂的重量比优选为90:10以下,更优选为70:30以下,进一步优选为60:40以下。

[0667] 树脂组合物中的含侧链氮原子的氟树脂的含量优选为5质量%以上、更优选为10质量%以上、进一步优选为15质量%以上。虽然也因利用前述混合物的用途而异,但在作为用于氧化还原液流电池的隔膜而利用时,从有利用含侧链氮原子的氟树脂提高电力效率的倾向的方面出发,树脂组合物中的含侧链氮原子的氟树脂的含量优选为90%以下,更优选为70%以下,进一步优选为60%以下。

[0668] 本实施方式的树脂组合物优选为苯乙烯树脂、氯乙烯树脂、氯化聚乙烯、聚酰胺树脂、聚苯醚/聚苯乙烯树脂、聚醚醚酮树脂、聚砜树脂、聚醚砜树脂、高密度聚乙烯树脂、低密度聚乙烯树脂、直链状低密度聚乙烯树脂、聚苯醚树脂、聚苯硫醚树脂、间规聚苯乙烯树脂、聚醚酰亚胺、硅氧烷改性聚醚酰亚胺树脂、聚酰胺酰亚胺树脂、环烯烃系树脂、环烯烃共聚

物、聚醚酮醚酮树脂、聚烯丙基醚酮树脂、氟树脂,可以进一步包含苯乙烯树脂、氯乙烯树脂、氯化聚乙烯、聚酰胺树脂、聚苯醚/聚苯乙烯树脂、高密度聚乙烯树脂、低密度聚乙烯树脂、直链状低密度聚乙烯树脂、间规聚苯乙烯树脂、环烯烃系树脂、环烯烃共聚物。本实施方式的树脂组合物中任选包含的树脂可以单独使用1种,也可以组合使用多种。

[0669] <离子交换膜>

[0670] 本实施方式的离子交换膜含有含侧链氮原子的氟树脂、或本实施方式的树脂组合物。

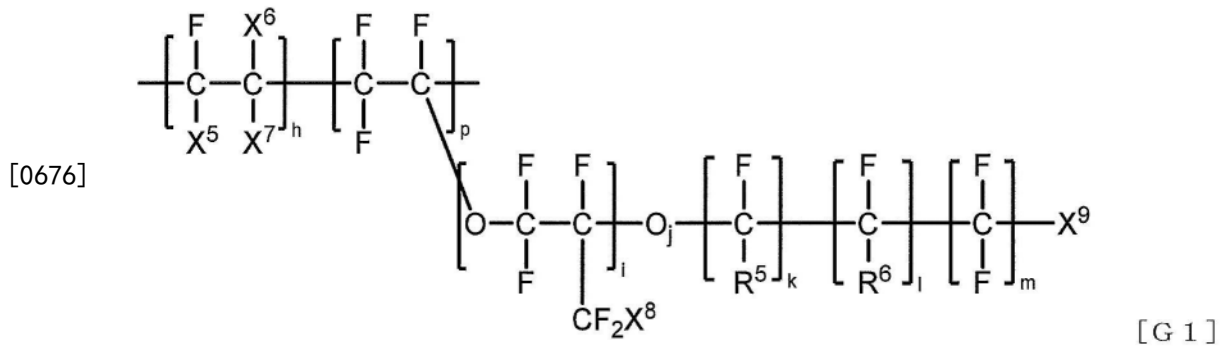
[0671] 将含有含侧链氮原子的氟树脂的树脂组合物成形为膜状时,作为成形方法,没有特别限定,可列举出:将含有含侧链氮原子的氟树脂的树脂组合物制成熔融状态,使用挤出机,利用喷嘴或模头等挤出成型,由此加工成薄膜状的方法;将含有含侧链氮原子的氟树脂的树脂组合物制成溶液状态,利用模头、凹版辊、刮刀、喷雾器涂覆于基材并干燥,由此加工成薄膜状的方法。以下,将得到的含侧链氮原子的氟树脂的膜也称为含侧链氮原子的氟树脂膜。

[0672] 可在将含侧链氮原子的氟树脂制成溶液时使用的溶剂没有特别限定,例如可列举出正戊烷、正己烷、正辛烷、正癸烷、环戊烷、环己烷和环辛烷等饱和烃化合物;苯、甲苯、二甲苯和乙苯等芳香族烃化合物;二氯甲烷、氯仿、四氯化碳、氯苯和二氯苯等卤代烃化合物;甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、丁醇、己醇、环己醇和苄醇等醇类;丙酮、甲乙酮、甲基丁基酮、甲基异丁基酮和环己酮等酮类;以及乙酸乙酯、乙酸丁酯和苯甲酸甲酯等酯类;二乙醚、二丙醚、二丁醚、四氢呋喃、甲基四氢呋喃、二噁烷等醚类;乙二醇、丙二醇、甘油等多元醇类和该多元醇类中具有2个羟基的化合物的多聚体、以及多元醇类;以及前述多聚体的酯化合物、丙烯腈、苄腈等腈类;硝基甲烷;N,N-二甲基甲酰胺;二甲基亚砷;六甲基磷酰三胺;二硫化碳;氟系化合物(例如3M公司制Novec(商标)、旭硝子株式会社制Asahi Clean等)等。溶剂可以单独使用1种,也可以组合使用多种。

[0673] 将含有含侧链氮原子的氟树脂的组合物成形为膜状时,也可以使用基材。通过使用基材,有时能够更稳定地制造含有含侧链氮原子的氟树脂的组合物膜。

[0674] 作为用于基材的物质,没有特别限定,可例示聚乙烯、聚丙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、环烯烃聚合物、聚碳酸酯、聚酰胺、聚酰亚胺、聚酰胺酰亚胺、聚氯乙烯、聚苯乙烯、聚苯醚、聚醚醚酮、聚砜、聚醚砜、聚苯醚、聚苯硫醚、聚醚酰亚胺、聚酰亚胺树脂、聚醚酮醚酮、聚烯丙基醚酮等。用于基材的物质可以被改性,可以单独使用1种,也可以组合使用多种。

[0675] 本实施方式的离子交换膜逐层交替地具有至少各1层的包含前述含侧链氮原子的氟树脂的层(L3)和包含具有下述通式G1所示的结构单元的氟树脂的层(M3)。



[0677] (式中,各取代基的定义与前述通式G1的含义相同。)

[0678] 作为层(M3),通过使用包含氟树脂G1的膜(以下也称为氟树脂膜)作为基材,可以制成具有氟树脂膜(M3)和含侧链氮原子的氟树脂膜(L3)的离子交换膜。需要说明的是,层(M3)中可以不含含有含杂芳香族结构的氟树脂。

[0679] 本实施方式的离子交换树脂可以具有层(L3)和层(M3)各1层(也将具有层(L3)1层和层(M3)1层的离子交换膜称为“双极膜”)。利用层叠膜,能够制成兼具氟树脂G1和含杂芳香族结构的氟树脂各自的特性的离子交换膜。需要说明的是,以下,在层叠的状态下,也将氟树脂膜称为氟树脂层、将含侧链氮原子的氟树脂膜称为含侧链氮原子的氟树脂层。

[0680] 需要说明的是,关于离子交换膜所含的含有含侧链氮原子的氟树脂的层(L3)与包含具有通式G1所示的结构单元的氟树脂的层(M3)的界面,以JIS K 0146:2002为参考,根据由飞行时间型二次离子质谱装置测得的、NSO₂(m/z78,检测到2个峰,使用低质量侧)的最大信号强度成为1/10的数值来确定界面的有无。将NSO₂的峰的最大信号强度显示1/10以上的区域作为层(L),将NSO₂的峰的最大信号强度显示低于1/10的区域作为层(M)。

[0681] 作为制造氟树脂膜的方法,如上所述。

[0682] 作为将含侧链氮原子的氟树脂成形为膜状的方法,也可以在使氟树脂G1前体膜与改性化合物反应后,通过水解处理而制造含侧链氮原子的氟树脂膜。进而,也可以进行酸处理。即,通过水解处理,能够形成含杂芳香族结构的氟树脂膜的皂化物,进而,通过酸处理,能够形成含杂芳香族结构的氟树脂膜的盐。需要说明的是,水解处理和酸处理与通式G1相同。使用本方法时,通过控制氟树脂G1前体与改性化合物的反应,能够形成含侧链氮原子的氟树脂膜与氟树脂膜一体化而成的膜,在想要提高含侧链氮原子的氟树脂膜与氟树脂膜的密合性时成为适宜的膜。需要说明的是,对于利用本方法而得到的膜而言,通过控制氟树脂前体与改性化合物的反应,也能够控制含侧链氮原子的氟树脂的膜内的分布。若具体进行例示,则由于反应从氟树脂G1前体膜与改性化合物接触的部位进行,因此能够制成含侧链氮原子的氟树脂的浓度从接触部位起具有倾斜度的膜。

[0683] 本实施方式的具有含侧链氮原子的氟树脂膜的离子交换膜、以及含有含侧链氮原子的氟树脂膜和氟树脂膜的离子交换膜(离子交换膜只要具有2层以上就没有特别限定,在以下记载中也同样)能够用于各种用途。若例示前述用途,则可列举出氧化还原液流电池、燃料电池、食盐电解、碱水电解、二氧化碳还原电解等,这些之中,可适宜地例示出用于氧化还原液流电池用单元和氧化还原液流电池。通过用于氧化还原液流电池用单元和氧化还原液流电池,相对于以往使用的隔膜而言,有电力效率优异的倾向。

[0684] 本实施方式的离子交换膜的总厚度没有特别限定,在作为适宜的用途而例示的氧

化还原液流电池用单元和氧化还原液流电池中,优选为 $0.01\mu\text{m}$ 以上且 $200\mu\text{m}$ 以下,从有膜的处理性和机械强度提高的倾向的方面出发,更优选为 $1\mu\text{m}$ 以上,特别是在膜的脉动大、要求高机械强度的情况下,进一步优选为 $10\mu\text{m}$ 以上,特别优选为 $20\mu\text{m}$ 以上。从使氧化还原液流电池用单元和氧化还原液流电池工作时的电阻得到抑制、有电力效率提高的倾向的方面出发,更优选为 $150\mu\text{m}$ 以下,进一步优选为 $130\mu\text{m}$ 以下,特别优选为 $100\mu\text{m}$ 以下。

[0685] 本实施方式的离子交换膜中的层(L3)(含侧链氮原子的氟树脂膜)的厚度没有特别限定,在作为适宜的用途而例示的氧化还原液流电池用单元和氧化还原液流电池中,优选为 $0.001\mu\text{m}$ 以上且 $10\mu\text{m}$ 以下。从用于氧化还原液流电池用单元和氧化还原液流电池时有能够进一步抑制氧化还原活性物质透过膜的倾向的方面出发,层(L3)的厚度更优选为 $0.003\mu\text{m}$ 以上、进一步优选为 $0.005\mu\text{m}$ 以上,在含侧链氮原子的氟树脂膜的脉动大、要求高机械强度的情况下,特别优选为 $0.01\mu\text{m}$ 以上、进一步特别优选为 $0.04\mu\text{m}$ 以上。从使氧化还原液流电池用单元和氧化还原液流电池工作时的电阻得到抑制、有电力效率提高的倾向的方面出发,层(L3)的厚度更优选为 $7\mu\text{m}$ 以下、进一步优选为 $5\mu\text{m}$ 以下、特别优选为 $3\mu\text{m}$ 以下、进一步特别优选为 $1.5\mu\text{m}$ 以下。

[0686] 本实施方式的离子交换膜的当量重量没有特别限定,优选为 500g/eq 以上且 2000g/eq 以下,从有膜的处理性和机械强度提高的倾向的方面出发,更优选为 700g/eq 以上,进一步优选为 800g/eq 以上,特别是在膜的脉动大、要求高机械强度的情况下,特别优选为 880g/eq 以上,进一步特别优选为 900g/eq 以上。从使氧化还原液流电池用单元和氧化还原液流电池工作时的电阻得到抑制、有电力效率提高的倾向的方面出发,本实施方式的离子交换膜的当量重量更优选为 1500g/eq 以下、进一步优选为 1400g/eq 以下、特别优选为 1200g/eq 以下、进一步特别优选为 1150g/eq 以下。

[0687] <氧化还原液流电池用单元>

[0688] 作为本实施方式的离子交换膜的适宜用途而例示的氧化还原液流电池用单元含有:包含第1氧化还原活性物质的第1电解液、包含第2氧化还原活性物质的第2电解液、与前述第1电解液接触的第1电极、与前述第2电解液接触的第2电极、以及配置在前述第1电解液与第2电解液之间的隔膜,从而构成。需要说明的是,还可以包含本领域技术人员通常利用的前述构成要素以外的要素、以及可从与氧化还原液流电池用单元相关的公知文献和专利等公知信息中知晓的要素。若例示前述要素,则可列举出双极板、框架(frame)、压缩性密封件、导电添加剂、平衡单元(balancing cell)等。

[0689] 图1示出前述氧化还原液流电池用单元的概要图的一例。氧化还原液流电池用单元10具有电解槽6,所述电解槽6包含:包含由第1电极形成的电极1(图1中为正极)的单元室2、包含由第2电极形成的电极3(图1中为负极)的单元室4、将前述单元室2与前述单元室4隔离分开的作为隔膜的隔膜5。前述单元室2和单元室4含有包含氧化还原活性物质的电解液。包含氧化还原活性物质的电解液例如分别由电解液罐7和罐8储藏,并通过泵等向各单元室供给。另外,由氧化还原液流电池用单元产生的电流可以经由交流/直流转换装置9从直流转换为交流,也可以经由交流/直流转换装置9从交流转换为直流,对氧化还原液流电池用单元进行充电。本实施方式的氧化还原液流电池用单元优选为氧化还原液流二次电池用单元。

[0690] <氧化还原液流电池>

[0691] 通过层叠前述氧化还原液流电池用单元,可以制成氧化还原液流电池。在层叠时,各氧化还原液流电池用单元间可以借助双极板进行通电。

[0692] 作为双极板的材质,没有特别限定,可例示出碳、石墨、金属。另外,前述材质也可以分散有碳颗粒、碳纤维、金属颗粒、金属纤维、石墨烯和碳纳米管。

[0693] 可以单独使用1种,也可以组合使用多种。

[0694] 从有时能够提高电极与电解液的接触的方面出发,双极板也可以具有各种流路。作为流路,没有特别限定,可例示出Serpentine (蛇形)、Interdigitated (交叉)、Parallel (平行)、Multi-parallel (多平行)、Discontinuous (非连续)、以及将前述流路组合而成的流路。

[0695] <电解液>

[0696] 本实施方式中的电解液是包含氧化还原活性物质和溶剂的液体。

[0697] 氧化还原活性物质是指在氧化还原液流电池用单元中具有与电动势直接相关的氧化还原活性的物质。作为本实施方式中使用的氧化还原活性物质,没有特别限定,可列举出金属系氧化还原活性物质、非金属系氧化还原活性物质、有机系氧化还原活性物质等,均可中性化合物,也可为离子性化合物。

[0698] 金属系氧化还原活性物质为包含至少1个金属原子的物质,可包含多个同种的金属原子,也可包含多个不同种的金属。作为金属系氧化还原活性物质中使用的金属原子,没有特别限定,可列举出铝、钛、钒、铬、锰、铁、钴、镍、铜、锌、锡、铅和铈等,这些之中,优选钛、钒、铬、锰、铁和铈。另外,从能够使第1氧化还原活性物质与第2氧化还原活性物质为同种的观点出发,优选钒、铁、铜、锡,进一步优选钒、铁,特别优选钒。

[0699] 金属系氧化还原活性物质可以具有通常使用的活性物质配体,若例示配体,则可列举出氰化物离子、乙酰丙酮、乙二胺、乙二胺四乙酸、二亚乙基三胺五乙酸、一氧化碳、联吡啶、联吡啶、乙二醇、丙二醇、乙二硫醇、丁二硫醇、三联吡啶、二亚乙基三胺、三氮杂环壬烷、三(羟基甲基)氨基甲烷、抗坏血酸、柠檬酸、乙醇酸、葡萄糖酸、乙酸、甲酸、苯甲酸、苹果酸、马来酸、邻苯二甲酸、肌氨酸、水杨酸、草酸、尿素、氨基苯酚盐和乳酸等。

[0700] 活性物质配体可以单独使用1种,也可以组合使用多种。

[0701] 非金属系氧化还原活性物质中使用的物质没有特别限定,可列举出氯、溴、硫、多硫化物等。

[0702] 作为有机系氧化还原活性物质,没有特别限定,可列举出紫罗碱、其衍生物和在高分子侧链中具有紫罗碱结构的化合物;2,2,6,6-四甲基-1-哌啶基氧自由基、其衍生物和在高分子侧链中具有2,2,6,6-四甲基-1-哌啶基氧自由基结构的化合物;二茂铁、其衍生物和在高分子侧链中具有二茂铁结构的化合物;醌、其衍生物和在高分子侧链中具有醌结构的化合物;蒽醌、其衍生物和在高分子侧链中具有蒽醌结构的化合物;喹啉、其衍生物和在高分子侧链中具有喹啉结构的化合物等。

[0703] 氧化还原活性物质可以单独使用1种,也可以组合使用多种。

[0704] 将前述氧化还原活性物质用于氧化还原液流电池用单元时,可以根据期望的特性组合使用在正极的电解液中使用的氧化还原活性物质和在负极的电解液中使用的氧化还原活性物质。作为氧化还原活性物质的组合,没有特别限定,可列举出钒/钒、铁/铁、铅/铅、铜/铜、铁/铬、铬/溴、锌/溴、多硫化物/溴、铈/铈、铈/镍、铈/铈、铈/碘、钛/锰、钒/铈、钒/锰

等组合。这些之中,从得到高电动势、充放电中的稳定性优异的方面出发,优选为钒/钒、铁/铁、铁/铬、铬/溴、锌/溴、钛/锰,更优选为钒/钒、铁/铁、锌/溴,特别优选为钒/钒。

[0705] 正极和负极的氧化还原活性物质均为钒时,也表述为钒氧化还原液流电池用单元、钒氧化还原液流电池。另外,正极和负极的氧化还原活性物质均为钒时,通过在正极使用 $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$ 、在负极中使用 $\text{V}^{2+}/\text{V}^{3+}$ 的氧化还原对,利用氧化还原反应来进行充放电。充电时,伴随前述氧化还原反应,在正极的单元室中,质子(H^+)变得过量,另一方面,在负极的单元室中,质子(H^+)不足。隔膜使正极的单元室的过量质子选择性地移动至负极室,保持电中性。放电时进行与此相反的反应并保持电中性。

[0706] 作为电解液中使用的溶剂,没有特别限定,可列举出水、醇类、腈类、酯类、酮类、醚类、脂肪族烃类、芳香族烃类等。这些之中,从使氧化还原液流电池用单元工作时的安全性提高的观点出发,优选为水。

[0707] 若具体例示前述溶剂,则可列举出甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、己醇、环己醇、乙二醇、二乙二醇、甘油等醇类;乙腈、丙腈、苄腈等腈类;乙酸乙酯、乙酸丁酯等酯类;丙酮、甲乙酮、甲基异丁基酮、环己酮等酮类;二乙醚、四氢呋喃、甲基四氢呋喃、二噁烷、乙二醇二乙醚、二乙二醇二甲醚等醚类;戊烷、己烷、环己烷、庚烷、辛烷、氯仿、二氯甲烷、四氯甲烷等脂肪族烃类;苯、甲苯、二甲苯、氯苯、二氯苯、苯酚、甲酚等芳香族烃类等。

[0708] 电解液中使用的溶剂可以是单独1种,也可以组合多种。

[0709] 电解液中可以进一步使用电解质。前述电解质是在电解液中解离成离子并提高电解液的导电性的物质。作为电解质,没有特别限定,可列举出硫酸、盐酸、硝酸、乙酸、磷酸、氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化钙、乙酸钠等。

[0710] 电解液中使用的电解质可以是单独1种,也可以组合多种。

[0711] 电解液中可以根据期望的电解液的特性而加入添加剂。作为添加剂,没有特别限定,可列举出乙二醇、二乙二醇、聚乙二醇、甘油、甘露醇、山梨糖醇、季戊四醇、三(羟基甲基)氨基甲烷、玉米淀粉、玉米糖浆、明胶、甘油、瓜尔胶、果胶、表面活性剂等。

[0712] 电解液中使用的添加剂可以是单独1种,也可以组合多种。

[0713] <电极>

[0714] 本实施方式的电极没有特别限定。作为电极,例如可列举出金属电极和碳电极。

[0715] 作为金属电极的材质,没有特别限定,可列举出铝、金、银、铜、铬、钼、镍、铈、钛、铌、锌、锡、前述金属的复合物等。作为金属电极的形状,没有特别限定,可列举出板状、格子状、网眼状(菱形、龟甲型)、线状、棒状等。

[0716] 作为碳电极,没有特别限定,可列举出玻璃状碳电极、热解碳电极、碳毡电极、碳纸电极、碳泡沫电极、碳布电极、碳针织电极、碳纳米纤维片电极、活性炭纤维片电极等。在前述电极中,在使液体或气体在电极内部流通的用途中,优选具有连续空隙,更优选为具有连续空隙的多孔体。作为具有连续空隙的碳电极,可例示出碳毡电极、碳纸电极、碳泡沫电极、碳布电极、碳针织电极、碳纳米纤维片电极、活性炭纤维片电极等。这些之中,从由于柔软性高、表面积大而能够降低电阻的观点出发,优选碳毡、碳纸、碳泡沫,更优选碳泡沫。碳泡沫优选具有碳部分三维连续的结构。从能够实现高柔软性和高表面积的观点出发,碳泡沫优选具有线状部和将前述线状部结合的结合部。

[0717] 若具体例示碳毡和碳纸,则可列举出SGL CARBON公司制SIGRACELL(注册商标)KFD

系列、GFA系列、GFD系列、SGL系列和SIGRACET(注册商标)系列、东洋纺株式会社制碳毡(例如XF30A、BW-309)、日本碳株式会社制CARBORON(注册商标)GF系列(例如GF-20、GF-3F)、东丽株式会社制TORAYCA(商标)TGP系列、三菱化学公司制PYROFIL(商标)系列、GRAFIL(商标)系列、昭和电工株式会社制VGCF(注册商标)片、MERSEN公司制碳毡和石墨毡等。可以根据需要对它们实施氧化等活化处理。

[0718] 碳泡沫可以通过公知方法(国际申请公开专利2018/096895号公报、国际申请公开专利2018/168741号公报、国际申请公开专利2020/045645号公报)来制造。

[0719] 电极可以单独使用1种,也可以组合使用多种。

[0720] <膜电极接合体>

[0721] 本实施方式中的膜电极接合体为将离子交换膜(以下也将离子交换膜称为接合体用膜)与至少一个电极接合而成的结构。该接合是指接合体用膜与至少一个电极连接,通过接合,接合体用膜与至少一个电极能够一体化。例如,在具备接合体用膜和两个电极的隔膜电极接合体中,在组装氧化还原液流电池用单元时,不需要依次组装电极、接合体用膜和电极的工序,能够设为1个工序,有能够抑制制造成本的倾向,因此有时优选使用。

[0722] 作为将接合体用膜与至少一个电极接合的方法,没有特别限定,可例示出使用热压和/或热辊压制的方法。

[0723] 接合时的温度没有特别限定,在接合体用膜与电极的接合不充分的情况下,接合体用膜的弹性模量会降低,从有接合体用膜与电极的接合提高的倾向的方面出发,优选设为室温以上。从有能够抑制接合体用膜的变质的倾向的方面出发,接合时的温度优选为250℃以下、更优选为200℃以下、进一步优选为170℃以下、特别优选为150℃以下。

[0724] 接合时的压力没有特别限定,为大于0MPa的压力。从有接合体用膜与电极的接合提高的倾向的方面出发,优选为0.01MPa以上,更优选为0.05MPa以上,进一步优选为0.08MPa以上,特别优选为0.1MPa以上。从有能够抑制电极的变质的倾向的方面出发,优选为100MPa以下,更优选为50MPa以下,进一步优选为20MPa以下,特别优选为10MPa以下。

[0725] 接合时的时间没有特别限定,为大于0秒的时间。从有接合体用膜与电极的接合提高的倾向的方面出发,优选为0.01秒以上,更优选为0.1秒以上,进一步优选为0.5秒以上,特别优选为1秒以上。从有能够降低制造膜电极接合体时的成本的倾向的方面出发,优选为10小时以下,更优选为5小时以下,进一步优选为2小时以下,特别优选为1小时以下。

[0726] 接合时的气氛没有特别限定,可例示出空气、氮气、氩气。从有能够降低制造膜电极接合体时的成本的倾向的方面出发,优选空气、氮气,更优选空气。

[0727] 本实施方式的膜电极接合体可用于各种用途,可适宜地例示出用于氧化还原液流电池用单元和氧化还原液流电池。通过用于氧化还原液流电池用单元和氧化还原液流电池,相对于以往使用的隔膜、电极的组合而言,有电力效率优异的倾向。

[0728] 本实施方式的氧化还原液流电池用单元和氧化还原液流电池中,隔膜使用侧链杂芳香族树脂膜、含杂芳香族结构的氟树脂膜和含侧链氮原子的氟树脂膜时,在电流效率、电压效率平衡良好地优异、且要求高电力效率的情况下,优选侧链杂芳香族树脂层、含杂芳香族结构的氟树脂膜和含侧链氮原子的氟树脂膜配置在作为负极发挥作用的电极侧,优选配置在电极侧的近位。近位是指:侧链杂芳香族树脂层、含杂芳香族结构的氟树脂膜和含侧链氮原子的氟树脂膜相对于作为负极发挥作用的电极的距离比相对于作为正极发挥作用的

电极的距离小。通过使侧链杂芳香族树脂层、含杂芳香族结构的氟树脂膜和含侧链氮原子的氟树脂膜配置在作为负极发挥作用的电极侧的近位而得到前述特别的效果的理由尚不确定,但推测是由于从正极向负极移动的氧化还原活性物质的量与从负极向正极移动的氧化还原活性物质的量不同,相对于任一移动较多的氧化还原活性物质,侧链杂芳香族树脂层、含杂芳香族结构的氟树脂层和含侧链氮原子的氟树脂层更有效地发挥功能。另外,在要求更高的电流效率的情况下,优选在隔膜的两面配置侧链杂芳香族树脂层。

[0729] 通过使用本实施方式的氧化还原液流电池用单元和氧化还原液流电池,能够提供电力的供给/需求量平滑化、使从太阳能、风能等可再生能源得到的变动的电力稳定化的机构。若更具体地例示,则能够提供从可再生能源得到的电力的合并、电力峰值负载偏移、输电网的稳定化、基础负载电力、能量套利交易(Energy Arbitrage)、弱输电网的支持、频率调整以及前述的任意组合。另外,也能够作为不利用输电网的远程露营、前线作战基地、输配电网、远程传感器等的电源使用。

[0730] 本实施方式的氧化还原液流电池用单元和氧化还原液流电池可以具备控制系统、电力调节单元。

[0731] 通过使用控制系统,能够控制各种阀、泵、循环回路、传感器、缓和装置、其他电子/硬件控制装置、安全防护装置等的动作。

[0732] 通过使用电力调整单元,能够将输入电力的电压和电流转换为最适合于氧化还原液流电池用单元和/或氧化还原液流电池的形态,能够将输出电力的电压和电流转换为最适合于任意用途的形态。例如,在氧化还原液流电池用单元和/或氧化还原液流电池与输电网连接的情况下,在充电循环中,电力调节单元能够将输入AC电力转换为适合的电压和电流的DC电力。另外,在放电循环中,氧化还原液流电池用单元和/或氧化还原液流电池生成DC电力,电力调节单元能够将前述DC电力转换为适合于向输电网发送的电压和频率的AC电力。

[0733] [第3实施方式]

[0734] 接着对第3实施方式进行说明。

[0735] 专利文献1中公开了:为了提高初始的电力效率而将阳离子交换基层与阴离子交换基层交替层叠,但关于阳离子交换基层和阴离子交换基层的厚度,除实施例之外没有任何公开。另外,虽然公开了由具有离子交换基团的离子交换体层和不具有离子交换基团的多孔性支承体层构成的离子交换膜的离子交换容量的优选范围,但关于优选该范围的理由、显示优选的实施例则没有任何记载。需要说明的是,实施例中,关于专利文献1内的具有结构式(1)的共聚物的离子交换容量也没有任何公开。另外,公开了可以使离子交换基层中的阳离子交换基层排列在正极液侧,可以提高该离子交换基层的寿命,但关于阴离子交换基层的排列则没有任何公开。

[0736] 专利文献2中公开了利用含有多个氮的杂环式分子对Nafion(注册商标)117进行改性,但Nafion(注册商标)117的膜厚大,因此即使具有同等的质子面积电阻率,在实际用于氧化还原液流电池的情况下,也要求成为更低的质子面积电阻率。另外,虽然也公开了使用支承体来薄膜化,但对于Nafion(注册商标)117,质子面积电阻率变大,实际用于氧化还原液流电池时,与前述同样地要求成为更低的质子面积电阻率。需要说明的是,关于使用所公开的膜来使氧化还原液流电池工作也没有任何公开。另外,虽然公开了键合含有多个氮

的杂环式分子的一侧任选地位于电池的负的半电池的近位以改善膜的性能,但关于改善何种性能则没有记载,在实施例中也没有公开。需要说明的是,关于含有多个氮的杂环式分子在膜内具有何种程度的厚度,也没有任何公开。

[0737] 专利文献3中公开了:为了提高放电容量、电流效率、电压效率、电力效率中的至少1种以上的特性而在高分子电解质膜内部具备通过将阳离子性金属还原而形成的金属层即防交叉层,但要求具有更高的特性。另外,关于所形成的金属层的厚度,公开了优选范围为10 μm 以上且50 μm 以下,较大。关于高分子电解质膜的当量重量(Equivalent Weight、以下也称为“EW”)的优选范围,没有任何公开。关于高分子电解质膜内部的防交叉层的位置,公开了位于距离高分子电解质膜的表面为电解质膜厚度的10%以上且90%以下。然而,关于制成液流电池时使防交叉层面向正极或负极中的哪一者并没有公开。

[0738] 专利文献4中公开了:为了抑制卷曲,将第1离子交换树脂层的厚度除以第2离子交换树脂层的厚度而得到的值设为0.7以上且1.3以下,表示第1离子交换树脂层与第2离子交换树脂层的厚度相等,即,阴离子交换树脂层位于膜整体的厚度方向的中央。另外,即使第1离子交换树脂层的厚度与第2离子交换树脂层的厚度不同,也完全没有公开阴离子交换树脂层在氧化还原液流电池单元内配置在正极、负极中的哪一侧。

[0739] 本实施方式的课题涉及具有高电力效率的氧化还原电池用单元、氧化还原液流电池和隔膜的制造方法。

[0740] 本发明人等对上述课题进行了深入研究,结果发现,构成氧化还原液流电池用单元的隔膜至少具备第1阳离子交换性树脂层和阴离子交换性树脂层,且阴离子交换性树脂层处于作为负极发挥作用的电极侧时,令人惊异地,与阴离子交换性树脂层处于作为正极发挥作用的电极侧的情况相比,可得到高电力效率。进而发现,通过使隔膜的当量重量和阴离子交换性树脂层的厚度为特定的范围内,可得到特别高的电力效率。

[0741] 本实施方式的氧化还原液流电池用单元包含:

[0742] 包含第1氧化还原活性物质的第1电解液、

[0743] 包含第2氧化还原活性物质的第2电解液、

[0744] 与前述第1电解液接触的第1电极、

[0745] 与前述第2电解液接触的第2电极、以及

[0746] 配置在前述第1电解液与第2电解液之间的隔膜,

[0747] 前述隔膜至少具备第1阳离子交换性树脂层和阴离子交换性树脂层,

[0748] 前述隔膜的当量重量为1150g/eq以下,

[0749] 前述阴离子交换性树脂层的厚度为0.001 μm 以上且低于5 μm ,

[0750] 前述隔膜的阴离子交换性树脂层配置在作为负极发挥作用的电极侧。

[0751] 根据本实施方式,能够提供具有高电力效率的氧化还原电池用单元、氧化还原液流电池和隔膜的制造方法。

[0752] <氧化还原液流电池用单元>

[0753] 本实施方式的氧化还原液流电池用单元含有:包含第1氧化还原活性物质的第1电解液、包含第2氧化还原活性物质的第2电解液、与前述第1电解液接触的第1电极、与前述第2电解液接触的第2电极、以及配置在前述第1电解液与第2电解液之间的隔膜,从而构成。需要说明的是,还可以包含本领域技术人员通常利用的前述构成要素以外的要素、以及可从

与氧化还原液流电池用单元相关的公知文献和专利等公知信息中知晓的要素。若例示前述要素,则可列举出双极板、框架、压缩性密封件、导电添加剂、平衡单元等。

[0754] 图1示出本实施方式的氧化还原液流电池用单元的概要图的一例。本实施方式的氧化还原液流电池用单元10具有电解槽6,所述电解槽6包含:包含由第1电极形成的电极1(图1中为正极)的单元室2、包含由第2电极形成的电极3(图1中为负极)的单元室4、将前述单元室2与前述单元室4隔离分开的作为隔膜的隔膜5。前述单元室2和单元室4含有包含氧化还原活性物质的电解液。包含氧化还原活性物质的电解液例如分别由电解液罐7和罐8储藏,并通过泵等向各单元室供给。另外,由氧化还原液流电池用单元产生的电流可以经由交流/直流转换装置9从直流转换为交流,也可以经由交流/直流转换装置9从交流转换为直流,对氧化还原液流电池用单元进行充电。本实施方式的氧化还原液流电池用单元优选为氧化还原液流二次电池用单元。

[0755] <电解液>

[0756] 本实施方式中的电解液是包含氧化还原活性物质和溶剂的液体。

[0757] 氧化还原活性物质是指在氧化还原液流电池用单元中具有与电动势直接相关的氧化还原活性的物质。作为本实施方式中使用的氧化还原活性物质,没有特别限定,可列举出金属系氧化还原活性物质、非金属系氧化还原活性物质、有机系氧化还原活性物质等,均可为中性化合物,也可为离子性化合物。

[0758] 金属系氧化还原活性物质为包含至少1个金属原子的物质,可包含多个同种的金属原子,也可包含多个不同种的金属。作为金属系氧化还原活性物质中使用的金属原子,没有特别限定,可列举出铝、钛、钒、铬、锰、铁、钴、镍、铜、锌、锡、铅和铈等,这些之中,优选钛、钒、铬、锰、铁和铈。另外,从能够使第1氧化还原活性物质与第2氧化还原活性物质为同种的观点出发,优选钒、铁、铜、锡,进一步优选钒、铁,特别优选钒。

[0759] 金属系氧化还原活性物质可以具有通常使用的活性物质配体,若例示配体,则可列举出氰化物离子、乙酰丙酮、乙二胺、乙二胺四乙酸、二亚乙基三胺五乙酸、一氧化碳、联吡啶、联吡啶、乙二醇、丙二醇、乙二硫醇、丁二硫醇、三联吡啶、二亚乙基三胺、三氮杂环壬烷、三(羟基甲基)氨基甲烷、抗坏血酸、柠檬酸、乙醇酸、葡糖酸、乙酸、甲酸、苯甲酸、苹果酸、马来酸、邻苯二甲酸、肌氨酸、水杨酸、草酸、尿素、氨基苯酚盐和乳酸等。活性物质配体可以单独使用1种,也可以组合使用多种。

[0760] 非金属系氧化还原活性物质中使用的物质没有特别限定,可列举出氯、溴、硫、多硫化物等。

[0761] 作为有机系氧化还原活性物质,没有特别限定,可列举出紫罗碱、其衍生物和在高分子侧链中具有紫罗碱结构的化合物;2,2,6,6-四甲基-1-哌啶基氧自由基、其衍生物和在高分子侧链中具有2,2,6,6-四甲基-1-哌啶基氧自由基结构的化合物;二茂铁、其衍生物和在高分子侧链中具有二茂铁结构的化合物;醌、其衍生物和在高分子侧链中具有醌结构的化合物;蒽醌、其衍生物和在高分子侧链中具有蒽醌结构的化合物;喹啉、其衍生物和在高分子侧链中具有喹啉结构的化合物等。氧化还原活性物质可以单独使用1种,也可以组合使用多种。

[0762] 将前述氧化还原活性物质用于氧化还原液流电池用单元时,可以根据期望的特性组合使用在正极的电解液中使用的氧化还原活性物质和在负极的电解液中使用的氧化还

原活性物质。作为氧化还原活性物质的组合,没有特别限定,可列举出钒/钒、铁/铁、铅/铅、铜/铜、铁/铬、铬/溴、锌/溴、多硫化物/溴、铈/铈、铈/镍、铈/铈、铈/碘、钛/锰、钒/铈、钒/锰等组合。这些之中,从得到高电动势、充放电中的稳定性优异的方面出发,优选为钒/钒、铁/铁、铁/铬、铬/溴、锌/溴、钛/锰,更优选为钒/钒、铁/铁、铈/铈,特别优选为钒/钒。

[0763] 正极和负极的氧化还原活性物质均为钒时,也表述为钒氧化还原液流电池用单元、钒氧化还原液流电池。另外,正极和负极的氧化还原活性物质均为钒时,通过在正极使用 $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$ 、在负极中使用 $\text{V}^{2+}/\text{V}^{3+}$ 的氧化还原对,利用氧化还原反应来进行充放电。充电时,伴随前述氧化还原反应,在正极的单元室中,质子(H^+)变得过量,另一方面,在负极的单元室中,质子(H^+)不足。隔膜使正极的单元室的过量质子选择性地移动至负极室,保持电中性。放电时进行与此相反的反应并保持电中性。

[0764] 作为电解液中使用的溶剂,没有特别限定,可列举出水、醇类、腈类、酯类、酮类、醚类、脂肪族烃类、芳香族烃类等。这些之中,从使氧化还原液流电池用单元工作时的安全性提高的观点出发,优选为水。

[0765] 若具体例示前述溶剂,则可列举出甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、己醇、环己醇、乙二醇、二乙二醇、甘油等醇类;乙腈、丙腈、苄腈等腈类;乙酸乙酯、乙酸丁酯等酯类;丙酮、甲乙酮、甲基异丁基酮、环己酮等酮类;二乙醚、四氢呋喃、甲基四氢呋喃、二噁烷、乙二醇二乙醚、二乙二醇二甲醚等醚类;戊烷、己烷、环己烷、庚烷、辛烷、氯仿、二氯甲烷、四氯甲烷等脂肪族烃类;苯、甲苯、二甲苯、氯苯、二氯苯、苯酚、甲酚等芳香族烃类等。

[0766] 电解液中使用的溶剂可以是单独1种,也可以组合多种。

[0767] 电解液中可以进一步使用电解质。前述电解质是在电解液中解离成离子并提高电解液的导电性的物质。作为电解质,没有特别限定,可列举出硫酸、盐酸、硝酸、乙酸、磷酸、氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化钙、乙酸钠等。

[0768] 电解液中使用的电解质可以是单独1种,也可以组合多种。

[0769] 电解液中可以根据期望的电解液的特性而加入添加剂。作为添加剂,没有特别限定,可列举出乙二醇、二乙二醇、聚乙二醇、甘油、甘露醇、山梨糖醇、季戊四醇、三(羟基甲基)氨基甲烷、玉米淀粉、玉米糖浆、明胶、甘油、瓜尔胶、果胶、表面活性剂等。

[0770] 电解液中使用的添加剂可以是单独1种,也可以组合多种。

[0771] <电极>

[0772] 本实施方式的氧化还原液流电池用单元中使用的电极没有特别限定,优选为碳电极。作为碳电极,为了使电解液通过,优选具有连续空隙,更优选为具有连续空隙的多孔体。作为具有连续空隙的碳电极,例如可列举出碳毡、碳纸、碳泡沫、碳布、碳针织物、碳纳米纤维片、活性炭纤维片等,优选为碳毡、碳纸、碳泡沫。这些之中,从由于柔软性高、表面积大而能够降低电阻的观点出发,优选碳泡沫。碳泡沫优选具有碳部分三维连续的结构。从能够实现高柔软性和高表面积,由此可得到高电力效率的方面出发,碳泡沫优选具有线状部和将前述线状部结合的结合部。

[0773] 若具体例示碳毡和碳纸,则可列举出SGL CARBON公司制SIGRACELL(注册商标)KFD系列、GFA系列、GFD系列、SGL系列和SIGRACET(注册商标)系列、东洋纺株式会社制碳毡(例如XF30A、BW-309)、日本碳株式会社制CARBORON(注册商标)GF系列(例如GF-20、GF-3F)、东丽株式会社制TORAYCA(商标)TGP系列、三菱化学公司制PYROFIL(商标)系列、GRAFIL(商标)

系列、昭和电工株式会社制VGCF(注册商标)片、MERSEN公司制碳毡和石墨毡等。可以根据需要对它们实施氧化等活化处理。

[0774] 碳泡沫可以通过公知方法(国际申请公开专利2018/096895号公报、国际申请公开专利2018/168741号公报、国际申请公开专利2020/045645号公报)来制造。

[0775] 第1电极和第2电极可以是1种单独的电极,也可以是不同的电极,在第1电极内和/或第2电极内,可以是1种单独的电极,也可以组合使用多种电极。

[0776] <隔膜>

[0777] 本实施方式中,隔膜是配置于第1电解液与第2电解液之间的膜,至少具备第1阳离子交换性树脂层和阴离子交换性树脂层,前述隔膜的当量重量为1150g/eq以下,前述阴离子交换性树脂层的厚度为0.001 μm 以上且低于5 μm ,在氧化还原液流电池用单元内,前述隔膜的阴离子交换性树脂层配置在作为负极发挥作用的电极侧。

[0778] 隔膜的当量重量没有特别限定,从有质子的移动阻力降低、电力效率提高的倾向的方面出发,优选为1150g/eq以下、更优选为1100g/eq以下。从有隔膜的亲水性提高的倾向的方面出发,更优选为1050g/eq以下、特别优选为1030g/eq以下、进一步特别优选为1000g/eq以下。从有隔膜在电解液中的溶解性提高的倾向的方面出发,优选为500g/eq以上、更优选为700g/eq以上。从有针对电解液的脉动、与电极的接触等的、隔膜的机械强度提高的倾向的方面出发,进一步优选为800g/eq以上、特别优选为880g/eq以上。

[0779] 需要说明的是,当量重量在作为具有离子交换能力的树脂的离子交换树脂中,是指相对于每1当量具有离子交换能力的离子交换基团而言的离子交换树脂的干燥质量克数,在第1阳离子交换性树脂层中,是指相对于第1阳离子交换性树脂层所具有的每1当量离子交换基团而言的第1阳离子交换性树脂层的干燥质量克数。以下,本实施方式中适当地使用当量重量这一表述。另外,在当量重量的测定中,可以使用如下方法:对离子交换性树脂进行盐置换,利用碱溶液对该溶液进行反滴定。当量重量可以通过作为离子交换性树脂的原料的单体的共聚比、单体种类的选择等来适当调整。

[0780] 本实施方式中,隔膜所含的阴离子交换性树脂层优选配置在作为负极发挥作用的电极侧,优选配置在电极侧的近位。近位是指:阴离子交换性树脂层相对于作为负极发挥作用的电极的距离比相对于作为正极发挥作用的电极的距离小。本申请中,本发明人等发现,通过将阴离子交换性树脂层配置在作为负极发挥作用的电极侧,电力效率令人惊异地提高。作为电力效率提高的理由尚不确定,但推测是由于从正极向负极移动的氧化还原活性物质的量与从负极向正极移动的氧化还原活性物质的量不同,相对于任一移动较多的氧化还原活性物质,阴离子交换性树脂层更有效地发挥功能。需要说明的是,推测由于将阴离子交换性树脂层配置在作为负极发挥作用的电极侧时的影响,对于从负极向正极移动的氧化还原活性物质的量有效地发挥了作用。

[0781] 隔膜的阴离子交换性树脂层与作为负极发挥作用的电极的距离 D_{neg} 和隔膜的阴离子交换性树脂层与作为正极发挥作用的电极的距离 D_{pos} 优选显示以下的关系。

[0782] $D_{\text{neg}}/D_{\text{pos}} < 1$

[0783] 此处,距离 D_{neg} 是指从阴离子交换性树脂层的相对于负极的最接近面到负极的最接近表面为止的距离。距离 D_{pos} 是指从阴离子交换性树脂层的相对于正极的最接近面到正极的最接近表面为止的距离。

[0784] 从进一步提高电力效率的点出发, $D_{\text{neg}}/D_{\text{pos}}$ 优选为0.8以下、更优选为0.7以下、进一步优选为0.6以下、更优选为0.5以下。 $D_{\text{neg}}/D_{\text{pos}}$ 的下限没有特别限定, 例如可以为0以上。即, 阴离子交换性树脂层与负极可以接触。

[0785] 从进一步提高电力效率的观点出发, 第1阳离子交换性树脂层优选与阴离子交换性树脂层相比配置得更靠近作为正极发挥作用的电极侧。

[0786] <第1阳离子交换性树脂层>

[0787] 第1阳离子交换性树脂层是由包含对阳离子(以下也称为“Cation”)具有离子交换能力的树脂(以下也称为“阳离子交换性树脂”)的物质形成的层。

[0788] 作为阳离子交换性树脂, 没有特别限定, 例如可列举出烃系树脂和氟树脂。从抑制氧化还原液流电池用单元的制造成本的观点出发, 优选为烃系树脂, 从氧化还原液流电池用单元的耐久性提高的观点出发, 优选为氟树脂。

[0789] 烃系树脂和氟树脂可以单独使用1种, 也可以组合使用。

[0790] 作为阳离子交换性树脂所含的具有离子交换能力的官能团, 没有特别限定, 可列举出磺基(SO_3H)、羧基(CO_2H)、酚性羟基(OH)、磷酸基(PO_3H_2)、硫醇基(SH)、以及前述官能团的氢被碱金属、碱土金属、或过渡金属取代的官能团等。

[0791] 具有离子交换能力的官能团可以单独使用1种, 也可以组合使用多种官能团。

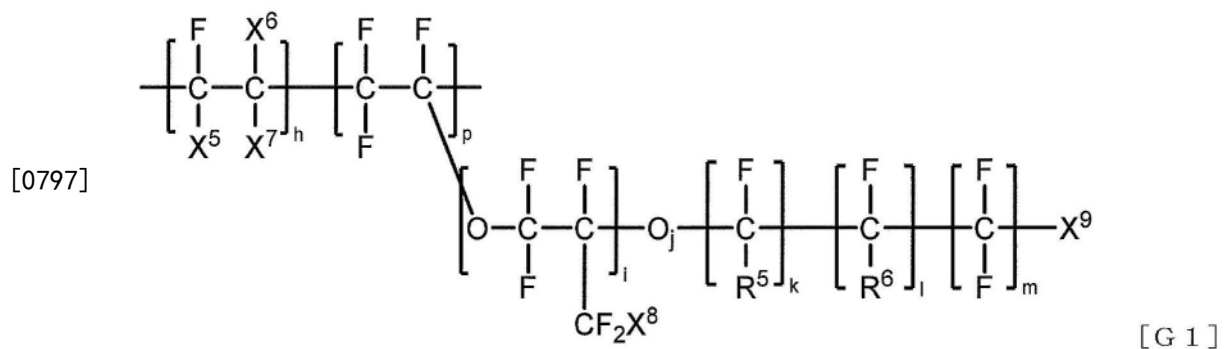
[0792] 在具有离子交换能力的官能团中, 从有离子交换能力优异的倾向的方面出发, 优选为磺基、羧基和/或磷酸基, 更优选为磺基和/或羧基, 特别优选为磺基。

[0793] 作为烃系树脂, 没有特别限定, 可列举出聚苯乙烯、聚苯醚、聚苯并咪唑、聚醚醚酮、聚酰亚胺、聚醚酰亚胺、聚芳基醚酮、聚砜、聚醚砜、聚苯硫醚、聚苯砜等包含具有前述离子交换能力的官能团的树脂。前述树脂根据所需的物性可以进行交联, 另外也可以形成共聚物, 还可以具有各种取代基(例如氟原子、氯原子、溴原子等卤素原子; 腈基、甲基、乙基、乙烯基、烯丙基、1-甲基乙烯基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基等脂肪族烃基; 苄基、苯基、腈取代苯基等芳香族烃基; 氨基; 硝基; 羟基; 甲硅烷基等)。

[0794] 烃系树脂可以单独使用1种, 也可以组合使用多种。

[0795] 作为氟树脂, 没有特别限定, 可列举出包含前述具有离子交换能力的官能团的部分氟化树脂和全氟化树脂。例示前述烃系阳离子交换性树脂所含的碳上的氢中的并非全部氢但至少有一个氢被氟原子取代的树脂、以及全部碳上的氢被氟取代的树脂作为部分氟化树脂、以及全氟化树脂。

[0796] 作为氟树脂, 从有氧化还原液流电池用单元的耐久性提高的倾向的观点出发, 优选为具有通式G1所示的结构单元的氟树脂(以下也称为“氟树脂G1”)。



[0798] (式中,各取代基的定义与前述通式G1的含义相同。)

[0799] 第1阳离子交换性树脂层的当量重量没有特别限定,从有质子的移动阻力降低、电力效率提高的倾向的方面出发,优选低于1100g/eq、更优选为1050g/eq以下。进而,从有第1阳离子交换性树脂层的亲水性提高的倾向的方面出发,更优选为1030g/eq以下、特别优选为1000以下。从有对电解液的溶解性提高的倾向的方面出发,优选为500g/eq以上、更优选为700g/eq以上。进而,从有对电解液的脉动、与电极的接触等的机械强度提高的倾向的方面出发,进一步优选为800g/eq以上、特别优选为880g/eq以上。

[0800] 第1阳离子交换性树脂层的厚度没有特别限定,优选为1 μm 以上且150 μm 以下。从有质子移动阻力降低、电力效率提高的倾向的方面出发,更优选为100 μm 以下、进一步优选为80 μm 以下、特别优选为60 μm 以下。从有对电解液的脉动、与电极的接触等的机械强度提高的倾向的方面出发,更优选为5 μm 以上、进一步优选为10 μm 以上、特别优选为20 μm 以上、进一步特别优选为25 μm 以上。

[0801] 阳离子交换性树脂的含量在第1离子交换性树脂层中优选为70质量%以上、更优选为80质量%以上、进一步优选为90质量%以上。阳离子交换树脂的含量的上限没有特别限制,在第1离子交换性树脂层中优选为100质量%以下。从有能够抑制用于去除第1离子交换性树脂层中的与阳离子交换性树脂不同的物质的成本、能够抑制氧化还原液流用电池用单元的成本的倾向的方面出发,更优选为99.5质量%以下、进一步优选为99质量%以下。

[0802] 用于本实施方式的隔膜的第1阳离子交换性树脂层的制造方法没有特别限定,可以通过将阳离子交换性树脂加工成薄膜状而得到,或将具有通过水解而具备离子交换能力的官能团的阳离子交换性树脂前体加工成薄膜状并进行前述的水解处理和酸处理,由此得到。例如可列举出:将阳离子交换性树脂熔融混炼后,使用挤出机并利用喷嘴或模头等进行挤出成型,由此加工成薄膜状的方法。另外可列举出:将前述阳离子交换性树脂前体的树脂组合物熔融混炼后,使用挤出机并利用喷嘴或模头等进行挤出成型,由此形成薄膜后再进行水解处理和酸处理,从而形成离子交换基团的方法。另外,也可以在使阳离子交换性树脂分散于溶剂后,在基材上进行流延制膜,由此加工成薄膜状。

[0803] 作为制造氟树脂膜G1的方法,如上所述。

[0804] <阴离子交换性树脂层>

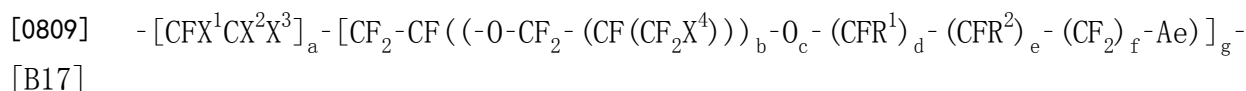
[0805] 阴离子交换性树脂层为包含阴离子交换性化合物的层。阴离子交换性化合物是指:具有伯氨基、仲氨基、叔氨基、季铵基、吡啶环结构及其衍生物结构、吡啶鎓基、咪唑环结构及其衍生物结构、咪唑鎓基、吡咯环结构及其衍生物结构等包含氮原子的官能团和分子结构的化合物,是至少在酸性条件下带正电的化合物。

[0806] 本实施方式的隔膜通过具有阴离子交换性树脂层,能够赋予隔膜对电解液中的阳离子的静电排斥力,能够抑制电荷密度高的氧化还原活性物质透过隔膜并且使电荷密度低的质子透过隔膜,能够提高电力效率。

[0807] 作为阴离子交换性化合物,没有特别限定,例如可列举出:聚乙烯基吡啶聚合物及其盐、乙烯基吡啶/二乙烯基苯共聚物及其盐、乙烯基吡啶/苯乙烯共聚物及其盐、聚乙烯亚胺及其盐、乙烯基苄基三甲基氯化铵聚合物、聚乙烯基咪唑聚合物及其盐、乙烯基咪唑/二乙烯基苯共聚物及其盐、乙烯基咪唑/苯乙烯共聚物及其盐、聚乙烯基吡咯烷酮聚合物及其盐、聚苯并咪唑及其盐、具有苯并咪唑结构的聚合物及其盐、聚吡咯及其盐、聚苯胺、聚(4-

氨基苯乙烯)及其盐、聚(乙烯基吡啶)及其盐等阴离子交换性聚合物、四丁基铵、辛基三甲基铵等具有季铵基的季铵化合物、丁基吡啶鎓等具有吡啶鎓结构的吡啶鎓化合物及其衍生物、三甲胺及其盐、三乙胺及其盐、三丁胺及其盐、三乙醇胺及其盐、吡咯及其盐、吡咯衍生物及其盐、1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一碳烯-7及其盐、1,5-二氮杂双环[4.3.0]壬烯-5及其盐、1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷及其盐、1-氮杂双环[2.2.2.]辛烷及其盐、N,N,N',N'-四甲基丁二胺及其盐、乙二胺、N,N-二甲基乙二胺、N-甲基乙二胺、N,N-二丁基乙二胺、N,N-二甲基二亚丙基三胺、1-(3-氨基丙基)咪唑、4-(2-氨基乙基)吡啶、4-氨基吡啶、4-氨基吡啶、1,2,3-三氨基苯、六亚甲基四胺、咪唑、噁唑、噻唑、吡唑、氨基苯并咪唑、4-氨基哌啶、四氟对苯二胺、六亚甲基二胺、4,4'-二氨基二苯基醚、4-苄基吡啶等。

[0808] 作为阴离子交换性化合物,可以是下述通式B17所示的阴离子交换性氟树脂及其皂化物、或其盐。



[0810] (式中,X¹、X²、X³和X⁴任选相同或不同,为卤素原子和取代或非取代均可的碳数1~10的全氟烷基、或者环状全氟烷基,作为前述卤素原子,为氟原子、氯原子、溴原子和碘原子,X¹与X²、或X¹与X³可以是环状结构。R¹、R²任选相同或不同,为氢原子、卤素原子、取代或非取代均可的碳数1~10的全氟烷基、以及氟氯烷基,作为前述卤素原子,为氟原子、氯原子、溴原子和碘原子。Ae为-CONX⁶Ax、-SO₂NX⁶Ax的化学式所示的1价基团,X⁶为氢原子、碱金属原子、碱土金属原子、取代或非取代均可的碳数1~10的脂肪族烃基、或者芳香族烃基,Ax为含有至少1个氮原子的、取代或非取代均可的碳数1~20的脂肪族烃基、芳香族烃基、或者杂芳香族基团。a和g表示树脂所含的全部结构单元中的摩尔比率,为满足0≤a<1、0<g≤1、且a+g=1的数。b为0~8的整数。c为0或1。d、e、f任选相同或不同,为0~6的整数(其中,d、e、f同时为0时,Ae为-CF(CF₂Az)₂,Az为-CONX⁶Ax、-SO₂NX⁶Ax的化学式所示的1价基团,Ax和X⁶与前述相同。)

[0811] 阴离子交换性化合物可以单独使用1种,也可以组合使用多种。

[0812] 需要说明的是,“取代”的情况下的取代基与通式1中例示的取代基相同。

[0813] 作为阴离子交换性化合物,从有抑制在电解液中的溶解、氧化还原液流电池用单元的耐久性提高的倾向的方面出发,优选为选自由聚乙烯基吡啶聚合物及其盐、乙烯基吡啶/二乙烯基苯共聚物及其盐、乙烯基吡啶/苯乙烯共聚物及其盐、聚乙烯亚胺及其盐、乙烯基苄基三甲基氯化铵聚合物、聚乙烯基咪唑聚合物及其盐、乙烯基咪唑/二乙烯基苯共聚物及其盐、乙烯基咪唑/苯乙烯共聚物及其盐、聚乙烯基吡咯烷酮聚合物及其盐、聚苯并咪唑及其盐、具有苯并咪唑结构的聚合物及其盐、聚吡咯及其盐、聚苯胺、聚(4-氨基苯乙烯)及其盐、聚(乙烯基吡啶)及其盐、通式B17所示的阴离子交换性氟树脂及其皂化物、或其盐组成的组中的至少1种阴离子交换性化合物,更优选为选自由聚乙烯基吡啶聚合物及其盐、乙烯基吡啶/二乙烯基苯共聚物及其盐、乙烯基吡啶/苯乙烯共聚物及其盐、聚乙烯基咪唑聚合物及其盐、乙烯基咪唑/二乙烯基苯共聚物及其盐、乙烯基咪唑/苯乙烯共聚物及其盐、聚苯并咪唑及其盐、具有苯并咪唑结构的聚合物及其盐、通式B17所示的阴离子交换性氟树脂组成的组中的至少1种阴离子交换性化合物。从有阴离子交换性树脂层对阳离子的静电排斥力提高、氧化还原液流电池用单元的电力效率提高的倾向的方面出发,进一步优选为选

自由聚乙烯基吡啶聚合物及其盐、聚乙烯基咪唑聚合物及其盐、聚苯并咪唑及其盐、具有苯并咪唑结构的聚合物及其盐、通式B17所示的阴离子交换性氟树脂组成的组中的至少1种阴离子交换性化合物,特别优选为选自由聚乙烯基吡啶聚合物及其盐、聚乙烯基咪唑聚合物及其盐、和通式B17所示的阴离子交换性氟树脂组成的组中的至少1种阴离子交换性化合物。

[0814] 作为通式B17所示的阴离子交换性氟树脂的皂化物,为阴离子交换性氟树脂与碱性物质通过反应而得到的皂化物。作为碱性物质,例如可列举出二甲胺、二乙胺、单甲胺和单乙胺等胺化合物;氢氧化钠和氢氧化钾等碱金属的氢氧化物;以及碱土金属的氢氧化物。这些之中,优选为氢氧化钠或氢氧化钾。

[0815] 作为阴离子交换性氟树脂的盐,为阴离子交换性氟树脂与酸性物质的盐。作为酸性物质,例如可列举出盐酸、硫酸和硝酸等无机酸、草酸、乙酸、甲酸、三氟乙酸等有机酸。

[0816] 在能够用于阴离子交换性化合物的上述通式B17所示的阴离子交换性氟树脂中,从有阴离子交换性氟树脂的耐氧化劣化性等化学稳定性提高的倾向的观点、以及有能够抑制阴离子交换性氟树脂的制造成本、能够抑制氧化还原液流电池用单元的制造成本的倾向的观点出发,优选包含下述通式B16所示的结构单元、以及选自由下述通式B18所示的结构单元、下述通式B19所示的结构单元和下述通式B20所示的结构单元组成的组中的至少1种。

[0817] $-(CF_2-CF_2)-[B16]$

[0818] $-(CF_2-CF(-O-(CF_2CFXO)_N-Ag))-[B18]$

[0819] (式中,X表示F、或碳数1~3的全氟烷基。Ag表示 $(CF_2)_M-SO_2NX^6Ax$ (X^6 为氢原子、碱金属原子、碱土金属原子、取代或非取代均可的碳数1~10的脂肪族烃基、或者芳香族烃基, Ax 为含有至少1个氮原子的、取代或非取代均可的碳数1~20的脂肪族烃基、芳香族烃基、或者杂芳香族基团。N表示0~5的整数。M表示0~6的整数。其中,N和M不同时为0。))

[0820] $-(CF_2-CF(-O-(CF_2)_P-CFX(-O-(CF_2)_K-SO_2NX^6Ax)))-[B19]$

[0821] (式中,X表示碳数1~3的全氟烷基。 X^6 为氢原子、碱金属原子、碱土金属原子、取代或非取代均可的碳数1~10的脂肪族烃基、或者芳香族烃基, Ax 为含有至少1个氮原子的、取代或非取代均可的碳数1~20的脂肪族烃基、芳香族烃基、或者杂芳香族基团。P表示0~12的整数,K表示1~5的整数。其中,P、K不同时为0。)

[0822] $-(CF_2-CF(-O-(CF_2)_Q-CFX(-O-(CF_2)_L-O-(CF_2)_O-SO_2NX^6Ax)))-[B20]$

[0823] (式中,X表示碳数1~3的全氟烷基。 X^6 为氢原子、碱金属原子、碱土金属原子、取代或非取代均可的碳数1~10的脂肪族烃基、或者芳香族烃基, Ax 为含有至少1个氮原子的、取代或非取代均可的碳数1~20的脂肪族烃基、芳香族烃基、或者杂芳香族基团。Q表示0~12的整数,L表示1~5的整数,o表示0~6的整数。其中,Q、O不同时为0。)

[0824] 阴离子交换性氟树脂更优选包含通式B16所示的结构单元、以及选自由通式B18所示的结构单元、通式B19所示的结构单元和通式B20所示的结构单元组成的组中的至少1种,从同样的观点出发,进一步优选含有通式B16所示的结构单元和通式B18(其中,X为F或三氟甲基,n为0~2的整数,m为1~4的整数)所示的结构单元,特别优选包含通式B16所示的结构单元和通式B18(其中,X为F或三氟甲基,n为0或1,m为2~4的整数)所示的结构单元。

[0825] 阴离子交换性氟树脂更优选具有下述通式B21所示的结构单元,进一步优选具有下述通式B22所示的结构单元。

[0826] $-\text{[CF}_2\text{CF}_2\text{]}_a-\text{[CF}_2\text{-CF((-O-CF}_2\text{- (CF(CF}_3\text{)))}_b\text{-O-(CF}_2\text{)}_2\text{-SO}_2\text{NX}^6\text{Ax)]}_g-\text{[B21]}$

[0827] (式中, X^6 为氢原子、碱金属原子、碱土金属原子、取代或非取代的碳数1~10的脂肪族烃基、或者取代或非取代的碳数6~10的芳香族烃基, A_x 为含有至少1个氮原子的、取代或非取代均可的碳数1~20的脂肪族烃基、芳香族烃基、或者杂芳香族基团。 a 和 g 表示树脂所含的全部结构单元中的摩尔比率, 为满足 $0 \leq a < 1, 0 < g \leq 1$, 且 $a+g=1$ 的数。 b 为0或1。)

[0828] $-\text{[CF}_2\text{CF}_2\text{]}_a-\text{[CF}_2\text{-CF((-O-CF}_2\text{- (CF(CF}_3\text{)))}_b\text{-O-(CF}_2\text{)}_2\text{-SO}_2\text{NX}^6\text{Ax)]}_g-\text{[B22]}$

[0829] (式中, X^6 为氢原子、碱金属原子、碱土金属原子、取代或非取代均可的碳数1~10的脂肪族烃基、或者芳香族烃基, A_x 为含有至少1个氮原子的、取代或非取代均可的碳数1~20的脂肪族烃基、芳香族烃基、或者杂芳香族基团。 a 和 g 表示树脂所含的全部结构单元中的摩尔比率, 为满足 $0 \leq a < 1, 0 < g \leq 1$, 且 $a+g=1$ 的数。)

[0830] 上述通式B17~B22中, 从阴离子交换性氟树脂的制造简便、有能够抑制氧化还原液流电池用单元的制造成本的倾向的方面出发, X^6 优选为氢原子、取代或非取代均可的碳数1~10的脂肪族烃基。从能够进一步抑制阴离子交换性氟树脂的制造成本的观点出发, 进一步优选为氢原子, 从阴离子交换性氟树脂在碱性条件下的稳定性提高的观点出发, 进一步优选为非取代的碳数1~2的脂肪族烃基。

[0831] 上述通式B17~B22中, 从原料的成本降低、有能够抑制氧化还原液流电池用单元的制造成本的倾向的方面出发, A_x 优选为含有至少1个氮原子的、非取代的碳数1~20的脂肪族烃基、芳香族烃基、或杂芳香族基团, 更优选为含有至少1个氮原子的、非取代的碳数1~10的脂肪族烃基、或者杂芳香族基团。作为更具体优选的 A_x 所含的氮原子的结构, 为伯氨基、仲氨基、叔氨基、吡啶环结构及其衍生物结构、吡啶鎓基、咪唑环结构及其衍生物结构、咪唑鎓基、吡咯环结构及其衍生物结构, 更优选为叔氨基、吡啶环结构及其衍生物结构、咪唑环结构及其衍生物结构。

[0832] 作为阴离子交换性氟树脂的制造方法, 没有特别限定, 可例示出使前述氟树脂前体与不包括阴离子交换性氟树脂的前述阴离子交换性化合物(以下也称为“改性化合物”)反应的方法。

[0833] 作为改性化合物, 可例示出具有至少2个含氮原子基团、且前述含氮原子基团包含选自自由下述结构组成的组中的至少1种的改性化合物:

[0834] 伯氨基;

[0835] 仲氨基;

[0836] 叔氨基;

[0837] 氨基盐结构, 其为选自由伯氨基、仲氨基和叔氨基组成的组中的至少1种氨基与选自由酸性物质和含卤素原子的脂肪族烃化合物组成的组中的至少1种的反应产物;

[0838] 含氮原子的杂环结构;

[0839] 含氮杂环的盐结构, 其为含氮杂环结构与选自由酸性物质和含卤素原子的脂肪族烃化合物组成的组中的至少1种的反应产物; 以及

[0840] 季铵基。

[0841] 这些之中, 从有与氟树脂前体的反应性提高的倾向的方面出发, 至少1个含氮原子基团优选为伯氨基、仲氨基, 更优选为伯氨基。其中, 季铵基为与前述氨基盐结构、前述盐结构不同的季铵基。

[0842] 若更具体地例示改性化合物,可列举出乙二胺、N-甲基乙二胺、N-乙基乙二胺、N,N-二甲基乙二胺、N,N'-二甲基乙二胺、N,N,N'-三甲基乙二胺、N-苄基乙二胺、N,N-二丁基乙二胺、1,2-二苄基乙二胺、N,N'-二环己基-1,2-乙二胺、N,N-二甲基-1,3-丙二胺、N,N-二甲基二亚丙基三胺、N,N-二丁基二亚丙基三胺、N,N-二乙基-1,3-丙二胺、N,N-二甲基-1,4-丁二胺、N,N-二乙基-1,4-丁二胺、N,N-二甲基-1,6-己二胺、N,N-二甲基-1,4-环己二胺、3-氨基哌啶、异佛尔酮二胺、4-(氨基甲基)哌啶、3-氨基吡咯烷、4-氨基哌啶、3-氨基吡咯烷、N,N-二甲基三甲氨基二胺、N,N-二丁基三甲氨基二胺、1-(3-氨基丙基)咪唑、4-(2-氨基乙基)吡啶、4-氨基吡啶、异烟酰胺、4-(乙基氨基甲基)吡啶、4-(4-哌啶基)吡啶、2-甲基色胺、5-甲氧基色胺、6-甲氧基色胺、坏死抑素-1、阿洛司琼、磺胺甲氧基哒嗪、1-(3-氯苯基)-4-苯基哒嗪、4-氨基-5-氨基甲基-2-甲基嘧啶、2-(氨基甲基)-5-甲基吡嗪、2-(4-哌啶基)苯并咪唑、2-(4-氨基苯基)苯并咪唑、5-氨基-2-(4-氨基苯基)苯并咪唑、6-(氨基甲基)喹啉、2-甲基-7-[苯基(苯基氨基)甲基]-8-羟基喹啉、1-(2-氨基-1-萘基)异喹啉。

[0843] 改性化合物可以单独使用1种,也可以组合使用多种。

[0844] 作为改性化合物,从原料容易获取、有抑制阴离子交换性氟树脂的制造成本的倾向的方面出发,优选为乙二胺、N-甲基乙二胺、N,N-二甲基乙二胺、N,N-二乙基乙二胺、N,N-二丁基乙二胺、N,N-二甲基-1,3-丙二胺、N,N-二甲基二亚丙基三胺、N,N-二丁基二亚丙基三胺、N,N-二甲基-1,4-丁二胺、N,N-二甲基-1,6-己二胺、N,N-二甲基三甲氨基二胺、N,N-二丁基三甲氨基二胺、1-(3-氨基丙基)咪唑、4-(2-氨基乙基)吡啶、4-氨基吡啶、异烟酰胺、4-(乙基氨基甲基)吡啶、4-(2-氨基乙基)吡啶、4-(4-哌啶基)吡啶、2-(4-哌啶基)苯并咪唑、2-(4-氨基苯基)苯并咪唑、5-氨基-2-(4-氨基苯基)苯并咪唑,从用于氧化还原液流电池用单元和氧化还原液流电池时有电流效率、电压效率、电力效率平衡良好地优异的倾向的方面出发,更优选为N,N-二甲基乙二胺、N,N-二乙基乙二胺、N,N-二丁基乙二胺、N,N-二甲基-1,3-丙二胺、N,N-二甲基二亚丙基三胺、N,N-二丁基二亚丙基三胺、N,N-二甲基-1,4-丁二胺、N,N-二甲基-1,6-己二胺、N,N-二甲基三甲氨基二胺、1-(3-氨基丙基)咪唑、4-(2-氨基乙基)吡啶、4-氨基吡啶、异烟酰胺、4-(4-哌啶基)吡啶、2-(4-氨基苯基)苯并咪唑,从同样的观点出发,进一步优选为N,N-二甲基乙二胺、N,N-二丁基乙二胺、N,N-二甲基二亚丙基三胺、N,N-二甲基三甲氨基二胺、1-(3-氨基丙基)咪唑、4-氨基吡啶、4-(2-氨基乙基)吡啶。

[0845] 阴离子交换性树脂层优选为苯乙烯树脂、氯乙烯树脂、氯化聚乙烯、聚酰胺树脂、聚苯醚/聚苯乙烯树脂、聚醚醚酮树脂、聚砜树脂、聚醚砜树脂、高密度聚乙烯树脂、低密度聚乙烯树脂、直链状低密度聚乙烯树脂、聚苯醚树脂、聚苯硫醚树脂、间规聚苯乙烯树脂、聚醚酰亚胺、硅氧烷改性聚醚酰亚胺树脂、聚酰胺酰亚胺树脂、环烯烃系树脂、环烯烃共聚物、聚醚酮醚酮树脂、聚烯丙基醚酮树脂、氟树脂,可以进一步包含苯乙烯树脂、氯乙烯树脂、氯化聚乙烯、聚酰胺树脂、聚苯醚/聚苯乙烯树脂、高密度聚乙烯树脂、低密度聚乙烯树脂、直链状低密度聚乙烯树脂、间规聚苯乙烯树脂、环烯烃系树脂、环烯烃共聚物、以及上述通式G1所示的氟树脂。

[0846] 前述阴离子交换性树脂层中任选包含的树脂可以单独使用1种,也可以组合使用多种。

[0847] 从有氧化还原液流电池用单元的耐久性提高的倾向的观点出发,优选为氟树脂。

[0848] 阴离子交换性树脂层所含的阴离子交换性化合物的含量没有特别限定,从抑制氧化还原活性物质透过隔膜的倾向提高的观点出发,优选为70质量%以上、更优选为80质量%以上、进一步优选为90质量%以上。阴离子交换性树脂层所含的阴离子交换性化合物的含量上限没有特别限定,优选为100质量%以下。在获取容易、可降低形成阴离子交换性树脂层时的成本的情况下,更优选为99.9质量%以下、更优选为99.5质量%以下、进一步优选为99质量%以下。

[0849] 阴离子交换性树脂层包含阴离子交换性化合物和氟树脂时,阴离子交换性树脂层所含的阴离子交换性化合物的含量没有特别限定,从抑制氧化还原活性物质透过隔膜的倾向提高的观点出发,优选为1质量%以上、更优选为5质量%以上、进一步优选为10质量%以上、特别优选为15质量%以上。从有阴离子交换性树脂层的耐久性提高的倾向的观点出发,优选为99质量%以下、更优选为90质量%以下、进一步优选为80质量%以下、特别优选为70质量%以下。

[0850] 阴离子交换性树脂层的厚度为 $0.001\mu\text{m}$ 以上且低于 $5\mu\text{m}$ 。从有质子移动阻力降低、电力效率提高的倾向的方面出发,优选为 $4\mu\text{m}$ 以下、更优选为 $3\mu\text{m}$ 以下、进一步特别优选为 $1.5\mu\text{m}$ 以下。从抑制氧化还原活性物质透过隔膜、有电力效率提高的倾向的方面出发,优选为 $0.01\mu\text{m}$ 以上、更优选为 $0.02\mu\text{m}$ 以上、特别优选为 $0.04\mu\text{m}$ 以上。从有对电解液的脉动、与电极的接触等的机械强度提高的倾向的方面出发,进一步优选为 $0.1\mu\text{m}$ 以上、特别优选为 $0.3\mu\text{m}$ 以上、进一步特别优选为 $0.4\mu\text{m}$ 以上。

[0851] 作为本实施方式的至少具备第1阳离子交换性树脂层和阴离子交换性树脂层的隔膜的制造方法,可以通过包括形成第1阳离子交换性树脂层的工序和形成阴离子交换性树脂层的工序的工序来制造。

[0852] 本实施方式的隔膜的制造方法优选包含:

[0853] 使作为前述第1阳离子交换性树脂层的前体的氟树脂前体层与具有至少2个含氮原子基团的改性化合物反应的工序,所述氟树脂前体层含有选自由卤化磺酰基、酰卤基、和卤化磷酸基组成的组中的至少1种;以及

[0854] 在前述工序后,使氟树脂前体层所含的选自由卤化磺酰基、酰卤基和卤化磷酸基组成的组中的至少1种转化为选自由磺基、羧基和磷酸基组成的组中的至少1种的工序,

[0855] 所述含氮原子基团包含选自由下述结构组成的组中的至少一种:

[0856] 伯氨基;

[0857] 仲氨基;

[0858] 叔氨基;

[0859] 氨基盐结构,其为选自由伯氨基、仲氨基和叔氨基组成的组中的至少1种氨基与选自由酸性物质和含卤素原子的脂肪族烃化合物组成的组中的至少1种的反应产物;

[0860] 含氮原子的杂环结构;

[0861] 含氮杂环的盐结构,其为含氮杂环结构与选自由酸性物质和含卤素原子的脂肪族烃化合物组成的组中的至少1种的反应产物;以及

[0862] 季铵基。

[0863] 其中,季铵基为与前述氨基盐结构、前述盐结构不同的季铵基。

[0864] 氟树脂前体层是成为第1阳离子交换性树脂层的前体的层,是含有选自由卤化磺

酰基、酰卤基和卤化磷酸基组成的组中的至少1种的层。

[0865] 阴离子交换性树脂层的制造方法没有特别限定,可列举出:将阴离子交换性化合物或包含阴离子交换性化合物的混合物制成熔融状态,使用挤出机,利用喷嘴或模头等挤出成型,由此加工成薄膜状的方法;将阴离子交换性化合物或包含阴离子交换性化合物的混合物制成溶液状态,利用模头、凹版辊、刮刀、喷雾器涂覆于基材并干燥,由此加工成薄膜状的方法。

[0866] 形成阴离子交换性树脂层后,通过将阴离子交换性树脂层与第1阳离子交换性树脂层层叠,能够制造隔膜。作为层叠方法,没有特别限定,可例示出通过热压和/或热辊压制来进行层叠的方法。

[0867] 也可以通过如下方法来制造隔膜:将前述氟树脂前体熔融混炼,通过使用挤出机并利用喷嘴或模头等挤出成型而加工成薄膜状后,使其接触包含改性化合物的混合物,从而形成包含阴离子交换性氟树脂的层,然后通过水解而形成氟树脂,由此形成成为第1阳离子交换性树脂层的包含氟树脂的层和包含成为阴离子交换性树脂层的包含阴离子交换性氟树脂的层。

[0868] 制造隔膜时,也可以使用基材。通过使用基材,有时能够更稳定地制造第1阳离子交换性树脂层和/或阴离子交换性树脂层。

[0869] 作为用于前述基材的物质,没有特别限定,可例示聚乙烯、聚丙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、环烯烃聚合物、聚碳酸酯、聚酰胺、聚酰亚胺、聚酰胺酰亚胺、聚氯乙烯、聚苯乙烯、聚苯醚、聚醚醚酮、聚砜、聚醚砜、聚苯醚、聚苯硫醚、聚醚酰亚胺、聚酰亚胺树脂、聚醚酮醚酮酮、聚烯丙基醚酮等。

[0870] 前述物质根据需要可以被改性,可以单独使用1种,也可以组合使用多种。

[0871] 作为在将包含阴离子交换性化合物的混合物制成溶液时使用的溶剂,没有特别限定,例如可列举出正戊烷、正己烷、正辛烷、正癸烷、环戊烷、环己烷和环辛烷等饱和烃化合物;苯、甲苯、二甲苯和乙苯等芳香族烃化合物;二氯甲烷、氯仿、四氯化碳、氯苯和二氯苯等卤代烃化合物;甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、丁醇、己醇、环己醇和苄醇等醇类;丙酮、甲乙酮、甲基丁基酮、甲基异丁基酮和环己酮等酮类;以及乙酸乙酯、乙酸丁酯和苯甲酸甲酯等酯类;二乙醚、二丁醚、四氢呋喃、甲基四氢呋喃、二噁烷等醚类;乙二醇、丙二醇、甘油等多元醇类和该多元醇类中具有2个羟基的化合物的多聚体、以及多元醇类;以及前述多聚体的酯化化合物、丙烯酸腈、苄腈等腈类;硝基甲烷;N,N-二甲基甲酰胺;二甲基亚砜;六甲基磷酰三胺;二硫化碳;氟系化合物(例如3M公司制Novec(商标)、旭硝子株式会社制Asahi Clean等)等。

[0872] 这些溶剂可以单独使用1种,也可以组合使用多种。

[0873] <第2阳离子交换性树脂层>

[0874] 本实施方式的隔膜可以进一步具备第2阳离子交换性树脂层。前述隔膜中,关于第2阳离子交换性树脂层,可以依次具备第1阳离子交换性树脂层、阴离子交换性树脂层和第2阳离子交换性树脂层。

[0875] 在使用了第2阳离子交换性树脂层的隔膜中,第1阳离子交换性树脂层的厚度大于第2阳离子交换性树脂层的厚度。作为第2阳离子交换性树脂层的厚度,只要为小于第1阳离子交换层的厚度的值就没有特别限定,优选为0.01 μm 以上且低于150 μm 。从有质子移动阻力

降低、电力效率提高的倾向的方面出发,更优选为100 μm 以下、进一步优选为50 μm 以下、特别优选为20 μm 以下。从有对电解液的脉动、与电极的接触等的机械强度提高的倾向的方面出发,更优选为0.1 μm 以上、进一步优选为0.5 μm 以上、特别优选为1 μm 以上。

[0876] 第2离子交换性树脂层的厚度除以第1阳离子交换性树脂层的厚度而得到的值没有特别限定,优选低于0.7。可以将阴离子交换性树脂层配置得更靠近作为负极发挥作用的电极侧,从抑制氧化还原活性物质透过隔膜、有电力效率提高的倾向的方面出发,更优选为0.6以下、进一步优选为0.5以下。第2离子交换性树脂层的厚度除以第1阳离子交换性树脂层的厚度而得到的值为大于0的值即可,从第2离子交换性树脂层的制造更简便的观点出发,优选为0.0001以上。从有对电解液的脉动、与电极的接触等的机械强度提高的倾向的方面出发,进一步优选为0.001以上、特别优选为0.01以上。

[0877] 第2阳离子交换性树脂层与第1阳离子交换性树脂层同样地,为由包含阳离子交换性树脂的物质形成的层。作为用于第2阳离子交换性树脂层的阳离子交换性树脂,没有特别限定,优选使用的阳离子交换性树脂与第1阳离子交换性树脂层相同。从有氧化还原液流电池用单元的耐久性提高的倾向的观点出发,第2阳离子交换性树脂层更优选包含氟系阳离子交换性树脂。

[0878] 第1阳离子交换性树脂层所含的阳离子交换性树脂与第2阳离子交换性树脂层所含的阳离子交换性树脂可以相同也可以不同。

[0879] 作为具备第1阳离子交换性树脂层、阴离子交换性树脂层和第2阳离子交换性树脂层的隔膜的制造方法,没有特别限定,可列举出:在具备第1阳离子交换性树脂层和阴离子交换性树脂层的2层膜上,将成为第2阳离子交换性树脂层的阳离子交换性树脂熔融混炼后,使用挤出机并利用喷嘴或模头等进行挤出成型,由此加工成薄膜状而制造的方法;将成为第2阳离子交换性树脂层的阳离子交换性树脂前体熔融混炼后,使用挤出机并利用喷嘴或模头等进行挤出成型,由此加工成薄膜状,然后进行前述水解处理和酸处理而形成离子交换基,由此来制造的方法;将成为第2阳离子交换性树脂层的阳离子交换性树脂分散于溶剂后进行流延制膜,由此加工成薄膜状而制造的方法等。另外,也可以通过将具备2种阳离子交换性树脂层和阴离子交换性树脂层的2层膜与阴离子交换性树脂层彼此重合来制造。进行前述重合时,从有能够减少阴离子交换性树脂层彼此的剥离的倾向的方面出发,也可以使用热压和/或热辊压制。

[0880] 本实施方式的隔膜也可以使用支承体。作为支承体,没有特别限定,例如可列举出由聚乙烯、聚丙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、环烯烃聚合物、聚酰胺、聚酰亚胺、聚酰胺酰亚胺、聚氯乙烯、聚苯乙烯、聚苯醚、聚醚醚酮、聚砜、聚醚砜、聚苯醚、聚苯硫醚、聚醚酰亚胺、聚酰亚胺树脂、聚醚酮醚酮酮、聚烯丙基醚酮、氟树脂等形成的支承体。

[0881] 由于有时会在阳离子交换性树脂层、阴离子交换性树脂层与支承体之间产生空隙,氧化还原液流电池用单元的特性降低,因此优选不使用支承体。

[0882] <隔膜电极接合体>

[0883] 本实施方式中的隔膜电极接合体为将第1电极和第2电极中的至少一者与隔膜接合而成的结构。该接合是指第1电极和第2电极中的至少一者与隔膜连接,通过接合,第1电极和第2电极中的至少一者与隔膜能够一体化。例如,在具备第1电极、第2电极和隔膜的隔

膜电极接合体中,在组装氧化还原液流电池用单元时,不需要依次组装第1电极、隔膜和第2电极的工序,能够设为1个工序,有能够抑制制造成本的倾向,因此有时优选使用。

[0884] 作为将第1电极和第2电极中的至少一者与隔膜接合的方法,没有特别限定,可例示出使用热压和/或热辊压制的方法。

[0885] 接合时的温度没有特别限定,但在隔膜与电极的接合不充分的情况下,隔膜的弹性模量会降低,从有隔膜与电极的接合提高的倾向的方面出发,优选设为室温以上。从有能够抑制隔膜的变质的倾向的方面出发,接合时的温度优选为250℃以下、更优选为200℃以下、进一步优选为170℃以下、特别优选为150℃以下。

[0886] 接合时的压力没有特别限定,为大于0MPa的压力。从有隔膜与电极的接合提高的倾向的方面出发,优选为0.01MPa以上,更优选为0.05MPa以上,进一步优选为0.08MPa以上,特别优选为0.1MPa以上。从有能够抑制电极的变质的倾向的方面出发,优选为100MPa以下,更优选为50MPa以下,进一步优选为20MPa以下,特别优选为10MPa以下。

[0887] 接合时的时间没有特别限定,为大于0秒的时间。从有隔膜与电极的接合提高的倾向的方面出发,优选为0.01秒以上,更优选为0.1秒以上,进一步优选为0.5秒以上,特别优选为1秒以上。从有能够降低制造隔膜电极接合体时的成本的倾向的方面出发,优选为10小时以下,更优选为5小时以下,进一步优选为2小时以下,特别优选为1小时以下。

[0888] 接合时的气氛没有特别限定,可例示出空气、氮气、氩气。从有能够降低制造隔膜电极接合体时的成本的倾向的方面出发,优选空气、氮气,更优选空气。

[0889] <氧化还原液流电池>

[0890] 通过层叠本实施方式的氧化还原液流电池用单元,可以制成氧化还原液流电池。在层叠时,各氧化还原液流电池用单元间可以借助双极板进行通电。

[0891] 作为双极板的材质,没有特别限定,可例示出碳、石墨、金属。另外,前述材质也可以分散有碳颗粒、碳纤维、金属颗粒、金属纤维、石墨烯和碳纳米管。

[0892] 可以单独使用1种,也可以组合使用多种。

[0893] 从有时能够提高电极与电解液的接触的方面出发,双极板也可以具有各种流路。作为流路,没有特别限定,可例示出Serpentine (蛇形)、Interdigitated (交叉)、Pararell (平行)、Multi-parallel (多平行)、Discontinuous (非连续)、以及将前述流路组合而成的流路。

[0894] 通过使用本实施方式的氧化还原液流电池用单元和氧化还原液流电池,能够提供电力的供给/需求量平滑化、使从太阳能、风能等可再生能源得到的变动的电力稳定化的机构。若更具体地例示,则能够提供从可再生能源得到的电力的合并、电力峰值负载偏移、输配电网的稳定化、基础负载电力、能量套利交易(Energy Arbitrage)、弱输配电网的支持、频率调整以及前述的任意组合。另外,也能够作为不利用输配电网的远程露营、前线作战基地、输配电网电信、远程传感器等的电源使用。

[0895] 本实施方式的氧化还原液流电池用单元和氧化还原液流电池可以具备控制系统、电力调节单元。

[0896] 通过使用控制系统,能够控制各种阀、泵、循环回路、传感器、缓和装置、其他电子/硬件控制装置、安全防护装置等的动作。

[0897] 通过使用电力调整单元,能够将输入电力的电压和电流转换为最适合于氧化还原

液流电池用单元和/或氧化还原液流电池的形态,能够将输出电力的电压和电流转换为最适合于任意用途的形态。例如,在氧化还原液流电池用单元和/或氧化还原液流电池与输配电网连接的情况下,在充电循环中,电力调节单元能够将输入AC电力转换为适合的电压和电流的DC电力。另外,在放电循环中,氧化还原液流电池用单元和/或氧化还原液流电池生成DC电力,电力调节单元能够将前述DC电力转换为适合于向输配电网发送的电压和频率的AC电力。

[0898] [第4实施方式]

[0899] 接着对第4实施方式进行说明。

[0900] 专利文献5中,使用含有大量作为质子性溶剂的乙醇的溶剂(专利文献1的实施例中,乙醇含量为50质量%),在提高溶液中的氟树脂含量时,有溶液的粘度变高的倾向,有难以以最适合于基于涂布干燥的膜形成工序的粘度范围保存溶液的问题。另外,有溶液的溶液粘度的经时变化率变大的倾向,有难以以最适合于基于涂布干燥的膜形成工序的粘度范围保存溶液的问题。

[0901] 专利文献6中,作为亲水性且高沸点的溶剂,使用N,N-二甲基甲酰胺,在通过将高分子电解质溶液进行涂布干燥和热处理来制造离子交换膜的情况下,残留在离子交换膜中的N,N-二甲基甲酰胺分解,在离子交换膜中产生成为杂质的二甲胺,因此根据用途,有特性因上述杂质而降低的问题。

[0902] 专利文献7和非专利文献1中,磺酸基比率大的全氟磺酸聚合物难以充分增大分子量,另外,想要使用不具有足够大的分子量的、磺酸基比率大的全氟磺酸聚合物的溶液并通过涂布干燥得到离子交换膜时,对于以往公知技术的溶剂组成而言,得不到具有充分的机械强度的膜,因此,要求具有充分的机械强度的、磺酸基比率大的全氟磺酸聚合物的膜。

[0903] 专利文献8中,通过将全氟磺酸聚合物前体与非相容性聚合物共挤出,得到了在以往公知技术的挤出成型中难以制造的25 μm 以下的膜厚的离子交换膜。然而,通过该发明制作的离子交换膜与以往公知的挤出成型的全氟磺酸聚合物的离子交换膜相比,虽然各向异性降低,但例如在像氧化还原液流电池、水电解那样的将离子交换膜以浸渍于电解液、溶剂的状态使用的用途中,由于源自成形方法的面内的各向异性,高分子电解质膜因电解液而溶胀,因此离子交换膜相对于膜面各向异性地发生尺寸变化,有可能对特性造成不良影响。即,要求包含进一步降低了各向异性的全氟磺酸聚合物的离子交换膜。

[0904] 如上所述,在以往公知技术中,难以获得:包含磺酸比率大的氟树脂的溶液的溶液粘度的经时变化少、能够使前述溶液的溶液粘度为最适合于基于涂布干燥的膜形成工序的粘度范围的高分子电解质溶液、以及通过对前述溶液进行涂布干燥而得到的离子交换膜,该离子交换膜具有充分的机械强度,并且每单位面积的破裂坏点少,为能够成为低电阻的适当的膜厚,且减小电解质膜的面内的各向异性。

[0905] 本实施方式的课题在于提供形成高分子膜的新型高分子电解质溶液等。

[0906] 本实施方式的高分子电解质溶液包含:当量重量为500g/eq以上且低于1,000g/eq的、具有下述通式G1所示的结构单元的氟树脂;以及

[0907] 包含水、脂肪族醇和脂肪族羧酸的溶剂,

[0908] 其中,相对于前述溶剂的合计质量,脂肪族羧酸及其反应产物的合计的质量比为100:1~100:50。

向的方面出发,优选为氟原子、氯原子、碳数1~3的全氟烷基,更优选为氟原子、氯原子、碳数1的全氟烷基,进一步优选为氟原子、氯原子,特别优选为氟原子。

[0921] R^1 、 R^2 任选相同或不同,为氢原子、卤素原子、取代或非取代的碳数1~10的全氟烷基、或者氟氯烷基,前述卤素原子为氟原子、氯原子、溴原子、或碘原子。作为 R^1 、 R^2 ,从原料容易获取、有能够抑制氟树脂G1的制造成本的倾向的观点出发,优选为氟原子、非取代的碳数1~3的全氟烷基。进而,从氟树脂G1的耐氧化劣化性等化学稳定性有提高的倾向的观点出发,更优选为氟原子和三氟甲基,特别优选为氟原子。

[0922] X^4 为 $-COOZ$ 、 $-SO_3Z$ 、 $-PO_3Z_2$ 、或 $-PO_3HZ$ 的化学式所示的1价基团,或者 $-COOMOOC-$ 、 $-SO_3MO_3S-$ 、 $-PO_3M_2O_3P-$ 、或 $-PO_3HMO_3P-$ 的化学式所示的2价基团。 X^4 为2价基团时,氟树脂G1彼此可以借助 X^4 进行交联。 Z 为氢原子、碱金属原子、胺类。 M 为碱土金属原子。 X^4 为 $-PO_3Z_2$ 时,2个 Z 任选彼此相同或不同。前述碱金属没有特别限定,优选为锂原子、钠原子、钾原子,更优选为钠原子、钾原子。作为前述胺类,没有特别限定,可列举出 NH_4 、 NH_3R^{10} 、 $NH_2R^{10}R^{11}$ 、 $NHR^{10}R^{11}R^{12}$ 、 $NR^{10}R^{11}R^{12}R^{13}$ 的结构。 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 和 R^{13} 任选相同或不同,只要是通常使用的结构就没有特别限定,可例示脂肪族烃基和芳香族烃基。作为前述脂肪族烃基,优选为 C_nH_{2n+1} 所示的1价基团(n 表示1以上的整数,优选为1~20的整数,更优选为1~10的整数。)。作为前述芳香族烃基,优选为苯基、萘基。 M 为碱土金属原子,没有特别限定,优选为镁原子、钙原子。

[0923] a 和 g 为满足 $0 \leq a < 1$ 、 $0 < g \leq 1$ 、且 $a+g=1$ 的数。 b 为0~8的整数。 c 为0或1。 d 、 e 和 f 各自独立地为0~6的整数(其中, d 、 e 和 f 不同时为0。)

[0924] 在具有上述通式C3所示的结构单元的氟树脂G1中,从更加平衡良好地兼顾分散性和膜强度的观点出发,优选由下述通式C1或下述通式C4所示,更优选由下述通式C4所示。

[0925] $-[CF_2CF_2]_a-[CF_2-CF((-O-CF_2-CF(CF_3))_b-O-(CF_2)_c-SO_3X)]_d-[C1]$

[0926] (式中, a 和 d 为 $0 \leq a < 1$ 、 $0 \leq d < 1$ 、 $a+d=1$ 。 b 为1~8的整数。 c 为0~10的整数。 X 为氢原子、或碱金属原子。)

[0927] $-[CF_2CF_2]_e-[CF_2-CF((-O-(CF_2)_f-SO_3X)]_g-[C4]$

[0928] (式中, e 和 g 为 $0 \leq e < 1$ 、 $0 \leq g < 1$ 、 $e+g=1$ 。 f 为0~10的整数。 Y 为氢原子、或碱金属原子。)

[0929] 氟树脂G1可以使用通过公知的方法制备的制备品、或市售品。

[0930] (高分子电解质)

[0931] 本实施方式中的高分子电解质包含作为高分子电解质的1种的氟树脂G1。氟树脂G1相对于高分子电解质的比率优选为70质量%以上、更优选为90质量%以上、进一步优选为95质量%以上、特别优选为98质量%以上。氟树脂G1相对于高分子电解质的比率为70质量%以上时,在用于燃料电池时有燃料电池的电流效率优异的倾向。

[0932] 高分子电解质中使用的氟树脂G1可以单独使用1种,也可以组合使用多种。

[0933] 本实施方式中的高分子电解质可以含有作为酸性聚合物的全氟羧酸聚合物、部分氟化磺酸聚合物、部分氟化羧酸聚合物等、以及作为碱性聚合物的唑类聚合物(也包含咪唑聚合物)、胺聚合物等作为与氟树脂G1不同的高分子电解质。

[0934] 前述酸性聚合物和碱性聚合物可以单独使用1种,也可以组合使用多种。

[0935] 作为高分子电解质,采用包含氟树脂G1和前述碱性聚合物的电解质时,使用所得的离子交换膜的燃料电池有燃料电池运行时的化学耐久性提高的倾向。

[0936] 本实施方式中的高分子电解质可以含有聚乙二醇、聚苯醚、聚苯硫醚、聚醚酰亚胺、聚砜、聚醚酮、聚醚醚酮、聚醚醚酰亚胺、聚酰胺、聚酰亚胺、聚酰胺酰亚胺等聚合物。

[0937] 前述聚合物可以单独使用1种,也可以组合使用多种。

[0938] 关于高分子电解质所含的前述任选含有的聚合物的质量%,从对离子交换膜赋予前述任选含有的聚合物所具有的特性、并且有抑制离子交换膜的机械强度降低的倾向的方面出发,优选为5质量%以下、更优选为3质量%以下、进一步优选为1质量%以下。

[0939] 从将包含氟树脂G1的离子交换膜用作氧化还原液流电池用的隔膜时降低隔膜的电阻的观点和隔膜的机械强度提高的观点出发,具有通式C1所示的结构单元的氟树脂G1的当量质量(以下也称为“EW”)优选为600g/eq以上且低于1,000g/eq、更优选为650g/eq以上且980g/eq以下、进一步优选为700g/eq以上且950g/eq以下。

[0940] 需要说明的是,“氟树脂G1的当量质量(EW)”是指相对于磺酸基1当量的干燥重量。

[0941] 从将包含氟树脂G1的离子交换膜用作氧化还原液流电池用的隔膜时降低隔膜的电阻的观点和隔膜的机械强度提高的观点出发,具有通式C4所示的结构单元的氟树脂G1的当量质量(EW)优选为400g/eq以上且低于1,000g/eq、更优选为450g/eq以上且980g/eq以下、进一步优选为500g/eq以上且950g/eq以下、进一步优选为600g/eq以上且950g/eq以下、进一步优选为700g/eq以上且950g/eq以下。

[0942] 氟树脂G1前体的聚合度可以使用熔体流动速率(以下也称为“MFR”)作为指标。氟树脂G1前体的MFR没有特别限定,优选为100g/10分钟以下、更优选为50g/10分钟以下、进一步优选为30g/10分钟以下。通过使MFR为100g/10分钟以下,有能够得到机械强度优异的离子交换膜的倾向。另外,MFR优选为0.01g/10分钟以上、更优选为0.1g/10分钟以上、进一步优选为0.3g/10分钟以上。通过使MFR为0.01g/10分钟以上,在将氟树脂G1制成溶液时,有能够更高效地进一步微分散/溶解的倾向。需要说明的是,MFR可以通过实施例记载的方法进行测定。

[0943] (高分子电解质溶液)

[0944] 本实施方式中的高分子电解质溶液包含:当量重量为500g/eq以上且低于1,000g/eq的氟树脂G1;以及包含水、脂肪族醇、脂肪族羧酸和脂肪族酯的溶剂。

[0945] 用于由包含氟树脂G1和溶剂的乳液得到均匀且无色透明的高分子电解质溶液的溶解设备没有特别限定,优选使用使氟树脂G1和溶剂连续溶解的设备。连续溶解的设备被后述的加热手段加热,根据该溶解设备内的条件,通过溶解设备的乳液中的全氟磺酸聚合物溶解于溶剂,能够从溶解设备排出均匀的高分子电解质溶液。

[0946] 连续溶解的设备优选具有:用于将包含氟树脂G1和溶剂的乳液连续供给到溶解设备内的泵;用于使氟树脂G1连续溶解于溶剂的溶解设备;加热溶解设备的加热手段;以及冷却手段。

[0947] 前述泵用于将包含氟树脂G1和溶剂的乳液连续供给到溶解设备内。

[0948] 作为泵的种类,没有特别限定,例如可列举出涡轮型泵、活塞泵、柱塞泵、隔膜泵、齿轮泵、叶片泵、螺杆泵等。这些之中,从安全性的观点出发,优选作为耐压性优异、从生产率的观点出发定量性高、排出压高的泵的柱塞泵、隔膜泵、多联式泵和蓄压器。另外,从能够抑制脉动的观点出发,更优选多连式的泵和蓄压器。

[0949] 泵可以单独使用1种,也可以组合使用多种。

[0950] 作为溶解设备,没有特别限定,例如可列举出溶解设备内的流体的流动为活塞式流动型的装置。

[0951] 作为溶解设备的形状,没有特别限定,例如优选为管。通过为管形状,有生产率和溶解效率进一步提高的倾向。管形状没有特别限制,可以举出直线状、线圈状、方形状等。其中,从设置面积和稳定运行的观点出发,优选为线圈状。从生产率和溶解效率的观点出发,管外径优选为1/16~2英寸,更优选为1/4~1/2英寸。需要说明的是,也可以使用通常市售的6A~500A的管。另外,从生产率和溶解效率的观点出发,也可以在管内设置在线混合器、金属网、金属填充物等。

[0952] 溶解设备没有特别限制,优选为管状的金属制的设备。溶解设备的材质没有特别限定,从耐腐蚀性的观点出发选择最佳的材质即可,可列举出SUS系材料、哈氏合金系材料、钛系材料、氧化锆系材料、钽系材料等。这些之中,从耐腐蚀性与成本的平衡优异的方面出发,优选SUS系材料、以及与哈氏合金(Hastelloy、美国Haynes公司的注册商标)相同组成的材料,更优选SUS316、以及与哈氏合金C相同组成的材料,特别优选与哈氏合金C276相同组成的材料。需要说明的是,与哈氏合金、哈氏合金C和哈氏合金C276相同的组成是包含56~60质量%的Ni、16~22质量%的Cr、13~16质量%的Mo、2~6质量%的W、3~8质量%的Fe、2.5质量%以下的Co的组成的材料。通过使用这样的金属制的溶解设备,能够在高温且高压下进行溶解工序,得到的高分子电解质溶液所含的全氟磺酸聚合物有全氟磺酸聚合物的主链末端的稳定性提高的倾向。管的内壁可以进行内衬。作为内衬,没有特别限定,例如可列举出氟内衬、玻璃内衬等。通过使用这种施加了内衬的溶解设备,能够在较低温且低压下进行溶解工序,有得到的高分子电解质溶液中的F离子、Fe离子的浓度被抑制得较低的倾向。

[0953] 管壁厚没有特别限定,从耐压性的观点出发选择最佳的壁厚即可。管的内径没有特别限定,从生产率和溶解效率的观点出发,优选为1~50mm,更优选为4~50mm。

[0954] 管内壁的表面粗糙度没有特别限定,可以是凹凸也可以是镜面。从溶解效率的观点出发,管内壁的表面粗糙度的最大高度优选为50 μm 以下、更优选为25 μm 以下、进一步优选为10 μm 以下。管内壁的表面粗糙度的最大高度是指,例如使用激光显微镜,从粗糙度曲线沿其平均线的方向上仅提取基准长度,在粗糙度曲线的纵向倍率的方向上测定该提取部分的峰顶线与谷底线的间隔而得到的数值。

[0955] 管长度依赖于所要求的溶解时间(=滞留时间)。具体而言,可以以溶解时间(min)与供给速度(L/min)的积与被加热的管的内容积为同等或在其以下的方式,根据与管内径的关系算出管长度。

[0956] 溶解时间(min)×供给速度(L/min)≤管的内容积

[0957] 管的内容积=(管内径/2)²× π ×管长度

[0958] 在串联地使用多个形状为管的溶解设备的情况下,在溶解设备间可以具备连接溶解设备与溶解设备的相同形状、不同形状的头、T型接头、止回阀、安全阀、背压阀、压力计、温度计等。需要说明的是,通过并列使用多个溶解设备而增加内容积,也能够提高生产率。

[0959] 溶解设备的加热手段用于加热溶解设备。作为加热方法,没有特别限定,可列举出使用热风、热水、蒸汽、硅油等热介质加热溶解设备的方法。

[0960] 热介质可以单独使用1种,也可以组合使用多种。

[0961] 在热介质中,热风可以简便地使用,因此优选,可以在利用热风设定为特定温度的气氛的恒温槽中放置溶解设备。

[0962] 连续溶解的设备中的溶解设备内的压力没有特别限制,优选进一步具有以超过溶解设备的加热温度下的溶剂的蒸气压的方式进行调整的压力调整手段。调整压力的手段可以设置在溶解设备的供给方向下游侧,也可以设置在供给方向上游侧,也可以设置在上游和下游两者,还可以设置在溶解设备内。

[0963] 作为压力调整手段,没有特别限定,例如可列举出背压阀、压力自动调整阀(PIC)和上述泵。通过使用背压阀或压力自动调整阀(PIC),从而将溶解设备内的压力保持为恒定、即极力抑制压力变动,由此有能够提高高分子电解质溶液的分散性、防止溶解设备内的堵塞的倾向。另外,也可以通过使用泵来对溶解设备内进行加压。

[0964] 需要说明的是,也可以将从泵起至压力调整手段(背压阀)为止作为压力恒定的密闭容器来对待。在前述连续溶解的设备中,高分子电解质溶液中的高分子电解质的分散性进一步提高,另外,有以更高浓度、更短时间得到这种分散性提高的电解质溶液的倾向。

[0965] 连续溶解的设备优选在该溶解设备的下游具有冷却手段,所述冷却手段在维持超过溶解设备内的加热温度下的溶剂的蒸气压的压力的状态下冷却高分子电解质溶液。通过具有这样的冷却手段,从而有在排出高分子电解质溶液时能够进一步抑制溶解设备内堵塞的倾向。

[0966] 作为冷却方法,没有特别限定,例如可列举出:使高分子电解质溶液通过冷却管,从而冷却的方法;不使高分子电解质溶液通过冷却管,而是通过室温下的管内,从而进行空气冷却的方法等。

[0967] <溶剂>

[0968] 本实施方式的高分子电解质溶液包含水、脂肪族醇和脂肪族羧酸。本实施方式的高分子电解质溶液可以含有脂肪族羧酸的反应物。作为脂肪族羧酸的反应物,可列举出脂肪族羧酸与脂肪族醇缩合而得到的脂肪族羧酸酯等。

[0969] 相对于溶剂的合计质量,脂肪族羧酸及其反应产物的合计的质量比为100:1~100:50。通过设为该范围,能够抑制得到的离子交换膜产生破裂坏点。该质量比优选为100:3~100:40、更优选为100:4~100:35、进一步优选为100:5~100:30。

[0970] (脂肪族羧酸)

[0971] 本实施方式中,脂肪族羧酸是指具有羧基(-COOH基)的化合物,脂肪族羧酸的碳数优选为1~5,可列举出甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、异丁酸等。从在使用高分子电解质溶液进行制膜时有水共存的情况下存在与水的混溶性和对高分子电解质的疏水性部位进行溶剂化的平衡优异的倾向的方面出发,脂肪族羧酸的碳数更优选为1~4,进一步优选为1~3,特别优选为乙酸。从有制膜时的干燥性提高的倾向的方面出发,羧酸的沸点优选为165℃以下、更优选为150℃以下。

[0972] 从在使用高分子电解质溶液进行制膜时有水共存的情况下存在与水的混溶性和对高分子电解质的疏水性部位进行溶剂化的平衡优异的倾向的方面出发,高分子电解质溶液中的脂肪族羧酸相对于溶剂量的比率优选为1质量%以上且50质量%以下,更优选为1质量%以上且40质量%以下,进一步优选为3质量%以上且30质量%以下。通过使脂肪族羧酸的比率为1质量%以上,有高分子电解质溶液的溶液粘度的经时变化率变小的倾向。通过使

脂肪族羧酸的比率为30质量%以下,有高分子电解质溶液的流延制膜时的干燥性提高的倾向。

[0973] (脂肪族醇)

[0974] 本实施方式中,脂肪族醇是具有羟基(-OH基)的化合物,从在使用高分子电解质溶液进行制膜时有水共存的情况下存在与水的混溶性和对高分子电解质的疏水性部位进行溶剂化的平衡优异的倾向的观点出发,碳数优选为1~10、更优选为1~7、进一步优选为1~4。若具体例示脂肪族醇,则可列举出甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、1-丁醇、2-丁醇、异丁醇等,这些之中,优选甲醇、乙醇、1-丙醇、1-丁醇。从提高制膜时的干燥性的方面出发,醇的沸点优选为165℃以下,更优选为150℃以下。

[0975] 高分子电解质溶液中的脂肪族醇量相对于溶剂量的比率优选为5质量%以上且70质量%以下,更优选为5质量%以上且60质量%以下,进一步优选为5质量%以上且50质量%以下。通过使醇量比率为5质量%以上,有离子交换膜的穿刺强度提高的倾向。通过使醇量比率为50质量%以下,有高分子电解质溶液的溶液粘度的经时变化率变小的倾向。

[0976] (脂肪族酯)

[0977] 本实施方式中,脂肪族酯是具有酯基(-COOR基;R为烃基)的化合物,从在使用高分子电解质溶液进行制膜时有水共存的情况下存在与水的混溶性和对高分子电解质的疏水性部位进行溶剂化的平衡优异的倾向的方面出发,碳数优选为2~10、更优选为2~8、进一步优选为2~6。若具体例示脂肪族酯,则可列举出甲酸甲酯、甲酸乙酯、甲酸正丙酯、甲酸异丙酯、甲酸正丁酯、甲酸仲丁酯、甲酸异丁酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸正丙酯、乙酸异丙酯、乙酸正丁酯、乙酸仲丁酯、乙酸异丁酯、丁酸甲酯、丁酸乙酯、丁酸正丙酯、丁酸异丙酯、丁酸正丁酯、丁酸仲丁酯、丁酸异丁酯,这些之中,优选乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸正丙酯、乙酸正丁酯。从制膜时的干燥性提高的方面出发,酯的沸点优选为160℃以下,更优选为150℃以下。

[0978] 高分子电解质溶液中的脂肪族酯相对于溶剂量的比率优选为1质量%以上且40质量%以下,更优选为1质量%以上且35质量%以下,进一步优选为1质量%以上且30质量%以下。通过使酯量比率为1质量%以上,有离子交换膜的穿刺强度提高的倾向。通过使酯量比率为30质量%以下,有高分子电解质溶液的溶液粘度的经时变化率变小的倾向。

[0979] 高分子电解质溶液的溶液粘度(25℃)为10mPa·s以上且2,000mPa·s以下、优选为50mPa·s以上且1,000Pa·s以下、更优选为100mPa·s以上且1,000mPa·s以下。通过将高分子电解质溶液的初始溶液粘度(25℃)设为10mPa·s以上,有在涂覆时成为均匀的厚度、高分子电解质溶液的厚度均匀的倾向。通过设为2000mPa·s以下,有涂覆后气泡少、和/或厚度均匀的离子交换膜的厚度变得均匀的倾向。

[0980] 高分子电解质溶液的溶液粘度的适用期表示:对于在10mPa·s以上且2,000mPa·s以下的粘度范围内进行了调整的高分子电解质溶液,在调整后24小时以内测定时的粘度(25℃)增加至2倍以上所需的天数、或超过2,000mPa·s所需的天数中的较少的天数。特别是在作为上述通式C4的全氟碳磺酸的情况下,以往公知技术中,有在上述适当的粘度范围内的适用期短的课题。通过使用本发明的溶剂组成,能够提高适用期。

[0981] 高分子电解质溶液中的固体成分优选为5质量%以上且40质量%以下,更优选为10质量%以上且35质量%以下,进一步优选为10质量%以上且30质量%以下。通过使高分

子电解质溶液中的固体成分为10质量%以上,有在涂覆时能够缩短干燥所需的时间的倾向。通过使高分子电解质溶液中的固体成分为35质量%以下,有高分子电解质溶液的溶液粘度变小的倾向,另外,有溶液粘度的经时增加率变小的倾向。

[0982] (离子交换膜)

[0983] 本实施方式中的离子交换膜例如可以通过将本实施方式的高分子电解质溶液涂布于公知的基材(涂布工序)并使其干燥(干燥工序)、根据需要进行冷却(冷却工序)、进而进行热处理(热处理工序)而得到。涂布干燥表示至少包括涂布工序和干燥工序的一系列工序。

[0984] 作为涂布工序中的涂布方法,没有特别限定,可使用公知的涂布方法。例如,可以使用各种刮刀涂布机、辊涂机、气刀涂布机、棒涂机等装置对支承体进行涂覆。

[0985] 干燥工序中的干燥温度没有特别限定,例如可以为室温~200℃左右。从有抑制全氟磺酸聚合物的热分解的倾向的方面出发,在干燥时间长的情况下,干燥温度优选为150℃以下。另外,在缩短了干燥时间的高速涂覆中,通过使干燥温度为200℃以下,即使是短的干燥时间,也能够得到离子交换膜。

[0986] 干燥工序中的干燥时间没有特别限定,例如可以为10秒~120分钟左右。

[0987] 在干燥工序中,也可以使干燥温度阶段性地变化来进行。

[0988] 作为干燥手段,没有特别限定,例如可列举出热风干燥、电磁波干燥,可以与2种以上的干燥手段组合。

[0989] 冷却工序中的冷却温度例如可以为室温左右,冷却时间例如可以为30~90分钟左右。

[0990] 在干燥工序后实施热处理工序的情况下,热处理工序中的热处理温度例如可以为100~200℃左右,热处理时间可以为5~15分钟左右。

[0991] 高分子电解质溶液在动态光散射粒径测定中,对于处于0.1 μm 以上且低于5.0 μm 的范围的至少1个粒径峰的散射强度(A)与处于5.0 μm 以上且50.0 μm 以下的范围的至少1个粒径峰的散射强度(B),散射强度比(A/B)没有特别限定,优选为 1.0×10^{-2} 以上且 1.0×10 以下。散射强度比(A/B)更优选为 1.0×10^{-2} 以上且 1.0×10 以下、进一步优选为 1.0×10^{-1} 以上且5.0以下、特别优选为 5.0×10^{-1} 以上且2.0以下。动态光散射粒径测定中的散射强度比(A/B)用于判断高分子电解质溶液中的高分子的分散性。即,可以成为溶解的尺度。散射强度比(A/B)的测定可以通过后述实施例中记载的方法进行。通过使散射强度(1/nm)的比(A/B)为 1.0×10 以下,有高分子电解质在溶剂中的分散性进一步提高的倾向。即,随着散射强度(B)相对于散射强度(A)变大,有高分子电解质在溶剂中的分散性提高的倾向。通过使散射强度比(A/B)为 1.0×10^{-2} 以上,有能够抑制高分子电解质分解、低分子化的倾向。散射强度比(A/B)可以通过缩短滞留时间或者降低溶解时的温度而设为较大的值,可以通过延长滞留时间或者提高溶解时的温度而设为较小的值,可以设为期望的散射强度比(A/B)。

[0992] 作为判断高分子电解质在溶剂中的溶解的基准,作为除上述动态光散射粒径测定中的散射强度比(A/B)以外的测定方法,也可以使用固体成分重量为20质量%的高分子电解质溶液的UV测定中的波长800nm的透射率。高分子电解质溶液的透射率没有特别限定,优选为90%T以上,更优选为95%T以上,进一步优选为98%T以上。通过使高分子电解质溶液的透射率为90%T以上,有高分子电解质在溶剂中的分散性提高的倾向。前述UV测定可以通

过后述实施例中记载的方法进行。

[0993] 高分子电解质所含的氟离子的浓度没有特别限定,相对于氟树脂G1的固体成分重量,优选为0.1ppm(ppm表示百万分率,parts per million)以上且500ppm以下。通过使氟离子浓度为500ppm以下,有离子交换膜的耐热水溶解性、以及将离子交换膜用作燃料电池用电极催化剂层时燃料电池的化学耐久性提高的倾向。

[0994] 离子交换膜所含的Fe浓度没有特别限定,相对于氟树脂G1的固体成分重量,优选为0.010ppm以上且10ppm以下,更优选为0.050ppm以上且5ppm以下,进一步优选为0.10ppm以上且1ppm以下。通过使Fe浓度为10ppm以下,在将离子交换膜用于燃料电池时,诱发燃料电池运转中产生自由基的Fe的浓度变少,离子交换膜的劣化得到抑制,有燃料电池的化学耐久性提高的倾向。通过使Fe浓度为0.010ppm以上,不经历去除Fe的工序就能够制造高分子电解质溶液和离子交换膜,有生产率提高的倾向。

[0995] 离子交换膜所含的氟树脂G1的高分子链末端的结构没有特别限定,可列举出 $-CF_2H$ 基、 $-CF_3$ 基、 $-COOH$ 基、 $-COONa$ 基等。其中,优选为 $-CF_2H$ 基。相对于氟树脂G1的高分子链末端的总数, $-CF_2H$ 基的量优选为40%以上,更优选为50%以上,进一步优选为90%以上。通过使 $-CF_2H$ 基的量相对于氟树脂G1的高分子链末端的总数为40%以上,与末端为 $-COOH$ 基或 $-COONa$ 基的离子交换膜相比,芬顿耐性提高,在将离子交换膜用于燃料电池时,有燃料电池的化学耐久性提高的倾向。另外,与末端为 $-CF_3$ 基的离子交换膜相比,无需经历氟化工序等后负荷的制造工艺,因此有生产率提高的倾向。

[0996] 离子交换膜的换算穿刺强度(将湿润状态下的穿刺强度换算为每 $25\mu m$ 的值)优选为 $30gf/25\mu m$ 以上,更优选为 $40gf/25\mu m$ 以上,进一步优选为 $50gf/25\mu m$ 以上。通过将换算穿刺强度设为 $30gf/25\mu m$ 以上,有可得到制造薄膜的离子交换膜所需的机械强度的倾向。本实施方式中,换算穿刺强度的上限没有特别限定,从确保适度的含水率的观点出发,优选为 $100gf/25\mu m$ 以下。

[0997] (卷绕体)

[0998] 本实施方式中的卷绕体是指将带状的膜卷取在筒状的芯的周围而成的物体。芯的材质没有特别限定,可列举出树脂、金属等。作为树脂,可列举出聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、ABS树脂、环氧树脂、聚酯、聚氯乙烯、聚偏二氯乙烯、聚酰亚胺、聚酰胺、聚酰胺酰亚胺等。

[0999] (卷绕体中卷取的离子交换膜的宽度和长度)

[1000] 将连续制膜的离子交换膜作为卷绕体卷取时的离子交换膜的宽度优选为100mm以上且1,000mm以下,更优选为150mm以上且800mm以下,进一步优选为200mm以上且600mm以下。通过使离子交换膜的宽度为100mm以上,例如在制成用于燃料电池和氧化还原液流电池的离子交换膜时,燃料电池和氧化还原液流电池的单元面积变大,能够得到大的输出。通过使离子交换膜的宽度为600mm以下,有能够减小离子交换膜的膜厚的偏差的倾向。

[1001] 离子交换膜的长度优选为0.1m以上且1,000m以下,更优选为0.5m以上且700m以下,进一步优选为1.0m以上且500m以下。通过使离子交换膜的长度为1m以上,高分子电解质溶液的涂布膜的厚度变得均匀,有得到的离子交换膜的膜厚的均匀性提高的倾向。通过使离子交换膜的长度为500m以下,每1个得到的卷绕体的重量减轻,有处理性提高的倾向。

[1002] <氧化还原液流电池用单元>

[1003] 作为本实施方式的离子交换膜的用途,可例示出氧化还原液流电池用单元、氧化

还原液流电池、固体高分子电解质型燃料电池、食盐电解、碱水电解、二氧化碳电解还原等，作为适宜的用途，可列举出氧化还原液流电池用单元、氧化还原液流电池。

[1004] 氧化还原液流电池用单元含有：包含第1氧化还原活性物质的第1电解液、包含第2氧化还原活性物质的第2电解液、与前述第1电解液接触的第1电极、与前述第2电解液接触的第2电极、以及配置在前述第1电解液与第2电解液之间的隔膜，从而构成。需要说明的是，还可以包含本领域技术人员通常利用的前述构成要素以外的要素、以及可从与氧化还原液流电池用单元相关的公知文献和专利等公知信息中知晓的要素。若例示前述要素，则可列举出双极板、框架、压缩性密封件、导电添加剂、平衡单元等。

[1005] 图1示出前述氧化还原液流电池用单元的概要图的一例。氧化还原液流电池用单元10具有电解槽6，所述电解槽6包含：包含由第1电极形成的电极1（图1中为正极）的单元室2、包含由第2电极形成的电极3（图1中为负极）的单元室4、将前述单元室2与前述单元室4隔离分开的作为隔膜的隔膜5。前述单元室2和单元室4含有包含氧化还原活性物质。包含氧化还原活性物质的电解液例如分别由电解液罐7和罐8储藏，并通过泵等向各单元室供给。另外，由氧化还原液流电池用单元产生的电流可以经由交流/直流转换装置9从直流转换为交流，也可以经由交流/直流转换装置9从交流转换为直流，填充氧化还原液流电池用单元。本实施方式的氧化还原液流电池用单元优选为氧化还原液流二次电池用单元。

[1006] <氧化还原液流电池>

[1007] 通过层叠前述氧化还原液流电池用单元，可以制成氧化还原液流电池。在层叠时，各氧化还原液流电池用单元间可以借助双极板进行通电。

[1008] 作为双极板的材质，没有特别限定，可例示出碳、石墨、金属。另外，前述材质也可以分散有碳颗粒、碳纤维、金属颗粒、金属纤维、石墨烯和碳纳米管。

[1009] 前述材质可以单独使用1种，也可以组合使用多种。

[1010] 从有时能够提高电极与电解液的接触的方面出发，双极板也可以具有各种流路。作为流路，没有特别限定，可例示出Serpentine（蛇形）、Interdigitated（交叉）、Parallel（平行）、Multi-parallel（多平行）、Discontinuous（非连续）、以及将前述流路组合而成的流路。

[1011] <电解液>

[1012] 本实施方式中的电解液是包含氧化还原活性物质和电解溶剂的液体。

[1013] 氧化还原活性物质是指在氧化还原液流电池用单元中具有与电动势直接相关的氧化还原活性的物质。作为本实施方式中使用的氧化还原活性物质，没有特别限定，可列举出金属系氧化还原活性物质、非金属系氧化还原活性物质、有机系氧化还原活性物质等，均可中性化合物，也可为离子性化合物。

[1014] 金属系氧化还原活性物质为包含至少1个金属原子的物质，可包含多个同种的金属原子，也可包含多个不同种的金属。作为金属系氧化还原活性物质中使用的金属原子，没有特别限定，可列举出铝、钛、钒、铬、锰、铁、钴、镍、铜、锌、锡、铅和铈等，这些之中，优选钛、钒、铬、锰、铁和铈。另外，从能够使第1氧化还原活性物质与第2氧化还原活性物质为同种的观点出发，优选钒、铁、铜、锡，进一步优选钒、铁，特别优选钒。

[1015] 金属系氧化还原活性物质可以具有通常使用的活性物质配体，若例示配体，则可列举出氰化物离子、乙酰丙酮、乙二胺、乙二胺四乙酸、二亚乙基三胺五乙酸、一氧化碳、联

吡啶、联吡啶、乙二醇、丙二醇、乙二硫醇、丁二硫醇、三联吡啶、二亚乙基三胺、三氮杂环壬烷、三(羟基甲基)氨基甲烷、抗坏血酸、柠檬酸、乙醇酸、葡萄糖酸、乙酸、甲酸、苯甲酸、苹果酸、马来酸、邻苯二甲酸、肌氨酸、水杨酸、草酸、尿素、氨基苯酚盐和乳酸等。

[1016] 活性物质配体可以单独使用1种,也可以组合使用多种。

[1017] 非金属系氧化还原活性物质中使用的物质没有特别限定,可列举出氯、溴、硫、多硫化物等。

[1018] 作为有机系氧化还原活性物质,没有特别限定,可列举出紫罗碱、其衍生物和在高分子侧链中具有紫罗碱结构的化合物;2,2,6,6-四甲基-1-哌啶基氧自由基、其衍生物和在高分子侧链中具有2,2,6,6-四甲基-1-哌啶基氧自由基结构的化合物;二茂铁、其衍生物和在高分子侧链中具有二茂铁结构的化合物;醌、其衍生物和在高分子侧链中具有醌结构的化合物;蒽醌、其衍生物和在高分子侧链中具有蒽醌结构的化合物;喹啉、其衍生物和在高分子侧链中具有喹啉结构的化合物等。

[1019] 氧化还原活性物质可以单独使用1种,也可以组合使用多种。

[1020] 将前述氧化还原活性物质用于氧化还原液流电池用单元时,可以根据期望的特性组合使用在正极的电解液中使用的氧化还原活性物质和在负极的电解液中使用的氧化还原活性物质。作为氧化还原活性物质的组合,没有特别限定,可列举出钒/钒、铁/铁、铅/铅、铜/铜、铁/铬、铬/溴、锌/溴、多硫化物/溴、锌/铈、锌/镍、锌/铈、锌/碘、钛/锰、钒/铈、钒/锰等组合。这些之中,从得到高电动势、充放电中的稳定性优异的方面出发,优选为钒/钒、铁/铁、铁/铬、铬/溴、锌/溴、钛/锰,更优选为钒/钒、铁/铁、锌/溴,特别优选为钒/钒。

[1021] 正极和负极的氧化还原活性物质均为钒时,也表述为钒氧化还原液流电池用单元、钒氧化还原液流电池。另外,正极和负极的氧化还原活性物质均为钒时,通过在正极使用 $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$ 、在负极中使用 $\text{V}^{2+}/\text{V}^{3+}$ 的氧化还原对,利用氧化还原反应来进行充放电。充电时,伴随前述氧化还原反应,在正极的单元室中,质子(H^+)变得过量,另一方面,在负极的单元室中,质子(H^+)不足。隔膜使正极的单元室的过量质子选择性地移动至负极室,保持电中性。放电时进行与此相反的反应并保持电中性。

[1022] 作为电解液中使用的电解溶剂,没有特别限定,可列举出水、醇类、腈类、酯类、酮类、醚类、脂肪族烃类、芳香族烃类等。这些之中,从使氧化还原液流电池用单元工作时的安全性提高的观点出发,优选为水。

[1023] 若具体例示前述电解溶剂,则可列举出甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、己醇、环己醇、乙二醇、二乙二醇、甘油等醇类;乙腈、丙腈、苄腈等腈类;乙酸乙酯、乙酸丁酯等酯类;丙酮、甲乙酮、甲基异丁基酮、环己酮等酮类;二乙醚、四氢呋喃、甲基四氢呋喃、二噁烷、乙二醇二乙醚、二乙二醇二甲醚等醚类;戊烷、己烷、环己烷、庚烷、辛烷、氯仿、二氯甲烷、四氯甲烷等脂肪族烃类;苯、甲苯、二甲苯、氯苯、二氯苯、苯酚、甲酚等芳香族烃类等。

[1024] 电解液中使用的电解溶剂可以是单独1种,也可以组合多种。

[1025] 电解液中可以进一步使用电解质。前述电解质是在电解液中解离成离子并提高电解液的导电性的物质。作为电解质,没有特别限定,可列举出硫酸、盐酸、硝酸、乙酸、磷酸、氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化钙、乙酸钠等。

[1026] 电解液中使用的电解质可以是单独1种,也可以组合多种。

[1027] 电解液中可以根据期望的电解液的特性而加入添加剂。作为添加剂,没有特别限

定,可列举出乙二醇、二乙二醇、聚乙二醇、甘油、甘露醇、山梨糖醇、季戊四醇、三(羟基甲基)氨基甲烷、玉米淀粉、玉米糖浆、明胶、甘油、瓜尔胶、果胶、表面活性剂等。

[1028] 电解液中使用的添加剂可以是单独1种,也可以组合多种。

[1029] <电极>

[1030] 本实施方式的电极没有特别限定。作为电极,例如可列举出金属电极和碳电极。

[1031] 作为金属电极的材质,没有特别限定,可列举出铝、金、银、铜、铬、钼、镍、铈、钛、铌、锌、锡、前述金属的复合物等。作为金属电极的形状,没有特别限定,可列举出板状、格子状、网眼状(菱形、龟甲型)、线状、棒状等。

[1032] 作为碳电极,没有特别限定,可列举出玻璃状碳电极、热解碳电极、碳毡电极、碳纸电极、碳泡沫电极、碳布电极、碳针织电极、碳纳米纤维片电极、活性炭纤维片电极等。在所述电极中,在使液体或气体在电极内部流通的用途中,优选具有连续空隙,更优选为具有连续空隙的多孔体。作为具有连续空隙的碳电极,可例示出碳毡电极、碳纸电极、碳泡沫电极、碳布电极、碳针织电极、碳纳米纤维片电极、活性炭纤维片电极等。这些之中,从由于柔软性高、表面积大而能够降低电阻的观点出发,优选碳毡、碳纸、碳泡沫,更优选碳泡沫。碳泡沫优选具有碳部分三维连续的结构。从能够实现高柔软性和高表面积的观点出发,碳泡沫优选具有线状部和将前述线状部键合的键合部。

[1033] 若具体例示碳毡和碳纸,则可列举出SGL CARBON公司制SIGRACELL(注册商标)KFD系列、GFA系列、GFD系列、SGL系列和SIGRACET(注册商标)系列、东洋纺株式会社制碳毡(例如XF30A、BW-309)、日本碳株式会社制CARBORON(注册商标)GF系列(例如GF-20、GF-3F)、东丽株式会社制TORAYCA(商标)TGP系列、三菱化学公司制PYROFIL(商标)系列、GRAFIL(商标)系列、昭和电工株式会社制VGCF(注册商标)片、MERSEN公司制碳毡和石墨毡等。可以根据需要对它们实施氧化等活化处理。

[1034] 碳泡沫可以通过公知方法(国际申请公开专利2018/096895号公报、国际申请公开专利2018/168741号公报、国际申请公开专利2020/045645号公报)来制造。

[1035] 电极可以单独使用1种,也可以组合使用多种。

[1036] <膜电极接合体>

[1037] 本实施方式中的膜电极接合体为将离子交换膜与至少一个电极接合而成的结构。该接合是指离子交换膜与至少一个电极连接,通过接合,离子交换膜与至少一个电极能够一体化。例如,在具备离子交换膜和两个电极的隔膜电极接合体中,在组装氧化还原液流电池用单元时,不需要依次组装电极、离子交换膜和电极的工序,能够设为1个工序,有能够抑制制造成本的倾向,因此有时优选使用。

[1038] 作为将离子交换膜与至少一个电极接合的方法,没有特别限定,可例示出使用热压和/或热辊压制的方法。

[1039] 接合时的温度没有特别限定,但在离子交换膜与电极的接合不充分的情况下,离子交换膜的弹性模量会降低,从有离子交换膜与电极的接合提高的倾向的方面出发,优选设为室温以上。从有能够抑制离子交换膜的变质的倾向的方面出发,接合时的温度优选为250℃以下、更优选为200℃以下、进一步优选为170℃以下、特别优选为150℃以下。

[1040] 接合时的压力没有特别限定,为大于0MPa的压力。从有离子交换膜与电极的接合提高的倾向的方面出发,优选为0.01MPa以上,更优选为0.05MPa以上,进一步优选为

0.08MPa以上,特别优选为0.1MPa以上。从有能够抑制电极的变质的倾向的方面出发,优选为100MPa以下,更优选为50MPa以下,进一步优选为20MPa以下,特别优选为10MPa以下。

[1041] 接合时的时间没有特别限定,为大于0秒的时间。从有离子交换膜与电极的接合提高的倾向的方面出发,优选为0.01秒以上,更优选为0.1秒以上,进一步优选为0.5秒以上,特别优选为1秒以上。从有能够降低制造膜电极接合体时的成本的倾向的方面出发,优选为10小时以下,更优选为5小时以下,进一步优选为2小时以下,特别优选为1小时以下。

[1042] 接合时的气氛没有特别限定,可例示出空气、氮气、氩气。从有能够降低制造膜电极接合体时的成本的倾向的方面出发,优选空气、氮气,更优选空气。

[1043] 本实施方式的膜电极接合体的用途可例示出氧化还原液流电池用单元、氧化还原液流电池、固体高分子电解质型燃料电池、食盐电解、碱水电解、二氧化碳电解还原等,作为适宜的用途,可列举出氧化还原液流电池用单元、氧化还原液流电池。

[1044] 通过使用本实施方式的氧化还原液流电池用单元和氧化还原液流电池,能够提供电力的供给/需求量平滑化、使从太阳能、风能等可再生能源得到的变动的电力稳定化的机构。若更具体地例示,则能够提供从可再生能源得到的电力的合并、电力峰值负载偏移、输电网的稳定化、基础负载电力、能量套利交易(Energy Arbitrage)、弱输电网的支持、频率调整以及前述的任意组合。另外,也能够作为不利用输电网的远程露营、前线作战基地、输配电网电信、远程传感器等的电源使用。

[1045] 本实施方式的氧化还原液流电池用单元和氧化还原液流电池可以具备控制系统、电力调节单元。

[1046] 通过使用控制系统,能够控制各种阀、泵、循环回路、传感器、缓和装置、其他电子/硬件控制装置、安全防护装置等的动作。

[1047] 通过使用电力调整单元,能够将输入电力的电压和电流转换为最适合于氧化还原液流电池用单元和/或氧化还原液流电池的形态,能够将输出电力的电压和电流转换为最适合于任意用途的形态。例如,在氧化还原液流电池用单元和/或氧化还原液流电池与输电网连接的情况下,在充电循环中,电力调节单元能够将输入AC电力转换为适合的电压和电流的DC电力。另外,在放电循环中,氧化还原液流电池用单元和/或氧化还原液流电池生成DC电力,电力调节单元能够将前述DC电力转换为适合于向输电网发送的电压和频率的AC电力。

[1048] 以下通过实施例来进一步对本实施方式具体进行说明,但并不限定于以下的实施例。

[1049] <膜厚测定A>

[1050] 隔膜的膜厚使用膜厚计“543-551-1/215-151”(Mitutoyo公司制)进行测定。需要说明的是,膜厚使用在5处测量的结果的平均值。

[1051] <膜厚测定B>

[1052] 阴离子交换性树脂层的膜厚利用扫描型电子显微镜(SEM)观察隔膜的截面并进行测定。具体而言,使用SEM“SU8010”(Hitachi High-Technologies制),在2万倍的观察图像中测定膜厚。隔膜的截面露出是将隔膜用环氧树脂系粘接剂(Konishi Co.,Ltd.制、“Epoclear”)包埋后,使用切片“EMUC7”(Leica公司制)进行的。需要说明的是,在包埋隔膜时,在阴离子交换性树脂层与环氧树脂系粘接剂接触的情况下,将在所测定的隔膜的阴

离子交换性树脂层的面载置磺酸膜“Nafion (商标) NR211” (Chemours公司制) 并利用压制机 (北川精机公司制、“KVHCII”) 在室温、2MPa、30秒的条件下进行了层叠的膜与上述同样地包裹, 进行截面露出。需要说明的是, 膜厚使用在5处观察的结果的平均值。

[1053] <当量重量 (EW) 测定>

[1054] 将测定对象0.02~0.10g浸渍于50mL的25℃饱和NaCl水溶液(0.26g/mL)中, 一边搅拌一边放置10分钟后, 使用酚酞(富士胶片和光纯药株式会社制、试剂特级)作为指示剂, 使用0.01mol/L氢氧化钠水溶液(富士胶片和光纯药株式会社制、容量滴定用)进行中和滴定。

[1055] 更具体而言, 将中和滴定后得到的酸性基团成为Na的膜用纯水漂洗后, 使用真空恒温干燥机(东京理科器械株式会社制、VOS-451SD)进行真空干燥并称量。将中和所需的氢氧化钠的当量设为M(mmol), 将真空干燥后的测定对象的质量设为W(mg), 由下述式求出当量重量(g/eq)。

[1056] 当量重量 = (W/M) - 22

[1057] 需要说明的是, 在测定对象的酸性基团的至少一部分与碱性物质反应而形成了盐的情况下, 按照以下的(1)~(2)的步骤处理后进行前述测定。

[1058] (1) 将测定对象浸渍于1mol/L硫酸(富士胶片和光纯药株式会社制、容量分析用)中。

[1059] (2) 在60℃下加热1小时后, 重复3次水洗的操作。

[1060] <熔体流动指数 (MFI) 测定>

[1061] 熔体流动指数 (MFI) 的测定按照ASTM:D1238(测定条件: 温度270℃、载荷2160g)进行测定。MFI用每10分钟的克数(g/10分钟)表示所挤出的物质的重量。

[1062] <熔体流动速率 (MFR) 测定>

[1063] 熔体流动速率 (MFR) 测定基于JIS K-7210, 使用节流孔的内径2.09mm、长度8mm的装置, 在温度270℃、载荷2.16kg的条件下, 测定氟树脂G1前体的熔体流动速率 (MFR、g/10分钟)。

[1064] <氧化还原液流电池用单元评价>

[1065] 氧化还原液流电池用单元评价中, 使用由Viton(商标)橡胶制垫片、聚偏二氯乙烯制流路框、具备铜制的电极端子的石墨制双极板(材质为东海碳素公司制“G347”)、丙烯酸系树脂制端板构成的单元。隔膜将实施例和比较例中制作的隔膜切出50mm×90mm来使用。Viton(商标)橡胶制垫片的膜厚以电极的压缩率(压缩前后的厚度之比)成为50%的方式进行了调节。电极切出20mm×25mm使用。

[1066] 将隔膜、2片电极以及单元构成部件按照丙烯酸系树脂制端板、具备铜制的电极端子的石墨制双极板、Viton(商标)橡胶制垫片、聚偏二氯乙烯制流路框、电极、隔膜、电极、Viton(商标)橡胶制垫片、具备铜制的电极端子的石墨制双极板、丙烯酸系树脂制端板的顺序进行组合, 使用不锈钢制螺栓进行紧固。需要说明的是, 在聚偏二氯乙烯制流路框与隔膜之间也设置了Viton(商标)橡胶制垫片。向电解液罐中加入钒离子浓度1.6M、钒离子价数3.5价、硫酸根离子浓度4.5M的硫酸钒溶液7mL, 以流速7mL/min进行循环。充放电试验使用充放电电源装置“PFX2011”(制品名、菊水电子工业株式会社制)、控制单元“PFX2121”(制品名、菊水电子工业株式会社制), 以恒定电流法进行。电压范围设为1.00~1.55V, 电流密度

设为80mA/cm²。

[1067] <电流效率>

[1068] 电流效率通过将充放电100次循环时的放电容量除以充电容量而求出。

[1069] <电压效率>

[1070] 电压效率通过将充放电100次循环时的放电平均电压除以充电平均电压而求出。

[1071] <电力效率>

[1072] 电力效率通过将充放电100次循环时的放电电力量除以充电电力量而求出。

[1073] [制造例1:碳泡沫电极的制造]

[1074] 参考国际申请公开专利2020/045645号公报的实施例9,通过下述方法制造碳泡沫电极。

[1075] 在三聚氰胺树脂泡沫(尺寸:400mm×400mm×40mm)的周围配置厚度1.2mm的SUS板作为间隔物,用厚度10mm的石墨板从上下夹持,导入真空热压机(北川精机公司制,KVHC-II)。接着,一边利用真空泵进行减压排气,一边将压制机内的温度以5°C/分钟的升温速度升温至360°C,保持5分钟。在升温中和在360°C下保持的期间,以3.0MPa的压力进行压制。然后,将机内的温度降温至50°C后,使真空泵停止,解除压制。

[1076] 将得到的压制后的样品投入热处理炉(ULVAC公司制,6-L14)内,一边进行减压排气一边以2L/分钟的流量向炉内供给氮气,并且将炉内的温度以5°C/分钟的升温速度升温至1100°C,保持1小时。然后,将炉内的温度降温至室温后,使真空泵停止。

[1077] 将得到的热处理后的样品投入设定为330°C的炉内温度且以1L/分钟的流量供给了干燥空气的网带式电炉内,保持1小时,由此制造碳泡沫电极。

[1078] [制造例2]

[1079] 按照日本特开2002-231269号公报的比较例2,制造作为上述通式G8:CFZ¹=CZ²Z³[G8](Z¹=Z²=Z³=F)与上述通式G9:CF₂=CF-O-(CF₂CFXO)_n-A[G9](X=CF₃、A=(CF₂)₂-SO₂F)的共聚物的氟树脂G1前体。在聚对苯二甲酸乙二醇酯基材上使利用T模法得到的氟树脂G1前体成膜。利用膜厚测定A测定得到的基材上的氟树脂G1前体膜的厚度,结果为50μm。对所制造的氟树脂G1前体进行MFI测定,结果为20g/10分钟。

[1080] [制造例3]

[1081] 将制造例2中得到的氟树脂G1前体膜从基材剥离,浸渍于碱混合液(二甲基亚砷(富士胶片和光纯药株式会社制、试剂特级、以下记载的二甲基亚砷使用相同的制造商和标准)、氢氧化钾(富士胶片和光纯药株式会社制、试剂特级、以下记载的氢氧化钾使用相同的制造商和标准)和蒸馏水(林纯药工业株式会社制、以下记载的蒸馏水使用相同制造商的产品)的质量比为5:30:65的溶液)中,在95°C下处理1小时。自然冷却至室温后,取出处理后的膜,进行水洗。以下,将前述基于碱混合液的操作也称为“水解”。

[1082] 将得到的膜浸渍于1mol/L硫酸(富士胶片和光纯药株式会社制、容量分析用、以下记载的1mol/L硫酸使用相同的制造商和标准)中,在60°C下处理1小时。自然冷却至室温后,取出处理后的膜,进行水洗。将得到的膜浸渍于1mol/L硫酸中,在60°C下处理1小时,进行水洗,将这样的操作重复2次。以下,将前述基于硫酸的操作也称为“H型转换”。将得到的膜在120°C下干燥20分钟,由此制造氟树脂G1膜。

[1083] 对得到的膜进行当量重量测定,结果为950g/eq。

[1084] [制造例4]

[1085] 按照国际申请公开专利2007/089017号公报的实施例3,制造作为上述通式G8 ($Z^1 = Z^2 = Z^3 = F$) 与上述通式G9 ($X = CF_3$ 、 $A = (CF_2)_2 - SO_2F$) 的共聚物的氟树脂G1前体。在聚对苯二甲酸乙二醇酯基材上使利用T模法得到的氟树脂G1前体成膜。利用膜厚测定A测定得到的基材上的氟树脂G1前体膜的厚度,结果为50 μm 。对所制造的氟树脂G1前体进行MFI测定,结果为16g/10分钟。

[1086] [制造例5]

[1087] 将制造例4中得到的前体膜进行水解、进行H型转换,在120 $^{\circ}C$ 下干燥20分钟,由此制造氟树脂G1膜。

[1088] 对得到的膜进行当量重量测定,结果为980g/eq。

[1089] [制造例6]

[1090] 按照国际申请公开专利2006/028190号公报的实施例3,制造作为上述通式G8 ($Z^1 = Z^2 = Z^3 = F$) 与上述通式G9 ($X = CF_3$ 、 $A = (CF_2)_2 - SO_2F$) 的共聚物的氟树脂G1前体。在聚对苯二甲酸乙二醇酯基材上使利用T模法得到的氟树脂G1前体成膜。利用膜厚测定A测定得到的基材上的氟树脂G1前体膜的厚度,结果为90 μm 。对所制造的氟树脂G1前体进行MFI测定,结果为20g/10分钟。

[1091] [制造例7]

[1092] 将制造例6中得到的前体膜进行水解、进行H型转换,在120 $^{\circ}C$ 下干燥20分钟,由此制造氟树脂G1膜。

[1093] 对得到的膜进行当量重量测定,结果为901g/eq。

[1094] [制造例8:侧链杂芳香环树脂的制造]

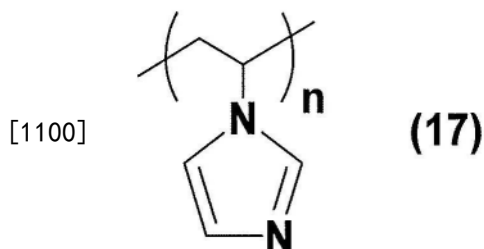
[1095] 在1L三口烧瓶中加入1-乙烯基咪唑 (Sigma-Aldrich公司制、150g、1.59mol)、N,N-二甲基甲酰胺 (富士胶片和光纯药株式会社制、试剂特级、450mL、以下记载的二甲基亚砜使用相同的制造商和标准) 和搅拌子,一边搅拌20分钟,一边进行氮气鼓泡。然后,在氮气流下加入2,2'-偶氮二异丁腈 (富士胶片和光纯药株式会社制、和光特级、262mg、1.60mmol),进而一边搅拌10分钟,一边进行氮气鼓泡。将1L三口烧瓶放入设定为65 $^{\circ}C$ 的油浴中,一边搅拌一边加热21小时后,从油浴中取出,自然冷却至室温。在10L可拆式烧瓶中加入乙酸乙酯 (富士胶片和光纯药株式会社制、试剂特级、5.00L) 和搅拌子,一边搅拌一边加入1L三口烧瓶的内容物。将析出的固体过滤,将得到的过滤物在50 $^{\circ}C$ 下进行真空干燥,由此得到白色固体 (83.5g)。在2L烧瓶中加入得到的白色固体 (83.5g)、甲醇 (富士胶片和光纯药株式会社制、试剂特级、1.25L)、搅拌子并进行搅拌,由此得到溶液。在30L容器中加入乙酸乙酯 (富士胶片和光纯药株式会社制、试剂特级、17.5L),一边利用搅拌机 (新东科学公司制) 附带的搅拌叶片进行搅拌,一边加入2L烧瓶的内容物。将析出的固体过滤,将得到的过滤物在50 $^{\circ}C$ 下真空干燥,由此制造具有下述通式17所示的结构侧链杂芳香环树脂 (72.1g、NMR纯度96.6mol%)。

[1096] 需要说明的是,NMR纯度通过如下方式算出:将样品溶解于甲醇-d4 (富士胶片和光纯药株式会社制、NMR用、99.8% (含0.05vol% TMS)) 中,添加2-丙醇 (富士胶片和光纯药株式会社制、试剂特级) 作为内标物质,在下述条件下进行 1H NMR测定。另外,后述制造例中的 1H NMR测定同样地进行。

[1097] 测定装置:JNM-ECZ400S型核磁共振装置(日本电子株式会社制)

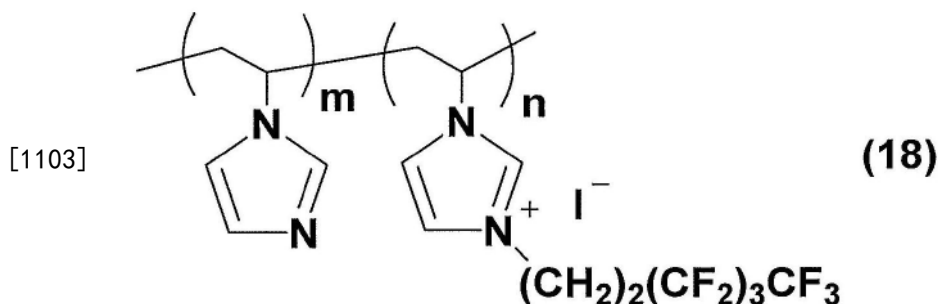
[1098] 基准物质:四甲基硅烷(0.00ppm)

[1099] 累积次数:8次



[1101] [制造例9:侧链杂芳香环树脂的制造]

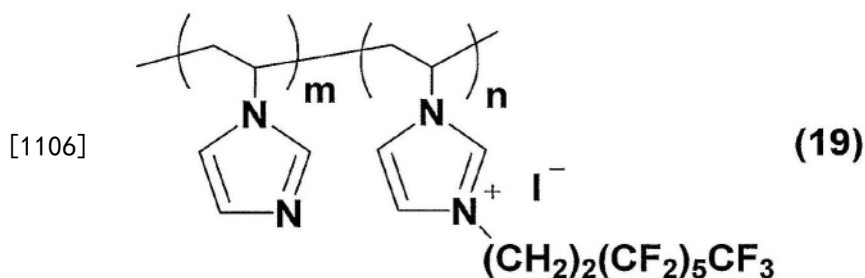
[1102] 在200mL三口烧瓶中加入制造例8中制造的聚乙烯基咪唑(6.70g、71.2mmol)、N,N-二甲基甲酰胺(富士胶片和光纯药株式会社制、试剂特级、100mL)、搅拌子,一边搅拌一边进行10分钟氮气鼓泡。在氮气流下,在200mL三口烧瓶中加入1H,1H,2H,2H-九氟己基碘化物(东京化成工业公司制、13.3g、35.6mmol),进行10分钟氮气鼓泡。将200mL三口烧瓶放入设定为80℃的油浴中,边搅拌边加热24小时后,从油浴中取出,自然冷却至室温。在2L烧杯中加入乙酸乙酯(富士胶片和光纯药株式会社制、试剂特级、1.20L)、搅拌子,一边搅拌一边加入200mL三口烧瓶的内容物。将析出的固体过滤,将得到的过滤物在60℃下进行真空干燥,由此得到粗产物(15.7g)。在300mL烧瓶中加入粗产物(15.7g)、甲醇(富士胶片和光纯药株式会社制、试剂特级、100mL)、2,2,2-三氟乙醇(富士胶片和光纯药株式会社制、和光特级、60mL)、搅拌子,进行搅拌,得到溶液。在4L烧杯中加入乙酸乙酯(富士胶片和光纯药株式会社制、试剂特级、1.76L)、搅拌子,一边搅拌一边加入300mL烧瓶的内容物。将析出的固体过滤,将得到的过滤物在60℃下进行真空干燥,由此制造具有下述通式18所示的结构单元的侧链杂芳香环树脂(14.7g)。不使用内标物质地对得到的产物进行¹HNMR测定,结果为m=0.5、n=0.5(m和n表示侧链杂芳香环树脂中的摩尔比率,根据咪唑结构的3H与(CH₂)₂的4H的比率算出m、n)。



[1104] [制造例10:侧链杂芳香环树脂]

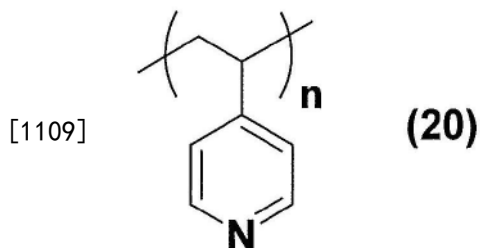
[1105] 在200mL三口烧瓶中加入制造例8中制造的聚乙烯基咪唑(5.70g、60.6mmol)、N,N-二甲基甲酰胺(富士胶片和光纯药株式会社制、试剂特级、85.5mL)、搅拌子,一边搅拌一边进行10分钟氮气鼓泡。在氮气流下,在200mL三口烧瓶中加入1H,1H,2H,2H-十三氟-正辛基碘化物(东京化成工业公司制、14.4g、30.3mmol),进行10分钟氮气鼓泡。将200mL三口烧瓶放入设定为80℃的油浴中,边搅拌边加热24小时后,从油浴中取出,自然冷却至室温。在2L烧杯中加入乙酸乙酯(富士胶片和光纯药株式会社制、试剂特级、1.05L)、搅拌子,一边搅拌一边加入200mL三口烧瓶的内容物。将析出的固体过滤,将得到的过滤物在60℃下进行真空

干燥,由此得到粗产物(15.2g)。在300mL烧瓶中加入粗产物(15.7g)、甲醇(富士胶片和光纯药株式会社制、试剂特级、100mL)、2,2,2-三氟乙醇(富士胶片和光纯药株式会社制、和光特级、50mL)、搅拌子,进行搅拌,得到溶液。在4L烧杯中加入乙酸乙酯(富士胶片和光纯药株式会社制、试剂特级、1.65L)、搅拌子,一边搅拌一边加入300mL烧瓶的内容物。将析出的固体过滤,将得到的过滤物在60℃下进行真空干燥,由此制造具有下述通式19所示的结构单元的侧链杂芳香环树脂(14.4g)。不使用内标物质地对得到的产物进行¹HNMR测定,结果为m=0.5、n=0.5(m和n表示侧链杂芳香环树脂中的摩尔比率,根据咪唑结构的3H与(CH₂)₂的4H的比率算出m、n)。



[1107] [制造例11:侧链杂芳香环树脂]

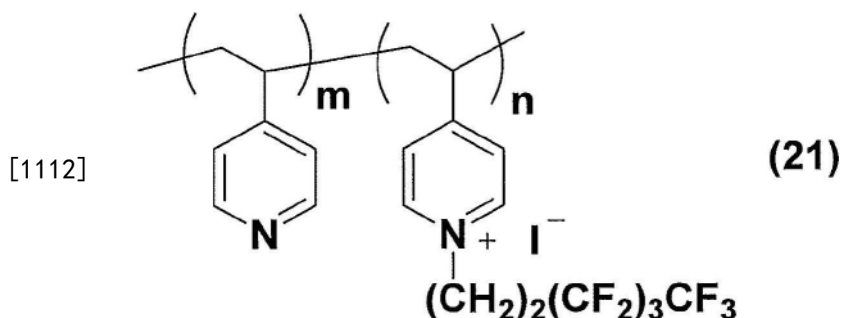
[1108] 在2L烧瓶中加入聚(4-乙烯基吡啶)(Sigma-Aldrich公司制、平均Mw~160,000、120g)、乙醇(富士胶片和光纯药株式会社制、试剂特级、1.37L)、搅拌子,进行搅拌而制成溶液。在30L不锈钢制罐中加入蒸馏水(林纯药工业株式会社制、13.5L),加入2L烧瓶的内容物。回收析出的固体,用80℃的真空干燥机将其干燥并粉碎,得到具有下述通式(20)所示的结构单元的侧链杂芳香环树脂(聚(4-乙烯基吡啶))(104g、NMR纯度98.9mol%)。NMR纯度通过¹HNMR测定而算出。



[1110] [制造例12]

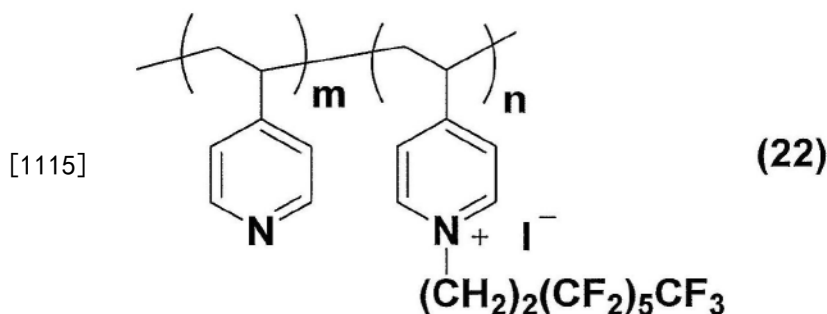
[1111] 在200mL三口烧瓶中加入制造例11中制造的聚(4-乙烯基吡啶)(7.20g、68.5mmol)、N,N-二甲基甲酰胺(富士胶片和光纯药株式会社制、试剂特级、108mL)、搅拌子,一边搅拌一边进行10分钟氮气鼓泡。在氮气流下,在200mL三口烧瓶中加入1H,1H,2H,2H-九氟己基碘化物(东京化成工业公司制、12.8g、34.2mmol),进行10分钟氮气鼓泡。将200mL三口烧瓶放入设定为100℃的油浴中,边搅拌边加热24小时后,从油浴中取出,自然冷却至室温。在2L烧杯中加入乙酸乙酯(富士胶片和光纯药株式会社制、试剂特级、1.30L)、搅拌子,一边搅拌一边加入200mL三口烧瓶的内容物。将析出的固体过滤,将得到的过滤物在80℃下进行真空干燥,由此得到粗产物(16.8g)。在300mL烧瓶中加入粗产物(16.8g)、N,N-二甲基甲酰胺(富士胶片和光纯药株式会社制、试剂特级、170mL)、搅拌子,搅拌得到溶液。在4L烧杯中加入二乙醚(富士胶片和光纯药株式会社制、试剂特级、2.50L)、搅拌子,一边搅拌一边加入300mL烧瓶的内容物。将析出的固体过滤,将得到的过滤物在80℃下进行真空干燥,由

此制造具有下述通式21所示的结构单元的侧链杂芳香环树脂(13.5g)。不使用内标物质地对得到的产物进行¹HNMR测定,结果为m=0.46、n=0.54(m和n表示侧链杂芳香环树脂中的摩尔比率,根据吡啶结构的4H与(CH₂)₂的4H的比率算出m、n)。



[1113] [制造例13]

[1114] 在200mL三口烧瓶中加入制造例11中制造的聚(4-乙基吡啶)(6.20g、59.0mmol)、N,N-二甲基甲酰胺(富士胶片和光纯药株式会社制、试剂特级、93.0mL)、搅拌子,一边搅拌一边进行10分钟氮气鼓泡。在氮气流下,在200mL三口烧瓶中加入1H,1H,2H,2H-十三氟-正辛基碘化物(东京化成工业公司制、14.0g、29.5mmol),进行10分钟氮气鼓泡。将200mL三口烧瓶放入设定为100℃的油浴中,边搅拌边加热24小时后,从油浴中取出,自然冷却至室温。在2L烧杯中加入乙酸乙酯(富士胶片和光纯药株式会社制、试剂特级、1.55L)、搅拌子,一边搅拌一边加入200mL三口烧瓶的内容物。将析出的固体过滤,将得到的过滤物在80℃下进行真空干燥,由此得到粗产物(16.8g)。在300mL烧瓶中加入粗产物(17.0g)、N,N-二甲基甲酰胺(富士胶片和光纯药株式会社制、试剂特级、170mL)、搅拌子,搅拌得到溶液。在4L烧杯中加入二乙醚(富士胶片和光纯药株式会社制、试剂特级、2.50L)、搅拌子,一边搅拌一边加入300mL烧瓶的内容物。将析出的固体过滤,将得到的过滤物在80℃下进行真空干燥,由此制造具有下述通式22所示的结构单元的侧链杂芳香环树脂(15.9g)。不使用内标物质地对得到的产物进行¹HNMR测定,结果为m=0.52、n=0.48(m和n表示侧链杂芳香环树脂中的摩尔比率,根据吡啶结构的4H与(CH₂)₂的4H的比率算出m、n)。



[1116] [制造例14]

[1117] 参考日本专利第5474762号,制作具有源自氟代烯烃(CF₂=CF₂)和氟代乙烯基化合物(CF₂=CFOCF₂CF(CF₃)O(CF₂)₂-SO₃H)的重复单元、EW为910g/eq的氟树脂G1。使用得到的氟树脂G1,制作固体成分浓度5质量%的均匀的溶液(水:乙醇=50:50质量比)。在前述溶液500g中添加水500g,在80℃下减压浓缩至固体成分浓度15质量%。通过反复进行前述水的添加和减压浓缩而进行至所含乙醇量成为0.1质量%以下。在得到的减压浓缩后的液体中添加水500g,在80℃进行减压浓缩,由此制作固体成分浓度30质量%的高分子电解质溶液

A1。

[1118] [制造例15]

[1119] 将制造例14中得到的高分子电解质溶液A1用水稀释,制作固体成分浓度1质量%的高分子电解质溶液E。

[1120] [实施例:第1实施方式]

[1121] 以下通过实施例来进一步对第1实施方式具体进行说明,但并不限定于以下的实施例。

[1122] [实施例1]

[1123] 制备含有制造例9中制造的具有上述通式18所示的结构单元的侧链杂芳香环树脂1.0重量%的N,N-二甲基甲酰胺(富士胶片和光纯药株式会社制、试剂特级)溶液作为喷雾液。

[1124] 在不锈钢制板上,按照Kapton(注册商标)薄膜(东丽杜邦公司制,厚度75 μm)、制造例3中制造的氟树脂G1膜的顺序,用Kapton(注册商标)胶带(日东电工株式会社制,厚度69 μm)粘贴4边。将不锈钢制板放置在喷雾涂布装置(Asahi Sunac公司制、“PCS2020”)的加热至温度70 $^{\circ}\text{C}$ 的载台上,对载台进行减压。对氟树脂G1膜喷雾前述喷雾液。停止载台的减压,取出不锈钢制板,放入设定为120 $^{\circ}\text{C}$ 的烘箱(ESPEC公司制、“PHH-202”)中,干燥20分钟后,取出并自然冷却。从Kapton(注册商标)薄膜剥离层叠有侧链杂芳香族树脂层(本实施方式中也称为“阴离子交换性树脂层”、“层(L)”)和阳离子交换性树脂层(也称为“层(M)”)的膜。将得到的膜放入装有1mol/L硫酸(富士胶片和光纯药株式会社制)的聚丙烯制槽中,静置12小时后,取出膜。将得到的膜用蒸馏水(林纯药工业株式会社制)清洗,放入聚乙烯制槽中,静置12小时后,取出膜。将得到的膜放入设定为120 $^{\circ}\text{C}$ 的烘箱(ESPEC公司制、“PHH-202”)中,干燥20分钟后取出并自然冷却,由此得到作为层叠有阴离子交换性树脂层和阳离子交换性树脂层的离子交换膜的隔膜。使用得到的隔膜,进行氧化还原液流电池用单元评价。氧化还原液流电池用单元评价中,将阴离子交换性树脂层配置在作为负极发挥作用的电极侧的近位。作为电极,使用制造例1中制造的碳泡沫电极。氧化还原液流电池用单元评价的结果,电流效率为99.1%,电压效率为93.2%,电力效率为92.4%。

[1125] 进行隔膜的当量重量测定,结果为1100g/eq。

[1126] 利用膜厚测定B测定隔膜的阴离子交换性树脂层,结果为700nm。

[1127] [实施例2]

[1128] 制备含有制造例10中制造的具有上述通式19所示的结构单元的侧链杂芳香环树脂1重量%的N,N-二甲基甲酰胺(富士胶片和光纯药株式会社制、试剂特级)溶液作为喷雾液,除此以外,与实施例1同样地制作隔膜,进行氧化还原液流电池用单元评价。氧化还原液流电池用单元评价的结果,电流效率为98.5%,电压效率为93.7%,电力效率为92.3%。

[1129] 进行隔膜的当量重量测定,结果为1030g/eq。

[1130] 利用膜厚测定B测定隔膜的阴离子交换性树脂层,结果为500nm。

[1131] [实施例3]

[1132] 制备含有制造例12中制造的具有上述通式21所示的结构单元的侧链杂芳香环树脂1重量%的N,N-二甲基甲酰胺(富士胶片和光纯药株式会社制、试剂特级)溶液作为喷雾液,除此以外,与实施例1同样地制作隔膜,进行氧化还原液流电池用单元评价。氧化还原液

流电池用单元评价的结果,电流效率为99.0%,电压效率为93.3%,电力效率为92.4%。

[1133] 进行隔膜的当量重量测定,结果为1050g/eq。

[1134] 利用膜厚测定B测定隔膜的阴离子交换性树脂层,结果为620nm。

[1135] [实施例4]

[1136] 制备含有制造例13中制造的具有上述通式22所示的结构单元的侧链杂芳香环树脂1重量%的N,N-二甲基甲酰胺(富士胶片和光纯药株式会社制、试剂特级)溶液作为喷雾液,除此以外,与实施例1同样地制作隔膜,进行氧化还原液流电池用单元评价。氧化还原液流电池用单元评价的结果,电流效率为99.0%,电压效率为93.5%,电力效率为92.6%。

[1137] 进行隔膜的当量重量测定,结果为1080g/eq。

[1138] 利用膜厚测定B测定隔膜的阴离子交换性树脂层,结果为670nm。

[1139] [实施例5]

[1140] 使用制造例5制造的氟树脂G1膜,除此以外,与实施例2同样地制作隔膜,进行氧化还原液流电池用单元评价。氧化还原液流电池用单元评价的结果,电流效率为99.2%,电压效率为93.2%,电力效率为92.5%。

[1141] 进行隔膜的当量重量测定,结果为1070g/eq。

[1142] 利用膜厚测定B测定隔膜的阴离子交换性树脂层,结果为480nm。

[1143] [实施例6]

[1144] 使用制造例7制造的氟树脂G1膜,除此以外,与实施例4同样地制作隔膜,进行氧化还原液流电池用单元评价。氧化还原液流电池用单元评价的结果,电流效率为98.6%,电压效率为93.7%,电力效率为92.4%。

[1145] 进行隔膜的当量重量测定,结果为1010g/eq。

[1146] 利用膜厚测定B测定隔膜的阴离子交换性树脂层,结果为690nm。

[1147] [比较例1]

[1148] 使用制造例3制造的氟树脂G1膜作为隔膜,进行氧化还原液流电池用单元评价。氧化还原液流电池用单元评价的结果,电流效率为96.5%,电压效率为93.8%,电力效率为90.6%。

[1149] [比较例2]

[1150] 使用磺酸膜“Nafion(注册商标)NR212”(Chemours公司制)作为隔膜,进行氧化还原液流电池用单元评价。氧化还原液流电池用单元评价的结果,电流效率为96.3%,电压效率为93.0%,电力效率为89.6%。

[1151] 由实施例1~6、比较例1、2的结果可知,在隔膜中利用侧链杂芳香族树脂的氧化还原液流电池用单元显示电流效率、电压效率、电力效率平衡良好地优异、且具有高电力效率。

[1152] [实施例7]

[1153] 将含有制造例9中制造的具有上述通式18所示的结构单元的侧链杂芳香环树脂0.50重量%的2,2,2-三氟乙醇(富士胶片和光纯药株式会社制、和光特级)溶液放入聚丙烯制槽中,放入制造例3中制造的氟树脂G1膜。静置30分钟后,取出膜,放入装有蒸馏水(林纯药工业株式会社制)的槽中,进行清洗。反复进行2次清洗后,在不锈钢制板上,按照Kapton(注册商标)薄膜(东丽杜邦公司制,厚度75 μ m)、清洗后的膜的顺序,用Kapton(注册商标)胶

带(日东电工株式会社制,厚度69 μm)粘贴4边。将不锈钢制板放入设定为150 $^{\circ}\text{C}$ 的烘箱(ESPEC公司制、“PHH-202”)中,干燥20分钟后,取出并自然冷却。通过将干燥后的膜从Kapton(注册商标)薄膜剥离,得到作为在阳离子交换性树脂层的两面层叠有阴离子交换性树脂层的膜的隔膜。使用得到的隔膜,进行氧化还原液流电池用单元评价。作为电极,使用制造例1中制造的碳泡沫电极。氧化还原液流电池用单元评价的结果,电流效率为99.7%,电压效率为91.9%,电力效率为91.6%。

[1154] [实施例8]

[1155] 使用制造例10中制造的具有上述通式19所示的结构单元的侧链杂芳香环树脂,除此以外,与实施例7同样地制作隔膜,进行氧化还原液流电池用单元评价。氧化还原液流电池用单元评价的结果,电流效率为99.7%,电压效率为91.6%,电力效率为91.4%。

[1156] [实施例9]

[1157] 使用制造例12中制造的具有上述通式21所示的结构单元的侧链杂芳香环树脂,除此以外,与实施例7同样地制作隔膜,进行氧化还原液流电池用单元评价。氧化还原液流电池用单元评价的结果,电流效率为99.7%,电压效率为91.6%,电力效率为91.3%。

[1158] 由实施例7~9的结果可知,在隔膜的两侧配置有侧链杂芳香族树脂的氧化还原液流电池用单元显示具有高电流效率。

[1159] 另外,由实施例1~6、实施例7~9的结果可知,将包含侧链杂芳香树脂的层配置在作为负极发挥作用的电极侧的近位时,显示成为更高的电力效率。

[1160] [实施例10]

[1161] 将含有制造例9中制造的具有上述通式18所示的结构单元的侧链杂芳香环树脂1.0重量%的N,N-二甲基甲酰胺(富士胶片和光纯药株式会社制、试剂特级)溶液与制造例15中制造的高分子电解质溶液E以重量比1:1混合,制备作为喷雾液,除此以外,与实施例1同样地制作隔膜,进行氧化还原液流电池用单元评价。氧化还原液流电池用单元评价的结果,电流效率为98.7%,电压效率为93.2%,电力效率为92.0%。

[1162] 进行隔膜的当量重量测定,结果为1050g/eq。

[1163] 利用膜厚测定B测定隔膜的阴离子交换性树脂层,结果为670nm。

[1164] [实施例11]

[1165] 将含有制造例12中制造的具有上述通式21所示的结构单元的侧链杂芳香环树脂1.0重量%的N,N-二甲基甲酰胺(富士胶片和光纯药株式会社制、试剂特级)溶液与制造例12中制造的高分子电解质溶液E以重量比2:1混合,制备作为喷雾液,除此以外,与实施例1同样地制作隔膜,进行氧化还原液流电池用单元评价。氧化还原液流电池用单元评价的结果,电流效率为98.7%,电压效率为93.3%,电力效率为92.1%。

[1166] 进行隔膜的当量重量测定,结果为1030g/eq。

[1167] 利用膜厚测定B测定隔膜的阴离子交换性树脂层,结果为610nm。

[1168] [实施例12]

[1169] 将含有制造例13中制造的具有上述通式22所示的结构单元的侧链杂芳香环树脂1.0重量%的N,N-二甲基甲酰胺(富士胶片和光纯药株式会社制、试剂特级)溶液与制造例15中制造的高分子电解质溶液E以重量比1:2混合,制备作为喷雾液,除此以外,与实施例1同样地制作隔膜,进行氧化还原液流电池用单元评价。氧化还原液流电池用单元评价的结

果,电流效率为98.8%,电压效率为93.2%,电力效率为92.1%。

[1170] 进行隔膜的当量重量测定,结果为1050g/eq。

[1171] 利用膜厚测定B测定隔膜的阴离子交换性树脂层,结果为630nm。

[1172] [实施例13]

[1173] 将含有制造例8中制造的具有上述通式17所示的结构单元的侧链杂芳香环树脂1.0重量%的N,N-二甲基甲酰胺(富士胶片和光纯药株式会社制、试剂特级)溶液与制造例15中制造的高分子电解质溶液E以重量比1:2混合,制备作为喷雾液,除此以外,与实施例1同样地制作隔膜,进行氧化还原液流电池用单元评价。氧化还原液流电池用单元评价的结果,电流效率为98.8%,电压效率为92.6%,电力效率为91.5%。

[1174] 进行隔膜的当量重量测定,结果为1070g/eq。

[1175] 利用膜厚测定B测定隔膜的阴离子交换性树脂层,结果为690nm。

[1176] [实施例14]

[1177] 将含有制造例11中制造的具有上述通式20所示的结构单元的侧链杂芳香环树脂1.0重量%的N,N-二甲基甲酰胺(富士胶片和光纯药株式会社制、试剂特级)溶液与制造例15中制造的高分子电解质溶液E以重量比2:1混合,制备作为喷雾液,除此以外,与实施例1同样地制作隔膜,进行氧化还原液流电池用单元评价。氧化还原液流电池用单元评价的结果,电流效率为99.4%,电压效率为92.9%,电力效率为92.3%。

[1178] 进行隔膜的当量重量测定,结果为1030g/eq。

[1179] 利用膜厚测定B测定隔膜的阴离子交换性树脂层,结果为640nm。

[1180] [实施例15]

[1181] 将含有制造例11中制造的具有上述通式20所示的结构单元的侧链杂芳香环树脂1.0重量%的N,N-二甲基甲酰胺(富士胶片和光纯药株式会社制、试剂特级)溶液与制造例15中制造的高分子电解质溶液E以重量比1:1混合,制备作为喷雾液,除此以外,与实施例1同样地制作隔膜,进行氧化还原液流电池用单元评价。氧化还原液流电池用单元评价的结果,电流效率为99.2%,电压效率为94.1%,电力效率为93.3%。

[1182] 进行隔膜的当量重量测定,结果为1060g/eq。

[1183] 利用膜厚测定B测定隔膜的阴离子交换性树脂层,结果为660nm。

[1184] [实施例16]

[1185] 将含有制造例11中制造的具有上述通式20所示的结构单元的侧链杂芳香环树脂1.0重量%的N,N-二甲基甲酰胺(富士胶片和光纯药株式会社制、试剂特级)溶液与制造例15中制造的高分子电解质溶液E以重量比1:1.5混合,制备作为喷雾液,除此以外,与实施例1同样地制作隔膜,进行氧化还原液流电池用单元评价。氧化还原液流电池用单元评价的结果,电流效率为99.3%,电压效率为94.1%,电力效率为93.5%。

[1186] 进行隔膜的当量重量测定,结果为1090g/eq。

[1187] 利用膜厚测定B测定隔膜的阴离子交换性树脂层,结果为640nm。

[1188] 由实施例10~16、比较例1、2的结果可知,利用包含侧链杂芳香族树脂和氟树脂G1的隔膜的氧化还原液流电池用单元显示电流效率、电压效率、电流效率平衡良好地优异、且具有高电力效率。

[1189] [实施例:第2实施方式]

[1190] 以下通过实施例来进一步对第2实施方式具体进行说明,但并不限定于以下的实施例。

[1191] [实施例A1]

[1192] 在聚丙烯制槽中加入调整成质量比为1-(3-氨基丙基)咪唑(东京化成工业公司制):三乙胺(富士胶片和光纯药株式会社制、和光特级):二甲基亚砜(富士胶片和光纯药株式会社制、超脱水、有机合成用)=11.6:4.70:83.7的溶液,对4边用Kapton(注册商标)胶带(日东电工株式会社制、厚度69 μm)按压的制造例2中制造的带基材的氟树脂G1前体膜进行浸渍处理。经过4小时后,取出浸渍处理的膜,放入装有蒸馏水(林纯药工业株式会社制)的槽中,进行清洗。将清洗重复2次后,将经处理的氟树脂G1前体膜从基材剥离(以下,将基材与氟树脂G1前体膜接触的氟树脂G1前体膜的面称为基材面,将相反侧的面称为处理面)。将处理后的氟树脂G1前体膜放入经氟化处理的聚丙烯制容器中,加入质量比为8mol/L氢氧化钾溶液(富士胶片和光纯药株式会社制、容量分析用):甲醇(富士胶片和光纯药株式会社制、试剂特级)=1:1的溶液。将前述容器放入设定为80 $^{\circ}\text{C}$ 的水浴中,经过8小时后取出,自然冷却。取出瓶内的溶液,加入蒸馏水(林纯药工业株式会社制),对膜进行3次清洗。将得到的膜放入经氟化处理的聚丙烯制容器中,加入1mol/L硫酸(富士胶片和光纯药株式会社制)。将前述容器放入设定为60 $^{\circ}\text{C}$ 的水浴中,经过1小时后取出,自然冷却。取出瓶内的溶液,加入蒸馏水(林纯药工业株式会社制),对膜进行3次清洗。重复进行2次同样的基于1mol/L硫酸的处理,取出膜(在氟树脂的表面形成了具有通式A7-2所示的结构的含杂芳香族结构的氟树脂)。在不锈钢制板上,按照聚酰亚胺薄膜“Kapton(注册商标)”(东丽杜邦公司制、厚度75 μm)、用1mol/L硫酸进行了处理的膜(含杂芳香族结构的全氟树脂层)的顺序,用聚酰亚胺胶带“Kapton(注册商标)”(日东电工公司制、厚度69 μm)粘贴4边。将不锈钢制板放入设定为120 $^{\circ}\text{C}$ 的烘箱(ESPEC公司制、“PHH-202”)中,干燥20分钟后,取出并自然冷却。从聚酰亚胺薄膜“Kapton(注册商标)”剥离干燥后的膜,得到用于氧化还原液流电池用单元的隔膜。使用得到的隔膜,进行氧化还原液流电池用单元评价。在氧化还原液流电池用单元评价中,将隔膜的处理面配置在作为负极发挥作用的电极侧的近位。作为电极,使用制造例1中制造的碳泡沫电极。氧化还原液流电池用单元评价的结果,电流效率为98.5%,电压效率为93.9%,电力效率为92.5%。

[1193] 进行隔膜的当量重量测定,结果为980g/eq。

[1194] 隔膜的含杂芳香族结构的全氟树脂层的厚度通过下述方法进行测定。需要说明的是,使用的测定装置和条件如下。

[1195] <测定装置>

[1196] 飞行时间型二次离子质谱装置(ULVAC-PHI公司制,nano-TOF)

[1197] <分析条件>

[1198] 一次离子源:Bi₃⁺⁺

[1199] 加速电压:30kV

[1200] 离子电流:约0.1nA(以DC计)

[1201] 聚束:有

[1202] 分析面积:100 μm ×100 μm

[1203] 分析时间:2帧/cycle

[1204] 检测离子:负离子

[1205] 中和:电子枪

[1206] <溅射条件>

[1207] 溅射离子:GCIB(Ar₂₅₀₀⁺)

[1208] 加速电压:10kV

[1209] 离子电流:约1.5nA

[1210] 溅射面积:400μm×400μm

[1211] 溅射时间:2秒/cycle

[1212] 中和:电子枪

[1213] 与制造例3同样地制造厚度20μm的氟树脂G1膜并粘贴在硅基板上,利用上述测定装置和条件进行氟树脂G1膜的测定。需要说明的是,氟树脂G1膜与硅基板的界面参考JIS K 0146:2002,由CF(m/z31)的最大信号强度成为一半的数值确定。将制造例3中制造的氟树脂G1膜的膜厚(α)除以直至氟树脂G1膜与硅基板的界面为止所需的时间(β),由此算出溅射速率($\gamma = \alpha/\beta$)。

[1214] 将本实施例中得到的隔膜的基材面粘贴在硅基板上,利用上述测定装置和条件进行隔膜的测定。需要说明的是,隔膜所含的氟树脂G1层与含杂芳香族结构的全氟树脂层的界面参考JIS K 0146:2002,根据NSO₂(m/z78、检测到2个峰,使用低质量侧)的最大信号强度成为1/10的数值来确定。将直至氟树脂G1层与含杂芳香族结构的全氟树脂层的界面为止所需的溅射时间(δ)乘以前述溅射速率(γ),由此算出含杂芳香族结构的全氟树脂层的厚度($\epsilon = \delta \times \gamma$)。算出的含杂芳香族结构的全氟树脂层的厚度(ε)为440nm。

[1215] 另外,根据含杂芳香族结构的全氟树脂层的厚度测定,还显示了含杂芳香族结构的全氟树脂通过磺酰胺键(-NSO₂-)而进行了键合。

[1216] [实施例A2]

[1217] 使用调整成质量比为4-氨基吡啶(东京化成工业公司制):三乙胺(富士胶片和光纯药株式会社制、和光特级):二甲基亚砜(富士胶片和光纯药株式会社制、超脱水、有机合成用)=10.2:4.78:85.0的溶液,将浸渍处理设为6小时,除此以外,与实施例A1同样地制作隔膜,进行氧化还原液流电池用单元评价(在氟树脂层的表面形成了具有通式A7-2所示的结构的含杂芳香族结构的氟树脂)。氧化还原液流电池用单元评价的结果,电流效率为98.2%,电压效率为93.2%,电力效率为91.5%。

[1218] 进行隔膜的当量重量测定,结果为990g/eq。

[1219] 隔膜的含杂芳香族结构的全氟树脂层的厚度为400nm。

[1220] 另外,根据含杂芳香族结构的全氟树脂层的厚度测定,还显示了含杂芳香族结构的全氟树脂通过磺酰胺键(-NSO₂-)而进行了键合。

[1221] [实施例A3]

[1222] 使用调整成质量比为4-(2-氨基乙基)吡啶(东京化成工业公司制):三乙胺(富士胶片和光纯药株式会社制、和光特级):二甲基亚砜(富士胶片和光纯药株式会社制、超脱水、有机合成用)=11.4:4.72:83.9的溶液,将浸渍处理设为5小时,除此以外,与实施例1同样地制作隔膜,进行氧化还原液流电池用单元评价。氧化还原液流电池用单元评价的结果,电流效率为98.5%,电压效率为93.0%,电力效率为91.6%。

- [1223] 进行隔膜的当量重量测定,结果为1000(g/eq)。
- [1224] 隔膜的含杂芳香族结构的全氟树脂层的厚度为420nm。
- [1225] 另外,根据含杂芳香族结构的全氟树脂层的厚度测定,还显示了含杂芳香族结构的全氟树脂通过磺酰胺键(-NSO₂-)而进行了键合。
- [1226] [实施例A5]
- [1227] 使用制造例4中制造的氟树脂G1前体,除此以外,与实施例A1同样地制作隔膜,进行氧化还原液流电池用单元评价。氧化还原液流电池用单元评价的结果,电流效率为98.7%,电压效率为93.5%,电力效率为92.3%。
- [1228] 进行隔膜的当量重量测定,结果为1030g/eq。
- [1229] 隔膜的含杂芳香族结构的全氟树脂层的厚度为460nm。需要说明的是,溅射速率的算出中,使用与制造例5同样地制作的厚度18 μ m的氟树脂G1。
- [1230] 另外,根据含杂芳香族结构的全氟树脂层的厚度测定,还显示了含杂芳香族结构的全氟树脂通过磺酰胺键(-NSO₂-)而进行了键合。
- [1231] [实施例A6]
- [1232] 使用制造例6中制造的氟树脂G1前体,除此以外,与实施例A1同样地制作隔膜,进行氧化还原液流电池用单元评价。氧化还原液流电池用单元评价的结果,电流效率为98.3%,电压效率为94.0%,电力效率为92.4%。
- [1233] 进行隔膜的当量重量测定,结果为950g/eq。
- [1234] 隔膜的含杂芳香族结构的全氟树脂层的厚度为420nm。需要说明的是,溅射速率的算出中,使用与制造例7同样地制作的厚度26 μ m的氟树脂G1。
- [1235] 另外,根据含杂芳香族结构的全氟树脂层的厚度测定,还显示了含杂芳香族结构的全氟树脂通过磺酰胺键(-NSO₂-)而进行了键合。
- [1236] [比较例A1]
- [1237] 使用制造例3制造的氟树脂G1膜作为隔膜,进行氧化还原液流电池用单元评价。氧化还原液流电池用单元评价的结果,电流效率为96.5%,电压效率为93.8%,电力效率为90.6%。
- [1238] [比较例A2]
- [1239] 使用磺酸膜“Nafion (注册商标) NR212” (Chemours公司制) 作为隔膜,进行氧化还原液流电池用单元评价。氧化还原液流电池用单元评价的结果,电流效率为96.3%,电压效率为93.0%,电力效率为89.6%。
- [1240] [比较例A3]
- [1241] 使用调整成质量比为2-氨基咪唑(东京化成工业公司制):三乙胺(富士胶片和光纯药株式会社制、和光特级):二甲基亚砜(富士胶片和光纯药株式会社制、超脱水、有机合成用)=2.84:1.08:96.1的溶液,除此以外,与实施例1同样地制作隔膜,进行氧化还原液流电池用单元评价。氧化还原液流电池用单元评价的结果,电流效率为96.3%,电压效率为93.5%,电力效率为90.0%。
- [1242] 进行隔膜的当量重量测定,结果为960g/eq。
- [1243] 进行了隔膜的含杂芳香族结构的全氟树脂层的厚度测定,但未检测到NSO₂(m/z78、检测到2个峰,使用低质量侧),未确认到磺酰胺键(-NSO₂-)。

[1244] [比较例A4]

[1245] 使用调整成质量比为4-氨基吡啶(东京化成工业公司制):三乙胺(富士胶片和光纯药株式会社制、和光特级):二甲基亚砜(富士胶片和光纯药株式会社制、超脱水、有机合成用)=2.03:1.09:96.9的溶液,除此以外,与实施例1同样地制作隔膜,进行氧化还原液流电池用单元评价。氧化还原液流电池用单元评价的结果,电流效率为96.1%,电压效率为93.3%,电力效率为89.7%。

[1246] 进行隔膜的当量重量测定,结果为960(g/eq)。

[1247] 进行了隔膜的含杂芳香族结构的全氟树脂层的厚度测定,但未检测到 NSO_2 (m/z 78、检测到2个峰,使用低质量侧),未确认到磺酰胺键($-\text{NSO}_2-$)。

[1248] 由实施例A1~A6、比较例A1~A4的结果可知,利用包含如下的层(L1)和层(M1)的隔膜的氧化还原液流电池用单元的电流效率、电压效率、电流效率平衡良好地优异、且具有高电力效率,所述层(L1)包含具有上述通式A1中 NR^3 与 Hc 被 R^4 连接的结构的全氟树脂。

[1249] [实施例A7]

[1250] 使用从基板剥离的氟树脂G1前体膜,将浸渍处理设为2小时,除此以外,与实施例A1同样地制作隔膜,得到在两面具有含杂芳香族结构的全氟树脂层的隔膜。使用得到的隔膜,进行氧化还原液流电池用单元评价。氧化还原液流电池用单元评价的结果,电流效率为99.1%,电压效率为92.3%,电力效率为91.5%。

[1251] 进行隔膜的当量重量测定,结果为970g/eq。

[1252] 隔膜单面的含杂芳香族结构的全氟树脂层的厚度为200nm。

[1253] 另外,根据含杂芳香族结构的全氟树脂层的厚度测定,还显示了含杂芳香族结构的全氟树脂通过磺酰胺键($-\text{NSO}_2-$)而进行了键合。

[1254] 由实施例A1、A7的结果可知,将含有含杂芳香族结构的全氟树脂的层(L1)配置在作为负极发挥作用的电极侧的近位时,成为更高的电力效率。

[1255] [实施例A8]

[1256] 使用调整成质量比为N,N-二甲基乙二胺(东京化成工业公司制):三乙胺(富士胶片和光纯药株式会社制、和光特级):二甲基亚砜(富士胶片和光纯药株式会社制、超脱水、有机合成用)=1.61:0.922:97.5的溶液,除此以外,与实施例A1同样地制作隔膜,进行氧化还原液流电池用单元评价。

[1257] 进行隔膜的当量重量测定,结果为1020g/eq。

[1258] 隔膜的含侧链氮原子的全氟树脂层的厚度为1220nm。

[1259] 另外,根据含侧链氮原子的全氟树脂的厚度测定,还显示了含侧链氮原子的全氟树脂通过磺酰胺键($-\text{NSO}_2-$)而进行了键合。

[1260] [实施例A9]

[1261] 使用从基板剥离的氟树脂G1前体膜,将浸渍处理设为1小时,除此以外,与实施例A8同样地制作隔膜,得到在两面具有含侧链氮原子的全氟树脂层的隔膜。使用得到的隔膜,进行氧化还原液流电池用单元评价。氧化还原液流电池用单元评价的结果,电流效率为99.0%,电压效率为92.4%,电力效率为91.5%。

[1262] 进行隔膜的当量重量测定,结果为1000g/eq。

[1263] 隔膜单面的含侧链氮原子的全氟树脂层的厚度为580nm。

[1264] 另外,根据含侧链氮原子的全氟树脂层的厚度测定,还显示了含侧链氮原子的全氟树脂通过磺酰胺键(-NSO₂-)而进行了键合。

[1265] [比较例A5]

[1266] 使用调整成质量比为N,N-二甲基乙二胺(东京化成工业公司制):三乙胺(富士胶片和光纯药株式会社制、和光特级):二甲基亚砷(富士胶片和光纯药株式会社制、超脱水、有机合成用)=16.0:9.20:74.8的溶液,将浸渍处理设为72小时,除此以外,与实施例A8同样地制作隔膜,进行氧化还原液流电池用单元评价。氧化还原液流电池用单元评价的结果为高电阻,无法进行评价。

[1267] 关于隔膜单面的含侧链氮原子的全氟树脂层的厚度,虽然检测到NSO₂的信号,但信号强度未成为1/10,在整个膜厚方向均有含侧链氮原子的全氟树脂存在,未形成层(L3)和层(M3)这2层。

[1268] [比较例A6]

[1269] 使用调整成质量比为乙二胺(富士胶片和光纯药株式会社制、和光一级):三乙胺(富士胶片和光纯药株式会社制、和光特级):二甲基亚砷(富士胶片和光纯药株式会社制、超脱水、有机合成用)=1.09:0.92:98.0的溶液,除此以外,与实施例A8同样地制作隔膜,进行氧化还原液流电池用单元评价。氧化还原液流电池用单元评价的结果,电流效率为95.4%,电压效率为91.8%,电力效率为87.6%。

[1270] [比较例A7]

[1271] 使用调整成质量比为六亚甲基二胺(富士胶片和光纯药株式会社制、和光一级):三乙胺(富士胶片和光纯药株式会社制、和光特级):二甲基亚砷(富士胶片和光纯药株式会社制、超脱水、有机合成用)=2.11:0.92:97.0的溶液,除此以外,与实施例A8同样地制作隔膜,进行氧化还原液流电池用单元评价。氧化还原液流电池用单元评价的结果为高电阻,无法进行评价。

[1272] [实施例A10]

[1273] 使用调整成质量比为N,N-二甲基二亚丙基三胺(Sigma-Aldrich公司制):三乙胺(富士胶片和光纯药株式会社制、和光特级):二甲基亚砷(富士胶片和光纯药株式会社制、超脱水、有机合成用)=2.89:0.92:96.2的溶液,将浸渍处理设为40分钟,除此以外,与实施例A1同样地制作隔膜,进行氧化还原液流电池用单元评价。氧化还原液流电池用单元评价的结果,电流效率为98.2%,电压效率为93.0%,电力效率为91.3%。

[1274] 进行隔膜的当量重量测定,结果为1000g/eq。

[1275] 隔膜的含侧链氮原子的全氟树脂层的厚度为60nm。

[1276] 另外,根据含侧链氮原子的全氟树脂层的厚度测定,还显示了含侧链氮原子的全氟树脂通过磺酰胺键(-NSO₂-)而进行了键合。

[1277] [实施例A11]

[1278] 使用调整成质量比为N-甲基乙二胺(东京化成工业公司制):三乙胺(富士胶片和光纯药株式会社制、和光特级):二甲基亚砷(富士胶片和光纯药株式会社制、超脱水、有机合成用)=1.75:1.19:97.1的溶液,除此以外,与实施例A1同样地制作隔膜,进行氧化还原液流电池用单元评价。氧化还原液流电池用单元评价的结果,电流效率为97.7%,电压效率

为93.2%，电力效率为91.1%。

[1279] 进行隔膜的当量重量测定，结果为1020g/eq。

[1280] 隔膜的含侧链氮原子的全氟树脂层的厚度为1100nm。

[1281] 另外，根据含侧链氮原子的全氟树脂层的厚度测定，还显示了含侧链氮原子的全氟树脂通过磺酰胺键(-NSO₂-)而进行了键合。

[1282] [实施例A12]

[1283] 使用调整成质量比为N,N-二丁基乙二胺(东京化成工业公司制):三乙胺(富士胶片和光纯药株式会社制、和光特级):二甲基亚砷(富士胶片和光纯药株式会社制、超脱水、有机合成用)=3.13:0.92:95.9的溶液，将浸渍处理设为60分钟，除此以外，与实施例A1同样地制作隔膜，进行氧化还原液流电池用单元评价。氧化还原液流电池用单元评价的结果，电流效率为98.9%，电压效率为92.5%，电力效率为91.4%。

[1284] 进行隔膜的当量重量测定，结果为1010g/eq。

[1285] 隔膜的含侧链氮原子的全氟树脂层的厚度为60nm。

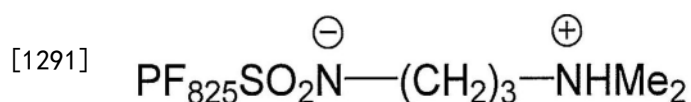
[1286] 另外，根据含侧链氮原子的全氟树脂层的厚度测定，还显示了含侧链氮原子的全氟树脂通过磺酰胺键(-NSO₂-)而进行了键合。

[1287] 由实施例A8~A12、比较例A1、A2、A5~A7的结果可知，利用包含如下的层(L3)和层(M3)的隔膜的氧化还原液流电池用单元的电效率、电压效率、电效率平衡良好地优异、且具有高电力效率，所述层(L3)包含上述通式A3中R26和R27中的至少一者为脂肪族烃基的含侧链氮原子的全氟树脂。

[1288] 另外，由实施例A8、A9的结果可知，将含有含侧链氮原子的全氟树脂的层(L3)配置在作为负极发挥作用的电极侧的近位时，成为更高的电力效率。

[1289] [制造例A1]

[1290] 参考ECS Transactions, 80 (8) 957-966 (2017) 的实验法，制造包含该文献P959记载的下述式所示的化合物的、固体成分浓度1质量%的溶液。



[1292] [实施例A13]

[1293] 将制造例A1中制造的溶液与制造例15中制造的高分子电解质溶液E以重量比1:5混合，制备作为喷雾液。

[1294] 在不锈钢制板上，按照Kapton(注册商标)薄膜(东丽杜邦公司制，厚度75μm)、制造例3中制造的氟树脂G1膜的顺序，用Kapton(注册商标)胶带(日东电工株式会社制，厚度69μm)粘贴4边。将不锈钢制板放置在喷雾涂布装置(Asahi Sunac公司制、“PCS2020”)的加热至温度70℃的载台上，对载台进行减压。对氟树脂G1膜喷雾前述喷雾液。停止载台的减压，取出不锈钢制板，放入设定为120℃的烘箱(ESPEC公司制、“PHH-202”)中，干燥20分钟后，取出并自然冷却。从Kapton(注册商标)薄膜剥离层叠有由制造例A1的化合物与氟树脂G1的混合物形成的层(本实施方式中也称为“阴离子交换性树脂层”、“层(L3)”)和阳离子交换性树脂层(也称为“层(M3)”)的膜。将得到的膜放入装有1mol/L硫酸(富士胶片和光纯药株式会社制)的聚丙烯制槽中，静置12小时后，取出膜。将得到的膜用蒸馏水(林纯药工业株式会社制)清洗，放入聚乙烯制槽中，静置12小时后，取出膜。将得到的膜放入设定为120℃的烘箱

(ESPEC公司制、“PHH-202”)中,干燥20分钟后取出并自然冷却,由此得到作为层叠有阴离子交换性树脂层和阳离子交换性树脂层的离子交换膜的隔膜。使用得到的隔膜,进行氧化还原液流电池用单元评价。氧化还原液流电池用单元评价中,将阴离子交换性树脂层配置在作为负极发挥作用的电极侧的近位。作为电极,使用制造例1中制造的碳泡沫电极。

[1295] 氧化还原液流电池用单元评价的结果,电流效率为97.8%,电压效率为93.9%,电力效率为91.8%。

[1296] 进行隔膜的当量重量测定,结果为970g/eq。

[1297] 利用膜厚测定B测定隔膜的阴离子交换性树脂层,结果为690nm。

[1298] [实施例A14]

[1299] 将制造例A1中制造的溶液与制造例15中制造的高分子电解质溶液E以重量比1:1混合,制备作为喷雾液,除此以外,与实施例A13同样地制作隔膜,进行氧化还原液流电池用单元评价。氧化还原液流电池用单元评价的结果,电流效率为98.8%,电压效率为93.0%,电力效率为91.9%。

[1300] 进行隔膜的当量重量测定,结果为1030(g/eq)。

[1301] 利用膜厚测定B测定隔膜的阴离子交换性树脂层,结果为580nm。

[1302] 由实施例A13、A14、比较例A1、A2、A5~A7的结果可知,利用包含如下的层(L3)和包含氟树脂G1的层(M3)的隔膜的氧化还原液流电池用单元的电流效率、电压效率、电流效率平衡良好地优异、且具有高电力效率,所述层(L3)含有含侧链氮原子的全氟树脂与氟树脂G1的混合物。

[1303] [实施例:第3实施方式]

[1304] 以下通过实施例来进一步对第3实施方式具体进行说明,但并不限定于以下的实施例。

[1305] [实施例B1]

[1306] 制备含有制造例9中制造的具有上述通式18所示的结构单元的侧链杂芳香环树脂1.0重量%的N,N-二甲基甲酰胺(富士胶片和光纯药株式会社制、试剂特级)溶液作为喷雾液。

[1307] 在不锈钢制板上,按照Kapton(注册商标)薄膜(东丽杜邦公司制,厚度75 μ m)、制造例3中制造的全氟树脂膜的顺序,用Kapton(注册商标)胶带(日东电工株式会社制,厚度69 μ m)粘贴4边。将不锈钢制板放置在喷雾涂布装置(Asahi Sunac公司制、“PCS2020”)的加热至温度70 $^{\circ}$ C的载台上,对载台进行减压。对氟树脂G1膜喷雾前述喷雾液。停止载台的减压,取出不锈钢制板,放入设定为120 $^{\circ}$ C的烘箱(ESPEC公司制、“PHH-202”)中,干燥20分钟后,取出并自然冷却。从Kapton(注册商标)薄膜剥离层叠有阳离子交换性树脂层和阴离子交换性树脂层的膜。将得到的膜放入装有1mol/L硫酸(富士胶片和光纯药株式会社制)的聚丙烯制槽中,静置12小时后,取出膜。将得到的膜用蒸馏水(林纯药工业株式会社制)清洗,放入聚乙烯制槽中,静置12小时后,取出膜。将得到的膜放入设定为120 $^{\circ}$ C的烘箱(ESPEC公司制、“PHH-202”)中,干燥20分钟后,取出并自然冷却,由此制作用于氧化还原液流电池用单元的隔膜。使用得到的隔膜,进行氧化还原液流电池用单元评价。氧化还原液流电池用单元评价中,以将阴离子交换性树脂层配置在作为负极发挥作用的电极侧的近位($D_{neg}/D_{pos}=0$)、并且第1阳离子交换性树脂层与阴离子交换性树脂层相比更靠作为正极发挥作用的电极侧的

近位的方式配置。作为电极,使用制造例1中制造的碳泡沫电极。氧化还原液流电池用单元评价的结果,电流效率为99.1%,电压效率为93.2%,电力效率为92.4%。

[1308] 进行隔膜的当量重量测定,结果为1100g/eq。

[1309] 利用膜厚测定B测定隔膜的阴离子交换性树脂层,结果为700nm。

[1310] [实施例B2]

[1311] 制备含有制造例10中制造的具有上述通式19所示的结构单元的侧链杂芳香环树脂1重量%的N,N-二甲基甲酰胺(富士胶片和光纯药株式会社制、试剂特级)溶液作为喷雾液,除此以外,与实施例B1同样地制作隔膜,进行氧化还原液流电池用单元评价。氧化还原液流电池用单元评价的结果,电流效率为98.5%,电压效率为93.7%,电力效率为92.3%。

[1312] 进行隔膜的当量重量测定,结果为1030g/eq。

[1313] 利用膜厚测定B测定隔膜的阴离子交换性树脂层,结果为500nm。

[1314] [实施例B3]

[1315] 制备含有制造例12中制造的上述通式21所示的化合物1重量%的N,N-二甲基甲酰胺(富士胶片和光纯药株式会社制、试剂特级)溶液作为喷雾液,除此以外,与实施例1同样地制作隔膜,进行氧化还原液流电池用单元评价。氧化还原液流电池用单元评价的结果,电流效率为99.0%,电压效率为93.3%,电力效率为92.4%。

[1316] 进行隔膜的当量重量测定,结果为1050g/eq。

[1317] 利用膜厚测定B测定隔膜的阴离子交换性树脂层,结果为620nm。

[1318] [实施例B4]

[1319] 制备含有制造例13中制造的上述通式22所示的化合物1重量%的N,N-二甲基甲酰胺(富士胶片和光纯药株式会社制、试剂特级)溶液作为喷雾液,除此以外,与实施例1同样地制作隔膜,进行氧化还原液流电池用单元评价。氧化还原液流电池用单元评价的结果,电流效率为99.0%,电压效率为93.5%,电力效率为92.6%。

[1320] 进行隔膜的当量重量测定,结果为1080g/eq。

[1321] 利用膜厚测定B测定隔膜的阴离子交换性树脂层,结果为670nm。

[1322] [参考例B1]

[1323] 在实施例B1中,将阴离子交换性树脂层配置在作为正极发挥作用的电极侧的近位,除此以外,同样地进行氧化还原液流电池用单元评价。氧化还原液流电池用单元评价的结果,电流效率为97.5%,电压效率为89.9%,电力效率为87.7%。

[1324] [参考例B2]

[1325] 在实施例B2中,将阴离子交换性树脂层配置在作为正极发挥作用的电极侧的近位,除此以外,同样地进行氧化还原液流电池用单元评价。氧化还原液流电池用单元评价的结果,电流效率为97.3%,电压效率为90.1%,电力效率为87.7%。

[1326] [参考例B3]

[1327] 在实施例B3中,将阴离子交换性树脂层配置在作为正极发挥作用的电极侧的近位,除此以外,同样地进行氧化还原液流电池用单元评价。氧化还原液流电池用单元评价的结果,电流效率为97.4%,电压效率为89.8%,电力效率为87.5%。

[1328] [参考例B4]

[1329] 在实施例B4中,将阴离子交换性树脂层配置在作为正极发挥作用的电极侧的近

位,除此以外,同样地进行氧化还原液流电池用单元评价。氧化还原液流电池用单元评价的结果,电流效率为97.2%,电压效率为90.0%,电力效率为87.5%。

[1330] 由实施例B1~B4、参考例B1~B4的结果可知,在氧化还原液流电池用单元所含的、具备阳离子交换性树脂层和阴离子交换性树脂层的隔膜中,通过将阴离子交换性树脂层配置在作为负极发挥作用的电极侧的近位,氧化还原液流电池用单元的电力效率优异。

[1331] [实施例B5]

[1332] 使用制造例5制造的氟树脂G1膜,除此以外,与实施例B2同样地制作隔膜,进行氧化还原液流电池用单元评价。氧化还原液流电池用单元评价的结果,电流效率为99.2%,电压效率为93.2%,电力效率为92.5%。

[1333] 进行隔膜的当量重量测定,结果为1070g/eq。

[1334] 利用膜厚测定B测定隔膜的阴离子交换性树脂层,结果为480nm。

[1335] [实施例B6]

[1336] 使用制造例7制造的氟树脂G1膜,除此以外,与实施例B4同样地制作隔膜,进行氧化还原液流电池用单元评价。氧化还原液流电池用单元评价的结果,电流效率为98.6%,电压效率为93.7%,电力效率为92.4%。

[1337] 进行隔膜的当量重量测定,结果为1010g/eq。

[1338] 利用膜厚测定B测定隔膜的阴离子交换性树脂层,结果为690nm。

[1339] [实施例B7]

[1340] 在200mL茄形烧瓶中放入制造例11中制造的聚(4-乙烯基吡啶)(1g)、N,N-二甲基甲酰胺(富士胶片和光纯药株式会社制、试剂特级、99g)和搅拌子,进行搅拌,由此制备N,N-二甲基甲酰胺溶液。

[1341] 在500mL烧瓶中加入前述N,N-二甲基甲酰胺溶液(100g)、搅拌子,一边搅拌一边以每次约1g加入高分子电解质溶液E(合计50g),由此制备喷雾涂覆液。使用得到的喷雾涂覆液,与实施例1同样地制作隔膜,进行氧化还原液流电池用单元评价。氧化还原液流电池用单元评价的结果,电流效率为99.4%,电压效率为92.9%,电力效率为92.3%。

[1342] 进行隔膜的当量重量测定,结果为1030g/eq。

[1343] 利用膜厚测定B测定隔膜的阴离子交换性树脂层,结果为640nm。

[1344] [实施例B8]

[1345] 以每次约1g加入高分子电解质溶液E(合计100g),除此以外,与实施例7同样地制作隔膜,进行氧化还原液流电池用单元评价。氧化还原液流电池用单元评价的结果,电流效率为99.2%,电压效率为94.1%,电力效率为93.3%。

[1346] 进行隔膜的当量重量测定,结果为1060g/eq。

[1347] 利用膜厚测定B测定隔膜的阴离子交换性树脂层,结果为660nm。

[1348] [实施例B9]

[1349] 以每次约1g加入高分子电解质溶液E(合计150g),除此以外,与实施例B7同样地制作隔膜,进行氧化还原液流电池用单元评价。氧化还原液流电池用单元评价的结果,电流效率为99.3%,电压效率为94.1%,电力效率为93.5%。

[1350] 进行隔膜的当量重量测定,结果为1090g/eq。

[1351] 利用膜厚测定B测定隔膜的阴离子交换性树脂层,结果为640nm。

[1352] [实施例B10]

[1353] 在聚丙烯制槽中加入调整成质量比为N,N-二甲基乙二胺(东京化成工业公司制):三乙胺(富士胶片和光纯药株式会社制、和光特级):二甲基亚砷(富士胶片和光纯药株式会社制、超脱水、有机合成用)=1.61:0.922:97.5的溶液,对4边用Kapton(注册商标)胶带(日东电工株式会社制、厚度69 μm)按压的制造例2中制造的带基材的氟树脂G1前体膜进行浸渍处理。经过100分钟后,取出浸渍处理的膜,放入装有蒸馏水(林纯药工业株式会社制)的槽中,进行清洗。将清洗重复2次后,将经处理的氟树脂G1前体膜从基材剥离(以下,将基材与氟树脂G1前体膜接触的氟树脂G1前体膜的面称为基材面,将相反侧的面称为处理面)。将处理后的氟树脂G1前体膜放入经氟化处理的聚丙烯制容器中,加入质量比为8mol/L氢氧化钾溶液(富士胶片和光纯药株式会社制、容量分析用):甲醇(富士胶片和光纯药株式会社制、试剂特级)=1:1的溶液。将前述容器放入设定为80 $^{\circ}\text{C}$ 的水浴中,经过8小时后取出,自然冷却。取出瓶内的溶液,加入蒸馏水(林纯药工业株式会社制),对膜进行3次清洗。将得到的膜放入经氟化处理的聚丙烯制容器中,加入1mol/L硫酸(富士胶片和光纯药株式会社制)。将前述容器放入设定为60 $^{\circ}\text{C}$ 的水浴中,经过1小时后取出,自然冷却。取出瓶内的溶液,加入蒸馏水(林纯药工业株式会社制),对膜进行3次清洗。重复进行2次同样的基于1mol/L硫酸的处理,将膜取出。在不锈钢制板上,按照Kapton(注册商标)薄膜(东丽杜邦公司制、厚度75 μm)、用1mol/L硫酸进行了处理的膜的顺序,用Kapton(注册商标)胶带(日东电工公司制、厚度69 μm)粘贴4边。将不锈钢制板放入设定为120 $^{\circ}\text{C}$ 的烘箱(ESPEC公司制、“PHH-202”)中,干燥20分钟后,取出并自然冷却。从Kapton(注册商标)薄膜剥离干燥后的膜,得到用于氧化还原液流电池用单元的隔膜。使用得到的隔膜,进行氧化还原液流电池用单元评价。在氧化还原液流电池用单元评价中,将隔膜的处理面配置在作为负极发挥作用的电极侧的近位。作为电极,使用制造例1中制造的碳泡沫电极。氧化还原液流电池用单元评价的结果,电流效率为98.2%,电压效率为93.9%,电力效率为92.2%。

[1354] 进行隔膜的当量重量测定,结果为1020g/eq。

[1355] 隔膜的阴离子交换性树脂层的厚度通过下述方法进行测定。需要说明的是,使用的测定装置和条件如下。

[1356] <测定装置>

[1357] 飞行时间型二次离子质谱装置(ULVAC-PHI公司制,nano-TOF)

[1358] <分析条件>

[1359] 一次离子源: Bi_3^{++}

[1360] 加速电压:30kV

[1361] 离子电流:约0.1nA(以DC计)

[1362] 聚束:有

[1363] 分析面积:100 μm \times 100 μm

[1364] 分析时间:2帧/cycle

[1365] 检测离子:负离子

[1366] 中和:电子枪

[1367] <溅射条件>

[1368] 溅射离子:GCIB(Ar_{2500}^{+})

[1369] 加速电压:10kV

[1370] 离子电流:约1.5nA

[1371] 溅射面积:400 μm ×400 μm

[1372] 溅射时间:2秒/cycle

[1373] 中和:电子枪

[1374] 与制造例3同样地制造厚度20 μm 的氟树脂G1膜并粘贴在硅基板上,利用上述测定装置和条件进行氟树脂G1膜的测定。需要说明的是,氟树脂G1膜与硅基板的界面参考JIS K0146:2002,由CF (m/z31) 的最大信号强度成为一半的数值确定。将制造例3中制造的全氟树脂膜的膜厚(α)除以直至全氟树脂膜与硅基板的界面为止所需的时间(β),由此算出溅射速率($\gamma = \alpha/\beta$)。

[1375] 将本实施例中得到的隔膜的基材面粘贴在硅基板上,利用上述测定装置和条件进行隔膜的测定。需要说明的是,隔膜所含的阳离子交换性树脂层与阴离子交换性树脂层的界面参考JIS K 0146:2002,根据NSO₂ (m/z78、检测到2个峰,使用低质量侧) 的最大信号强度成为1/10的数值来确定。将直至阳离子交换性树脂层与阴离子交换性树脂层的界面为止所需的溅射时间(δ)乘以前述溅射速率(γ),由此算出阴离子交换性树脂层的厚度($\epsilon = \delta \times \gamma$)。算出的阴离子交换层的厚度(ϵ)为1220nm。

[1376] 另外,根据前述厚度测定,还显示阴离子交换性树脂层所含的阴离子交换性化合物与全氟树脂通过磺酰胺键(-NSO₂-)进行了键合。

[1377] [实施例B11]

[1378] 使用调整成质量比为1-(3-氨基丙基)咪唑(东京化成工业公司制):三乙胺(富士胶片和光纯药株式会社制、和光特级):二甲基亚砷(富士胶片和光纯药株式会社制、超脱水、有机合成用)=11.6:4.70:83.7的溶液,将对带基材的氟树脂G1前体膜进行浸渍处理的时间设为4小时,除此以外,与实施例B10同样地制作隔膜,进行氧化还原液流电池用单元评价。氧化还原液流电池用单元评价的结果,电流效率为98.5%,电压效率为93.9%,电力效率为92.5%。

[1379] 进行隔膜的当量重量测定,结果为980g/eq。

[1380] 隔膜的阴离子交换性树脂层的厚度为440nm。

[1381] 另外,根据前述厚度测定,还显示阴离子交换性树脂层所含的阴离子交换性化合物与全氟树脂通过磺酰胺键(-NSO₂-)进行了键合。

[1382] [参考例B5]

[1383] 在实施例B10中,将隔膜的处理面配置在作为正极发挥作用的电极侧的近位,除此以外,同样地进行氧化还原液流电池用单元评价。氧化还原液流电池用单元评价的结果,电流效率为97.8%,电压效率为92.7%,电力效率为90.6%。

[1384] [参考例B6]

[1385] 在实施例B11中,将隔膜的处理面配置在作为正极发挥作用的电极侧的近位,除此以外,同样地进行氧化还原液流电池用单元评价。氧化还原液流电池用单元评价的结果,电流效率为97.0%,电压效率为94.0%,电力效率为91.3%。

[1386] 由实施例B10、B11、参考例B5、B6的结果可知,在氧化还原液流电池用单元所含的、具备阳离子交换性树脂层和阴离子交换性树脂层的隔膜中,通过将阴离子交换性树脂层配

置在作为负极发挥作用的电极侧的近位,氧化还原液流电池用单元的电力效率优异。

[1387] [实施例B12]

[1388] 使用制造例4中制造的氟树脂G1前体,除此以外,与实施例B10同样地制作隔膜,进行氧化还原液流电池用单元评价。氧化还原液流电池用单元评价的结果,电流效率为98.5%,电压效率为93.4%,电力效率为92.0%。

[1389] 隔膜的阴离子交换性树脂层的厚度为1260nm。

[1390] 进行隔膜的当量重量测定,结果为1050g/eq。

[1391] 另外,根据前述厚度测定,还显示阴离子交换性树脂层所含的阴离子交换性化合物与全氟树脂通过磺酰胺键(-NSO₂-)进行了键合。

[1392] [实施例B13]

[1393] 使用制造例6中制造的氟树脂G1前体,除此以外,与实施例B10同样地制作隔膜,进行氧化还原液流电池用单元评价。氧化还原液流电池用单元评价的结果,电流效率为98.0%,电压效率为94.0%,电力效率为92.1%。

[1394] 隔膜的阴离子交换性树脂层的厚度为1180nm。

[1395] 进行隔膜的当量重量测定,结果为980g/eq。

[1396] 另外,根据前述厚度测定,还显示阴离子交换性树脂层所含的阴离子交换性化合物与全氟树脂通过磺酰胺键(-NSO₂-)进行了键合。

[1397] [实施例14]

[1398] 在2L烧瓶中加入实施例7中制造的氟系高分子电解质溶液500g、蒸馏水(林纯药工业株式会社制)500g,使用水浴的温度设定为80℃的蒸发器,减压浓缩至氟树脂G1的浓度为5质量%。在2L烧瓶中加入蒸馏水(林纯药工业株式会社制)500g,使用水浴的温度设定为80℃的蒸发器,减压浓缩至全氟树脂的浓度为30质量%。在聚丙烯制容器中加入减压浓缩至30质量%的溶液100g和搅拌子,一边搅拌一边加入乙酸(富士胶片和光纯药株式会社制、试剂特级、12g),然后加入1-丙醇(富士胶片和光纯药株式会社制、试剂特级、12g),在25℃下搅拌12小时,由此制备混合溶液。使用棒涂机(松尾产业公司制、#30)在Kapton(注册商标)薄膜(东丽杜邦公司制、厚度75μm)上涂布制备的混合溶液(涂布面积:宽度约200mm×长度约400mm)后,在室温下干燥5分钟、在设定为60℃的烘箱(ESPEC公司制、“PHH-202”)中干燥5分钟、在设定为120℃的烘箱(ESPEC公司制、“PHH-202”)中干燥10分钟。

[1399] 使用经干燥的膜的一部分,利用膜厚测定A测定氟树脂G1膜的厚度,结果为30μm。

[1400] 将经干燥的膜载置在不锈钢制板上,用Kapton(注册商标)胶带(日东电工株式会社制,厚度69μm)粘贴Kapton(注册商标)膜的4边。将不锈钢制板放置在喷雾涂布装置(Asahi Sunac公司制、“PCS2020”)的加热至温度70℃的载台上,对载台进行减压。对氟树脂G1膜喷雾实施例B1中使用的喷雾液。停止载台的减压,取出不锈钢制板,放入设定为120℃的烘箱(ESPEC公司制、“PHH-202”)中,干燥20分钟后,取出并自然冷却。

[1401] 对于载置于自然冷却后的不锈钢制板上的、层叠有氟树脂G1层和阴离子交换性树脂层(包含制造例9中制造的具有上述通式18所示的结构单元的侧链杂芳香环树脂的层)的膜,使用棒涂机(松尾产业公司制、#30)涂布制备的混合溶液(涂布面积:宽度约200mm×长度约400mm)后,在室温下干燥5分钟、在设定为60℃的烘箱(ESPEC公司制、“PHH-202”)中干燥5分钟、在设定为120℃的烘箱(ESPEC公司制、“PHH-202”)中干燥10分钟。

[1402] 使用经干燥的膜的一部分,利用膜厚测定A测定得到的膜的厚度,结果为 $45\mu\text{m}$ 。另外,利用膜厚测定B测定阴离子交换性树脂层的膜厚,结果为 800nm 。由此,第1阳离子交换性树脂层的厚度为 $30\mu\text{m}$,第2阳离子交换性树脂层的厚度为 $14\mu\text{m}$ 。

[1403] 从Kapton(注册商标)薄膜剥离经干燥的膜,得到隔膜。使用得到的隔膜,进行氧化还原液流电池用单元评价。在氧化还原液流电池用单元评价中,通过使第2阳离子交换性树脂层为作为负极发挥作用的电极侧,从而以将阴离子交换性树脂层配置在作为负极发挥作用的电极侧的近位($D_{\text{neg}}/D_{\text{pos}}=0.47$)、并且第1阳离子交换性树脂层与阴离子交换性树脂层相比更靠作为正极发挥作用的电极侧的近位的方式配置。作为电极,使用制造例1中制造的碳泡沫电极。氧化还原液流电池用单元评价的结果,电流效率为 99.2% ,电压效率为 94.8% ,电力效率为 94.0% 。

[1404] 进行隔膜的当量重量测定,结果为 $940(\text{g}/\text{eq})$ 。

[1405] [参考例B7]

[1406] 在实施例B14中,通过使第2阳离子交换性树脂层为作为正极发挥作用的电极侧,从而将阴离子交换性树脂层配置在作为正极发挥作用的电极侧的近位,除此以外,同样地进行氧化还原液流电池用单元评价。氧化还原液流电池用单元评价的结果,电流效率为 98.3% ,电压效率为 94.4% ,电力效率为 92.8% 。

[1407] 由实施例B14、参考例B7的结果可知,在氧化还原液流电池用单元所含的、具备第1阳离子交换性树脂层、阴离子交换性树脂层和第2阳离子交换性树脂层的隔膜中,通过将阴离子交换性树脂层配置在作为负极发挥作用的电极侧的近位,氧化还原液流电池用单元的电力效率优异。

[1408] [实施例:第4实施方式]

[1409] 以下通过实施例来进一步对第4实施方式具体进行说明,但并不限定于以下的实施例。

[1410] (离子交换膜的平均膜厚)

[1411] 关于离子交换膜的平均膜厚,在离子交换膜的面内引出通过中央的直线时,使用高精度数字测长机(Mitutoyo公司制、VL-50A)对直线上的等间隔的20处测定膜厚,将20处的平均值作为平均膜厚。

[1412] (离子交换膜的最大膜厚、最小膜厚)

[1413] 将上述平均膜厚的测定中的膜厚的最大值作为最大膜厚,将最小值作为最小膜厚。

[1414] (离子交换膜的平坦性)

[1415] 离子交换膜的平坦性根据沿着膜面的长度相对于膜的投影尺寸之比的大小来评价。沿着膜面的长度根据使用读取显微镜测定的膜面的高度-位置轮廓求出。具体而言,将切成约 140mm 见方的膜的膜面的高度沿X轴方向以 5mm 间隔测定25点。利用样条函数对膜面的高度-位置轮廓进行近似,通过数值计算求出沿着膜面的长度,通过下述式求出平坦性指数,按照以下的基准进行评价。

[1416] 平坦性指数=沿着膜面的长度/膜的投影尺寸

[1417] A: 低于 1.05

[1418] B: 1.05 以上且低于 1.1

[1419] C:1.1以上且低于1.2

[1420] D:1.2以上

[1421] (高分子电解质溶液中的固体成分重量的测定方法)

[1422] 精确称量经干燥的室温的称量杯的质量,将其记为 W_0 。在测定的称量杯中放入高分子电解质溶液1.0g,精确称量,记为 W_1 。将放有高分子电解质溶液的称量杯放入干燥机(ESPEC株式会社制、LV-120型)中,在温度200℃下干燥1小时以上后,在装有硅胶的干燥器中冷却。精确称量变为室温的称量杯,记为 W_2 。使用下述式算出SW。进行3次前述方法,将算出的SW的平均值作为高分子电解质溶液中的固体成分重量。

[1423] $SW = (W_2 - W_0) / (W_1 - W_0) \times 100$

[1424] (高分子电解质溶液中的醇和酯含量的定量)

[1425] 高分子电解质溶液中的醇和酯含量在下述的测定条件下利用气相色谱(GC)进行定量。需要说明的是,测定中,使用将高分子电解质溶液用丙酮稀释100倍而成的溶液。

[1426] <测定条件>

[1427] GC/MS装置:Agilent6890/MSD5975C(Agilent Technologies公司制)

[1428] 柱:DB-5(内径0.25mm、柱长30m)

[1429] 液相厚:1.0 μ m

[1430] 柱温度:40℃(5分钟)、升温速度(20℃/分钟)、300℃(12分钟)

[1431] 柱流量:1.0mL/分钟

[1432] 注入口温度:300℃

[1433] 注入法:分流法(分流比1:10)

[1434] 离子源温度:230℃

[1435] 界面温度:300℃

[1436] 离子化法:电子电离(EI)法

[1437] 试样量:1 μ L

[1438] (高分子电解质溶液中的脂肪族羧酸含量的定量)

[1439] 高分子电解质溶液中的脂肪族羧酸含量在下述测定条件下利用离子色谱法进行定量。需要说明的是,测定中,相对于高分子电解质溶液100mg,加入1.7mM的 Na_2CO_3 水溶液100mL,用磁力搅拌器(小池精密机器制作所制、“HE-20GA”)搅拌1小时,使用得到的稀释液。

[1440] [测定条件]

[1441] 装置:IC-2010(东曹株式会社制)

[1442] 分离柱:TSKgel Super IC-AZ(东曹株式会社制、内径4.6mm、柱长150mm)

[1443] 洗脱液:6.3mM $NaHCO_3$ 、1.7mM Na_2CO_3

[1444] 流量:0.8mL/分钟

[1445] 检测:电导率

[1446] 恒温槽温度:40℃

[1447] 注入量:30 μ L

[1448] (破裂坏点数的计数)

[1449] 关于离子交换膜的破裂坏点,在可目视的坏点中,将宽度设为相对值1时,将长度的相对值为10以上且长度的绝对值为1.0mm以上的线状坏点判断为破裂坏点,对破裂坏点

数进行计数。

[1450] (破裂坏点评价)

[1451] 使用通过同一方法得到的10片离子交换膜,根据由离子交换膜的面积(A)和破裂坏点数(B)算出的每单位面积的裂纹缺陷数(B/A)为10个/m²以上的离子交换膜的片数,按照以下基准进行评价。

[1452] ○:0片、△:1片或2片、×:3片以上

[1453] (离子交换膜中的脂肪族羧酸含量的定量)

[1454] 离子交换膜中的脂肪族羧酸含量的定量在下述测定条件下通过离子色谱法进行定量。需要说明的是,测定中,相对于在25℃65%RH环境下静置了5天的离子交换膜100mg,加入1.7mM的Na₂CO₃水溶液2.0mL并实施10分钟超声波处理,使用得到的提取液。

[1455] <测定条件>

[1456] 装置:IC-2010(东曹株式会社制)

[1457] 分离柱:TSKgel Super IC-AZ(东曹株式会社制、内径4.6mm、柱长150mm)

[1458] 洗脱液:6.3mM NaHCO₃、1.7mM Na₂CO₃

[1459] 流量:0.8mL/分钟

[1460] 检测:电导率

[1461] 恒温槽温度:40℃

[1462] 注入量:30μL

[1463] (高分子电解质溶液的粘度测定)

[1464] 使用E型粘度计(东机产业株式会社制、TV-33型、锥形转子:1°34'×R24),在温度25℃、剪切速度3.83sec⁻¹下测定高分子电解质溶液的粘度。测定开始后,将经过2分钟后的值作为高分子电解质溶液的粘度。

[1465] (高分子电解质溶液的粘度的经时变化)

[1466] 将制备高分子电解质溶液后24小时以内测定的高分子电解质溶液的粘度作为初始溶液粘度。将测定初始溶液粘度后168小时以后且192小时以内测定的溶液粘度作为经过7天后的溶液粘度。将测定初始溶液粘度后720小时以后且744小时以内测定的溶液粘度作为经过30天后的溶液粘度。

[1467] (换算穿刺强度)

[1468] 将离子交换膜在30℃的水中浸渍1小时,使用接触式的膜厚计(东洋精机制作所:B-1)测定膜厚。对于测定膜厚后的离子交换膜,在调节至80℃的恒温水槽中,使用手持压缩试验机(Kato Tech公司制、KES-G5),在针前端的曲率半径0.5mm、穿刺速度2mm/sec的条件下进行穿刺试验。将穿刺试验中得到的最大穿刺载荷作为穿刺强度(gf)。换算穿刺强度(gf/25μm)通过下述式算出。

[1469] 换算穿刺强度(gf/25μm) = 穿刺强度(gf) × 25(μm) / 膜厚(μm)

[1470] (离子交换膜的WAXS(高角X射线散射)测定)

[1471] 离子交换膜的WAXS测定(透射法)在以下条件下进行。

[1472] [测定条件]

[1473] 装置:NANOPIX(Rikaku公司制)

[1474] X射线波长:0.154nm

[1475] X射线入射方向:离子交换膜法线方向

[1476] 光学系统:点准直(1st:0.55mm,2nd:Open,Guard:0.35mm)

[1477] 射束阻挡器: $\phi 2.0\text{mm}$

[1478] 检测器:Hypix-6000(二维半导体检测器)

[1479] 照相机长:160mm(重复连接4个进行测定)

[1480] 曝光时间:曝光时间20分钟 \times 4/样品

[1481] (离子交换膜的WAXS(高角X射线散射)测定数据的处理:扇型平均)

[1482] 离子交换膜中,在高分子电解质的面内排列存在各向异性的情况下,X射线散射图案呈各向异性。前述各向异性可以通过仅取得特定方位角的散射的 averages 的扇型平均($I_{\phi_s < \phi < \phi_e}(2\theta)$)的分析来求出。前述扇形平均是指 $\phi_s < \phi < \phi_e$ 的方位角范围内的扇型平均,由下述式(1)算出。方位角 ϕ 是将二维散射(衍射)图案的12点的方向设为0deg,以顺时针方式定义。

$$[1483] \quad I_{\phi_e < \phi < \phi_s}(2\theta) = \frac{1}{(\phi_e - \phi_s)P} \int_{\phi_s}^{\phi_e} \frac{I(2\theta, \phi)}{\cos^3 2\theta} d\phi \quad (1)$$

[1484] P:偏光因子

[1485] 2θ :散射角

[1486] ϕ :方位角

[1487] 上述式(1)中算出的扇形平均除了来自离子交换膜的散射以外,还包含窗材料、空气散射等除离子交换膜以外的散射。另外,散射强度依赖于装置、离子交换膜的厚度。为了校正从前述离子交换膜以外产生的散射,进行了空单元散射、绝对强度校正。

$$[1488] \quad I(2\theta) = \frac{t^2}{A^2 S R t} \left[\frac{I_{obs\ sample}(2\theta)}{I_{o\ sample}} - \frac{I_{obs\ empty}(2\theta)}{I_{o\ empty}} \right] \quad (2)$$

[1489] $I(2\theta)$:空单元散射,绝对强度校正后的散射强度

[1490] $I_{obs}(2\theta)$:校正前散射强度(由上述式(1)求出的扇形平均)

[1491] I_o :测定X射线透射光强度(cps) $\times I_{obs}(2\theta)$ 时的曝光时间(用与 $I(2\theta)$ 同样的检测器,放入衰减板进行测定)

[1492] t:试样厚度

[1493] R: I_o 测定时使用的衰减板的衰减率

[1494] S:检测器的像素面积

[1495] A:电子的经典半径

[1496] (离子交换膜的WAXS(高角X射线散射)测定数据的处理:指标OR)

[1497] 通过下述式(3)算出 $2\theta = 17.2\text{deg}$ 的峰强度比,算出结构各向异性的指标OR。

$$[1498] \quad OR = \frac{\text{TD的扇形平均轮廓中的散射强度}(2\theta = 17.2\text{ deg})}{\text{MD的扇形平均轮廓中的散射强度}(2\theta = 17.2\text{ deg})} \quad (3)$$

[1499] [制造例C1]

[1500] 参考日本专利第5474762号,制作具有源自氟代烯烃($\text{CF}_2 = \text{CF}_2$)和氟代乙烯基化合物($\text{CF}_2 = \text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O}(\text{CF}_2)_2\text{-SO}_3\text{H}$)的重复单元、EW为910g/eq的氟树脂G1。使用得到的氟树脂,制作固体成分浓度5质量%的均匀的溶液(水:乙醇=50:50质量比)。在前述溶液500g

中添加水500g,在80℃下减压浓缩至固体成分浓度15质量%。通过反复进行前述水的添加和减压浓缩而进行至所含乙醇量成为0.1质量%以下。在得到的减压浓缩后的液体中添加水500g,在80℃进行减压浓缩,由此制作固体成分浓度30质量%的高分子电解质溶液A1。

[1501] [实施例C1]

[1502] 在聚丙烯制容器中加入高分子电解质溶液A1(100g)和搅拌子,一边用磁力搅拌器(小池精密机器制作所制、“HE-20GA”)搅拌,一边加入乙酸(12g、富士胶片和光纯药株式会社制、试剂特级),搅拌至均匀。接着,加入1-丙醇(12g、富士胶片和光纯药株式会社制、试剂特级),在25℃下搅拌12小时后,得到透明且均匀的高分子电解质溶液B1。

[1503] 使用刮刀涂布机(MTI公司制、“EQ-Se-KTQ-250”、以热处理后膜厚30 μm 为目标),在作为基材薄膜的Kapton(注册商标)薄膜(东丽杜邦公司制、300mm \times 600mm)上涂布得到的高分子电解质溶液B1(涂布面积:宽度约250mm \times 长度约400mm)后,在室温下干燥5分钟、在60℃的烘箱(ESPEC公司制、“PHH-202”)中干燥5分钟、在120℃的烘箱(ESPEC公司制、“PHH-202”)中干燥10分钟。将得到的膜用150℃的烘箱(ESPEC公司制、“PHH-202”)进行20分钟热处理,冷却至室温后,从Kapton薄膜剥离,由此得到离子交换膜C1。对于得到的离子交换膜C1,对平均膜厚、最大膜厚、最小膜厚、平坦性、破裂坏点数进行评价。将结果示于表1。

[1504] [实施例C2~C4]

[1505] 除了设为表1所示的投料比以外,通过与实施例C1同样的方法制作高分子电解质溶液和离子交换膜,实施各种评价。将结果示于表1。

[1506] [比较例C1~C3]

[1507] 在塑料容器中加入高分子电解质溶液A1(100g)和搅拌子,一边用磁力搅拌器(小池精密机器制作所制、“HE-20GA”)搅拌,一边加入1-丙醇(35g、富士胶片和光纯药株式会社制、试剂特级),在25℃下搅拌24小时后,得到透明且均匀的高分子电解质溶液B5。

[1508] 除了使用得到的高分子电解质溶液B5以外,与实施例C1同样地制作离子交换膜。对得到的离子交换膜C5实施各种评价。将结果示于表1。

[1509] [比较例C2、C3]

[1510] 除了设为表1所示的投料比以外,通过与比较例C1同样的方法制作高分子电解质溶液和离子交换膜,实施各种评价。将结果示于表1。

[1511] [表1]

实施例/比较例		实施例C1	实施例C2	实施例C3	实施例C4	比较例C1	比较例C2	比较例C3
高分子电解质液B		B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7
投料比	高分子电解质溶液A	A1	A1	A1	A1	A1	A1	A1
	高分子电解质溶液	(g)	100	100	100	100	100	100
	乙酸	(g)	12	23	23	12	0	0
	1-丙醇	(g)	12	12	23	0	35	17.5
	乙醇	(g)	0	0	0	12	0	17.5
质量比	高分子电解质	当量重量(g/eq)	910	910	910	910	910	910
		(wt%)	24.2	22.2	20.5	24.2	22.2	25.5
	乙酸	(wt%)	9.7	17	15.8	9.7	0	0
	1-丙醇	(wt%)	9.7	8.9	15.8	0	25.9	14.9
	水	(wt%)	56.4	51.9	47.9	56.4	51.9	59.6
	乙醇	(wt%)	0	0	0	9.7	0	14.9
高分子电解质膜C		C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7
膜厚	平均膜厚	(μm)	30	30	29	30	29	30
	膜厚最大值	(μm)	31	31	30	31	30	31
	膜厚最小值	(μm)	29	29	28	29	28	29
评价	平坦性	-	A	A	A	A	A	A
	破裂坏点判定	-	O	O	O	O	x	x
	OR	-	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00

[1512] [制造例C2]

[1514] 通过国际申请公开专利2011/034179号公报的实施例1中记载的方法,得到包含源自氟代烯烃($\text{CF}_2=\text{CF}_2$)和氟代乙烯基化合物($\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-(\text{CF}_2)_2-\text{SO}_2\text{F}$)的重复单元的氟树脂G1前体(MFR=3.2g/10分钟)。将得到的氟树脂经过水解工序和超滤工序,得到含有包含源自氟代烯烃($\text{CF}_2=\text{CF}_2$)和氟代乙烯基化合物($\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-(\text{CF}_2)_2-\text{SO}_3\text{Na}$)的重复单元的氟树脂G1(平均粒径:11.1nm、长径比:1.0、EW:710g/eq)的Na型乳液(固体成分重量30.0质量%、水分浓度70.0质量%)。

[1515] 将得到的Na型乳液通过供给泵供给至哈氏合金(注册商标)C276制管(Ni:57质量%、Mo:17质量%、Cr:16质量%、Fe:4-7质量%、W:3-4.5质量%、Co: \leq 2.5质量%、内径:2.17mm、内壁表面粗糙度:1 μm),使其通过设定为290 $^{\circ}\text{C}$ 的恒温槽内的管,从设定为9MPa的背压阀排出,得到均匀且无色透明的高分子电解质溶液AS1。乳液在设定为290 $^{\circ}\text{C}$ 的恒温槽内的管中滞留的时间为7.5分钟。使用粒径测定系统(大塚电子公司制、“ELS-Z2plus”)对得到的高分子电解质溶液AS1计算散射强度比(A/B),结果为1.8(需要说明的是,将处于0.1 μm 以上且低于5.0 μm 的范围的至少1个粒径峰设为散射强度(A),将处于5.0 μm 以上且50.0 μm 以下的范围的至少1个粒径峰设为散射强度(B))。将得到的高分子电解质溶液AS1通入填充在柱中的阳离子交换树脂,将高分子电解质的Na离子转换为H离子,得到固体成分30质量%的高分子电解质溶液A2。

[1516] 用蒸馏水(林纯药工业株式会社制)将高分子电解质溶液AS1稀释为固体成分30质量%后,使用紫外可见分光光度计(岛津制作所制、“UV-1800”)测定得到的稀释液的波长800nm的透射率,结果为99.1%T。未确认到高分子电解质溶液AS1的激光散射峰。高分子电解质末端- CF_2H 量(对末端总个数)为51%。高分子电解质溶液AS1所含的氟离子浓度(对高分子电解质质量)为51ppm、Fe浓度(对高分子电解质质量)为81ppm。

[1517] [实施例C5]

[1518] 在聚丙烯制容器中加入高分子电解质溶液A2(100g)和搅拌子,一边用磁力搅拌器(小池精密机器制作所制、“HE-20GA”)搅拌,一边加入乙酸(23g、富士胶片和光纯药株式会社制、试剂特级),搅拌至均匀。接着,加入1-丙醇(23g、富士胶片和光纯药株式会社制、试剂特级),在25 $^{\circ}\text{C}$ 下搅拌12小时后,在25 $^{\circ}\text{C}$ 下静置30天,由此得到透明且均匀的高分子电解质

溶液B8。

[1519] 除了使用得到的高分子电解质溶液B8以外,与实施例1同样地制作离子交换膜C8。对于得到的离子交换膜C8,对平均膜厚、最大膜厚、最小膜厚、平坦性、破裂坏点数进行评价。将结果示于表2。

[1520] [实施例C6]

[1521] 除了设为表2所示的投料比以外,通过与实施例C5同样的方法制作高分子电解质溶液和离子交换膜,实施各种评价。将结果示于表2。

[1522] [比较例C4]

[1523] 在聚丙烯制容器中加入高分子电解质溶液A2 (100g) 和搅拌子,一边用磁力搅拌器(小池精密机器制作所制、“HE-20GA”)搅拌,一边加入1-丙醇(23g、富士胶片和光纯药株式会社制、试剂特级),搅拌至均匀。然后,在25℃下搅拌12小时,得到透明且均匀的高分子电解质溶液B10。将得到的高分子电解质溶液B10在25℃下静置30天后,溶液粘度超过2,000cP,因此涂覆变得困难,无法得到离子交换膜。

[1524] [比较例C5]

[1525] 在聚丙烯制容器中加入高分子电解质溶液A2 (100g) 和搅拌子,一边用磁力搅拌器(小池精密机器制作所制、“HE-20GA”)搅拌,一边加入乙醇(23g、富士胶片和光纯药株式会社制、试剂特级),搅拌至均匀。然后,在25℃下搅拌12小时后,在25℃下静置30天,由此得到透明且均匀的高分子电解质溶液B11。

[1526] 除了使用得到的高分子电解质溶液B11以外,与实施例C1同样地制作离子交换膜C11。对于得到的离子交换膜C11,对平均膜厚、最大膜厚、最小膜厚、平坦性、破裂坏点数进行评价。将结果示于表2。

[1527] [表2]

[1528]

实施例/比较例			实施例C5	实施例C6	比较例C4	比较例C5
高分子电解质液B			B8	B9	B10	B11
投料比	高分子电解质溶液A	—	A2	A2	A2	A2
	高分子电解质溶液	(g)	100	100	100	100
	乙酸	(g)	23	23	0	0
	1-丙醇	(g)	23	0	23	0
	乙醇	(g)	0	23	0	23
质量比	高分子电解质	当量重量(g/eq)	710	710	710	710
		(wt%)	20.5	20.5	24.4	24.4
	乙酸	(wt%)	15.8	15.8	0	0
	1-丙醇	(wt%)	15.8	0	18.7	0
	水	(wt%)	47.9	47.9	56.9	56.9
溶液 粘度	乙醇	(g)	0	15.8	0	18.7
	初始溶液粘度	(cP)	438	310	508	198
	经过7天后的溶液粘度	(cP)	457	337	1122	382
	经过30天后的溶液粘度	(cP)	479	358	>2000	441
	适用期	(天)	>30	>30	5	10
高分子电解质膜C			C8	C9	C10	C11
膜厚	平均膜厚	(μm)	29	30	—	29
	膜厚最大值	(μm)	30	31	—	30
	膜厚最小值	(μm)	28	29	—	28
评价	均匀性	—	A	A	—	A
	破裂坏点判定	—	○	○	—	△
	OR	—	1.00	1.00	—	1.00

[1529] [比较例C6]

[1530] 使用制造例C1中得到的包含源自氟代烯烃($\text{CF}_2=\text{CF}_2$)和氟代乙烯基化合物($\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O}(\text{CF}_2)_2-\text{SO}_3\text{F}$)的重复单元的氟树脂G1前体(继水解后利用酸清洗后的EW为910g/eq),在下述条件下进行挤出制膜,由此得到氟树脂G1前体膜E1。

[1531] T模挤出成形机:LabTech Engineering公司制

[1532] T模:模具宽度350mm(衣架模)、唇部宽度0.4mm

[1533] 挤出机:混合螺杆($\phi 25\text{mm}$ 、 $L/D=30$)、多孔板孔径2.5mm

[1534] 将得到的氟树脂G1前体膜E1切成宽200mm、长400mm,参考制造例C1,进行水解处理、以及接下来的浸渍在盐酸水溶液中的处理,制作离子交换膜C12。离子交换膜C12的平均膜厚为45 μm 、最大膜厚为52 μm 、最小膜厚为39 μm 、平坦性为D、破裂坏点判定为○、OR为1.11。

[1535] [实施例C7]

[1536] 使用高分子电解质溶液B1,在Kapton薄膜卷(平均膜厚50 μm 、长度200m×宽度300mm)上,在以下的条件下通过基于狭缝模方式的涂布干燥进行制膜并卷取,由此得到离子交换膜C13的卷绕体。

[1537] 涂布宽度:250mm

[1538] 涂覆长度:100m

[1539] 干燥区(1):60℃、5分钟

[1540] 干燥区(2):120℃、5分钟

[1541] 基材输送速度:0.5m/s

[1542] 得到的离子交换膜C13的平均膜厚为40 μm 、最大膜厚为41 μm 、最小膜厚为39 μm 、平

坦性为A、破裂坏点判定为O、OR为1.00。

[1543] [实施例C8]

[1544] 使用实施例C1中制作的离子交换膜C1和制造例C1中制造的碳泡沫电极,进行氧化还原液流电池用单元评价。结果为电流效率95.0%、电压效率93.9%、电力效率89.2%。

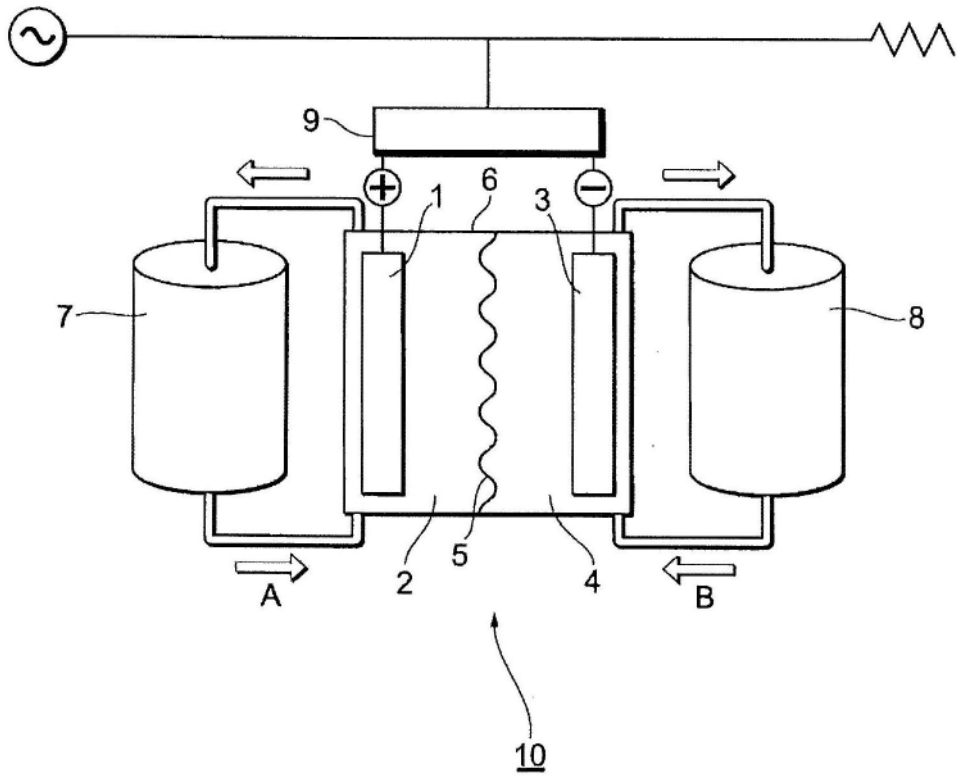


图1