

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2023年11月2日(02.11.2023)



(10) 国際公開番号

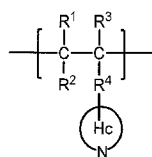
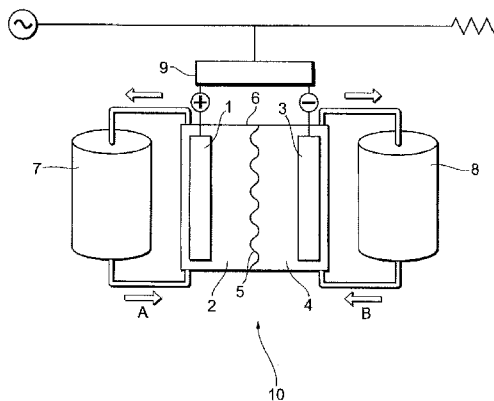
WO 2023/210781 A1

- (51) 国際特許分類:
C08J 5/22 (2006.01) C08L 27/14 (2006.01)
C08F 8/12 (2006.01) H01B 1/06 (2006.01)
C08F 14/26 (2006.01) H01M 4/96 (2006.01)
C08F 16/24 (2006.01) H01M 8/18 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2023/016759
- (22) 国際出願日: 2023年4月27日(27.04.2023)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2022-073445 2022年4月27日(27.04.2022) JP
特願 2022-073554 2022年4月27日(27.04.2022) JP
特願 2022-073401 2022年4月27日(27.04.2022) JP
特願 2022-073566 2022年4月27日(27.04.2022) JP
- (71) 出願人: 旭化成株式会社 (ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒1000006 東京都千代田区有楽町一丁目1番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 中村 光武 (NAKAMURA, Akitake); 〒1000006 東京都千代田区有楽町一丁目1番2号 旭化成株式会社内 Tokyo (JP). 鈴木 敦仁 (SUZUKI, Atsushi); 〒1000006 東京都千代田区有楽町一丁目1番2号 旭化成株式会社内 Tokyo (JP). 松久 将之 (MATSUHIRA, Masayuki); 〒1000006 東京都千代田区有楽町一丁目1番2号 旭化成株式会社内 Tokyo (JP). 森 裕貴 (MORI, Hirotaka); 〒1000006 東京都千代田区有楽町一丁目1番2号 旭化成株式会社内 Tokyo (JP). 甲斐 一也 (KAI, Kazuya); 〒1000006 東京都千代田区有楽町一丁目1番2号 旭化成株式会社内 Tokyo (JP). 東本 尚則 (HIGASHIMOTO, Naonori); 〒1000006 東京都千代田区有楽町一丁目1番2号 旭化成株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 稲葉 良幸, 外 (INABA, Yoshiyuki et al.); 〒1066123 東京都港区六本木6-10-1 六本木ヒルズ森タワー23階 TMI 総合法律事務所 Tokyo (JP).

(54) Title: ION EXCHANGE MEMBRANE, MEMBRANE ELECTRODE ASSEMBLY, CELL FOR REDOX FLOW BATTERIES, AND REDOX FLOW BATTERY

(54) 発明の名称: イオン交換膜、膜電極接合体、レドックスフロー電池用セル、及びレドックスフロー電池

[図1]



[1]

(57) Abstract: An ion exchange membrane comprising a resin composition that contains a cation exchange resin and a side chain heteroaromatic resin having a structural unit represented by general formula 1 (in the formula, R¹, R², and R³ may be the same or different from each other, and each represent a hydrogen atom, a substituted or unsubstituted aliphatic hydrocarbon group having 1-10 carbon atoms, or a substituted or unsubstituted aromatic hydrocarbon group having 6-10 carbon atoms, R⁴ represents a direct bond, a substituted or unsubstituted divalent aliphatic hydrocarbon group having 1-10 carbon atoms, or a substituted or unsubstituted divalent aromatic hydrocarbon group having 6-10 carbon atoms, and Hc represents a substituted or unsubstituted heteroaromatic group having 4-30 carbon atoms, having at least one nitrogen atom in the heteroaromatic ring structure, and including a 5-membered ring and/or 6-membered ring structure.).



WO 2023/210781 A1

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(57) 要約: 下記一般式1で表される構造単位を有する側鎖複素芳香族樹脂、及び、(式中、 R^1 、 R^2 、及び R^3 は、それぞれ同一でも異なっていてもよく、水素原子、置換若しくは無置換の炭素数1~10の脂肪族炭化水素基、又は、置換若しくは無置換の炭素数6~10の芳香族炭化水素基であり、 R^4 は、直接結合、置換若しくは無置換の炭素数1~10の2価の脂肪族炭化水素基、又は、置換若しくは無置換の炭素数6~10の2価の芳香族炭化水素基であり、Hcは、置換若しくは無置換の、少なくとも1つの窒素原子を複素芳香環構造内に有し、且つ、5員環及び/又は6員環構造を含む、炭素数4~30の複素芳香族基である。) カチオン交換性樹脂、を含む樹脂組成物を含む、イオン交換膜。

明 細 書

発明の名称：

イオン交換膜、膜電極接合体、レドックスフロー電池用セル、及びレドックスフロー電池

技術分野

[0001] 本発明は、イオン交換膜、膜電極接合体、レドックスフロー電池用セル、及びレドックスフロー電池に関する。

背景技術

[0002] レドックスフロー電池は、電気を備蓄、及び放電する二次電池であり、電気使用量の平準化のために使用される大型の据え置き型電池に好適である。レドックスフロー電池は、正極と正極レドックス活物質を含む正極電解液（正極セル）と、負極と負極レドックス活物質を含む負極電解液（負極セル）とを、隔膜で隔離した構造をしており、両レドックス活物質の酸化還元反応を利用して充放電を行う。該両レドックス活物質を含む電解液を、備蓄タンクから電解槽に流通させることで大容量化が可能である。

[0003] 電解液に含まれるレドックス活物質としては、例えば、鉄／クロム系、クロム／臭素系、亜鉛／臭素系や、電荷の違いを利用するバナジウム系等が用いられている。特に、バナジウム系レドックスフロー電池は起電力が高く、バナジウムイオンの電極反応が速く、副反応である水素発生量が少なく、出力が高い等の利点を有するため、開発が本格的に進められている。

[0004] バナジウム系レドックスフロー電池では、負極セルにおけるバナジウムの2価（ V^{2+} ）／3価（ V^{3+} ）と、正極セルにおけるバナジウムの4価（ V^{4+} ）／5価（ V^{5+} ）の酸化還元反応を利用している。このように、正極セルと負極セルとの電解液に含まれるレドックス活物質が、同種のバナジウムイオンであるため、隔膜を透して電解液が混合されても、電氣的プロセスによって再生可能であり、長期間の利用が可能という観点から優れている。しかし、レドックス活物質が透過すると、蓄電された電荷が中和され、電流効率が低下す

ることから、隔膜にはレドックス活物質の透過を極力抑制することが望まれている。一方、電解液に含まれるプロトンは、隔膜を十分透過しやすいことで、電池の抵抗が低下し、電圧効率が高まることから、隔膜にはプロトンの透過を極力妨げないことが望まれている。つまり、高い電流効率と高い電圧効率の両立、すなわち高い電力効率（電力効率は、電流効率と電圧効率の積である）を達成可能な隔膜が求められている。

[0005] レドックス活物質の透過を抑制し、高い電力効率を達成するために、イオン交換膜に加工が施すことが開示されている（特許文献1～3）。

特許文献1では、カチオン交換基層とアニオン交換基層とを交互に積層させることにより、初期の電力効率に優れることが開示されている。

特許文献2では、スルホン化ポリマーと、複数の窒素を含有する複素環式分子と、を含む膜を用いることにより、プロトン面積抵抗率が低く、バナジウムイオン透過選択性に優れることが開示されている。

特許文献3では、カチオン性金属を還元することにより形成される金属層であるクロスオーバー防止層が内部に備えられた高分子電解質膜を用いることにより、放電容量、電流効率、電圧効率、電力効率の少なくとも1つ以上において優れることが開示されている。

特許文献4では、第1のイオン交換樹脂層と、アニオン交換性化合物を含むアニオン交換性樹脂層と、第2のイオン交換樹脂層と、をこの順で備えるレドックスフロー電池用隔膜を用いることにより、カールが抑制され、電力効率に優れることが開示されている。

[0006] 特許文献5には、エタノールと、水との質量比が、50対50である溶媒に、酸性基を有するフルオロ樹脂を溶解した、5質量%溶液が開示されている。

特許文献6には、酸性基を有するフルオロ樹脂を、親水、かつ高沸点な極性溶媒を含有する溶媒に溶解させた高分子電解質溶液を用いることで、高強度であり、基材と良好な密着性を有し、良好な薬品耐性を有する薄膜を得られることが開示されている。

特許文献7、及び非特許文献1には、特定の酸性基を有するフルオロ樹脂において、大きなスルホン酸基の比率を有するポリマーを製造しようとした場合、ポリマーの分子量を十分に大きくすること、及び十分な機械強度の高分子電解質膜を製造することは困難であることが示されている。

特許文献8には、パーフルオロスルホン酸ポリマー前駆体を非相溶性ポリマーと共押し出すことで、非相溶性ポリマー層に支持された厚みが低減されたパーフルオロスルホン酸ポリマー前駆体層を有する多層フィルムを形成できること、また厚みが低減されたプロトン交換膜を得られることが開示されている。

先行技術文献

特許文献

- [0007] 特許文献1：特開平11-260390号公報
特許文献2：国際出願公開特許2017/155648号公報
特許文献3：国際出願公開特許2016/163773号公報
特許文献4：国際出願公開特許2021/215126号公報
特許文献5：特開平07-296634号公報
特許文献6：特開2004-164854号公報
特許文献7：国際出願公開特許2008/090990号公報
特許文献8：国際出願公開特許2013/091073号公報

非特許文献

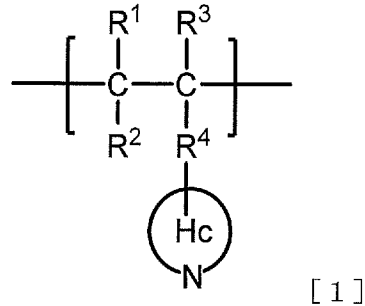
- [0008] 非特許文献1：W. Vielstich, H. A. Gasteiger, A. Lamm編, “Handbook of Fuel Cells, vol. 3”, 米国, John Wiley & Sons, Ltd., 2003年, Chapter 30, p. 351-352

発明の概要

- [0009] 本発明の実施形態は以下のとおりである。

<1>

下記一般式 1 で表される構造単位を有する側鎖複素芳香族樹脂、及び、
[化1]



(式中、

R¹、R²、及びR³は、それぞれ同一でも異なっていてもよく、水素原子、置換若しくは無置換の炭素数 1～10 の脂肪族炭化水素基、又は、置換若しくは無置換の炭素数 6～10 の芳香族炭化水素基であり、

R⁴は、直接結合、置換若しくは無置換の炭素数 1～10 の 2 価の脂肪族炭化水素基、又は、置換若しくは無置換の炭素数 6～10 の 2 価の芳香族炭化水素基であり、

Hc は、置換若しくは無置換の、少なくとも 1 つの窒素原子を複素芳香環構造内に有し、且つ、5 員環及び／又は 6 員環構造を含む、炭素数 4～30 の複素芳香族基である。)

カチオン交換性樹脂、
を含む樹脂組成物を含む、イオン交換膜。

< 2 >

前記側鎖複素芳香族樹脂と、前記カチオン交換性樹脂との重量比が、1 : 100～100 : 1 である、

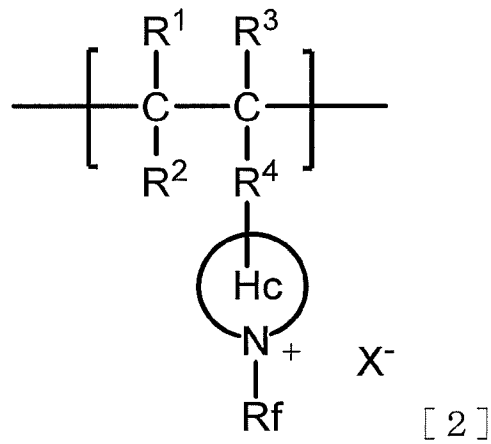
< 1 > に記載のイオン交換膜。

< 3 >

前記カチオン交換性樹脂が、フルオロ樹脂である、
< 1 > 又は < 2 > に記載のイオン交換膜。

< 4 >

[化4]



(式中、

R¹、R²、及びR³は、それぞれ同一でも異なっていてもよく、水素原子、置換若しくは無置換の炭素数は1～10の脂肪族炭化水素基、又は、置換若しくは無置換の炭素数6～10の芳香族炭化水素基であり、

R⁴は、直接結合、置換若しくは無置換の炭素数1～10の2価の脂肪族炭化水素基、又は、置換若しくは無置換の炭素数6～10の2価の芳香族炭化水素基であり、

Hcは、置換若しくは無置換の、少なくとも1つの窒素原子を複素芳香環構造内に有し、5員環及び／又は6員環構造を含み、炭素数4～30の複素芳香族基であり、

Rfは、少なくとも1つのフッ素原子が置換した脂肪族炭化水素基

X⁻は、カウンターアニオンである。)

イオン交換膜。

<9>

前記側鎖複素芳香族樹脂を含む層(L)と、

下記一般式G1で表される構造単位を有する、

Hcは、置換若しくは無置換の、少なくとも1つの窒素原子を複素芳香環構造内に有し、5員環及び／又は6員環構造を含み、炭素数4～30の複素芳香族基であり、

Rfは、少なくとも1つのフッ素原子が置換した脂肪族炭化水素基

X⁻は、カウンターアニオンである。)

<1>に記載のイオン交換膜。

<17>

前記一般式1で表される構造単位と、前記一般式2で表される構造単位のモル比が、1：100～100：1である、<16>に記載のイオン交換膜。

<18>

前記側鎖複素芳香族樹脂と、前記カチオン交換性樹脂との重量比が、1：100～100：1である、

<16>又は<17>に記載のイオン交換膜。

<19>

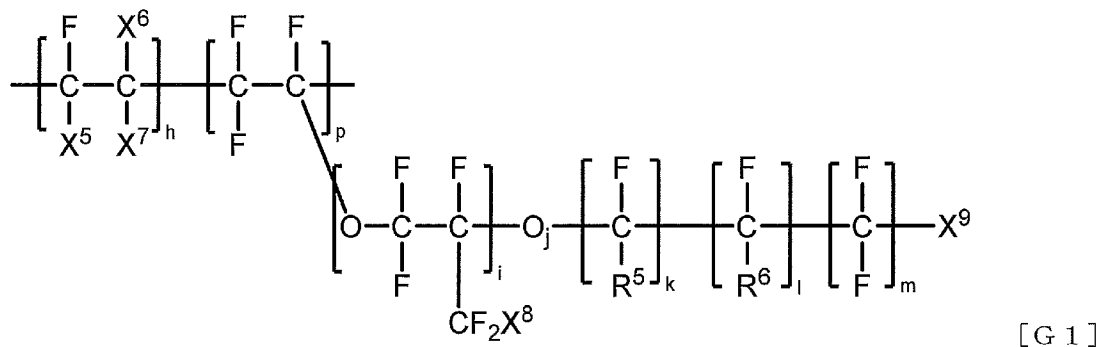
前記カチオン交換性樹脂が、フルオロ樹脂である、

<16>～<18>のいずれかに記載のイオン交換膜。

<20>

前記フルオロ樹脂が、下記一般式G1で表される構造単位を有する、

[化8]



(式中、各置換基の定義は、前述の一般式G1と同義である。)

<16>～<19>のいずれかに記載のイオン交換膜。

<21>

(式中、

X^1 、 X^2 、 X^3 、及び X^4 は、それぞれ同一でも異なっていてもよく、ハロゲン原子、置換若しくは無置換の炭素数1～10のパーフルオロアルキル基、又は、置換若しくは無置換の炭素数5～10の環状パーフルオロアルキル基であり、前記ハロゲン原子は、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、又はヨウ素原子であり、 X^1 と X^2 、又は X^1 と X^3 は、互いに結合し環状構造を形成していてもよく、

R^1 、 R^2 は、それぞれ同一でも異なっていてもよく、水素原子、ハロゲン原子、置換若しくは無置換の炭素数1～10のパーフルオロアルキル基、又は、置換若しくは無置換の炭素数1～10のフルオロクロロアルキル基であり、前記ハロゲン原子は、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、又はヨウ素原子であり、

R^3 は、水素原子、置換若しくは無置換の炭素数1～10の脂肪族炭化水素基、又は、置換若しくは無置換の炭素数6～10の芳香族炭化水素基であり、

R^4 は、 NR^3 とHcとの連結基であり、置換若しくは無置換の炭素数1～10の2価の脂肪族炭化水素基、又は、置換若しくは無置換の炭素数6～10の2価の芳香族炭化水素基であり、

X^{10} は、 $-CO_2-$ 、 $-SO_2-$ の式で表される2価の基であり、

Hcは、置換若しくは無置換の、少なくとも1つの窒素原子を含有し、5員環及び／又は6員環構造を含む、炭素数は4～30の複素芳香族基であり、

a、及びgは、樹脂に含まれる全構成単位中のモル比率を示し、 $0 \leq a < 1$ 、 $0 < g \leq 1$ 、かつ $a + g = 1$ を満たす数であり、

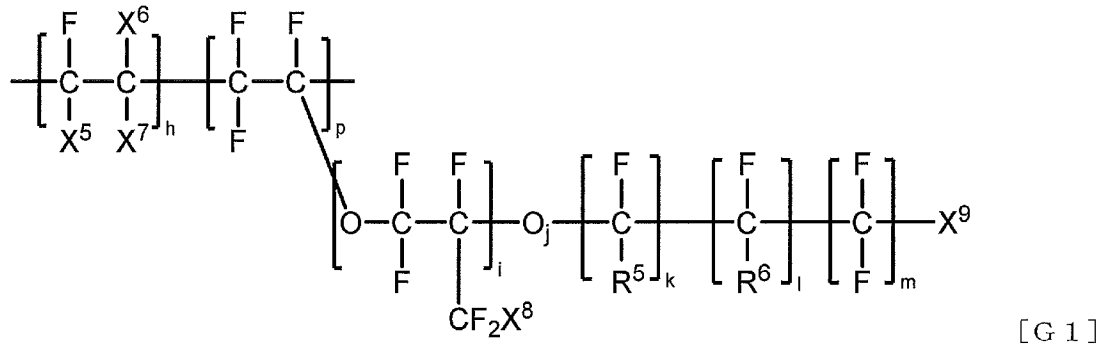
bは、0～8の整数であり、

cは、0又は1であり、

d、e、及びfは、それぞれ同一でも異なっていてもよく、0～6の整数である。ただし、d、e、及びfは、同時に0ではない。)

下記一般式 G 1 で表される構造単位を有するフルオロ樹脂 (G 1) を含む層 (M 1) と、
を有するイオン交換膜。

[化11]



(式中、各置換基の定義は、前述の一般式 G 1 と同義である。)

< 2 5 >

前記層 (L 1) と、

前記層 (M 1) と、

を交互に 3 層以上有する、< 2 4 > に記載のイオン交換膜。

< 2 6 >

前記層 (L 1) の厚さが、10 μm 以下である、< 2 4 > 又は < 2 5 > に記載のイオン交換膜。

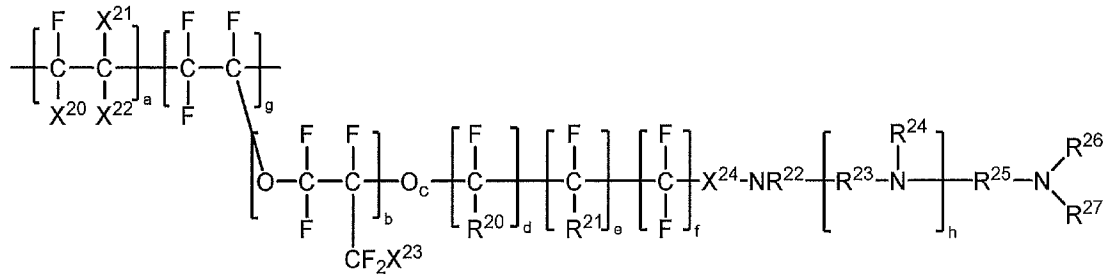
< 2 7 >

前記イオン交換膜の厚さが、200 μm 以下である、< 2 4 > ~ < 2 6 > のいずれかに記載のイオン交換膜。

< 2 8 >

下記一般式 A 3 で表される構造単位を有する側鎖窒素原子含有フルオロ樹脂、そのケン化物、又はその塩を含む層 (L 3) と、

[化12]



[A 3]

(式中、

X²⁰、X²¹、X²²、及びX²³は、それぞれ同一でも異なっていてもよく、ハロゲン原子、置換若しくは無置換の炭素数1～10のパーフルオロアルキル基、又は、置換若しくは無置換の炭素数5～10の環状パーフルオロアルキル基であり、前記ハロゲン原子は、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、又はヨウ素原子であり、X²⁰とX²¹、又はX²⁰とX²²は環状構造を形成していてもよく、

R²⁰、及びR²¹は、それぞれ同一でも異なっていてもよく、水素原子、ハロゲン原子、置換若しくは無置換の炭素数1～10のパーフルオロアルキル基、又は、置換若しくは無置換の炭素数1～10のフルオロクロロアルキル基であり、前記ハロゲン原子は、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、又はヨウ素原子であり、

R²²、及びR²⁴は、水素原子、置換若しくは無置換の炭素数1～10の脂肪族炭化水素基、又は置換若しくは無置換の炭素数6～10の芳香族炭化水素基であり、

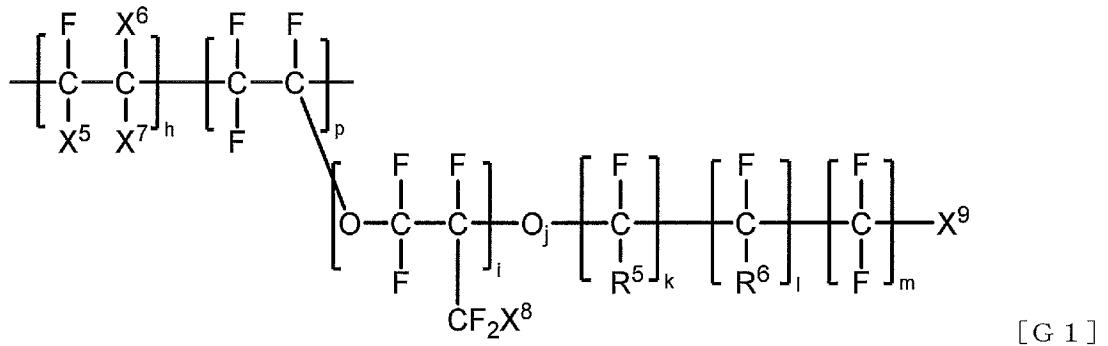
R²⁶、及びR²⁷は、水素原子、置換若しくは無置換の炭素数1～10の脂肪族炭化水素基であり、R²⁶、及びR²⁷は、少なくとも一つが置換若しくは無置換の炭素数1～10の脂肪族炭化水素基であり、

R²³、及びR²⁵は、それぞれ同一でも異なっていてもよく、置換若しくは無置換の炭素数1～10の2価の脂肪族炭化水素基、又は、置換若しくは無置換の炭素数6～10の2価の芳香族炭化水素基であり、なお、hが2以上

の場合、繰り返される R^{23} は、それぞれ同一でも異なっていてもよく、
 X^{24} は、 $-CO_2-$ 、又は $-SO_2-$ で表される 2 価の基であり、
 a 、及び g は、樹脂に含まれる全構成単位中のモル比率を示し、 $0 \leq a < 1$ 、 $0 < g \leq 1$ 、かつ $a + g = 1$ を満たす数であり、
 b は、 $0 \sim 8$ の整数であり、
 c は、 0 又は 1 であり、
 d 、 e 、 f 、及び h は、それぞれ同一でも異なっていてもよく、 $0 \sim 6$ の整数である。ただし、 d 、 e 、及び f は、同時に 0 ではない。)

下記一般式 G 1 で表される構造単位を有するフルオロ樹脂 (G 1) を含む層 (M 3) と、

[化13]



(式中、各置換基の定義は、前述の一般式 G 1 と同義である。)

を含む、イオン交換膜。

< 2 9 >

前記層 (L 3) と、

前記層 (M 3) と、

を交互に 3 層以上有する、< 2 8 > に記載のイオン交換膜。

< 3 0 >

前記層 (L 3) の厚さが、 $10 \mu m$ 以下である、< 2 8 > 又は < 2 9 > に記載のイオン交換膜。

< 3 1 >

前記イオン交換膜の厚さが、 $200 \mu m$ 以下である、< 2 8 > ~ < 3 0 >

のいずれかに記載のイオン交換膜。

<32>

レドックスフロー電池用である、<1>~<31>のいずれかに記載のイオン交換膜。

<33>

<1>~<31>のいずれかに記載のイオン交換膜と、少なくとも1つの電極とが、接合されている、膜電極接合体。

<34>

レドックスフロー電池用である、<33>記載の膜電極接合体。

<35>

第1のレドックス活物質を含む第1の電解液と、第2のレドックス活物質を含む第2の電解液と、前記第1の電解液と接触している第1の電極と、前記第2の電解液と接触している第2の電極と、前記第1の電解液と第2の電解液との間に配された隔膜と、を含み、前記隔膜が、<1>~<31>のいずれかに記載のイオン交換膜、である、レドックスフロー電池用セル。

<36>

隔膜と、少なくとも1つの電極とが接合された膜電極接合体である、<35>に記載のレドックスフロー電池用セル。

<37>

第1の電極と、第2の電極の少なくとも一つが、炭素電極である、<35>又は<36>に記載のレドックスフロー電池用セル。

<38>

第1のレドックス活物質と、第2のレドックス活物質の少なくとも一つが、金属系レドックス活物質、非金属系レドックス活物質、有機系レドックス活物質からなる群から選ばれる少なくとも1つである、

<35>~<37>のいずれかに記載のレドックスフロー電池用セル。

<39>

<35>~<38>のいずれかに記載のレドックスフロー電池用セルが、積層されている、

レドックスフロー電池。

<40>

第1のレドックス活物質を含む第1の電解液と、
第2のレドックス活物質を含む第2の電解液と、
前記第1の電解液と接触している第1の電極と、
前記第2の電解液と接触している第2の電極と、
前記第1の電解液と第2の電解液との間に配された、隔膜と、
を含み、

前記隔膜が、

第1のカチオン交換性樹脂層と、

アニオン交換性樹脂層と、

を少なくとも備え、

前記隔膜の当量重量が 1150 g/e q 以下であり、

前記アニオン交換性樹脂層の厚さが、 $0.001 \mu\text{m}$ 以上 $5 \mu\text{m}$ 未満であり、

前記隔膜のアニオン交換性樹脂層が、負極として作用する電極側に配される、

レドックスフロー電池用セル。

<41>

前記第1のカチオン交換性樹脂層が、アニオン交換性樹脂層よりも、正極として作用する電極側に配される、<40>に記載のレドックスフロー電池

用セル。

<42>

前記隔膜のアニオン交換性樹脂層と負極として作用する電極との距離 D_{neg} と、前記隔膜のアニオン交換性樹脂層と正極として作用する電極との距離 D_{pos} とが以下の関係を示す、

$$D_{neg}/D_{pos} < 1$$

<40>又は<41>に記載のレドックスフロー電池用セル。

<43>

前記第1のカチオン交換性樹脂層の厚さが、 $1\mu\text{m}$ 以上 $150\mu\text{m}$ 以下である、

<40>~<42>のいずれかに記載のレドックスフロー電池用セル。

<44>

前記第1のカチオン交換性樹脂層が、フルオロ樹脂を含む、

<40>~<43>のいずれかに記載のレドックスフロー電池用セル。

<45>

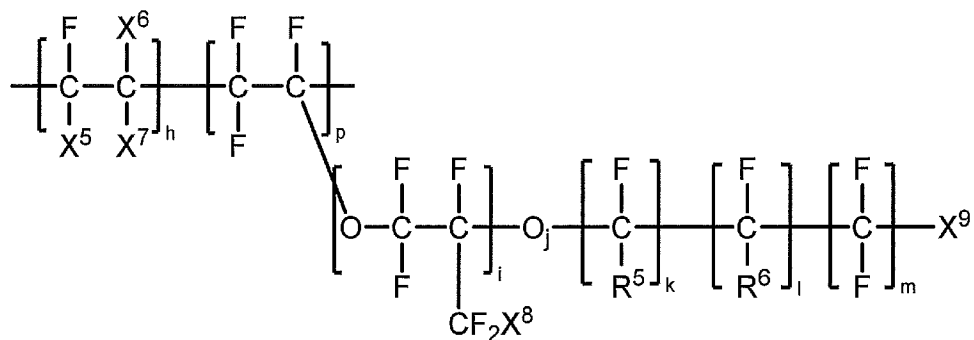
前記第1のカチオン交換性樹脂層が、スルホ基、カルボキシル基、及びリン酸基からなる群より選ばれる少なくとも1つの官能基を有する、

<40>~<44>のいずれかに記載のレドックスフロー電池用セル。

<46>

前記第1のカチオン交換性樹脂層が、下記一般式G1で表される構造単位を有するフルオロ樹脂を含む、

[化14]



[G1]

(式中、各置換基の定義は、前述の一般式 G 1 と同義である。)

<40>~<45>のいずれかに記載のレドックスフロー電池用セル。

<47>

前記アニオン交換性樹脂層が、

1級アミノ基、

2級アミノ基、

3級アミノ基、

1級アミノ基、2級アミノ基、及び3級アミノ基からなる群から選ばれる少なくとも1種のアミノ基と、酸性物質及びハロゲン原子含有脂肪族炭化水素化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種との反応物であるアミノ塩構造、

窒素原子含有複素環構造、

窒素含有複素環構造と、酸性物質及びハロゲン原子含有脂肪族炭化水素化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種との反応物である窒素含有複素環の塩構造、並びに、

4級アンモニウム基、

からなる群より選ばれる少なくとも1つを含む、

<40>~<46>のいずれかに記載のレドックスフロー電池用セル。

<48>

前記隔膜が、

前記第1のカチオン交換性樹脂層と、

前記アニオン交換性樹脂層と、

第2のカチオン交換性樹脂層と、

をこの順で備え、前記第1のカチオン交換性樹脂層の厚さが、前記第2のカチオン交換性樹脂層の厚さよりも大きい、

<40>~<47>のいずれかに記載のレドックスフロー電池用セル。

<49>

前記第1のカチオン交換性樹脂層が、アニオン交換性樹脂層よりも、正極

として作用する電極側の近位に配される、＜48＞に記載のレドックスフロー電池用セル。

＜50＞

前記隔膜のアニオン交換性樹脂層と負極として作用する電極との距離 D_{neg} と、前記隔膜のアニオン交換性樹脂層と正極として作用する電極との距離 D_{pos} とが以下の関係を示す、

$$D_{neg}/D_{pos} < 1$$

＜48＞又は＜49＞に記載のレドックスフロー電池用セル。

＜51＞

前記第2のカチオン交換性樹脂層が、フルオロ樹脂を含む、
＜48＞～＜50＞のいずれかに記載のレドックスフロー電池用セル。

＜52＞

前記第2のカチオン交換性樹脂層の厚さが、 $0.01\mu\text{m}$ 以上、 $150\mu\text{m}$ 未満である、

＜48＞～＜51＞のいずれかに記載のレドックスフロー電池用セル。

＜53＞

前記第2のイオン交換性樹脂層の厚さを前記第1のカチオン交換性樹脂層の厚さで除した値が、 0.7 未満である、

＜48＞～＜52＞のいずれかに記載のレドックスフロー電池用セル。

＜54＞

前記第1の電極と、前記第2の電極の少なくとも一つが、炭素電極である、

＜40＞～＜53＞のいずれかに記載のレドックスフロー電池用セル。

＜55＞

前記第1のレドックス活物質と、前記第2のレドックス活物質の少なくとも一つが、金属系レドックス活物質、非金属系レドックス活物質、有機系レドックス活物質からなる群より選ばれる少なくとも一つである、

＜40＞～＜54＞のいずれかに記載のレドックスフロー電池用セル。

<56>

前記第1の電極、及び前記第2の電極の少なくとも一つが、隔膜と接合している隔膜電極接合体である、

<40>~<55>のいずれか記載のレドックスフロー電池用セル。

<57>

<40>~<56>のいずれかに記載のレドックスフロー電池用セルが、積層されているレドックスフロー電池。

<58>

第1のカチオン交換性樹脂層と、

アニオン交換性樹脂層と、

を少なくとも備え、

前記隔膜の当量重量が 1150 g/e q 以下であり、

前記アニオン交換性樹脂層の厚さが、 $0.001\text{ }\mu\text{ m}$ 以上 $5\text{ }\mu\text{ m}$ 未満である、隔膜の製造方法であって、

前記第1のカチオン交換性樹脂層を形成する工程と、

前記アニオン交換性樹脂層を形成する工程と、

を含む、隔膜の製造方法。

<59>

前記第1のカチオン交換性樹脂層の前駆体となる、ハロゲン化スルホニル基、アシルハライド基、及びハロゲン化リン酸基からなる群から選ばれる少なくとも1種を含有するフルオロ樹脂前駆体層と、

少なくとも2つの窒素原子含有基を有し、

前記窒素原子含有基が、

1級アミノ基、

2級アミノ基、

3級アミノ基、

1級アミノ基、2級アミノ基、及び3級アミノ基からなる群から選ばれる少なくとも1種のアミノ基と、酸性物質及びハロゲン原子含有脂肪族炭化

水素化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種との反応物であるアミノ塩構造、

窒素原子含有複素環構造、

窒素含有複素環構造と、酸性物質及びハロゲン原子含有脂肪族炭化水素化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種との反応物である窒素含有複素環の塩構造、並びに、

4級アンモニウム基、

からなる群より選ばれる少なくとも1つを含む変性化合物と、

を反応させる工程と、

前記工程の後、フルオロ樹脂前駆体層に含まれる、ハロゲン化スルホニル基、アシルハライド基、及びハロゲン化リン酸基からなる群から選ばれる少なくとも1種を、スルホ基、カルボキシル基、及びリン酸基からなる群から選ばれる少なくとも1種に変換する工程と、を含む、

<58>に記載の隔膜の製造方法。

<60>

前記隔膜が、

前記第1のカチオン交換性樹脂層と、

前記アニオン交換性樹脂層と、

第2のカチオン交換性樹脂層と、

をこの順で備え、前記第1のカチオン交換性樹脂層の厚さが、前記第2のカチオン交換性樹脂層の厚さよりも大きい隔膜の製造方法であって、

前記第1のカチオン交換性樹脂層を形成する工程と、

前記アニオン交換性樹脂層を形成する工程と、

前記第2のカチオン交換性樹脂層を形成する工程と、

を含む、<58>に記載の隔膜の製造方法。

<61>

前記第1のカチオン交換性樹脂層と、前記アニオン交換性樹脂層と、を有する膜同士を、アニオン交換性樹脂層を重ねる工程と、

を含む、＜60＞に記載の隔膜の製造方法。

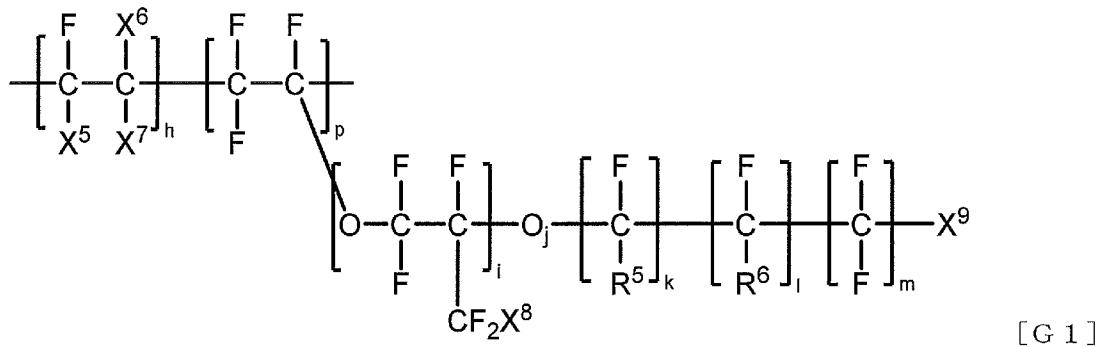
＜62＞

当量重量が、500g/eq以上1,000g/eq未満である下記一般式G1で表される構造単位を有するフルオロ樹脂と、

水、脂肪族アルコール、及び脂肪族カルボン酸を含む溶媒と、
を含む高分子電解質溶液であって、

前記溶媒の合計質量に対する、脂肪族カルボン酸とその反応物との合計の質量比が、100:1～100:50である高分子電解質溶液。

[化15]



(式中、各置換基の定義は、前述の一般式G1と同義である。)

＜63＞

前記脂肪族カルボン酸と、前記脂肪族アルコールとの質量比率が、100:1～1:100である、＜62＞に記載の高分子電解質溶液。

＜64＞

当量重量が、500g/eq以上1,000g/eq未満である下記一般式G1で表される構造単位を有するフルオロ樹脂を含む、イオン交換膜であって、

前記イオン交換膜の単位面積当たりの割れ欠点が10個/m²未満である、イオン交換膜。

>に記載の巻回体。

<72>

<64>~<68>のいずれかに記載のイオン交換膜と、少なくとも1つの電極とが接合されている、膜電極接合体。

<73>

レドックスフロー電池用である、<64>~<68>のいずれかに記載のイオン交換膜。

<74>

レドックスフロー電池用である、<72>に記載の膜電極接合体。

<75>

第1のレドックス活物質を含む第1の電解液と、
第2のレドックス活物質を含む第2の電解液と、
前記第1の電解液と接触している第1の電極と、
前記第2の電解液と接触している第2の電極と、
前記第1の電解液と第2の電解液との間に配された隔膜と、
を含み、
前記隔膜が、<64>~<68>のいずれかに記載のイオン交換膜、である、
レドックスフロー電池用セル。

<76>

隔膜と、少なくとも1つの電極とが接合されている、
<75>に記載のレドックスフロー電池用セル。

<77>

第1の電極と、第2の電極の少なくとも一つが、炭素電極である、
<75>又は<76>に記載のレドックスフロー電池用セル。

<78>

第1のレドックス活物質と、第2のレドックス活物質の少なくとも一つが、
金属系レドックス活物質、非金属系レドックス活物質、有機系レドックス

活物質からなる群から選ばれる少なくとも1つである、

<75>~<77>のいずれかに記載のレドックスフロー電池用セル。

<79>

<75>~<78>のいずれかに記載のレドックスフロー電池用セルが、
積層されている、

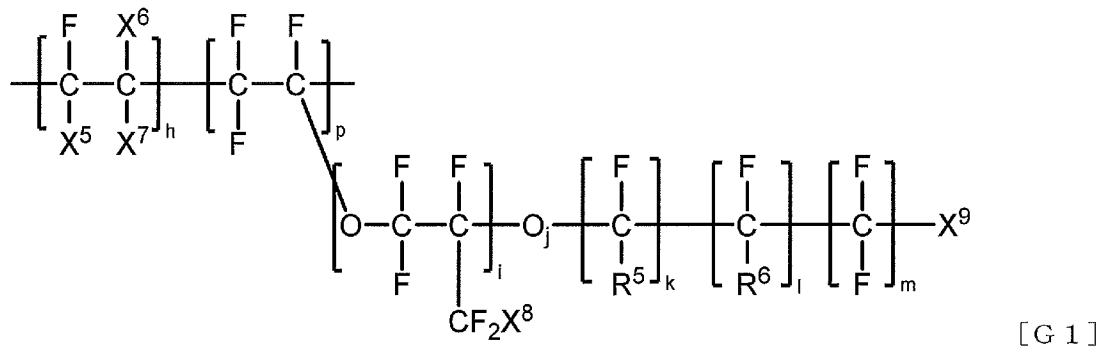
レドックスフロー電池。

<80>

<62>又は<63>に記載の高分子電解質溶液を塗布乾燥する工程を含む、

当量重量が、500g/eq以上1,000g/eq未満である下記一般式G1で表される構造単位を有するフルオロ樹脂を含む、イオン交換膜であって、前記イオン交換膜の単位面積当たりの割れ欠点が10個/m²未満である、イオン交換膜の製造方法。

[化17]



(式中、各置換基の定義は、前述の一般式G1と同義である。)

図面の簡単な説明

[0010] [図1]図1は、本実施形態におけるレドックスフロー電池用隔膜を用いたレドックスフロー電池の概要図の一例を示す。

発明を実施するための形態

[0011] 以下、本発明を実施するための形態（以下、「本実施形態」という。）について、詳細に説明するが、本発明は以下の記載に限定されるものではなく、その要旨の範囲内で種々変形して実施できる。

[0012] [第1の実施形態]

はじめに第1の実施形態について説明する。

[0013] 特許文献1では、電流効率、及び電力効率を高めるため、アニオン交換基層として芳香族ポリスルホン系重合体を用いることが開示されているが、電流効率が優れるものの、セル抵抗が増加し、電圧効率が低下することが示されている。そのため、電流効率、電圧効率、電力効率がバランスよく優れるアニオン交換基層が求められている。

特許文献2では、プロトン面抵抗の増加を抑えつつ、バナジウムイオン透過選択性を向上させるため、いくつかの複素環式分子と反応させたNafion（登録商標）117が開示されているが、プロトン面抵抗を低くしようとすると、バナジウムイオン透過選択性が低くなり、一方で、バナジウムイオン透過選択性を高めようとすると、プロトン面抵抗が高くなり、いまだ両立には課題があった。また、実施例では、レドックスフロー電池としての評価は行われておらず、電流効率、電圧効率、及び電力効率に関しては不明である。ただし、実施例において、プロトン面抵抗がNafion（登録商標）117よりも高い数値であることから、Nafion（登録商標）117よりも電圧効率が低下していることが推察できる。以上のことから、電流効率、電圧効率、電力効率がバランスよく優れる材料が求められている。

特許文献3では、放電容量、電流効率、電圧効率、電力効率の少なくとも1つ以上の特性を高めるため、高分子電解質膜内部にカチオン性金属を還元することにより形成される金属層であるクロスオーバー防止層を備えることが開示されているものの、より高い特性とすることが求められている。

特許文献4では、高い電力効率とするため、アニオン交換性樹脂層としていくつかの高分子化合物を用いることが開示されている。しかしながら、イオン交換樹脂層との間にアニオン交換性樹脂層が位置していない場合、初期特性として高い電力効率を得られる場合があるものの、100サイクル後には高い電力効率を得られないことが示されている。このことから、特許文献4で用いられているアニオン交換性樹脂層に含まれるアニオン交換性化合物

には、より高い特性とすることが求められている。

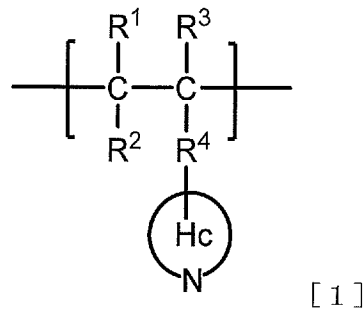
[0014] 本発明の課題は、電流効率、及び電圧効率がバランスよく優れ、かつ高い電力効率を有するレドックス電池用セルの得られる側鎖複素芳香族樹脂、樹脂組成物、イオン交換膜、膜電極接合体、これらを用いるレドックスフロー電池用セル、及びレドックスフロー電池に関する。

[0015] 本発明者らは、上記課題について鋭意検討した結果、特定の構造単位を有する側鎖複素芳香族樹脂をレドックスフロー電池用セルの隔膜として利用することで、電流効率及び電圧効率がバランスよく優れ、かつ高い電力効率が見出された。

[0016] 第1の実施形態に係るイオン交換膜は、次の樹脂組成物を含む。つまり、当該樹脂組成物は、

下記一般式1で表される構造単位を有する側鎖複素芳香族樹脂、及び、

[化18]



(式中、

R¹、R²、及びR³は、それぞれ同一でも異なっていてもよく、水素原子、置換若しくは無置換の炭素数1～10の脂肪族炭化水素基、又は、置換若しくは無置換の炭素数6～10の芳香族炭化水素基であり、

R⁴は、直接結合、置換若しくは無置換の炭素数1～10の2価の脂肪族炭化水素基、又は、置換若しくは無置換の炭素数6～10の2価の芳香族炭化水素基であり、

Hcは、置換若しくは無置換の、少なくとも1つの窒素原子を複素芳香環構造内に有し、且つ、5員環及び／又は6員環構造を含む、炭素数4～30

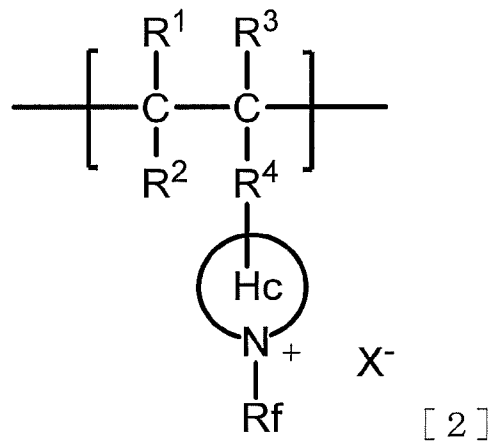
の複素芳香族基である。)

カチオン交換性樹脂、
を含む。

本実施形態によれば、新規な特定の構造単位を有する側鎖複素芳香族樹脂を提供することができる。また、本実施形態によれば、電流効率、及び電圧効率がバランスよく優れ、かつ高い電力効率を示す、レドックスフロー電池用セルの得られる側鎖複素芳香族樹脂、樹脂組成物、イオン交換膜、膜電極接合体、これらを用いるレドックスフロー電池用セル、及びレドックスフロー電池を提供することができる。

[0017] また、第1の実施形態に係るイオン交換膜は、下記一般式2で表される構造単位を有する側鎖複素芳香族樹脂を含む。

[化19]



(式中、

R¹、R²、及びR³は、それぞれ同一でも異なっていてもよく、水素原子、置換若しくは無置換の炭素数は1～10の脂肪族炭化水素基、又は、置換若しくは無置換の炭素数6～10の芳香族炭化水素基であり、

R⁴は、直接結合、置換若しくは無置換の炭素数1～10の2価の脂肪族炭化水素基、又は、置換若しくは無置換の炭素数6～10の2価の芳香族炭化水素基であり、

Hcは、置換若しくは無置換の、少なくとも1つの窒素原子を複素芳香環

構造内に有し、5員環及び／又は6員環構造を含み、炭素数4～30の複素芳香族基であり、

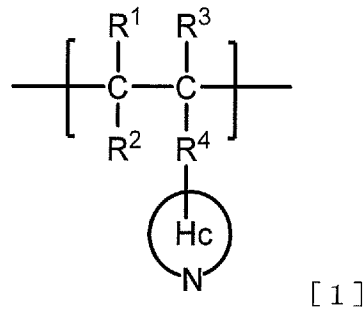
R^fは、少なくとも1つのフッ素原子が置換した脂肪族炭化水素基

X⁻は、カウンターアニオンである。)

[0018] <側鎖複素芳香族樹脂>

第1の実施形態における側鎖複素芳香族樹脂は、下記一般式1で表される構造単位を有する。

[化20]



(式中、

R¹、R²、及びR³は、それぞれ同一でも異なっていてもよく、水素原子、置換若しくは無置換の炭素数1～10の脂肪族炭化水素基、又は、置換若しくは無置換の炭素数6～10の芳香族炭化水素基であり、

R⁴は、直接結合、置換若しくは無置換の炭素数1～10の2価の脂肪族炭化水素基、又は、置換若しくは無置換の炭素数6～10の2価の芳香族炭化水素基であり、

Hcは、置換若しくは無置換の、少なくとも1つの窒素原子を複素芳香環構造内に有し、且つ、5員環及び／又は6員環構造を含む、炭素数4～30の複素芳香族基である。)

[0019] 上記一般式1のR¹、R²、及びR³は、それぞれ同一でも異なっていてもよく、水素原子、置換若しくは無置換の炭素数1～10の脂肪族炭化水素基、又は、置換若しくは無置換の炭素数6～10の芳香族炭化水素基である。

[0020] なお、置換の脂肪族炭化水素基又は置換の芳香族炭化水素基である場合、

置換基としては、特に限定されないが、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子、ニトリル基 ($-CN$)、アルコキシ基 ($-OR^a$)、アルキルカーボネート基 ($-OCO_2R^a$)、アルキルエステル基 ($-CO_2R^a$)、アシル基 ($-COR^a$)、スルフィド基 ($-SR^a$)、スルホキシド基 ($-SOR^a$)、スルホン基 ($-SO_2R^a$)、及びウレタン基 ($-NHCO_2R^a$) 等が挙げられる。 R^a は、炭素数1~10の脂肪族炭化水素基又は炭素数6~10の芳香族炭化水素基である。なお、脂肪族炭化水素基である場合、置換基は、炭素数6~10の芳香族炭化水素基であってもよいし、芳香族炭化水素基である場合、置換基は、炭素数1~10の脂肪族炭化水素基であってもよい。置換基を有する場合、置換基は1種単独でも、複数種であってもよい。

[0021] R^1 、 R^2 、及び R^3 としては、側鎖複素芳香族樹脂を製造する際の原料化合物の入手が容易であることから、水素原子、置換若しくは無置換の脂肪族炭化水素基が好ましく、水素原子、無置換の脂肪族炭化水素基がより好ましい。側鎖複素芳香族樹脂を製造する際の原料化合物の反応性が高く、製造コストを抑制できる傾向にあることから、水素原子がさらに好ましい。

[0022] 置換若しくは無置換の脂肪族炭化水素基の炭素数は、1~10である。側鎖複素芳香族樹脂を製造する際の原料化合物の入手が容易であることから、炭素数は、好ましくは1~6であり、より好ましくは1~4であり、さらに好ましくは1、又は2であり、さらに好ましくは1である。

[0023] 置換若しくは無置換の芳香族炭化水素基の炭素数は、6~10である。側鎖複素芳香族樹脂を製造する際の原料化合物の入手が容易であることから、炭素数は、好ましくは6~10であり、より好ましくは6~8であり、さらに好ましくは6である。

[0024] 上記一般式1の R^4 は、直接結合、置換若しくは無置換の炭素数1~10の2価の脂肪族炭化水素基、又は、置換若しくは無置換の炭素数6~10の2価の芳香族炭化水素基である。ここでの置換基は、上述の置換基と同様である。

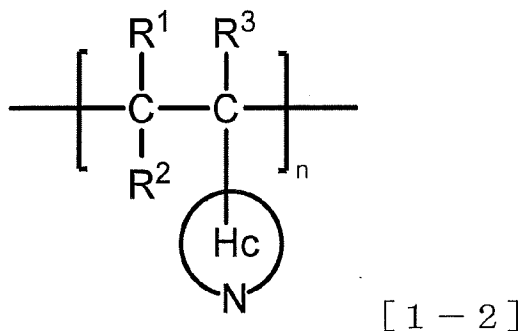
[0025] ここで、直接結合とは、一般式 1 で表される構造単位中の Hc と、R³ と結合している主鎖を構成する炭素原子とが直接結合していることを指す。（以下、R⁴ に関する記載においては、同様の意味を示す。）

[0026] 置換若しくは無置換の 2 価の脂肪族炭化水素基の炭素数は、1～10 である。側鎖複素芳香族樹脂を製造する際の原料化合物の入手が容易であることから、炭素数は、好ましくは 1～6 であり、より好ましくは 1～4 であり、さらに好ましくは 1、又は 2 であり、さらに好ましくは 1 である。

[0027] 置換若しくは無置換の 2 価の芳香族炭化水素基の炭素数は、6～10 である。側鎖複素芳香族樹脂を製造する際の原料化合物の入手が容易であることから、炭素数は、好ましくは 6～10 であり、より好ましくは 6～8 であり、さらに好ましくは 6 である。

[0028] 上記一般式 1 の R⁴ としては、側鎖複素芳香族樹脂を製造する際の原料化合物の入手が容易であることから、直接結合、又は、置換若しくは無置換の脂肪族炭化水素基が好ましく、直接結合、無置換の脂肪族炭化水素基がより好ましく、側鎖複素芳香族樹脂を製造する際の原料化合物の反応性が高く、製造コストを抑制できる傾向にあることから、直接結合であることがさらに好ましい。R⁴ が、直接結合である場合、一般式 1 で表される構造単位は、下記一般式 1-2 で表される。ここでの置換基は、上述の置換基と同様である。

[化21]



（式中、各置換基の定義は、前述の一般式 1 と同義である。）

[0029] 上記一般式 1 の Hc は、置換若しくは無置換の、少なくとも 1 つの窒素原子を複素芳香環構造内に有し、且つ、5 員環及び／又は 6 員環構造を含む、

炭素数4～30の複素芳香族基である。

[0030] 上記一般式1のHc中の5員環及び／又は6員環構造としては、特に限定されないが、例えば、イミダゾール構造、ベンズイミダゾール構造、イミダゾピリジン構造、ピリジン構造、オキサゾール構造、チアゾール構造、ピリダジン構造、ピリミジン構造、シンノリン構造、キナゾリン構造、フタラジン構造、キノキサリン構造、プテリジン構造、プリン構造、2, 2'-ビピリジル構造、2, 3'-ビピリジル構造、2, 4'-ビピリジル構造、1, 7-フェナントロリン構造、1, 10-フェナントロリン構造、2, 2': 6', 2''-テルピリジン構造等が挙げられる。前記例示したHcの構造は、1種単独でも、複数種の構造を有していてもよい。

[0031] Hcは、少なくとも1つの窒素原子を複素芳香環構造内に有するため、上述の5員環及び／又は6員環構造の中でも、イミダゾール構造、ベンズイミダゾール構造、イミダゾピリジン構造、ピリジン構造、オキサゾール構造、チアゾール構造、2, 2'-ビピリジル構造、2, 3'-ビピリジル構造、2, 4'-ビピリジル構造、1, 7-フェナントロリン構造、1, 10-フェナントロリン構造を有することが好ましく、イミダゾール構造、ベンズイミダゾール構造、イミダゾピリジン構造、ピリジン構造、オキサゾール構造、チアゾール構造、2, 2'-ビピリジル構造、1, 10-フェナントロリン構造を有することがより好ましく、側鎖複素芳香族樹脂をレドックスフロー電池用セルに利用した場合、耐久性が向上する傾向にあることから、イミダゾール構造、ベンズイミダゾール構造、イミダゾピリジン構造、ピリジン構造を有することがさらに好ましく、イミダゾール構造、ピリジン構造を有することが特に好ましい。

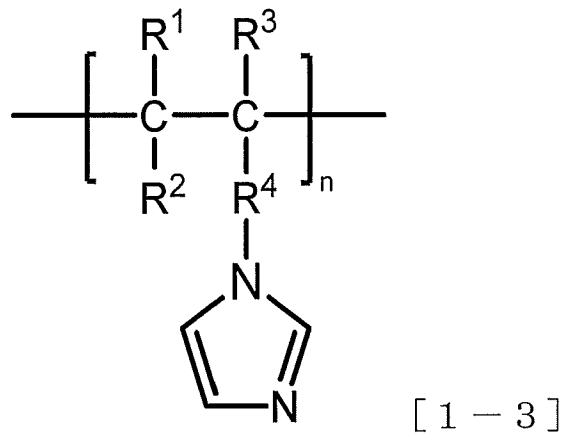
[0032] Hcにおける置換基は、上述の置換基と同様である。

[0033] Hcとしては、例えば、イミダゾリル基、ベンズイミダゾリル基、イミダゾピリジニル基、ピリジニル基、オキサゾニル基、チアゾリル基、ピリダジニル基、ピリミジニル基、シンノリニル基、キナゾリニル基、フタラジニル基、キノキサリニル基、プテリジニル基、プリニル基、2, 2'-ビピリジ

ニル、2, 3'-ビピリジニル基、2, 4'-ビピリジニル基、1, 7-フェナントロリニル基、1, 10-フェナントロリニル基、2, 2':6', 2''-テルピリジニル基が挙げられる。これらの中でも、イミダゾリル基、又はピリジニル基であることが好ましい。

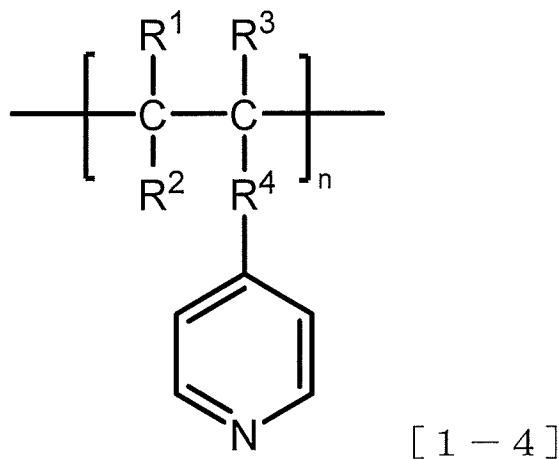
[0034] Hcが、イミダゾリル基である場合、一般式1で表される構造単位は、下記一般式1-3で表される構造単位である。

[化22]



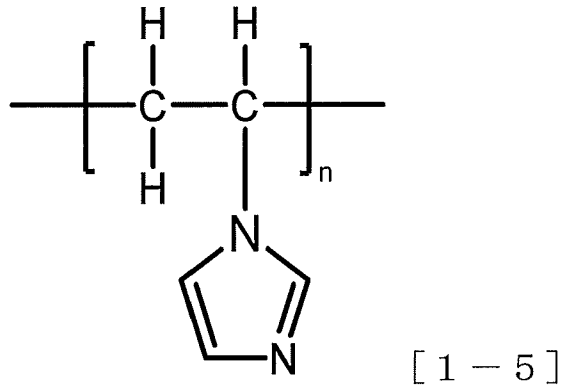
[0035] Hcが、ピリジニル基である場合、一般式1で表される構造単位は、下記一般式1-4で表される構造単位である。

[化23]

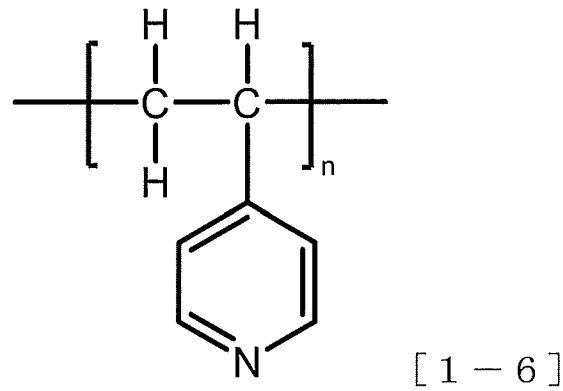


[0036] 上記一般式1で表される構造単位は、好ましくは、下記一般式1-5、又は下記一般式1-6で表される構造単位である。

[化24]

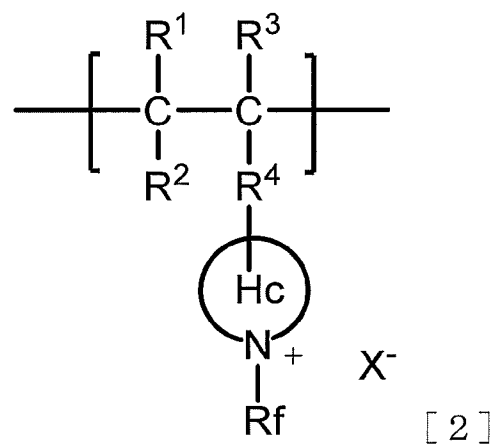


[0037] [化25]



[0038] 側鎖複素芳香族樹脂は、下記一般式 2 で表される構造単位を更に有することが好ましい。

[化26]



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 Hc 、及び n は、一般式1と同定義であり、 Rf は、少なくとも1つのフッ素原子が置換した脂肪族炭化水素基であり、
、
 X^- は、カウンターアニオンである。)

[0039] 側鎖複素芳香族樹脂は、一般式2で表される構造単位を更に有することで、耐水性、耐薬品性、耐酸性、耐アルカリ性が向上する傾向にある。

[0040] Rf における脂肪族炭化水素基の炭素数は、好ましくは1~20であり、より好ましくは3~16であり、更に好ましくは3~11であり、更に好ましくは3~9である。

[0041] Rf における脂肪族炭化水素基のフッ素原子の置換数は、好ましくは1~41であり、より好ましくは3~25であり、更に好ましくは5~18である。

[0042] Rf としては、式： $-(CH_2)_o-(CF_2)_p-CF_3$ (式中、 $o+p$ は1~19であり、 o は0~19である。) で表される基であることが好ましい。

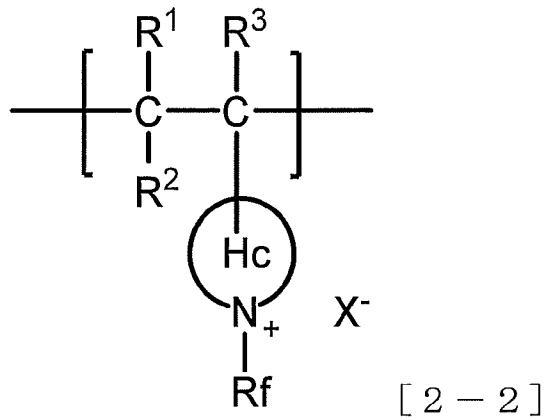
o と p は、整数であってもよい。 $o+p$ は、好ましくは1~19であり、より好ましくは2~15であり、更に好ましくは2~10であり、更に好ましくは2~8である。同様の観点から、 o は、好ましくは0~19であり、より好ましくは1~10であり、側鎖複素芳香族樹脂の耐水性、及び耐薬品性をより向上させる観点から、更に好ましくは2~4であり、更に好ましくは2である。 Rf の前駆体となる化合物の入手が容易であり、側鎖複素芳香族樹脂の製造コストが抑制できる観点から、 p は、好ましくは0~19であり、より好ましくは2~10であり、更に好ましくは3~7であり、更に好ましくは4~6である。

[0043] Rf として、より具体的には、例えば、 $-(CH_2)_2(CF_2)_3CF_3$ 、 $-(CH_2)_2(CF_2)_4CF_3$ 、 $-(CH_2)_2(CF_2)_6CF_3$ が挙げられる。

[0044] X^- としては、 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 HSO_4^- 、 $(SO_4^{2-})_{1/2}$ 、 NO_3^- 、 OH^- が挙げられる。

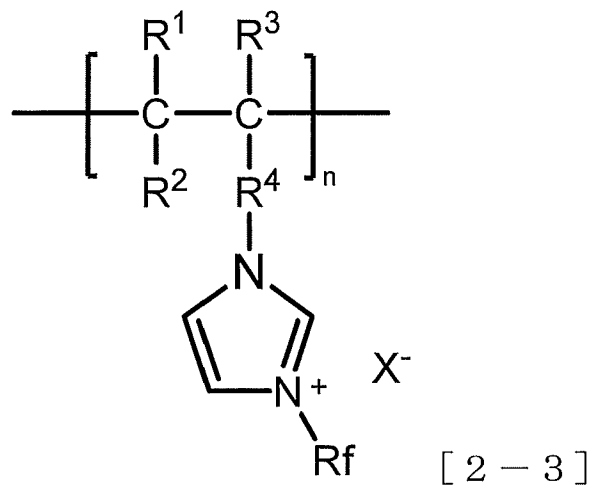
[0045] 一般式 2 で表される構造単位は、好ましくは下記一般式 2-2 で表される構造単位である。

[化27]



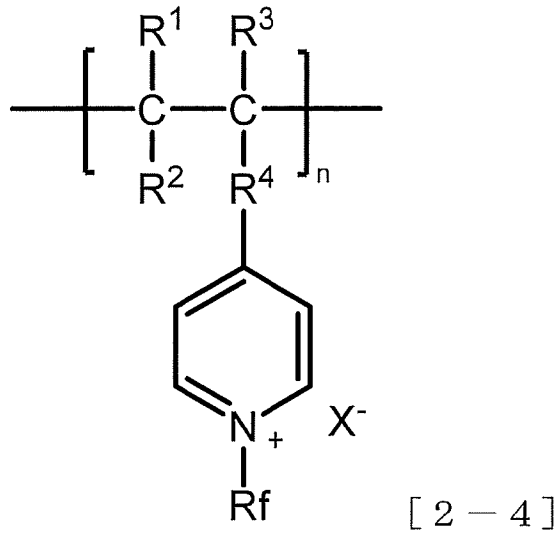
[0046] 一般式 2 で表される構造単位は、好ましくは下記一般式 2-3、又は下記一般式 2-4 で表される構造単位である。

[化28]



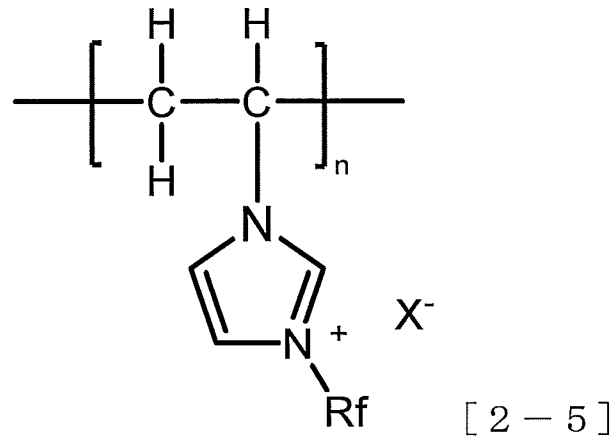
[0047]

[化29]



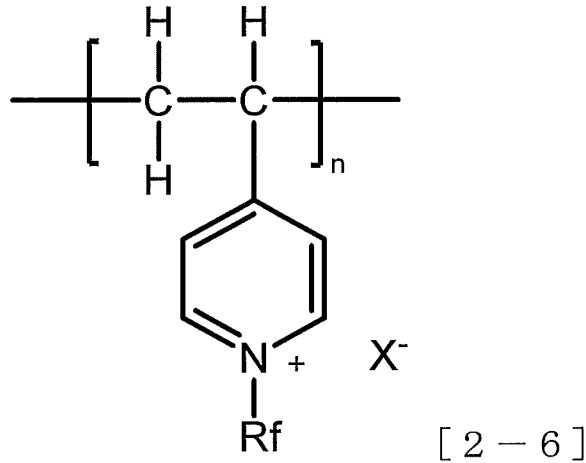
[0048] 一般式2で表される構造単位としては、より好ましくは下記一般式2-5、又は下記一般式2-6で表される構造が挙げられる。

[化30]



[0049]

[化31]



[0050] 側鎖複素芳香族樹脂は、一般式 2 で表される構造単位を有することが好ましく、一般式 1 で表される構造単位及び一般式 2 で表される構造単位を有することがより好ましい。

[0051] <カチオン交換性樹脂>

本実施形態における樹脂組成物は、好ましくはカチオン交換性樹脂を含む。

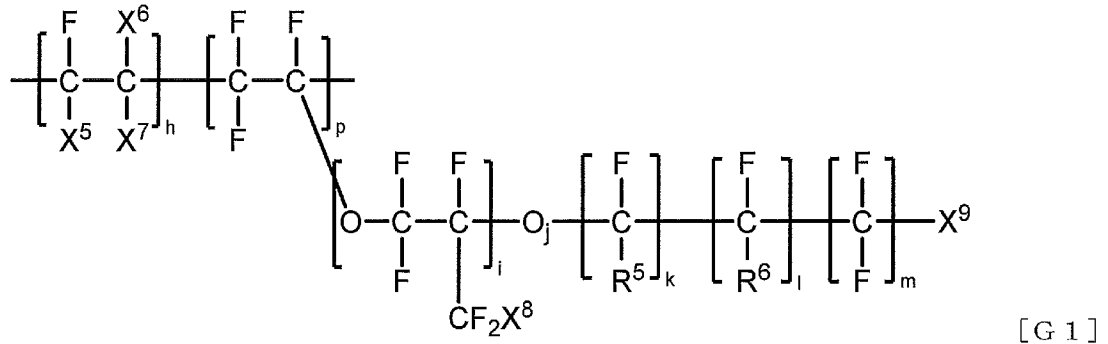
カチオン交換性樹脂とは、カチオン（以下、「陽イオン」ともいう）に対するイオン交換能を有する樹脂である。

[0052] カチオン交換性樹脂としては、特に限定されないが、炭化水素系樹脂、フルオロ樹脂のいずれであってもよい。製造コストを抑制することを求める用途に対しては、炭化水素系樹脂が好ましく、長期間の耐久性を求める用途に対しては、フルオロ樹脂が好ましい。炭化水素樹脂と、フルオロ樹脂とは、1 種単独でも、組み合わせて用いてもよい。

[0053] カチオン交換性樹脂は、イオン交換能を有する官能基を含むことが好ましい。イオン交換能を有する官能基としては、特に限定されないが、スルホ基（ SO_3H ）、カルボキシル基（ CO_2H ）、フェノール性水酸基（ OH ）、リン酸基（ PO_3H_2 ）、チオール基（ SH ）、及びこれらの官能基のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、又は遷移金属塩等が挙げられる。イオン交換能を有する官能基は、1 種単独でも、複数種の官能基であってもよい。

- [0054] イオン交換能を有する官能基の中でも、イオン交換能に優れる傾向にあることから、スルホ基、カルボキシル基、及びリン酸基から選ばれる少なくとも1種が好ましく、スルホ基、及びカルボキシル基から選ばれる少なくとも1種がより好ましく、スルホ基が特に好ましい。
- [0055] 炭化水素系樹脂としては、特に限定されないが、ポリスチレン、ポリフェニレンエーテル、ポリベンゾイミダゾール、ポリエーテルエーテルケトン、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリアリーールエーテルケトン、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリフェニレンサルファイド、ポリフェニルスルホン等であって、前記イオン交換能を有する官能基を有する樹脂が挙げられる。炭化水素系カチオン交換性樹脂は、架橋されていてもよく、また共重合体となってもよく、各種置換基（例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子；ニトリル基、メチル基、エチル基、ビニル基、アリル基、1-メチルビニル基、n-プロピル基、i s o-プロピル基、n-ブチル基、i s o-ブチル基、s e c-ブチル基、t e r t-ブチル基等の脂肪族炭化水素基；ベンジル基、フェニル基、ニトリル置換フェニル基等の芳香族炭化水素基；アミノ基；ニトロ基；水酸基；シリル基等）を有していてもよい。炭化水素樹脂は1種単独でも、複数種を組み合わせ用いてもよい。
- [0056] フルオロ樹脂としては、特に限定されないが、前記イオン交換能を有する官能基を有する部分フッ素化樹脂、及び全フッ素化樹脂が挙げられる。前記炭化水素系カチオン交換性樹脂に含まれる炭素上の水素の内、全ての水素ではないが、少なくとも1つの水素がフッ素原子に置換された樹脂、及び全ての炭素上の水素がフッ素に置換された樹脂は、部分フッ素化樹脂、及び全フッ素化樹脂として例示される。
- [0057] フルオロ樹脂は、好ましくは下記一般式G1で表される構造単位を有する、フルオロ樹脂（以下、「フルオロ樹脂G1」ともいう）である。

[化32]



[G 1]

(式中、

X^5 、 X^6 、 X^7 、及び X^8 は、それぞれ同一でも異なっていてもよく、ハロゲン原子、置換若しくは無置換の炭素数1～10のパーフルオロアルキル基、又は、置換若しくは無置換の炭素数5～10の環状パーフルオロアルキル基であり、前記ハロゲン原子は、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、又はヨウ素原子であり、 X^5 と X^6 、又は、 X^5 と X^7 は、互いに結合し環状構造を形成していてもよく、

R^5 、及び R^6 は、それぞれ同一でも異なっていてもよく、水素原子、ハロゲン原子、置換若しくは無置換の炭素数1～10のパーフルオロアルキル基、又は、置換若しくは無置換の炭素数1～10のフルオロクロロアルキル基であり、前記ハロゲン原子は、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、又はヨウ素原子であり、

X^9 は、 $-\text{COOZ}$ 、 $-\text{SO}_3\text{Z}$ 、 $-\text{PO}_3\text{Z}_2$ 、又は $-\text{PO}_3\text{HZ}$ で表される基であり、 Z は、水素原子、アルカリ金属原子、アルカリ土類金属原子、及びアミン類からなる群より選ばれる少なくとも1つであり、 X^9 を介して、フルオロ樹脂同士がイオン架橋により架橋されていてもよく、

h 、及び p は、樹脂に含まれる全構成単位中のモル比率を示し、 $0 \leq h < 1$ 、 $0 < p \leq 1$ 、かつ $h + p = 1$ を満たす数であり、

i は、0～8の整数であり、

j は、0又は1であり、

k 、 l 、及び m は、それぞれ同一でも異なっていてもよく、0～6の整数

であり、ただし、 k 、 l 、 m が同時に0の場合、 X^9 は $CF(CF_2X^{10})_2$ であり、 X^{10} は、 $-COOZ$ 、 $-SO_3Z$ 、 $-PO_3Z_2$ 、又は $-PO_3HZ$ で表される基であり、 Z は前記と同様である。)

[0058] X^5 、 X^6 、 X^7 、及び X^8 は、それぞれ同一でも異なってもよく、ハロゲン原子、置換若しくは無置換の炭素数1～10のパーフルオロアルキル基、又は、置換若しくは無置換の炭素数5～10の環状パーフルオロアルキル基であり、前記ハロゲン原子は、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、又はヨウ素原子であり、 X^5 と X^6 、又は X^5 と X^7 は、互いに結合し環状構造を形成していてもよい。

[0059] パーフルオロアルキル基の炭素数は、好ましくは1～8であり、より好ましくは1～6であり、更に好ましくは1～3である。パーフルオロアルキル基は、直鎖状又は分岐状であってもよい。パーフルオロアルキル基としては、例えばトリメチルフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基等が挙げられる。

[0060] 環状パーフルオロアルキル基の炭素数は、好ましくは6～8である。環状パーフルオロアルキル基としては、例えばパーフルオロシクロヘキシル基等が挙げられる。

[0061] X^5 、 X^6 、 X^7 、及び X^8 としては、原料の入手が容易であり、フルオロ樹脂の製造コストを抑制できる傾向にある観点から、フッ素原子、及び無置換の炭素数1～3のパーフルオロアルキル基が好ましい。さらに、フルオロ樹脂の耐酸化劣化性等の化学的安定性が向上する傾向にある観点から、フッ素原子、トリフルオロメチル基がより好ましく、フッ素原子が更に好ましい。

[0062] X^5 と X^6 、又は X^5 と X^7 が、互いに結合し環状構造を形成している場合、環状構造は、例えば、置換若しくは無置換の炭素数5～10の環状パーフルオロアルキル構造、及び置換若しくは無置換の炭素数4～9の環状パーフルオロエーテル構造であってもよい。

[0063] R^5 、及び R^6 は、それぞれ同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、置換若しくは無置換の炭素数1～10のパーフルオロアルキル基

、又は置換若しくは無置換の炭素数1～10のフルオロクロロアルキル基であり、前記ハロゲン原子は、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、又はヨウ素原子である。R⁵、R⁶としては、原料の入手が容易であり、フルオロ樹脂の製造コストを抑制できる傾向にある観点から、フッ素原子、無置換の炭素数1～3のパーフルオロアルキル基が好ましい。さらに、フルオロ樹脂の耐酸化劣化性等の化学的安定性が向上する傾向にある観点から、フッ素原子、及びトリフルオロメチル基がより好ましく、フッ素原子が特に好ましい。

[0064] X⁹は、-COOZ、-SO₃Z、-PO₃Z₂、又は-PO₃HZで表される基であり、Zは、水素原子、アルカリ金属原子、アルカリ土類金属原子、及びアミン類からなる群より選ばれる少なくとも1つであり、X⁹を介して、フルオロ樹脂同士がイオン架橋により架橋されていてもよい。

[0065] アルカリ金属原子としては、特に限定されず、リチウム原子、ナトリウム原子、カリウム原子、ルビジウム原子、セシウム原子、フランシウム原子が挙げられる。これらの中でも原料の入手が容易であり、フルオロ樹脂の製造コストを抑制できる傾向にある観点から、リチウム原子、ナトリウム原子、カリウム原子が好ましく、同様の観点から、ナトリウム原子、カリウム原子がより好ましい。

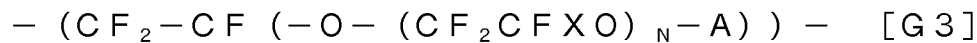
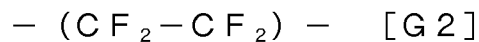
[0066] アルカリ土類金属原子としては、特に限定されず、ベリリウム原子、マグネシウム原子、カルシウム原子、ストロンチウム原子、バリウム原子、ラジウム原子が挙げられる。これらの中でも原料の入手が容易であり、フルオロ樹脂G1の製造コストを抑制できる傾向にある観点から、マグネシウム原子、カルシウム原子が好ましい。

[0067] アミン類としては、特に限定されず、NH₄、NH₃R³⁰、NH₂R³⁰R³¹、NHR³⁰R³¹R³²、NR³⁰R³¹R³²R³³の構造が挙げられる。R³⁰、R³¹、R³²、R³³は、同一でも異なっていてもよく、置換若しくは無置換の炭素数1～10の脂肪族炭化水素基、又は置換若しくは無置換の炭素数6～10の芳香族炭化水素基である。これらの中でも原料の入手が容易であり、フルオロ樹脂の製造コストを抑制できる傾向にある観点から、無置換の炭素数1

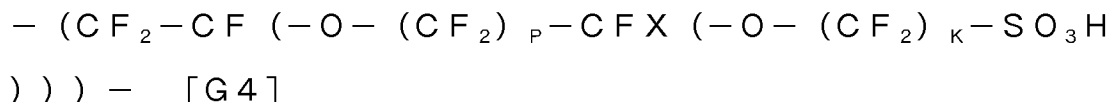
～6の脂肪族炭化水素基、及びフェニル基であることが好ましく、無置換の炭素数1～4の脂肪族炭化水素基であることがより好ましく、メチル基、又はエチル基が更に好ましい。X⁹を介して、フルオロ樹脂同士がイオン架橋により架橋されている場合、Zは、アルカリ土類金属原子である。

[0068] h、及びpは、 $0 \leq h < 1$ 、 $0 < p \leq 1$ 、かつ $h + p = 1$ を満たす数である。iは、0～8の整数である。jは、0または1である。k、l、及びmは、それぞれ同一でも異なっていてもよく、0～6の整数である（ただし、k、l、及びmが同時に0の場合、X⁹は $CF(CF_2X^{10})_2$ であり、X¹⁰は、 $-COOZ$ 、 $-SO_3Z$ 、 $-PO_3Z_2$ 、 $-PO_3HZ$ の式で表される1価の基であり、Zは前記と同様である。なお、「置換」である場合の置換基は、一般式1で例示した置換基と同様である。

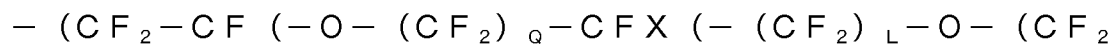
[0069] フルオロ樹脂G1において、フルオロ樹脂の耐酸化劣化性等の化学的安定性が向上する傾向にある観点、及びフルオロ樹脂の製造コストを抑制できる傾向にある観点から、下記一般式G2で表される構造単位と、下記一般式G3で表される構造単位、下記一般式G4で表される構造単位、及び下記一般式G5で表される構造単位から選ばれる少なくとも1種を含むことが好ましい。



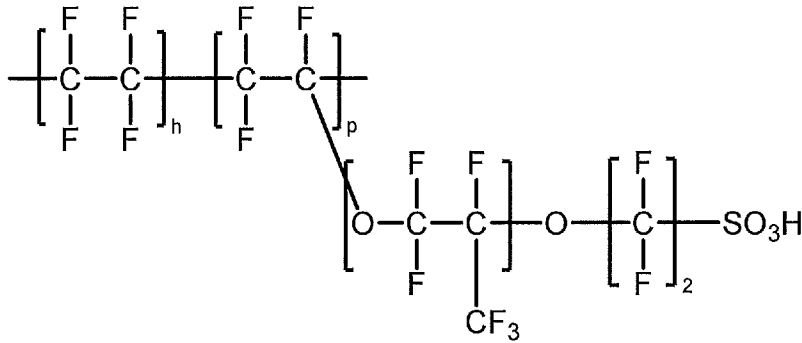
(式中、Xは、F、又は炭素数1～3のパーフルオロアルキル基であり、Nは、0～5の整数であり、Aは、 $(CF_2)_M-SO_3H$ (Mは、0～6の整数を示す。ただし、NとMは、同時に0にならない。))



(式中、Xは、炭素数1～3のパーフルオロアルキル基を示し、Pは、0～12の整数を示し、Kは、1～5の整数を示す。ただし、P、Kは、同時に0にならない。)



[化34]



(式中、 h 、及び p は、樹脂に含まれる全構成単位中のモル比率を示し、 $0 \leq h < 1$ 、 $0 < p \leq 1$ 、かつ $h + p = 1$ を満たす数である。)

[0074] フルオロ樹脂G1に含まれるイオン交換能を有する官能基の一部の分子間を直接的に、または間接的に部分架橋反応させたものであってもよい。前記部分架橋は、電解液に対する溶解性を抑制でき、過剰膨潤性を抑制できる傾向にあることから、好ましい場合がある。

[0075] フルオロ樹脂G1が、高いメルトフローインデックス（以下「MFI」ともいう、ASTM：D1238に準拠して（測定条件：温度270℃、荷重2160g）測定）を有する場合（低い分子量を有する場合）にも、前記部分架橋により、分子間の絡みを増加し、溶解性や過剰膨潤性を低下できる。

[0076] 前記部分架橋反応としては、例えば、イオン交換能を有する官能基と、他分子の官能基、または主鎖との反応、またはイオン交換能を有する官能基同士の反応、耐酸化性に優れる低分子化合物、オリゴマー、または高分子物質等を介しての架橋反応（共有結合）等が挙げられ、場合により、塩（イオン交換能を有する官能基とのイオン結合を含む）形成物質との反応であってもよい。耐酸化性に優れる低分子化合物、オリゴマー、または高分子物質としては、例えば、多価アルコール類、有機ジアミン類が挙げられる。

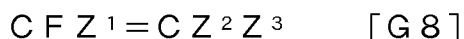
[0077] フルオロ樹脂G1の当量重量は、特に限定されないが、イオン交換能に優れる傾向にある観点から、好ましくは2000g/eq以下であり、より好ましくは1500g/eq以下であり、更に好ましくは1100以下であり、フルオロ樹脂G1を膜状として、膜中をカチオンが移動する特性を利用す

る用途に対しては、カチオンの移動抵抗が低減する傾向にあることから、より更に好ましくは1050g/eq以下であり、より更に好ましくは1000以下である。フルオロ樹脂の耐水性、耐薬品性がより向上する傾向にあることから、フルオロ樹脂G1の当量重量は、更に好ましくは500g/eq以上であり、より更に好ましくは700g/eq以上であり、フルオロ樹脂を膜状として、利用する用途に対しては、膜の機械的強度が向上する傾向にあることから、好ましくは800g/eq以上であり、より好ましくは880g/eq以上である。

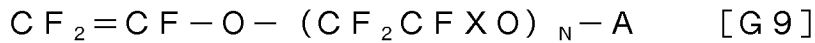
なお、当量重量とは、イオン交換能を有する樹脂であるイオン交換性樹脂において、イオン交換能を有するイオン交換基1当量あたりのイオン交換性樹脂の乾燥質量グラム数であり、フルオロ樹脂では、フルオロ樹脂の有するイオン交換基1当量あたりのフルオロ樹脂の乾燥質量グラム数である。以下、本実施形態において、当量重量、という表現を適宜用いる。また、当量重量の測定においては、フルオロ樹脂を塩置換し、その溶液をアルカリ溶液で逆滴定する方法を用いることができる。当量重量は、フルオロ樹脂G1の原料であるモノマーの共重合比、モノマー種の選定等により適宜調整することができる。

[0078] <フルオロ樹脂G1の製造方法>

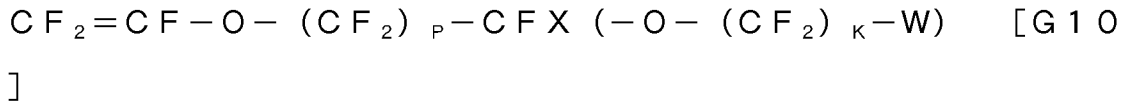
フルオロ樹脂G1の製造方法としては、特に限定されないが、下記一般式G8で表されるフッ化オレフィンモノマーと、下記一般式G9、下記一般式G10、及び下記一般式G11から選ばれる少なくとも1種で表されるフッ化ビニルエーテル化合物とを含む共重合体をフルオロ樹脂G1前駆体とし、後述の加水分解処理、及び酸処理する方法が例示される。



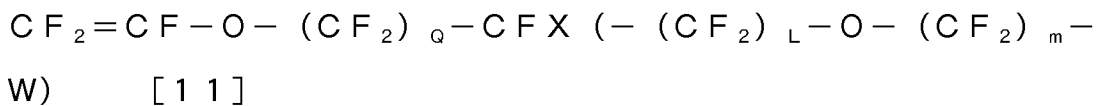
(式中、Z¹、Z²、Z³は、それぞれ同一でも異なっていてもよく、ハロゲン原子、置換または無置換の炭素数1～10のパーフルオロアルキル基、又は環状パーフルオロアルキル基であり、前記ハロゲン原子は、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、又はヨウ素原子である。)



(式中、Xは、F、又は炭素数1～3のパーフルオロアルキル基であり、Nは、0～5の整数であり、Aは、 $(\text{CF}_2)_M-\text{W}$ であり(Mは、0～6の整数であり、NとMは同時に0にならない。)、Wは加水分解処理、及び酸処理により $-\text{SO}_3\text{H}$ 基に転換し得る官能基である。)



(式中、Xは、炭素数1～3のパーフルオロアルキル基を示し、Pは、0～12の整数を示し、Kは、1～5の整数であり(ただし、P、Kは、同時に0にならない。)、Wは加水分解処理、及び酸処理により $-\text{SO}_3\text{H}$ 基に転換し得る官能基である。)



(式中、Xは、炭素数1～3のパーフルオロアルキル基であり、Qは、0～12の整数であり、Lは、1～5の整数であり(ただし、Q、Lは、同時に0にならない。)、mは、0～6の整数であり(Q、L、及びmは同時に0にならない。)、Wは加水分解処理、及び酸処理により $-\text{SO}_3\text{H}$ 基に転換し得る官能基である。)

[0079] フルオロ樹脂G1の製造方法としては、好ましくは、一般式G8で表されるフッ化オレフィンモノマーと、一般式G9、一般式G10、及び一般式G11からなる群より選ばれる少なくとも1種で表されるフッ化ビニルエーテル化合物とからなる共重合体をフルオロ樹脂G1前駆体とし、加水分解処理、及び酸処理する方法である。フルオロ樹脂G1の耐酸化劣化性等の化学的安定性が向上する傾向にある観点、及びフルオロ樹脂G1の製造コストを抑制できる傾向にある観点から、一般式G8(ただし、 Z^1 、 Z^2 、及び Z^3 は、Fである)で表されるフッ化オレフィンモノマーと、一般式G9(ただし、XがF、又はトリフルオロメチル基であり、Nが0～2の整数であり、Mが1～4の整数である。)で表されるフッ化ビニルエーテル化合物とからなる

ことがさらに好ましく、一般式G 8（ただし、Z¹、Z²、及びZ³はFである）で表されるフッ化オレフィンモノマーと、一般式G 9（ただし、XがF、又はトリフルオロメチル基であり、Nが0、または1であり、Mが2～4の整数である。）で表されるフッ化ビニルエーテル化合物とからなることが特に好ましい。さらに特に好ましくは、一般式G 8（ただし、Z¹、Z²、及びZ³は、Fである。）で表されるフッ化オレフィンモノマーと、一般式G 9（ただし、Xがトリフルオロメチル基であり、Nが1であり、Mが2である。）で表されるフッ化ビニルエーテル化合物とからなるフルオロ樹脂G 1前駆体である。

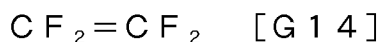
[0080] 一般式G 8で表されるフッ化オレフィンモノマーとしては、下記一般式G 1 2で表されるフッ化オレフィンモノマーが好ましく、下記一般式G 1 3で表されるフッ化オレフィンモノマーがより好ましく、下記一般式G 1 4で表されるフッ化オレフィンモノマーがさらに好ましい。



（式中、Zは、H、Cl、F、炭素数1～10のパーフルオロアルキル基、又は環構成原子として酸素を含んでいてもよい環状パーフルオロアルキル基である。）



（式中、Zは、F、炭素数1～3のパーフルオロアルキル基である。）



一般式G 9、一般式G 1 0、及び一般式G 1 1からなる群より選ばれる少なくとも1種で表されるフッ化ビニルエーテル化合物としては、下記一般式G 1 5で表されるフッ化ビニルエーテル化合物が好ましく、下記一般式G 1 6で表されるフッ化ビニルエーテル化合物がより好ましい。



（式中、Xは、F、トリフルオロメチル基であり、nは、0、または1であり、Aは、 $(\text{CF}_2)_m-\text{W}$ であり（mは、2～4の整数であり、nとmは同時に0にならない。）、Wは加水分解処理、及び酸処理により $-\text{SO}_3\text{H}$ 基に

転換し得る官能基である。)



(式中、Xは、トリフルオロメチル基であり、nは、1であり、Aは、 $(\text{CF}_2)_m-\text{W}$ であり(mは、2である。)、Wは加水分解処理、及び酸処理により $-\text{SO}_3\text{H}$ 基に転換し得る官能基である。)

上記一般式G9～G11、G15、及びG16において、加水分解処理、及び酸処理により $-\text{SO}_3\text{H}$ 基に転換し得る官能基であるWは、特に限定されないが、 SO_2F 、 SO_2Cl 、 SO_2Br 等が例示され、 SO_2F 、 SO_2Cl が好ましく、 SO_2F がより好ましい。

[0081] 本実施形態におけるフルオロ樹脂G1前駆体は、公知の手段により製造することができる。例えば、過酸化物等のラジカル発生剤等の存在下、上記一般式G8で表されるフッ化オレフィンモノマーと、一般式G9、一般式G10、及び一般式G11からなる群より選ばれる少なくとも1種で表されるフッ化ビニルエーテル化合物とを含む混合物を、重合することにより製造できる。前記重合方法は、特に限定されないが、例えば、前記フッ化オレフィンモノマーのガスと、フッ化ビニルエーテル化合物等とを、含フッ素炭化水素等の重合溶剤に充填溶解して反応させることにより重合する方法(溶液重合)、含フッ素炭化水素等の溶媒を使用せずフッ化ビニルエーテル化合物を重合溶剤として重合する方法(塊状重合)、界面活性剤の水溶液を媒体として、前記フッ化オレフィンモノマーのガスと、フッ化ビニルエーテル化合物等とを、重合する方法(乳化重合)、界面活性剤及びアルコール等の助乳化剤の水溶液を媒体として、前記フッ化オレフィンモノマーのガスと、フッ化ビニルエーテル化合物等とを、乳化して重合する方法(エマルジョン重合)、及び懸濁安定剤の水溶液を媒体として、前記フッ化オレフィンモノマーのガスと、フッ化ビニルエーテル化合物等とを、懸濁して反応させることにより重合する方法(懸濁重合)等を用いることができる。

本実施形態におけるフルオロ樹脂G1前駆体は、上述したいずれの重合方法で調製されたものでも使用することができる。また、フッ化オレフィンモ

ノマーの供給量等の重合条件を調整することにより得られる、ブロック状やテーパー状の重合体をフルオロ樹脂G1前駆体としてもよい。

フルオロ樹脂G1前駆体は、重合反応中に樹脂分子構造中に生成した不純末端や、構造上酸化されやすい部分（CO基、H結合部分等）を、公知の方法によりフッ素ガス下で処理し、該部分をフッ化したものでもよい。

フルオロ樹脂G1前駆体は、イオン交換基前駆体基（例えば、 $-SO_2F$ 基）の一部が、部分的（分子間を含む）にイミド化（アルキルイミド化等）されていてよい。

[0082] フルオロ樹脂G1前駆体の分子量は、特に限定されないが、ASTM：D1238に準拠して（測定条件：温度270℃、荷重2160g）測定されたメルトフローインデックス（MFI）の値において、0.05g/10分以上であることが好ましく、0.1g/10分以上であることがより好ましく、0.5g/10分以上であることがさらに好ましい。MFIの値は、100g/10分以下であることが好ましく、80g/10分以下であることがより好ましく、60g/10分以下であることがさらに好ましい。

[0083] フルオロ樹脂G1前駆体の形状は、特に限定されないが、後述の加水分解処理、及び酸処理における処理速度を速める観点から、例えば、0.5cm³以下のペレット状であるか、分散液状、粉末粒子状であることが好ましい。中でも、重合後の粉末状体のものを用いることがより好ましい。コストの観点からは、押出成型した膜状のフルオロ樹脂G1前駆体を用いてもよい。

[0084] フルオロ樹脂G1前駆体から、本実施形態におけるフルオロ樹脂G1を製造する方法は、特に限定されないが、例えば、フルオロ樹脂G1前駆体を、溶融混練後、押出機を用いてノズル、またはダイ等で押出成型した後、後述する加水分解処理を行うか、フルオロ樹脂G1前駆体を重合した時の産出物のまま、すなわち分散液状、又は沈殿、ろ過させた粉末状の物とした後、後述する加水分解処理を行う方法がある。これらの加水分解処理により、一般式G1におけるZがアルカリ金属原子、アルカリ土類金属原子であるフルオロ樹脂G1が得られる。当該フルオロ樹脂G1（Z＝アルカリ金属原子、ア

ルカリ土類金属原子) に対して、酸処理を行うことで、一般式 G 1 における Z が水素原子であるフルオロ樹脂 G 1 が得られる。更に当該フルオロ樹脂 G 1 (Z = 水素原子) をアミン類と反応させることで一般式 G 1 における Z がアミン類であるフルオロ樹脂 G 1 が得られる。

[0085] 具体的には、前記のようにして得られ、必要に応じて成型されたフルオロ樹脂 G 1 前駆体は、引き続き塩基性反応液体中に浸漬し、加水分解処理に供することができる。加水分解処理に使用する塩基性反応液としては、特に限定されないが、例えば、ジメチルアミン、ジエチルアミン、モノメチルアミン及びモノエチルアミン等のアミン化合物の水溶液、アルカリ金属、またはアルカリ土類金属の水酸化物の水溶液が挙げられる。これらの中でも、水酸化ナトリウム、または水酸化カリウムの水溶液が好ましい。アルカリ金属、またはアルカリ土類金属の水酸化物を用いる場合、その含有量は特に限定されないが、塩基性反応液全体に対して 10 質量%以上、30 質量%以下であることが好ましい。塩基性反応液は、さらにメチルアルコール、エチルアルコール、アセトン、及びジメチルスルホキシド等の膨潤性有機化合物を含有することがより好ましい。膨潤性の有機化合物の含有量は、塩基性反応液全体に対して 1 質量%以上、60 質量%以下であることが好ましい。

[0086] フルオロ樹脂 G 1 前駆体は、塩基性反応液体中で加水分解処理された後、必要に応じて温水等で十分に水洗し、その後、酸処理することによって、上記一般式 G 1 において、Z が水素原子である構造単位を有するフルオロ樹脂とすることができる。酸処理に使用する酸としては、特に限定されないが、例えば、塩酸、硫酸、硝酸等の鉱酸類、シュウ酸、酢酸、ギ酸、トリフルオロ酢酸等の有機酸類が挙げられ、前記酸類と水との混合物が好ましい。また、前記酸類は 1 種単独でも、複数種を組み合わせ用いてもよい。また、加水分解処理で用いた塩基性反応液は、カチオン交換樹脂で処理すること等により、酸処理の前に予め除去してもよい。

前記加水分解、及び酸処理されたフルオロ樹脂 G 1 は、プロトン性有機溶媒、水、または両者の混合溶媒に分散、または溶解することが可能となる場

合があり、懸濁液、または溶液とすることができる。

[0087] フルオロ樹脂G1は、機械的強度を向上できる場合があることから、フルオロ樹脂G1を構成する原料の構造が異なる、2種類以上のフルオロ樹脂組成物であることが好ましい場合がある。2種類以上のフルオロ樹脂を混合させることで、それぞれのフルオロ樹脂が有する機能を融合させた優れた特性を示すことが可能となる場合がある。結晶性が高まり、機械的強度を向上する観点からは、2種類以上のフルオロ樹脂を混合させる際、より大きい当量重量を有するフルオロ樹脂の比率を50質量%より大きくすることが好ましく、55質量%より大きくすることがより好ましく、60質量%より大きくすることがさらに好ましい。

[0088] <樹脂組成物>

本実施形態に係る樹脂組成物は、側鎖複素芳香族樹脂と、カチオン交換性樹脂とを含む。

樹脂組成物における、側鎖複素芳香族樹脂と、カチオン交換性樹脂との重量比は、特に限定されないが、好ましくは1:100~100:1である。本実施形態に係る樹脂組成物の用途によって異なるが、レドックスフロー電池用の隔膜として利用する場合には、電解液への側鎖複素芳香族樹脂の溶出が抑制される観点から、側鎖複素芳香族樹脂と、カチオン交換性樹脂との重量比は、10:90以上であることが好ましく、20:80以上であることがより好ましく、30:70以上であることがさらに好ましい。前記混合物を利用する用途によって異なるが、レドックスフロー電池用の隔膜として利用する場合には、側鎖複素芳香族樹脂により電力効率が向上する傾向にあることから、側鎖複素芳香族樹脂の重量比は、90:10以下であることが好ましく、80:20以下であることがより好ましく、70:30以下であることがさらに好ましい。

[0089] 本実施形態に係る樹脂組成物は、スチレン樹脂、塩化ビニル樹脂、塩素化ポリエチレン、ポリアミド樹脂、ポリフェニレンエーテル/ポリスチレン樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂、ポリサルホン樹脂、ポリエーテルサ

ルホン樹脂、高密度ポリエチレン樹脂、低密度ポリエチレン樹脂、直鎖状低密度ポリエチレン樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリフェニレンサルファイド樹脂、シンジオタクチックポリスチレン樹脂、ポリエーテルイミド、シロキサン変性ポリエーテルイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、シクロオレフィン系樹脂、シクロオレフィンコポリマー、ポリエーテルケトンエーテルケトン樹脂、ポリアリルエーテルケトン樹脂、パーフルオロ樹脂であることが好ましく、スチレン樹脂、塩化ビニル樹脂、塩素化ポリエチレン、ポリアミド樹脂、ポリフェニレンエーテル／ポリスチレン樹脂、高密度ポリエチレン樹脂、低密度ポリエチレン樹脂、直鎖状低密度ポリエチレン樹脂、シンジオタクチックポリスチレン樹脂、シクロオレフィン系樹脂、シクロオレフィンコポリマーをさらに含んでもよい。本実施形態に係る樹脂組成物に含まれてもよい樹脂は、1種単独でも、複数種組み合わせて用いてもよい。

[0090] <イオン交換膜>

本実施形態に係るイオン交換膜は、一般式1で表される構造単位を有する側鎖複素芳香族樹脂、一般式2で表される構造単位を有する側鎖複素芳香族樹脂、又は、本実施形態に係る樹脂組成物を含む。

[0091] 一般式1で表される構造単位を有する側鎖複素芳香族樹脂、一般式2で表される構造単位を有する側鎖複素芳香族樹脂、又は本実施形態に係る樹脂組成物を膜状に成形する場合、成形方法としては、特に限定されず、側鎖複素芳香族樹脂、又は本実施形態に係る樹脂組成物を含む物質を熔融状態とし、押出機を用いてノズル、またはダイ等で押出成型することによりフィルム状に加工する方法や、側鎖複素芳香族樹脂、又は本実施形態に係る樹脂組成物を溶液状態として、ダイ、グラビアロール、ナイフ、スプレーにより基材に塗工し、乾燥することによりフィルム状に加工する方法が挙げられる。得られる側鎖複素芳香族樹脂、又は本実施形態に係る樹脂組成物の膜を、以下において、側鎖複素芳香族樹脂膜、ともいう。

側鎖複素芳香族樹脂、又は樹脂組成物を溶液とする際に用いることができ

る溶剤は、特に限定されず、*n*-ペンタン、*n*-ヘキサン、*n*-オクタン、*n*-デカン、シクロペンタン、シクロヘキサン、及びシクロオクタン等の飽和炭化水素化合物；ベンゼン、トルエン、キシレン、及びエチルベンゼン等の芳香族炭化水素化合物；塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素、クロロベンゼン、及びジクロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素化合物；メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、ヘキサノール、シクロヘキサノール及びベンジルアルコール等のアルコール類；アセトン、エチルメチルケトン、メチルブチルケトン、メチルイソブチルケトン、及びシクロヘキサノン等のケトン類；並びに、酢酸エチル、酢酸ブチル、及び安息香酸メチル等のエステル類；ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、メチルテトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類；エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン等のポリオール類、及び該ポリオール類の内2個の水酸基を有する化合物の多量体、並びにポリオール類；及び、前記多量体のエステル化化合物、アクリロニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル類；ニトロメタン；*N*, *N*-ジメチルホルムアミド；ジメチルスルホキシド；ヘキサメチルホスホリックトリアミド；二硫化炭素；フッ素系化合物（例えば、3M社製Novoc（商標）、旭硝子株式会社性アサヒクリン等）；等が挙げられる。これらの溶媒は、1種単独でも、複数を組み合わせてもよい。

[0092] 本実施形態に係る側鎖複素芳香族樹脂、又は本実施形態に係る樹脂組成物を膜状に成形する際、基材を用いることもできる。基材を用いることで、本実施形態に係る側鎖複素芳香族樹脂、又は本実施形態に係る樹脂組成物の膜を、より安定して製造できる場合がある。

前記基材に用いられる物質としては、特に限定されず、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、シクロオレフィンポリマー、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ポリフェニレンエーテル、ポリエーテルエーテルケトン、ポリサルホン、ポリエーテルサルホン

は、JIS K 0146 : 2002を参考として、飛行時間型2次イオン質量分析装置により測定される、側鎖複素芳香族樹脂の特徴となるピークの最大信号強度が1 / 10となる数値から界面の有無を特定する。側鎖複素芳香族樹脂の特徴となるピークの最大信号強度が1 / 10以上を示す領域を層(L)、側鎖複素芳香族樹脂の特徴となるピークの最大信号強度が1 / 10未満を示す領域を層(M)とする。

[0096] フルオロ樹脂膜(層(M))を製造する方法としては、特に限定されず、フルオロ樹脂G1を含む樹脂組成物をフィルム状に加工する、または加水分解によりイオン交換能を有する官能基を持つフルオロ樹脂G1前駆体を含む樹脂組成物をフィルム状に加工し、前述の加水分解処理、及び酸処理することにより得ることができる。例えば、フルオロ樹脂を含む樹脂組成物を溶融混練後、押出機を用いてノズル、またはダイ等で押出成型することによりフィルム状に加工する方法が挙げられる。また、フルオロ樹脂G1前駆体を含む樹脂組成物を溶融混練後、押出機を用いてノズル、またはダイ等で押出成型することによりフィルムを形成した後、加水分解処理、及び酸処理し、イオン交換基を形成する方法が挙げられる。また、フルオロ樹脂を含む物質を溶媒に分散させた後、基材上にキャスト製膜することでフィルム状に加工してもよい。

[0097] 層(L)を製造する方法としては、前述の一般式1で表される構造単位を有する側鎖複素芳香族樹脂、一般式2で表される構造単位を有する側鎖複素芳香族樹脂、又は本実施形態に係る樹脂組成物を膜状に成形する成形方法により形成することができる。

[0098] 前記積層された膜に対して、側鎖複素芳香族樹脂膜を製造する方法や、フルオロ樹脂膜を製造する方法を繰り返し用いることで、側鎖複素芳香族樹脂膜と、フルオロ樹脂膜とが多層に積層された膜を製造することができる。

[0099] バイポーラ膜の側鎖複素芳香族樹脂膜と、フルオロ樹脂膜とが交互になるように積層させ、プレスにより膜同士を圧着させることによって、多層に積層された膜を製造することもできる。また、2枚のバイポーラ膜の側鎖複素

芳香族樹脂膜同士、またはフルオロ樹脂膜同士を張り合わせて、プレスにより膜同士を圧着させることによって、3層に積層された膜を製造することもできる。

[0100] 本実施形態の側鎖複素芳香族樹脂膜と、側鎖複素芳香族樹脂膜及びフルオロ樹脂膜を有するイオン交換膜（イオン交換膜は2層以上有すれば特に限定されない、以下記載においても同様である）は、種々の用途に用いることができる。前記用途を例示するならば、レドックスフロー電池、燃料電池、食塩電解、アルカリ水電解、二酸化炭素還元電解等が挙げられ、これらの中でも、レドックスフロー電池用セル、及びレドックスフロー電池に用いることが好適に例示される。レドックスフロー電池用セル、及びレドックスフロー電池に用いることで、従来用いられていた隔膜に対して、電力効率に優れる傾向にある。

[0101] 本実施形態のイオン交換膜の総厚さは、特に限定されないが、好適な用途として例示したレドックスフロー電池用セル、及びレドックスフロー電池においては、 $0.01\ \mu\text{m}$ 以上 $200\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、膜の取扱い性、及び機械的強度が向上する傾向にあることから、 $1\ \mu\text{m}$ 以上であることがより好ましく、特に膜の脈動が大きく、高い機械的強度が求められる場合には、 $10\ \mu\text{m}$ 以上であることがさらに好ましく、 $20\ \mu\text{m}$ 以上であることが特に好ましい。本実施形態のイオン交換膜の総厚さは、レドックスフロー電池用セル、及びレドックスフロー電池を作動させた際の電氣的抵抗が抑制され、電力効率が向上する傾向にあることから、 $150\ \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、 $130\ \mu\text{m}$ 以下であることがさらに好ましく、 $100\ \mu\text{m}$ 以下であることが特に好ましい。

[0102] 本実施形態のイオン交換膜における、層（L）（側鎖複素芳香族樹脂膜）の厚さは、特に限定されないが、好適な用途として例示したレドックスフロー電池用セル、及びレドックスフロー電池においては、 $0.01\ \mu\text{m}$ 以上 $10\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、レドックスフロー電池用セル、及びレドックスフロー電池に用いた際、レドックス活性物質の膜の透過をより抑制で

きる傾向にあることから、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上であることがより好ましく、 $0.2\ \mu\text{m}$ 以上であることがさらに好ましい。層(L) (側鎖複素芳香族樹脂膜)の厚さは、側鎖複素芳香族樹脂膜の脈動が大きく、高い機械的強度が求められる場合には、 $0.3\ \mu\text{m}$ 以上であることが特に好ましく、 $0.4\ \mu\text{m}$ 以上であることがさらに特に好ましく、レドックスフロー電池用セル、及びレドックスフロー電池を作動させた際の電氣的抵抗が抑制され、電力効率が向上する傾向にあることから、 $7\ \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、 $5\ \mu\text{m}$ 以下であることがさらに好ましく、 $3\ \mu\text{m}$ 以下であることが特に好ましく、 $2\ \mu\text{m}$ 以下であることがさらに特に好ましい。

[0103] イオン交換膜の当量重量は、特に限定されないが、 $500\ \text{g}/\text{eq}$ 以上 $2000\ \text{g}/\text{eq}$ 以下であることが好ましく、膜の取扱い性、及び機械的強度が向上する傾向にあることから、 $700\ \text{g}/\text{eq}$ 以上であることがより好ましく、 $800\ \text{g}/\text{eq}$ 以上であることがさらに好ましく、特に膜の脈動が大きく、高い機械的強度が求められる場合には、 $880\ \text{g}/\text{eq}$ 以上であることが特に好ましく、 $900\ \text{g}/\text{eq}$ 以上であることがさらに特に好ましい。イオン交換膜の当量重量は、レドックスフロー電池用セル、及びレドックスフロー電池を作動させた際の電氣的抵抗が抑制され、電力効率が向上する傾向にあることから、 $1500\ \text{g}/\text{eq}$ 以下であることがより好ましく、 $1400\ \text{g}/\text{eq}$ 以下であることがさらに好ましく、 $1200\ \text{g}/\text{eq}$ 以下であることが特に好ましく、 $1150\ \text{g}/\text{eq}$ 以下であることがさらに特に好ましい。

[0104] [第2の実施形態]

続いて第2の実施形態について説明する。

[0105] 特許文献1では、電流効率、及び電力効率を高めるため、アニオン交換基層として芳香族ポリスルホン系重合体を用いることが開示されているが、電流効率が優れるものの、セル抵抗が増加し、電圧効率が低下することが示されている。そのため、電流効率、電圧効率、電力効率がバランスよく優れるアニオン交換基層が求められている。

特許文献2では、プロトン面抵抗の増加を抑えつつ、バナジウムイオン透過選択性を向上させるため、いくつかの複素環式分子と反応させたNafion（登録商標）117が開示されているが、プロトン面抵抗を低くしようとすると、バナジウムイオン透過選択性が低くなり、一方で、バナジウムイオン透過選択性を高めようとすると、プロトン面抵抗が高くなり、いまだ両立には課題があった。また、実施例では、レドックスフロー電池としての評価は行われておらず、電流効率、電圧効率、及び電力効率に関しては不明である。ただし、実施例において、プロトン面抵抗がNafion（登録商標）117よりも高い数値であることから、Nafion（登録商標）117よりも電圧効率が低下していることが推察できる。以上のことから、電流効率、電圧効率、電力効率がバランスよく優れる材料が求められている。

特許文献3では、放電容量、電流効率、電圧効率、電力効率の少なくとも1つ以上の特性を高めるため、高分子電解質膜内部にカチオン性金属を還元することにより形成される金属層であるクロスオーバー防止層を備えることが開示されているものの、より高い特性とすることが求められている。

特許文献4では、高い電力効率とするため、アニオン交換性樹脂層としていくつかの高分子化合物を用いることが開示されている。しかしながら、イオン交換樹脂層との間にアニオン交換性樹脂層が位置していない場合、初期特性として高い電力効率を得られる場合があるものの、100サイクル後には高い電力効率を得られないことが示されている。このことから、特許文献4で用いられているアニオン交換性樹脂層に含まれるアニオン交換性化合物には、より高い特性とすることが求められている。

[0106] 本実施形態の課題は、電流効率、及び電圧効率がバランスよく優れ、かつ高い電力効率を有するレドックス電池用セルが得られるイオン交換膜、膜電極接合体、レドックスフロー電池用セル、及びレドックスフロー電池に関する。

[0107] 本発明者らは、上記課題について鋭意検討した結果、特定の構造単位を有する複素芳香族構造含有フルオロ樹脂、そのケン化物、又はその塩をイオン

、
R⁴は、NR³とHcとの連結基であり、置換若しくは無置換の炭素数1～10の2価の脂肪族炭化水素基、又は、置換若しくは無置換の炭素数6～10の2価の芳香族炭化水素基であり、

X¹⁰は、-CO₂-、-SO₂-の式で表される2価の基であり、

Hcは、置換若しくは無置換の、少なくとも1つの窒素原子を含有し、5員環及び／又は6員環構造を含む、炭素数は4～30の複素芳香族基であり

、
a、及びgは、樹脂に含まれる全構成単位中のモル比率を示し、0 ≤ a < 1、0 < g ≤ 1、かつa + g = 1を満たす数であり、

bは、0～8の整数であり、

cは、0又は1であり、

d、e、及びfは、それぞれ同一でも異なっていてもよく、0～6の整数である。ただし、d、e、及びfは、同時に0ではない。)

一般式G1で表される構造単位を有するフルオロ樹脂(G1)を含む層(M1)と、

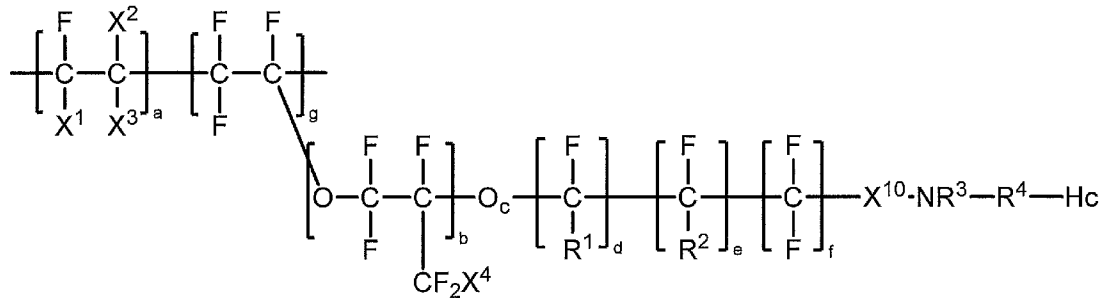
を有する。

[0109] 本実施形態によれば、電流効率、及び電圧効率がバランスよく優れ、かつ高い電力効率を有するレドックス電池用セルが得られるイオン交換膜、膜電極接合体、レドックスフロー電池用セル、及びレドックスフロー電池を提供することができる。

[0110] <複素芳香族構造含有フルオロ樹脂>

本実施形態に係る複素芳香族構造含有フルオロ樹脂は、下記一般式A1で表される構造単位を有する。

[化37]



[A 1]

[0111] X¹、X²、X³、及びX⁴は、それぞれ同一でも異なってもよく、ハロゲン原子、置換若しくは無置換の炭素数1～10のパーフルオロアルキル基、又は、置換若しくは無置換の炭素数5～10の環状パーフルオロアルキル基であり、前記ハロゲン原子は、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、又はヨウ素原子であり、X¹とX²、又はX¹とX³は、互いに結合し環状構造を形成していてもよい。X¹、X²、X³及びX⁴としては、原料の入手が容易であり、複素芳香族構造含有フルオロ樹脂の製造コストを抑制できる傾向にある観点から、フッ素原子、又は無置換の炭素数1～3のパーフルオロアルキル基が好ましい。さらに、複素芳香族構造含有フルオロ樹脂の耐酸化劣化性等の化学的安定性が向上する傾向にある観点から、フッ素原子、トリフルオロメチル基がより好ましく、フッ素原子が特に好ましい。

[0112] R¹、及びR²は、それぞれ同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、置換若しくは無置換の炭素数1～10のパーフルオロアルキル基、又は、置換若しくは無置換の炭素数1～10のフルオロクロロアルキル基であり、前記ハロゲン原子は、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、又はヨウ素原子である。R¹、及びR²としては、原料の入手が容易であり、複素芳香族構造含有フルオロ樹脂の製造コストを抑制できる傾向にある観点から、フッ素原子、無置換の炭素数1～3のパーフルオロアルキル基が好ましい。さらに、複素芳香族構造含有フルオロ樹脂の耐酸化劣化性等の化学的安定性が向上する傾向にある観点から、フッ素原子、又はトリフルオロメチル基がより好ましく、フッ素原子が特に好ましい。

- [0113] なお、「置換」である場合の置換基は、一般式1で例示した置換基と同様である。
- [0114] R^3 は、水素原子、置換若しくは無置換の炭素数1～10の脂肪族炭化水素基、又は、置換若しくは無置換の炭素数6～10の芳香族炭化水素基である。 R^3 としては、原料の入手が容易であり、複素芳香族構造含有フルオロ樹脂の製造コストを抑制できる傾向にある観点から、水素原子、炭素数1～10の脂肪族炭化水素基が好ましく、水素原子、無置換の炭素数1～4の脂肪族炭化水素基がより好ましい。複素芳香族構造含有フルオロ樹脂の製造コストより抑制できる観点からは、水素原子がさらに好ましく、複素芳香族構造含有フルオロ樹脂のアルカリ条件下での安定性が向上する観点からは、無置換の炭素数1～2の脂肪族炭化水素基がさらに好ましい。なお、「置換」である場合の置換基は、一般式1で例示した置換基と同様である。
- [0115] R^4 は、 NR^3 とHcとの連結基であり、置換若しくは無置換の炭素数1～10の2価の脂肪族炭化水素基、又は、置換若しくは無置換の炭素数6～10の2価の芳香族炭化水素基である。 R^4 としては、原料の入手が容易であり、複素芳香族構造含有フルオロ樹脂の製造コストを抑制できる傾向にある観点から、無置換の炭素数1～10の脂肪族炭化水素基が好ましく、無置換の炭素数1～6の脂肪族炭化水素基がより好ましく、無置換の炭素数1～4の脂肪族炭化水素基がさらに好ましい。複素芳香族構造含有フルオロ樹脂の耐酸化劣化性等の化学的安定性が向上する傾向にある観点から、無置換の炭素数1～2の脂肪族炭化水素基が特に好ましく、無置換の炭素数1の脂肪族炭化水素基がさらに特に好ましい。なお、「置換」である場合の置換基は、一般式1で例示した置換基と同様である。
- [0116] X^{10} は、 $-CO_2-$ 、 $-SO_2-$ の式で表される2価の基である。複素芳香族構造含有フルオロ樹脂の耐酸化劣化性等の化学的安定性が向上する傾向にある観点から、 $-SO_2-$ の式で表される2価の基が好ましい。
- [0117] Hcは、置換若しくは無置換の、少なくとも1つの窒素原子を含有し、5員環及び／又は6員環構造を含む、炭素数は4～30の複素芳香族基である

。

Hc中の5員環及び／又は6員環構造としては、特に限定されないが、例えば、イミダゾール構造、ベンズイミダゾール構造、イミダゾピリジン構造、ピリジン構造、オキサゾール構造、チアゾール構造、ピリダジン構造、ピリミジン構造、シンノリン構造、キナゾリン構造、フタラジン構造、キノキサリン構造、プテリジン構造、プリン構造、2, 2'-ビピリジル構造、2, 3'-ビピリジル構造、2, 4'-ビピリジル構造、1, 7-フェナントロリン構造、1, 10-フェナントロリン構造、2, 2':6', 2''-テルピリジン構造等が挙げられる。前記例示したHcの構造は、1種単独でも、複数種の構造を有していてもよい。前記例示したHcの構造は、1種単独でも、複数種の構造を組み合わせ用いてもよい。

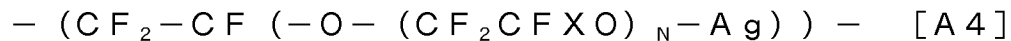
[0118] Hcは、少なくとも1つの窒素原子を複素芳香環構造内に有するため、上述の5員環及び／又は6員環構造の中でも、イミダゾール構造、ベンズイミダゾール構造、イミダゾピリジン構造、ピリジン構造、オキサゾール構造、チアゾール構造、2, 2'-ビピリジル構造、2, 3'-ビピリジル構造、2, 4'-ビピリジル構造、1, 7-フェナントロリン構造、1, 10-フェナントロリン構造であることが好ましく、イミダゾール構造、ベンズイミダゾール構造、イミダゾピリジン構造、ピリジン構造、オキサゾール構造、チアゾール構造、2, 2'-ビピリジル構造、1, 10-フェナントロリン構造を有することがより好ましく、複素芳香族構造含有フルオロ樹脂をレドックスフロー電池用セルに利用した場合、耐久性が向上する傾向にあることから、イミダゾール構造、ベンズイミダゾール構造、イミダゾピリジン構造、ピリジン構造であることがさらに好ましく、イミダゾール構造、ピリジン構造であることが特に好ましい。

[0119] Hcにおける置換基は、一般式1で例示した置換基と同様である。

[0120] Hcとしては、例えば、イミダゾリル基、ベンズイミダゾリル基、イミダゾピリジニル基、ピリジニル基、オキサゾニル基、チアゾリル基、ピリダジニル基、ピリミジニル基、シンノリニル基、キナゾリニル基、フタラジニル

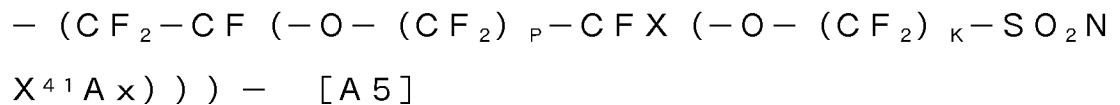
基、キノキサリニル基、プテリジニル基、プリニル基、2, 2'-ビピリジニル、2, 3'-ビピリジニル気、2, 4'-ビピリジニル基、1, 7-フェナントロリニル基、1, 10-フェナントロリニル基、2, 2':6', 2''-テルピリジニル基が挙げられる。これらの中でも、イミダゾリル基、又はピリジニル基であることが好ましい。

[0121] 上記複素芳香族構造含有フルオロ樹脂において、複素芳香族構造含有フルオロ樹脂の耐酸化劣化性等の化学的安定性が向上する傾向にある観点、及び複素芳香族構造含有フルオロ樹脂の製造コストを抑制でき、レドックスフロー電池用セルの製造コストが抑制できる傾向にある観点から、一般式A2で表される構造単位と、下記一般式A4表される構造単位、下記一般式A5で表される構造単位、及び下記一般式A6で表される構造単位からなる群より選ばれる少なくとも1種を含むことが好ましい。

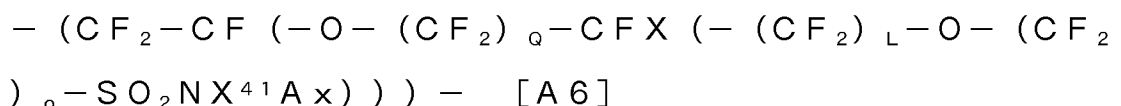


(式中、Xは、F、または炭素数1~3のパーフルオロアルキル基を示す。

Agは、上記一般式A1における、 $(CF_2)_f-X^{10}-NR^3-R^4-Hc$ 、を示す。Nは、0~5の整数を示す。)を示す。)



(式中、Xは、炭素数1~3のパーフルオロアルキル基を示す。X⁴¹は、水素原子、アルカリ金属原子、アルカリ土類金属原子、置換または無置換の炭素数1~10の脂肪族炭化水素基、または芳香族炭化水素基であり、Axは、上記一般式A1における、 $-R^4-Hc$ 、を示す。Pは、0~12の整数を示し、Kは、1~5の整数を示す。ただし、P、Kは、同時に0にならない。)

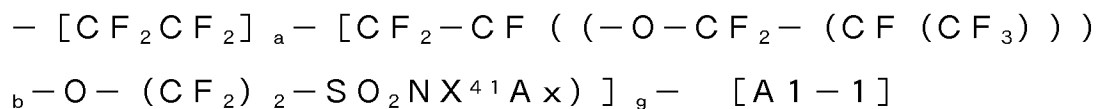


(式中、Xは、炭素数1~3のパーフルオロアルキル基を示す。X⁴¹は、水

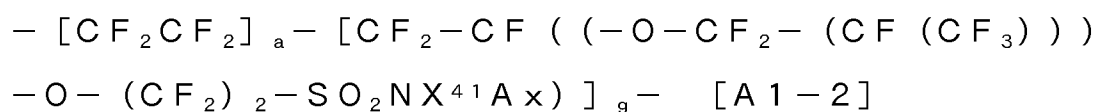
素原子、アルカリ金属原子、アルカリ土類金属原子、置換または無置換の炭素数 1～10 の脂肪族炭化水素基、または芳香族炭化水素基であり、 A_x は、上記一般式 A 1 における、 $-R^4-H_c$ 、を示す。Q は、0～12 の整数を示し、L は、1～5 の整数を示し、o は、0～6 の整数を示す。ただし、Q、O は、同時に 0 とはならない。)

[0122] 複素芳香族構造含有フルオロ樹脂は、一般式 A 2 で表される構造単位と、一般式 A 4 表される構造単位、一般式 A 5 表される構造単位、及び一般式 A 6 表される構造単位からなる群より選ばれる少なくとも 1 種とからなることがより好ましく、一般式 A 2 で表される構造単位と、一般式 A 4 (ただし、X が F、又はトリフルオロメチル基であり、N が 0～2 の整数であり、f が 1～4 の整数である。) で表される構造単位を含むことがさらに好ましく、一般式 A 2 で表される構造単位と、一般式 A 4 (ただし、X が F、又はトリフルオロメチル基であり、N が 0、または 1 であり、f が 2～4 の整数である。) で表される構造単位を含有することが特に好ましい。

[0123] 複素芳香族構造含有フルオロ樹脂は、より好ましくは下記一般式 A 1-1 で表される構造単位を含む、さらに好ましくは、下記一般式 A 1-2 で表される構造単位を含む。



(式中、 X^{41} は、水素原子、アルカリ金属原子、アルカリ土類金属原子、置換または無置換の炭素数 1～10 の脂肪族炭化水素基、または芳香族炭化水素基であり、 A_x は、上記一般式 A 1 における、 $-R^4-H_c$ 、を示す。a、及び g は、樹脂に含まれる全構成単位中のモル比率を示し、 $0 \leq a < 1$ 、 $0 < g \leq 1$ 、かつ $a + g = 1$ を満たす数である。b は、0、又は 1 である。)



(式中、 X^{41} は、水素原子、アルカリ金属原子、アルカリ土類金属原子、置換または無置換の炭素数 1～10 の脂肪族炭化水素基、または芳香族炭化水

素基であり、 A_x は、上記一般式A1における、 $-R^4-Hc$ 、を示す。 a 、及び g は、樹脂に含まれる全構成単位中のモル比率を示し、 $0 \leq a < 1$ 、 $0 < g \leq 1$ 、かつ $a + g = 1$ を満たす数である。)

[0124] 上記一般式A5, A6, A1-1, 及びA1-2において、原料の入手が容易であり、複素芳香族構造含有フルオロ樹脂の製造コストを抑制できる傾向にある観点から、 X^{41} は、水素原子、炭素数1~10の脂肪族炭化水素基が好ましく、水素原子、無置換の炭素数1~4の脂肪族炭化水素基がより好ましい。複素芳香族構造含有フルオロ樹脂の製造コストより抑制できる観点からは、水素原子がさらに好ましく、複素芳香族構造含有フルオロ樹脂のアルカリ条件下での安定性が向上する観点からは、無置換の炭素数1~2の脂肪族炭化水素基がさらに好ましい。

[0125] 複素芳香族構造含有フルオロ樹脂の製造方法としては、特に限定されないが、後述するフルオロ樹脂前駆体と、変性化合物と、を反応させる方法が例示される。

前記変性化合物としては、少なくとも2つの窒素原子含有基を有する。前記窒素原子含有基の内、少なくとも1つの窒素原子含有基は、置換若しくは無置換の、少なくとも1つの窒素原子を含有し、5員環及び/又は6員環構造を含む、炭素数は4~30の複素芳香族基(Hcに相当)である。また、前記窒素原子含有基の内、少なくとも1つの窒素原子含有基は、1級アミノ基、又は2級アミノ基であり、変性化合物とフルオロ樹脂前駆体との反応性を向上させる観点からは、1級アミノ基であることが好ましく、複素芳香族構造含有フルオロ樹脂の安定性を向上させる観点からは、2級アミノ基であることが好ましい。これらのほか、変性化合物に含まれていてもよい窒素原子含有基としては、

1級アミノ基、2級アミノ基、及び3級アミノ基からなる群から選ばれる少なくとも1種のアミノ基と、酸性物質及びハロゲン原子含有脂肪族炭化水素化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種とのアミノ塩構造、

窒素原子含有複素環構造と、酸性物質及びハロゲン原子含有脂肪族炭化水

素化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種との塩構造、及び

4級アンモニウム基等が例示される。ただし、4級アンモニウム基は、前記アミノ塩構造、前記塩構造とは異なる4級アンモニウム基である。

[0126] 変性化合物としては、より具体的には、例えば、1-(3-アミノプロピル)イミダゾール、4-(2-アミノエチル)ピリジン、4-ピコリルアミン、イソニコチンアミド、4-(エチルアミノメチル)ピリジン、4-(4-ピペリジル)ピリジン、2-メチルトリプタミン、5-メトキシトリプタミン、6-メトキシトリプタミン、ネクロスタチン-1、アロセトロン、スルファメトキシピリダジン、1-(3-クロロアニリノ)-4-フェニルフタラジン、4-アミノ-5-アミノメチル-2-メチルピリミジン、2-(アミノメチル)-5-メチルピラジン、2-(4-ピペリジニル)ベンゾイミダゾール、2-(4-アミノフェニル)ベンゾイミダゾール、5-アミノ-2-(4-アミノフェニル)ベンゾイミダゾール、6-(アミノメチル)キノリン、2-メチル-7-[フェニル(フェニルアミノ)メチル]-8-キノリノール、1-(2-アミノ-1-ナフチル)イソキノリンが挙げられる。これらの変性化合物は、1種単独でも、複数種を組み合わせ用いてもよい。

[0127] 変性化合物の入手が容易であり、複素芳香族構造含有フルオロ樹脂の製造コストを抑制できる傾向にある観点から、1-(3-アミノプロピル)イミダゾール、4-(2-アミノエチル)ピリジン、4-ピコリルアミン、イソニコチンアミド、4-(エチルアミノメチル)ピリジン、4-(2-アミノエチル)ピリジン、4-(4-ピペリジル)ピリジン、2-(4-ピペリジニル)ベンゾイミダゾール、2-(4-アミノフェニル)ベンゾイミダゾール、5-アミノ-2-(4-アミノフェニル)ベンゾイミダゾールからなる群から選ばれる少なくとも1種であることが好ましく、1-(3-アミノプロピル)イミダゾール、4-(2-アミノエチル)ピリジン、4-ピコリルアミン、イソニコチンアミド、4-(4-ピペリジル)ピリジン、2-(4-アミノフェニル)ベンゾイミダゾールからなる群から選ばれる少なくとも

1種であることがより好ましく、1-(3-アミノプロピル)イミダゾール、4-ピコリルアミン、4-(2-アミノエチル)ピリジンからなる群から選ばれる少なくとも1種であることがさらに好ましい。

[0128] 本実施形態における複素芳香族構造含有フルオロ樹脂は、スルホンアミド結合(-SO₂NR-)を有する(なお、前記スルホンアミドを表す式において、Rは、特に限定されない)。複素芳香族構造含有フルオロ樹脂がスルホンアミド結合を有することは、一般的な解析方法により解析でき、解析装置としては例えば、FT-IR、TOF-SIMS等が用いられる。

[0129] 本実施形態における複素芳香族構造含有フルオロ樹脂は、そのケン化物、又はその塩であってもよい。

[0130] 複素芳香族構造含有フルオロ樹脂のケン化物としては、複素芳香族構造含有フルオロ樹脂と、アルカリ性物質と反応により得られるケン化物である。塩基性物質としては、例えば、ジメチルアミン、ジエチルアミン、モノメチルアミン及びモノエチルアミン等のアミン化合物、水酸化ナトリウム及び水酸化カリウム等のアルカリ金属の水酸化物、及びアルカリ土類金属の水酸化物が挙げられる。これらの中でも、水酸化ナトリウム、又は水酸化カリウムが好ましい。

[0131] 複素芳香族構造含有フルオロ樹脂の塩としては、複素芳香族構造含有フルオロ樹脂と、酸性物質との塩である。酸性物質としては、例えば、塩酸、硫酸、及び硝酸等の鉱酸、シュウ酸、酢酸、ギ酸、トリフルオロ酢酸等の有機酸が挙げられる。

[0132] <フルオロ樹脂G1>

本実施形態における複素芳香族構造含有フルオロ樹脂は、他の樹脂を混合した樹脂組成物として用いてもよい。

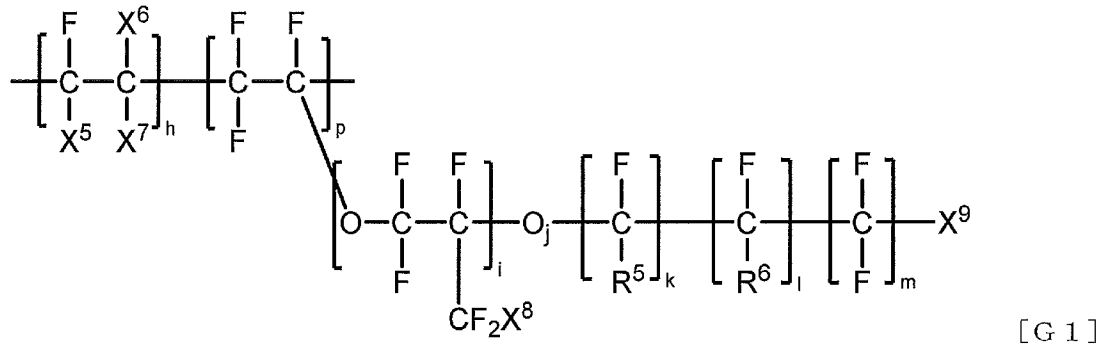
樹脂組成物は、本実施形態における複素芳香族構造含有フルオロ樹脂、及びフルオロ樹脂G1を含むことができる。

本実施形態においては、複素芳香族構造含有フルオロ樹脂と、フルオロ樹脂G1とを含む組成物等、フルオロ樹脂の混合物を樹脂組成物という。

フルオロ樹脂G 1は、カチオン（以下、「陽イオン」、ともいう）に対するイオン交換能を有するフルオロ樹脂である。

[0133] フルオロ樹脂G 1は、下記一般式G 1で表される構造単位を有する。

[化38]



（式中、各置換基の定義は、前述の一般式G 1と同義である。）

好ましいフルオロ樹脂G 1についても前述のとおりである。

[0134] 樹脂組成物における、複素芳香族構造含有フルオロ樹脂と、フルオロ樹脂G 1との重量比は、特に限定されないが、好ましくは1 : 100~100 : 1である。本実施形態に係る樹脂組成物の用途によって異なるが、レドックスフロー電池用の隔膜として利用する場合には、電解液への複素芳香族構造含有フルオロ樹脂の溶出が抑制される観点から、複素芳香族構造含有フルオロ樹脂と、フルオロ樹脂G 1との重量比は、5 : 95以上であることが好ましく、10 : 90以上であることがより好ましく、15 : 85以上であることがさらに好ましい。前記混合物を利用する用途によって異なるが、レドックスフロー電池用の隔膜として利用する場合には、複素芳香族構造含有フルオロ樹脂により電力効率が向上する傾向にあることから、複素芳香族構造含有フルオロ樹脂の重量比は、90 : 10以下であることが好ましく、80 : 20以下であることがより好ましく、70 : 30以下であることがさらに好ましい。

[0135] 樹脂組成物における、複素芳香族構造含有フルオロ樹脂の含有量は、5質量%以上であることが好ましく、10質量%以上であることがより好ましく、15質量%以上であることがさらに好ましい。前記混合物を利用する用途

によって異なるが、レドックスフロー電池用の隔膜として利用する場合には、複素芳香族構造含有フルオロ樹脂により電力効率が向上する傾向にあることから、樹脂組成物における、複素芳香族構造含有フルオロ樹脂の含有量は、90質量%以下であることが好ましく、80質量%以下であることがより好ましく、70質量%以下であることがさらに好ましい。

[0136] 一般式A1で表される構造単位を有する複素芳香族構造含有フルオロ樹脂を用いる場合、各種樹脂の比率は以下のとおりに例示される。

樹脂組成物における、側鎖窒素原子含有フルオロ樹脂と、フルオロ樹脂G1との重量比は、特に限定されないが、好ましくは1:100~100:1である。本実施形態に係る樹脂組成物の用途によって異なるが、レドックスフロー電池用の隔膜として利用する場合には、電解液への複素芳香族構造含有フルオロ樹脂の溶出が抑制される観点から、側鎖窒素原子含有フルオロ樹脂と、フルオロ樹脂G1との重量比は、10:90以上であることが好ましく、20:80以上であることがより好ましく、30:70以上であることがさらに好ましい。前記混合物を利用する用途によって異なるが、レドックスフロー電池用の隔膜として利用する場合には、側鎖窒素原子含有フルオロ樹脂により電力効率が向上する傾向にあることから、側鎖窒素原子含有フルオロ樹脂の重量比は、90:10以下であることが好ましく、80:20以下であることがより好ましく、70:30以下であることがさらに好ましい。

[0137] 樹脂組成物における、側鎖窒素原子含有フルオロ樹脂の含有量は、10質量%以上であることが好ましく、20質量%以上であることがより好ましく、30質量%以上であることがさらに好ましい。前記混合物を利用する用途によって異なるが、レドックスフロー電池用の隔膜として利用する場合には、側鎖窒素原子含有フルオロ樹脂により電力効率が向上する傾向にあることから、樹脂組成物における、側鎖窒素原子含有フルオロ樹脂の含有量は、90質量%以下であることが好ましく、80質量%以下であることがより好ましく、70質量%以下であることがさらに好ましい。

[0138] 本実施形態に係る樹脂組成物は、スチレン樹脂、塩化ビニル樹脂、塩素化ポリエチレン、ポリアミド樹脂、ポリフェニレンエーテル／ポリスチレン樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂、ポリサルホン樹脂、ポリエーテルサルホン樹脂、高密度ポリエチレン樹脂、低密度ポリエチレン樹脂、直鎖状低密度ポリエチレン樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリフェニレンサルファイド樹脂、シンジオタクチックポリスチレン樹脂、ポリエーテルイミド、シロキサン変性ポリエーテルイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、シクロオレフィン系樹脂、シクロオレフィンコポリマー、ポリエーテルケトンエーテルケトン樹脂、ポリアリルエーテルケトン樹脂、フルオロ樹脂であることが好ましく、スチレン樹脂、塩化ビニル樹脂、塩素化ポリエチレン、ポリアミド樹脂、ポリフェニレンエーテル／ポリスチレン樹脂、高密度ポリエチレン樹脂、低密度ポリエチレン樹脂、直鎖状低密度ポリエチレン樹脂、シンジオタクチックポリスチレン樹脂、シクロオレフィン系樹脂、シクロオレフィンコポリマーをさらに含んでもよい。本実施形態に係る樹脂組成物に含まれてもよい樹脂は、1種単独でも、複数種組み合わせて用いてもよい。

[0139] <イオン交換膜>

本実施形態に係るイオン交換膜は、複素芳香族構造含有フルオロ樹脂、又は、本実施形態に係る樹脂組成物を含む。

[0140] 複素芳香族構造含有フルオロ樹脂を含む樹脂組成物を膜状に成形する場合、成形方法としては、特に限定されず、複素芳香族構造含有フルオロ樹脂を含む樹脂組成物を熔融状態とし、押出機を用いてノズル、またはダイ等で押出成型することによりフィルム状に加工する方法や、複素芳香族構造含有フルオロ樹脂を含む樹脂組成物を溶液状態として、ダイ、グラビアロール、ナイフ、スプレーにより基材に塗工し、乾燥することによりフィルム状に加工する方法が挙げられる。得られる複素芳香族構造含有フルオロ樹脂の膜を、以下において、複素芳香族構造含有フルオロ樹脂膜、ともいう。

[0141] 複素芳香族構造含有フルオロ樹脂を溶液とする際に用いることができる溶剤は、特に限定されず、例えば、*n*-ペンタン、*n*-ヘキサン、*n*-オクタ

ン、*n*-デカン、シクロペンタン、シクロヘキサン、及びシクロオクタン等の飽和炭化水素化合物；ベンゼン、トルエン、キシレン、及びエチルベンゼン等の芳香族炭化水素化合物；塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素、クロロベンゼン、及びジクロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素化合物；メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノールヘキサノール、シクロヘキサノール及びベンジルアルコール等のアルコール類；アセトン、エチルメチルケトン、メチルブチルケトン、メチルイソブチルケトン、及びシクロヘキサノン等のケトン類；並びに、酢酸エチル、酢酸ブチル、及び安息香酸メチル等のエステル類；ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、メチルテトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類；エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン等のポリオール類、及び該ポリオール類の内2個の水酸基を有する化合物の多量体、並びにポリオール類；及び、前記多量体のエステル化化合物、アクリロニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル類；ニトロメタン；*N,N*-ジメチルホルムアミド；ジメチルスルホキシド；ヘキサメチルホスホリックトリアミド；二硫化炭素；フッ素系化合物（例えば、3M社製 *Novoc*（商標）、旭硝子株式会社性アサヒクリン等）；等が挙げられる。溶媒は、1種単独でも、複数を組み合わせてもよい。

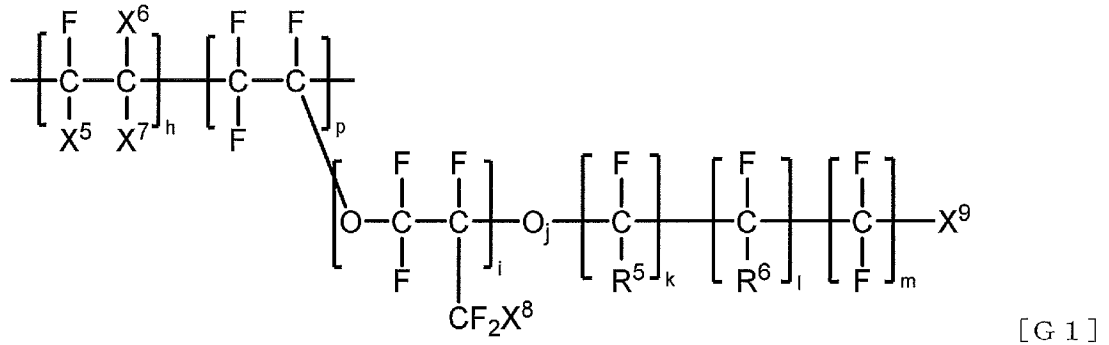
[0142] 複素芳香族構造含有フルオロ樹脂を含む組成物を膜状に成形する際、基材を用いることもできる。基材を用いることで、複素芳香族構造含有フルオロ樹脂を含む組成物の膜を、より安定して製造できる場合がある。

基材に用いられる物質としては、特に限定されず、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、シクロオレフィンポリマー、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ポリフェニレンエーテル、ポリエーテルエーテルケトン、ポリサルホン、ポリエーテルサルホン、ポリフェニレンエーテル、ポリフェニレンサルファイド、ポリエーテルイミド、ポリイミド樹脂、ポリエーテルケトンエーテルケトンケトン、ポリアリル

エーテルケトン等が例示される。基材に用いられる物質は、変性されていてもよく、1種単独でも、複数種を組み合わせ用いてもよい。

[0143] 本実施形態に係るイオン交換膜は、前述の複素芳香族構造含有フルオロ樹脂を含む層（L1）と、下記一般式G1で表される構造単位を有する、

[化39]



(式中、各置換基の定義は、前述の一般式G1と同義である。)フルオロ樹脂を含む層（M1）と、を少なくとも1層ずつ交互に有する。

[0144] 層（M1）として、フルオロ樹脂G1を含む膜（以下、フルオロ樹脂膜、ともいう）を基材として用いることで、フルオロ樹脂膜（M1）と、複素芳香族構造含有フルオロ樹脂膜（L1）とを有するイオン交換膜とすることができる。なお、層（M1）には複素芳香族構造含有フルオロ樹脂が含まれなくともよい。

本実施形態に係るイオン交換樹脂は、層（L1）と、層（M1）と、を1層ずつ有していてもよい（層（L1）1層と、層（M1）1層を有するイオン交換膜を、「バイポーラ膜」、ともいう）。積層膜により、フルオロ樹脂G1と、複素芳香族構造含有フルオロ樹脂との、それぞれの特性を併せ持つイオン交換膜とすることができる。なお、以下において、積層された状態においては、フルオロ樹脂膜を、フルオロ樹脂層、複素芳香族構造含有フルオロ樹脂膜を、複素芳香族構造含有フルオロ樹脂層、ともいう。

[0145] なお、イオン交換膜に含まれる複素芳香族構造含有フルオロ樹脂を含む層（L1）と、一般式G1で表される構造単位を有するフルオロ樹脂を含む層（M1）との界面は、JIS K 0146：2002を参考として、飛行

時間型2次イオン質量分析装置により測定される、 NSO_2 (m/z 78、2本のピークが検出されるが低質量側を用いた)の最大信号強度が1/10となる数値から界面の有無を特定する。 NSO_2 のピークの最大信号強度が1/10以上を示す領域を層(L)、 NSO_2 のピークの最大信号強度が1/10未満を示す領域を層(M)とする。

[0146] フルオロ樹脂膜を製造する方法としては、上述のとおりである。

[0147] 複素芳香族構造含有フルオロ樹脂を膜状に成形する方法として、フルオロ樹脂G1前駆体膜を、変性化合物と反応させた後に、加水分解処理することで、複素芳香族構造含有フルオロ樹脂膜を製造することもできる。さらに、酸処理することもできる。つまり、加水分解処理により、複素芳香族構造含有フルオロ樹脂膜のケン化物、さらに酸処理により複素芳香族構造含有フルオロ樹脂膜の塩とできる。なお、加水分解処理、及び酸処理は、一般式G1と同様である。本方法を用いた場合、フルオロ樹脂G1前駆体と、変性化合物との反応を制御することで、複素芳香族構造含有フルオロ樹脂膜と、フルオロ樹脂膜とが一体化した膜とすることができ、複素芳香族構造含有フルオロ樹脂膜と、フルオロ樹脂膜との密着性を高めたい場合には、好適な膜となる。なお、本方法により得られる膜では、フルオロ樹脂前駆体と、変性化合物との反応を制御することにより、複素芳香族構造含有フルオロ樹脂の膜内の分布を制御することもできる。具体的に例示するならば、フルオロ樹脂G1前駆体膜と、変性化合物とが接触する場所から反応が進むため、接触場所から複素芳香族構造含有フルオロ樹脂の濃度に傾斜を持った膜とすることができる。

[0148] 本実施形態の複素芳香族構造含有フルオロ樹脂膜を含有するイオン交換膜、並びに、複素芳香族構造含有フルオロ樹脂膜及びフルオロ樹脂膜を含有するイオン交換膜（イオン交換膜は、2層以上有すれば特に限定されない、以下記載においても同様である）は、種々の用途に用いることができる。前記用途を例示するならば、レドックスフロー電池、燃料電池、食塩電解、アルカリ水電解、二酸化炭素還元電解等が挙げられ、これらの中でも、レドック

スフロー電池用セル、及びレドックスフロー電池に用いることが好適に例示される。レドックスフロー電池用セル、及びレドックスフロー電池に用いることで、従来用いられていた隔膜に対して、電力効率に優れる傾向にある。

[0149] 本実施形態に係るイオン交換膜の総厚さは、特に限定されないが、好適な用途として例示したレドックスフロー電池用セル、及びレドックスフロー電池においては、 $0.01\ \mu\text{m}$ 以上、 $200\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、膜の取扱い性、及び機械的強度が向上する傾向にあることから、 $1\ \mu\text{m}$ 以上であることがより好ましく、特に膜の脈動が大きく、高い機械的強度が求められる場合には、 $10\ \mu\text{m}$ 以上であることがさらに好ましく、 $20\ \mu\text{m}$ 以上であることが特に好ましい。レドックスフロー電池用セル、及びレドックスフロー電池を作動させた際の電氣的抵抗が抑制され、電力効率が向上する傾向にあることから、 $150\ \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、 $130\ \mu\text{m}$ 以下であることがさらに好ましく、 $100\ \mu\text{m}$ 以下であることが特に好ましい。

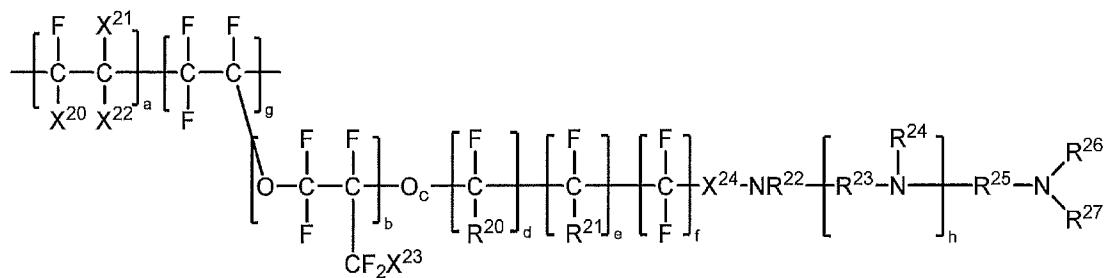
[0150] 本実施形態に係るイオン交換膜における、層(L1) (複素芳香族構造含有フルオロ樹脂膜)の厚さは、特に限定されないが、好適な用途として例示したレドックスフロー電池用セル、及びレドックスフロー電池においては、 $0.001\ \mu\text{m}$ 以上 $10\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。層(L1)の厚さは、レドックスフロー電池用セル、及びレドックスフロー電池に用いた際、レドックス活性物質の膜の透過をより抑制できる傾向にあることから、 $0.01\ \mu\text{m}$ 以上であることがより好ましく、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上であることがさらに好ましく、複素芳香族構造含有フルオロ樹脂膜の脈動が大きく、高い機械的強度が求められる場合には、 $0.2\ \mu\text{m}$ 以上であることが特に好ましく、 $0.3\ \mu\text{m}$ 以上であることがさらに特に好ましい。層(L1)の厚さは、レドックスフロー電池用セル、及びレドックスフロー電池を作動させた際の電氣的抵抗が抑制され、電力効率が向上する傾向にあることから、 $7\ \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、 $5\ \mu\text{m}$ 以下であることがさらに好ましく、 $3\ \mu\text{m}$ 以下であることが特に好ましく、 $1\ \mu\text{m}$ 以下であることがさらに特に好ま

しい。

[0151] 本実施形態に係るイオン交換膜の当量重量は、特に限定されないが、500 g/e q以上、2000 g/e q以下であることが好ましく、膜の取扱い性、及び機械的強度が向上する傾向にあることから、700 g/e q以上であることがより好ましく、800 g/e q以上であることがさらに好ましく、特に膜の脈動が大きく、高い機械的強度が求められる場合には、880 g/e q以上であることが特に好ましく、900 g/e q以上であることがさらに特に好ましい。本実施形態に係るイオン交換膜の当量重量は、レドックスフロー電池用セル、及びレドックスフロー電池を作動させた際の電気的抵抗が抑制され、電力効率が向上する傾向にあることから、1500 g/e q以下であることがより好ましく、1400 g/e q以下であることがさらに好ましく、1200 g/e q以下であることが特に好ましく、1150 g/e q以下であることがさらに特に好ましい。

[0152] 別の実施形態に係る第2の実施形態のイオン交換膜は、下記一般式A3で表される構造単位を有する側鎖窒素原子含有フルオロ樹脂、そのケン化物、又はその塩を含む層(L3)と、

[化40]



[A3]

(式中、

X²⁰、X²¹、X²²、及びX²³は、それぞれ同一でも異なってもよく、ハロゲン原子、置換若しくは無置換の炭素数1～10のパーフルオロアルキル基、又は、置換若しくは無置換の炭素数5～10の環状パーフルオロアルキル基であり、前記ハロゲン原子は、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、又

はヨウ素原子であり、 X^{20} と X^{21} 、又は X^{20} と X^{22} は環状構造を形成していてもよく、

R^{20} 、及び R^{21} は、それぞれ同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、置換若しくは無置換の炭素数1～10のパーフルオロアルキル基、又は、置換若しくは無置換の炭素数1～10のフルオロクロロアルキル基であり、前記ハロゲン原子は、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、又はヨウ素原子であり、

R^{22} 、及び R^{24} は、水素原子、置換若しくは無置換の炭素数1～10の脂肪族炭化水素基、又は置換若しくは無置換の炭素数6～10の芳香族炭化水素基であり、

R^{26} 、及び R^{27} は、水素原子、置換若しくは無置換の炭素数1～10の脂肪族炭化水素基であり、 R^{26} 、及び R^{27} は、少なくとも一つが置換若しくは無置換の炭素数1～10の脂肪族炭化水素基であり、

R^{23} 、及び R^{25} は、それぞれ同一でも異なってもよく、置換若しくは無置換の炭素数1～10の2価の脂肪族炭化水素基、又は、置換若しくは無置換の炭素数6～10の2価の芳香族炭化水素基であり、なお、 h が2以上の場合、繰り返される R^{23} は、それぞれ同一でも異なってもよく、

X^{24} は、 $-CO_2-$ 、又は $-SO_2-$ で表される2価の基であり、

a 、及び g は、樹脂に含まれる全構成単位中のモル比率を示し、 $0 \leq a < 1$ 、 $0 < g \leq 1$ 、かつ $a + g = 1$ を満たす数であり、

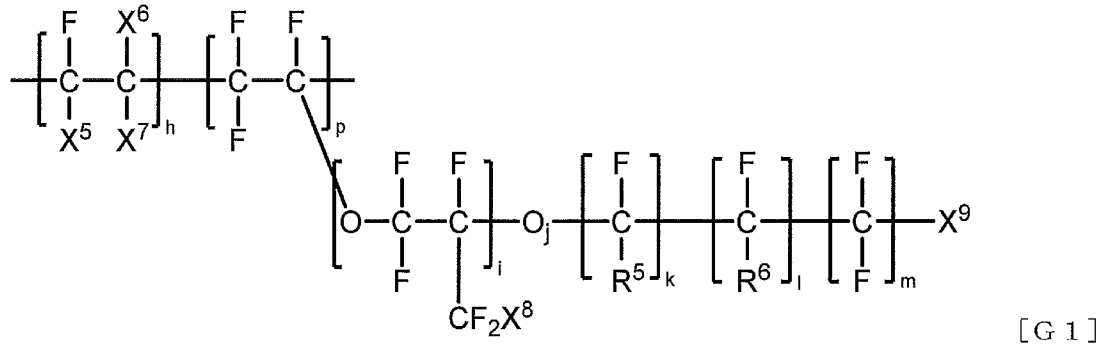
b は、0～8の整数であり、

c は、0又は1であり、

d 、 e 、 f 、及び h は、それぞれ同一でも異なってもよく、0～6の整数である。ただし、 d 、 e 、及び f は、同時に0ではない。)

下記一般式G1で表される構造単位を有するフルオロ樹脂(G1)を含む層(M3)と、

[化41]



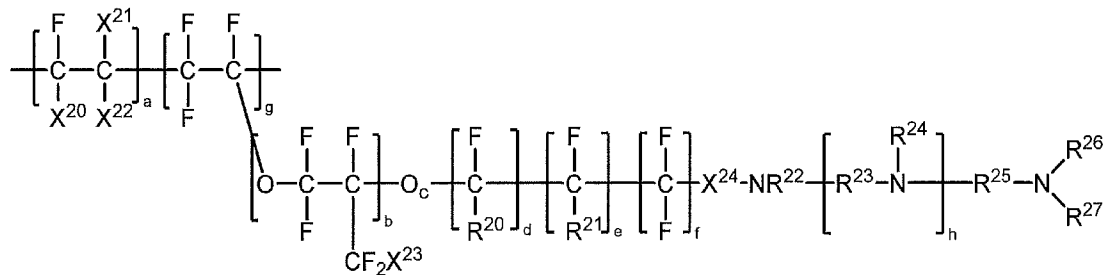
(式中、各置換基の定義は、前述の一般式 G 1 と同義である。)

を含む。

[0153] <側鎖窒素原子含有フルオロ樹脂 A 3>

側鎖窒素原子含有フルオロ樹脂 A 3 は、下記一般式 A 3 で表される構造単位を有する。なお、以下において、上記一般式 A 3 で表される構造単位を有する側鎖窒素原子含有フルオロ樹脂を、「側鎖窒素原子含有フルオロ樹脂 A 3」、ともいう。

[化42]



[0154] X²⁰、X²¹、X²²、及びX²³は、それぞれ同一でも異なっていてもよく、ハロゲン原子、置換若しくは無置換の炭素数 1～10 のパーフルオロアルキル基、又は、置換若しくは無置換の炭素数 5～10 の環状パーフルオロアルキル基であり、前記ハロゲン原子は、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、又はヨウ素原子であり、X²⁰とX²¹、又はX²⁰とX²²は環状構造を形成していてもよい。X²⁰、X²¹、X²²、及びX²³としては、原料の入手が容易であり、側鎖窒素原子含有フルオロ樹脂の製造コストを抑制できる傾向にある観点

から、フッ素原子、及び無置換の炭素数1～3のパーフルオロアルキル基が好ましい。さらに、側鎖窒素原子含有フルオロ樹脂の耐酸化劣化性等の化学的安定性が向上する傾向にある観点から、フッ素原子、トリフルオロメチル基がより好ましく、フッ素原子が特に好ましい。

[0155] R^{20} 、及び R^{21} は、それぞれ同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、置換若しくは無置換の炭素数1～10のパーフルオロアルキル基、又は、置換若しくは無置換の炭素数1～10のフルオロクロロアルキル基であり、前記ハロゲン原子は、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、又はヨウ素原子である。 R^{20} 、及び R^{21} としては、原料の入手が容易であり、側鎖窒素原子含有フルオロ樹脂の製造コストを抑制できる傾向にある観点から、フッ素原子、無置換の炭素数1～3のパーフルオロアルキル基が好ましい。さらに、側鎖窒素原子含有フルオロ樹脂の耐酸化劣化性等の化学的安定性が向上する傾向にある観点から、フッ素原子、及びトリフルオロメチル基がより好ましく、フッ素原子が特に好ましい。

[0156] R^{22} 、及び R^{24} は、それぞれ同一でも異なってもよく、水素原子、置換若しくは無置換の炭素数1～10の脂肪族炭化水素基、又は置換若しくは無置換の炭素数6～10の芳香族炭化水素基である。 R^{22} 、及び R^{24} としては、原料の入手が容易であり、側鎖窒素原子含有フルオロ樹脂の製造コストを抑制できる傾向にある観点から、水素原子、無置換の炭素数1～10の脂肪族炭化水素基が好ましく、水素原子、無置換の炭素数1～4の脂肪族炭化水素基がより好ましく、同様の観点から、 R^{24} は、水素原子、無置換の炭素数1～2の脂肪族炭化水素基がさらに好ましく、水素原子が特に好ましい。 R^{22} は、側鎖窒素原子含有フルオロ樹脂の製造コストより抑制できる観点からは、水素原子がさらに好ましく、側鎖窒素原子含有フルオロ樹脂のアルカリ条件下での安定性が向上する観点からは、無置換の炭素数1～2の脂肪族炭化水素基がさらに好ましい。

[0157] R^{26} 、及び R^{27} は、水素原子、置換若しくは無置換の炭素数1～10の脂肪族炭化水素基である。 R^{26} 、及び R^{27} は、少なくとも一つが置換若しくは

無置換の炭素数 1～10 の脂肪族炭化水素基であることで、レドックスフロー電池用セル、及びレドックスフロー電池に用いた際、電流効率、電圧効率、電力効率にバランスよく優れる傾向にある。同様の観点から、 R^{26} 、及び R^{27} は、共に置換若しくは無置換の炭素数 1～10 の脂肪族炭化水素基であることがより好ましい。 R^{26} 、及び R^{27} は、レドックスフロー電池用セル、及びレドックスフロー電池に用いた際、電流効率、電圧効率、電力効率にバランスよく優れる傾向にあることから、無置換の炭素数 1～10 の脂肪族炭化水素基であることが好ましく、無置換の炭素数 1～6 の脂肪族炭化水素基であることがより好ましく、無置換の炭素数 1～4 の脂肪族炭化水素基であることがさらに好ましい。

[0158] R^{23} 、及び R^{25} は、それぞれ同一でも異なっていてもよく、置換若しくは無置換の炭素数 1～10 の 2 価の脂肪族炭化水素基、又は、置換若しくは無置換の炭素数 6～10 の 2 価の芳香族炭化水素基である。なお、 h が 2 以上の場合、繰り返される R^{23} は、同一でも異なっていてもよい。 R^{23} 、 R^{25} としては、原料の入手が容易であり、側鎖窒素原子含有フルオロ樹脂の製造コストを抑制できる傾向にある観点から、無置換の炭素数 1～10 の脂肪族炭化水素基が好ましく、無置換の炭素数 2～6 の脂肪族炭化水素基がより好ましく、無置換の炭素数 2～4 の脂肪族炭化水素基がさらに好ましく、無置換の炭素数 2～3 の脂肪族炭化水素基が特に好ましい。

[0159] なお、「置換」である場合の置換基は、一般式 1 で例示した置換基と同様である。

[0160] X^{24} は、 $-CO_2-$ 、 $-SO_2-$ の式で表される 2 価の基である。側鎖窒素原子含有フルオロ樹脂の耐酸化劣化性等の化学的安定性が向上する傾向にある観点から、 $-SO_2-$ の式で表される 2 価の基が好ましい。

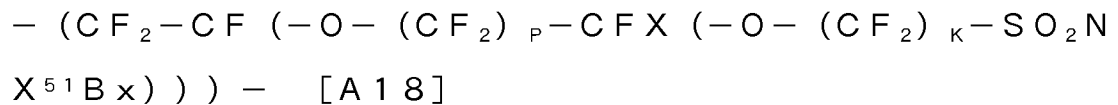
[0161] 側鎖窒素原子含有フルオロ樹脂において、側鎖窒素原子含有フルオロ樹脂の耐酸化劣化性等の化学的安定性が向上する傾向にある観点、及び側鎖窒素原子含有フルオロ樹脂の製造コストを抑制でき、レドックスフロー電池用セルの製造コストが抑制できる傾向にある観点から、下記一般式 A 2 で表され

る構造単位と、下記一般式 A 1 7 で表される構造単位、下記一般式 A 1 8 で表される構造単位、及び下記一般式 A 1 9 で表される構造単位からなる群より選ばれる少なくとも 1 種を含むことが好ましい。

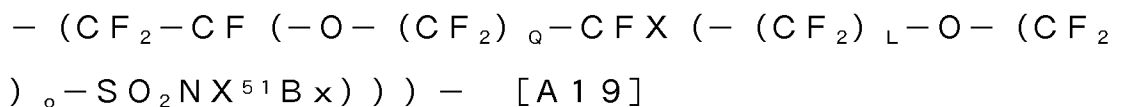


(式中、Xは、F、または炭素数 1～3 のパーフルオロアルキル基を示す。

A g は、上記一般式 A 3 における、 $((CF_2)_f - X^{24} - NR^{22} - (R^{23} - NR^{24})_h - R^{25} - NR^{26} R^{27})$ 、を示す。Nは、0～5の整数を示す。)



(式中、Xは、炭素数 1～3 のパーフルオロアルキル基を示す。X⁵¹は、水素原子、アルカリ金属原子、アルカリ土類金属原子、置換または無置換の炭素数 1～10 の脂肪族炭化水素基、または芳香族炭化水素基であり、B x は、上記一般式 A 3 における、 $(R^{23} - NR^{24})_h - R^{25} - NR^{26} R^{27}$ 、を示す。Pは、0～12の整数を示し、Kは、1～5の整数を示す。ただし、P、Kは、同時に0にならない。)

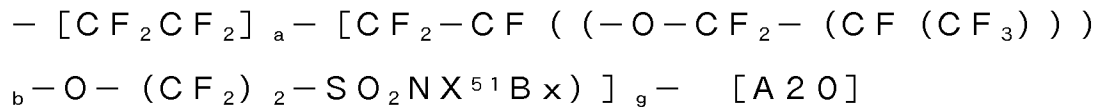


(式中、Xは、炭素数 1～3 のパーフルオロアルキル基を示す。X⁴¹は、水素原子、アルカリ金属原子、アルカリ土類金属原子、置換または無置換の炭素数 1～10 の脂肪族炭化水素基、または芳香族炭化水素基であり、A x は、上記一般式 A 3 における、 $(R^{23} - NR^{24})_h - R^{25} - NR^{26} R^{27}$ 、を示す。Qは、0～12の整数を示し、L は、1～5の整数を示し、oは、0～6の整数を示す。ただし、Q、O は、同時に0とはならない。)

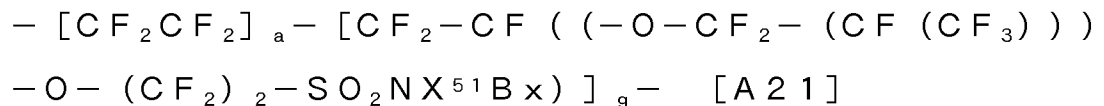
[0162] 側鎖窒素原子含有フルオロ樹脂は、一般式 A 2 で表される構造単位と、一般式 A 1 7 で表される構造単位、一般式 A 1 8 で表される構造単位、及び一般式 A 1 9 で表される構造単位からなる群より選ばれる少なくとも 1 種とか

らなることがより好ましく、同様の観点から、一般式 A 2 で表される構造単位と、一般式 A 1 7 (ただし、X が F、又はトリフルオロメチル基であり、n が 0 ~ 2 の整数であり、m が 1 ~ 4 の整数である。) で表される構造単位を含有することがさらに好ましく、一般式 A 2 で表される構造単位と、一般式 A 1 7 (ただし、X が F、又はトリフルオロメチル基であり、n が 0、または 1 であり、m が 2 ~ 4 の整数である。) で表される構造単位を含むことが特に好ましい。

[0163] 側鎖窒素原子含有フルオロ樹脂は、より好ましくは下記一般式 A 2 0 で表される構造単位を有し、さらに好ましくは下記一般式 A 2 1 で表される構造単位を有する。



(式中、X⁵¹は、水素原子、アルカリ金属原子、アルカリ土類金属原子、置換または無置換の炭素数 1 ~ 10 の脂肪族炭化水素基、または芳香族炭化水素基であり、Ax は、上記一般式 A 3 における、- (R²³-NR²⁴)_h-R²⁵-NR²⁶R²⁷)、を示す。a、及び g は、樹脂に含まれる全構成単位中のモル比率を示し、0 ≤ a < 1、0 < g ≤ 1、かつ a + g = 1 を満たす数である。b は、0、又は 1 である。)



(式中、X⁵¹は、水素原子、アルカリ金属原子、アルカリ土類金属原子、置換または無置換の炭素数 1 ~ 10 の脂肪族炭化水素基、または芳香族炭化水素基であり、Ax は、上記一般式 A 3 における、- (R²³-NR²⁴)_h-R²⁵-NR²⁶R²⁷)、を示す。a、及び g は、樹脂に含まれる全構成単位中のモル比率を示し、0 ≤ a < 1、0 < g ≤ 1、かつ a + g = 1 を満たす数である。)

[0164] 側鎖窒素原子含有フルオロ樹脂の製造方法としては、特に限定されないが、上述のフルオロ樹脂 G 1 前駆体と、後述する改質化合物と、を反応させる

方法が例示される。

改質化合物としては、少なくとも2つの窒素原子を有する。前記窒素原子の内、1つ目の窒素原子を含む官能基は、1級アミノ基、2級アミノ基であり、改質化合物と、側鎖窒素原子含有フルオロ樹脂前駆体との反応性を向上させる観点から、1級アミノ基であることが好ましく、側鎖窒素原子含有フルオロ樹脂の安定性を向上させる観点から、2級アミノ基であることが好ましい。改質化合物に含まれる少なくとも2つの窒素原子の内、2つ目の窒素原子を含む官能基は、2級アミノ基、3級アミノ基、及び前記アミノ基と酸性物質からなる群から選ばれる少なくとも1つの官能基である。酸性フルオロ樹脂前駆体と、改質化合物との反応において、副反応の抑制を求める場合には、2級アミノ基、3級アミノ基が好ましく、3級アミノ基であることがより好ましい。

[0165] 改質化合物としては、例えば、N-メチルエチレンジアミン、N-エチルエチレンジアミン、N,N-ジメチルエチレンジアミン、N,N'-ジメチルエチレンジアミン、N,N,N'-トリメチルエチレンジアミン、N,N-ジエチルエチレンジアミン、N-ベンジルエチレンジアミン、N,N-ジブチルエチレンジアミン、1,2-ジフェニルエチレンジアミン、N,N-ジシクロヘキシル-1,2-エチレンジアミン、N,N-ジメチル-1,3-プロパンジアミン、N,N-ジメチルジプロピレントリアミン、N,N-ジブチルジプロピレントリアミン、N,N-ジエチル-1,3-プロパンジアミン、N,N-ジメチル-1,4-ブタンジアミン、N,N-ジエチル-1,4-ブタンジアミン、N,N-ジメチル-1,6-ヘキサレンジアミン、N,N-ジメチル-1,4-シクロヘキサレンジアミン、3-アミノピペリジン、イソホロンジアミン、4-(アミノメチル)ピペリジン、3-アミノピロリジン、4-アミノピペリジン、3-アミノピロリジン、N,N-ジメチルトリメチレンジアミン、N,N-ジブチルトリメチレンジアミン等が挙げられる。改質化合物は、1種単独でも、複数種を組み合わせ用いてもよい。

[0166] 改質化合物の中でも、改質化合物の入手が容易であり、側鎖窒素原子含有フルオロ樹脂を含むレドックスフロ-電池用イオン交換膜の製造コストを抑制できる傾向にあることから、N-メチルエチレンジアミン、N-エチルエチレンジアミン、N,N-ジメチルエチレンジアミン、N,N-ジエチルエチレンジアミン、N,N-ジブチルエチレンジアミン、N,N-ジメチル-1,3-プロパンジアミン、N,N-ジメチルジプロピレントリアミン、N,N-ジブチルジプロピレントリアミン、N,N-ジエチル-1,3-プロパンジアミン、N,N-ジメチル-1,4-ブタンジアミン、N,N-ジエチル-1,4-ブタンジアミン、N,N-ジメチル-1,6-ヘキサレンジアミン、N,N-ジメチル-1,4-シクロヘキサレンジアミン、N,N-ジメチルトリメチレンジアミン、N,N-ジブチルトリメチレンジアミンがより好ましい。

[0167] 改質化合物の中でも、側鎖窒素原子含有フルオロ樹脂を含むレドックスフロ-電池用イオン交換膜をレドックスフロ-電池用セル、及びレドックスフロ-電池の隔膜として用いた際、レドックスフロ-電池用セル、及びレドックスフロ-電池に用いた際、電流効率、電圧効率、電力効率にバランスよく優れる傾向にあることから、N,N-ジメチルエチレンジアミン、N,N-ジエチルエチレンジアミン、N,N-ジブチルエチレンジアミン、N,N-ジメチル-1,3-プロパンジアミン、N,N-ジメチルジプロピレントリアミン、N,N-ジブチルジプロピレントリアミン、N,N-ジメチル-1,4-ブタンジアミン、N,N-ジメチル-1,6-ヘキサレンジアミン、N,N-ジメチルトリメチレンジアミンが特に好ましい。

[0168] 同様の観点から、N,N-ジメチルエチレンジアミン、N,N-ジブチルエチレンジアミン、N,N-ジメチルジプロピレントリアミン、N,N-ジメチルトリメチレンジアミンがさらに特に好ましい。

[0169] 本実施形態における側鎖窒素原子含有フルオロ樹脂は、スルホンアミド結合(-SO₂NR-)を有する(なお、前記スルホンアミドを表す式において、Rは、特に限定されない)。複素芳香族構造含有フルオロ樹脂がスルホン

アミド結合を有することは、一般的な解析方法により解析でき、解析装置としては例えば、FT-IR、TOF-SIMS等が用いられる。

[0170] 本実施形態における側鎖窒素原子含有フルオロ樹脂は、そのケン化物、又はその塩であってもよい。

[0171] 側鎖窒素原子含有フルオロ樹脂のケン化物としては、側鎖窒素原子含有フルオロ樹脂と、アルカリ性物質と反応により得られるケン化物である。塩基性物質としては、例えば、ジメチルアミン、ジエチルアミン、モノメチルアミン及びモノエチルアミン等のアミン化合物、水酸化ナトリウム及び水酸化カリウム等のアルカリ金属の水酸化物、及びアルカリ土類金属の水酸化物が挙げられる。これらの中でも、水酸化ナトリウム、又は水酸化カリウムが好ましい。

[0172] 側鎖窒素原子含有フルオロ樹脂の塩としては、側鎖窒素原子含有フルオロ樹脂と、酸性物質との塩である。酸性物質としては、例えば、塩酸、硫酸、及び硝酸等の鉱酸、シュウ酸、酢酸、ギ酸、トリフルオロ酢酸等の有機酸が挙げられる。

[0173] <フルオロ樹脂G1>

本実施形態における側鎖窒素原子含有フルオロ樹脂は、他の樹脂を混合した樹脂組成物として用いてもよい。

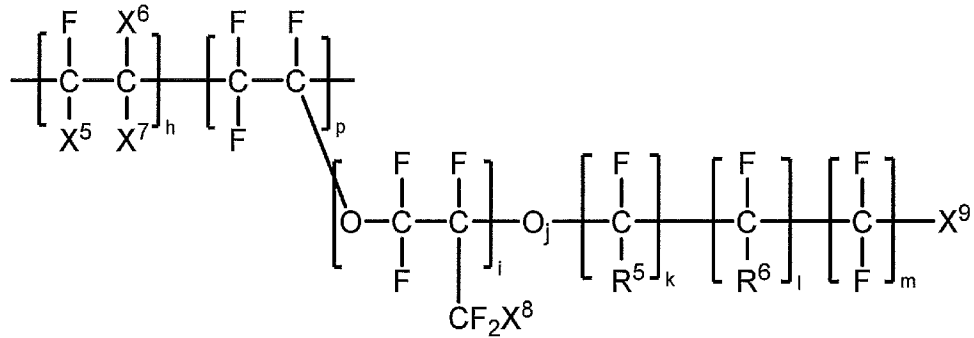
樹脂組成物は、本実施形態における側鎖窒素原子含有フルオロ樹脂、及びフルオロ樹脂G1を含むことができる。

本実施形態においては、側鎖窒素原子含有フルオロ樹脂と、フルオロ樹脂G1とを含む組成物等、フルオロ樹脂の混合物をフルオロ樹脂組成物という。

フルオロ樹脂G1は、カチオン（以下、「陽イオン」、ともいう）に対するイオン交換能を有するフルオロ樹脂である。

[0174] フルオロ樹脂G1は、下記一般式G1で表される構造単位を有する。

[化43]



[G 1]

(式中、各置換基の定義は、前述の一般式G 1と同義である。)

好ましいフルオロ樹脂G 1についても前述のとおりである。

[0175] 一般式A 3で表される構造単位を有する側鎖窒素原子含有フルオロ樹脂を用いる場合、各種樹脂の比率は以下のとおりに例示される。

樹脂組成物における、側鎖窒素原子含有フルオロ樹脂と、フルオロ樹脂G 1との重量比は、特に限定されないが、好ましくは1 : 100~100 : 1である。本実施形態に係る樹脂組成物の用途によって異なるが、レドックスフロー電池用の隔膜として利用する場合には、電解液への側鎖窒素原子含有フルオロ樹脂の溶出が抑制される観点から、側鎖窒素原子含有フルオロ樹脂と、フルオロ樹脂G 1との重量比は、5 : 95以上であることが好ましく、10 : 90以上であることがより好ましく、15 : 85以上であることがさらに好ましい。前記混合物を利用する用途によって異なるが、レドックスフロー電池用の隔膜として利用する場合には、側鎖窒素原子含有フルオロ樹脂により電力効率が向上する傾向にあることから、側鎖窒素原子含有フルオロ樹脂の重量比は、90 : 10以下であることが好ましく、70 : 30以下であることがより好ましく、60 : 40以下であることがさらに好ましい。

[0176] 樹脂組成物における、側鎖窒素原子含有フルオロ樹脂の含有量は、5質量%以上であることが好ましく、10質量%以上であることがより好ましく、15質量%以上であることがさらに好ましい。前記混合物を利用する用途によって異なるが、レドックスフロー電池用の隔膜として利用する場合には、側鎖窒素原子含有フルオロ樹脂により電力効率が向上する傾向にあることか

ら、樹脂組成物における、側鎖窒素原子含有フルオロ樹脂の含有量は、90質量%以下であることが好ましく、70質量%以下であることがより好ましく、60質量%以下であることがさらに好ましい。

[0177] 本実施形態に係る樹脂組成物は、スチレン樹脂、塩化ビニル樹脂、塩素化ポリエチレン、ポリアミド樹脂、ポリフェニレンエーテル／ポリスチレン樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂、ポリサルホン樹脂、ポリエーテルサルホン樹脂、高密度ポリエチレン樹脂、低密度ポリエチレン樹脂、直鎖状低密度ポリエチレン樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリフェニレンサルファイド樹脂、シンジオタクチックポリスチレン樹脂、ポリエーテルイミド、シロキサン変性ポリエーテルイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、シクロオレフィン系樹脂、シクロオレフィンコポリマー、ポリエーテルケトンエーテルケトン樹脂、ポリアリルエーテルケトン樹脂、フルオロ樹脂であることが好ましく、スチレン樹脂、塩化ビニル樹脂、塩素化ポリエチレン、ポリアミド樹脂、ポリフェニレンエーテル／ポリスチレン樹脂、高密度ポリエチレン樹脂、低密度ポリエチレン樹脂、直鎖状低密度ポリエチレン樹脂、シンジオタクチックポリスチレン樹脂、シクロオレフィン系樹脂、シクロオレフィンコポリマーをさらに含んでもよい。本実施形態に係る樹脂組成物に含まれてもよい樹脂は、1種単独でも、複数種組み合わせて用いてもよい

[0178] <イオン交換膜>

本実施形態に係るイオン交換膜は、側鎖窒素原子含有フルオロ樹脂、又は、本実施形態に係る樹脂組成物を含む。

[0179] 側鎖窒素原子含有フルオロ樹脂を含む樹脂組成物を膜状に成形する場合、成形方法としては、特に限定されず、側鎖窒素原子含有フルオロ樹脂を含む樹脂組成物を溶融状態とし、押出機を用いてノズル、またはダイ等で押出成型することによりフィルム状に加工する方法や、側鎖窒素原子含有フルオロ樹脂を含む樹脂組成物を溶液状態として、ダイ、グラビアロール、ナイフ、スプレーにより基材に塗工し、乾燥することによりフィルム状に加工する方法が挙げられる。得られる側鎖窒素原子含有フルオロ樹脂の膜を、以下にお

いて、側鎖窒素原子含有フルオロ樹脂膜、ともいう。

[0180] 側鎖窒素原子含有フルオロ樹脂を溶液とする際に用いることができる溶剤は、特に限定されず、例えば、*n*-ペンタン、*n*-ヘキサン、*n*-オクタン、*n*-デカン、シクロペンタン、シクロヘキサン、及びシクロオクタン等の飽和炭化水素化合物；ベンゼン、トルエン、キシレン、及びエチルベンゼン等の芳香族炭化水素化合物；塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素、クロロベンゼン、及びジクロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素化合物；メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、ヘキサノール、シクロヘキサノール及びベンジルアルコール等のアルコール類；アセトン、エチルメチルケトン、メチルブチルケトン、メチルイソブチルケトン、及びシクロヘキサノン等のケトン類；並びに、酢酸エチル、酢酸ブチル、及び安息香酸メチル等のエステル類；ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、メチルテトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類；エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン等のポリオール類、及び該ポリオール類の内2個の水酸基を有する化合物の多量体、並びにポリオール類；及び、前記多量体のエステル化化合物、アクリロニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル類；ニトロメタン；*N,N*-ジメチルホルムアミド；ジメチルスルホキシド；ヘキサメチルホスホリックトリアミド；二硫化炭素；フッ素系化合物（例えば、3M社製 *Novoc*（商標）、旭硝子株式会社性アサヒクリン等）；等が挙げられる。溶媒は、1種単独でも、複数を組み合わせてもよい。

[0181] 側鎖窒素原子含有フルオロ樹脂を含む組成物を膜状に成形する際、基材を用いることもできる。基材を用いることで、側鎖窒素原子含有フルオロ樹脂を含む組成物の膜を、より安定して製造できる場合がある。

基材に用いられる物質としては、特に限定されず、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、シクロオレフィンポリマー、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ポリフェニレンエーテル

[0184] なお、イオン膜に含まれる側鎖窒素原子含有フルオロ樹脂を含む層（L3）と、一般式G1で表される構造単位を有するフルオロ樹脂を含む層（M3）との界面は、飛行時間型2次イオン質量分析装置により測定される、JIS K 0146：2002を参考として、 NSO_2 （ m/z 78、2本のピークが検出されるが低質量側を用いた）の最大信号強度が1/10となる数値から界面の有無を特定する。 NSO_2 のピークの最大信号強度が1/10以上を示す領域を層（L）、 NSO_2 のピークの最大信号強度が1/10未満を示す領域を層（M）とする。

[0185] フルオロ樹脂膜を製造する方法としては、上述のとおりである。

[0186] 側鎖窒素原子含有フルオロ樹脂を膜状に成形する方法として、フルオロ樹脂G1前駆体膜を、変性化合物と反応させた後に、加水分解処理することで、側鎖窒素原子含有フルオロ樹脂膜を製造することもできる。さらに、酸処理することもできる。つまり、加水分解処理により、複素芳香族構造含有フルオロ樹脂膜のケン化物、さらに酸処理により複素芳香族構造含有フルオロ樹脂膜の塩とできる。なお、加水分解処理、及び酸処理は、一般式G1と同様である。本方法を用いた場合、フルオロ樹脂G1前駆体と、変性化合物との反応を制御することで、側鎖窒素原子含有フルオロ樹脂膜と、フルオロ樹脂膜とが一体化した膜とすることができ、側鎖窒素原子含有フルオロ樹脂膜と、フルオロ樹脂膜との密着性を高めたい場合には、好適な膜となる。なお、本方法により得られる膜では、フルオロ樹脂G1前駆体と、変性化合物との反応を制御することにより、側鎖窒素原子含有フルオロ樹脂の膜内の分布を制御することもできる。具体的に例示するならば、フルオロ樹脂G1前駆体膜と、変性化合物とが接触する場所から反応が進むため、接触場所から側鎖窒素原子含有フルオロ樹脂の濃度に傾斜を持った膜とすることができる。

[0187] 本実施形態の鎖窒素原子含有フルオロ樹脂を有するイオン交換膜と、側鎖窒素原子含有フルオロ樹脂膜及びフルオロ樹脂膜を含有するイオン交換膜（イオン交換膜は、2層以上有すれば特に限定されない、以下記載においても同様である）は、種々の用途に用いることができる。前記用途を例示するな

らば、レドックスフロー電池、燃料電池、食塩電解、アルカリ水電解、二酸化炭素還元電解等が挙げられ、これらの中でも、レドックスフロー電池用セル、及びレドックスフロー電池に用いることが好適に例示される。レドックスフロー電池用セル、及びレドックスフロー電池に用いることで、従来用いられていた隔膜に対して、電力効率に優れる傾向にある。

[0188] 本実施形態に係るイオン交換膜の総厚さは、特に限定されないが、好適な用途として例示したレドックスフロー電池用セル、及びレドックスフロー電池においては、 $0.01\ \mu\text{m}$ 以上、 $200\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、膜の取扱い性、及び機械的強度が向上する傾向にあることから、 $1\ \mu\text{m}$ 以上であることがより好ましく、特に膜の脈動が大きく、高い機械的強度が求められる場合には、 $10\ \mu\text{m}$ 以上であることがさらに好ましく、 $20\ \mu\text{m}$ 以上であることが特に好ましい。レドックスフロー電池用セル、及びレドックスフロー電池を作動させた際の電氣的抵抗が抑制され、電力効率が向上する傾向にあることから、 $150\ \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、 $130\ \mu\text{m}$ 以下であることがさらに好ましく、 $100\ \mu\text{m}$ 以下であることが特に好ましい。

[0189] 本実施形態に係るイオン交換膜における、層(L3) (側鎖窒素原子含有フルオロ樹脂膜)の厚さは、特に限定されないが、好適な用途として例示したレドックスフロー電池用セル、及びレドックスフロー電池においては、 $0.001\ \mu\text{m}$ 以上 $10\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。層(L3)の厚さは、レドックスフロー電池用セル、及びレドックスフロー電池に用いた際、レドックス活性物質の膜の透過をより抑制できる傾向にあることから、 $0.003\ \mu\text{m}$ 以上であることがより好ましく、 $0.005\ \mu\text{m}$ 以上であることがさらに好ましく、複素芳香族構造含有フルオロ樹脂膜の脈動が大きく、高い機械的強度が求められる場合には、 $0.01\ \mu\text{m}$ 以上であることが特に好ましく、 $0.04\ \mu\text{m}$ 以上であることがさらに特に好ましい。層(L3)の厚さは、レドックスフロー電池用セル、及びレドックスフロー電池を作動させた際の電氣的抵抗が抑制され、電力効率が向上する傾向にあることから、7

μm 以下であることがより好ましく、 $5\ \mu\text{m}$ 以下であることがさらに好ましく、 $3\ \mu\text{m}$ 以下であることが特に好ましく、 $1.5\ \mu\text{m}$ 以下であることがさらに特に好ましい。

[0190] 本実施形態に係るイオン交換膜の当量重量は、特に限定されないが、 $500\ \text{g}/\text{eq}$ 以上、 $2000\ \text{g}/\text{eq}$ 以下であることが好ましく、膜の取扱い性、及び機械的強度が向上する傾向にあることから、 $700\ \text{g}/\text{eq}$ 以上であることがより好ましく、 $800\ \text{g}/\text{eq}$ 以上であることがさらに好ましく、特に膜の脈動が大きく、高い機械的強度が求められる場合には、 $880\ \text{g}/\text{eq}$ 以上であることが特に好ましく、 $900\ \text{g}/\text{eq}$ 以上であることがさらに特に好ましい。本実施形態に係るイオン交換膜の当量重量は、レドックスフロー電池用セル、及びレドックスフロー電池を作動させた際の電氣的抵抗が抑制され、電力効率が向上する傾向にあることから、 $1500\ \text{g}/\text{eq}$ 以下であることがより好ましく、 $1400\ \text{g}/\text{eq}$ 以下であることがさらに好ましく、 $1200\ \text{g}/\text{eq}$ 以下であることが特に好ましく、 $1150\ \text{g}/\text{eq}$ 以下であることがさらに特に好ましい。

[0191] <レドックスフロー電池用セル>

本実施形態のイオン交換膜の好適な用途として例示したレドックスフロー電池用セルは、第1のレドックス活物質を含む第1の電解液と、第2のレドックス活物質を含む第2の電解液と、前記第1の電解液と接触している第1の電極と、前記第2の電解液と接触している第2の電極と、前記第1の電解液と第2の電解液との間に配された、隔膜と、を含み、構成される。なお、当業者であれば一般的に利用する前記構成要素以外の要素、及びレドックスフロー電池用セルに関する公知文献、及び特許等の公知情報から知りうる要素を含んでもよい。前記要素を例示するならば、バイポーラプレート、フレーム、圧縮性シール、導電添加剤、バランスングセル等が挙げられる。

[0192] 図1は、前記レドックスフロー電池用セルの概要図の一例を示す。レドックスフロー電池用セル10は、第1の電極からなる電極1（図1中では、正極、である）を含むセル室2と、第2の電極からなる電極3（図1中では、

負極、である)を含むセル室4と、前記セル室2と、前記セル室4とを隔離分離させる、隔膜としての隔膜5と、を含む電解槽6を有する。前記セル室2、及びセル室4は、レドックス活物質を含む電解液を含む。レドックス活物質を含む電解液は、例えば、それぞれ電解液タンク7、及びタンク8によって貯蔵され、ポンプ等によって各セル室に供給される。また、レドックスフロー電池用セルによって生じた電流は、交流／直流変換装置9を介して、直流から交流に変換されてもよいし、交流／直流変換装置9を介して、交流から直流に変換されて、レドックスフロー電池用セルを充填してもよい。本実施形態のレドックスフロー電池用セルは、レドックスフロー二次電池用セルであることが好ましい。

[0193] <レドックスフロー電池>

前記レドックスフロー電池用セルを積層させることによって、レドックスフロー電池とすることができる。積層させる際、各レドックスフロー電池用セル間は、バイポーラプレートを通じて、電氣的に通電させることができる。

バイポーラプレートの材質としては、特に限定されず、炭素、グラファイト、金属が例示される。また、前記材質は、炭素粒子、炭素繊維、金属粒子、金属繊維、グラフェン、及びカーボンナノチューブを分散させていてもよい。

1種単独でも、複数種を組み合わせ用いてもよい。

バイポーラプレートは、電極と、電解液との接触を向上できる場合があることから、種々の流路を有していてもよい。流路としては、特に限定されず、Serpentine、Interdigitated、Parallel、Multi-parallel、Discontinuous、及び前記流路を組み合わせた流路が例示できる。

[0194] <電解液>

本実施形態における電解液は、レドックス活物質と、溶媒と、を含む液体である。

レドックス活物質とは、レドックスフロー電池用セルにおいて、起電力に直接関与するレドックス活性を有する物質である。本実施形態において用いられるレドックス活物質としては、特に限定されないが、金属系レドックス活物質、非金属系レドックス活物質、有機系レドックス活物質等が挙げられ、いずれも中性化合物であってもイオン性化合物であってもよい。

金属系レドックス活物質は、少なくとも1つの金属原子を含む物質であり、同種の金属原子を複数含んでもよく、異種の金属を複数含んでもよい。金属系レドックス活物質に用いられる金属原子としては、特に限定されないが、アルミニウム、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、錫、鉛、及びセリウム等が挙げられ、これらの中でも、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、及びセリウムが好ましい。また、第1のレドックス活物質と、第2のレドックス活物質を同種とできる観点からは、バナジウム、鉄、銅、錫が好ましく、バナジウム、鉄がさらに好ましく、バナジウムが特に好ましい。

金属系レドックス活物質は、一般的に用いられる活物質配位子を有していてもよく、配位子を例示するならば、シアノ化物イオン、アセチルアセトン、エチレンジアミン、エチレンジアミン四酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、一酸化炭素、ピピリジン、ピピラジン、エチレングリコール、プロピレングリコール、エタンジチオール、ブタンジチオール、テルピリジン、ジエチレントリアミン、トリアザシクロノナン、トリス（ヒドロキシメチル）アミノメタン、アスコルビン酸、クエン酸、グリコール酸、グルコン酸、酢酸、ギ酸、安息香酸、リンゴ酸、マレイン酸、フタル酸、サルコシン酸、サリチル酸、シュウ酸、尿素、アミノフェノラート、及び乳酸等が挙げられる。活物質配位子は1種単独でも、複数種を組み合わせてもよい。

非金属系レドックス活物質に用いられる物質は、特に限定されないが、塩素、臭素、硫黄、ポリスルフィド等が挙げられる。

有機系レドックス活物質としては、特に限定されないが、ビオロゲン、その誘導体、及び高分子側鎖にビオロゲン構造を有する化合物、2, 2, 6,

6-テトラメチル-1-ピペリジニルオキシラジカル、その誘導体、及び高分子側鎖に2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-ピペリジニルオキシラジカル構造を有する化合物、フェロセン、その誘導体、及び高分子側鎖にフェロセン構造を有する化合物、キノン、その誘導体、及び高分子側鎖にキノン構造を有する化合物、アントラキノン、その誘導体、及び高分子側鎖にアントラキノン構造を有する化合物、キノキサリン、その誘導体、及び高分子側鎖にキノキサリン構造を有する化合物等が挙げられる。

レドックス活物質は1種単独でも、複数種を組み合わせてもよい。

[0195] 前記レドックス活物質をレドックスフロー電池用セルに用いる際には、正極の電解液に用いるレドックス活物質と、負極の電解液に用いるレドックス活物質と、を所望の特性に応じて組み合わせて用いることができる。レドックス活物質の組み合わせとしては、特に限定されないが、バナジウム／バナジウム、鉄／鉄、鉛／鉛、銅／銅、鉄／クロム、クロム／臭素、亜鉛／臭素、ポリスルフィド／臭素、亜鉛／セリウム、亜鉛／ニッケル、亜鉛／セリウム、亜鉛／ヨウ素、チタン／マンガン、バナジウム／セリウム、バナジウム／マンガン等の組み合わせが挙げられる。これらの中でも、高い起電力が得られ、充放電における安定性に優れることから、バナジウム／バナジウム、鉄／鉄、鉄／クロム、クロム／臭素、亜鉛／臭素、チタン／マンガンが好ましく、バナジウム／バナジウム、鉄／鉄、亜鉛／臭素がより好ましく、バナジウム／バナジウムが特に好ましい。

正極、及び負極のレドックス活性物質が、いずれもバナジウムである場合、バナジウムレドックスフロー電池用セル、バナジウムレドックスフロー電池、とも表現される。また、正極、及び負極のレドックス活物質が、いずれもバナジウムである場合、正極においては、 $\text{VO}^{2+} / \text{VO}_2^+$ 、負極においては、 $\text{V}^{2+} / \text{V}^{3+}$ のレドックスカップルを用いて、酸化還元反応を利用することで、充放電を行う。充電時には、前記酸化還元反応に伴い、正極のセル室ではプロトン (H^+) が過剰になり、一方負極のセル室では、プロトン (H^+) が不足する。隔膜は正極のセル室の過剰なプロトンを選択的に負極室に移

動させ電気的中性が保たれる。放電時には、この逆の反応が進み、電気的中性が保たれる。

[0196] 電解液に用いられる溶媒としては、特に限定されないが、水、アルコール類、ニトリル類、エステル類、ケトン類、エーテル類、脂肪族炭化水素類、芳香族炭化水素類等が挙げられる。これらの中でも、レドックスフロー電池用セルを動作させる際の安全性が向上する観点から、水、であることが好ましい。

前記溶媒を具体的に例示するならば、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ヘキサノール、シクロヘキサノール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、グリセロール等のアルコール類、アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル類、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、メチルテトラヒドロフラン、ジオキサン、エチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類、ペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン、オクタン、クロロホルム、ジクロロメタン、テトラクロロメタン等の脂肪族炭化水素類、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、フェノール、クレゾール等の芳香族炭化水素類等が挙げられる。

電解液に用いられる溶媒は、1種単独でも、複数種を組み合わせてもよい。

[0197] 電解液には、さらに電解質を用いてもよい。前記電解質は、電解液中において、イオンに乖離し、電解液の電気伝導性を向上させる物質である。電解質としては、特に限定されないが、硫酸、塩酸、硝酸、酢酸、リン酸、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、酢酸ナトリウム等が挙げられる。

電解液に用いられる電解質は、1種単独でも、複数種を組み合わせてもよい。

[0198] 電解液には、所望の電解液の特性に応じて、添加剤を加えてもよい。添加剤としては、特に限定されないが、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、グリセロール、マンニトール、ソルビトール、ペンタエリスリトール、トリス（ヒドロキシメチル）アミノメタン、コーンスターチ、コーンシロップ、ゼラチン、グリセロール、グアーガム、ペクチン、界面活性剤等が挙げられる。

電解液に用いられる添加剤は、1種単独でも、複数種を組み合わせてもよい。

[0199] <電極>

本実施形態の電極は、特に限定されない。電極としては、例えば、金属電極と、炭素電極が挙げられる。

金属電極の材質としては、特に限定されないが、アルミニウム、金、銀、銅、クロム、モリブデン、ニッケル、タリウム、チタン、イリジウム、亜鉛、錫、前記金属の複合物等が挙げられる。金属電極の形状としては、特に限定されないが、板状、格子状、網目状（菱形、亀甲型）、線状、棒状等が挙げられる。

炭素電極としては、特に限定されないが、ガラス状炭素電極、熱分解炭素電極、炭素フェルト電極、炭素ペーパー電極、炭素フォーム電極、炭素クロス電極、炭素ニット電極、カーボンナノファイバーシート電極、活性炭繊維シート電極等が挙げられる。前記電極において、電極内部に液体や気体を流通させる用途においては、連続空隙を有することが好ましく、連続空隙を有する多孔質体であることがより好ましい。連続空隙を有する炭素電極としては、炭素フェルト電極、炭素ペーパー電極、炭素フォーム電極、炭素クロス電極、炭素ニット電極、カーボンナノファイバーシート電極、活性炭繊維シート電極等が例示される。これらの中でも、柔軟性が高く、表面積が大きいことため抵抗を低減させることができる観点から、炭素フェルト、炭素ペーパー、炭素フォームが好ましく、炭素フォームがより好ましい。炭素フォームは、炭素部分が三次元的に連続した構造を有することが好ましい。炭素フォー

ムは、高い柔軟性と高い表面積とできることから、線状部と、前記線状部を結合する結合部とを有することが好ましい。

炭素フェルト、及び炭素ペーパーを具体的に例示するならば、SGL CARBON社製SIGRACELL（登録商標）KFDシリーズ、GFAシリーズ、GFDシリーズ、SGLシリーズ、及びSIGRACET（登録商標）シリーズ、東洋紡株式会社製炭素フェルト（例えば、XF30A、BW-309）、日本カーボン株式会社製CARBORON（登録商標）GFシリーズ（例えば、GF-20、GF-3F）、東レ株式会社製トレカ（商標）TGPシリーズ、三菱ケミカルズ社製PYROFIL（商標）シリーズ、GRAFIL（商標）シリーズ、昭和電工株式会社製VGCF（登録商標）シート、MERSEN社製炭素フェルト、及びグラファイトフェルト等が挙げられる。これらは、必要に応じて酸化等の活性化処理が施されていてもよい。

炭素フォームは、公知の方法（国際出願公開特許2018/096895号公報、国際出願公開特許2018/168741号公報、国際出願公開特許2020/045645号公報）により製造することができる。

電極は、1種単独でも、複数種を組み合わせ用いてもよい。

[0200] <膜電極接合体>

本実施形態における膜電極接合体は、イオン交換膜（以下、イオン交換膜を、接合体用膜ともいう）と、少なくとも一つの電極と、を接合した構造である。該接合とは、接合体用膜と、少なくとも一つの電極とが、つなぎ合わされることであり、接合することによって、接合体用膜と、少なくとも一つの電極とは一体化することができる。例えば、接合体用膜と、2つの電極とを備えた隔膜電極接合体においては、レドックスフロー電池用セルを組立てる際に、電極と、接合体用膜と、電極と、を順番に組み立てる工程が不要となり、1つの工程とでき、製造コストが抑制できる傾向にあることから、好ましく用いられる場合がある。

接合体用膜と、少なくとも一つの電極と、を接合する方法としては、特に

限定されないが、熱プレス、及び／又は熱ロールプレスを用いる方法が例示される。

接合する際の温度は、特に限定されないが、接合体用膜と、電極との接合が不十分である場合には、接合体用膜の弾性率が低下し、接合体用膜と、電極との接合が向上する傾向にあることから、室温以上とすることが好ましい。接合体用膜の変質が抑制できる傾向にあることから、接合する際の温度は、250℃以下であることが好ましく、200℃以下であることがより好ましく、170℃以下であることがさらに好ましく、150℃以下であることが特に好ましい。

接合する際の圧力は、特に限定されないが、0MPaを越える圧力である。接合体用膜と、電極との接合が向上する傾向にあることから、0.01MPa以上であることが好ましく、0.05MPa以上であることがより好ましく、0.08MPa以上であることがさらに好ましく、0.1MPa以上であることが特に好ましい。電極の変質が抑制できる傾向にあることから、100MPa以下であることが好ましく、50MPa以下であることがより好ましく、20MPa以下であることがさらに好ましく、10MPa以下であることが特に好ましい。

接合する際の時間は、特に限定されないが、0秒を越える時間である。接合体用膜と、電極との接合が向上する傾向にあることから、0.01秒以上であることが好ましく、0.1秒以上であることがより好ましく、0.5秒以上であることがさらに好ましく、1秒以上であることが特に好ましい。膜電極接合体を製造する際のコストが低減できる傾向にあることから、10時間以下であることが好ましく、5時間以下であることがより好ましく、2時間以下であることがさらに好ましく、1時間以下であることが特に好ましい。

接合する際の雰囲気は、特に限定されないが、空気、窒素、アルゴンが例示される。膜電極接合体を製造する際のコストが低減できる傾向にあることから、空気、窒素が好ましく、空気がより好ましい。

[0201] 本実施形態の膜電極接合体は、種々の用途に用いることができるが、レドックスフロー電池用セル、及びレドックスフロー電池に用いることが好適に例示される。レドックスフロー電池用セル、及びレドックスフロー電池に用いることで、従来用いられていた、隔膜、電極の組み合わせに対して、電力効率に優れる傾向にある。

[0202] 本実施形態のレドックスフロー電池用セル、及びレドックスフロー電池において、隔膜に側鎖複素芳香族樹脂膜、複素芳香族構造含有フルオロ樹脂膜、及び側鎖窒素原子含有フルオロ樹脂膜を用いる場合、電流効率、電圧効率がバランスよく優れ、かつ高い電力効率を求める場合には、側鎖複素芳香族樹脂層、複素芳香族構造含有フルオロ樹脂膜、及び側鎖窒素原子含有フルオロ樹脂膜が負極として作用する電極側に配されることが好ましく、電極側の近位に配されることが好ましい。近位とは、側鎖複素芳香族樹脂層、複素芳香族構造含有フルオロ樹脂膜、及び側鎖窒素原子含有フルオロ樹脂膜が、正極として作用する電極に対する距離よりも、負極として作用する電極に対する距離の方が小さいことを意味する。側鎖複素芳香族樹脂層、複素芳香族構造含有フルオロ樹脂膜、及び側鎖窒素原子含有フルオロ樹脂膜が負極として作用する電極側の近位に配することで、前記の特段の効果が得られる理由は定かではないが、正極から負極に移動するレドックス活物質の量と、負極から正極に移動するレドックス活物質の量とが異なっており、いずれか多く移動するレドックス活物質に対して、より効果的に側鎖複素芳香族樹脂層、複素芳香族構造含有フルオロ樹脂層、及び側鎖窒素原子含有フルオロ樹脂層が機能したためと推察した。また、より高い電流効率を求める場合には、隔膜の両面に側鎖複素芳香族樹脂層を配することが好ましい。

[0203] 本実施形態のレドックスフロー電池用セル、及びレドックスフロー電池を用いることによって、電力の供給・需要量を平滑化し、太陽光エネルギーや風力エネルギーなどの再生可能エネルギー源から得られる変動する電力を安定化させる機構を提供することができる。より具体的に例示するならば、再生可能エネルギー源から得られる電力の統合、電力ピーク負荷シフト、送配

電網の安定化、ベースロード電力、エネルギー裁定取引、弱送配電網のサポート、周波数調整、及び前記の任意の組み合わせを提供することが可能となる。また、送配電網を利用しない遠隔キャンプ、前線作戦基地、送配電電気通信、遠隔センサ等の電源としても利用できる。

本実施形態のレドックスフロー電池用セル、及びレドックスフロー電池は、制御システムや電力調節ユニットを備えることができる。

制御システムを用いることで、各種のバルブ、ポンプ、循環回路、センサ、緩和装置、その他の電子／ハードウェア制御装置、安全防護装置などの動作を制御することができる。

電力調整ユニットを用いることで、入力電力の電圧、及び電流をレドックスフロー電池用セル、及び／又はレドックスフロー電池に最適な形に変換でき、出力電力の電圧、及び電流を任意の用途に最適な形に変換できる。例えば、レドックスフロー電池用セル、及び／又はレドックスフロー電池が送配電網に接続されている場合、充電サイクルにおいて、電力調節ユニットは、入力AC電力を適した電圧、及び電流のDC電力に変換できる。また、放電サイクルにおいては、レドックスフロー電池用セル、及び／又はレドックスフロー電池はDC電力を生成し、電力調節ユニットは、前記DC電力を送配電網に送るのに適した電圧と周波数のAC電力に変換することができる。

[0204] [第3の実施形態]

続いて、第3の実施形態について説明する。

[0205] 特許文献1では、初期の電力効率を高めるため、カチオン交換基層とアニオン交換基層とを交互に積層させることが開示されているが、カチオン交換基層、及びアニオン交換基層の厚さに関しては、実施例を除き、なんら示されていない。また、イオン交換基を有するイオン交換体層とイオン交換基を有しない多孔性支持体層から構成されるイオン交換膜のイオン交換容量の好ましい範囲に関しては開示されているものの、その範囲が好ましい理由や、好ましいことを示す実施例は、なんら記載されていない。なお、実施例においては、特許文献1内における構造式(1)を有する共重合体のイオン交換

容量に関しても、なんら示されていない。また、イオン交換基層中のカチオン交換基層を正極液側に配列させることができ、該イオン交換基層の寿命を高めることができることが開示されているものの、アニオン交換基層の配列させることに関しては、なんら示されていない。

[0206] 特許文献2では、N a f i o n (登録商標) 1 1 7を、複数の窒素を含有する複素環式分子により改質することが開示されているが、N a f i o n (登録商標) 1 1 7は膜厚が大きいため、たとえ同等のプロトン面積抵抗率を有していても、実際にレドックスフロー電池に用いた場合には、より低いプロトン面積抵抗率とすることが求められている。また、支持体を用いることで、薄膜することも開示されているものの、N a f i o n (登録商標) 1 1 7に対して、プロトン面積抵抗率が大きくなっており、実際にレドックスフロー電池に用いた場合には、前記同様により低いプロトン面積抵抗率とすることが求められている。なお、開示されている膜を用いて、レドックスフロー電池を動作させることに関しては、なんら示されていない。また、複数の窒素を含有する複素環式分子が結合する側は任意に、膜の性能を改善するために、電池の負の半電池の近位にあることが開示されているものの、何の性能が改善されるかに関しては、記載されておらず、実施例においても示されていない。なお、複数の窒素を含有する複素環式分子が膜内において、どの程度の厚さを有するかに関しては、なんら示されていない。

[0207] 特許文献3では、放電容量、電流効率、電圧効率、電力効率の少なくとも1つ以上の特性を高めるため、高分子電解質膜内部にカチオン性金属を還元することにより形成される金属層であるクロスオーバー防止層を備えることが開示されているが、より高い特性とすることが求められている。また、形成される金属層の厚さに関し、好ましい範囲は10 μ m以上50 μ m以下と比較的大きいことが示されている。高分子電解質膜の当量重量 (E q u i v a l e n t W e i g h t、以下、「EW」、ともいう)の好ましい範囲に関しては、なんら示されていない。高分子電解質膜内部におけるクロスオーバー防止層の位置に関しては、高分子電解質膜の表面から電解質膜の厚さの

10%以上90%以下に位置することは示されている。しかしながら、フロー電池とした際、クロスオーバー防止層を正極、または負極のいずれに面するかについては、なんら示されていない。

[0208] 特許文献4では、カールを抑制するため、第1のイオン交換樹脂層の厚さを第2のイオン交換樹脂層との厚さで除した値を0.7以上1.3以下、とすることが開示されており、第1のイオン交換樹脂層と第2のイオン交換樹脂層の厚さが等しい、つまり、アニオン交換樹脂層が膜全体の厚さ方向の中央に位置することが示されている。また、第1のイオン交換樹脂層の厚さと、第2のイオン交換樹脂層の厚さが同じでないとしても、アニオン交換樹脂層がレドックスフロー電池セル内において、正極、負極いずれの側に配置されているかは、なんら示されていない。

[0209] 本実施形態の課題は、高い電力効率を有するレドックス電池用セル、レドックスフロー電池、及び隔膜の製造方法に関する。

[0210] 本発明者らは、上記課題について鋭意検討した結果、レドックスフロー電池用セルを構成する隔膜が、第1のカチオン交換性樹脂層と、アニオン交換性樹脂層と、を少なくとも備えており、アニオン交換性樹脂層が負極として作用する電極側にある場合、驚くべきことに、アニオン交換性樹脂層が正極として作用する電極側にある場合と比較して、高い電力効率が見出された。さらに、隔膜の当量重量、及びアニオン交換性樹脂層の厚さを特定の範囲内とすることで、特に高い電力効率が見出された。

[0211] 本実施形態に係るレドックスフロー電池用セルは、
第1のレドックス活物質を含む第1の電解液と、
第2のレドックス活物質を含む第2の電解液と、
前記第1の電解液と接触している第1の電極と、
前記第2の電解液と接触している第2の電極と、
前記第1の電解液と第2の電解液との間に配された、隔膜と、
を含み、
前記隔膜が、

第1のカチオン交換性樹脂層と、
アニオン交換性樹脂層と、
を少なくとも備え、
前記隔膜の当量重量が 1150 g/e q 以下であり、
前記アニオン交換性樹脂層の厚さが、 $0.001\text{ }\mu\text{ m}$ 以上 $5\text{ }\mu\text{ m}$ 未満であり、
前記隔膜のアニオン交換性樹脂層が、負極として作用する電極側に配される。

本実施形態によれば、高い電力効率を有するレドックス電池用セル、レドックスフロー電池、及び隔膜の製造方法を提供することができる。

[0212] <レドックスフロー電池用セル>

本実施形態のレドックスフロー電池用セルは、第1のレドックス活物質を含む第1の電解液と、第2のレドックス活物質を含む第2の電解液と、前記第1の電解液と接触している第1の電極と、前記第2の電解液と接触している第2の電極と、前記第1の電解液と第2の電解液との間に配された、隔膜と、を含み、構成される。なお、当業者であれば一般的に利用する前記構成要素以外の要素、及びレドックスフロー電池用セルに関する公知文献、及び特許等の公知情報から知りうる要素を含んでもよい。前記要素を例示するならば、バイポーラプレート、フレーム、圧縮性シール、導電添加剤、バランシングセル等が挙げられる。

[0213] 図1は、本実施形態のレドックスフロー電池用セルの概要図の一例を示す。本実施形態のレドックスフロー電池用セル10は、第1の電極からなる電極1（図1中では、正極、である）を含むセル室2と、第2の電極からなる電極3（図1中では、負極、である）を含むセル室4と、前記セル室2と、前記セル室4とを隔離分離させる、隔膜としての隔膜5と、を含む電解槽6を有する。前記セル室2、及びセル室4は、レドックス活物質を含む電解液を含む。レドックス活物質を含む電解液は、例えば、それぞれ電解液タンク7、及びタンク8によって貯蔵され、ポンプ等によって各セル室に供給され

る。また、レドックスフロー電池用セルによって生じた電流は、交流／直流変換装置9を介して、直流から交流に変換されてもよいし、交流／直流変換装置9を介して、交流から直流に変換されて、レドックスフロー電池用セルを充填してもよい。本実施形態のレドックスフロー電池用セルは、レドックスフロー二次電池用セルであることが好ましい。

[0214] <電解液>

本実施形態における電解液は、レドックス活物質と、溶媒と、を含む液体である。

レドックス活物質とは、レドックスフロー電池用セルにおいて、起電力に直接関与するレドックス活性を有する物質である。本実施形態において用いられるレドックス活物質としては、特に限定されないが、金属系レドックス活物質、非金属系レドックス活物質、有機系レドックス活物質等が挙げられ、いずれも中性化合物であってもイオン性化合物であってもよい。

[0215] 金属系レドックス活物質は、少なくとも1つの金属原子を含む物質であり、同種の金属原子を複数含んでもよく、異種の金属を複数含んでもよい。金属系レドックス活物質に用いられる金属原子としては、特に限定されないが、アルミニウム、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、錫、鉛、及びセリウム等が挙げられ、これらの中でも、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、及びセリウムが好ましい。また、第1のレドックス活物質と、第2のレドックス活物質を同種とできる観点からは、バナジウム、鉄、銅、錫が好ましく、バナジウム、鉄がさらに好ましく、バナジウムが特に好ましい。

[0216] 金属系レドックス活物質は、一般的に用いられる活物質配位子を有していてもよく、配位子を例示するならば、シアノ化物イオン、アセチルアセトン、エチレンジアミン、エチレンジアミン四酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、一酸化炭素、ピピリジン、ピピラジン、エチレングリコール、プロピレングリコール、エタンジチオール、ブタンジチオール、テルピリジン、ジエチレントリアミン、トリアザシクロノナン、トリス（ヒドロキシメチル）ア

ミノメタン、アスコルビン酸、クエン酸、グリコール酸、グルコン酸、酢酸、ギ酸、安息香酸、リンゴ酸、マレイン酸、フタル酸、サルコシン酸、サリチル酸、シュウ酸、尿素、アミノフェノラート、及び乳酸等が挙げられる。活物質配位子は1種単独でも、複数種を組み合わせてもよい。

[0217] 非金属系レドックス活物質に用いられる物質は、特に限定されないが、塩素、臭素、硫黄、ポリスルフィド等が挙げられる。

[0218] 有機系レドックス活物質としては、特に限定されないが、ピオロゲン、その誘導体、及び高分子側鎖にピオロゲン構造を有する化合物、2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-ピペリジニルオキシラジカル、その誘導体、及び高分子側鎖に2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-ピペリジニルオキシラジカル構造を有する化合物、フェロセン、その誘導体、及び高分子側鎖にフェロセン構造を有する化合物、キノン、その誘導体、及び高分子側鎖にキノン構造を有する化合物、アントラキノン、その誘導体、及び高分子側鎖にアントラキノン構造を有する化合物、キノキサリン、その誘導体、及び高分子側鎖にキノキサリン構造を有する化合物等が挙げられる。レドックス活物質は1種単独でも、複数種を組み合わせてもよい。

[0219] 前記レドックス活物質をレドックスフロー電池用セルに用いる際には、正極の電解液に用いるレドックス活物質と、負極の電解液に用いるレドックス活物質と、を所望の特性に応じて組み合わせて用いることができる。レドックス活物質の組み合わせとしては、特に限定されないが、バナジウム／バナジウム、鉄／鉄、鉛／鉛、銅／銅、鉄／クロム、クロム／臭素、亜鉛／臭素、ポリスルフィド／臭素、亜鉛／セリウム、亜鉛／ニッケル、亜鉛／セリウム、亜鉛／ヨウ素、チタン／マンガン、バナジウム／セリウム、バナジウム／マンガン等の組み合わせが挙げられる。これらの中でも、高い起電力が得られ、充放電における安定性に優れることから、バナジウム／バナジウム、鉄／鉄、鉄／クロム、クロム／臭素、亜鉛／臭素、チタン／マンガンが好ましく、バナジウム／バナジウム、鉄／鉄、亜鉛／臭素がより好ましく、バナジウム／バナジウムが特に好ましい。

[0220] 正極、及び負極のレドックス活性物質が、いずれもバナジウムである場合、バナジウムレドックスフロー電池用セル、バナジウムレドックスフロー電池、とも表現される。また、正極、及び負極のレドックス活物質が、いずれもバナジウムである場合、正極においては、 $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$ 、負極においては、 $\text{V}^{2+}/\text{V}^{3+}$ のレドックスカップルを用いて、酸化還元反応を利用することで、充放電を行う。充電時には、前記酸化還元反応に伴い、正極のセル室ではプロトン (H^+) が過剰になり、一方負極のセル室では、プロトン (H^+) が不足する。隔膜は正極のセル室の過剰なプロトンを選択的に負極室に移動させ電気的中性が保たれる。放電時には、この逆の反応が進み、電気的中性が保たれる。

[0221] 電解液に用いられる溶媒としては、特に限定されないが、水、アルコール類、ニトリル類、エステル類、ケトン類、エーテル類、脂肪族炭化水素類、芳香族炭化水素類等が挙げられる。これらの中でも、レドックスフロー電池用セルを動作させる際の安全性が向上する観点から、水、であることが好ましい。

前記溶媒を具体的に例示するならば、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ヘキサノール、シクロヘキサノール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、グリセロール等のアルコール類、アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル類、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、メチルテトラヒドロフラン、ジオキサン、エチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類、ペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン、オクタン、クロロホルム、ジクロロメタン、テトラクロロメタン等の脂肪族炭化水素類、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、フェノール、クレゾール等の芳香族炭化水素類等が挙げられる。

電解液に用いられる溶媒は、1種単独でも、複数種を組み合わせてもよい

。

[0222] 電解液には、さらに電解質を用いてもよい。前記電解質は、電解液中において、イオンに乖離し、電解液の電気伝導性を向上させる物質である。電解質としては、特に限定されないが、硫酸、塩酸、硝酸、酢酸、リン酸、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、酢酸ナトリウム等が挙げられる。

電解液に用いられる電解質は、1種単独でも、複数種を組み合わせてもよい。

[0223] 電解液には、所望の電解液の特性に応じて、添加剤を加えてもよい。添加剤としては、特に限定されないが、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、グリセロール、マンニトール、ソルビトール、ペンタエリスリトール、トリス（ヒドロキシメチル）アミノメタン、コーンスターチ、コーンシロップ、ゼラチン、グリセロール、グアーガム、ペクチン、界面活性剤等が挙げられる。

電解液に用いられる添加剤は、1種単独でも、複数種を組み合わせてもよい。

[0224] <電極>

本実施形態のレドックスフロー電池用セルに用いられる電極は、特に限定されないが、炭素電極であることが好ましい。炭素電極としては、電解液を通過させるため、連続空隙を有することが好ましく、連続空隙を有する多孔質体であることがより好ましい。連続空隙を有する炭素電極としては、例えば、炭素フェルト、炭素ペーパー、炭素フォーム、炭素クロス、炭素ニット、カーボンナノファイバーシート、活性炭繊維シート等が挙げられ、好ましくは炭素フェルト、炭素ペーパー、炭素フォームである。これらの中でも、柔軟性が高く、表面積が大きいため抵抗を低減させることができる観点から、炭素フォームが好ましい。炭素フォームは、炭素部分が三次元的に連続した構造を有することが好ましい。炭素フォームは、高い柔軟性と高い表面積とできることで、高い電力効率が得られることから、線状部と、前記線状部

を結合する結合部とを有することが好ましい。

[0225] 炭素フェルト、及び炭素ペーパーを具体的に例示するならば、SGL CARBON社製SIGRACELL（登録商標）KFDシリーズ、GFAシリーズ、GFDシリーズ、SGLシリーズ、及びSIGRACET（登録商標）シリーズ、東洋紡株式会社製炭素フェルト（例えば、XF30A、BW-309）、日本カーボン株式会社製CARBORON（登録商標）GFシリーズ（例えば、GF-20、GF-3F）、東レ株式会社製トレカ（商標）TGPシリーズ、三菱ケミカルズ社製PYROFIL（商標）シリーズ、GRAFIL（商標）シリーズ、昭和電工株式会社製VGCF（登録商標）シート、MERSEN社製炭素フェルト、及びグラファイトフェルト等が挙げられる。これらは、必要に応じて酸化等の活性化処理が施されていてもよい。

[0226] 炭素フォームは、公知の方法（国際出願公開特許2018/096895号公報、国際出願公開特許2018/168741号公報、国際出願公開特許2020/045645号公報）により製造することができる。

[0227] 第1の電極と、第2の電極と、は1種単独の電極であっても、異なる電極であってもよく、第1の電極内、及び／または第2の電極内において、1種単独の電極であっても、複数種の電極を組み合わせ用いてもよい。

[0228] <隔膜>

本実施形態において、隔膜は、第1の電解液と第2の電解液との間に配される膜であり、第1のカチオン交換性樹脂層と、アニオン交換性樹脂層と、を少なくとも備え、前記隔膜の当量重量が 1150 g/e q 以下であり、前記アニオン交換性樹脂層の厚さが、 $0.001\text{ }\mu\text{ m}$ 以上 $5\text{ }\mu\text{ m}$ 未満であり、レドックスフロー電池用セル内において、前記隔膜のアニオン交換性樹脂層が、負極として作用する電極側に配される。

[0229] 隔膜の当量重量は、特に限定されないが、プロトンの移動抵抗が低減し、電力効率が向上する傾向にあることから、 1150 g/e q 以下であることが好ましく、 1100 g/e q 以下であることがより好ましい。隔膜の親水

性が向上する傾向にあることから、 1050 g/e q 以下であることがより好ましく、 1030 g/e q 以下であることが特に好ましく、 1000 g/e q 以下であることがさらに特に好ましい。電解液に対する、隔膜の溶解性が向上する傾向にあることから、 500 g/e q 以上であることが好ましく、 700 g/e q 以上であることがより好ましい。電解液の脈動や、電極との接触等に対する隔膜の機械的強度が向上する傾向にあることから、 800 g/e q 以上であることがさらに好ましく、 880 g/e q 以上であることが特に好ましい。

[0230] なお、当量重量とは、イオン交換能を有する樹脂であるイオン交換性樹脂において、イオン交換能を有するイオン交換基1当量あたりのイオン交換性樹脂の乾燥質量グラム数であり、第1のカチオン交換性樹脂層では、第1のカチオン交換性樹脂層の有するイオン交換基1当量当たりの第1のカチオン交換性樹脂層の乾燥質量グラム数である。以下、本実施形態において、当量重量、という表現を適宜用いる。また、当量重量の測定においては、イオン交換性樹脂を塩置換し、その溶液をアルカリ溶液で逆滴定する方法を用いることができる。当量重量は、カチオン交換性樹脂の原料であるモノマーの共重合比、モノマー種の選定等により適宜調整することができる。

[0231] 本実施形態において隔膜に含まれるアニオン交換性樹脂層は、負極として作用する電極側に配されることが好ましく、電極側の近位に配されることが好ましい。近位とは、アニオン交換性樹脂層が、正極として作用する電極に対する距離よりも、負極として作用する電極に対する距離の方が小さいことを意味する。本願において、本発明者らは、アニオン交換性樹脂層が負極として作用する電極側に配されることによって、驚くべきことに電力効率が向上することを見出した。電力効率が向上する理由は定かではないが、正極から負極に移動するレドックス活物質の量と、負極から正極に移動するレドックス活物質の量とが異なっており、いずれが多く移動するレドックス活物質に対して、より効果的にアニオン交換性樹脂層が機能したためと推察した。なお、アニオン交換性樹脂層を負極として作用する電極側に配することが影

響したことから、負極から正極に移動するレドックス活物質の量に対して、効果的に作用しているものと推察した。

- [0232] 隔膜のアニオン交換性樹脂層と負極として作用する電極との距離 D_{neg} と、隔膜のアニオン交換性樹脂層と正極として作用する電極との距離 D_{pos} とが以下の関係を示すことが好ましい。

$$D_{neg}/D_{pos} < 1$$

ここで距離 D_{neg} は、アニオン交換性樹脂層の負極に対する最近接面から、負極の最近接表面までの距離を意味する。距離 D_{pos} は、アニオン交換性樹脂層の正極に対する最近接面から、正極の最近接表面までの距離を意味する。

D_{neg}/D_{pos} は、電力効率をより向上させる観点から、好ましくは0.8以下であり、より好ましくは0.7以下であり、更に好ましくは0.6以下であり、より好ましくは0.5以下である。 D_{neg}/D_{pos} は、その下限は特に限定されないが、例えば0以上であってもよい。つまり、アニオン交換性樹脂層と負極が接触していてもよい。

- [0233] 第1のカチオン交換性樹脂層は、電力効率をより向上させる観点から、アニオン交換性樹脂層よりも、正極として作用する電極側の近位に配されることが好ましい。

- [0234] <第1のカチオン交換性樹脂層>

第1のカチオン交換性樹脂層は、カチオン（以下、「陽イオン」、ともいう）に対するイオン交換能を有する樹脂（以下、「カチオン交換性樹脂」、ともいう）を含む物質により形成された層である。

- [0235] カチオン交換性樹脂としては、特に限定されないが、例えば、炭化水素系樹脂と、フルオロ樹脂とが挙げられる。レドックスフロー電池用セルの製造コストが抑制される観点からは、炭化水素系樹脂が好ましく、レドックスフロー電池用セルの耐久性が向上する観点からは、フルオロ樹脂が好ましい。

- [0236] 炭化水素系樹脂と、フルオロ樹脂とは、1種単独でも、組み合わせて用いてもよい。

- [0237] カチオン交換性樹脂に含まれるイオン交換能を持つ官能基としては、特に

限定されないが、スルホ基 (SO_3H)、カルボキシル基 (CO_2H)、フェノール性水酸基 (OH)、リン酸基 (PO_3H_2)、チオール基 (SH)、及び前記官能基の水素がアルカリ金属、アルカリ土類金属、遷移金属等が挙げられる。

イオン交換能を持つ官能基は、1種単独でも、複数種の官能基を組み合わせ用いてもよい。

[0238] イオン交換能を持つ官能基の中でも、イオン交換能に優れる傾向にあることから、スルホ基、カルボキシル基、及び／またはリン酸基が好ましく、スルホ基、及び／またはカルボキシル基がより好ましく、スルホ基が特に好ましい。

[0239] 炭化水素系樹脂としては、特に限定されないが、ポリスチレン、ポリフェニレンエーテル、ポリベンゾイミダゾール、ポリエーテルエーテルケトン、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリアリーールエーテルケトン、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリフェニレンサルファイド、ポリフェニルスルホン等であって、前記イオン交換能を持つ官能基を有する樹脂が挙げられる。前記樹脂は、必要な物性に依じて、架橋されていてもよく、また共重合体となってもよく、各種置換基（例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子；ニトリル基、メチル基、エチル基、ビニル基、アリル基、1-メチルビニル基、n-プロピル基、iso-プロピル基、n-ブチル基、iso-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基等の脂肪族炭化水素基；ベンジル基、フェニル基、ニトリル置換フェニル基等の芳香族炭化水素基；アミノ基；ニトロ基；；水酸基；シリル基等）を有していてもよい。

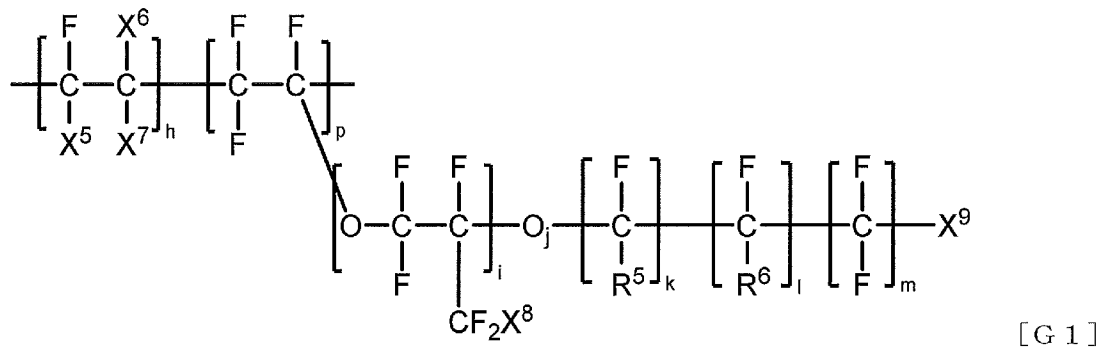
炭化水素系樹脂は1種単独でも、複数種を組み合わせ用いてもよい。

[0240] フルオロ樹脂としては、特に限定されないが、前記イオン交換能を持つ官能基を有する部分フッ素化樹脂、及び全フッ素化樹脂が挙げられる。前記炭化水素系カチオン交換性樹脂に含まれる炭素上の水素の内、全ての水素ではないが、少なくとも1つの水素がフッ素原子に置換された樹脂、及び全ての

炭素上の水素がフッ素に置換された樹脂は、部分フッ素化樹脂、及び全フッ素化樹脂として例示される。

[0241] フルオロ樹脂としては、レドックスフロー電池用セルの耐久性が向上する傾向にある観点から、一般式G 1で表される構造単位を有するフルオロ樹脂（以下、「フルオロ樹脂G 1」ともいう）が好ましい。

[化45]



(式中、各置換基の定義は、前述の一般式G 1と同義である。)

[0242] 第1のカチオン交換性樹脂層の当量重量は、特に限定されないが、プロトンの移動抵抗が低減し、電力効率が向上する傾向にあることから、1100g/eq未満であることが好ましく、1050g/eq以下であることがより好ましい。さらに、第1のカチオン交換性樹脂層の親水性が向上する傾向にあることから、1030g/eq以下であることがより好ましく、1000以下であることが特に好ましい。電解液に対する、溶解性が向上する傾向にあることから、500g/eq以上であることが好ましく、700g/eq以上であることがより好ましい。さらに、電解液の脈動や、電極との接触等に対する機械的強度が向上する傾向にあることから、800g/eq以上であることがさらに好ましく、880g/eq以上であることが特に好ましい。

[0243] 第1のカチオン交換性樹脂層の厚さは、特に限定されないが、1μm以上、150μm以下であることが好ましい。プロトン移動抵抗が低減し、電力効率が向上する傾向にあることから、100μm以下がより好ましく、80μm以下がさらに好ましく、60μm以下が特に好ましい。電解液の脈動や

、電極との接触等に対する機械的強度が向上する傾向にあることから、 $5\ \mu\text{m}$ 以上であることがより好ましく、 $10\ \mu\text{m}$ 以上であることがさらに好ましく、 $20\ \mu\text{m}$ 以上であることが特に好ましく、 $25\ \mu\text{m}$ 以上であることがさらに特に好ましい。

[0244] カチオン交換性樹脂の含有量は、第1のイオン交換性樹脂層中、70質量%以上であることが好ましく、80質量%以上であることがより好ましく、90質量%以上であることがさらに好ましい。陽イオン交換樹脂の含有量の上限は特に制限されないが、第1のイオン交換性樹脂層中、100質量%以下であることが好ましい。第1のイオン交換性樹脂層中のカチオン交換性樹脂とは異なる物質を除去するためのコストを抑制でき、レドックスフロー用電池用セルのコストが抑制できる傾向にあることから、99.5質量%以下であることがより好ましく、99質量%以下であることがさらに好ましい。

[0245] 本実施形態の隔膜に用いられる第1のカチオン交換性樹脂層の製造方法は、特に限定されず、カチオン交換性樹脂をフィルム状に加工する、または加水分解によりイオン交換能を有する官能基を持つカチオン交換性樹脂前駆体をフィルム状に加工し、前述の加水分解処理、及び酸処理することにより得ることができる。例えば、カチオン交換性樹脂を溶融混練後、押出機を用いてノズル、またはダイ等で押出成型することによりフィルム状に加工する方法が挙げられる。また、前記カチオン交換性樹脂前駆体を溶融混練後、押出機を用いてノズル、またはダイ等で押出成型することによりフィルムを形成した後、加水分解処理、及び酸処理し、イオン交換基を形成する方法が挙げられる。また、カチオン交換性樹脂を溶媒に分散させた後、基材上にキャスト製膜することでフィルム状に加工してもよい。

[0246] フルオロ樹脂G1の製造方法としては、上述のとおりである。

[0247] <アニオン交換性樹脂層>

アニオン交換性樹脂層は、アニオン交換性化合物を含む層である。アニオン交換性化合物とは、1級アミノ基、2級アミノ基、3級アミノ基、4級アンモニウム基、ピリジン環構造、及びその誘導体構造、ピリジニウム基、イ

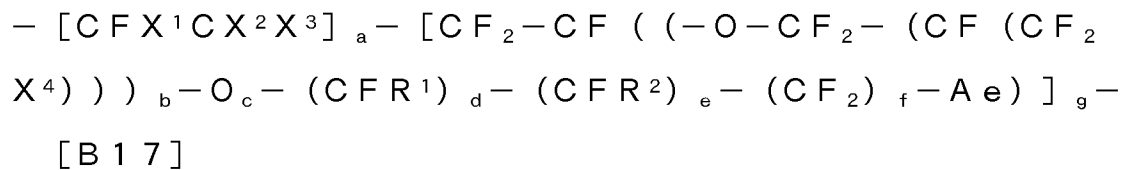
ミダゾール環構造、及びその誘導体構造、イミダゾリウム基、ピロール環構造、及びその誘導体構造等の窒素原子を含む官能基、及び分子構造を有する化合物であり、少なくとも酸性条件下で正に帯電する化合物である。

[0248] 本実施形態の隔膜は、アニオン交換性樹脂層を有することで、電解液中のカチオンに対する静電反発力を隔膜に付与し、電荷密度の高いレドックス活物質の隔膜の透過を抑制しつつ、電荷密度の低いプロトンは隔膜を透過させることができ、電力効率を向上させることができる。

[0249] アニオン交換性化合物としては、特に限定されず、例えば、ポリビニルピリジン重合体、及びその塩、ビニルピリジン／ジビニルベンゼン共重合体、及びその塩、ビニルピリジン／スチレン共重合体、及びその塩、ポリエチレンイミン、及びその塩、ビニルベンジルトリメチルアンモニウムクロライド重合体、ポリビニルイミダゾール重合体、及びその塩、ビニルイミダゾール／ジビニルベンゼン共重合体、及びその塩、ビニルイミダゾール／スチレン共重合体、及びその塩、ポリビニルピロリドン重合体、及びその塩、ポリベンゾイミダゾール、及びその塩、ベンゾイミダゾール構造を有する重合体、及びその塩、ポリピロール、及びその塩、ポリアニリン、ポリ（4-アミノスチレン）、及びその塩、ポリ（ビニルカルバゾール）、及びその塩等のアニオン交換性重合体、テトラブチルアンモニウム、オクチルトリメチルアンモニウム等の4級アンモニウム基を有する4級アンモニウム化合物、ブチルピリジニウム等のピリジニウム構造を有するピリジニウム化合物、及びその誘導体、トリメチルアミン、及びその塩、トリエチルアミン、及びその塩、トリブチルアミン、及びその塩、トリエタノールアミン、及びその塩、ピロール、及びその塩、ピロール誘導体、及びその塩、1, 8-ジアザビシクロ [5. 4. 0] ウンデセン-7、及びその塩、1, 5-ジアザビシクロ [4. 3. 0] ノネン-5、及びその塩、1, 4-ジアザビシクロ [2. 2. 2] オクタン、及びその塩、1-アザビシクロ [2. 2. 2.] オクタン、及びその塩、N, N, N', N'-テトラメチルブタンジアミン、及びその塩、エチレンジアミン、N, N-ジメチルエチレンジアミン、N-メチルエチ

レンジアミン、N，N-ジブチルエチレンジアミン、N，N-ジメチルジプロピレントリアミン、1-(3-アミノプロピル)イミダゾール、4-(2-アミノエチル)ピリジン、4-ピコリルアミン、4-アミノピリジン、1，2，3-トリアミノベンゼン、ヘキサメチレンテトラミン、イミダゾール、オキサゾール、チアゾール、ピラゾール、アミノベンズイミダゾール、4-アミノピペリジン、テトラフロロ-p-フェニレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、4，4'-ジアミノジフェニルエーテル、4-ベンジルピリジン等が挙げられる。

[0250] アニオン交換性化合物としては、下記一般式B 17で表されるアニオン交換性フルオロ樹脂、及びそのケン化物、又はその塩であってもよい。



(式中、 X^1 、 X^2 、 X^3 及び X^4 は、同一でも異なってもよく、ハロゲン原子、及び置換、または無置換のいずれでもよい炭素数1～10のパーフルオロアルキル基、または環状パーフルオロアルキル基であり、前記ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、及びヨウ素原子であり、 X^1 と X^2 、または X^1 と X^3 は環状構造でもよい。 R^1 、 R^2 は、同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、置換、または無置換のいずれでもよい炭素数1～10のパーフルオロアルキル基、及びフルオロクロロアルキル基であり、前記ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、及びヨウ素原子である。 Ae は、 $-CONX^6Ax$ 、 $-SO_2NX^6Ax$ の式で表される1価の基であり、 X^6 は、水素原子、アルカリ金属原子、アルカリ土類金属原子、置換、または無置換のいずれでもよい炭素数1～10の脂肪族炭化水素基、または芳香族炭化水素基であり、 Ax は、窒素原子を少なくとも1つ含有する、置換、または無置換のいずれでもよい炭素数1～20の脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、または複素芳香族基である。 a 、及び g は、樹脂に含まれる全構成単位中のモル比率を示し、 $0 \leq a < 1$ 、 0

$\langle g \leq 1$ 、かつ $a + g = 1$ を満たす数である。bは、0～8の整数である。cは、0または1である。d、e、fは、同一でも異なってもよく、0～6の整数である（ただし、d、e、fが同時に0の場合、A eは、 $-CF(CF_2Az)_2$ であり、Azは、 $-CONX^6Ax$ 、 $-SO_2NX^6Ax$ の式で表される1価の基であり、Ax、及びX⁶は前記と同様である。）

アニオン交換性化合物は、1種単独でも、複数種を組み合わせ用いてもよい。

[0251] なお、「置換」である場合の置換基は、一般式1で例示した置換基と同様である。

[0252] アニオン交換性化合物としては、電解液への溶解が抑制され、レドックスフロー電池用セルの耐久性が向上する傾向にあることから、ポリビニルピリジン重合体、及びその塩、ビニルピリジン/ジビニルベンゼン共重合体、及びその塩、ビニルピリジン/スチレン共重合体、及びその塩、ポリエチレンイミン、及びその塩、ビニルベンジルトリメチルアンモニウムクロライド重合体、ポリビニルイミダゾール重合体、及びその塩、ビニルイミダゾール/ジビニルベンゼン共重合体、及びその塩、ビニルイミダゾール/スチレン共重合体、及びその塩、ポリビニルピロリドン重合体、及びその塩、ポリベンゾイミダゾール、及びその塩、ベンゾイミダゾール構造を有する重合体、及びその塩、ポリピロール、及びその塩、ポリアニリン、ポリ(4-アミノスチレン)、及びその塩、ポリ(ビニルカルバゾール)、及びその塩、一般式B17で表されるアニオン交換性フルオロ樹脂、及びそのケン化物、又はその塩からなる群より選ばれる少なくとも1種のアニオン交換性化合物であることが好ましく、ポリビニルピリジン重合体、及びその塩、ビニルピリジン/ジビニルベンゼン共重合体、及びその塩、ビニルピリジン/スチレン共重合体、及びその塩、ポリビニルイミダゾール重合体、及びその塩、ビニルイミダゾール/ジビニルベンゼン共重合体、及びその塩、ビニルイミダゾール/スチレン共重合体、及びその塩、ポリベンゾイミダゾール、及びその塩、ベンゾイミダゾール構造を有する重合体、及びその塩、一般式B17で表さ

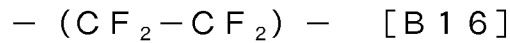
れるアニオン交換性フルオロ樹脂からなる群より選ばれる少なくとも1種のアニオン交換性化合物であることがより好ましい。アニオン交換性樹脂層のカチオンに対する静電反発力が高まり、レドックスフロー電池用セルの電力効率が向上する傾向にあることから、ポリビニルピリジン重合体、及びその塩、ポリビニルイミダゾール重合体、及びその塩、ポリベンゾイミダゾール、及びその塩、ベンゾイミダゾール構造を有する重合体、及びその塩、一般式B17で表されるアニオン交換性フルオロ樹脂からなる群より選ばれる少なくとも1種のアニオン交換性化合物であることがさらに好ましく、ポリビニルピリジン重合体、及びその塩、ポリビニルイミダゾール重合体、及びその塩、及び一般式B17で表されるアニオン交換性フルオロ樹脂からなる群より選ばれる少なくとも1種のアニオン交換性化合物であることが特に好ましい。

[0253] 一般式B17で表されるアニオン交換性フルオロ樹脂のケン化物としては、アニオン交換性フルオロ樹脂と、アルカリ性物質と反応により得られるケン化物である。塩基性物質としては、例えば、ジメチルアミン、ジエチルアミン、モノメチルアミン及びモノエチルアミン等のアミン化合物、水酸化ナトリウム及び水酸化カリウム等のアルカリ金属の水酸化物、及びアルカリ土類金属の水酸化物が挙げられる。これらの中でも、水酸化ナトリウム、又は水酸化カリウムが好ましい。

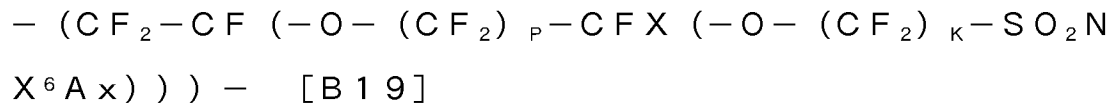
[0254] アニオン交換性フルオロ樹脂の塩としては、アニオン交換性フルオロ樹脂と、酸性物質との塩である。酸性物質としては、例えば、塩酸、硫酸、及び硝酸等の鉱酸、シュウ酸、酢酸、ギ酸、トリフルオロ酢酸等の有機酸が挙げられる。

[0255] アニオン交換性化合物に利用できる上記一般式B17で表されるアニオン交換性フルオロ樹脂において、アニオン交換性フルオロ樹脂の耐酸化劣化性等の化学的安定性が向上する傾向にある観点、及びアニオン交換性フルオロ樹脂の製造コストを抑制でき、レドックスフロー電池用セルの製造コストが抑制できる傾向にある観点から、下記一般式B16で表される構成単位と、

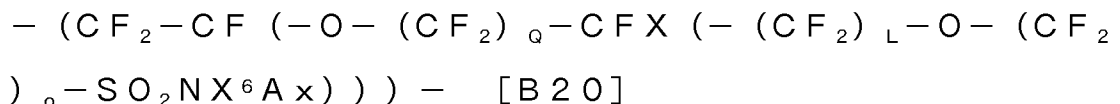
下記一般式 B 1 8 で表される構成単位、下記一般式 B 1 9 で表される構成単位、及び下記一般式 B 2 0 で表される構成単位からなる群より選ばれる少なくとも 1 種を含むが好ましい。



(式中、Xは、F、または炭素数 1～3 のパーフルオロアルキル基を示す。Agは、 $(CF_2)_M - SO_2 NX^6 Ax$ (X^6 は、水素原子、アルカリ金属原子、アルカリ土類金属原子、置換、または無置換のいずれでもよい炭素数 1～10 の脂肪族炭化水素基、または芳香族炭化水素基であり、Axは、窒素原子を少なくとも 1 つ含有する、置換、または無置換のいずれでもよい炭素数 1～20 の脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、または複素芳香族基である。Nは、0～5 の整数を示す。Mは、0～6 の整数を示す。ただし、NとMは、同時に 0 にならない。) を示す。)、



(式中、Xは、炭素数 1～3 のパーフルオロアルキル基を示す。 X^6 は、水素原子、アルカリ金属原子、アルカリ土類金属原子、置換、または無置換のいずれでもよい炭素数 1～10 の脂肪族炭化水素基、または芳香族炭化水素基であり、Axは、窒素原子を少なくとも 1 つ含有する、置換、または無置換のいずれでもよい炭素数 1～20 の脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、または複素芳香族基である。Pは、0～12 の整数を示し、Kは、1～5 の整数を示す。ただし、P、Kは、同時に 0 にならない。)

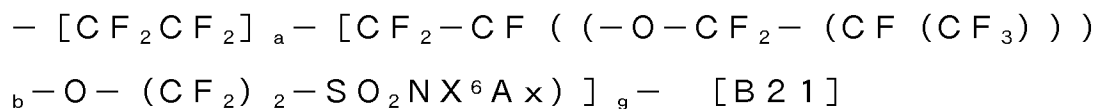


(式中、Xは、炭素数 1～3 のパーフルオロアルキル基を示す。 X^6 は、水素原子、アルカリ金属原子、アルカリ土類金属原子、置換、または無置換のいずれでもよい炭素数 1～10 の脂肪族炭化水素基、または芳香族炭化水素基であり、Axは、窒素原子を少なくとも 1 つ含有する、置換、または無置換

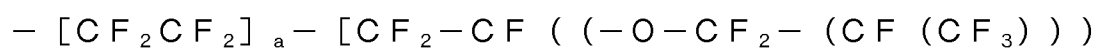
のいずれでもよい炭素数1～20の脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、または複素芳香族基である。Qは、0～12の整数を示し、Lは、1～5の整数を示し、oは、0～6の整数を示す。ただし、Q、Oは、同時に0とはならない。)。

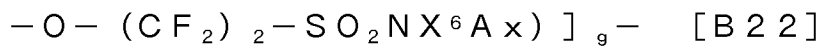
アニオン交換性フルオロ樹脂は、一般式B16で表される構成単位と、一般式B18で表される構成単位、一般式B19で表される構成単位、及び一般式B20で表される構成単位からなる群より選ばれる少なくとも1種とからなることがより好ましく、同様の観点から、一般式B16で表される構成単位と、一般式B18(ただし、XがF、又はトリフルオロメチル基であり、nが0～2の整数であり、mが1～4の整数である。)で表される構成単位を含有することがさらに好ましく、一般式B16で表される構成単位と、一般式B18(ただし、XがF、又はトリフルオロメチル基であり、nが0、または1であり、mが2～4の整数である。)で表される構成単位を含むことが特に好ましい。

[0256] アニオン交換性フルオロ樹脂は、より好ましくは下記一般式B21で表される構造単位を有し、さらに好ましくは下記一般式B22で表される構造単位を有する。



(式中、X⁶は、水素原子、アルカリ金属原子、アルカリ土類金属原子、置換若しくは無置換の炭素数1～10の脂肪族炭化水素基、又は、置換若しくは無置換の炭素数6～10の芳香族炭化水素基であり、Axは、窒素原子を少なくとも1つ含有する、置換、または無置換のいずれでもよい炭素数1～20の脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、または複素芳香族基である。a、及びgは、樹脂に含まれる全構成単位中のモル比率を示し、0 ≤ a < 1、0 < g ≤ 1、かつa + g = 1を満たす数である。bは、0、又は1である。)





(式中、 X^6 は、水素原子、アルカリ金属原子、アルカリ土類金属原子、置換、または無置換のいずれでもよい炭素数1～10の脂肪族炭化水素基、または芳香族炭化水素基であり、 Ax は、窒素原子を少なくとも1つ含有する、置換、または無置換のいずれでもよい炭素数1～20の脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、または複素芳香族基である。 a 、及び g は、樹脂に含まれる全構成単位中のモル比率を示し、 $0 \leq a < 1$ 、 $0 < g \leq 1$ 、かつ $a + g = 1$ を満たす数である。)

[0257] 上記一般式B17～B22において、アニオン交換性フルオロ樹脂の製造が簡便となり、レドックスフロー電池用セルの製造コストを抑制できる傾向にあることから、 X^6 は、水素原子、置換、または無置換のいずれでもよい炭素数1～10の脂肪族炭化水素基であることが好ましい。アニオン交換性フルオロ樹脂の製造コストより抑制できる観点からは、水素原子がさらに好ましく、アニオン交換性フルオロ樹脂のアルカリ条件下での安定性が向上する観点からは、無置換の炭素数1～2の脂肪族炭化水素基がさらに好ましい。

[0258] 上記一般式B17～B22において、原料のコストが低減し、レドックスフロー電池用セルの製造コストを抑制できる傾向にあることから、 Ax は、窒素原子を少なくとも1つ含有する、無置換の炭素数1～20の脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、または複素芳香族基であることが好ましく、窒素原子を少なくとも1つ含有する、無置換の炭素数1～10の脂肪族炭化水素基、または複素芳香族基であることがより好ましい。より具体的な好ましい Ax に含まれる窒素原子の構造としては、1級アミノ基、2級アミノ基、3級アミノ基、ピリジン環構造、及びその誘導体構造、ピリジニウム基、イミダゾール環構造、及びその誘導体構造、イミダゾリウム基、ピロール環構造、及びその誘導体構造であり、3級アミノ基、ピリジン環構造、及びその誘導体構造、イミダゾール環構造、及びその誘導体構造であることがより好ましい。

[0259] アニオン交換性フルオロ樹脂の製造方法としては、特に限定されないが、

前記フルオロ樹脂前駆体と、アニオン交換性フルオロ樹脂を除く前記アニオン交換性化合物（以下、「変性化合物」、ともいう。）と、を反応させる方法が例示される。

[0260] 変性化合物としては、少なくとも2つの窒素原子含有基を有し、且つ前記窒素原子含有基が、

1級アミノ基、

2級アミノ基、

3級アミノ基、

1級アミノ基、2級アミノ基、及び3級アミノ基からなる群から選ばれる少なくとも1種のアミノ基と、酸性物質及びハロゲン原子含有脂肪族炭化水素化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種との反応物であるアミノ塩構造、

窒素原子含有複素環構造、

窒素含有複素環構造と、酸性物質及びハロゲン原子含有脂肪族炭化水素化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種との反応物である窒素含有複素環の塩構造、並びに、

4級アンモニウム基、

からなる群より選ばれる少なくとも1つを含む変性化合物が例示される。これらの中でも、フルオロ樹脂前駆体との反応性が向上する傾向にあることから、少なくとも1つの窒素原子含有基が、1級アミノ基、2級アミノ基であることが好ましく、1級アミノ基であることがより好ましい。ただし、4級アンモニウム基は、前記アミノ塩構造、前記塩構造とは異なる4級アンモニウム基である。

[0261] 変性化合物をより具体的に例示するならば、エチレンジアミン、N-メチルエチレンジアミン、N-エチルエチレンジアミン、N,N-ジメチルエチレンジアミン、N,N'-ジメチルエチレンジアミン、N,N,N'-トリメチルエチレンジアミン、N-ベンジルエチレンジアミン、N,N-ジブチルエチレンジアミン、1,2-ジフェニルエチレンジアミン、N,N'-ジ

シクロヘキシル-1, 2-エチレンジアミン、N, N-ジメチル-1, 3-プロパンジアミン、N, N-ジメチルジプロピレントリアミン、N, N-ジブチルジプロピレントリアミン、N, N-ジエチル-1, 3-プロパンジアミン、N, N-ジメチル-1, 4-ブタンジアミン、N, N-ジエチル-1, 4-ブタンジアミン、N, N-ジメチル-1, 6-ヘキサレンジアミン、N, N-ジメチル-1, 4-シクロヘキサレンジアミン、3-アミノピペリジン、イソホレンジアミン、4-(アミノメチル)ピペリジン、3-アミノピロリジン、4-アミノピペリジン、3-アミノピロリジン、N, N-ジメチルトリメチレンジアミン、N, N-ジブチルトリメチレンジアミン、1-(3-アミノプロピル)イミダゾール、4-(2-アミノエチル)ピリジン、4-ピコリルアミン、イソニコチンアミド、4-(エチルアミノメチル)ピリジン、4-(4-ピペリジル)ピリジン、2-メチルトリプタミン、5-メトキシトリプタミン、6-メトキシトリプタミン、ネクロスタチン-1、アロセトロン、スルファメトキシピリダジン、1-(3-クロロアニリノ)-4-フェニルフタラジン、4-アミノ-5-アミノメチル-2-メチルピリミジン、2-(アミノメチル)-5-メチルピラジン、2-(4-ピペリジニル)ベンゾイミダゾール、2-(4-アミノフェニル)ベンゾイミダゾール、5-アミノ-2-(4-アミノフェニル)ベンゾイミダゾール、6-(アミノメチル)キノリン、2-メチル-7-[フェニル(フェニルアミノ)メチル]-8-キノリノール、1-(2-アミノ-1-ナフチル)イソキノリンが挙げられる。

変性化合物は、1種単独でも、複数種を組み合わせ用いてもよい。

[0262] 変性化合物としては、原料の入手が容易であり、アニオン交換性フルオロ樹脂の製造コストが抑制される傾向にあることから、エチレンジアミン、N-メチルエチレンジアミン、N, N-ジメチルエチレンジアミン、N, N-ジエチルエチレンジアミン、N, N-ジブチルエチレンジアミン、N, N-ジメチル-1, 3-プロパンジアミン、N, N-ジメチルジプロピレントリアミン、N, N-ジブチルジプロピレントリアミン、N, N-ジメチル-1

、4-ブタンジアミン、N,N-ジメチル-1,6-ヘキサレンジアミン、N,N-ジメチルトリメチレンジアミン、N,N-ジブチルトリメチレンジアミン、1-(3-アミノプロピル)イミダゾール、4-(2-アミノエチル)ピリジン、4-ピコリルアミン、イソニコチンアミド、4-(エチルアミノメチル)ピリジン、4-(2-アミノエチル)ピリジン、4-(4-ピペリジル)ピリジン、2-(4-ピペリジニル)ベンゾイミダゾール、2-(4-アミノフェニル)ベンゾイミダゾール、5-アミノ-2-(4-アミノフェニル)ベンゾイミダゾールが好ましく、レドックスフロー電池用セル、及びレドックスフロー電池に用いた際、電流効率、電圧効率、電力効率にバランスよく優れる傾向にあることから、N,N-ジメチルエチレンジアミン、N,N-ジエチルエチレンジアミン、N,N-ジブチルエチレンジアミン、N,N-ジメチル-1,3-プロパンジアミン、N,N-ジメチルジプロピレントリアミン、N,N-ジブチルジプロピレントリアミン、N,N-ジメチル-1,4-ブタンジアミン、N,N-ジメチル-1,6-ヘキサレンジアミン、N,N-ジメチルトリメチレンジアミン、1-(3-アミノプロピル)イミダゾール、4-(2-アミノエチル)ピリジン、4-ピコリルアミン、イソニコチンアミド、4-(4-ピペリジル)ピリジン、2-(4-アミノフェニル)ベンゾイミダゾールがより好ましく、同様の観点から、N,N-ジメチルエチレンジアミン、N,N-ジブチルエチレンジアミン、N,N-ジメチルジプロピレントリアミン、N,N-ジメチルトリメチレンジアミン、1-(3-アミノプロピル)イミダゾール、4-ピコリルアミン、4-(2-アミノエチル)ピリジンがさらに好ましい。

[0263] アニオン交換性樹脂層は、スチレン樹脂、塩化ビニル樹脂、塩素化ポリエチレン、ポリアミド樹脂、ポリフェニレンエーテル/ポリスチレン樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂、ポリサルホン樹脂、ポリエーテルサルホン樹脂、高密度ポリエチレン樹脂、低密度ポリエチレン樹脂、直鎖状低密度ポリエチレン樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリフェニレンサルファイド樹脂、シンジオタクチックポリスチレン樹脂、ポリエーテルイミド、シロ

キサン変性ポリエーテルイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、シクロオレフィン系樹脂、シクロオレフィンコポリマー、ポリエーテルケトンエーテルケトンケトン樹脂、ポリアリルエーテルケトン樹脂、フルオロ樹脂であることが好ましく、スチレン樹脂、塩化ビニル樹脂、塩素化ポリエチレン、ポリアミド樹脂、ポリフェニレンエーテル／ポリスチレン樹脂、高密度ポリエチレン樹脂、低密度ポリエチレン樹脂、直鎖状低密度ポリエチレン樹脂、シンジオタクチックポリスチレン樹脂、シクロオレフィン系樹脂、シクロオレフィンコポリマー、及び上記一般式G1で表されるフルオロ樹脂をさらに含んでもよい。

前記アニオン交換性樹脂層に含まれてもよい樹脂は、1種単独でも、複数種組み合わせて用いてもよい。

- [0264] レドックスフロー電池用セルの耐久性が向上する傾向にある観点から、フルオロ樹脂であることが好ましい。
- [0265] アニオン交換性樹脂層に含まれるアニオン交換性化合物の含有量は、特に限定されないが、レドックス活物質の隔膜の透過を抑制する傾向が高まる観点から、70質量%以上であることが好ましく、80質量%以上であることがより好ましく、90質量%以上であることがさらに好ましい。アニオン交換性樹脂層に含まれるアニオン交換性化合物の含有量の上限は特になく、100質量%以下であることが好ましい。入手が容易となり、アニオン交換性樹脂層を形成する際のコストが低減される場合には、99.9質量%以下であることがより好ましく、99.5質量%以下であることがより好ましく、99質量%以下であることがさらに好ましい。
- [0266] アニオン交換性樹脂層が、アニオン交換性化合物と、フルオロ樹脂と、を含む場合には、アニオン交換性樹脂層に含まれるアニオン交換性化合物の含有量は、特に限定されないが、レドックス活物質の隔膜の透過を抑制する傾向が高まる観点から、1質量%以上であることが好ましく、5質量%以上であることがより好ましく、10質量%以上であることがさらに好ましく、15質量%以上であることが特に好ましい。アニオン交換性樹脂層の耐久性が

向上する傾向にある観点から、99質量%以下であることが好ましく、90質量%以下であることがより好ましく、80質量%以下であることがさらに好ましく、70質量%以下であることが特に好ましい。

[0267] アニオン交換性樹脂層の厚さは、0.001 μm 以上、5 μm 未満、である。プロトン移動抵抗が低減し、電力効率が向上する傾向にあることから、4 μm 以下が好ましく、3 μm 以下がより好ましく、1.5 μm 以下であることがさらに特に好ましい。レドックス活物質の隔膜の透過が抑制され、電力効率が向上する傾向にあることから、0.01 μm 以上であることが好ましく、0.02 μm 以上であることがより好ましく、0.04 μm 以上であることが特に好ましい。電解液の脈動や、電極との接触等に対する機械的強度が向上する傾向にあることから、0.1 μm 以上であることがさらに好ましく、0.3 μm 以上であることが特に好ましく、0.4 μm 以上であることがさらに特に好ましい。

[0268] 本実施形態の第1のカチオン交換性樹脂層と、アニオン交換性樹脂層と、を少なくとも備える隔膜の製造方法としては、第1のカチオン交換性樹脂層を形成する工程と、アニオン交換性樹脂層を形成する工程と、を含む工程により製造することができる。

本実施形態の隔膜の製造方法は、第1のカチオン交換性樹脂層の前駆体となる、ハロゲン化スルホニル基、アシルハライド基、及びハロゲン化リン酸基からなる群から選ばれる少なくとも1種を含有するフルオロ樹脂前駆体層と、

少なくとも2つの窒素原子含有基を有し、前記窒素原子含有基が、

1級アミノ基、

2級アミノ基、

3級アミノ基、

1級アミノ基、2級アミノ基、及び3級アミノ基からなる群から選ばれる少なくとも1種のアミノ基と、酸性物質及びハロゲン原子含有脂肪族炭化水素化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種との反応物であるアミノ

塩構造、

窒素原子含有複素環構造、

窒素含有複素環構造と、酸性物質及びハロゲン原子含有脂肪族炭化水素化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種との反応物である窒素含有複素環の塩構造、並びに、

4級アンモニウム基、

からなる群より選ばれる少なくとも1つを含む変性化合物と、

を反応させる工程と、

前記工程の後、フルオロ樹脂前駆体層に含まれる、ハロゲン化スルホニル基、アシルハライド基、及びハロゲン化リン酸基からなる群から選ばれる少なくとも1種を、スルホ基、カルボキシル基、及びリン酸基からなる群から選ばれる少なくとも1種に変換する工程と、を含むことが好ましい。ただし、4級アンモニウム基は、前記アミノ塩構造、前記塩構造とは異なる4級アンモニウム基である。

フルオロ樹脂前駆体層とは、第1のカチオン交換性樹脂層の前駆体となる層であり、ハロゲン化スルホニル基、アシルハライド基、及びハロゲン化リン酸基からなる群から選ばれる少なくとも1種を含有する層である。

[0269] アニオン交換性樹脂層の製造方法は、特に限定されず、アニオン交換性化合物、またはアニオン交換性化合物を含む混合物を溶融状態とし、押出機を用いてノズル、またはダイ等で押出成型することによりフィルム状に加工する方法や、アニオン交換性化合物、またはアニオン交換性化合物を含む混合物を溶液状態として、ダイ、グラビアロール、ナイフ、スプレーにより基材に塗工し、乾燥することによりフィルム状に加工する方法が挙げられる。

[0270] アニオン交換性樹脂層を形成した後、アニオン交換性樹脂層と、第1のカチオン交換性樹脂層と、を積層することにより隔膜を製造することができる。積層方法としては、特に限定されないが、熱プレス、及び／または熱ロールプレスにより積層する方法が例示される。

[0271] 前記フルオロ樹脂前駆体を溶融混練し、押出機を用いてノズル、またはダ

イ等で押出成型することによりフィルム状に加工した後、変性化合物を含む混合物と接触させ、アニオン交換性フルオロ樹脂を含む層を形成した後、加水分解し、フルオロ樹脂とすることで、第1のカチオン交換性樹脂層となるフルオロ樹脂を含む層と、アニオン交換性樹脂層となるアニオン交換性フルオロ樹脂を含む層を形成することで、隔膜を製造することもできる。

[0272] 隔膜を製造する際には、基材を用いることもできる。基材を用いることで、第1のカチオン交換性樹脂層、及び／またはアニオン交換性樹脂層を、より安定して製造できる場合がある。

[0273] 前記基材に用いられる物質としては、特に限定されず、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、シクロオレフィンポリマー、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ポリフェニレンエーテル、ポリエーテルエーテルケトン、ポリサルホン、ポリエーテルサルホン、ポリフェニレンエーテル、ポリフェニレンサルファイド、ポリエーテルイミド、ポリイミド樹脂、ポリエーテルケトンエーテルケトンケトン、ポリアリルエーテルケトン等が例示される。

前記物質は、必要に応じて変性されていてもよく、1種単独でも、複数種を組み合わせて用いてもよい。

[0274] アニオン交換性化合物を含む混合物を溶液状態とする際に用いられる溶媒としては、特に限定されず、例えば、*n*-ペンタン、*n*-ヘキサン、*n*-オクタン、*n*-デカン、シクロペンタン、シクロヘキサン、及びシクロオクタン等の飽和炭化水素化合物；ベンゼン、トルエン、キシレン、及びエチルベンゼン等の芳香族炭化水素化合物；塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素、クロロベンゼン、及びジクロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素化合物；メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、ヘキサノール、シクロヘキサノール及びベンジルアルコール等のアルコール類；アセトン、エチルメチルケトン、メチルブチルケトン、メチルイソブチルケトン、及びシクロヘキサノン等のケトン類；並びに、酢酸エチル、酢

酸ブチル、及び安息香酸メチル等のエステル類；ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、メチルテトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類；エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン等のポリオール類、及び該ポリオール類の内2個の水酸基を有する化合物の多量体、並びにポリオール類；及び、前記多量体のエステル化合物、アクリロニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル類；ニトロメタン；N，N-ジメチルホルムアミド；ジメチルスルホキシド；ヘキサメチルホスホリックトリアミド；二硫化炭素；フッ素系化合物（例えば、3M社製Novoc（商標）、旭硝子株式会社性アサヒクリン等）；等が挙げられる。

これらの溶媒は、1種単独でも、複数を組み合わせてもよい。

[0275] <第2のカチオン交換性樹脂層>

本実施形態の隔膜は、さらに第2のカチオン交換性樹脂層を備えてもよい。前記隔膜において、第2のカチオン交換性樹脂層は、第1のカチオン交換性樹脂層と、アニオン交換性樹脂層と、第2のカチオン交換性樹脂層と、をこの順で備えていてもよい。

[0276] 第2のカチオン交換性樹脂層を用いた隔膜では、第1のカチオン交換性樹脂層の厚さは、第2のカチオン交換性樹脂層の厚さよりも大きい。第2のカチオン交換性樹脂層の厚さとしては、第1のカチオン交換層の厚さよりも小さい値であれば特に限定されないが、 $0.01\mu\text{m}$ 以上、 $150\mu\text{m}$ 未満であることが好ましい。プロトン移動抵抗が低減し、電力効率が向上する傾向にあることから、 $100\mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $50\mu\text{m}$ 以下がさらに好ましく、 $20\mu\text{m}$ 以下が特に好ましい。電解液の脈動や、電極との接触等に対する機械的強度が向上する傾向にあることから、 $0.1\mu\text{m}$ 以上であることがより好ましく、 $0.5\mu\text{m}$ 以上であることがさらに好ましく、 $1\mu\text{m}$ 以上であることが特に好ましい。

[0277] 第2のイオン交換性樹脂層の厚さを第1のカチオン交換性樹脂層の厚さで除した値は、特に限定されないが、 0.7 未満であることが好ましい。アニオン交換性樹脂層を、より負極として作用する電極側の近位に配することが

でき、レドックス活物質の隔膜の透過を抑制し、電力効率が向上する傾向にあることから、0.6以下であることがより好ましく、0.5以下であることがさらに好ましい。第2のイオン交換性樹脂層の厚さを第1のカチオン交換性樹脂層の厚さで除した値は、0を超える値であればよく、第2のイオン交換性樹脂層の製造がより簡便になる観点から、0.0001以上であることが好ましい。電解液の脈動や、電極との接触等に対する機械的強度が向上する傾向にあることから、0.001以上であることがより好ましく、0.01以上であることが特に好ましい。

[0278] 第2のカチオン交換性樹脂層は、第1のカチオン交換性樹脂層と同様に、カチオン交換性樹脂を含む物質により形成された層である。第2のカチオン交換性樹脂層に用いられるカチオン交換性樹脂としては、特に限定されないが、好ましく用いられるカチオン交換性樹脂は、第1のカチオン交換性樹脂層と同様である。第2のカチオン交換性樹脂層は、レドックスフロー電池用セルの耐久性が向上する傾向にある観点から、フッ素系カチオン交換性樹脂を含むことがより好ましい。

第1のカチオン交換性樹脂層に含まれるカチオン交換性樹脂と、第2のカチオン交換性樹脂層に含まれるカチオン交換性樹脂とは、同一であっても、異なってもよい。

[0279] 第1のカチオン交換性樹脂層と、アニオン交換性樹脂層と、第2のカチオン交換性樹脂層と、を備える隔膜の製造方法としては、特に限定されないが、第1のカチオン交換性樹脂層と、アニオン交換性樹脂層と、を備える2層膜の上に、第2のカチオン交換性樹脂層となるカチオン交換性樹脂を溶融混練後、押出機を用いてノズル、またはダイ等で押出成型することによりフィルム状に加工し、製造する方法、第2のカチオン交換性樹脂層となるカチオン交換性樹脂前駆体を溶融混練後、押出機を用いてノズル、またはダイ等で押出成型することによりフィルム状に加工した後、前述の加水分解処理、及び酸処理し、イオン交換基を形成することで製造する方法、第2のカチオン交換性樹脂層となるカチオン交換性樹脂を溶媒に分散させた後、キャスト製

膜することでフィルム状に加工し、製造する方法等が挙げられる。また、2種類のカチオン交換性樹脂層と、アニオン交換性樹脂層と、を備える2層膜とを、アニオン交換性樹脂層同時を重ね合わせるによっても、製造することができる。前記重ね合わせる際には、アニオン交換性樹脂層同士の剥離を低減できる傾向にあることから、熱プレス、及び／または熱ロールプレスを用いることもできる。

[0280] 本実施形態の隔膜は、支持体を用いることもできる。支持体としては、特に限定されず、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、シクロオレフィンポリマー、ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ポリフェニレンエーテル、ポリエーテルエーテルケトン、ポリサルホン、ポリエーテルサルホン、ポリフェニレンエーテル、ポリフェニレンサルファイド、ポリエーテルイミド、ポリイミド樹脂、ポリエーテルケトンエーテルケトンケトン、ポリアリルエーテルケトン、フルオロ樹脂等からなる支持体が挙げられる。

カチオン交換性樹脂層や、アニオン交換性樹脂層と支持体との間に空隙が生じ、レドックスフロー電池用セルの特性が低減する可能性があることから、支持体を用いない方が好ましい。

[0281] <隔膜電極接合体>

本実施形態における隔膜電極接合体は、第1の電極、及び第2の電極の少なくとも一つと、隔膜と、を接合した構造である。該接合とは、第1の電極、及び第2の電極の少なくとも一つと、隔膜とが、つなぎ合わされることであり、接合することによって、第1の電極、及び第2の電極の少なくとも一つと、隔膜とは一体化することができる。例えば、第1の電極と、第2の電極と、隔膜と、を備えた隔膜電極接合体においては、レドックスフロー電池用セルを組立てる際に、第1の電極と、隔膜と、第2の電極と、を順番に組み立てる工程が不要となり、1つの工程とでき、製造コストが抑制できる傾向にあることから、好ましく用いられる場合がある。

- [0282] 第1の電極、及び第2の電極の少なくとも一つと、隔膜と、を接合する方法としては、特に限定されないが、熱プレス、及び／または熱ロールプレスを用いる方法が例示される。
- [0283] 接合する際の温度は、特に限定されないが、隔膜と、電極との接合が不十分である場合には、隔膜の弾性率が低下し、隔膜と、電極との接合が向上する傾向にあることから、室温以上とすることが好ましい。隔膜の変質が抑制できる傾向にあることから、接合する際の温度は、250℃以下であることが好ましく、200℃以下であることがより好ましく、170℃以下であることがさらに好ましく、150℃以下であることが特に好ましい。
- [0284] 接合する際の圧力は、特に限定されないが、0MPaを越える圧力である。隔膜と、電極との接合が向上する傾向にあることから、0.01MPa以上であることが好ましく、0.05MPa以上であることがより好ましく、0.08MPa以上であることがさらに好ましく、0.1MPa以上であることが特に好ましい。電極の変質が抑制できる傾向にあることから、100MPa以下であることが好ましく、50MPa以下であることがより好ましく、20MPa以下であることがさらに好ましく、10MPa以下であることが特に好ましい。
- [0285] 接合する際の時間は、特に限定されないが、0秒を越える時間である。隔膜と、電極との接合が向上する傾向にあることから、0.01秒以上であることが好ましく、0.1秒以上であることがより好ましく、0.5秒以上であることがさらに好ましく、1秒以上であることが特に好ましい。隔膜電極接合体を製造する際のコストが低減できる傾向にあることから、10時間以下であることが好ましく、5時間以下であることがより好ましく、2時間以下であることがさらに好ましく、1時間以下であることが特に好ましい。
- [0286] 接合する際の雰囲気は、特に限定されないが、空気、窒素、アルゴンが例示される。隔膜電極接合体を製造する際のコストが低減できる傾向にあることから、空気、窒素が好ましく、空気がより好ましい。
- [0287] <レドックスフロー電池>

本実施形態のレドックスフロー電池用セルを積層させることによって、レドックスフロー電池とすることができる。積層させる際、各レドックスフロー電池用セル間は、バイポーラプレートを通じて、電氣的に通電させることができる。

[0288] バイポーラプレートの材質としては、特に限定されず、炭素、グラファイト、金属が例示される。また、前記材質は、炭素粒子、炭素繊維、金属粒子、金属繊維、グラフェン、及びカーボンナノチューブを分散せていてもよい。

1種単独でも、複数種を組み合わせて用いてもよい。

[0289] バイポーラプレートは、電極と、電解液との接触を向上できる場合があることから、種々の流路を有していてもよい。流路としては、特に限定されず、Serpentine、Interdigitated、Parallel、Multi-parallel、Discontinuous、及び前記流路を組み合わせた流路が例示できる。

[0290] 本実施形態のレドックスフロー電池用セル、及びレドックスフロー電池を用いることによって、電力の供給・需要量を平滑化し、太陽光エネルギーや風力エネルギーなどの再生可能エネルギー源から得られる変動する電力を安定化させる機構を提供することができる。より具体的に例示するならば、再生可能エネルギー源から得られる電力の統合、電力ピーク負荷シフト、送配電網の安定化、ベースロード電力、エネルギー裁定取引、弱送配電網のサポート、周波数調整、及び前記の任意の組み合わせを提供することが可能となる。また、送配電網を利用しない遠隔キャンプ、前線作戦基地、送配電電気通信、遠隔センサ等の電源としても利用できる。

[0291] 本実施形態のレドックスフロー電池用セル、及びレドックスフロー電池は、制御システムや電力調節ユニットを備えることができる。

[0292] 制御システムを用いることで、各種のバルブ、ポンプ、循環回路、センサ、緩和装置、その他の電子／ハードウェア制御装置、安全防護装置などの動作を制御することができる。

[0293] 電力調整ユニットを用いることで、入力電力の電圧、及び電流をレドックスフロー電池用セル、及び／またはレドックスフロー電池に最適な形に変換でき、出力電力の電圧、及び電流を任意の用途に最適な形に変換できる。例えば、レドックスフロー電池用セル、及び／またはレドックスフロー電池が送配電網に接続されている場合、充電サイクルにおいて、電力調節ユニットは、入力AC電力を適した電圧、及び電流のDC電力に変換できる。また、放電サイクルにおいては、レドックスフロー電池用セル、及び／またはレドックスフロー電池はDC電力を生成し、電力調節ユニットは、前記DC電力を送配電網に送るのに適した電圧と周波数のAC電力に変換することができる。

[0294] [第4の実施形態]

続いて、第4の実施形態について説明する。

[0295] 特許文献5では、プロトン性溶媒であるエタノールを多く含む溶媒（特許文献1の実施例では、エタノール含有量が50質量%）を使用しており、溶液中のフルオロ樹脂含有量を高めた場合、溶液の粘度が高くなる傾向があり、溶液を塗布乾燥による膜形成工程に最適な粘度範囲で保存することが困難であるという問題があった。また、溶液の溶液粘度の経時変化率が大きくなる傾向があり、溶液を塗布乾燥による膜形成工程に最適な粘度範囲で保存することが困難であるという問題があった。

[0296] 特許文献6では、親水性、かつ高沸点の溶媒として、N，N-ジメチルホルムアミドを用いており、高分子電解質溶液を塗布乾燥、および熱処理することによりイオン交換膜を製造する場合、イオン交換膜中に残留したN，N-ジメチルホルムアミドが分解し、不純物となるジメチルアミンをイオン交換膜中で生じることから、用途によっては前記不純物により特性が低下するという問題があった。

[0297] 特許文献7、及び非特許文献1では、スルホン酸基の比率が大きいパーフルオロスルホン酸ポリマーは、分子量を十分に大きくすることが困難であること、また十分に大きな分子量を持たないスルホン酸基の比率が大きいパー

フルオロスルホン酸ポリマーの溶液を用い、塗布乾燥によってイオン交換膜を得ようとした場合、従来公知技術の溶媒組成では、十分な機械強度を有する膜が得られないことから、十分な機械強度を有するスルホン酸基の比率が大きいパーフルオロスルホン酸ポリマーの膜が求められている。

[0298] 特許文献8では、パーフルオロスルホン酸ポリマー前駆体を非相溶性ポリマーと共押出することにより、従来公知技術の押出成形では製造が難しい25 μm 以下の膜厚のイオン交換膜を得ている。しかしながら、該発明により作成されたイオン交換膜は、従来公知の押出成形されたパーフルオロスルホン酸ポリマーのイオン交換膜と比較し、異方性は低減されているものの、例えばレドックスフロー電池や水電解のようなイオン交換膜を電解液や溶媒に浸した状態で使用する用途においては、成形方法に由来する面内の異方性に起因し、高分子電解膜が電解液により膨潤することから、イオン交換膜が膜面に対し異方的に寸法変化してしまい、特性に悪影響を及ぼす可能性がある。つまり、より異方性が低減されたパーフルオロスルホン酸ポリマーを含むイオン交換膜が求められている。

[0299] 上記のように、スルホン酸の比率が大きいフルオロ樹脂を含む溶液の溶液粘度の経時的な変化が少なく、前記溶液の溶液粘度が塗布乾燥による膜形成工程に最適な粘度範囲とすることができる高分子電解質溶液、及び前記溶液を塗布乾燥することにより得られるイオン交換膜であって、十分な機械的強度を有しながらも、単位面積当たりの割れ欠点が少なく、低い電気的抵抗となりうる適切な膜厚であって、電解質膜の面内の異方性を小さくすることは、従来公知技術では困難であった。

[0300] 本実施形態の課題は、高分子膜を形成する新規高分子電解質溶液などを提供することを課題とする。

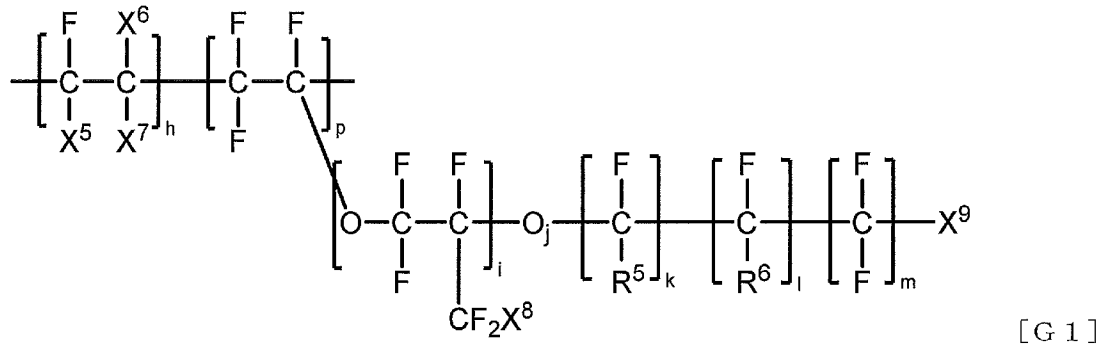
[0301] 本実施形態に係る高分子電解質溶液は、当量重量が、500 g / e q 以上1,000 g / e q 未満である下記一般式G1で表される構造単位を有するフルオロ樹脂と、

水、脂肪族アルコール、及び脂肪族カルボン酸を含む溶媒と、

を含む高分子電解質溶液であって、

前記溶媒の合計質量に対する、脂肪族カルボン酸とその反応物との合計の質量比が、100 : 1 ~ 100 : 50である。

[化46]



(式中、各置換基の定義は、前述の一般式 G 1 と同義である。)

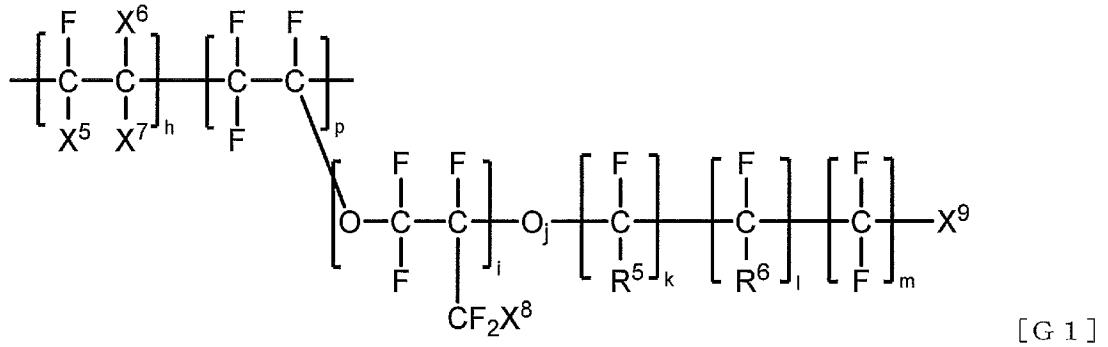
[0302] 本実施形態によれば、高分子膜を形成する新規高分子電解質溶液などを提供することが可能となる。

[0303] また、以上の実施形態によれば、溶液粘度の経時的な変化が少なく、前記溶液の溶液粘度が塗布乾燥による膜形成工程に最適な粘度範囲とすることができ、スルホン酸比率が大きなフルオロ樹脂を含む高分子電解質溶液を提供することができる。また、十分な機械的強度を有しながらも、単位面積当たりの割れ欠点が少なく、低い電気的抵抗となりうる適切な膜厚であって、電解質膜の面内の異方性が小さく、膜厚均一性に優れ、十分に大きな面積を有するスルホン酸比率が大きなフルオロ樹脂を含むイオン交換膜を提供することができる。さらに、前記イオン交換膜を用いた、レドックスフロー電池用セル、及びレドックスフロー電池を提供することができる。

[0304] (フルオロ樹脂 G 1)

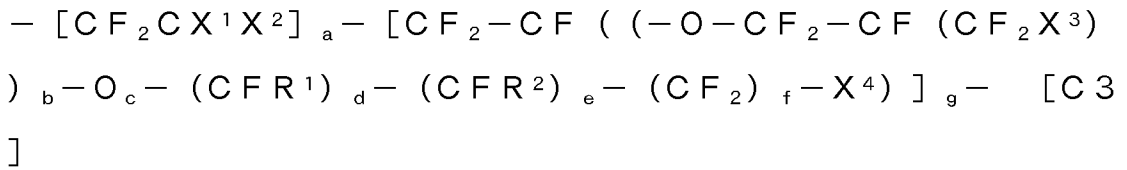
本実施形態におけるフルオロ樹脂 (以下、「フルオロ樹脂 G 1」ともいう) は、当量重量が、500 g / eq 以上 1,000 g / eq 未満である下記一般式 G 1 で表される構造単位を有する。

[化47]



(式中、各置換基の定義は、前述の一般式G 1と同義である。)

[0305] 第4の実施形態において、フルオロ樹脂G 1は、好ましくは、下記一般式C 3で表される構造単位を有する。



(式中、X¹、X²、及びX³は、それぞれ独立してハロゲン原子、又は炭素数1～3のパーフルオロアルキル基であり、ハロゲン原子は、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、又はヨウ素原子である。R¹、R²は、同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、置換または無置換の炭素数1～10のパーフルオロアルキル基、又はフルオロクロロアルキル基であり、前記ハロゲン原子は、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、又はヨウ素原子である。X⁴は、-COOZ、-SO₃Z、-PO₃Z₂、若しくは-PO₃HZの式で表される1価の基、又は-COOMOOC-、-SO₃MO₃S-、-PO₃M₂O₃P-、若しくは-PO₃HMHO₃P-の式で表される2価の基である。X⁴が2価の基である場合、X⁴を介して、フルオロ樹脂G 1同士が架橋されていてもよい。Zは、水素原子、アルカリ金属原子、又はアミン類である。Mは、アルカリ土類金属原子である。X⁴が-PO₃Z₂である場合、2つのZは互いに同じでも異なってもよい。)

[0306] X¹、X²、及びX³は、それぞれ独立してハロゲン原子、又は炭素数1～3のパーフルオロアルキル基であり、ハロゲン原子は、フッ素原子、塩素原子

、臭素原子、又はヨウ素原子である。X¹、X²、及びX³としては、原料の入手が容易であり、フルオロ樹脂G1の製造コストが低減される傾向にあることから、フッ素原子、塩素原子、炭素数1～3のパーフルオロアルキル基が好ましく、フッ素原子、塩素原子、炭素数1のパーフルオロアルキル基がより好ましく、フッ素原子、塩素原子が、さらに好ましく、フッ素原子が特に好ましい。

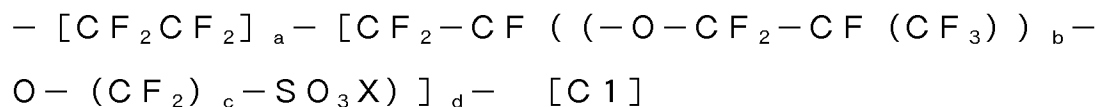
R¹、R²は、同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、置換または無置換の炭素数1～10のパーフルオロアルキル基、又はフルオロクロロアルキル基であり、前記ハロゲン原子は、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、又はヨウ素原子である。R¹、R²としては、原料の入手が容易であり、フルオロ樹脂G1の製造コストを抑制できる傾向にある観点から、フッ素原子、無置換の炭素数1～3のパーフルオロアルキル基が好ましい。さらに、フルオロ樹脂G1の耐酸化劣化性等の化学的安定性が向上する傾向にある観点から、フッ素原子、及びトリフルオロメチル基がより好ましく、フッ素原子が特に好ましい。

X⁴は、 $-\text{COOZ}$ 、 $-\text{SO}_3\text{Z}$ 、 $-\text{PO}_3\text{Z}_2$ 、若しくは $-\text{PO}_3\text{HZ}$ の式で表される1価の基、又は $-\text{COOMOOC}-$ 、 $-\text{SO}_3\text{MO}_3\text{S}-$ 、 $-\text{PO}_3\text{M}_2\text{O}_3\text{P}-$ 、若しくは $-\text{PO}_3\text{HMHO}_3\text{P}-$ の式で表される2価の基である。X⁴が2価の基である場合、X⁴を介して、フルオロ樹脂G1同士が架橋されていてもよい。Zは、水素原子、アルカリ金属原子、アミン類である。Mは、アルカリ土類金属原子である。X⁴が $-\text{PO}_3\text{Z}_2$ である場合、2つのZは互いに同じでも異なってもよい。前記アルカリ金属としては、特に限定されず、リチウム原子、ナトリウム原子、カリウム原子が好ましく、ナトリウム原子、カリウム原子がより好ましい。前記アミン類としては、特に限定されず、 NH_4 、 NH_3R^{10} 、 $\text{NH}_2\text{R}^{10}\text{R}^{11}$ 、 $\text{NHR}^{10}\text{R}^{11}\text{R}^{12}$ 、 $\text{NR}^{10}\text{R}^{11}\text{R}^{12}\text{R}^{13}$ の構造が挙げられる。R¹⁰、R¹¹、R¹²、及びR¹³は、同一でも異なってもよく、一般的に用いられる構造であれば特に限定されないが、脂肪族炭化水素基、及び芳香族炭化水素基が例示される。前記脂肪族炭化

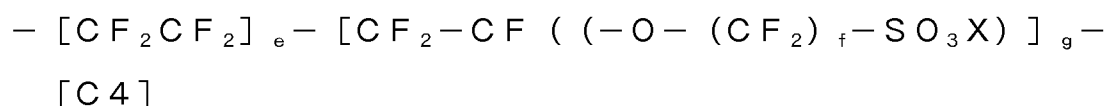
水素基としては、 C_nH_{2n+1} で表される1価の基（ n は、1以上の整数を示し、1～20の整数であることが好ましく、1～10の整数であることがより好ましい。）が好ましい。前記芳香族炭化水素基としては、フェニル基、ナフチル基が好ましい。Mは、アルカリ土類金属原子であり、特に限定されないが、マグネシウム原子、カルシウム原子が好ましい。

a 、及び g は、 $0 \leq a < 1$ 、 $0 < g \leq 1$ 、かつ $a + g = 1$ を満たす数である。 b は、0～8の整数である。 c は、0、または1である。 d 、 e 、及び f は、それぞれ独立して、0～6の整数である（ただし、 d 、 e 及び f は同時に0ではない。）。

[0307] 上記一般式C3で表される構造単位を有するフルオロ樹脂G1において、分散性、及び膜強度を一層バランスよく両立させる観点から、下記一般式C1、または下記一般式C4で表されることが好ましく、下記一般式C4で表されることがより好ましい。



（式中、 a 、及び d は、 $0 \leq a < 1$ 、 $0 \leq d < 1$ 、 $a + d = 1$ である。 b は、1～8の整数である。 c は、0～10の整数である。 X は、水素原子、またはアルカリ金属原子である。）



（式中、 e 、及び g は、 $0 \leq e < 1$ 、 $0 \leq g < 1$ 、 $e + g = 1$ である。 f は、0～10の整数である。 Y は、水素原子、またはアルカリ金属原子である。）

フルオロ樹脂G1は、公知の方法により調製した調製品、または市販品を用いることができる。

[0308] (高分子電解質)

本実施形態における高分子電解質とは、高分子電解質の1種であるフルオロ樹脂G1を含む。高分子電解質に対するフルオロ樹脂G1の比率は、70

質量%以上が好ましく、90質量%以上がより好ましく、95質量%以上がさらに好ましく、98質量%以上が特に好ましい。高分子電解質に対するフルオロ樹脂G1の比率が、70質量%以上であると、燃料電池に使用した場合、燃料電池の電流効率に優れる傾向にある。

高分子電解質に用いられるフルオロ樹脂G1は、1種単独でも、複数種を組み合わせてもよい。

[0309] 本実施形態における高分子電解質は、フルオロ樹脂G1とは異なる高分子電解質として、酸性ポリマーであるパーフルオロカルボン酸ポリマー、部分フッ素化スルホン酸ポリマー、部分フッ素化カルボン酸ポリマー等、及び塩基性ポリマーであるアゾールポリマー（イミダゾールポリマーも含む）、アミンポリマー等を含有してもよい。

前記酸性ポリマー、及び塩基性ポリマーは、1種単独でも、複数種を組み合わせてもよい。

高分子電解質として、フルオロ樹脂G1と、前記塩基性ポリマーと、を含む電解質とした場合、得られるイオン交換膜を用いた燃料電池は、燃料電池運転時の化学耐久性が向上する傾向にある。

本実施形態における高分子電解質は、ポリエチレングリコール、ポリフェニレンエーテル、ポリフェニレンスルフィド、ポリエーテルイミド、ポリスルホン、ポリエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルエーテルイミド、ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド等のポリマーを含有してもよい。

前記ポリマーは、1種単独でも、複数種を組み合わせてもよい。

高分子電解質に含まれる前記含有してもよいポリマーの質量%は、前記含有してもよいポリマーが有する特性をイオン交換膜に付与しつつ、イオン交換膜の機械的強度の低下が抑制される傾向にあることから、5質量%以下であることが好ましく、3質量%以下であることがより好ましく、1質量%以下であることがさらに好ましい。

[0310] 一般式C1で表される構造単位を有するフルオロ樹脂G1の当量質量（以

下、「EW」ともいう)は、フルオロ樹脂G1を含むイオン交換膜をレドックスフロー電池用の隔膜として用いた際に、隔膜の電氣的抵抗を低減する観点、及び隔膜の機械的強度が向上する観点から、 600 g/e q 以上、 $1,000\text{ g/e q}$ 未満であることが好ましく、 650 g/e q 以上、 980 g/e q 以下であることがより好ましく、 700 g/e q 以上、 950 g/e q 以下であることがさらに好ましい。

なお、「フルオロ樹脂G1の当量質量(EW)」とは、スルホン酸基1当量当たりの乾燥重量である。

[0311] 一般式C4で表される構造単位を有するフルオロ樹脂G1の当量質量(EW)は、フルオロ樹脂G1を含むイオン交換膜をレドックスフロー電池用の隔膜として用いた際に、隔膜の電氣的抵抗を低減する観点、及び隔膜の機械的強度が向上する観点から、 400 g/e q 以上、 $1,000\text{ g/e q}$ 未満であることが好ましく、 450 g/e q 以上、 980 g/e q 以下であることがより好ましく、 500 g/e q 以上、 950 g/e q 以下であることがさらに好ましく、 600 g/e q 以上、 950 g/e q 以下であることがさらに好ましく、 700 g/e q 以上、 950 g/e q 以下であることがさらに好ましい。

[0312] フルオロ樹脂G1前駆体の重合度は、指標として、メルトフローレート(以下、「MFR」ともいう。)を使用することができる。フルオロ樹脂G1前駆体のMFRは、特に限定されないが、好ましくは 100 g/10分 以下であり、より好ましくは 50 g/10分 以下であり、さらに好ましくは 30 g/10分 以下である。MFRが 100 g/10分 以下であることにより、機械的強度に優れるイオン交換膜を得ることができる傾向にある。また、MFRは、 0.01 g/10分以上 であることが好ましく、 0.1 g/10分以上 であることがより好ましく、 0.3 g/10分以上 であることがさらに好ましい。MFRが、 0.01 g/10分以上 であることにより、フルオロ樹脂G1を溶液とする際に、より効率的に、より微分散・溶解できる傾向にある。なお、MFRは、実施例に記載の方法により測定することができる。

[0313] (高分子電解質溶液)

本実施形態における高分子電解質溶液は、当量重量が、 500 g/e q 以上、 $1,000\text{ g/e q}$ 未満、であるフルオロ樹脂G1と、水、脂肪族アルコール、脂肪族カルボン酸、及び脂肪族エステルを含む溶媒と、を含む。

フルオロ樹脂G1と、溶媒と、を含むエマルジョンから、均一で無色透明な高分子電解質溶液を得るための溶解設備は、特に限定されないが、フルオロ樹脂G1と、溶媒と、を連続的に溶解させる設備を用いることが好ましい。連続的に溶解させる設備は、後述する加熱手段により加熱されており、その溶解設備内の条件により溶解設備を通過するエマルジョン中のパーフルオロスルホン酸ポリマーが溶媒に溶解し、均一な高分子電解質溶液を溶解設備から排出することができる。

[0314] 連続的に溶解させる設備は、フルオロ樹脂G1と、溶媒と、を含むエマルジョンを連続的に溶解設備内に供給するためのポンプと、フルオロ樹脂G1を溶媒に連続的に溶解させるための溶解設備と、溶解設備を加熱する加熱手段と、冷却手段と、を有することが好ましい。

[0315] 前記ポンプは、フルオロ樹脂G1と、溶媒と、を含むエマルジョンを、連続的に溶解設備内に供給するために用いられる。

ポンプの種類としては、特に限定されないが、例えば、ターボ型ポンプ、ピストンポンプ、プランジャーポンプやダイヤフラムポンプ、ギアポンプ、ベーンポンプ、ねじポンプなどが挙げられる。このなかでも、安全性の観点から、耐圧性に優れ、生産性の観点から定量性が高く、吐出圧が高いポンプである、プランジャーポンプ、ダイヤフラムポンプ、多連式のポンプ、及びアキュムレーターが好ましい。また、脈動を抑制できる観点からは、多連式のポンプ、及びアキュムレーターがより好ましい。

ポンプは、1種単独でも、複数種を組み合わせ用いてもよい。

[0316] 溶解設備としては、特に限定されないが、例えば、溶解設備内の流体の流れがプラグフロー型である装置が挙げられる。

[0317] 溶解設備の形状としては、特に限定されないが、例えば、チューブが好ま

しい。チューブ形状であることにより、生産性と溶解効率がより向上する傾向にある。チューブ形状は、特に制限されず、直線状、コイル状、角状等が挙げられる。このなかでも、設置面積と安定運転の観点からコイル状が好ましい。チューブ外径は、生産性と溶解効率の観点から、好ましくは1 / 16 ~ 2インチであり、より好ましくは1 / 4 ~ 1 / 2インチである。なお、一般的に市販されている6 A ~ 500 Aのパイプを使用してもよい。また、生産性と溶解効率の観点から、チューブ内に、インラインミキサー、金網、金属充填物等を設置してもよい。

[0318] 溶解設備は、特に制限されないが、管状の金属製のものが好ましい。溶解設備の材質は、特に限定されないが、耐腐食性の観点から最適な材質を選択すればよく、SUS系材料、ハステロイ系材料、チタン系材料、ジルコニア系材料、タンタル系材料等が挙げられる。これらのなかでも、耐腐食性とコストのバランスに優れることから、SUS系材料、及びハステロイ（米ヘインズ社の登録商標）と同組成の材料が好ましく、SUS316、及びハステロイCと同組成の材料がより好ましく、ハステロイC276と同組成の材料が特に好ましい。なお、ハステロイ、ハステロイC、およびハステロイC276と同組成とは、Niを56~60質量%、Crを16~22質量%、Moを13~16質量%、Wを2~6質量%、Feを3~8質量%、Coを2.5質量%以下含む組成の材料である。このような金属製の溶解設備を用いることにより、高温、かつ高圧で溶解工程を行うことが可能となり、得られる高分子電解質溶液に含まれるパーフルオロスルホン酸ポリマーは、パーフルオロスルホン酸ポリマーの主鎖末端の安定性が向上する傾向にある。チューブの内壁は、ライニングしてもよい。ライニングとしては、特に限定されないが、例えば、フッ素ライニング、ガラスライニング等が挙げられる。このようなライニングを施した溶解設備を用いることにより、比較的低温、かつ低圧で溶解工程を行うことができ、得られる高分子電解質溶液中のFイオンやFeイオンの濃度が低く抑えられる傾向にある。

[0319] チューブ肉厚は、特に限定されないが、耐圧性の観点から最適な肉厚を選

択すればよい。チューブの内径は、特に限定されないが、生産性と溶解効率の観点から、好ましくは1～50mmであり、より好ましくは4～50mmである。

[0320] チューブ内壁の表面ラフネスは、特に限定されず、凹凸でも鏡面でもよい。溶解効率の観点から、チューブ内壁の表面ラフネスの最大高さは、好ましくは50 μ m以下であり、より好ましくは25 μ m以下であり、さらに好ましくは10 μ m以下である。チューブ内壁の表面ラフネスの最大高さとは、例えばレーザー顕微鏡を用いて、ラフネス曲線からその平均線の方に基準長さだけを抜き取り、この抜き取り部分の山頂線と谷底線との間隔をラフネス曲線の縦倍率の方に測定した数値である。

[0321] チューブ長さは、求められる溶解時間（＝滞留時間）に依存する。具体的には、溶解時間（min）と供給速度（L/min）の積が、加熱されたチューブの内容積と同等、またはそれ以下となるように、チューブ内径との関係よりチューブ長さを算出することができる。

溶解時間（min） \times 供給速度（L/min） \leq チューブの内容積

チューブの内容積＝（チューブ内径/2） $^2 \times \pi \times$ チューブ長さ

[0322] 形状がチューブである溶解設備を直列に複数用いる場合、溶解設備間には、溶解設備と溶解設備を接続する同形、異形ユニオン、T型ユニオン、逆止弁、安全弁、背圧弁、圧力計、温度計等が備えられていてもよい。なお、溶解設備を並列に複数用いて、内容積を増やすことで、生産性を高めることも可能である。

[0323] 溶解設備の加熱手段は、溶解設備を加熱するために用いられる。加熱方法としては、特に限定されないが、熱風、湯、スチーム、シリコンオイル等の熱媒を用いて溶解設備を加熱する方法が挙げられる。

熱媒は、1種単独でも、複数種を組み合わせ用いてもよい。

熱媒の中でも熱風は簡便に使用できるため好ましく、熱風により特定の温度の雰囲気設定された恒温槽の中に溶解設備を置くことができる。

[0324] 連続的に溶解させる設備における溶解設備内の圧力は、特に制限されない

が、溶解設備の加熱温度における溶媒の蒸気圧を超えるように調整する圧力調整手段をさらに有することが好ましい。圧力を調整する手段は、溶解設備の供給方向下流側に設置されていても、供給方向上流側に設置されていても、上流、及び下流の両方に設置されていても、溶解設備内に設けられていてもよい。

圧力調整手段としては、特に限定されないが、例えば、背圧弁、圧力自動調整弁（P I C）、及び上記ポンプが挙げられる。背圧弁、または圧力自動調整弁（P I C）を用いることにより、溶解設備内の圧力を一定に保つ、即ち極力圧力変動を抑えることで、高分子電解質溶液の分散性を向上させ、溶解設備内における詰まりを防止できる傾向にある。また、ポンプを用いることにより溶解設備内を加圧することができる。

なお、ポンプから圧力調整手段（背圧弁）までを、圧力が一定である密閉容器として捉えることができる。前記の連続的に溶解させる設備では、高分子電解質溶液中の高分子電解質の分散性がより向上し、またそのような分散性が向上した電解質溶液をより高濃度で、より短時間で得られる傾向にある。

[0325] 連続的に溶解させる設備は、その溶解設備の下流に、溶解設備内の加熱温度における溶媒の蒸気圧を超えた圧力を維持した状態で高分子電解質溶液を冷却する冷却手段を有することが好ましい。このような冷却手段を有することにより、高分子電解質溶液を排出する際に、溶解設備内が詰まることをより抑制できる傾向にある。

冷却方法としては、特に限定されないが、例えば、高分子電解質溶液が冷却管を通ることで冷却する方法、高分子電解質溶液が冷却管を通らず室温下のチューブ内を通ることで空冷する方法などが挙げられる。

[0326] <溶媒>

本実施形態に係る高分子電解質溶液は、水、脂肪族アルコール、及び脂肪族カルボン酸を含む。本実施形態に係る高分子電解質溶液は、脂肪族カルボン酸の反応物を含み、脂肪族カルボン酸の反応物としては、

脂肪族カルボン酸と脂肪族アルコールとが縮合して得られる脂肪族カルボン酸エステル等が挙げられる。

[0327] 溶媒の合計質量に対する、脂肪族カルボン酸とその反応物との合計の質量比は、100 : 1 ~ 100 : 50である。当該範囲とすることで、得られるイオン交換膜の割れ欠点の発生を抑制することができる。当該質量比は、好ましくは100 : 3 ~ 100 : 40であり、より好ましくは100 : 4 ~ 100 : 35であり、更に好ましくは100 : 5 ~ 100 : 30である。

[0328] (脂肪族カルボン酸)

本実施形態において、脂肪族カルボン酸とは、カルボキシル基(—COOH基)を有する化合物であり、脂肪族カルボン酸の炭素数は、1~5であることが好ましく、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、イソ酪酸等が挙げられる。高分子電解質溶液を使用して製膜する際に、水が共存した場合、水との混和性と、高分子電解質の疎水性部位を溶媒和するバランスに優れる傾向にあることから、脂肪族カルボン酸の炭素数は、1~4がより好ましく、1~3がさらに好ましく、酢酸であることが特に好ましい。製膜時の乾燥性が向上する傾向にあることから、カルボン酸の沸点は、165℃以下であることが好ましく、150℃以下であることがより好ましい。

高分子電解質溶液中の溶媒量に対する脂肪族カルボン酸の比率は、高分子電解質溶液を使用して製膜する際に、水が共存した場合、水との混和性と、高分子電解質の疎水性部位を溶媒和するバランスに優れる傾向にあることから、1質量%以上、50質量%以下であることが好ましく、1質量%以上、40質量%以下であることがより好ましく、3質量%以上、30質量%以下であることがさらに好ましい。脂肪族カルボン酸の比率が、1質量%以上であることにより、高分子電解質溶液の溶液粘度の経時変化率が小さくなる傾向にある。脂肪族カルボン酸の比率が、30質量%以下であることにより、高分子電解質溶液のキャスト製膜時の乾燥性が向上する傾向にある。

[0329] (脂肪族アルコール)

本実施形態において、脂肪族アルコールとは、ヒドロキシル基(—OH基

）を有する化合物であり、炭素数は、高分子電解質溶液を使用して製膜する際に、水が共存した場合、水との混和性と、高分子電解質の疎水性部位を溶媒和するバランスに優れる傾向にある観点から、1～10であることが好ましく、1～7であることがより好ましく、1～4であることがさらに好ましい。脂肪族アルコールを具体的に例示するならば、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、イソブタノール等が挙げられ、これらの中でも、メタノール、エタノール、1-プロパノール、1-ブタノールが好ましい。製膜時の乾燥性が向上することから、アルコールの沸点は165℃以下が好ましく、150℃以下がより好ましい。

高分子電解質溶液中の溶媒量に対する脂肪族アルコール量比率は、5質量%以上、70質量%以下であることが好ましく、5質量%以上、60質量%以下であることがより好ましく、5質量%以上、50質量%以下であることがさらに好ましい。アルコール量比率が、5質量%以上であることで、イオン交換膜の突刺強度が向上する傾向にある。アルコール量比率が、50質量%以下であることで、高分子電解質溶液の溶液粘度の経時変化率が小さくなる傾向にある。

[0330] (脂肪族エステル)

本実施形態において、脂肪族エステルとは、エステル基(—COOR基：Rは炭化水素基)を有する化合物であり、炭素数は、高分子電解質溶液を使用して製膜する際に、水が共存した場合、水との混和性と高分子電解質の疎水性部位を溶媒和するバランスに優れる傾向にあることから、2～10であることが好ましく、2～8であることがより好ましく、2～6であることがさらに好ましい。脂肪族エステルを具体的に例示するならば、ギ酸メチル、ギ酸エチル、ギ酸—*n*—プロピル、ギ酸イソプロピル、ギ酸—*n*—ブチル、ギ酸*sec*—ブチル、ギ酸イソブチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸—*n*—プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸—*n*—ブチル、酢酸*sec*—ブチル、酢酸イソブチル、酪酸メチル、酪酸エチル、酪酸—*n*—プロピル、酪酸イソ

プロピル、酪酸-n-ブチル、酪酸sec-ブチル、酪酸イソブチルが挙げられ、これらの中でも、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸-n-プロピル、酢酸-n-ブチルが好ましい。製膜時の乾燥性が向上することから、エステルの沸点は160℃以下が好ましく、150℃以下がより好ましい。

高分子電解質溶液中の溶媒量に対する脂肪族エステルの比率は、1質量%以上、40質量%以下であることが好ましく、1質量%以上、35質量%以下であることがより好ましく、1質量%以上、30質量%以下であることがさらに好ましい。エステル量比率が、1質量%以上であることで、イオン交換膜の突刺強度が向上する傾向にある。エステル量比率が、30質量%以下であることで、高分子電解質溶液の溶液粘度の経時変化率が小さくなる傾向にある。

[0331] 高分子電解質溶液の溶液粘度(25℃)は、10mPa・s以上、2,000mPa・s以下であり、50mPa・s以上、1,000Pa・s以下であることが好ましく、100mPa・s以上、1,000mPa・s以下であることがより好ましい。高分子電解質溶液の初期溶液粘度(25℃)が、10mPa・s以上であることで、塗工時に均一な厚みに高分子電解質溶液の厚みが均一となる傾向にある。2000mPa・s以下とすることで、塗工後に気泡が少なく、及び/または厚み均一なイオン交換膜の厚みが均一となる傾向にある。

高分子電解質溶液の溶液粘度のポットライフとは、10mPa・s以上、2,000mPa・s以下の粘度範囲内で調整した高分子電解質溶液において、調整後24時間以内に測定した際の粘度(25℃)が2倍以上に増加するのに要した日数、または2,000mPa・s超になるのに要した日数の内、少ない方の日数を示す。特に上記一般式C4であるパーフルオロカーボンスルホン酸の場合、従来公知技術では上記の適切な粘度範囲において、ポットライフが短いという課題があった。本発明の溶媒組成を用いることで、ポットライフを向上させることができる。

[0332] 高分子電解質溶液中の固形分は、5質量%以上、40質量%以下であるこ

とが好ましく、であり、10質量%以上、35質量%以下であることがより好ましく、10質量%以上、30質量%以下であることがさらに好ましい。高分子電解質溶液中の固形分が、10質量%以上であることで、塗工時に乾燥に要する時間を短くすることができる傾向にある。高分子電解質溶液中の固形分が、35質量%以下であることで、高分子電解質溶液の溶液粘度が小さくなる傾向にあり、また溶液粘度の経時増加率が小さくなる傾向にある。

[0333] (イオン交換膜)

本実施形態におけるイオン交換膜は、例えば、本実施形態の高分子電解質溶液を公知の基材に塗布し（塗布工程）、乾燥させ（乾燥工程）、必要に応じて冷却し（冷却工程）、更に熱処理させる（熱処理工程）ことにより得ることができる。塗布乾燥とは、少なくとも塗布工程と、乾燥工程とを含む一連の工程を示す。

[0334] 塗布工程における塗布方法としては、特に限定されず、公知の塗布方法が用いられる。例えば、各種ブレードコーター、ロールコーター、エアナイフコーター、バーコーターなどの装置を用いて、支持体へ塗工することができる。

乾燥工程における乾燥温度は、特に限定されないが、例えば、室温～200℃程度であってもよい。パーフルカーボンオロスルホン酸ポリマーの熱分解が抑制される傾向にあることから、乾燥時間が長い場合は、乾燥温度は、150℃以下であることが好ましい。また、乾燥時間を短くした高速塗工においては、乾燥温度を200℃以下とすることで、短い乾燥時間であっても、イオン交換膜を得ることができる。

乾燥工程における乾燥時間は、特に限定されず、例えば、10秒～120分程度であってもよい。

乾燥工程では、乾燥温度を段階的に変化させて行ってもよい。

乾燥手段としては、特に限定されず、例えば、熱風乾燥や、電磁波乾燥を挙げることができ、2種類以上の乾燥手段と組み合わせるとよい。

冷却工程における冷却温度は、例えば、室温程度であってもよく、冷却時

間は、例えば、30～90分程度であってもよい。

乾燥工程後に熱処理工程を実施する場合、熱処理工程における熱処理温度は、例えば、100～200℃程度であってもよく、熱処理時間は、5～15分程度であってもよい。

[0335] 高分子電解質溶液は、動的光散乱粒径測定において、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上、 $5.0\ \mu\text{m}$ 未満の範囲にある少なくとも1つの粒径ピークの散乱強度(A)と、 $5.0\ \mu\text{m}$ 以上、 $50.0\ \mu\text{m}$ 以下の範囲にある少なくとも1つの粒径ピークの散乱強度(B)において、散乱強度比(A/B)は、特に限定されないが、 1.0×10^{-2} 以上、 1.0×10 以下であることが好ましい。散乱強度比(A/B)は、 1.0×10^{-2} 以上、 1.0×10 以下であることがより好ましく、 1.0×10^{-1} 以上、 5.0 以下であることがさらに好ましく、 5.0×10^{-1} 以上、 2.0 以下であることが特に好ましい。動的光散乱粒径測定における散乱強度比(A/B)は、高分子電解質溶液中における高分子の分散性を判断するために用いられる。すなわち、溶解の尺度となり得る。散乱強度比(A/B)の測定は、後述の実施例に記載された方法により行なうことができる。散乱強度($1/\text{nm}$)の比(A/B)は、 1.0×10 以下であることにより、高分子電解質の溶媒に対する分散性がより向上する傾向にある。すなわち、散乱強度(B)が、散乱強度(A)に対して大きくなるに従い、高分子電解質の溶媒に対する分散性が向上する傾向にある。散乱強度比(A/B)が、 1.0×10^{-2} 以上であることにより、高分子電解質が分解し、低分子化することを抑制できる傾向にある。散乱強度比(A/B)は、滞留時間を短くする、または溶解する際の温度を低くすることにより大きな値とでき、滞留時間を長くする、または溶解する際の温度を高くすることにより小さな値とでき、所望の散乱強度比(A/B)とすることができる。

高分子電解質の溶媒に対する溶解を判断する基準として、上記動的光散乱粒径測定における散乱強度比(A/B)以外の測定方法として、固形分重量が20質量%の高分子電解質溶液のUV測定における波長800nmの透過

率を用いることもできる。高分子電解質溶液の透過率は、特に限定されないが、90%以上であることが好ましく、95%以上であることがより好ましく、98%以上であることがさらに好ましい。高分子電解質溶液の透過率が、90%以上であることにより、高分子電解質の溶媒に対する分散性が向上する傾向にある。前記UV測定は、後述の実施例に記載された方法により行なうことができる。

[0336] 高分子電解質に含まれるフッ素イオンの濃度は、特に限定されないが、フルオロ樹脂G1の固形分重量に対して、0.1ppm（ppmは、parts per million、を示す）以上、500ppm以下であることが好ましい。フッ素イオン濃度を500ppm以下とすることで、イオン交換膜の耐熱水溶解性、及びイオン交換膜を燃料電池用電極触媒層として使用した場合に、燃料電池の化学的耐久性が向上する傾向にある。

イオン交換膜に含まれるFe濃度は、特に限定されないが、フルオロ樹脂G1の固形分重量に対して、0.010ppm以上、10ppm以下であることが好ましく、0.050ppm以上、5ppm以下であることがより好ましく、0.10ppm以上、1ppm以下であることがさらに好ましい。Fe濃度が10ppm以下であることにより、イオン交換膜を燃料電池に使用する場合、燃料電池運転中のラジカル発生を誘発するFeの濃度が少なくなり、イオン交換膜の劣化が抑制され、燃料電池の化学的耐久性が向上する傾向にある。Fe濃度が0.010ppm以上であることにより、Feを除去する工程を経ることなく、高分子電解質溶液、及びイオン交換膜を製造することができ、生産性が向上する傾向にある。

[0337] イオン交換膜に含まれるフルオロ樹脂G1の高分子鎖末端の構造は、特に限定されないが、 $-CF_2H$ 基、 $-CF_3$ 基、 $-COOH$ 基、 $-COONa$ 基等が挙げられる。このなかでも、 $-CF_2H$ 基が好ましい。フルオロ樹脂G1の高分子鎖末端の総数に対する $-CF_2H$ 基の量は、40%以上であることが好ましく、50%以上であることがより好ましく、90%以上であることがさらに好ましい。フルオロ樹脂G1の高分子鎖末端の総数に対する $-CF_2H$

基の量が、40%以上であることにより、末端が-COOH基や-COONa基であるイオン交換膜と比較して、フェントン耐性が向上し、イオン交換膜を燃料電池に使用する場合、燃料電池の化学的耐久性が向上する傾向にある。また、末端が-CF₃基であるイオン交換膜と比較して、フッ素化工程等の後負荷の製造プロセスを経る必要がないため、生産性が向上する傾向にある。

[0338] イオン交換膜の換算突き刺し強度（湿潤状態での突き刺し強度を、25 μmあたりに換算した値）は、30 gf / 25 μm以上であることが好ましく、40 gf / 25 μm以上であることがより好ましく、50 gf / 25 μm以上であることがさらに好ましい。換算突き刺し強度が30 gf / 25 μm以上とすることで、薄膜のイオン交換膜を製造するために必要となる機械強度が得られる傾向にある。本実施形態においては、換算突き刺し強度の上限は特に設けないが、適度な含水率を確保する観点から、100 gf / 25 μm以下とすることが好ましい。

[0339] （巻回体）

本実施形態における巻回体とは、帯状の膜を、筒状のコアの周囲に巻き取ったものを指す。コアの材質は、特に限定されないが、樹脂、金属などが挙げられる。樹脂としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ABS樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリイミド、ポリアミド、ポリアミドイミドなどが挙げられる。

[0340] （巻回体に巻き取るイオン交換膜の幅と長さ）

連続的に製膜したイオン交換膜を巻回体として巻き取る際のイオン交換膜の幅は、100 mm以上、1,000 mm以下であることが好ましく、150 mm以上、800 mm以下であることがより好ましく、200 mm以上、600 mm以下であることがさらに好ましい。イオン交換膜の幅が100 mm以上であることにより、例えば、燃料電池、及びレドックスフロー電池に用いられるイオン交換膜とした際、燃料電池、及びレドックスフロー電池のセル面積が大きくなり、大きな出力を得ることができる。イオン交換膜の幅

が600mm以下であることにより、イオン交換膜の膜厚のバラつきを小さくできる傾向にある。

イオン交換膜の長さは、0.1m以上、1,000m以下であることが好ましく、0.5m以上、700m以下であることがより好ましく、1.0m以上、500m以下であることがさらに好ましい。イオン交換膜の長さを1m以上とすることにより、高分子電解質溶液の塗布膜の厚みが均一となり、得られるイオン交換膜の膜厚の均一性が向上する傾向にある。イオン交換膜の長さを500m以下とすることにより、得られる巻回体1体当たりの重量が軽減され、取扱い性が向上する傾向にある。

[0341] <レドックスフロー電池用セル>

本実施形態のイオン交換膜の用途としては、レドックスフロー電池用セル、レドックスフロー電池、固体高分子電解質型燃料電池、食塩電解、アルカリ水電解、二酸化炭素電解還元等が例示され、好適な用途としては、レドックスフロー電池用セル、レドックスフロー電池が挙げられる。

レドックスフロー電池用セルは、第1のレドックス活物質を含む第1の電解液と、第2のレドックス活物質を含む第2の電解液と、前記第1の電解液と接触している第1の電極と、前記第2の電解液と接触している第2の電極と、前記第1の電解液と第2の電解液との間に配された、隔膜と、を含み、構成される。なお、当業者であれば一般的に利用する前記構成要素以外の要素、及びレドックスフロー電池用セルに関する公知文献、及び特許等の公知情報から知りうる要素を含んでもよい。前記要素を例示するならば、バイポーラプレート、フレーム、圧縮性シール、導電添加剤、バラシングセル等が挙げられる。

[0342] 図1は、前記レドックスフロー電池用セルの概要図の一例を示す。レドックスフロー電池用セル10は、第1の電極からなる電極1（図1中では、正極、である）を含むセル室2と、第2の電極からなる電極3（図1中では、負極、である）を含むセル室4と、前記セル室2と、前記セル室4とを隔離分離させる、隔膜としての隔膜5と、を含む電解槽6を有する。前記セル室

2、及びセル室4は、レドックス活物質を含む電解液を含む。レドックス活物質を含む電解液は、例えば、それぞれ電解液タンク7、及びタンク8によって貯蔵され、ポンプ等によって各セル室に供給される。また、レドックスフロー電池用セルによって生じた電流は、交流／直流変換装置9を介して、直流から交流に変換されてもよいし、交流／直流変換装置9を介して、交流から直流に変換されて、レドックスフロー電池用セルを充填してもよい。本実施形態のレドックスフロー電池用セルは、レドックスフロー二次電池用セルであることが好ましい。

[0343] <レドックスフロー電池>

前記レドックスフロー電池用セルを積層させることによって、レドックスフロー電池とすることができる。積層させる際、各レドックスフロー電池用セル間は、バイポーラプレートを通じて、電氣的に通電させることができる。

バイポーラプレートの材質としては、特に限定されず、炭素、グラファイト、金属が例示される。また、前記材質は、炭素粒子、炭素繊維、金属粒子、金属繊維、グラフェン、及びカーボンナノチューブを分散させていてもよい。

前記材質は、1種単独でも、複数種を組み合わせてもよい。

バイポーラプレートは、電極と、電解液との接触を向上できる場合があることから、種々の流路を有していてもよい。流路としては、特に限定されず、Serpentine、Interdigitated、Parallel、Multi-parallel、Discontinuous、及び前記流路を組み合わせた流路が例示できる。

[0344] <電解液>

本実施形態における電解液は、レドックス活物質と、電解溶媒と、を含む液体である。

レドックス活物質とは、レドックスフロー電池用セルにおいて、起電力に直接関与するレドックス活性を有する物質である。本実施形態において用い

られるレドックス活物質としては、特に限定されないが、金属系レドックス活物質、非金属系レドックス活物質、有機系レドックス活物質等が挙げられ、いずれも中性化合物であってもイオン性化合物であってもよい。

金属系レドックス活物質は、少なくとも1つの金属原子を含む物質であり、同種の金属原子を複数含んでもよく、異種の金属を複数含んでもよい。金属系レドックス活物質に用いられる金属原子としては、特に限定されないが、アルミニウム、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、錫、鉛、及びセリウム等が挙げられ、これらの中でも、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、及びセリウムが好ましい。また、第1のレドックス活物質と、第2のレドックス活物質を同種とできる観点からは、バナジウム、鉄、銅、錫が好ましく、バナジウム、鉄がさらに好ましく、バナジウムが特に好ましい。

金属系レドックス活物質は、一般的に用いられる活物質配位子を有していてもよく、配位子を例示するならば、シアノ化物イオン、アセチルアセトン、エチレンジアミン、エチレンジアミン四酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、一酸化炭素、ピピリジン、ピピラジン、エチレングリコール、プロピレングリコール、エタンジチオール、ブタンジチオール、テルピリジン、ジエチレントリアミン、トリアザシクロノナン、トリス（ヒドロキシメチル）アミノメタン、アスコルビン酸、クエン酸、グリコール酸、グルコン酸、酢酸、ギ酸、安息香酸、リンゴ酸、マレイン酸、フタル酸、サルコシン酸、サリチル酸、シュウ酸、尿素、アミノフェノラート、及び乳酸等が挙げられる。

活物質配位子は、1種単独でも、複数種を組み合わせてもよい。

非金属系レドックス活物質に用いられる物質は、特に限定されないが、塩素、臭素、硫黄、ポリスルフィド等が挙げられる。

有機系レドックス活物質としては、特に限定されないが、ビオロゲン、その誘導体、及び高分子側鎖にビオロゲン構造を有する化合物、2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-ピペリジニルオキシラジカル、その誘導体、及び高分子側鎖に2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-ピペリジニルオキシラジカ

ル構造を有する化合物、フェロセン、その誘導体、及び高分子側鎖にフェロセン構造を有する化合物、キノン、その誘導体、及び高分子側鎖にキノン構造を有する化合物、アントラキノン、その誘導体、及び高分子側鎖にアントラキノン構造を有する化合物、キノキサリン、その誘導体、及び高分子側鎖にキノキサリン構造を有する化合物等が挙げられる。

レドックス活物質は1種単独でも、複数種を組み合わせてもよい。

[0345] 前記レドックス活物質をレドックスフロー電池用セルに用いる際には、正極の電解液に用いるレドックス活物質と、負極の電解液に用いるレドックス活物質と、を所望の特性に応じて組み合わせて用いることができる。レドックス活物質の組み合わせとしては、特に限定されないが、バナジウム／バナジウム、鉄／鉄、鉛／鉛、銅／銅、鉄／クロム、クロム／臭素、亜鉛／臭素、ポリスルフィド／臭素、亜鉛／セリウム、亜鉛／ニッケル、亜鉛／セリウム、亜鉛／ヨウ素、チタン／マンガン、バナジウム／セリウム、バナジウム／マンガン等の組み合わせが挙げられる。これらの中でも、高い起電力が得られ、充放電における安定性に優れることから、バナジウム／バナジウム、鉄／鉄、鉄／クロム、クロム／臭素、亜鉛／臭素、チタン／マンガンが好ましく、バナジウム／バナジウム、鉄／鉄、亜鉛／臭素がより好ましく、バナジウム／バナジウムが特に好ましい。

正極、及び負極のレドックス活性物質が、いずれもバナジウムである場合、バナジウムレドックスフロー電池用セル、バナジウムレドックスフロー電池、とも表現される。また、正極、及び負極のレドックス活物質が、いずれもバナジウムである場合、正極においては、 $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$ 、負極においては、 $\text{V}^{2+}/\text{V}^{3+}$ のレドックスカップルを用いて、酸化還元反応を利用することで、充放電を行う。充電時には、前記酸化還元反応に伴い、正極のセル室ではプロトン (H^+) が過剰になり、一方負極のセル室では、プロトン (H^+) が不足する。隔膜は正極のセル室の過剰なプロトンを選択的に負極室に移動させ電気的中性が保たれる。放電時には、この逆の反応が進み、電気的中性が保たれる。

[0346] 電解液に用いられる電解溶媒としては、特に限定されないが、水、アルコール類、ニトリル類、エステル類、ケトン類、エーテル類、脂肪族炭化水素類、芳香族炭化水素類等が挙げられる。これらの中でも、レドックスフロー電池用セルを動作させる際の安全性が向上する観点から、水、であることが好ましい。

前記電解溶媒を具体的に例示するならば、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ヘキサノール、シクロヘキサノール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、グリセロール等のアルコール類、アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル類、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、メチルテトラヒドロフラン、ジオキサン、エチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類、ペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン、オクタン、クロロホルム、ジクロロメタン、テトラクロロメタン等の脂肪族炭化水素類、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、フェノール、クレゾール等の芳香族炭化水素類等が挙げられる。

電解液に用いられる電解溶媒は、1種単独でも、複数種を組み合わせてもよい。

[0347] 電解液には、さらに電解質を用いてもよい。前記電解質は、電解液中において、イオンに乖離し、電解液の電気伝導性を向上させる物質である。電解質としては、特に限定されないが、硫酸、塩酸、硝酸、酢酸、リン酸、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、酢酸ナトリウム等が挙げられる。

電解液に用いられる電解質は、1種単独でも、複数種を組み合わせてもよい。

[0348] 電解液には、所望の電解液の特性に応じて、添加剤を加えてもよい。添加剤としては、特に限定されないが、エチレングリコール、ジエチレングリコ

ール、ポリエチレングリコール、グリセロール、マンニトール、ソルビトール、ペンタエリスリトール、トリス（ヒドロキシメチル）アミノメタン、コーンスターチ、コーンシロップ、ゼラチン、グリセロール、グアーガム、ペクチン、界面活性剤等が挙げられる。

電解液に用いられる添加剤は、1種単独でも、複数種を組み合わせてもよい。

[0349] <電極>

本実施形態の電極は、特に限定されない。電極としては、例えば、金属電極、及び炭素電極が挙げられる。

金属電極の材質としては、特に限定されないが、アルミニウム、金、銀、銅、クロム、モリブデン、ニッケル、タリウム、チタン、イリジウム、亜鉛、錫、前記金属の複合物等が挙げられる。金属電極の形状としては、特に限定されないが、板状、格子状、網目状（菱形、亀甲型）、線状、棒状等が挙げられる。

炭素電極としては、特に限定されないが、ガラス状炭素電極、熱分解炭素電極、炭素フェルト電極、炭素ペーパー電極、炭素フォーム電極、炭素クロス電極、炭素ニット電極、カーボンナノファイバーシート電極、活性炭繊維シート電極等が挙げられる。前記電極において、電極内部に液体や気体を流通させる用途においては、連続空隙を有することが好ましく、連続空隙を有する多孔質体であることがより好ましい。連続空隙を有する炭素電極としては、炭素フェルト電極、炭素ペーパー電極、炭素フォーム電極、炭素クロス電極、炭素ニット電極、カーボンナノファイバーシート電極、活性炭繊維シート電極等が例示される。これらの中でも、柔軟性が高く、表面積が大きいことため抵抗を低減させることができる観点から、炭素フェルト、炭素ペーパー、炭素フォームが好ましく、炭素フォームがより好ましい。炭素フォームは、炭素部分が三次元的に連続した構造を有することが好ましい。炭素フォームは、高い柔軟性と高い表面積とできることから、線状部と、前記線状部を結合する結合部とを有することが好ましい。

炭素フェルト、及び炭素ペーパーを具体的に例示するならば、SGL CARBON社製SIGRACELL（登録商標）KFDシリーズ、GFAシリーズ、GFDシリーズ、SGLシリーズ、及びSIGRACET（登録商標）シリーズ、東洋紡株式会社製炭素フェルト（例えば、XF30A、BW-309）、日本カーボン株式会社製CARBORON（登録商標）GFシリーズ（例えば、GF-20、GF-3F）、東レ株式会社製トレカ（商標）TGPシリーズ、三菱ケミカルズ社製PYROFIL（商標）シリーズ、GRAFIL（商標）シリーズ、昭和電工株式会社製VGCF（登録商標）シート、MERSEN社製炭素フェルト、及びグラファイトフェルト等が挙げられる。これらは、必要に応じて酸化等の活性化処理が施されていてもよい。

炭素フォームは、公知の方法（国際出願公開特許2018/096895号公報、国際出願公開特許2018/168741号公報、国際出願公開特許2020/045645号公報）により製造することができる。

電極は、1種単独でも、複数種を組み合わせ用いてもよい。

[0350] <膜電極接合体>

本実施形態における膜電極接合体は、イオン交換膜と、少なくとも一つの電極と、を接合した構造である。該接合とは、イオン交換膜と、少なくとも一つの電極とが、つなぎ合わされることであり、接合することによって、イオン交換膜と、少なくとも一つの電極とは一体化することができる。例えば、イオン交換膜と、2つの電極とを備えた隔膜電極接合体においては、レドックスフロー電池用セルを組立てる際に、電極と、イオン交換膜と、電極と、を順番に組み立てる工程が不要となり、1つの工程とでき、製造コストが抑制できる傾向にあることから、好ましく用いられる場合がある。

イオン交換膜と、少なくとも一つの電極と、を接合する方法としては、特に限定されないが、熱プレス、及び／または熱ロールプレスを用いる方法が例示される。

接合する際の温度は、特に限定されないが、イオン交換膜と、電極との接

合が不十分である場合には、イオン交換膜の弾性率が低下し、イオン交換膜と、電極との接合が向上する傾向にあることから、室温以上とすることが好ましい。イオン交換膜の変質が抑制できる傾向にあることから、接合する際の温度は、250℃以下であることが好ましく、200℃以下であることがより好ましく、170℃以下であることがさらに好ましく、150℃以下であることが特に好ましい。

接合する際の圧力は、特に限定されないが、0MPaを越える圧力である。イオン交換膜と、電極との接合が向上する傾向にあることから、0.01MPa以上であることが好ましく、0.05MPa以上であることがより好ましく、0.08MPa以上であることがさらに好ましく、0.1MPa以上であることが特に好ましい。電極の変質が抑制できる傾向にあることから、100MPa以下であることが好ましく、50MPa以下であることがより好ましく、20MPa以下であることがさらに好ましく、10MPa以下であることが特に好ましい。

接合する際の時間は、特に限定されないが、0秒を越える時間である。イオン交換膜と、電極との接合が向上する傾向にあることから、0.01秒以上であることが好ましく、0.1秒以上であることがより好ましく、0.5秒以上であることがさらに好ましく、1秒以上であることが特に好ましい。膜電極接合体を製造する際のコストが低減できる傾向にあることから、10時間以下であることが好ましく、5時間以下であることがより好ましく、2時間以下であることがさらに好ましく、1時間以下であることが特に好ましい。

接合する際の雰囲気は、特に限定されないが、空気、窒素、アルゴンが例示される。膜電極接合体を製造する際のコストが低減できる傾向にあることから、空気、窒素が好ましく、空気がより好ましい。

本実施形態の膜電極接合体の用途は、レドックスフロー電池用セル、レドックスフロー電池、固体高分子電解質型燃料電池、食塩電解、アルカリ水電解、二酸化炭素電解還元等が例示され、好適な用途としては、レドックスフ

ロー電池用セル、レドックスフロー電池が挙げられる。

[0351] 本実施形態のレドックスフロー電池用セル、及びレドックスフロー電池を用いることによって、電力の供給・需要量を平滑化し、太陽光エネルギーや風力エネルギーなどの再生可能エネルギー源から得られる変動する電力を安定化させる機構を提供することができる。より具体的に例示するならば、再生可能エネルギー源から得られる電力の統合、電力ピーク負荷シフト、送配電網の安定化、ベースロード電力、エネルギー裁定取引、弱送配電網のサポート、周波数調整、及び前記の任意の組み合わせを提供することが可能となる。また、送配電網を利用しない遠隔キャンプ、前線作戦基地、送配電電気通信、遠隔センサ等の電源としても利用できる。

本実施形態のレドックスフロー電池用セル、及びレドックスフロー電池は、制御システムや電力調節ユニットを備えることができる。

制御システムを用いることで、各種のバルブ、ポンプ、循環回路、センサ、緩和装置、その他の電子／ハードウェア制御装置、安全防護装置などの動作を制御することができる。

電力調整ユニットを用いることで、入力電力の電圧、及び電流をレドックスフロー電池用セル、及び／またはレドックスフロー電池に最適な形に変換でき、出力電力の電圧、及び電流を任意の用途に最適な形に変換できる。例えば、レドックスフロー電池用セル、及び／またはレドックスフロー電池が送配電網に接続されている場合、充電サイクルにおいて、電力調節ユニットは、入力AC電力を適した電圧、及び電流のDC電力に変換できる。また、放電サイクルにおいては、レドックスフロー電池用セル、及び／またはレドックスフロー電池はDC電力を生成し、電力調節ユニットは、前記DC電力を送配電網に送るのに適した電圧と周波数のAC電力に変換することができる。

[0352] 以下、本実施形態を実施例によってさらに具体的に説明するが、以下の実施例に限定されるものではない。

[0353] <膜厚測定A>

隔膜の膜厚は、膜厚計「543-551-1/215-151」(Mitutoyo社製)を用いて測定した。なお、膜厚は、5ヶ所で計測した結果の平均値を用いた。

[0354] <膜厚測定B>

アニオン交換性樹脂層の膜厚は、隔膜の断面を走査型電子顕微鏡(SEM)で観察し、測定した。具体的には、SEM「SU8010」(株式会社日立ハイテクノロジーズ製)を用いて、2万倍の観察像において膜厚を測定した。隔膜の断面出しは、隔膜をエポキシ樹脂系接着剤(コニシ社製、「エポクリヤー」)で包埋した後、ミクロトーム「EM UC7」(ライカ社製)を用いて行った。なお、隔膜を包埋する際、アニオン交換性樹脂層とエポキシ樹脂系接着剤が接触する場合には、測定する隔膜のアニオン交換性樹脂層の面に、スルホン酸膜「ナフィオン(商標)NR211」(ケマーズ社製)を載せ、プレス機(北川精機社製、「KVHC11」)にて、室温、2MPa、30秒の条件で積層した膜を、前記同様に包埋し、断面出しを行った。なお、膜厚は、5ヶ所観察した結果の平均値を用いた。

[0355] <当量重量(EW)測定>

測定対象0.02~0.10gを50mLの25℃飽和NaCl水溶液(0.26g/mL)に浸漬し、攪拌しながら10分間放置した後、フェノールフタレイン(富士フィルム和光純薬社製、試薬特級)を指示薬として0.01mol/L水酸化ナトリウム水溶液(富士フィルム和光純薬社製、容量滴定用)を用いて中和滴定した。

より具体的には、中和滴定後得られた酸性基がNaとなった膜を純水ですすいだ後、真空定温乾燥機(東京理科器械(株)社製、VOS-451SD)を用いて真空乾燥し、秤量した。中和に要した水酸化ナトリウムの当量をM(mmol)、真空乾燥後の測定対象の質量をW(mg)とし、下記式より当量重量(g/eq)を求めた。

$$\text{当量重量} = (W/M) - 22$$

なお、測定対象の酸性基の少なくとも一部が塩基性物質と反応し塩を形成

している場合、以下の（１）～（２）の手順にて、処理してから前述の測定を行った。

（１）測定対象を 1 m o l / L 硫酸（富士フィルム和光純薬社製、容量分析用）に浸漬した。

（２）１時間 6 0 ° C で加熱した後、水洗する操作を 3 回繰り返した。

[0356] <メルトフローインデックス（MFI）測定>

メルトフローインデックス（MFI）の測定は、ASTM : D 1 2 3 8 に準拠して（測定条件：温度 2 7 0 ° C、荷重 2 1 6 0 g）測定した。MFI は、押し出された物質の重量を 1 0 分間あたりのグラム数（g / 1 0 分）で表した。

[0357] <メルトフローレート（MFR）測定>

メルトフローレート（MFR）測定は、JIS K-7210 に基づき、オリフィスの内径 2. 0 9 m m、長さ 8 m m の装置を用いて温度 2 7 0 ° C、荷重 2. 1 6 k g の条件で、フルオロ樹脂 G 1 前駆体のメルトフローレート（MFR、g / 1 0 分）を測定した。

[0358] <レドックスフロー電池用セル評価>

レドックスフロー電池用セル評価には、バイトン（商標）ゴム製ガスケット、ポリ塩化ビニリデン製流路枠、銅製の電極端子を備えた黒鉛製バイポーラプレート（材質は、東海カーボン社製「G347」）、アクリル樹脂製エンドプレートから構成されるセルを用いた。隔膜は、実施例、及び比較例で作製した隔膜を、5 0 × 9 0 m m に切り出して用いた。バイトン（商標）ゴム製ガスケットは、電極の圧縮率（圧縮前後の厚さの比）が 5 0 % になるように膜厚を調節した。電極は、2 0 × 2 5 m m に切り出して使用した。

隔膜、2 枚の電極、及びセル構成部材を、アクリル樹脂製エンドプレート、銅製の電極端子を備えた黒鉛製バイポーラプレート、バイトン（商標）ゴム製ガスケット、ポリ塩化ビニリデン製流路枠、電極、隔膜、電極、バイトン（商標）ゴム製ガスケット、銅製の電極端子を備えた黒鉛製バイポーラプレート、アクリル樹脂製エンドプレートの順序に従って組み合わせ、ステン

レス製ボルトを用いて締結した。なお、ポリ塩化ビニリデン製流路枠と、隔膜との間にも、バイトン（商標）ゴム製ガスケットを設置した。電解液タンクにバナジウムイオン濃度 1.6 M、バナジウムイオン価数 3.5 価、硫酸イオン濃度 4.5 M のバナジウム硫酸溶液を 7 mL 加え、流速 7 mL/min にて循環した。充放電試験は充放電電源装置「PFX2011」（製品名、菊水電子工業株式会社製）、コントロールユニット「PFX2121」（製品名、菊水電子工業株式会社製）を用いて、定電流法にて行った。電圧範囲は 1.00～1.55 V、電流密度は 80 mA/cm² とした。

[0359] <電流効率>

電流効率は、充放電 100 サイクル時の放電容量を充電容量によって除して求めた。

[0360] <電圧効率>

電圧効率は、充放電 100 サイクル時の放電平均電圧を充電平均電圧によって除して求めた。

[0361] <電力効率>

電力効率は、充放電 100 サイクル時の放電電力量を充電電力量によって除して求めた。

[0362] [製造例 1：炭素フォーム電極の製造]

国際出願公開特許 2020/045645 号公報の実施例 9 を参考に、下記の方法にて、炭素フォーム電極を製造した。

メラミン樹脂フォーム（寸法：400 mm×400 mm×40 mm）の周囲に、厚さ 1.2 mm の SUS 板をスペーサーとして配置し、上下から厚さ 10 mm の黒鉛板で挟み込んで真空熱プレス機（北川精機社製、KVHC-11）に導入した。次いで、真空ポンプにて減圧排気しつつ、プレス機内の温度を 5℃/分の昇温速度で 360℃まで昇温し、5 分間保持した。昇温中、及び 360℃で保持する間、3.0 MPa の圧力でプレスを行った。その後、機内の温度を 50℃まで降温した後、真空ポンプを停止し、プレスを解除した。

得られたプレス後のサンプルを熱処理炉（アルバック社製、6-L14）内に投入し、減圧排気しつつ炉内に2 L／分の流量で窒素ガスを供給しながら、炉内の温度を5℃／分の昇温速度で1100℃まで昇温し、1時間保持した。その後、炉内の温度を室温まで降温した後、真空ポンプを停止した。

得られた熱処理後のサンプルを、330℃の炉内温度に設定され、1 L／分の流量で乾燥空気が供給されたメッシュベルト式電気炉内に投入し、1時間保持することで、炭素フォーム電極を製造した。

[0363] [製造例2]

特開2002-231269号公報の比較例2に従い、上記一般式G8：
 $CFZ^1 = CZ^2Z^3$ [G8] ($Z^1 = Z^2 = Z^3 = F$) と、上記一般式G9：
 $CF_2 = CF - O - (CF_2CFXO)_n - A$ [G9] ($X = CF_3$ 、 $A = (CF_2)_2 - SO_2F$) と、の共重合体であるフルオロ樹脂G1前駆体を製造した。ポリエチレンテレフタレート基材上に、Tダイ法を用いて得られたフルオロ樹脂G1前駆体を成膜した。得られた基材上のフルオロ樹脂G1前駆体膜の厚さを膜厚測定Aで測定した結果、50 μm、であった。製造したフルオロ樹脂G1前駆体に対し、MF1測定を行った結果、20 g／10分であった。

[0364] [製造例3]

製造例2で得られたフルオロ樹脂G1前駆体膜を、基材より剥がし、アルカリ混合液（ジメチルスルホキシド（富士フィルム和光純薬社製、試薬特級、以下記載のあるジメチルスルホキシドは同じ製造メーカー、及び規格を用いた）と、水酸化カリウム（富士フィルム和光純薬社製、試薬特級、以下記載のある水酸化カリウムは同じ製造メーカー、及び規格を用いた）と、蒸留水（林純薬工業社製、以下記載のある蒸留水は同じ製造メーカーのものを用いた）との質量比が、5：30：65、である溶液）に浸漬し、95℃で1時間処理した。室温まで放冷した後、処理後の膜を取出し、水洗した。前記のアルカリ混合液による操作を、以下において、「加水分解」、ともいう。

得られた膜を、1 mol／L硫酸（富士フィルム和光純薬社製、容量分析

用、以下記載のある1 mol/L硫酸は同じ製造メーカー、及び規格を用いた)に浸漬し、60℃で1時間処理した。室温まで放冷した後、処理後の膜を取出し、水洗した。得られた膜を、1 mol/L硫酸に浸漬し、60℃で1時間処理し、水洗する、という操作を2回繰り返した。前記の硫酸による操作を、以下において、「H型変換」、ともいう。得られた膜を120℃20分間乾燥することで、フルオロ樹脂G1膜を製造した。

得られた膜に対し、当量重量測定を行ったところ、950 g/eqであった。

[0365] [製造例4]

国際出願公開特許2007/089017号公報の実施例3に従い、上記一般式G8 ($Z^1 = Z^2 = Z^3 = F$)と、上記一般式G9 ($X = CF_3$ 、 $A = (CF_2)_2 - SO_2F$)と、の共重合体であるフルオロ樹脂G1前駆体を製造した。ポリエチレンテレフタレート基材上に、Tダイ法を用いて得られたフルオロ樹脂G1前駆体を成膜した。得られた基材上のフルオロ樹脂G1前駆体膜の厚さを膜厚測定Aで測定した結果、50 μm、であった。製造したフルオロ樹脂G1前駆体に対し、MF1測定を行った結果、16 g/10分であった。

[0366] [製造例5]

製造例4で得られた前駆体膜を、加水分解し、H型変換し、120℃20分間乾燥することで、フルオロ樹脂G1膜を製造した。

得られた膜に対し、当量重量測定を行ったところ、980 g/eqであった。

[0367] [製造例6]

国際出願公開特許2006/028190号公報の実施例3に従い、上記一般式G8 ($Z^1 = Z^2 = Z^3 = F$)と、上記一般式G9 ($X = CF_3$ 、 $A = (CF_2)_2 - SO_2F$)と、の共重合体であるフルオロ樹脂G1前駆体を製造した。ポリエチレンテレフタレート基材上に、Tダイ法を用いて得られたフルオロ樹脂G1前駆体を成膜した。得られた基材上のフルオロ樹脂G1前駆体

膜の厚さを膜厚測定Aで測定した結果、90 μ m、であった。製造したフルオロ樹脂G1前駆体に対し、MF1測定を行った結果、20g/10分であった。

[0368] [製造例7]

製造例6で得られた前駆体膜を、加水分解し、H型変換し、120 $^{\circ}$ C20分間乾燥することで、フルオロ樹脂G1膜を製造した。

得られた膜に対し、当量重量測定を行ったところ、901g/eqであった。

[0369] [製造例8：側鎖複素芳香環樹脂の製造]

1L三ツ口フラスコに、1-ビニルイミダゾール (Sigma-Aldrich社製、150g、1.59mol)、N,N-ジメチルホルムアミド (富士フィルム和光純薬社製、試薬特級、450mL、以下記載のあるジメチルスルホキシドは同じ製造メーカー、及び規格を用いた)、及び攪拌子を入れ、20分間攪拌しながら、窒素バブリングを行った。その後、2,2'-アゾビス (イソブチロニトリル) (富士フィルム和光純薬社製、和光特級、262mg、1.60mmol) を窒素気流下に加え、さらに10分間攪拌しながら、窒素バブリングを行った。1L三ツ口フラスコを、65 $^{\circ}$ Cに設定したオイルバスに入れ、攪拌しながら21時間加熱した後、オイルバスから出し、室温まで放冷した。10Lセパラブルフラスコに、酢酸エチル (富士フィルム和光純薬社製、試薬特級、5.00L) と、攪拌子を入れ、攪拌しながら、1L三ツ口フラスコの内容物を加えた。析出した固体を、ろ過し、得られたろ物を50 $^{\circ}$ Cで真空乾燥することで、白色固体 (83.5g) を得た。2Lフラスコに、得られた白色固体 (83.5g)、メタノール (富士フィルム和光純薬社製、試薬特級、1.25L)、攪拌子を入れ、攪拌することで、溶液を得た。30L容器に酢酸エチル (富士フィルム和光純薬社製、試薬特級、17.5L) を入れ、攪拌機 (新東科学社製) の付いた攪拌翼にて攪拌しながら、2Lフラスコの内容物を加えた。析出した固体を、ろ過し、得られたろ物を50 $^{\circ}$ Cで真空乾燥することで、下記一般式17で表され

る構造を有する側鎖複素芳香環樹脂（72.1 g、NMR純度96.6 mol%）を製造した。

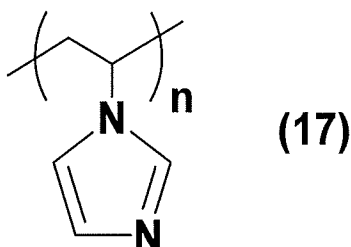
なお、NMR純度は、サンプルをメタノール-d₄（富士フィルム和光純薬社製、NMR用、99.8%（0.05 vol% TMS含有））に溶解し、2-プロパノール（富士フィルム和光純薬社製、試薬特級）を内部標準物質として添加し、下記条件にて¹H NMR測定を行うことで、算出した。また、後述する製造例における¹H NMR測定は、同様に行った。

測定装置：JNM-ECZ400S型核磁気共鳴装置（日本電子株式会社製）

基準物質：テトラメチルシラン（0.00 ppm）

積算回数：8回

[化48]

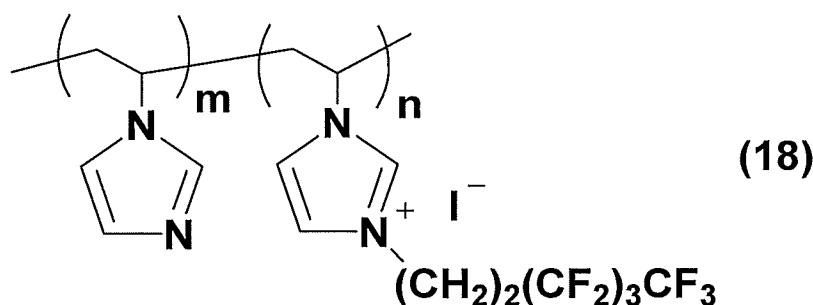


[0370] [製造例9：側鎖複素芳香環樹脂の製造]

200 mL 3口フラスコに、製造例8で製造したポリビニルイミダゾール（6.70 g、71.2 mmol）、N,N-ジメチルホルムアミド（富士フィルム和光純薬社製、試薬特級、100 mL）、攪拌子を入れ、攪拌しながら10分間窒素バブリングを行った。窒素気流下で、200 mL 3口フラスコに、1H, 1H, 2H, 2H-ノナフルオロヘキシルヨード（東京化成工業社製、13.3 g、35.6 mmol）を加えて、10分間窒素バブリングを行った。200 mL 3口フラスコを、80℃に設定したオイルバスに入れ、攪拌しながら24時間加熱した後、オイルバスから出し、室温まで放冷した。2 L ビーカーに、酢酸エチル（富士フィルム和光純薬社製、試薬特級、1.20 L）、攪拌子を入れ、攪拌しながら、200 mL 3口フラス

コの内容物を加えた。析出した固体をろ過し、得られたろ物を60℃真空乾燥することで、粗生成物(15.7g)を得た。300mLフラスコに、粗生成物(15.7g)、メタノール(富士フィルム和光純薬社製、試薬特級、100mL)、2,2,2-トリフルオロエタノール(富士フィルム和光純薬社製、和光特級、60mL)、攪拌子を入れ、攪拌し、溶液を得た。4Lビーカーに酢酸エチル(富士フィルム和光純薬社製、試薬特級、1.76L)、攪拌子を入れ、攪拌しながら、300mLフラスコの内容物を加えた。析出した固体を、ろ過し、得られたろ物を60℃で真空乾燥することで、下記一般式18で表される構造単位を有する側鎖複素芳香環樹脂(14.7g)を製造した。得られたものを、内部標準物質を用いずに¹H NMR測定した結果、 $m=0.5$ 、 $n=0.5$ であった(m 及び n は側鎖複素芳香環樹脂中のモル比率を示し、イミダゾール構造の3Hと、 $(CH_2)_2$ の4Hとの比率から、 m 、 n を算出した)。

[化49]

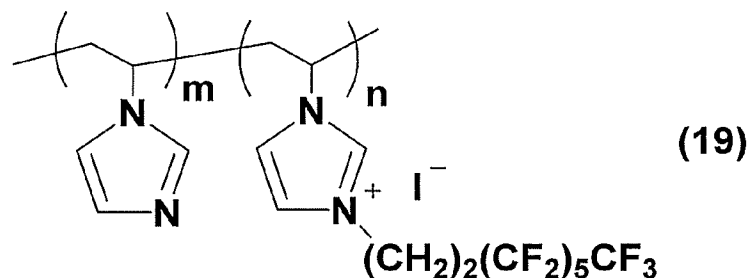


[0371] [製造例10：側鎖複素芳香環樹脂]

200mL 3口フラスコに、製造例8で製造したポリビニルイミダゾール(5.70g、60.6mmol)、N,N-ジメチルホルムアミド(富士フィルム和光純薬社製、試薬特級、85.5mL)、攪拌子を入れ、攪拌しながら10分間窒素バブリングを行った。窒素気流下で、200mL 3口フラスコに、1H, 1H, 2H, 2H-トリデカフルオロ-n-オクチルヨージド(東京化成工業社製、14.4g、30.3mmol)を加えて、10分間窒素バブリングを行った。200mL 3口フラスコを、80℃に設定し

たオイルバスに入れ、攪拌しながら24時間加熱した後、オイルバスから出し、室温まで放冷した。2Lビーカーに、酢酸エチル（富士フィルム和光純薬社製、試薬特級、1.05L）、攪拌子を入れ、攪拌しながら、200mL三口フラスコの内容物を加えた。析出した固体をろ過し、得られたる物を60℃真空乾燥することで、粗生成物（15.2g）を得た。300mLフラスコに、粗生成物（15.7g）、メタノール（富士フィルム和光純薬社製、試薬特級、100mL）、2,2,2-トリフルオロエタノール（富士フィルム和光純薬社製、和光特級、50mL）、攪拌子を入れ、攪拌し、溶液を得た。4Lビーカーに酢酸エチル（富士フィルム和光純薬社製、試薬特級、1.65L）、攪拌子を入れ、攪拌しながら、300mLフラスコの内容物を加えた。析出した固体を、ろ過し、得られたる物を60℃で真空乾燥することで、下記一般式19で表される構造単位を有する側鎖複素芳香環樹脂（14.4g）を製造した。得られたものを、内部標準物質を用いずに¹H NMR測定した結果、 $m=0.5$ 、 $n=0.5$ であった（ m 及び n は側鎖複素芳香環樹脂中のモル比率を示し、イミダゾール構造の3Hと、 $(CH_2)_2$ の4Hとの比率から、 m 、 n を算出した）。

[化50]

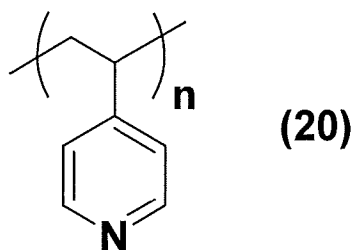


[0372] [製造例11：側鎖複素芳香環樹脂]

2Lフラスコに、ポリ（4-ビニルピリジン）（Sigma-Aldrich社製、average Mw~160,000、120g）、エタノール（富士フィルム和光純薬社製、試薬特級、1.37L）、攪拌子を入れ、攪拌し、溶液とした。30Lステンレス製タンクに蒸留水（林純薬工業社製、13.5L）を入れ、2Lフラスコの内容物を加えた。析出した固体を回

収し、80℃の真空乾燥機で乾燥させて粉碎し、下記一般式(20)で表される構造単位を有する側鎖複素芳香環樹脂(ポリ(4-ビニルピリジン))を得た(104g、NMR純度98.9mol%)。NMR純度は、¹H NMR測定により算出した。

[化51]

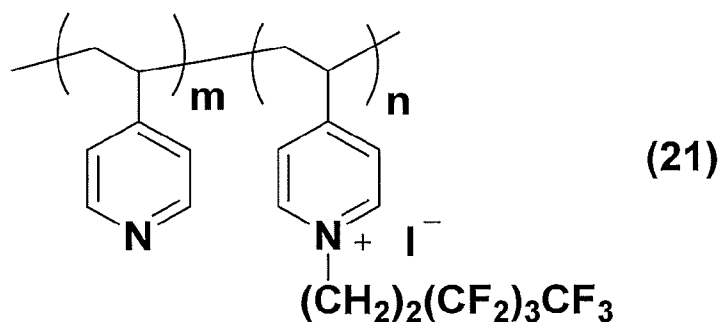


[0373] [製造例12]

200mL 3口フラスコに、製造例11で製造したポリ(4-ビニルピリジン)(7.20g、68.5mol)、N,N-ジメチルホルムアミド(富士フィルム和光純薬社製、試薬特級、108mL)、攪拌子を入れ、攪拌しながら10分間窒素バブリングを行った。窒素気流下で、200mL 3口フラスコに、1H, 1H, 2H, 2H-ノナフルオロヘキシルヨージド(東京化成工業社製、12.8g、34.2mol)を加えて、10分間窒素バブリングを行った。200mL 3口フラスコを、100℃に設定したオイルバスに入れ、攪拌しながら24時間加熱した後、オイルバスから出し、室温まで放冷した。2Lビーカーに、酢酸エチル(富士フィルム和光純薬社製、試薬特級、1.30L)、攪拌子を入れ、攪拌しながら、200mL 3口フラスコの内容物を加えた。析出した固体をろ過し、得られたろ物を80℃真空乾燥することで、粗生成物(16.8g)を得た。300mL フラスコに、粗生成物(16.8g)、N,N-ジメチルホルムアミド(富士フィルム和光純薬社製、試薬特級、170mL)、攪拌子を入れ、攪拌し、溶液を得た。4Lビーカーにジエチルエーテル(富士フィルム和光純薬社製、試薬特級、2.50L)、攪拌子を入れ、攪拌しながら、300mL フラスコの内容物を加えた。析出した固体を、ろ過し、得られたろ物を80℃で真空

乾燥することで、下記一般式 21 で表される構造単位を有する側鎖複素芳香環樹脂 (13.5 g) を製造した。得られたものを、内部標準物質を用いずに $^1\text{H NMR}$ 測定した結果、 $m = 0.46$ 、 $n = 0.54$ であった (m 及び n は側鎖複素芳香環樹脂中のモル比率を示し、ピリジン構造の 4 H と、 $(\text{CH}_2)_2$ の 4 H との比率から、 m 、 n を算出した)。

[化52]

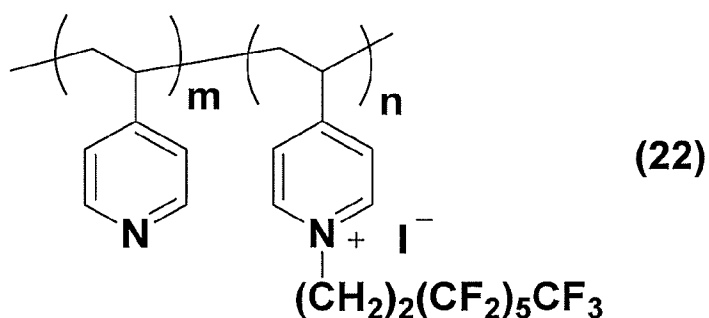


[0374] [製造例 13]

200 mL 3口フラスコに、製造例 11 で製造したポリ(4-ビニルピリジン) (6.20 g、59.0 mmol)、N,N-ジメチルホルムアミド (富士フィルム和光純薬社製、試薬特級、93.0 mL)、攪拌子を入れ、攪拌しながら10分間窒素バブリングを行った。窒素気流下で、200 mL 3口フラスコに、1H, 1H, 2H, 2H-トリデカフルオロ-n-オクチルヨード (東京化成工業社製、14.0 g、29.5 mmol) を加えて、10分間窒素バブリングを行った。200 mL 3口フラスコを、100°C に設定したオイルバスに入れ、攪拌しながら24時間加熱した後、オイルバスから出し、室温まで放冷した。2 L ビーカーに、酢酸エチル (富士フィルム和光純薬社製、試薬特級、1.55 L)、攪拌子を入れ、攪拌しながら、200 mL 3口フラスコの内容物を加えた。析出した固体をろ過し、得られたろ物を80°C真空乾燥することで、粗生成物 (16.8 g) を得た。300 mL フラスコに、粗生成物 (17.0 g)、N,N-ジメチルホルムアミド (富士フィルム和光純薬社製、試薬特級、170 mL)、攪拌子を入れ、攪拌し、溶液を得た。4 L ビーカーにジエチルエーテル (富士フィルム和光

純薬社製、試薬特級、2.50L)、攪拌子を入れ、攪拌しながら、300 mL フラスコの内容物を加えた。析出した固体を、ろ過し、得られたろ物を80°Cで真空乾燥することで、下記一般式22で表される構造単位を有する側鎖複素芳香環樹脂(15.9g)を製造した。得られたものを、内部標準物質を用いずに¹H NMR測定した結果、 $m=0.52$ 、 $n=0.48$ であった(m 及び n は側鎖複素芳香環樹脂中のモル比率を示し、ピリジン構造の4Hと、 $(CH_2)_2$ の4Hとの比率から、 m 、 n を算出した)。

[化53]



[0375] [製造例14]

特許第5474762号を参考に、フッ化オレフィン($CF_2=CF_2$)、及びフッ化ビニル化合物($CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)O(CF_2)_2-SO_3H$)に由来する繰り返し単位を含み、EWが910g/eqのフルオロ樹脂G1を作製した。得られたフルオロ樹脂G1を用い、固形分濃度5質量%の均一な溶液(水:エタノール=50:50質量比)を作製した。前記溶液500gに、水500gを添加し、80°Cにて固形分濃度15質量%まで減圧濃縮した。前記水の添加と、減圧濃縮を繰り返すことで、含有エタノール量が0.1質量%以下となるまで行った。得られた減圧濃縮後の液に、水500gを添加し、80°Cにて減圧濃縮することで、固形分濃度30質量%の高分子電解質溶液A1を作成した。

[0376] [製造例15]

製造例14で得られた高分子電解質溶液A1を水で希釈し、固形分濃度1質量%の高分子電解質溶液Eを作成した。

[0377] [実施例：第1の実施形態]

以下、第1の実施形態を実施例によってさらに具体的に説明するが、以下の実施例に限定されるものではない。

[0378] [実施例1]

製造例9で製造した上記一般式18で表される構造単位を有する側鎖複素芳香環樹脂を1.0重量%含むN、N-ジメチルホルムアミド（富士フィルム和光純薬社製、試薬特級）溶液をスプレー液として調製した。

ステンレス製板の上に、カプトン（登録商標）フィルム（東レ・デュポン社製、厚さ75 μ m）、製造例3で製造したフルオロ樹脂G1膜、の順にカプトン（登録商標）テープ（日東電工社製、厚さ69 μ m）で4辺を張付けた。ステンレス製板を、スプレー塗布装置（旭サナック社製、「PCS2020」）の温度70 $^{\circ}$ Cに加熱したステージに置き、ステージを減圧した。前記スプレー液を、フルオロ樹脂G1膜にスプレー噴霧した。ステージの減圧を止め、ステンレス製板を取出し、120 $^{\circ}$ Cに設定したオーブン（エスペック社製、「PHH-202」）に入れ、20分間乾燥した後、取り出して放冷した。カプトン（登録商標）フィルムより、側鎖複素芳香族樹脂層（本実施形態において、「アニオン交換性樹脂層」、「層（L）」、ともいう）と、カチオン交換性樹脂層（「層（M）」ともいう）とが積層された膜を剥がした。得られた膜を、1mol/L硫酸（富士フィルム和光純薬社製）を入れたポリプロピレン製バットに入れ、12時間静置した後、膜を取出した。得られた膜を蒸留水（林純薬工業社製）で洗浄し、ポリエチレン製バットに入れ、12時間静置した後、膜を取り出した。得られた膜を、120 $^{\circ}$ Cに設定したオーブン（エスペック社製、「PHH-202」）に入れ、20分間乾燥した後、取り出して放冷することで、アニオン交換性樹脂層と、カチオン交換性樹脂層とが積層されたイオン交換膜である隔膜を得た。得られた隔膜を用い、レドックスフロー電池用セル評価を行った。レドックスフロー電池用セル評価では、アニオン交換性樹脂層を、負極として作用する電極側の近位に配した。電極としては、製造例1で製造した炭素フォーム電極を用い

た。レドックスフロー電池用セル評価の結果、電流効率は99.1%、電圧効率は93.2%、電力効率は92.4%であった。

隔膜の当量重量測定を行った結果、1100g/eqであった。

隔膜のアニオン交換性樹脂層を膜厚測定Bで測定した結果、700nmであった。

[0379] [実施例2]

製造例10で製造した上記一般式19で表される構造単位を有する側鎖複素芳香環樹脂を1重量%含むN, N-ジメチルホルムアミド（富士フィルム和光純薬社製、試薬特級）溶液をスプレー液として調製した以外は、実施例1と同様に、隔膜を作成し、レドックスフロー電池用セル評価を行った。レドックスフロー電池用セル評価の結果、電流効率は98.5%、電圧効率は93.7%、電力効率は92.3%であった。

隔膜の当量重量測定を行った結果、1030g/eqであった。

隔膜のアニオン交換性樹脂層を膜厚測定Bで測定した結果、500nmであった。

[0380] [実施例3]

製造例12で製造した上記一般式21で表される構造単位を有する側鎖複素芳香環樹脂を1重量%含むN, N-ジメチルホルムアミド（富士フィルム和光純薬社製、試薬特級）溶液をスプレー液として調製した以外は、実施例1と同様に、隔膜を作成し、レドックスフロー電池用セル評価を行った。レドックスフロー電池用セル評価の結果、電流効率は99.0%、電圧効率は93.3%、電力効率は92.4%であった。

隔膜の当量重量測定を行った結果、1050g/eqであった。

隔膜のアニオン交換性樹脂層を膜厚測定Bで測定した結果、620nmであった。

[0381] [実施例4]

製造例13で製造した上記一般式22で表される構造単位を有する側鎖複素芳香環樹脂を1重量%含むN, N-ジメチルホルムアミド（富士フィルム

和光純薬社製、試薬特級) 溶液をスプレー液として調製した以外は、実施例 1 と同様に、隔膜を作成し、レドックスフロー電池用セル評価を行った。レドックスフロー電池用セル評価の結果、電流効率は 99.0%、電圧効率は 93.5%、電力効率は 92.6%であった。

隔膜の当量重量測定を行った結果、1080 g/eqであった。

隔膜のアニオン交換性樹脂層を膜厚測定 B で測定した結果、670 nm であった。

[0382] [実施例 5]

製造例 5 で製造したフルオロ樹脂 G1 膜を用いた以外は、実施例 2 と同様に、隔膜を作成し、レドックスフロー電池用セル評価を行った。レドックスフロー電池用セル評価の結果、電流効率は 99.2%、電圧効率は 93.2%、電力効率は 92.5%であった。

隔膜の当量重量測定を行った結果、1070 g/eqであった。

隔膜のアニオン交換性樹脂層を膜厚測定 B で測定した結果、480 nm であった。

[0383] [実施例 6]

製造例 7 で製造したフルオロ樹脂 G1 膜を用いた以外は、実施例 4 と同様に、隔膜を作成し、レドックスフロー電池用セル評価を行った。レドックスフロー電池用セル評価の結果、電流効率は 98.6%、電圧効率は 93.7%、電力効率は 92.4%であった。

隔膜の当量重量測定を行った結果、1010 g/eqであった。

隔膜のアニオン交換性樹脂層を膜厚測定 B で測定した結果、690 nm であった。

[0384] [比較例 1]

製造例 3 で製造したフルオロ樹脂 G1 膜を隔膜として用い、レドックスフロー電池用セル評価を行った。レドックスフロー電池用セル評価の結果、電流効率は 96.5%、電圧効率は 93.8%、電力効率は 90.6%であった。

[0385] [比較例 2]

スルホン酸膜「ナフィオン（登録商標）NR 2 1 2」（ケマーズ社製）を隔膜として用い、レドックスフロー電池用セル評価を行った。レドックスフロー電池用セル評価の結果、電流効率は 9 6. 3 %、電圧効率は 9 3. 0 %、電力効率は 8 9. 6 %であった。

[0386] 実施例 1～6、比較例 1、2の結果から分かるように、側鎖複素芳香族樹脂を隔膜に利用したレドックスフロー電池用セルは、電流効率、電圧効率、電力効率がバランスよく優れ、かつ高い電力効率を有することが示された。

[0387] [実施例 7]

製造例 9 で製造した上記一般式 1 8 で表される構造単位を有する側鎖複素芳香環樹脂を 0. 5 0 重量%含む 2, 2, 2-トリフルオロエタノール（富士フィルム和光純薬社製、和光特級）溶液をポリプロピレン製バットに入れ、製造例 3 で製造したフルオロ樹脂 G 1 膜を入れた。3 0 分間静置した後、膜を取出し、蒸留水（林純薬工業社製）の入ったバットに入れ、洗浄した。洗浄を 2 回繰り返した後、ステンレス製板の上に、カプトン（登録商標）フィルム（東レ・デュポン社製、厚さ 7 5 μm）、洗浄後の膜、の順にカプトン（登録商標）テープ（日東電工社製、厚さ 6 9 μm）で 4 辺を張付けた。ステンレス製板を、1 5 0 °C に設定したオーブン（エスベック社製、「PH H-2 0 2」）に入れ、2 0 分間乾燥した後、取り出して放冷した。カプトン（登録商標）フィルムより、乾燥後の膜を剥がすことで、カチオン交換性樹脂層の両面に、アニオン交換性樹脂層が積層された膜である隔膜を得た。得られた隔膜を用い、レドックスフロー電池用セル評価を行った。電極としては、製造例 1 で製造した炭素フォーム電極を用いた。レドックスフロー電池用セル評価の結果、電流効率は 9 9. 7 %、電圧効率は 9 1. 9 %、電力効率は 9 1. 6 %であった。

[0388] [実施例 8]

製造例 1 0 で製造した上記一般式 1 9 で表される構造単位を有する側鎖複素芳香環樹脂を用いた以外は、実施例 7 と同様に、隔膜を作成し、レドック

スフロー電池用セル評価を行った。レドックスフロー電池用セル評価の結果、電流効率は99.7%、電圧効率は91.6%、電力効率は91.4%であった。

[0389] [実施例9]

製造例12で製造した上記一般式21で表される構造単位を有する側鎖複素芳香環樹脂を用いた以外は、実施例7と同様に、隔膜を作成し、レドックスフロー電池用セル評価を行った。レドックスフロー電池用セル評価の結果、電流効率は99.7%、電圧効率は91.6%、電力効率は91.3%であった。

[0390] 実施例7～9の結果から分かるように、側鎖複素芳香族樹脂を隔膜の両側に配したレドックスフロー電池用セルは、高い電流効率を有することが示された。

また、実施例1～6、実施例7～9の結果から分かるように、側鎖複素芳香族樹脂を含む層を負極として作用する電極側の近位に配した方が、より高い電力効率となることが示された。

[0391] [実施例10]

製造例9で製造した上記一般式18で表される構造単位を有する側鎖複素芳香環樹脂を1.0重量%含むN、N-ジメチルホルムアミド（富士フィルム和光純薬社製、試薬特級）溶液と、製造例15で製造した高分子電解質溶液Eとを重量比1：1で混合し、スプレー液として調製した以外は、実施例1と同様に、隔膜を作成し、レドックスフロー電池用セル評価を行った。レドックスフロー電池用セル評価の結果、電流効率は98.7%、電圧効率は93.2%、電力効率は92.0%であった。

隔膜の当量重量測定を行った結果、1050g/eqであった。

隔膜のアニオン交換性樹脂層を膜厚測定Bで測定した結果、670nmであった。

[0392] [実施例11]

製造例12で製造した上記一般式21で表される構造単位を有する側鎖複

素芳香環樹脂を1.0重量%含むN, N-ジメチルホルムアミド（富士フィルム和光純薬社製、試薬特級）溶液と、製造例12で製造した高分子電解質溶液Eとを重量比2:1で混合し、スプレー液として調製した以外は、実施例1と同様に、隔膜を作成し、レドックスフロー電池用セル評価を行った。レドックスフロー電池用セル評価の結果、電流効率は98.7%、電圧効率は93.3%、電力効率は92.1%であった。

隔膜の当量重量測定を行った結果、1030g/eqであった。

隔膜のアニオン交換性樹脂層を膜厚測定Bで測定した結果、610nmであった。

[0393] [実施例12]

製造例13で製造した上記一般式22で表される構造単位を有する側鎖複素芳香環樹脂を1.0重量%含むN, N-ジメチルホルムアミド（富士フィルム和光純薬社製、試薬特級）溶液と、製造例15で製造した高分子電解質溶液Eとを重量比1:2で混合し、スプレー液として調製した以外は、実施例1と同様に、隔膜を作成し、レドックスフロー電池用セル評価を行った。レドックスフロー電池用セル評価の結果、電流効率は98.8%、電圧効率は93.2%、電力効率は92.1%であった。

隔膜の当量重量測定を行った結果、1050g/eqであった。

隔膜のアニオン交換性樹脂層を膜厚測定Bで測定した結果、630nmであった。

[0394] [実施例13]

製造例8で製造した上記一般式17で表される構造単位を有する側鎖複素芳香環樹脂を1.0重量%含むN, N-ジメチルホルムアミド（富士フィルム和光純薬社製、試薬特級）溶液と、製造例15で製造した高分子電解質溶液Eとを重量比1:2で混合し、スプレー液として調製した以外は、実施例1と同様に、隔膜を作成し、レドックスフロー電池用セル評価を行った。レドックスフロー電池用セル評価の結果、電流効率は98.8%、電圧効率は92.6%、電力効率は91.5%であった。

隔膜の当量重量測定を行った結果、 1070 g/eq であった。

隔膜のアニオン交換性樹脂層を膜厚測定Bで測定した結果、 690 nm であった。

[0395] [実施例14]

製造例11で製造した上記一般式20で表される構造単位を有する側鎖複素芳香環樹脂を1.0重量%含むN、N-ジメチルホルムアミド（富士フィルム和光純薬社製、試薬特級）溶液と、製造例15で製造した高分子電解質溶液Eとを重量比2:1で混合し、スプレー液として調製した以外は、実施例1と同様に、隔膜を作成し、レドックスフロー電池用セル評価を行った。レドックスフロー電池用セル評価の結果、電流効率は99.4%、電圧効率は92.9%、電力効率は92.3%であった。

隔膜の当量重量測定を行った結果、 1030 g/eq であった。

隔膜のアニオン交換性樹脂層を膜厚測定Bで測定した結果、 640 nm であった。

[0396] [実施例15]

製造例11で製造した上記一般式20で表される構造単位を有する側鎖複素芳香環樹脂を1.0重量%含むN、N-ジメチルホルムアミド（富士フィルム和光純薬社製、試薬特級）溶液と、製造例15で製造した高分子電解質溶液Eとを重量比1:1で混合し、スプレー液として調製した以外は、実施例1と同様に、隔膜を作成し、レドックスフロー電池用セル評価を行った。レドックスフロー電池用セル評価の結果、電流効率は99.2%、電圧効率は94.1%、電力効率は93.3%であった。

隔膜の当量重量測定を行った結果、 1060 g/eq であった。

隔膜のアニオン交換性樹脂層を膜厚測定Bで測定した結果、 660 nm であった。

[0397] [実施例16]

製造例11で製造した上記一般式20で表される構造単位を有する側鎖複素芳香環樹脂を1.0重量%含むN、N-ジメチルホルムアミド（富士フィ

ルム和光純薬社製、試薬特級) 溶液と、製造例 15 で製造した高分子電解質溶液 E とを重量比 1 : 1.5 で混合し、スプレー液として調製した以外は、実施例 1 と同様に、隔膜を作成し、レドックスフロー電池用セル評価を行った。レドックスフロー電池用セル評価の結果、電流効率は 99.3%、電圧効率は 94.1%、電力効率は 93.5% であった。

隔膜の当量重量測定を行った結果、1090 g / eq であった。

隔膜のアニオン交換性樹脂層を膜厚測定 B で測定した結果、640 nm であった。

[0398] 実施例 10 ~ 16、比較例 1、2 の結果から分かるように、側鎖複素芳香族樹脂と、フルオロ樹脂 G1 とを含む隔膜に利用したレドックスフロー電池用セルは、電流効率、電圧効率、電力効率がバランスよく優れ、かつ高い電力効率を有することが示された。

[0399] [実施例：第 2 の実施形態]

以下、第 2 の実施形態を実施例によってさらに具体的に説明するが、以下の実施例に限定されるものではない。

[0400] [実施例 A1]

ポリプロピレン製バットに、質量比が、1 - (3-アミノプロピル) イミダゾール (東京化成工業社製) : トリエチルアミン (富士フィルム和光純薬社製、和光特級) : ジメチルスルホキシド (富士フィルム和光純薬社製、超脱水、有機合成用) = 11.6 : 4.70 : 83.7、に調製した溶液を入れ、4 辺をカプトン (登録商標) テープ (日東電工社製、厚さ 69 μm) で押さえた製造例 2 で製造した基材の付いたフルオロ樹脂 G1 前駆体膜を浸漬処理した。4 時間経過した後、浸漬処理した膜を取出し、蒸留水 (林純薬工業社製) の入ったバットに入れ、洗浄した。洗浄を 2 回繰り返した後、処理されたフルオロ樹脂 G1 前駆体膜を基材から剥がした (以下において、基材とフルオロ樹脂 G1 前駆体膜が接していたフルオロ樹脂 G1 前駆体膜の面を、基材面、といい、反対側の面を、処理面、という)。処理されたフルオロ樹脂 G1 前駆体膜を、フッ素化処理されたポリプロピレン製容器に入れ、質

量比が、 8 mol/L 水酸化カリウム溶液（富士フィルム和光純薬社製、容量分析用）：メタノール（富士フィルム和光純薬社製、試薬特級）＝ $1 : 1$ 、の溶液を加えた。 80°C に設定された水浴に前記容器を入れ、8時間経過した後、取り出して、放冷した。ボトル内の溶液を出し、蒸留水（林純薬工業社製）を加えて、膜を3回洗浄した。得られた膜を、フッ素化処理されたポリプロピレン製容器に入れ、 1 mol/L 硫酸（富士フィルム和光純薬社製）を加えた。 60°C に設定された水浴に前記容器を入れ、1時間経過した後、取り出して、放冷した。ボトル内の溶液を出し、蒸留水（林純薬工業社製）を加えて、膜を3回洗浄した。同様の 1 mol/L 硫酸による処理を2回繰り返し行い、膜を取り出した（フルオロ樹脂の表面に一般式A7-2で示される構造を有する複素芳香族構造含有フルオロ樹脂が形成されている）。ステンレス製板の上に、ポリイミドフィルム「カプトン（登録商標）」（東レ・デュポン社製、厚さ $75\text{ }\mu\text{m}$ ）、 1 mol/L 硫酸にて処理した膜（複素芳香族構造含有パーフルオロ樹脂層）、の順にポリイミドテープ「カプトン（登録商標）」（日東電工社製、厚さ $69\text{ }\mu\text{m}$ ）で4辺を張付けた。ステンレス製板を、 120°C に設定したオーブン（エスペック社製、「PHH-202」）に入れ、20分間乾燥した後、取り出して放冷した。ポリイミドフィルム「カプトン（登録商標）」より、乾燥後の膜を剥がし、レドックスフロー電池用セルに用いる隔膜を得た。得られた隔膜を用い、レドックスフロー電池用セル評価を行った。レドックスフロー電池用セル評価では、隔膜の処理面を、負極として作用する電極側の近位に配した。電極としては、製造例1で製造した炭素フォーム電極を用いた。レドックスフロー電池用セル評価の結果、電流効率は 98.5% 、電圧効率は 93.9% 、電力効率は 92.5% であった。

隔膜の当量重量測定を行った結果、 980 g/eq であった。

隔膜の複素芳香族構造含有パーフルオロ樹脂層の厚さは、下記の方法で測定した。なお、用いた測定装置、及び条件は以下である。

<測定装置>

飛行時間型二次イオン質量分析装置（アルバック・ファイ社製、nano-TOF）

<分析条件>

一次イオン源：Bi₃⁺⁺

加速電圧：30 kV

イオン電流：約0.1 nA（DCとして）

バンチング：あり

分析面積：100 μm × 100 μm

分析時間：2 フレーム / cycle

検出イオン：負イオン

中和：電子銃

<スパッタ条件>

スパッタイオン：GCIB（Ar₂₅₀₀⁺）

加速電圧：10 kV

イオン電流：約1.5 nA

スパッタ面積：400 μm × 400 μm

スパッタ時間：2 sec / cycle

中和：電子銃

製造例3と同様にして厚さ20 μmのフルオロ樹脂G1膜を製造し、シリコン基板上に張付け、上記測定装置、及び条件にて、フルオロ樹脂G1膜の測定を行った。なお、フルオロ樹脂G1膜とシリコン基板との界面は、JIS K 0146：2002を参考として、CF（m/z 31）の最大信号強度が半分となる数値から特定した。製造例3で製造したフルオロ樹脂G1膜の膜厚（α）を、フルオロ樹脂G1膜とシリコン基板との界面までに要した時間（β）で除すことにより、スパッタレート（ $\gamma = \alpha / \beta$ ）を算出した。

本実施例で得られた隔膜の基材面をシリコン基板上に張り付けて、上記測定装置、及び条件にて、隔膜の測定を行った。なお、隔膜に含まれるフルオ

口樹脂G1層と複素芳香族構造含有パーフルオロ樹脂層との界面は、JIS K 0146:2002を参考として、 NSO_2 (m/z 78、2本のピークが検出されるが低質量側を用いた)の最大信号強度が $1/10$ となる数値から特定した。フルオロ樹脂G1層と複素芳香族構造含有パーフルオロ樹脂層との界面までに要したスパッタ時間(δ)に前記スパッタレート(γ)をかけることにより、複素芳香族構造含有パーフルオロ樹脂層の厚さ($\varepsilon = \delta \times \gamma$)を算出した。算出された複素芳香族構造含有パーフルオロ樹脂層の厚さ(ε)は、 440 nm であった。

また、複素芳香族構造含有パーフルオロ樹脂層の厚さ測定によって、複素芳香族構造含有パーフルオロ樹脂は、スルホンアミド結合($-\text{NSO}_2-$)により、結合されていることも示された。

[0401] [実施例A2]

質量比が、4-ピコリルアミン(東京化成工業社製):トリエチルアミン(富士フィルム和光純薬社製、和光特級):ジメチルスルホキシド(富士フィルム和光純薬社製、超脱水、有機合成用)= $10.2:4.78:85.0$ 、に調製した溶液を用い、浸漬処理を6時間とした以外は、実施例A1と同様に、隔膜を作製し、レドックスフロー電池用セル評価を行った(フルオロ樹脂層の表面に一般式A7-2で示される構造を有する複素芳香族構造含有フルオロ樹脂が形成されている)。レドックスフロー電池用セル評価の結果、電流効率は 98.2% 、電圧効率は 93.2% 、電力効率は 91.5% であった。

隔膜の当量重量測定を行った結果、 990 g/eq であった。

隔膜の複素芳香族構造含有パーフルオロ樹脂層の厚さは、 400 nm 、であった。

また、複素芳香族構造含有パーフルオロ樹脂層の厚さ測定によって、複素芳香族構造含有パーフルオロ樹脂は、スルホンアミド結合($-\text{NSO}_2-$)により、結合されていることも示された。

[0402] [実施例A3]

質量比が、4-(2-アミノエチル)ピリジン(東京化成工業社製):トリエチルアミン(富士フィルム和光純薬社製、和光特級):ジメチルスルホキシド(富士フィルム和光純薬社製、超脱水、有機合成用)=11.4:4.72:83.9、に調製した溶液を用い、浸漬処理を5時間とした以外は、実施例1と同様に、隔膜を作製し、レドックスフロー電池用セル評価を行った。レドックスフロー電池用セル評価の結果、電流効率は98.5%、電圧効率は93.0%、電力効率は91.6%であった。

隔膜の当量重量測定を行った結果、1000(g/eq)、であった。

隔膜の複素芳香族構造含有パーフルオロ樹脂層の厚さは、420nm、であった。

また、複素芳香族構造含有パーフルオロ樹脂層の厚さ測定によって、複素芳香族構造含有パーフルオロ樹脂は、スルホンアミド結合(-NSO₂-)により、結合されていることも示された。

[0403] [実施例A5]

製造例4で製造したフルオロ樹脂G1前駆体を用いた以外は、実施例A1と同様に、隔膜を作製し、レドックスフロー電池用セル評価を行った。レドックスフロー電池用セル評価の結果、電流効率は98.7%、電圧効率は93.5%、電力効率は92.3%であった。

隔膜の当量重量測定を行った結果、1030g/eqであった。

隔膜の複素芳香族構造含有パーフルオロ樹脂層の厚さは、460nm、であった。なお、スパッタレート算出では、製造例5と同様に作成した厚さ18μmのフルオロ樹脂G1を用いた。

また、複素芳香族構造含有パーフルオロ樹脂層の厚さ測定によって、複素芳香族構造含有パーフルオロ樹脂は、スルホンアミド結合(-NSO₂-)により、結合されていることも示された。

[0404] [実施例A6]

製造例6で製造したフルオロ樹脂G1前駆体を用いた以外は、実施例A1と同様に、隔膜を作製し、レドックスフロー電池用セル評価を行った。レド

ドックスフロー電池用セル評価の結果、電流効率は98.3%、電圧効率は94.0%、電力効率は92.4%であった。

隔膜の当量重量測定を行った結果、950 g/e qであった。

隔膜の複素芳香族構造含有パーフルオロ樹脂層の厚さは、420 nm、であった。なお、スパッタレート算出では、製造例7と同様に作成した厚さ26 μmのフルオロ樹脂G1を用いた。

また、複素芳香族構造含有パーフルオロ樹脂層の厚さ測定によって、複素芳香族構造含有パーフルオロ樹脂は、スルホンアミド結合(−NSO₂−)により、結合されていることも示された。

[0405] [比較例A1]

製造例3で製造したフルオロ樹脂G1膜を隔膜として用い、ドックスフロー電池用セル評価を行った。ドックスフロー電池用セル評価の結果、電流効率は96.5%、電圧効率は93.8%、電力効率は90.6%であった。

[0406] [比較例A2]

スルホン酸膜「ナフィオン(登録商標)NR212」(ケマーズ社製)を隔膜として用い、ドックスフロー電池用セル評価を行った。ドックスフロー電池用セル評価の結果、電流効率は96.3%、電圧効率は93.0%、電力効率は89.6%であった。

[0407] [比較例A3]

質量比が、2-アミノイミダゾール(東京化成工業社製)：トリエチルアミン(富士フィルム和光純薬社製、和光特級)：ジメチルスルホキシド(富士フィルム和光純薬社製、超脱水、有機合成用) = 2.84 : 1.08 : 96.1、に調製した溶液を用いた以外は、実施例1と同様に、隔膜を作製し、ドックスフロー電池用セル評価を行った。ドックスフロー電池用セル評価の結果、電流効率は96.3%、電圧効率は93.5%、電力効率は90.0%であった。

隔膜の当量重量測定を行った結果、960 g/e qであった。

隔膜の複素芳香族構造含有パーフルオロ樹脂層の厚さ測定を行ったが、 NSO_2 (m/z 78、2本のピークが検出されるが低質量側を用いた)は検出されず、スルホンアミド結合 ($-\text{NSO}_2-$)は認められなかった。

[0408] [比較例 A 4]

質量比が、4-アミノピリジン (東京化成工業社製) : トリエチルアミン (富士フィルム和光純薬社製、和光特級) : ジメチルスルホキシド (富士フィルム和光純薬社製、超脱水、有機合成用) = 2.03 : 1.09 : 96.9、に調製した溶液を用いた以外は、実施例 1 と同様に、隔膜を作製し、レドックスフロー電池用セル評価を行った。レドックスフロー電池用セル評価の結果、電流効率は 96.1%、電圧効率は 93.3%、電力効率は 89.7%であった。

隔膜の当量重量測定を行った結果、960 (g/eq)、であった。

隔膜の複素芳香族構造含有パーフルオロ樹脂層の厚さ測定を行ったが、 NSO_2 (m/z 78、2本のピークが検出されるが低質量側を用いた)は検出されず、スルホンアミド結合 ($-\text{NSO}_2-$)は認められなかった。

[0409] 実施例 A 1 ~ A 6、比較例 A 1 ~ A 4 の結果から分かるように、上記一般式 A 1 において、 NR^3 と、 Hc とが、 R^4 で連結された構造を有する複素芳香族構造含有パーフルオロ樹脂を含む層 (L 1) 及び層 (M 1)、とを含む隔膜を利用したレドックスフロー電池用セルは、電流効率、電圧効率、電流効率がバランスよく優れ、かつ高い電力効率を有することが示された。

[0410] [実施例 A 7]

基板から剥がしたフルオロ樹脂 G 1 前駆体膜を用い、浸漬処理を 2 時間とした以外は、実施例 A 1 と同様に、隔膜を作製し、複素芳香族構造含有パーフルオロ樹脂層が両面にある隔膜を得た。得られた隔膜を用い、レドックスフロー電池用セル評価を行った。レドックスフロー電池用セル評価の結果、電流効率は 99.1%、電圧効率は 92.3%、電力効率は 91.5%であった。

隔膜の当量重量測定を行った結果、970 g/eq であった。

隔膜の片面の複素芳香族構造含有パーフルオロ樹脂層の厚さは、200 nmであった。

また、複素芳香族構造含有パーフルオロ樹脂層の厚さ測定によって、複素芳香族構造含有パーフルオロ樹脂は、スルホンアミド結合 ($-\text{NSO}_2-$) により、結合されていることも示された。

実施例 A 1、A 7 の結果から分かるように、複素芳香族構造含有パーフルオロ樹脂を含む層 (L 1) を負極として作用する電極側の近位に配した方が、より高い電力効率となることが示された。

[0411] [実施例 A 8]

質量比が、N, N-ジメチルエチレンジアミン (東京化成工業社製) : トリエチルアミン (富士フィルム和光純薬社製、和光特級) : ジメチルスルホキシド (富士フィルム和光純薬社製、超脱水、有機合成用) = 1.61 : 0.922 : 97.5、に調製した溶液を用いた以外は、実施例 A 1 と同様に、隔膜を作製し、レドックスフロー電池用セル評価を行った。

隔膜の当量重量測定を行った結果、1020 g / eq であった。

隔膜の側鎖窒素原子含有パーフルオロ樹脂層の厚さは、1220 nm、であった。

また、側鎖窒素原子含有パーフルオロ樹脂の厚さ測定によって、側鎖窒素原子含有パーフルオロ樹脂は、スルホンアミド結合 ($-\text{NSO}_2-$) により、結合されていることも示された。

[0412] [実施例 A 9]

基板から剥がしたフルオロ樹脂 G 1 前駆体膜を用い、浸漬処理を 1 時間とした以外は、実施例 A 8 と同様に、隔膜を作製し、側鎖窒素原子含有パーフルオロ樹脂層が両面にある隔膜を得た。得られた隔膜を用い、レドックスフロー電池用セル評価を行った。レドックスフロー電池用セル評価の結果、電流効率は 99.0%、電圧効率は 92.4%、電力効率は 91.5% であった。

隔膜の当量重量測定を行った結果、 1000 g/eq であった。

隔膜の片面の側鎖窒素原子含有パーフルオロ樹脂層の厚さは、 580 nm であった。

また、側鎖窒素原子含有パーフルオロ樹脂層の厚さ測定によって、側鎖窒素原子含有パーフルオロ樹脂は、スルホンアミド結合 ($-\text{NSO}_2-$) により、結合されていることも示された。

[0413] [比較例 A 5]

質量比が、N, N-ジメチルエチレンジアミン（東京化成工業社製）：トリエチルアミン（富士フィルム和光純薬社製、和光特級）：ジメチルスルホキシド（富士フィルム和光純薬社製、超脱水、有機合成用） = $16.0 : 9.20 : 74.8$ 、に調製した溶液を用い、浸漬処理を72時間とした以外は、実施例 A 8と同様に、隔膜を作製し、レドックスフロー電池用セル評価を行った。レドックスフロー電池用セル評価の結果、高抵抗であり評価できなかった。

隔膜の片面の側鎖窒素原子含有パーフルオロ樹脂層の厚さは、 NSO_2 の信号は検出されるものの、信号強度が $1/10$ となることはなく、膜厚方向全てにおいて、側鎖窒素原子含有パーフルオロ樹脂が存在しており、層 (L 3) 及び層 (M 3) の2層は形成されていなかった。

[0414] [比較例 A 6]

質量比が、エチレンジアミン（富士フィルム和光純薬社製、和光一級）：トリエチルアミン（富士フィルム和光純薬社製、和光特級）：ジメチルスルホキシド（富士フィルム和光純薬社製、超脱水、有機合成用） = $1.09 : 0.92 : 98.0$ 、に調製した溶液を用いた以外は、実施例 A 8と同様に、隔膜を作製し、レドックスフロー電池用セル評価を行った。レドックスフロー電池用セル評価の結果、電流効率は 95.4% 、電圧効率は 91.8% 、電力効率は 87.6% であった。

[0415] [比較例 A 7]

質量比が、ヘキサメチレンジアミン（富士フィルム和光純薬社製、和光一

級) : トリエチルアミン (富士フィルム和光純薬社製、和光特級) : ジメチルスルホキシド (富士フィルム和光純薬社製、超脱水、有機合成用) = 2.11 : 0.92 : 97.0、に調製した溶液を用いた以外は、実施例 A 8 と同様に、隔膜を作製し、レドックスフロー電池用セル評価を行った。レドックスフロー電池用セル評価の結果、高抵抗であり評価できなかった。

[0416] [実施例 A 10]

質量比が、N, N-ジメチルジプロピレントリアミン (Sigma-Aldrich 社製) : トリエチルアミン (富士フィルム和光純薬社製、和光特級) : ジメチルスルホキシド (富士フィルム和光純薬社製、超脱水、有機合成用) = 2.89 : 0.92 : 96.2、に調製した溶液を用い、浸漬処理を 40 分とした以外は、実施例 A 1 と同様に、隔膜を作製し、レドックスフロー電池用セル評価を行った。レドックスフロー電池用セル評価の結果、電流効率は 98.2%、電圧効率は 93.0%、電力効率は 91.3%であった。

隔膜の当量重量測定を行った結果、1000 g / eqであった。

隔膜の側鎖窒素原子含有パーフルオロ樹脂層の厚さは、60 nmであった。

また、側鎖窒素原子含有パーフルオロ樹脂層の厚さ測定によって、側鎖窒素原子含有パーフルオロ樹脂は、スルホンアミド結合 ($-NSO_2-$) により、結合されていることも示された。

[0417] [実施例 A 11]

質量比が、N-メチルエチレンジアミン (東京化成工業社製) : トリエチルアミン (富士フィルム和光純薬社製、和光特級) : ジメチルスルホキシド (富士フィルム和光純薬社製、超脱水、有機合成用) = 1.75 : 1.19 : 97.1、に調製した溶液を用いた以外は、実施例 A 1 と同様に、隔膜を作製し、レドックスフロー電池用セル評価を行った。レドックスフロー電池用セル評価の結果、電流効率は 97.7%、電圧効率は 93.2%、電力効率は 91.1%であった。

隔膜の当量重量測定を行った結果、 1020 g/eq であった。

隔膜の側鎖窒素原子含有パーフルオロ樹脂層の厚さは、 1100 nm であった。

また、側鎖窒素原子含有パーフルオロ樹脂層の厚さ測定によって、側鎖窒素原子含有パーフルオロ樹脂は、スルホンアミド結合 ($-\text{NSO}_2-$) により、結合されていることも示された。

[0418] [実施例 A 1 2]

質量比が、N, N-ジブチルエチレンジアミン（東京化成工業社製）：トリエチルアミン（富士フィルム和光純薬社製、和光特級）：ジメチルスルホキシド（富士フィルム和光純薬社製、超脱水、有機合成用）= 3.13 : 0.92 : 95.9、に調製した溶液を用い、浸漬処理を60分とした以外は、実施例 A 1 と同様に、隔膜を作製し、レドックスフロー電池用セル評価を行った。レドックスフロー電池用セル評価の結果、電流効率は98.9%、電圧効率は92.5%、電力効率は91.4%であった。

隔膜の当量重量測定を行った結果、 1010 g/eq であった。

隔膜の側鎖窒素原子含有パーフルオロ樹脂層の厚さは、 60 nm であった。

また、側鎖窒素原子含有パーフルオロ樹脂層の厚さ測定によって、側鎖窒素原子含有パーフルオロ樹脂は、スルホンアミド結合 ($-\text{NSO}_2-$) により、結合されていることも示された。

[0419] 実施例 A 8 ~ A 1 2、比較例 A 1、A 2、A 5 ~ A 7 の結果から分かるように、上記一般式 A 3 において、R 2 6、及び R 2 7 の内、少なくとも一つが脂肪族炭化水素基である側鎖窒素原子含有パーフルオロ樹脂を含む層 (L 3) 及び層 (M 3)、とを含む隔膜を利用したレドックスフロー電池用セルは、電流効率、電圧効率、電力効率がバランスよく優れ、かつ高い電力効率を有することが示された。

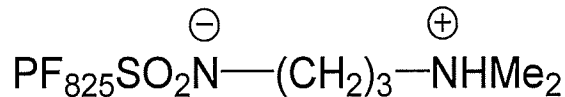
また、実施例 A 8、A 9 の結果から分かるように、側鎖窒素原子含有パーフルオロ樹脂を含む層 (L 3) を負極として作用する電極側の近位に配した

方が、より高い電力効率となることが示された。

[0420] [製造例 A 1]

ECS Transactions, 80 (8) 957-966 (2017) の実験法を参考し、該文献 P 959 記載の下記式で表される化合物を含む、固形分濃度 1 質量%の溶液を製造した。

[化54]



[0421] [実施例 A 1 3]

製造例 A 1 で製造した溶液と、製造例 1 5 で製造した高分子電解質溶液 E とを重量比 1 : 5 で混合し、スプレー液として調製した。

ステンレス製板の上に、カプトン（登録商標）フィルム（東レ・デュポン社製、厚さ 75 μm）、製造例 3 で製造したフルオロ樹脂 G 1 膜、の順にカプトン（登録商標）テープ（日東電工社製、厚さ 69 μm）で 4 辺を張付けた。ステンレス製板を、スプレー塗布装置（旭サナック社製、「PCS2020」）の温度 70℃ に加温したステージに置き、ステージを減圧した。前記スプレー液を、フルオロ樹脂 G 1 膜にスプレー噴霧した。ステージの減圧を止め、ステンレス製板を取出し、120℃ に設定したオーブン（エスベック社製、「PHH-202」）に入れ、20 分間乾燥した後、取り出して放冷した。カプトン（登録商標）フィルムより、製造例 A 1 の化合物とフルオロ樹脂 G 1 との混合物からなる層（本実施形態において、「アニオン交換性樹脂層」、「層（L3）」、ともいう）と、カチオン交換性樹脂層（「層（M3）」ともいう）とが積層された膜を剥がした。得られた膜を、1 mol/L 硫酸（富士フィルム和光純薬社製）を入れたポリプロピレン製バットに入れ、12 時間静置した後、膜を取出した。得られた膜を蒸留水（林純薬工業社製）で洗浄し、ポリエチレン製バットに入れ、12 時間静置した後、膜を取り出した。得られた膜を、120℃ に設定したオーブン（エスベック社

製、「PHH-202」)に入れ、20分間乾燥した後、取り出して放冷することで、アニオン交換性樹脂層と、カチオン交換性樹脂層とが積層されたイオン交換膜である隔膜を得た。得られた隔膜を用い、レドックスフロー電池用セル評価を行った。レドックスフロー電池用セル評価では、アニオン交換性樹脂層を、負極として作用する電極側の近位に配した。電極としては、製造例1で製造した炭素フォーム電極を用いた。

レドックスフロー電池用セル評価の結果、電流効率は97.8%、電圧効率は93.9%、電力効率は91.8%であった。

隔膜の当量重量測定を行った結果、970 g/e qであった。

隔膜のアニオン交換性樹脂層を膜厚測定Bで測定した結果、690 nmであった。

[0422] [実施例A14]

製造例A1で製造した溶液と、製造例15で製造した高分子電解質溶液Eとを重量比1:1で混合し、スプレー液として調製した以外は、実施例A13と同様に、隔膜を作成し、レドックスフロー電池用セル評価を行った。レドックスフロー電池用セル評価の結果、電流効率は98.8%、電圧効率は93.0%、電力効率は91.9%であった。

隔膜の当量重量測定を行った結果、1030 (g/e q)、であった。

隔膜のアニオン交換性樹脂層を膜厚測定Bで測定した結果、580 nmであった。

[0423] 実施例A13、A14、比較例A1、A2、A5~A7の結果から分かるように、側鎖窒素原子含有パーフルオロ樹脂とフルオロ樹脂G1との混合物を含む層(L3)と、フルオロ樹脂G1を含む層(M3)、とを含む隔膜に利用したレドックスフロー電池用セルは、電流効率、電圧効率、電力効率がバランスよく優れ、かつ高い電力効率を有することが示された。

[0424] [実施例：第3の実施形態]

以下、第3の実施形態を実施例によってさらに具体的に説明するが、以下の実施例に限定されるものではない。

[0425] [実施例 B 1]

製造例 9 で製造した上記一般式 18 で表される構造単位を有する側鎖複素芳香環樹脂を 1.0 重量%含む N, N-ジメチルホルムアミド (富士フィルム和光純薬社製、試薬特級) 溶液をスプレー液として調整した。

ステンレス製板の上に、カプトン (登録商標) フィルム (東レ・デュポン社製、厚さ $75 \mu\text{m}$)、製造例 3 で製造したパーフルオロ樹脂膜、の順にカプトン (登録商標) テープ (日東電工社製、厚さ $69 \mu\text{m}$) で 4 辺を張付けた。ステンレス製板を、スプレー塗布装置 (旭サナック社製、「PCS2020」) の温度 70°C に加温したステージに置き、ステージを減圧した。前記スプレー液を、フルオロ樹脂 G1 膜にスプレー噴霧した。ステージの減圧を止め、ステンレス製板を取出し、 120°C に設定したオーブン (エスペック社製、「PHH-202」) に入れ、20 分間乾燥した後、取り出して放冷した。カプトン (登録商標) フィルムより、カチオン交換性樹脂層と、アニオン交換性樹脂層とが積層された膜を剥がした。得られた膜を、 1 mol/L 硫酸 (富士フィルム和光純薬社製) を入れたポリプロピレン製バットに入れ、12 時間静置した後、膜を取出した。得られた膜を蒸留水 (林純薬工業社製) で洗浄し、ポリエチレン性バットに入れ、12 時間静置した後、膜を取り出した。得られた膜を、 120°C に設定したオーブン (エスペック社製、「PHH-202」) に入れ、20 分間乾燥した後、取り出して放冷することで、レドックスフロー電池用セルに用いる隔膜を作製した。得られた隔膜を用い、レドックスフロー電池用セル評価を行った。レドックスフロー電池用セル評価では、アニオン交換性樹脂層を、負極として作用する電極側の近位に配し ($D_{\text{neg}}/D_{\text{pos}}=0$)、かつ、第 1 のカチオン交換性樹脂層がアニオン交換性樹脂層よりも正極として作用する電極側の近位となるように配した。電極としては、製造例 1 で製造した炭素フォーム電極を用いた。レドックスフロー電池用セル評価の結果、電流効率は 99.1%、電圧効率は 93.2%、電力効率は 92.4%であった。

隔膜の当量重量測定を行った結果、 1100 g/e q であった。

隔膜のアニオン交換性樹脂層を膜厚測定Bで測定した結果、700nmであった。

[0426] [実施例B2]

製造例10で製造した上記一般式19で表される構造単位を有する側鎖複素芳香環樹脂を1重量%含むN, N-ジメチルホルムアミド（富士フィルム和光純薬社製、試薬特級）溶液をスプレー液として調整した以外は、実施例B1と同様に、隔膜を作成し、レドックスフロー電池用セル評価を行った。レドックスフロー電池用セル評価の結果、電流効率は98.5%、電圧効率は93.7%、電力効率は92.3%であった。

隔膜の当量重量測定を行った結果、1030g/eqであった。

隔膜のアニオン交換性樹脂層を膜厚測定Bで測定した結果、500nmであった。

[0427] [実施例B3]

製造例12で製造した上記一般式21で表される化合物を1重量%含むN, N-ジメチルホルムアミド（富士フィルム和光純薬社製、試薬特級）溶液をスプレー液として調整した以外は、実施例1と同様に、隔膜を作成し、レドックスフロー電池用セル評価を行った。レドックスフロー電池用セル評価の結果、電流効率は99.0%、電圧効率は93.3%、電力効率は92.4%であった。

隔膜の当量重量測定を行った結果、1050g/eqであった。

隔膜のアニオン交換性樹脂層を膜厚測定Bで測定した結果、620nmであった。

[0428] [実施例B4]

製造例13で製造した上記一般式22で表される化合物を1重量%含むN, N-ジメチルホルムアミド（富士フィルム和光純薬社製、試薬特級）溶液をスプレー液として調整した以外は、実施例1と同様に、隔膜を作成し、レドックスフロー電池用セル評価を行った。レドックスフロー電池用セル評価の結果、電流効率は99.0%、電圧効率は93.5%、電力効率は92.

6%であった。

隔膜の当量重量測定を行った結果、1080 g/e qであった。

隔膜のアニオン交換性樹脂層を膜厚測定Bで測定した結果、670 nmであった。

[0429] [参考例B1]

実施例B1において、アニオン交換性樹脂層を、正極として作用する電極側の近位に配した以外は、同様にレドックスフロー電池用セル評価を行った。レドックスフロー電池用セル評価の結果、電流効率は97.5%、電圧効率は89.9%、電力効率は87.7%であった。

[0430] [参考例B2]

実施例B2において、アニオン交換性樹脂層を、正極として作用する電極側の近位に配した以外は、同様にレドックスフロー電池用セル評価を行った。レドックスフロー電池用セル評価の結果、電流効率は97.3%、電圧効率は90.1%、電力効率は87.7%であった。

[0431] [参考例B3]

実施例B3において、アニオン交換性樹脂層を、正極として作用する電極側の近位に配した以外は、同様にレドックスフロー電池用セル評価を行った。レドックスフロー電池用セル評価の結果、電流効率は97.4%、電圧効率は89.8%、電力効率は87.5%であった。

[0432] [参考例B4]

実施例B4において、アニオン交換性樹脂層を、正極として作用する電極側の近位に配した以外は、同様にレドックスフロー電池用セル評価を行った。レドックスフロー電池用セル評価の結果、電流効率は97.2%、電圧効率は90.0%、電力効率は87.5%であった。

[0433] 実施例B1～B4、参考例B1～B4の結果から分かるように、レドックスフロー電池用セルに含まれる、カチオン交換性樹脂層と、アニオン交換性樹脂層とを備えた隔膜において、アニオン交換性樹脂層を、負極として作用する電極側の近位に配することで、レドックスフロー電池用セルの電力効率は

に優れることが示された。

[0434] [実施例 B 5]

製造例 5 で製造したフルオロ樹脂 G 1 膜を用いた以外は、実施例 B 2 と同様に、隔膜を作成し、レドックスフロー電池用セル評価を行った。レドックスフロー電池用セル評価の結果、電流効率は 99.2%、電圧効率は 93.2%、電力効率は 92.5%であった。

隔膜の当量重量測定を行った結果、1070 g / e q であった。

隔膜のアニオン交換性樹脂層を膜厚測定 B で測定した結果、480 nm であった。

[0435] [実施例 B 6]

製造例 7 で製造したフルオロ樹脂 G 1 膜を用いた以外は、実施例 B 4 と同様に、隔膜を作成し、レドックスフロー電池用セル評価を行った。レドックスフロー電池用セル評価の結果、電流効率は 98.6%、電圧効率は 93.7%、電力効率は 92.4%であった。

隔膜の当量重量測定を行った結果、1010 g / e q であった。

隔膜のアニオン交換性樹脂層を膜厚測定 B で測定した結果、690 nm であった。

[0436] [実施例 B 7]

200 mL ナスフラスコに、製造例 11 で製造したポリ(4-ビニルピリジン) (1 g)、N, N-ジメチルホルムアミド (富士フィルム和光純薬社製、試薬特級、99 g)、及び攪拌子を入れ、攪拌することで、N, N-ジメチルホルムアミド溶液を調整した。

500 mL フラスコに、前記 N, N-ジメチルホルムアミド溶液 (100 g)、攪拌子を入れ、攪拌しながら、約 1 g ずつ高分子電解質溶液 E (合計で 50 g) 加えることで、スプレー塗工液を調整した。得られたスプレー塗工液を用い、実施例 1 と同様に、隔膜を作成し、レドックスフロー電池用セル評価を行った。レドックスフロー電池用セル評価の結果、電流効率は 99

、4%、電圧効率は92.9%、電力効率は92.3%であった。

隔膜の当量重量測定を行った結果、1030g/eqであった。

隔膜のアニオン交換性樹脂層を膜厚測定Bで測定した結果、640nmであった。

[0437] [実施例B8]

約1gずつ高分子電解質溶液E（合計で100g）加えた以外は、実施例7と同様に、隔膜を作成し、レドックスフロー電池用セル評価を行った。レドックスフロー電池用セル評価の結果、電流効率は99.2%、電圧効率は94.1%、電力効率は93.3%であった。

隔膜の当量重量測定を行った結果、1060g/eqであった。

隔膜のアニオン交換性樹脂層を膜厚測定Bで測定した結果、660nmであった。

[0438] [実施例B9]

約1gずつ高分子電解質溶液E（合計で150g）加えた以外は、実施例B7と同様に、隔膜を作成し、レドックスフロー電池用セル評価を行った。レドックスフロー電池用セル評価の結果、電流効率は99.3%、電圧効率は94.1%、電力効率は93.5%であった。

隔膜の当量重量測定を行った結果、1090g/eqであった。

隔膜のアニオン交換性樹脂層を膜厚測定Bで測定した結果、640nm、であった。

[0439] [実施例B10]

ポリプロピレン製バットに、質量比が、N,N-ジメチルエチレンジアミン（東京化成工業社製）：トリエチルアミン（富士フィルム和光純薬社製、和光特級）：ジメチルスルホキシド（富士フィルム和光純薬社製、超脱水、有機合成用）＝1.61：0.922：97.5、に調整した溶液を入れ、4辺をカプトン（登録商標）テープ（日東電工社製、厚さ69μm）で押さえた製造例2で製造した基材の付いたフルオロ樹脂G1前駆体膜を浸漬処理した。100分経過した後、浸漬処理した膜を取出し、蒸留水（林純薬工業

社製)の入ったバットに入れ、洗浄した。洗浄を2回繰り返した後、処理されたフルオロ樹脂G1前駆体膜を基材から剥がした(以下において、基材とフルオロ樹脂G1前駆体膜が接していたフルオロ樹脂G1前駆体膜の面を、基材面、といい、反対側の面を、処理面、という)。処理されたフルオロ樹脂G1前駆体膜を、フッ素化処理されたポリプロピレン製容器に入れ、質量比が、8mol/L水酸化カリウム溶液(富士フィルム和光純薬社製、容量分析用):メタノール(富士フィルム和光純薬社製、試薬特級)=1:1、の溶液を加えた。80℃に設定された水浴に前記容器を入れ、8時間経過した後、取り出して、放冷した。ボトル内の溶液を出し、蒸留水(林純薬工業社製)を加えて、膜を3回洗浄した。得られた膜を、フッ素化処理されたポリプロピレン製容器に入れ、1mol/L硫酸(富士フィルム和光純薬社製)を加えた。60℃に設定された水浴に前記容器を入れ、1時間経過した後、取り出して、放冷した。ボトル内の溶液を出し、蒸留水(林純薬工業社製)を加えて、膜を3回洗浄した。同様の1mol/L硫酸による処理を2回繰り返して、膜を取り出した。ステンレス製板の上に、カプトン(登録商標)フィルム(東レ・デュポン社製、厚さ75 μ m)、1mol/L硫酸にて処理した膜、の順にカプトン(登録商標)テープ(日東電工社製、厚さ69 μ m)で4辺を張付けた。ステンレス製板を、120℃に設定したオーブン(エスベック社製、「PHH-202」)に入れ、20分間乾燥した後、取り出して放冷した。カプトン(登録商標)フィルムより、乾燥後の膜を剥がし、レドックスフロー電池用セルに用いる隔膜を得た。得られた隔膜を用い、レドックスフロー電池用セル評価を行った。レドックスフロー電池用セル評価では、隔膜の処理面を、負極として作用する電極側の近位に配した。電極としては、製造例1で製造した炭素フォーム電極を用いた。レドックスフロー電池用セル評価の結果、電流効率は98.2%、電圧効率は93.9%、電力効率は92.2%であった。

隔膜の当量重量測定を行った結果、1020g/eqであった。

隔膜のアニオン交換性樹脂層の厚さは、下記の方法で測定した。なお、用

いた測定装置、及び条件は以下である。

<測定装置>

飛行時間型2次イオン質量分析装置（アルバック・ファイ社製、nano-TOF）

<分析条件>

一次イオン源：Bi₃⁺⁺

加速電圧：30kV

イオン電流：約0.1nA（DCとして）

バンチング：あり

分析面積：100μm×100μm

分析時間：2フレーム/cycle

検出イオン：負イオン

中和：電子銃

<スパッタ条件>

スパッタイオン：GCIB（Ar₂₅₀₀⁺）

加速電圧：10kV

イオン電流：約1.5nA

スパッタ面積：400μm×400μm

スパッタ時間：2sec/cycle

中和：電子銃

製造例3と同様にして厚さ20μmのフルオロ樹脂G1膜を製造し、シリコン基板上に張付け、上記測定装置、及び条件にて、フルオロ樹脂G1膜の測定を行った。なお、フルオロ樹脂G1膜とシリコン基板との界面は、JIS K 0146：2002を参考として、CF（m/z31）の最大信号強度が半分となる数値から特定した。製造例3で製造したパーフルオロ樹脂膜の膜厚（α）を、パーフルオロ樹脂膜とシリコン基板との界面までに要した時間（β）で除すことにより、スパッタレート（ $\gamma = \alpha / \beta$ ）を算出した。

。

本実施例で得られた隔膜の基材面をシリコン基板上に張り付けて、上記測定装置、及び条件にて、隔膜の測定を行った。なお、隔膜に含まれるカチオン交換性樹脂層とアニオン交換性樹脂層との界面は、JIS K 0146 : 2002を参考として、 NSO_2 (m/z 78、2本のピークが検出されるが低質量側を用いた)の最大信号強度が1/10となる数値から特定した。カチオン交換性樹脂層とアニオン交換性樹脂層との界面までに要したスパッタ時間 (δ) に前記スパッタレート (γ) をかけることにより、アニオン交換性樹脂層の厚さ ($\varepsilon = \delta \times \gamma$) を算出した。算出されたアニオン交換層の厚さ (ε) は、1220 nmであった。

また、前記厚さ測定によって、アニオン交換性樹脂層に含まれるアニオン交換性化合物は、パーフルオロ樹脂と、スルホンアミド結合 ($-\text{NSO}_2-$) により、結合されていることも示された。

[0440] [実施例 B 1 1]

質量比が、1-(3-アミノプロピル)イミダゾール(東京化成工業社製) : トリエチルアミン(富士フィルム和光純薬社製、和光特級) : ジメチルスルホキシド(富士フィルム和光純薬社製、超脱水、有機合成用) = 11.6 : 4.70 : 83.7、に調整した溶液を用い、基材の付いたフルオロ樹脂G1前駆体膜を浸漬処理する時間を4時間とした以外は、実施例B10と同様に、隔膜を作製し、レドックスフロー電池用セル評価を行った。レドックスフロー電池用セル評価の結果、電流効率は98.5%、電圧効率は93.9%、電力効率は92.5%であった。

隔膜の当量重量測定を行った結果、980 g/eqであった。

隔膜のアニオン交換性樹脂層の厚さは、440 nmであった。

また、前記厚さ測定によって、アニオン交換性樹脂層に含まれるアニオン交換性化合物は、パーフルオロ樹脂と、スルホンアミド結合 ($-\text{NSO}_2-$) により、結合されていることも示された。

[0441] [参考例 B 5]

実施例B10において、隔膜の処理面を、正極として作用する電極側の近

位に配した以外は、同様にレドックスフロー電池用セル評価を行った。レドックスフロー電池用セル評価の結果、電流効率は97.8%、電圧効率は92.7%、電力効率は90.6%であった。

[0442] [参考例B6]

実施例B11において、隔膜の処理面を、正極として作用する電極側の近位に配した以外は、同様にレドックスフロー電池用セル評価を行った。レドックスフロー電池用セル評価の結果、電流効率は97.0%、電圧効率は94.0%、電力効率は91.3%であった。

[0443] 実施例B10、B11、参考例B5、B6の結果から分かるように、レドックスフロー電池用セルに含まれる、カチオン交換性樹脂層と、アニオン交換性樹脂層とを備えた隔膜において、アニオン交換性樹脂層を、負極として作用する電極側の近位に配することで、レドックスフロー電池用セルの電力効率に優れることが示された。

[0444] [実施例B12]

製造例4で製造したフルオロ樹脂G1前駆体を用いた以外は、実施例B10と同様に、隔膜を作成し、レドックスフロー電池用セル評価を行った。レドックスフロー電池用セル評価の結果、電流効率は98.5%、電圧効率は93.4%、電力効率は92.0%であった。

隔膜のアニオン交換性樹脂層の厚さは、1260nmであった。

隔膜の当量重量測定を行った結果、1050g/eqであった。

また、前記厚さ測定によって、アニオン交換性樹脂層に含まれるアニオン交換性化合物は、パーフルオロ樹脂と、スルホンアミド結合(-NSO₂-)により、結合されていることも示された。

[0445] [実施例B13]

製造例6で製造したフルオロ樹脂G1前駆体を用いた以外は、実施例B10と同様に、隔膜を作成し、レドックスフロー電池用セル評価を行った。レドックスフロー電池用セル評価の結果、電流効率は98.0%、電圧効率は94.0%、電力効率は92.1%であった。

隔膜のアニオン交換性樹脂層の厚さは、1180nmであった。

隔膜の当量重量測定を行った結果、980g/eqであった。

また、前記厚さ測定によって、アニオン交換性樹脂層に含まれるアニオン交換性化合物は、パーフルオロ樹脂と、スルホンアミド結合(−NSO₂−)により、結合されていることも示された。

[0446] [実施例14]

2Lフラスコに、実施例7で製造したフッ素系高分子電解質溶液500g、蒸留水(林純薬工業社製)500gを加え、水浴の温度が80℃に設定されたエバポレータを用い、フルオロ樹脂G1の濃度が5質量%まで減圧濃縮した。2Lフラスコに蒸留水(林純薬工業社製)500gを加え、水浴の温度が80℃に設定されたエバポレータを用い、パーフルオロ樹脂の濃度が30質量%まで減圧濃縮した。ポリプロピレン製容器に、30質量%で減圧濃縮した溶液100gと、攪拌子を入れ、攪拌しながら、酢酸(富士フィルム和光純薬社製、試薬特級、12g)を加えた後、1-プロパノール(富士フィルム和光純薬社製、試薬特級、12g)を加え、25℃で12時間攪拌することで、混合溶液を調整した。調整した混合溶液を、バーコーター(松尾産業社製、#30)を用いてカプトン(登録商標)フィルム(東レ・デュポン社製、厚さ75μm)上に塗布(塗布面積:幅約200mm×長さ約400mm)した後、室温で5分間、60℃に設定したオーブンオーブン(エスベック社製、「PHH-202」)で5分間、120℃に設定したオーブンオーブン(エスベック社製、「PHH-202」)で10分間乾燥させた。乾燥した膜の一部を用い、フルオロ樹脂G1膜の厚さを膜厚測定Aにて測定した結果、30μm、であった。

乾燥した膜をステンレス製板に載せ、カプトン(登録商標)テープ(日東電工社製、厚さ69μm)でカプトン(登録商標)フィルムの4辺を張付けた。ステンレス製板を、スプレー塗布装置(旭サナック社製、「PCS2020」)の温度70℃に加温したステージに置き、ステージを減圧した。実施例B1で用いたスプレー液を、フルオロ樹脂G1膜にスプレー噴霧した。

ステージの減圧を止め、ステンレス製板を取出し、120℃に設定したオープン（エスペック社製、「PHH-202」）に入れ、20分間乾燥した後、取り出して放冷した。

放冷後のステンレス製板上に載せられた、フルオロ樹脂G1層と、アニオン交換性樹脂層（製造例9で製造した上記一般式18で表される構造単位を有する側鎖複素芳香環樹脂を含む層）が積層された膜に対し、調整した混合溶液を、バーコーター（松尾産業社製、#30）を用いて塗布（塗布面積：幅約200mm×長さ約400mm）した後、室温で5分間、60℃に設定したオープンオープン（エスペック社製、「PHH-202」）で5分間、120℃に設定したオープンオープン（エスペック社製、「PHH-202」）で10分間乾燥させた。

乾燥した膜の一部を用い、得られた膜の厚さを膜厚測定Aにて測定した結果、45μm、であった。また、膜厚測定Bにて、アニオン交換性樹脂層の膜厚を測定した結果、800nm、であった。このことから、第1のカチオン交換性樹脂層の厚さは、30μmであり、第2のカチオン交換性樹脂層の厚さは、14μm、であった。

乾燥した膜をカプトン（登録商標）フィルムから剥がし、隔膜を得た。得られた隔膜を用い、レドックスフロー電池用セル評価を行った。レドックスフロー電池用セル評価では、第2のカチオン交換性樹脂層を負極と作用する電極側とすることで、アニオン交換性樹脂層を、負極として作用する電極側の近位に配し（ $D_{neg}/D_{pos}=0.47$ ）、かつ、第1のカチオン交換性樹脂層がアニオン交換性樹脂層よりも正極として作用する電極側の近位となるように配した。電極としては、製造例1で製造した炭素フォーム電極を用いた。レドックスフロー電池用セル評価の結果、電流効率は99.2%、電圧効率は94.8%、電力効率は94.0%であった。

隔膜の当量重量測定を行った結果、940（g/eq）、であった。

[0447] [参考例B7]

実施例B14において、第2のカチオン交換性樹脂層を正極と作用する電

極側とすることで、アニオン交換性樹脂層を、正極として作用する電極側の近位に配した以外は、同様にレドックスフロー電池用セル評価を行った。レドックスフロー電池用セル評価の結果、電流効率は98.3%、電圧効率は94.4%、電力効率は92.8%であった。

[0448] 実施例B14、参考例B7の結果から分かるように、レドックスフロー電池用セルに含まれる、第1のカチオン交換性樹脂層と、アニオン交換性樹脂層と、第2のカチオン交換性樹脂層を備えた隔膜において、アニオン交換性樹脂層を、負極として作用する電極側の近位に配することで、レドックスフロー電池用セルの電力効率に優れることが示された。

[0449] [実施例：第4の実施形態]

以下、第4の実施形態を実施例によってさらに具体的に説明するが、以下の実施例に限定されるものではない。

[0450] (イオン交換膜の平均膜厚)

イオン交換膜の平均膜厚は、イオン交換膜の面内において、中央を通る直線を引いた際、直線上の等間隔な20ヶ所を、高精度デジタル測長機（（株）ミットヨ製、VL-50A）を用いて、膜厚を測定し、20ヶ所の平均値を平均膜厚とした。

[0451] (イオン交換膜の最大膜厚、最小膜厚)

上記平均膜厚の測定における膜厚の最大値を最大膜厚、最小値を最小膜厚とした。

[0452] (イオン交換膜の平坦性)

イオン交換膜の平坦性は、膜の投影寸法に対する膜面に沿った長さの比の大小によって評価した。膜面に沿った長さは、読み取り顕微鏡を用いて測定した膜面の高さ－位置プロファイルから求めた。具体的には、約140mm四方に切り出した膜の膜面の高さを、X軸方向に5mm間隔にて25点測定した。膜面の高さ－位置プロファイルをスプライン関数にて近似し、数値計算によって膜面に沿った長さを求め、下記式により平坦性指数を求め、以下の基準で評価した。

平坦性指数＝膜面に沿った長さ／膜の投影寸法

A：1.05未満

B：1.05以上1.1未満

C：1.1以上1.2未満

D：1.2以上

[0453] (高分子電解質溶液中の固形分重量の測定方法)

乾燥した室温の秤量カップの質量を精秤し、これを W_0 とした。測定した秤量カップに高分子電解質溶液を1.0g入れ、精秤し、 W_1 とした。高分子電解質溶液を入れた秤量カップを乾燥機（エスペック株式会社製、LV-120型）に入れ、温度200℃で1hr以上乾燥した後、シリカゲル入りのデシケーター中で冷却した。室温となった秤量カップを精秤し、 W_2 とした。下記式を用い、SWを算出した。前記方法を3回行い、算出されたSWの平均値を、高分子電解質溶液中の固形分重量とした。

$$SW = (W_2 - W_0) / (W_1 - W_0) \times 100$$

[0454] (高分子電解質溶液中のアルコール、及びエステル含有量の定量)

高分子電解質溶液中のアルコール、及びエステル含有量は、下記の測定条件にて、ガスクロマトグラフィー（GC）による定量を行った。なお、測定では、高分子電解質溶液をアセトンで100倍希釈した溶液を用いた。

<測定条件>

GC/MS装置：Agilent 6890/MSD 5975C（アジレント・テクノロジー社製）

カラム：DB-5（内径0.25mm、カラム長30m）

液相厚：1.0μm

カラム温度：40℃（5分）、昇温速度（20℃/分）、300℃（12分）

カラム流量：1.0mL/分

注入口温度：300℃

注入法：スプリット法（スプリット比1：10）

イオン源温度：230℃

インターフェイス温度：300℃

イオン化法電子イオン化（EI）法

試料量：1 μL

[0455]（高分子電解質溶液中の脂肪族カルボン酸含有量の定量）

高分子電解質溶液中の脂肪族カルボン酸含有量は、下記の測定条件にて、イオンクロマトグラフィーによる定量を行った。なお、測定では、高分子電解質溶液100mgに対し、1.7mM Na₂CO₃水溶液100mLを加え、マグネチックスターラ（小池精密機器製作所製、「HE-20GA」）で1時間攪拌し、得られた希釈液を用いた。

<測定条件>

装置：IC-2010（東ソー社製）

分離カラム：TSK gel Super IC-AZ（東ソー社製、内径4.6mm、カラム長150mm）

溶離液：6.3mM NaHCO₃、1.7mM Na₂CO₃

流量：0.8mL/分

検出：電気伝導度

恒温槽温度：40℃

注入量：30 μL

[0456]（割れ欠点数の計数）

イオン交換膜の割れ欠点は、目視可能な欠点の内、幅を相対値1とした際に、長さの相対値が10以上、かつ長さの絶対値が1.0mm以上の線状の欠点を割れ欠点と判断し、割れ欠点数を計数した。

[0457]（割れ欠点評価）

同一の方法により得られたイオン交換膜10枚を用い、イオン交換膜の面積（A）と、割れ欠点数（B）とから算出した単位面積当たりの割れ欠点数（B/A）が、10個/m²以上であったイオン交換膜の枚数により、以下の基準にて評価した。

○：0枚、△：1枚、または2枚、×：3枚以上

[0458] (イオン交換膜中の脂肪族カルボン酸含有量の定量)

イオン交換膜中の脂肪族カルボン酸含有量の定量は、下記の測定条件にて、イオンクロマトグラフィーによって定量を行った。なお、測定では、25℃65%RH環境で5日間静置したイオン交換膜100mgに対し、1.7mM Na₂CO₃水溶液2.0mLを加え10分間超音波処理を実施し、得られた抽出液を用いた。

<測定条件>

装置：IC-2010 (東ソー社製)

分離カラム：TSK gel Super IC-AZ (東ソー社製、内径4.6mm、カラム長150mm)

溶離液：6.3mM NaHCO₃、1.7mM Na₂CO₃

流量：0.8mL/分

検出：電気伝導度

恒温槽温度：40℃

注入量：30μL

[0459] (高分子電解質溶液の粘度測定)

E形粘度計(東機産業社製、TV-33形、コーンロータ：1°34'×R24)を用い、温度25℃、ずり速度3.83sec⁻¹にて高分子電解質溶液の粘度を測定した。測定開始後、2分経過後の値を高分子電解質溶液の粘度とした。

[0460] (高分子電解質溶液の粘度の経時変化)

高分子電解質溶液を調整後、24時間以内に測定した高分子電解質溶液の粘度を初期溶液粘度とした。初期溶液粘度を測定した後、168時間以降192時間以内に測定した溶液粘度を、7日経過後溶液粘度とした。初期溶液粘度を測定した後、720時間以降744時間以内に測定した溶液粘度を30日経過後溶液粘度とした。

[0461] (換算突き刺し強度)

イオン交換膜を30℃の水に1時間浸漬し、接触式の膜厚計（東洋精機製作所：B-1）を用いて膜厚を測定した。膜厚を測定した後のイオン交換膜を、80℃に調節した恒温水槽中で、ハンディー圧縮試験器（カトーテック社製、KES-G5）を用い、針先端の曲率半径0.5mm、突き刺し速度2mm/secの条件で、突き刺し試験を行った。突き刺し試験で得られた最大突き刺し荷重を、突き刺し強度（gf）とした。換算突き刺し強度（gf/25μm）は、下記式により算出した。

換算突き刺し強度（gf/25μm）＝突き刺し強度（gf）×25（μm）／膜厚（μm）

[0462]（イオン交換膜のWAXS（高角X線散乱）測定）

イオン交換膜のWAXS測定（透過法）は、以下の条件にて行った。

<測定条件>

装置：NANOPIX（リガク社製）

X線波長：0.154nm

X線入射方向：イオン交換膜法線方向

光学系：ポイントコリメーション（1st：0.55mm，2nd：Open，Guard：0.35mm）

ビームストッパー：φ2.0mm

検出器：Hypix-6000（2次元半導体検出器）

カメラ長：160mm（重継4枚測定）

露光時間：露光時間20分×4／サンプル

[0463]（イオン交換膜のWAXS（高角X線散乱）測定データの処理：扇型平均）

イオン交換膜中で、高分子電解質の面内の配列に異方性が存在する場合、X線散乱パターンは異方的になる。前記異方性は、特定の方位角の散乱のみの平均を取る扇型平均（ $I_{\phi_s < \phi < \phi_e} (2\theta)$ ）の解析により求めることができる。前記扇形平均は、 $\phi_s < \phi < \phi_e$ の方位角範囲での扇型平均を意味しており、下記式（1）により算出される。方位角 ϕ は2次元散乱（回折）パターンの12時の方向を0degとし、時計回りに定義した。

[数1]

$$I_{\varphi_e < \varphi < \varphi_s}(2\theta) = \frac{1}{(\varphi_e - \varphi_s)P} \int_{\varphi_s}^{\varphi_e} \frac{I(2\theta, \varphi)}{\cos^3 2\theta} d\varphi \quad (1)$$

P : 偏光因子

2θ : 散乱角

φ : 方位角

上記式(1)で算出した扇形平均は、イオン交換膜由来の散乱のほかに、窓材や空気散乱等のイオン交換膜以外の散乱を含んでいる。また、散乱強度は装置やイオン交換膜の厚みに依存している。前記イオン交換膜以外から生じる散乱を補正するため、空セル散乱、絶対強度補正を行った。

[数2]

$$I(2\theta) = \frac{I^2}{A^2SRt} \left[\frac{I_{obs\ sample}(2\theta)}{I_{o\ sample}} - \frac{I_{obs\ empty}(2\theta)}{I_{o\ empty}} \right] \quad (2)$$

I(2θ) : 空セル散乱、絶対強度補正済みの散乱強度

I_{obs}(2θ) : 補正前散乱強度(上記式(1)により求めた扇形平均)I_o : X線透過光強度(cps) × I_{obs}(2θ)を測定した際の露光時間(I(2θ)と同じ検出器で減衰板を入れて測定した)

t : 試料厚み

R : I_o測定時に使用した減衰板の減衰率

S : 検出器のピクセル面積

A : 電子の古典半径

[0464] (イオン交換膜のWAXS(高角X線散乱)測定データの処理: 指標OR)

2θ = 17.2 degにおけるピーク強度比を、下記式(3)により算出し、構造異方性の指標ORを算出した。

[数3]

$$OR = \frac{TDの扇形平均プロファイルにおける散乱強度(2\theta = 17.2\ deg)}{MDの扇形平均プロファイルにおける散乱強度(2\theta = 17.2\ deg)} \quad (3)$$

[0465] [製造例C1]

特許第5474762号を参考に、フッ化オレフィン(CF₂=CF₂)、

及びフッ化ビニル化合物 ($\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O}(\text{CF}_2)_2-\text{SO}_3\text{H}$) に由来する繰り返し単位を含み、EWが 910 g/e q のフルオロ樹脂G1を作製した。得られたフルオロ樹脂を用い、固形分濃度5質量%の均一な溶液(水:エタノール=50:50質量比)を作製した。前記溶液500gに、水500gを添加し、80℃にて固形分濃度15質量%まで減圧濃縮した。前記水の添加と、減圧濃縮を繰り返すことで、含有エタノール量が0.1質量%以下となるまで行った。得られた減圧濃縮後の液に、水500gを添加し、80℃にて減圧濃縮することで、固形分濃度30質量%の高分子電解質溶液A1を作成した。

[0466] [実施例C1]

ポリプロピレン製容器に高分子電解質溶液A1(100g)と、攪拌子とを入れ、マグネチックスターラ(小池精密機器製作所製、「HE-20GA」)で攪拌しながら、酢酸(12g、富士フィルム和光純薬社製、試薬特級)を入れ、均一になるまで攪拌した。続いて、1-プロパノール(12g、富士フィルム和光純薬社製、試薬特級)を入れ、25℃で12時間攪拌した後、透明で均一な高分子電解質溶液B1を得た。

得られた高分子電解質溶液B1を、ブレードコーター(MTI社製、「EQ-Se-KTQ-250」、熱処理後膜厚30 μm 狙い)を用いて、基材フィルムであるカプトン(登録商標)フィルム(東レ・デュポン社製、300mm \times 600mm)上に塗布(塗布面積:幅約250mm \times 長さ約400mm)した後、室温で5分間、60℃のオーブン(エスベック社製、「PHH-202」)で5分間、120℃のオーブン(エスベック社製、「PHH-202」)で10分間乾燥させた。得られた膜を、150℃のオーブン(エスベック社製、「PHH-202」)で20分間熱処理をし、室温まで冷却した後、カプトンフィルムから剥離することで、イオン交換膜C1を得た。得られたイオン交換膜C1について、平均膜厚、最大膜厚、最小膜厚、平坦性、割れ欠点数を評価した。結果を表1に示す。

[0467] [実施例C2~C4]

表 1 に示す仕込比とした以外は、実施例 C 1 と同様の方法により、高分子電解質溶液、及びイオン交換膜を作製し、各種評価を実施した。結果を表 1 に示す。

[0468] [比較例 C 1 ~ C 3]

ポリ容器中の高分子電解質溶液 A 1 (100 g) と、攪拌子とを入れ、マグネチックスターラ (小池精密機器製作所製、「HE-20GA」) で攪拌しながら、1-プロパノール (35 g、富士フィルム和光純薬社製、試薬特級) を入れ、25℃で24時間攪拌した後、透明で均一な高分子電解質溶液 B 5 を得た。

得られた高分子電解質溶液 B 5 を用いた以外は、実施例 C 1 と同様に、イオン交換膜を作成した。得られたイオン交換膜 C 5 について、各種評価を実施した。結果を表 1 に示す。

[0469] [比較例 C 2、C 3]

表 1 に示す仕込比とした以外は、比較例 C 1 と同様の方法により、高分子電解質溶液、及びイオン交換膜を調製し、各種評価を実施した。結果を表 1 に示す。

[0470] [表1]

実施例/比較例			実施例C1	実施例C2	実施例C3	実施例C4	比較例C1	比較例C2	比較例C3
高分子電解質液B			B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7
仕込比	高分子電解質溶液A	—	A1	A1	A1	A1	A1	A1	A1
	高分子電解質溶液	(g)	100	100	100	100	100	100	100
	酢酸	(g)	12	23	23	12	0	0	0
	1-プロパノール	(g)	12	12	23	0	35	17.5	0
質量比	エタノール	(g)	0	0	0	12	0	0	17.5
	高分子電解質	当量重量(g/eq)	910	910	910	910	910	910	910
		(wt%)	24.2	22.2	20.5	24.2	22.2	25.5	25.5
	酢酸	(wt%)	9.7	17	15.8	9.7	0	0	0
	1-プロパノール	(wt%)	9.7	8.9	15.8	0	25.9	14.9	0
水	(wt%)	56.4	51.9	47.9	56.4	51.9	59.6	59.6	
エタノール	(wt%)	0	0	0	9.7	0	0	14.9	
高分子電解質膜C			C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7
膜厚	平均膜厚	(μm)	30	30	29	30	29	30	30
	膜厚最大値	(μm)	31	31	30	31	30	31	31
	膜厚最小値	(μm)	29	29	28	29	28	29	29
評価	平坦性	—	A	A	A	A	A	A	A
	割れ欠点判定	—	○	○	○	○	×	×	×
	OR	—	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00

[0471] [製造例 C 2]

国際出願公開特許2011/034179号公報の実施例1に記載の方法により、フッ化オレフィン ($\text{CF}_2=\text{CF}_2$)、及びフッ化ビニル化合物 ($\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-(\text{CF}_2)_2-\text{SO}_2\text{F}$) に由来する繰り返し単位を含むフルオロ樹脂G1前駆体 (MFR=3.2g/10分) を得た。得られたフルオロ樹脂を、加水分解工程と限外ろ過工程を経て、フッ化オレフィン ($\text{CF}_2=\text{CF}_2$)、及びフッ化ビニル化合物 ($\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-(\text{CF}_2)_2-\text{SO}_3\text{Na}$) に由来する繰り返し単位を含むフルオロ樹脂G1 (平均粒子径: 11.1nm、アスペクト比: 1.0、EW: 710g/eq) を含むNa型エマルションを得た (固形分重量30.0質量%、水分濃度70.0質量%)。

得られたNa型エマルションを、供給ポンプにより、ハステロイ (登録商標) C276製チューブ (Ni: 57質量%、Mo: 17質量%、Cr: 16質量%、Fe: 4-7質量%、W: 3-4.5質量%、Co: ≤ 2.5 質量%、内径: 2.17mm、内壁表面ラフネス: $1\mu\text{m}$) に供給し、 290°C に設定した恒温槽内のチューブを通過させ、9MPaに設定した背圧弁より排出し、均一で無色透明な高分子電解質溶液AS1を得た。エマルションの 290°C に設定した恒温槽内のチューブに滞留した時間は、7.5分であった。得られた高分子電解質溶液AS1を、粒径測定システム (大塚電子社製、「ELS-Z2plus」) を用いて散乱強度比 (A/B) を算出した結果、1.8であった (なお、 $0.1\mu\text{m}$ 以上、 $5.0\mu\text{m}$ 未満の範囲にある少なくとも1つの粒径ピークの散乱強度 (A) とし、 $5.0\mu\text{m}$ 以上、 $50.0\mu\text{m}$ 以下の範囲にある少なくとも1つの粒径ピークを散乱強度 (B) とした)。得られた高分子電解質溶液AS1をカラムに詰めた陽イオン交換樹脂に通液し、高分子電解質のNaイオンをHイオンに変換し、固形分30質量%の高分子電解質溶液A2を得た。

高分子電解質溶液AS1を蒸留水 (林純薬工業社製) で固形分30質量%に希釈した後、得られた希釈液の波長800nmの透過率を、紫外可視分光光度計 (島津製作所製、「UV-1800」) を用いて測定した結果、99.1%Tであった。高分子電解質溶液AS1のレーザー散乱ピークは認めら

れなかった。高分子電解質末端-CF₂H量（対末端総個数）は51%であった。高分子電解質溶液AS1に含まれるフッ素イオン濃度（対高分子電解質質量）は51ppm、Fe濃度（対高分子電解質質量）は81ppmであった。

[0472] [実施例C5]

ポリプロピレン製容器に高分子電解質溶液A2（100g）と、攪拌子とを入れ、マグネチックスターラ（小池精密機器製作所製、「HE-20GA」）で攪拌しながら、酢酸（23g、富士フィルム和光純薬社製、試薬特級）を入れ、均一になるまで攪拌した。続いて、1-プロパノール（23g、富士フィルム和光純薬社製、試薬特級）を入れ、25℃で12時間攪拌した後、25℃で30日間静置することで、透明で均一な高分子電解質溶液B8を得た。

得られた高分子電解質溶液B8を用いた以外は、実施例1と同様に、イオン交換膜C8を作製した。得られたイオン交換膜C8について、平均膜厚、最大膜厚、最小膜厚、平坦性、割れ欠点数を評価した。結果を表2に示す。

[0473] [実施例C6]

表2に示す仕込比とした以外は、実施例C5と同様の方法により、高分子電解質溶液、イオン交換膜を調製し、各種評価を実施した。結果を表2に示す。

[0474] [比較例C4]

ポリプロピレン製容器に高分子電解質溶液A2（100g）と、攪拌子とを入れ、マグネチックスターラ（小池精密機器製作所製、「HE-20GA」）で攪拌しながら、1-プロパノール（23g、富士フィルム和光純薬社製、試薬特級）を入れ、均一になるまで攪拌した。その後、25℃で12時間攪拌し、透明で均一な高分子電解質溶液B10を得た。得られた高分子電解質溶液B10を、25℃で30日間静置したところ、溶液粘度が2,000cPを超えたため、塗工が困難となり、イオン交換膜を得ることができなかった。

[0475] [比較例C5]

ポリプロピレン製容器に高分子電解質溶液A2（100g）に対し、と、攪拌子とを入れ、マグネチックスターラ（小池精密機器製作所製、「HE-20GA」）で攪拌しながら、エタノール（23g、富士フィルム和光純薬社製、試薬特級）を入れ、均一になるまで攪拌した。その後、25℃で12時間攪拌し、25℃で30日間静置することで、透明で均一な高分子電解質溶液B11を得た。

得られた高分子電解質溶液B11を用いた以外は、実施例C1と同様に、イオン交換膜C11を作製した。得られたイオン交換膜C11について、平均膜厚、最大膜厚、最小膜厚、平坦性、割れ欠点数を評価した。結果を表2に示す。

[0476] [表2]

実施例/比較例			実施例C5	実施例C6	比較例C4	比較例C5
高分子電解質液B			B8	B9	B10	B11
仕込比	高分子電解質溶液A	—	A2	A2	A2	A2
	高分子電解質溶液	(g)	100	100	100	100
	酢酸	(g)	23	23	0	0
	1-プロパノール	(g)	23	0	23	0
	エタノール	(g)	0	23	0	23
質量比	高分子電解質	当量重量(g/eq)	710	710	710	710
		(wt%)	20.5	20.5	24.4	24.4
	酢酸	(wt%)	15.8	15.8	0	0
	1-プロパノール	(wt%)	15.8	0	18.7	0
	水	(wt%)	47.9	47.9	56.9	56.9
溶液粘度	エタノール	(g)	0	15.8	0	18.7
	初期溶液粘度	(cP)	438	310	508	198
	7日経過後溶液粘度	(cP)	457	337	1122	382
	30日経過後溶液粘度	(cP)	479	358	>2000	441
	ポットライフ	(日)	>30	>30	5	10
高分子電解質膜C			C8	C9	C10	C11
膜厚	平均膜厚	(μm)	29	30	—	29
	膜厚最大値	(μm)	30	31	—	30
	膜厚最小値	(μm)	28	29	—	28
評価	均一性	—	A	A	—	A
	割れ欠点判定	—	○	○	—	△
	OR	—	1.00	1.00	—	1.00

[0477] [比較例C6]

製造例C1で得られたフッ化オレフィン ($CF_2=CF_2$)、及びフッ化ビニル化合物 ($CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)O(CF_2)_2-SO_3F$) に由来する繰り返し単位を含むフルオロ樹脂G1前駆体 (加水分解に続く酸による洗浄後のEWは910g/eq) を用い、下記条件にて押出製膜することにより、フルオロ樹脂G1前駆体膜E1を得た。

Tダイ押出成形機：ラボテック・エンジニアリング社製

Tダイ：ダイス幅350mm (コートハンガーダイ)、リップ幅0.4mm

押出機：ミキシングスクリュ ($\phi 25\text{mm}$ 、 $L/D=30$)、ブレーカープレート孔径2.5mm

得られたフルオロ樹脂G1前駆体膜E1を、幅200mm、長さ400mmに切り出し、製造例C1を参考に、加水分解処理、及び続く塩酸水溶液に浸漬させる処理を行い、イオン交換膜C12を作製した。イオン交換膜C12の平均膜厚は45 μm 、最大膜厚は52 μm 、最小膜厚は39 μm 、平坦性はD、割れ欠点判定は○、ORは1.11であった。

[0478] [実施例C7]

高分子電解質溶液B1を用い、カプトンフィルムロール (平均膜厚50 μm 、長さ200m×幅300mm) 上に、以下の条件でスロットダイ方式による塗布乾燥により製膜し、巻き取ることで、イオン交換膜C13の巻回体を得た。

塗布幅：250mm

塗工長：100m

乾燥ゾーン(1)：60℃、5分

乾燥ゾーン(2)：120℃、5分

基材搬送速度：0.5m/s

得られたイオン交換膜C13の平均膜厚は40 μm 、最大膜厚は41 μm 、最小膜厚は39 μm 、平坦性はA、割れ欠点判定は○、ORは1.00であった。

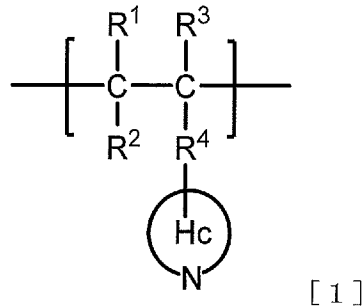
[0479] [実施例 C 8]

実施例 C 1 で作製したイオン交換膜 C 1、及び製造例 C 1 で製造した炭素フォーム電極を用い、レドックスフロー電池用セル評価を行った。結果、電流効率 95.0%、電圧効率 93.9%、電力効率 89.2%であった。

請求の範囲

[請求項1] 下記一般式 1 で表される構造単位を有する側鎖複素芳香族樹脂、及び、

[化1]



(式中、

R¹、R²、及びR³は、それぞれ同一でも異なっていてもよく、水素原子、置換若しくは無置換の炭素数1～10の脂肪族炭化水素基、又は、置換若しくは無置換の炭素数6～10の芳香族炭化水素基であり、

R⁴は、直接結合、置換若しくは無置換の炭素数1～10の2価の脂肪族炭化水素基、又は、置換若しくは無置換の炭素数6～10の2価の芳香族炭化水素基であり、

Hcは、置換若しくは無置換の、少なくとも1つの窒素原子を複素芳香環構造内に有し、且つ、5員環及び／又は6員環構造を含む、炭素数4～30の複素芳香族基である。)

カチオン交換性樹脂、
を含む樹脂組成物を含む、イオン交換膜。

[請求項2] 前記側鎖複素芳香族樹脂と、前記カチオン交換性樹脂との重量比が、1：100～100：1である、

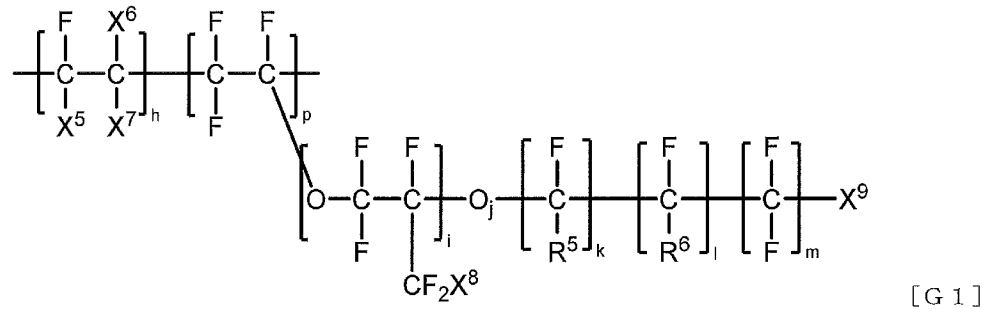
請求項1に記載のイオン交換膜。

[請求項3] 前記カチオン交換性樹脂が、フルオロ樹脂である、

請求項1に記載のイオン交換膜。

[請求項4] 前記フルオロ樹脂が、下記一般式G 1 で表される構造単位を有する

[化2]



[G 1]

(式中、

X⁵、X⁶、X⁷、及びX⁸は、それぞれ同一でも異なってもよく、ハロゲン原子、置換若しくは無置換の炭素数1～10のパーフルオロアルキル基、又は、置換若しくは無置換の炭素数5～10の環状パーフルオロアルキル基であり、前記ハロゲン原子は、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、又はヨウ素原子であり、X⁵とX⁶、又は、X⁵とX⁷は、互いに結合し環状構造を形成していてもよく、

R⁵、及びR⁶は、それぞれ同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、置換若しくは無置換の炭素数1～10のパーフルオロアルキル基、又は、置換若しくは無置換の炭素数1～10のフルオロクロロアルキル基であり、前記ハロゲン原子は、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、又はヨウ素原子であり、

X⁹は、-COOZ、-SO₃Z、-PO₃Z₂、又は-PO₃HZで表される基であり、Zは、水素原子、アルカリ金属原子、アルカリ土類金属原子、及びアミン類からなる群より選ばれる少なくとも1つであり、X⁹を介して、フルオロ樹脂同士がイオン架橋により架橋されていてもよく、

h、及びpは、樹脂に含まれる全構成単位中のモル比率を示し、0 ≤ h < 1、0 < p ≤ 1、かつh + p = 1を満たす数であり、

iは、0～8の整数であり、

j は、0 又は 1 であり、

k、l、及び m は、それぞれ同一でも異なっていてもよく、0～6 の整数であり、ただし、k、l、m が同時に 0 の場合、X⁹ は CF (CF₂X¹⁰)₂ であり、X¹⁰ は、-COOZ、-SO₃Z、-PO₃Z₂、又は -PO₃HZ で表される基であり、Z は前記と同様である。
)

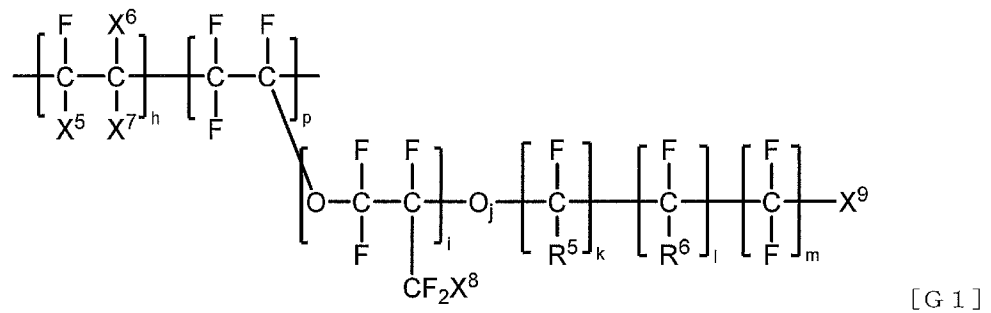
請求項 3 に記載のイオン交換膜。

[請求項 5]

前記樹脂組成物を含む層 (L) と、

下記一般式 G 1 で表される構造単位を有する、

[化 3]



(式中、各置換基の定義は、前述の一般式 G 1 と同義である。)フルオロ樹脂を含む層 (M) と、を少なくとも 1 層ずつ交互に有する、請求項 1 に記載のイオン交換膜。

[請求項 6]

前記層 (L) と、前記層 (M) と、を 1 層ずつ有する、請求項 5 に記載のイオン交換膜。

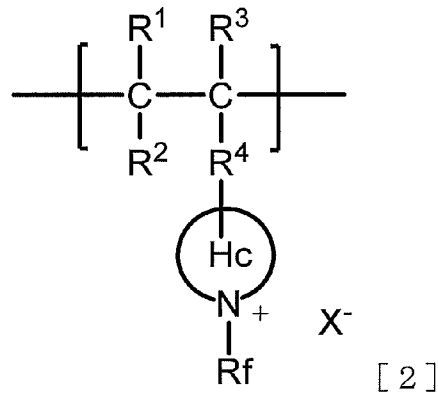
[請求項 7]

前記層 (L) と、前記層 (M) と、前記層 (L) とをこの順で有する、請求項 5 に記載のイオン交換膜。

[請求項 8]

下記一般式 2 で表される構造単位を有する側鎖複素芳香族樹脂を含む、

[化4]



(式中、

R¹、R²、及びR³は、それぞれ同一でも異なっていてもよく、水素原子、置換若しくは無置換の炭素数は1～10の脂肪族炭化水素基、又は、置換若しくは無置換の炭素数6～10の芳香族炭化水素基であり、

R⁴は、直接結合、置換若しくは無置換の炭素数1～10の2価の脂肪族炭化水素基、又は、置換若しくは無置換の炭素数6～10の2価の芳香族炭化水素基であり、

Hcは、置換若しくは無置換の、少なくとも1つの窒素原子を複素芳香環構造内に有し、5員環及び／又は6員環構造を含み、炭素数4～30の複素芳香族基であり、

Rfは、少なくとも1つのフッ素原子が置換した脂肪族炭化水素基
X⁻は、カウンターアニオンである。)

イオン交換膜。

[請求項9]

前記側鎖複素芳香族樹脂を含む層(L)と、

下記一般式G1で表される構造単位を有する、

X^3 は、互いに結合し環状構造を形成していてもよく、

R^1 、 R^2 は、それぞれ同一でも異なっていてもよく、水素原子、ハロゲン原子、置換若しくは無置換の炭素数1～10のパーフルオロアルキル基、又は、置換若しくは無置換の炭素数1～10のフルオロクロロアルキル基であり、前記ハロゲン原子は、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、又はヨウ素原子であり、

R^3 は、水素原子、置換若しくは無置換の炭素数1～10の脂肪族炭化水素基、又は、置換若しくは無置換の炭素数6～10の芳香族炭化水素基であり、

R^4 は、 NR^3 とHcとの連結基であり、置換若しくは無置換の炭素数1～10の2価の脂肪族炭化水素基、又は、置換若しくは無置換の炭素数6～10の2価の芳香族炭化水素基であり、

X^{10} は、 $-CO_2-$ 、 $-SO_2-$ の式で表される2価の基であり、

Hcは、置換若しくは無置換の、少なくとも1つの窒素原子を含有し、5員環及び／又は6員環構造を含む、炭素数は4～30の複素芳香族基であり、

a、及びgは、樹脂に含まれる全構成単位中のモル比率を示し、 $0 \leq a < 1$ 、 $0 < g \leq 1$ 、かつ $a + g = 1$ を満たす数であり、

bは、0～8の整数であり、

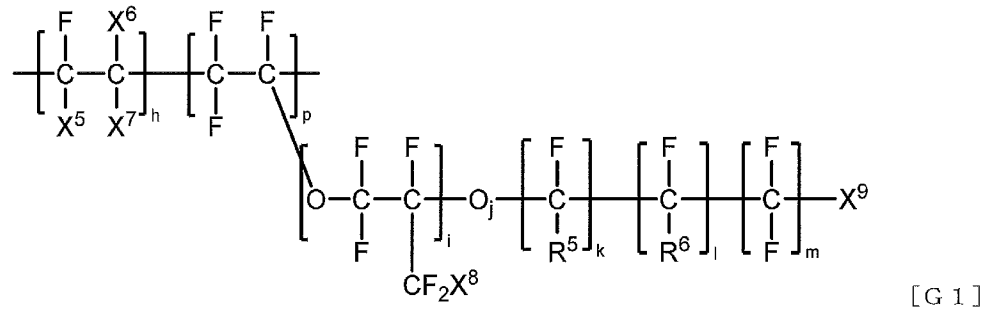
cは、0又は1であり、

d、e、及びfは、それぞれ同一でも異なっていてもよく、0～6の整数である。ただし、d、e、及びfは、同時に0ではない。）

下記一般式G1で表される構造単位を有するフルオロ樹脂（G1）を含む層（M1）と、

を有するイオン交換膜。

[化11]



(式中、各置換基の定義は、前述の一般式 G 1 と同義である。)

[請求項25]

前記層 (L 1) と、
前記層 (M 1) と、

を交互に 3 層以上有する、請求項 2 4 に記載のイオン交換膜。

[請求項26]

前記層 (L 1) の厚さが、10 μm 以下である、請求項 2 4 に記載のイオン交換膜。

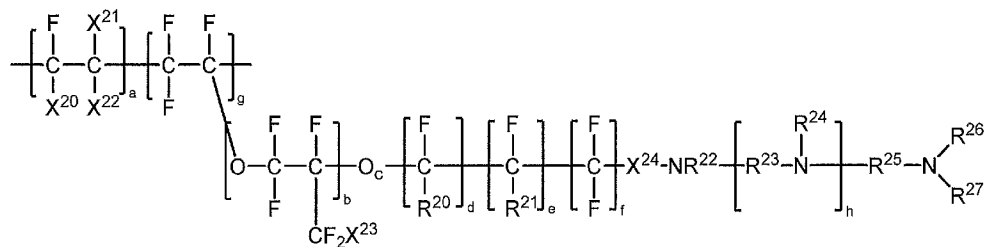
[請求項27]

前記イオン交換膜の厚さが、200 μm 以下である、請求項 2 4 に記載のイオン交換膜。

[請求項28]

下記一般式 A 3 で表される構造単位を有する側鎖窒素原子含有フルオロ樹脂、そのケン化物、又はその塩を含む層 (L 3) と、

[化12]



[A 3]

(式中、

X²⁰、X²¹、X²²、及びX²³は、それぞれ同一でも異なってもよく、ハロゲン原子、置換若しくは無置換の炭素数 1 ~ 10 のパーフルオロアルキル基、又は、置換若しくは無置換の炭素数 5 ~ 10 の環状パーフルオロアルキル基であり、前記ハロゲン原子は、フッ素原

子、塩素原子、臭素原子、又はヨウ素原子であり、 X^{20} と X^{21} 、又は X^{20} と X^{22} は環状構造を形成していてもよく、

R^{20} 、及び R^{21} は、それぞれ同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、置換若しくは無置換の炭素数1～10のパーフルオロアルキル基、又は、置換若しくは無置換の炭素数1～10のフルオロクロロアルキル基であり、前記ハロゲン原子は、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、又はヨウ素原子であり、

R^{22} 、及び R^{24} は、水素原子、置換若しくは無置換の炭素数1～10の脂肪族炭化水素基、又は置換若しくは無置換の炭素数6～10の芳香族炭化水素基であり、

R^{26} 、及び R^{27} は、水素原子、置換若しくは無置換の炭素数1～10の脂肪族炭化水素基であり、 R^{26} 、及び R^{27} は、少なくとも一つが置換若しくは無置換の炭素数1～10の脂肪族炭化水素基であり、

R^{23} 、及び R^{25} は、それぞれ同一でも異なってもよく、置換若しくは無置換の炭素数1～10の2価の脂肪族炭化水素基、又は、置換若しくは無置換の炭素数6～10の2価の芳香族炭化水素基であり、なお、 h が2以上の場合、繰り返される R^{23} は、それぞれ同一でも異なってもよく、

X^{24} は、 $-CO_2-$ 、又は $-SO_2-$ で表される2価の基であり、

a 、及び g は、樹脂に含まれる全構成単位中のモル比率を示し、 $0 \leq a < 1$ 、 $0 < g \leq 1$ 、かつ $a + g = 1$ を満たす数であり、

b は、0～8の整数であり、

c は、0又は1であり、

d 、 e 、 f 、及び h は、それぞれ同一でも異なってもよく、0～6の整数である。ただし、 d 、 e 、及び f は、同時に0ではない。

)

下記一般式G1で表される構造単位を有するフルオロ樹脂(G1)

を含み、

前記隔膜が、請求項 1 ～ 3 1 のいずれか一項に記載のイオン交換膜、である、

レドックスフロー電池用セル。

[請求項36] 隔膜と、少なくとも 1 つの電極とが接合された膜電極接合体である、

請求項 3 5 に記載のレドックスフロー電池用セル。

[請求項37] 第 1 の電極と、第 2 の電極の少なくとも一つが、炭素電極である、請求項 3 5 に記載のレドックスフロー電池用セル。

[請求項38] 第 1 のレドックス活物質と、第 2 のレドックス活物質の少なくとも一つが、金属系レドックス活物質、非金属系レドックス活物質、有機系レドックス活物質からなる群から選ばれる少なくとも一つである、請求項 3 5 に記載のレドックスフロー電池用セル。

[請求項39] 請求項 3 5 に記載のレドックスフロー電池用セルが、積層されている、

レドックスフロー電池。

[請求項40] 第 1 のレドックス活物質を含む第 1 の電解液と、第 2 のレドックス活物質を含む第 2 の電解液と、前記第 1 の電解液と接触している第 1 の電極と、前記第 2 の電解液と接触している第 2 の電極と、前記第 1 の電解液と第 2 の電解液との間に配された、隔膜と、

を含み、

前記隔膜が、

第 1 のカチオン交換性樹脂層と、

アニオン交換性樹脂層と、

を少なくとも備え、

前記隔膜の当量重量が 1150 g/e q 以下であり、

前記アニオン交換性樹脂層の厚さが、 $0.001 \mu\text{m}$ 以上 $5 \mu\text{m}$ 未

満であり、

前記隔膜のアニオン交換性樹脂層が、負極として作用する電極側に配される、

レドックスフロー電池用セル。

[請求項41] 前記第1のカチオン交換性樹脂層が、アニオン交換性樹脂層よりも、正極として作用する電極側に配される、請求項40に記載のレドックスフロー電池用セル。

[請求項42] 前記隔膜のアニオン交換性樹脂層と負極として作用する電極との距離 D_{neg} と、前記隔膜のアニオン交換性樹脂層と正極として作用する電極との距離 D_{pos} とが以下の関係を示す、

$$D_{neg}/D_{pos} < 1$$

請求項40に記載のレドックスフロー電池用セル。

[請求項43] 前記第1のカチオン交換性樹脂層の厚さが、 $1\ \mu\text{m}$ 以上 $150\ \mu\text{m}$ 以下である、

請求項40に記載のレドックスフロー電池用セル。

[請求項44] 前記第1のカチオン交換性樹脂層が、フルオロ樹脂を含む、請求項40に記載のレドックスフロー電池用セル。

[請求項45] 前記第1のカチオン交換性樹脂層が、スルホ基、カルボキシル基、及びリン酸基からなる群より選ばれる少なくとも1つの官能基を有する、

請求項40に記載のレドックスフロー電池用セル。

[請求項46] 前記第1のカチオン交換性樹脂層が、下記一般式G1で表される構造単位を有するフルオロ樹脂を含む、

2のカチオン交換性樹脂層の厚さよりも大きい、
請求項40に記載のレドックスフロー電池用セル。

[請求項49] 前記第1のカチオン交換性樹脂層が、アニオン交換性樹脂層よりも、正極として作用する電極側の近位に配される、請求項48に記載のレドックスフロー電池用セル。

[請求項50] 前記隔膜のアニオン交換性樹脂層と負極として作用する電極との距離 D_{neg} と、前記隔膜のアニオン交換性樹脂層と正極として作用する電極との距離 D_{pos} とが以下の関係を示す、

$$D_{neg}/D_{pos} < 1$$

請求項48に記載のレドックスフロー電池用セル。

[請求項51] 前記第2のカチオン交換性樹脂層が、フルオロ樹脂を含む、
請求項48に記載のレドックスフロー電池用セル。

[請求項52] 前記第2のカチオン交換性樹脂層の厚さが、 $0.01\mu\text{m}$ 以上、 $150\mu\text{m}$ 未満である、
請求項48に記載のレドックスフロー電池用セル。

[請求項53] 前記第2のイオン交換性樹脂層の厚さを前記第1のカチオン交換性樹脂層の厚さで除した値が、 0.7 未満である、
請求項48に記載のレドックスフロー電池用セル。

[請求項54] 前記第1の電極と、前記第2の電極の少なくとも一つが、炭素電極である、
請求項40に記載のレドックスフロー電池用セル。

[請求項55] 前記第1のレドックス活物質と、前記第2のレドックス活物質の少なくとも一つが、金属系レドックス活物質、非金属系レドックス活物質、有機系レドックス活物質からなる群より選ばれる少なくとも一つである、
請求項40に記載のレドックスフロー電池用セル。

[請求項56] 前記第1の電極、及び前記第2の電極の少なくとも一つが、隔膜と接合している隔膜電極接合体である、

請求項40記載のレドックスフロー電池用セル。

[請求項57] 請求項40～56のいずれか一項に記載のレドックスフロー電池用セルが、積層されているレドックスフロー電池。

[請求項58] 第1のカチオン交換性樹脂層と、
アニオン交換性樹脂層と、
を少なくとも備え、
前記隔膜の当量重量が 1150 g/e q 以下であり、
前記アニオン交換性樹脂層の厚さが、 $0.001\text{ }\mu\text{ m}$ 以上 $5\text{ }\mu\text{ m}$ 未満である、隔膜の製造方法であって、
前記第1のカチオン交換性樹脂層を形成する工程と、
前記アニオン交換性樹脂層を形成する工程と、
を含む、隔膜の製造方法。

[請求項59] 前記第1のカチオン交換性樹脂層の前駆体となる、ハロゲン化スルホニル基、アシルハライド基、及びハロゲン化リン酸基からなる群から選ばれる少なくとも1種を含有するフルオロ樹脂前駆体層と、
少なくとも2つの窒素原子含有基を有し、
前記窒素原子含有基が、
1級アミノ基、
2級アミノ基、
3級アミノ基、
1級アミノ基、2級アミノ基、及び3級アミノ基からなる群から選ばれる少なくとも1種のアミノ基と、酸性物質及びハロゲン原子含有脂肪族炭化水素化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種との反応物であるアミノ塩構造、
窒素原子含有複素環構造、
窒素含有複素環構造と、酸性物質及びハロゲン原子含有脂肪族炭化水素化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種との反応物である窒素含有複素環の塩構造、並びに、

4級アンモニウム基、
からなる群より選ばれる少なくとも1つを含む変性化合物と、
を反応させる工程と、

前記工程の後、フルオロ樹脂前駆体層に含まれる、ハロゲン化スルホニル基、アシルハライド基、及びハロゲン化リン酸基からなる群から選ばれる少なくとも1種を、スルホ基、カルボキシル基、及びリン酸基からなる群から選ばれる少なくとも1種に変換する工程と、を含む、

請求項58に記載の隔膜の製造方法。

[請求項60]

前記隔膜が、

前記第1のカチオン交換性樹脂層と、

前記アニオン交換性樹脂層と、

第2のカチオン交換性樹脂層と、

をこの順で備え、前記第1のカチオン交換性樹脂層の厚さが、前記第2のカチオン交換性樹脂層の厚さよりも大きい隔膜の製造方法であって、

前記第1のカチオン交換性樹脂層を形成する工程と、

前記アニオン交換性樹脂層を形成する工程と、

前記第2のカチオン交換性樹脂層を形成する工程と、

を含む、請求項58に記載の隔膜の製造方法。

[請求項61]

前記第1のカチオン交換性樹脂層と、前記アニオン交換性樹脂層と、を有する膜同士を、アニオン交換性樹脂層を重ねる工程と、を含む、請求項60に記載の隔膜の製造方法。

[請求項62]

当量重量が、 500 g/eq 以上 $1,000\text{ g/eq}$ 未満である下記一般式G1で表される構造単位を有するフルオロ樹脂と、

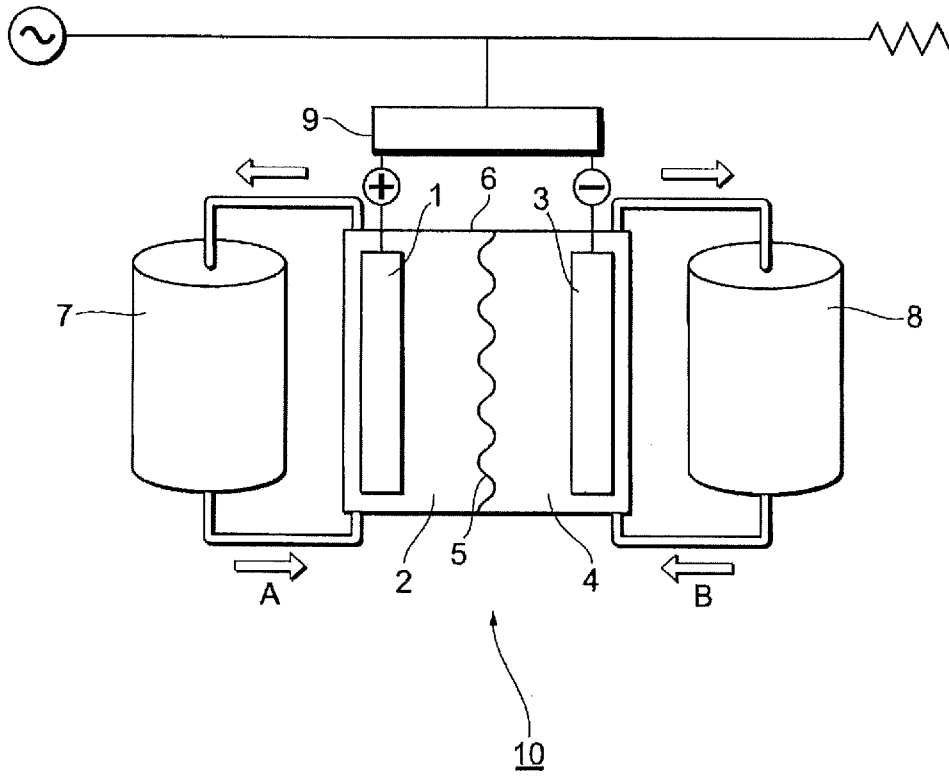
水、脂肪族アルコール、及び脂肪族カルボン酸を含む溶媒と、

を含む高分子電解質溶液であって、

前記溶媒の合計質量に対する、脂肪族カルボン酸とその反応物との

-
- [請求項67] 平均膜厚が25 μ m以上である、請求項66に記載のイオン交換膜
-
- [請求項68] 最小膜厚が平均膜厚の90%以上であり、最大膜厚が平均膜厚の110%以下である、請求項64に記載のイオン交換膜。
- [請求項69] 請求項64に記載のイオン交換膜を巻回することによって構成される、巻回体。
- [請求項70] 前記イオン交換膜の幅が、50mm以上、5,000mm以下である、請求項69に記載の巻回体。
- [請求項71] 前記イオン交換膜の長さが、100mm以上である、請求項69に記載の巻回体。
- [請求項72] 請求項64～68のいずれか一項に記載のイオン交換膜と、少なくとも1つの電極とが接合されている、膜電極接合体。
- [請求項73] レドックスフロー電池用である、請求項64～68のいずれか一項に記載のイオン交換膜。
- [請求項74] レドックスフロー電池用である、請求項72に記載の膜電極接合体
-
- [請求項75] 第1のレドックス活物質を含む第1の電解液と、
第2のレドックス活物質を含む第2の電解液と、
前記第1の電解液と接触している第1の電極と、
前記第2の電解液と接触している第2の電極と、
前記第1の電解液と第2の電解液との間に配された隔膜と、
を含み、
前記隔膜が、請求項64～68のいずれか一項に記載のイオン交換膜、である、
レドックスフロー電池用セル。
- [請求項76] 隔膜と、少なくとも1つの電極とが接合されている、
請求項75に記載のレドックスフロー電池用セル。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/016759

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<p><i>C08J 5/22</i>(2006.01)i; <i>C08F 8/12</i>(2006.01)i; <i>C08F 14/26</i>(2006.01)i; <i>C08F 16/24</i>(2006.01)i; <i>C08L 27/14</i>(2006.01)i; <i>H01B 1/06</i>(2006.01)i; <i>H01M 4/96</i>(2006.01)i; <i>H01M 8/18</i>(2006.01)i FI: C08J5/22 CEW; H01M8/18; H01M4/96 B; H01B1/06 A; C08F14/26; C08F16/24; C08F8/12; C08L27/14</p> <p>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08J5/22; C08F8/12; C08F14/26; C08F16/24; C08L27/14; H01B1/06; H01M4/96; H01M8/18		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2021/215126 A1 (ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA) 28 October 2021 (2021-10-28) claims, examples [0028]-[0041], [0060]-[0068], examples	40-80
Y		1-23, 32-80
X	JP 2013-507742 A (DALIAN INSTITUTE OF CHEMICAL PHYSICS, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 04 March 2013 (2013-03-04) claims, paragraphs [0031], [0032], examples	1-4, 32-34
Y		1-23, 32-80
X	US 2007/0265174 A1 (FLORIDA STATE UNIVERSITY RESEARCH FOUNDATION, INC.) 15 November 2007 (2007-11-15) claims, paragraphs [0043], [0048]-[0090], examples	8-10
Y		8-23, 32-80
X	JP 64-14248 A (TOSOH CORP) 18 January 1989 (1989-01-18) claims, p. 3, upper right column, line 6 to p. 4, upper right column, bottom line, examples	24-31
Y		32-80
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search 12 July 2023		Date of mailing of the international search report 25 July 2023
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No. PCT/JP2023/016759

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2021/215126	A1	28 October 2021	US 2023/0078901 A1 claims, paragraphs [0070]- [0090], [0119]-[0130], examples	
JP	2013-507742	A	04 March 2013	US 2012/0196188 A1 claims, paragraph [0027], examples	
US	2007/0265174	A1	15 November 2007	(Family: none)	
JP	64-14248	A	18 January 1989	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08J 5/22(2006.01)i; C08F 8/12(2006.01)i; C08F 14/26(2006.01)i; C08F 16/24(2006.01)i; C08L 27/14(2006.01)i; H01B 1/06(2006.01)i; H01M 4/96(2006.01)i; H01M 8/18(2006.01)i FI: C08J5/22 CEW; H01M8/18; H01M4/96 B; H01B1/06 A; C08F14/26; C08F16/24; C08F8/12; C08L27/14		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C08J5/22; C08F8/12; C08F14/26; C08F16/24; C08L27/14; H01B1/06; H01M4/96; H01M8/18 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922 - 1996年 日本国公開実用新案公報 1971 - 2023年 日本国実用新案登録公報 1996 - 2023年 日本国登録実用新案公報 1994 - 2023年 国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	WO 2021/215126 A1 (旭化成株式会社) 28.10.2021 (2021 - 10 - 28) 請求の範囲,段落00028-0041, 0060-0068, 実施例	40-80 1-23, 32-80
X Y	JP 2013-507742 A (中国科学院大▲連▼化学物理研究所) 04.03.2013 (2013 - 03 - 04) 請求の範囲,段落0031, 実施例	1-4, 32-34 1-23, 32-80
X Y	US 2007/0265174 A1 (FLORIDA STATE UNIVERSITY RESEARCH FOUNDATION, INC.) 15.11.2007 (2007 - 11 - 15) 請求の範囲,段落0043, 0048-0090, 実施例	8-10 8-23, 32-80
X Y	JP 64-14248 A (東ソー株式会社) 18.01.1989 (1989 - 01 - 18) 請求の範囲,3頁右上欄6行-4頁右上欄末行, 実施例	24-31 32-80
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	12.07.2023	国際調査報告の発送日 25.07.2023
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 加賀 直人 4F 9843 電話番号 03-3581-1101 内線 3430	

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
 PCT/JP2023/016759

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO	2021/215126	A1	28.10.2021	US 2023/0078901 A1 請求の範囲,段落 0070-0090,0119-0130,実施 例	
JP	2013-507742	A	04.03.2013	US 2012/0196188 A1 請求の範囲,段落0027,実施 例	
US	2007/0265174	A1	15.11.2007	(ファミリーなし)	
JP	64-14248	A	18.01.1989	(ファミリーなし)	