



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년12월07일
(11) 등록번호 10-1684036
(24) 등록일자 2016년12월01일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 8/18 (2015.01) C08F 14/18 (2006.01)
C08J 5/22 (2006.01) H01M 8/10 (2016.01)
H01M 8/20 (2015.01)
(21) 출원번호 10-2014-7017289
(22) 출원일자(국제) 2012년12월27일
심사청구일자 2014년06월24일
(85) 번역문제출일자 2014년06월24일
(65) 공개번호 10-2014-0098189
(43) 공개일자 2014년08월07일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2012/083944
(87) 국제공개번호 WO 2013/100079
국제공개일자 2013년07월04일
(30) 우선권주장
JP-P-2011-290035 2011년12월28일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
KR1020090046087 A*
KR1020090114400 A*
US6143443 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
아사히 가세이 가부시카이가이사
일본 도쿄도 지요다쿠 간다 진보초 1초메 105반치
스미토모덴키교교가부시카이가이사
일본 오사카후 오사카시 주오쿠 기타하마 4초메
5반33고
(72) 발명자
미야케 나오토
일본 1018101 도쿄도 치요다쿠 간다 진보초 1-105
모리우치 기요아키
일본 5540024 오사카후 오사카시 고노하나쿠 시마
야 1-1-3 스미토모덴키교교가부시카이가이사 오사카
세이사쿠쇼 나이
구바타 미치루
일본 5540024 오사카후 오사카시 고노하나쿠 시마
야 1-1-3 스미토모덴키교교가부시카이가이사 오사카
세이사쿠쇼 나이
(74) 대리인
김태홍, 김진희

전체 청구항 수 : 총 8 항

심사관 : 강연무

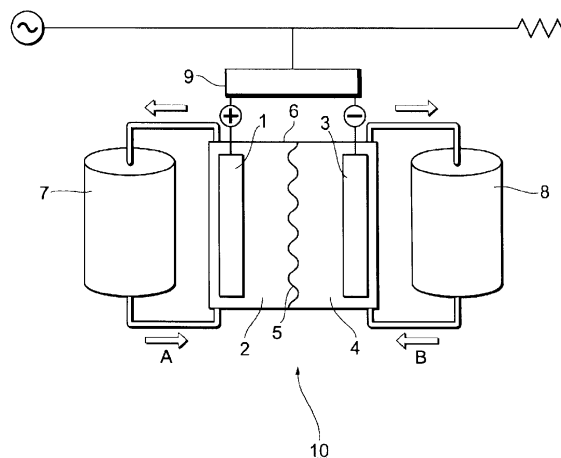
(54) 발명의 명칭 레독스 플로우 2차 전지 및 레독스 플로우 2차 전지용 전해질막

(57) 요약

본 발명은, 전기 저항이 낮고, 전류 효율도 우수하고, 또한 내구성도 갖는 레독스 플로우 2차 전지를 제공하는 것을 목적으로 한다.

본 발명은, 불소계 고분자 전해질 폴리머를 함유하는 이온 교환 수지 조성물을 포함하고, 25℃ 수중에서의 소각 X선법에 의해 측정된 이온 클러스터 직경이 1.00~2.95 nm인 레독스 플로우 2차 전지용 전해질막 및 그것을 이용한 레독스 플로우 2차 전지에 관한 것이다.

대표도 - 도1



명세서

청구범위

청구항 1

탄소 전극으로 이루어지는 정극을 포함하는 정극 셀실과,

탄소 전극으로 이루어지는 부극을 포함하는 부극 셀실과,

상기 정극 셀실과 상기 부극 셀실을 격리 분리시키는 격막으로서의 전해질막

을 포함하는 전해조를 갖고,

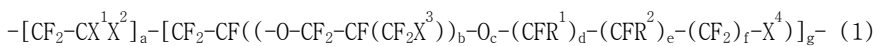
상기 정극 셀실은 정극 활물질을 포함하는 정극 전해액을, 상기 부극 셀실은 부극 활물질을 포함하는 부극 전해액을 포함하고,

상기 전해액 중의 정극 활물질 및 상기 부극 활물질의 가수 변화에 기초하여 충방전하는 레독스 플로우 2차 전지로서,

상기 전해질막이 하기 식(1)로 표시되는 구조를 갖는 불소계 고분자 전해질 폴리머를 함유하는 이온 교환 수지 조성물을 포함하고,

상기 불소계 고분자 전해질 폴리머의 당량 질량 EW(이온 교환기 1 당량 당 불소계 고분자 전해질 폴리머의 건조 질량 그램수)가 350~1000 g/eq이고,

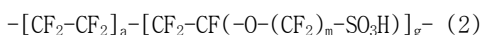
상기 전해질막의, 25℃ 수중에서의 소각 X선법에 의해 측정되는 이온 클러스터 직경이 1.00~2.95 nm인 레독스 플로우 2차 전지.



(식(1) 중, X^1 , X^2 및 X^3 은, 각각 독립적으로, 할로젠 원자 및 탄소수 1~3의 퍼플루오로알킬기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상을 나타낸다. X^4 는, $COOZ$, SO_3Z , PO_3Z_2 또는 PO_3HZ 를 나타낸다. Z 는, 수소 원자, 알칼리 금속 원자, 알칼리 토류 금속 원자, 또는 아민류(NH_4 , NH_3R_1 , $NH_2R_1R_2$, $NHR_1R_2R_3$, $NR_1R_2R_3R_4$)를 나타낸다. R_1 , R_2 , R_3 및 R_4 는, 각각 독립적으로, 알킬기 및 아렌기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 1종 이상을 나타낸다. 여기서, X^4 가 PO_3Z_2 인 경우, Z 는 동일해도 좋고 상이해도 좋다. R^1 및 R^2 는, 각각 독립적으로, 할로젠 원자, 탄소수 1~10의 퍼플루오로알킬기 및 플루오로클로로알킬기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상을 나타낸다. a 및 g 는, $0 \leq a < 1$, $0 < g \leq 1$, $a+g=1$ 을 만족하는 수를 나타낸다. b 는 0~8의 정수를 나타낸다. c 는 0 또는 1을 나타낸다. d , e 및 f 는, 각각 독립적으로, 0~6의 정수를 나타낸다(다만, d , e 및 f 는 동시에 0은 아니다).)

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 불소계 고분자 전해질 폴리머가, 하기 식(2)로 표시되는 구조를 갖는 퍼플루오로카본술폰 산 수지인 레독스 플로우 2차 전지.



(식(2) 중, a 및 g 는 $0 \leq a < 1$, $0 < g \leq 1$, $a+g=1$ 을 만족하는 수를 나타내고, m 은 1~6의 정수를 나타낸다.)

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 이온 교환 수지 조성물이 상기 불소계 고분자 전해질 폴리머 100 질량부에 대하여, 0.1~200 질량부의 폴리아졸계 화합물을 포함하는 레독스 플로우 2차 전지.

청구항 4

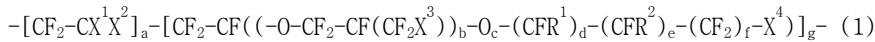
제3항에 있어서, 상기 불소계 고분자 전해질 폴리머와 상기 폴리아졸계 화합물이, 적어도 그 일부에서 이온 결합을 형성하고 있는, 레독스 플로우 2차 전지.

청구항 5

하기 식(1)로 표시되는 구조를 갖는 불소계 고분자 전해질 폴리머를 함유하는 이온 교환 수지 조성물을 포함하고,

상기 불소계 고분자 전해질 폴리머의 당량 질량 EW(이온 교환기 1 당량 당 불소계 고분자 전해질 폴리머의 건조 질량 그램수)가 350~1000 g/eq이고,

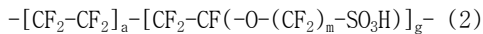
25℃ 수중에서의 소각 X선법에 의해 측정된 이온 클러스터 직경이 1.00~2.95 nm인 레독스 플로우 2차 전지용 전해질막.



(식(1) 중, X^1 , X^2 및 X^3 은, 각각 독립적으로, 할로젠 원자 및 탄소수 1~3의 퍼플루오로알킬기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상을 나타낸다. X^4 는, COOZ, SO₃Z, PO₃Z₂ 또는 PO₃HZ를 나타낸다. Z는, 수소 원자, 알칼리 금속 원자, 알칼리 토류 금속 원자, 또는 아민류(NH₄, NH₃R₁, NH₂R₁R₂, NHR₁R₂R₃, NR₁R₂R₃R₄)를 나타낸다. R₁, R₂, R₃ 및 R₄는, 각각 독립적으로, 알킬기 및 아렌기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 1종 이상을 나타낸다. 여기서, X^4 가 PO₃Z₂인 경우, Z는 동일해도 좋고 상이해도 좋다. R¹ 및 R²는, 각각 독립적으로, 할로젠 원자, 탄소수 1~10의 퍼플루오로알킬기 및 플루오로클로로알킬기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상을 나타낸다. a 및 g는, 0≤a<1, 0<g≤1, a+g=1을 만족하는 수를 나타낸다. b는 0~8의 정수를 나타낸다. c는 0 또는 1을 나타낸다. d, e 및 f는, 각각 독립적으로, 0~6의 정수를 나타낸다(다만, d, e 및 f는 동시에 0은 아니다).)

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 불소계 고분자 전해질 폴리머가, 하기 식(2)로 표시되는 구조를 갖는 퍼플루오로카본술폰산 수지인 레독스 플로우 2차 전지용 전해질막.



(식(2) 중, a 및 g는 0≤a<1, 0<g≤1, a+g=1을 만족하는 수를 나타내고, m은 1~6의 정수를 나타낸다.)

청구항 7

제5항 또는 제6항에 있어서, 상기 이온 교환 수지 조성물이 상기 불소계 고분자 전해질 폴리머 100 질량부에 대하여, 0.1~200 질량부의 폴리아졸계 화합물을 포함하는 레독스 플로우 2차 전지용 전해질막.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 불소계 고분자 전해질 폴리머와 상기 폴리아졸계 화합물이, 적어도 그 일부에서 이온 결합을 형성하고 있는, 레독스 플로우 2차 전지용 전해질막.

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 레독스 플로우 2차 전지 및 레독스 플로우 2차 전지용 전해질막에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 레독스 플로우 2차 전지란, 전기를 비축 및 방전하는 것으로, 전기 사용량의 평준화를 위해 사용되는 대형의 거치형 전지에 속한다. 레독스 플로우 2차 전지는, 정극과 정극 활물질을 포함하는 전해액(정극 셀)과, 부극과 부극 활물질을 포함하는 부극 전해액(부극 셀)을, 격막으로 격리시키고, 양 활물질의 산화 환원 반응을 이용하여 충방전하고, 상기 양 활물질을 포함하는 전해액을, 비축 탱크로부터 전해조에 유통시켜 전류를 추출하여 이용된다.

[0003] 전해액에 포함되는 활물질로는, 예컨대, 철-크롬계, 크롬-브롬계, 아연-브롬계나, 전하의 차이를 이용하는 바나듐계 등이 이용되고 있다.

[0004] 특히, 바나듐계 2차 전지는 기전력이 높고, 바나듐 이온의 전극 반응이 빠르고, 부반응인 수소 발생량이 적고, 출력이 높은 등의 이점을 갖기 때문에, 개발이 본격적으로 진행되고 있다.

[0005] 또한, 격막에 관해서는, 양극의 활물질을 포함하는 전해액이 섞이지 않도록 고안되어 있다. 그러나, 종래의 격막은, 산화되기 쉽고, 전기 저항을 충분히 낮게 해야 하는 등의 문제점이 있다. 전지의 전류 효율을 높이기 위해 양극의 셀 전해액에 포함되는 각각의 활물질 이온의 투과(양극 전해액 중의 전해질의 오염)는 가능한 한 막을 것이 요구되지만, 전하를 운반하는 프로톤(H^+)은 충분히 투과하기 쉽다는, 이온 선택 투과성이 우수한 이온

교환막이 요구된다.

- [0006] 이 바나듐계의 2차 전지에서는, 부극 셀에서의 바나듐의 2가(V^{2+})/3가(V^{3+})와, 정극 셀에서의 바나듐의 4가(V^{4+})/5가(V^{5+})의 산화 환원 반응을 이용하고 있다. 따라서, 정극 셀과 부극 셀의 전해액이 동종의 금속 이온종이기 때문에, 격막을 투과하여 전해액이 혼합되더라도, 충전에 의해 정상으로 재생되기 때문에, 다른 종의 금속 종에 비해 큰 문제는 되기 어렵다. 그렇다고는 하지만, 쓸모없는 활물질이 증가하고, 전류 효율이 저하되기 때문에, 가능한 한 활물질 이온은 자유롭게 투과하지 않는 편이 좋다.
- [0007] 종래, 여러가지 타입의 격막(이하, 「전해질막」 또는 간단히 「막」이라고도 함)을 이용한 전지가 있고, 예컨대, 전해액의 이온차압 및 침투압을 드라이빙 포스로서 자유롭게 통과시키는 다공막을 이용한 전지가 보고되어 있다. 예컨대, 특허문헌 1에는, 레독스 전지용 격막으로서, 폴리테트라플루오로에틸렌(이하, 「PTFE」라고도 함) 다공막, 폴리올레핀(이하, 「PO」라고도 함)계 다공막, PO계 부직포 등이 개시되어 있다.
- [0008] 특허문헌 2에는, 레독스 플로우 2차 전지의 충방전 에너지 효율의 개선과 격막의 기계적 강도의 개선을 목적으로, 다공막과 함수성 폴리머를 조합한 복합막이 개시되어 있다.
- [0009] 특허문헌 3에는, 레독스 플로우 2차 전지의 충방전 에너지 효율의 개선을 목적으로, 이온 투과성이 우수한 친수성의 수산기를 갖는 구멍이 없는 친수성 폴리머막으로서, 셀룰로오스 또는 에틸렌-비닐알콜 공중합체의 막을 이용하는 것이 개시되어 있다.
- [0010] 특허문헌 4에는, 탄화수소계 이온 교환 수지로서 폴리술폰계 막(음이온 교환막)을 이용함으로써, 바나듐 레독스 2차 전지의 전류 효율이 80%~88.5%가 되고, 내라디칼 산화성도 우수한 것이 기재되어 있다.
- [0011] 특허문헌 5에는, 레독스 플로우 2차 전지의 전류 효율을 높이기 위해 정극의 다공성 탄소에 고가의 백금을 담지시켜 반응 효율을 높이는 방법이 개시되어 있고, 실시예에서는 듀폰사 제조의 나피온(등록 상표) N117이나 폴리술폰계 이온 교환막이 격막으로서 기재되어 있다.
- [0012] 특허문헌 6에는, 폴리프로필렌(이하, 「PP」라고도 함) 등의 다공막의 구멍에 친수성 수지를 도포한, 철-크롬계 레독스 플로우 전지가 개시되어 있다. 상기 문헌의 실시예에는 100 μ m 두께의 PP계 다공막의 양 표면에, 수 μ m의 두께로 불소계 이온 교환 수지(듀폰사 제조, 등록 상표 나피온)를 피복한 막의 예가 있다. 여기서 나피온은, $-(CF_2-CF_2)-$ 로 표시되는 반복 단위와, $-(CF_2-CF(-O-(CF_2CFXO)_n-(CF_2)_m-SO_3H))-$ 로 표시되는 반복 단위를 포함하는 공중합체에 있어서, $X=CF_3$, $n=1$, $m=2$ 의 공중합체이다.
- [0013] 특허문헌 7에는, 특정한 면 격자를 갖는 2층의 액투과성 다공질 탄소 전극을 이용하는 등, 전극의 개량에 의해, 셀 전기 저항을 가능한 한 낮추고, 효율을 높인 바나듐계 레독스 플로우 2차 전지의 예가 개시되어 있다.
- [0014] 특허문헌 8에는, 막저항이 낮고, 프로톤 투과성 등이 우수하고, 피리디늄기(양이온의 N^+ 를 이용)를 갖는 가교 중합체로 이루어지는 음이온 교환형의 격막을 이용한 바나듐계 레독스 플로우 전지의 예가 개시되어 있다. 상기 가교 중합체로는, 피리디늄기 함유 비닐 중합성 단량체와 스티렌계 단량체 등과 디비닐벤젠 등의 가교제를 공중합하여 얻어지는 중합체가 개시되어 있다.
- [0015] 특허문헌 9에는, 셀 저항을 저감시키고, 전력 효율 등을 향상시키는 것을 목적으로, 격막으로서, 양이온 교환막(불소계 고분자 또는 다른 탄화수소계 고분자)과 음이온 교환막(폴리술폰계 고분자 등)을 교대로 적층하여 이루어지는 막을 이용하며, 또한 상기 막의 정극 전해액과 접하는 측에 양이온 교환막을 배치한 레독스 플로우 2차 전지가 개시되어 있다.
- [0016] 특허문헌 10에는, 내약품성이 우수하고, 저저항이며 이온 선택 투과성이 우수한 막으로서, 다공질 PTFE계 수지로 이루어지는 다공질 기재에, 2개 이상의 친수기를 갖는 비닐 불소고리 화합물(아미노기를 갖는 비닐피롤리돈 등)의 반복 단위를 갖는 가교 중합체를 복합시켜 이루어지는 음이온 교환막을 격막으로서 사용하는 2차 전지가 개시되어 있다. 그 원리에 관해서는, 전위차가 가해졌을 때에, 이온 직경 및 전하량이 많은 금속 양이온은, 격막 표층부의 양이온에 의해 전기적 반발을 받아 금속 양이온의 막투과가 저해되지만, 이온 직경도 작고, 1가인 프로톤(H^+)은, 양이온을 갖는 격막을 용이하게 확산 투과할 수 있기 때문에 전기 저항이 작아진다고 기재되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0017] (특허문헌 0001) 특허문헌 1 : 일본 특허 공개 제2005-158383호 공보
 (특허문헌 0002) 특허문헌 2 : 일본 특허 공고 평6-105615호 공보
 (특허문헌 0003) 특허문헌 3 : 일본 특허 공개 소62-226580호 공보
 (특허문헌 0004) 특허문헌 4 : 일본 특허 공개 평6-188005호 공보
 (특허문헌 0005) 특허문헌 5 : 일본 특허 공개 평5-242905호 공보
 (특허문헌 0006) 특허문헌 6 : 일본 특허 공개 평6-260183호 공보
 (특허문헌 0007) 특허문헌 7 : 일본 특허 공개 평9-92321호 공보
 (특허문헌 0008) 특허문헌 8 : 일본 특허 공개 평10-208767호 공보
 (특허문헌 0009) 특허문헌 9 : 일본 특허 공개 평11-260390호 공보
 (특허문헌 0010) 특허문헌 10 : 일본 특허 공개 제2000-235849호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0018] 그러나, 특허문헌 1에 개시된 전지는, 격막의 전기 저항이나 이온 선택 투과성이 충분하지 않고, 전류 효율이나 내구성 등이 불충분하다.
- [0019] 특허문헌 2에 개시된 복합막은, 전기 저항이 높고, 또한, 각 이온은 다공막만큼은 아니지만, 자유롭게 확산되어 버린다는 문제가 있고, 전지의 전류 효율은 높지 않다. 특허문헌 3에 개시된 막에 관해서도, 상기와 동일한 문제가 있고, 내산화 내구성도 뒤떨어진다.
- [0020] 특허문헌 4에 개시된 전지는, 전류 효율이 아직 불충분하고, 장기간에 걸친 황산 전해액 중에서의 내산화열화성도 뒤떨어지고, 내구성도 불충분하다. 동문헌에는, 비교예로서, PTFE계 이온 교환막을 사용하는 전지가 개시되어 있지만, 그 전류 효율은 64.8~78.6%로, 불충분한 것이 기재되어 있다.
- [0021] 특허문헌 5에 개시된 전지도, 상기와 동일한 문제점을 해결하지 못했고, 또한, 대형 설비에서는, 가격적으로도 고가가 되어 버린다는 문제가 있다.
- [0022] 특허문헌 6에 개시된 막은, 도포막의 두께를 극박(極薄)(수 μm)으로 하지 않으면, 내부 저항이 증가한다고 기재되어 있다. 또한, 이온 선택 투과성을 향상시키는 고안에 관해서는 일체 기재되어 있지 않다.
- [0023] 특허문헌 7에 개시된 전지는, 폴리술폰계 격막을 사용하기 때문에, 격막의 이온 선택 투과성이나 내산화열화성이 충분하지 않고, 전지의 전기 저항, 전류 효율, 내구성이 충분하지 않다.
- [0024] 특허문헌 8에 개시된 전지는, 전류 효율이 불충분하고, 또한, 산화 열화되기 때문에 장기 사용에 관해서도 문제점을 갖고 있다.
- [0025] 특허문헌 9에 개시된 막은, 전기 저항이 높아진다는 문제점을 갖고 있다.
- [0026] 특허문헌 10의 실시예에 개시된 결과에서는, 막의 내부 저항(전기 저항)이 충분히 낮다고는 할 수 없고, 또한, 장기 사용에서는 내산화 열화가 문제가 된다.
- [0027] 종래의 바나듐계 레독스 플로우 전지용의 전해질(격)막은, 양전극의 전해액의 활물질인 바나듐 이온의 저전가(低電價) 그룹의 이온을 대다수로 하는 셀(부극측)과, 고전가의 이온 그룹을 대다수로 하는 셀(정극측) 각각에 있어서, 대극(셀)으로의, 활물질 이온의 확산 이동 투과를 억제하며, 또한, 원하는 충방전의 조작에 따라, 프로톤(H^+)을 선택적으로 투과시키는 것을 목적으로 하여 사용되고 있다. 그러나 현재, 그 성능이 충분하다고는 할 수 없다.
- [0028] 탄화수소계 수지를 주로 한 막기제로는, 양 셀의 주역의 전해질을 포함하는 전해액을 단순히 격리시키기만 하는

단순한 이온 선택 투과성이 없는 다공막이나, 이온 선택성이 없는 (구멍이 없는) 친수성 막기재, 다공막에 친수성 막기재를 매립하거나 또는 피복한 것 등이 이용되고 있다. 또한, 막 자신이 각종 음이온기를 갖는 소위 양이온 교환막, 또는 다공질 막기재의 구멍에, 양이온 교환성 수지를 피복 또는 매립한 복합막, 마찬가지로 막 자신이 양이온기를 갖는 음이온 교환막, 마찬가지로 다공막 기재에, 음이온 교환성 수지를 피복 또는 매립한 복합막, 양자의 적층형 등이 격막으로서 이용되고 있고, 각각의 특징을 살린 연구가 이루어지고 있다.

[0029] 격막으로서의, 전기 저항(프로톤 투과성에 주로 의존)과, 주역의 활물질인, 금속 이온(다가 양이온) 투과성 저지라는, 상반되는 2가지 성능을 충분히 만족하는 이온 교환 수지 격막, 또 상기 2가지 성능에 덧붙여 장기간에 걸친 내산화열화성(내히드록시 라디칼성)을 만족하는 이온 교환 수지 격막은, 현재까지 개발되어 있지 않다. 불소계 이온 교환 수지에 관해서도, 프로톤(H^+) 투과성이 우수하며, 또한, 활물질 이온의 투과를 억제한다는 서로 모순되는 성질에 대한 고안이 충분히 검토되어 있지 않고, 저 전기 저항, 고 전류 효율, 및 장기간에 걸친 내산화열화성(내히드록시 라디칼성) 등을 충분히 만족하는 레독스 플로우 전지나 그것을 위한 전해질막은 개발되어 있지 않다.

[0030] 상기 사정을 감안하여, 본 발명은, 전기 저항이 낮고, 전류 효율도 우수하고, 또한 내구성도 갖는 레독스 플로우 2차 전지를 제공하는 것, 및 프로톤(H^+) 투과성을 약화시키지 않고 활물질 이온 투과성을 억제할 수 있는 우수한 이온 선택 투과성을 갖고, 또한 내산화열화성(히드록시 라디칼 내성)도 갖는 레독스 플로우 2차 전지용 전해질막을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0031] 상기 과제를 해결하기 위해 예의 검토한 결과, 본 발명자들은, 특정한 구조를 갖는 불소계 고분자 전해질 폴리머를 포함하고, 또한, 막의 이온 클러스터 직경을 특정한 범위로 조정함으로써, 우수한 이온 선택 투과성을 갖고, 또한 내산화열화성(내히드록시 라디칼성)도 우수한 전해질막을 제공할 수 있는 것을 알아내고, 상기 전해질막을 격막으로서 사용함으로써, 전기 저항도 낮고, 전류 효율도 우수하고, 또한 내구성이 우수한 레독스 플로우 2차 전지를 제공할 수 있는 것을 알아내어, 본 발명을 완성시켰다.

[0032] 즉, 본 발명은 이하와 같다.

[0033] [1]

[0034] 탄소 전극으로 이루어지는 정극을 포함하는 정극 셀실과,

[0035] 탄소 전극으로 이루어지는 부극을 포함하는 부극 셀실과,

[0036] 상기 정극 셀실과 상기 부극 셀실을 격리 분리시키는 격막으로서의 전해질막

[0037] 을 포함하는 전해조를 갖고,

[0038] 상기 정극 셀실은 정극 활물질을 포함하는 정극 전해액을, 상기 부극 셀실은 부극 활물질을 포함하는 부극 전해액을 포함하고,

[0039] 상기 전해액 중의 정극 활물질 및 상기 부극 활물질의 가수 변화에 기초하여 충방전하는 레독스 플로우 2차 전지로서,

[0040] 상기 전해질막이 하기 식(1)로 표시되는 구조를 갖는 불소계 고분자 전해질 폴리머를 함유하는 이온 교환 수지 조성물을 포함하고,

[0041] 상기 전해질막의, 25℃ 수중에서의 소각 X선법에 의해 측정되는 이온 클러스터 직경이 1.00~2.95 nm인 레독스 플로우 2차 전지.

[0042]
$$-[CF_2-CX^1X^2]_a-[CF_2-CF((O-CF_2-CF(CF_2X^3))_b-O-C-(CFR^1)_d-(CFR^2)_e-(CF_2)_f-X^4)]_g-$$
 (1)

[0043] (식(1) 중, X^1 , X^2 및 X^3 은, 각각 독립적으로, 할로젠 원자 및 탄소수 1~3의 퍼플루오로알킬기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상을 나타낸다. X^4 는, $COOZ$, SO_3Z , PO_3Z_2 또는 PO_3HZ 를 나타낸다. Z는, 수소 원자, 알칼리 금속 원자, 알칼리 토류 금속 원자, 또는 아민류(NH_4 , NH_3R_1 , $NH_2R_1R_2$, $NHR_1R_2R_3$, $NR_1R_2R_3R_4$)를 나타낸다. R_1 , R_2 , R_3 및 R_4 는, 각각 독립적으로, 알킬기 및 아렌기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 1종 이상을 나타낸

다. 여기서, X^4 가 PO_3Z_2 인 경우, Z는 동일해도 좋고 상이해도 좋다. R^1 및 R^2 는, 각각 독립적으로, 할로젠 원자, 탄소수 1~10의 퍼플루오로알킬기 및 플루오로클로로알킬기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상을 나타낸다. a 및 g는, $0 \leq a < 1$, $0 < g \leq 1$, $a+g=1$ 을 만족하는 수를 나타낸다. b는 0~8의 정수를 나타낸다. c는 0 또는 1을 나타낸다. d, e 및 f는, 각각 독립적으로, 0~6의 정수를 나타낸다(다만, d, e 및 f는 동시에 0은 아니다.).

- [0044] [2]
- [0045] 상기 정극 전해액 및 부극 전해액으로서, 바나듐을 포함하는 황산 전해액을 이용하는, 상기 [1]에 기재된 레독스 플로우 2차 전지.
- [0046] [3]
- [0047] 상기 불소계 고분자 전해질 폴리머가, 하기 식(2)로 표시되는 구조를 갖는 퍼플루오로카본술포산 수지(PFSA)인, 상기 [1] 또는 [2]에 기재된 레독스 플로우 2차 전지.
- [0048] $-(CF_2-CF_2)_a-(CF_2-CF(-O-(CF_2)_m-SO_3H))_g-$ (2)
- [0049] (식(2) 중, a 및 g는, $0 \leq a < 1$, $0 < g \leq 1$, $a+g=1$ 을 만족하는 수를 나타내고, m은 1~6의 정수를 나타낸다.)
- [0050] [4]
- [0051] 상기 불소계 고분자 전해질 폴리머의 당량 질량 EW(이온 교환기 1당량당의 건조 질량 그래프수)가 300~1300 g/eq 이고, 상기 전해질막의 평형 함수율이 5~80 질량%인, 상기 [1]~[3] 중 어느 한 항에 기재된 레독스 플로우 2차 전지.
- [0052] [5]
- [0053] 상기 이온 교환 수지 조성물이, 상기 불소계 고분자 전해질 폴리머 100 질량부에 대하여, 0.1~200 질량부의 폴리아졸계 화합물을 포함하는, 상기 [1]~[4] 중 어느 한 항에 기재된 레독스 플로우 2차 전지.
- [0054] [6]
- [0055] 상기 폴리아졸계 화합물이, 고리 내에 질소 원자를 1개 이상 포함하는 복소고리 화합물의 중합체, 및 고리 내에 질소 원자를 1개 이상과 산소 및/또는 황을 포함하는 복소고리 화합물의 중합체로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상인, 상기 [5]에 기재된 레독스 플로우 2차 전지.
- [0056] [7]
- [0057] 상기 폴리아졸계 화합물이, 폴리이미다졸계 화합물, 폴리벤즈이미다졸계 화합물, 폴리벤조비스이미다졸계 화합물, 폴리벤조옥사졸계 화합물, 폴리옥사졸계 화합물, 폴리티아졸계 화합물, 및 폴리벤조티아졸계 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상인, 상기 [6]에 기재된 레독스 플로우 2차 전지.
- [0058] [8]
- [0059] 상기 불소계 고분자 전해질 폴리머와 상기 폴리아졸계 화합물이, 적어도 그 일부에서 이온 결합을 형성하고 있는, 상기 [5]~[7] 중 어느 한 항에 기재된 레독스 플로우 2차 전지.
- [0060] [9]
- [0061] 상기 불소계 고분자 전해질 폴리머 100 질량부에 대하여 0.1~20 질량부의 폴리페닐렌에테르 수지 및/또는 폴리페닐렌술포드 수지를 더 포함하는, 상기 [1]~[8] 중 어느 한 항에 기재된 레독스 플로우 2차 전지.
- [0062] [10]
- [0063] 상기 불소계 고분자 전해질 폴리머를, 상기 이온 교환 수지 조성물 100 질량부에 대하여, 50~100 질량부 함유하는, 상기 [1]~[9] 중 어느 한 항에 기재된 레독스 플로우 2차 전지.
- [0064] [11]
- [0065] 하기 식(1)로 표시되는 구조를 갖는 불소계 고분자 전해질 폴리머를 함유하는 이온 교환 수지 조성물을 포함하고, 25℃ 수중에서의 소각 X선법에 의해 측정된 이온 클러스터 직경이 1.00~2.95 nm인 레독스 플로우 2차 전지용 전해질막.

- [0066] $-[CF_2-CX^1X^2]_a-[CF_2-CF((-O-CF_2-CF(CF_2X^3))_b-O_c-(CFR^1)_d-(CFR^2)_e-(CF_2)_f-X^4)]_g-$ (1)
- [0067] (식(1) 중, X^1 , X^2 및 X^3 은, 각각 독립적으로, 할로젠 원자 및 탄소수 1~3의 퍼플루오로알킬기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상을 나타낸다. X^4 는, $COOZ$, SO_3Z , PO_3Z_2 또는 PO_3HZ 를 나타낸다. Z 는, 수소 원자, 알칼리 금속 원자, 알칼리 토류 금속 원자, 또는 아민류(NH_4 , NH_3R_1 , $NH_2R_1R_2$, $NHR_1R_2R_3$, $NR_1R_2R_3R_4$)를 나타낸다. R_1 , R_2 , R_3 및 R_4 는, 각각 독립적으로, 알킬기 및 아렌기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 1종 이상을 나타낸다. 여기서, X^4 가 PO_3Z_2 인 경우, Z 는 동일해도 좋고 상이해도 좋다. R^1 및 R^2 는, 각각 독립적으로, 할로젠 원자, 탄소수 1~10의 퍼플루오로알킬기 및 플루오로클로로알킬기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상을 나타낸다. a 및 g 는, $0 \leq a < 1$, $0 < g \leq 1$, $a+g=1$ 을 만족하는 수를 나타낸다. b 는 0~8의 정수를 나타낸다. c 는 0 또는 1을 나타낸다. d , e 및 f 는, 각각 독립적으로, 0~6의 정수를 나타낸다(다만, d , e 및 f 는 동시에 0은 아니다).)
- [0068] [12]
- [0069] 상기 불소계 고분자 전해질 폴리머가, 하기 식(2)로 표시되는 구조를 갖는 퍼플루오로카본술폰산 수지인, 상기 [11]에 기재된 레독스 플로우 2차 전지용 전해질막.
- [0070] $-[CF_2-CF_2]_a-[CF_2-CF(-O-(CF_2)_m-SO_3H)]_g-$ (2)
- [0071] (식(2) 중, a 및 g 는, $0 \leq a < 1$, $0 < g \leq 1$, $a+g=1$ 을 만족하는 수를 나타내고, m 은 1~6의 정수를 나타낸다.)
- [0072] [13]
- [0073] 상기 불소계 고분자 전해질 폴리머의 당량 질량 EW(이온 교환기 1당량당의 건조 질량 그램수)가 300~1300이고, 상기 전해질막의 평형 함수율이 5~80 질량%인, 상기 [11] 또는 [12]에 기재된 레독스 플로우 2차 전지용 전해질막.
- [0074] [14]
- [0075] 상기 이온 교환 수지 조성물이, 상기 불소계 고분자 전해질 폴리머 100 질량부에 대하여, 0.1~200 질량부의 폴리아졸계 화합물을 포함하는, 상기 [11]~[13] 중 어느 한 항에 기재된 레독스 플로우 2차 전지용 전해질막.
- [0076] [15]
- [0077] 폴리아졸계 화합물이, 고리 내에 질소 원자를 1개 이상 포함하는 복소고리 화합물의 중합체, 및 고리 내에 질소 원자를 1개 이상과 산소 및/또는 황을 포함하는 복소고리 화합물의 중합체로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상인, 상기 [14]에 기재된 레독스 플로우 2차 전지용 전해질막.
- [0078] [16]
- [0079] 상기 폴리아졸계 화합물이, 폴리이미다졸계 화합물, 폴리벤즈이미다졸계 화합물, 폴리벤조비스이미다졸계 화합물, 폴리벤조옥사졸계 화합물, 폴리옥사졸계 화합물, 폴리티아졸계 화합물, 및 폴리벤조티아졸계 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상인, 상기 [15]에 기재된 레독스 플로우 2차 전지용 전해질막.
- [0080] [17]
- [0081] 상기 불소계 고분자 전해질 폴리머와 상기 폴리아졸계 화합물이, 적어도 그 일부에서 이온 결합을 형성하고 있는, 상기 [14]~[16] 중 어느 한 항에 기재된 레독스 플로우 2차 전지용 전해질막.
- [0082] [18]
- [0083] 상기 불소계 고분자 전해질 폴리머 100 질량부에 대하여 0.1~20 질량부의 폴리페닐렌에테르 수지 및/또는 폴리페닐렌술폰 수지를 더 포함하는, 상기 [11]~[17] 중 어느 한 항에 기재된 레독스 플로우 2차 전지용 전해질막.
- [0084] [19]
- [0085] 상기 전해질막이, 130~200℃에서 1~60분간 가열 처리된 것인, 상기 [11]~[18] 중 어느 한 항에 기재된 레독스 플로우 2차 전지용 전해질막.

- [0086] [20]
- [0087] 상기 전해질막이 보강재를 더 갖는, 상기 [11]~[19] 중 어느 한 항에 기재된 레독스 플로우 2차 전지용 전해질막.
- [0088] [21]
- [0089] 상기 불소계 고분자 전해질 폴리머를, 상기 이온 교환 수지 조성물 100 질량부에 대하여, 50~100 질량부 함유하는, 상기 [11]~[20] 중 어느 한 항에 기재된 레독스 플로우 2차 전지용 전해질막.

발명의 효과

- [0090] 본 발명의 레독스 플로우 2차 전지는, 전기 저항이 낮고, 전류 효율이 높고, 또, 탄화수소계 전해질을 격막으로서 이용하는 레독스 플로우 2차 전지에 비해, 이온기의 탈리나, 고분자 전해질의 붕괴 현상 등을 억제할 수 있어, 내구성이 우수하다.
- [0091] 본 발명의 레독스 플로우 2차 전지용 전해질막은, 우수한 이온 선택 투과성을 갖고 있고, 높은 프로톤(H^+) 투과성과 전해액 중의 활물질 이온의 투과 저지성이 우수하고, 또, 장기간에 걸친 내산화열화성(내히드록시 라디칼성)이 우수하기 때문에, 레독스 플로우 2차 전지의 격막으로서 사용함으로써, 셀 전기 저항이 낮고, 전류 효율이 높은 레독스 플로우 2차 전지를 제공할 수 있고, 또한, 계 내의 전해액 셀 내에서 발생하는 히드록시 라디칼에 대하여 장기간에 걸쳐, 높은 산화 열화 방지 효과를 발휘하기 때문에, 통상의 탄화수소계 전해질을 이용하는 경우에 발생하는 이온기의 탈리나, 고분자 전해질의 붕괴 현상 등을 억제할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0092] 도 1은, 본 실시형태에서의 레독스 플로우 2차 전지의 개요도의 일례를 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0093] 이하, 본 발명을 실시하기 위한 형태(이하, 「본 실시형태」라고 함)에 관해 상세히 설명한다. 한편, 본 발명은, 이하의 본 실시형태에 한정되는 것은 아니다.
- [0094] [레독스 플로우 2차 전지]
- [0095] 본 실시형태에서의 레독스 플로우 2차 전지는,
- [0096] 탄소 전극으로 이루어지는 정극을 포함하는 정극 셀실과,
- [0097] 탄소 전극으로 이루어지는 부극을 포함하는 부극 셀실과,
- [0098] 상기 정극 셀실과 상기 부극 셀실을 격리 분리시키는 격막으로서의 전해질막
- [0099] 을 포함하는 전해조를 갖고,
- [0100] 상기 정극 셀실은 정극 활물질을 포함하는 정극 전해액을, 상기 부극 셀실은 부극 활물질을 포함하는 부극 전해액을 포함하고,
- [0101] 상기 전해액 중의 정극 활물질 및 상기 부극 활물질의 가수 변화에 기초하여 충방전하는 레독스 플로우 2차 전지로서,
- [0102] 상기 전해질막이 하기 식(1)로 표시되는 구조를 갖는 불소계 고분자 전해질 폴리머를 함유하는 이온 교환 수지 조성물을 포함하고,
- [0103] 상기 전해질막의, 25℃ 수중에서의 소각 X선법에 의해 측정되는 이온 클러스터 직경이 1.00~2.95 nm인 레독스 플로우 2차 전지이다.
- [0104]
$$-[CF_2-CX^1X^2]_a-[CF_2-CF((O-CF_2-CF(CF_2X^3))_b-O_c-(CFR^1)_d-(CFR^2)_e-(CF_2)_f-X^4)]_g-$$
 (1)
- [0105] (식(1) 중, X^1 , X^2 및 X^3 은, 각각 독립적으로, 할로젠 원자 및 탄소수 1~3의 퍼플루오로알킬기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상을 나타낸다. X^4 는, $COOZ$, SO_3Z , PO_3Z_2 또는 PO_3HZ 를 나타낸다. Z는, 수소 원자, 알

칼리 금속 원자, 알칼리 토류 금속 원자, 또는 아민류(NH_4 , NH_3R_1 , $\text{NH}_2\text{R}_1\text{R}_2$, $\text{NHR}_1\text{R}_2\text{R}_3$, $\text{NR}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{R}_4$)를 나타낸다. R_1 , R_2 , R_3 및 R_4 는, 각각 독립적으로, 알킬기 및 아렌기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 1종 이상을 나타낸다. 여기서, X^4 가 PO_3Z_2 인 경우, Z 는 동일해도 좋고 상이해도 좋다. R^1 및 R^2 는, 각각 독립적으로, 할로젠 원자, 탄소수 1~10의 퍼플루오로알킬기 및 플루오로클로로알킬기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상을 나타낸다. a 및 g 는, $0 \leq a < 1$, $0 < g \leq 1$, $a+g=1$ 을 만족하는 수를 나타낸다. b 는 0~8의 정수를 나타낸다. c 는 0 또는 1을 나타낸다. d , e 및 f 는, 각각 독립적으로, 0~6의 정수를 나타낸다(다만, d , e 및 f 는 동시에 0은 아니다.).

[0106] 도 1은, 본 실시형태에서의 레독스 플로우 2차 전지의 개요도의 일례를 나타낸다. 본 실시형태에서의 레독스 플로우 2차 전지(10)는, 탄소 전극으로 이루어지는 정극(1)을 포함하는 정극 셀실(2)과, 탄소 전극으로 이루어지는 부극(3)을 포함하는 부극 셀실(4)과, 상기 정극 셀실(2)과 상기 부극 셀실(4)을 격리 분리시키는 격막으로서의 전해질막(5)을 포함하는 전해조(6)를 갖고, 상기 정극 셀실(2)은 정극 활물질을 포함하는 정극 전해액을, 상기 부극 셀실(4)은 부극 활물질을 포함하는 부극 전해액을 포함한다. 활물질을 포함하는 정극 전해액 및 부극 전해액은, 예컨대, 정극 전해액 탱크(7) 및 부극 전해액 탱크(8)에 의해 저장되고, 펌프 등에 의해 각 셀실에 공급된다(화살표 A, B). 또한, 레독스 플로우 2차 전지에 의해 발생한 전류는, 교류 직류 변환 장치(9)를 통해, 직류에서 교류로 변환되어도 좋다.

[0107] 본 실시형태에서의 레독스 플로우 2차 전지는, 액투과성과 다공질의 집전체 전극(부극용, 정극용)을 격막의 양측에 각각 배치하고, 가압에 의해 이들을 사이에 끼우고, 격막으로 구획된 한쪽을 정극 셀실, 다른쪽을 부극 셀실로 하고, 스페이서로 양 셀실의 두께를 확보한 구조를 갖는다.

[0108] 바나듐계 레독스 플로우 2차 전지의 경우, 정극 셀실에는, 바나듐 4가(V^{4+}) 및 바나듐 5가(V^{5+})를 포함하는 황산 전해액으로 이루어지는 정극 전해액을, 부극 셀실에는, 바나듐 3가(V^{3+}) 및 바나듐 2가(V^{2+})를 포함하는 부극 전해액을 유통시킴으로써, 전지의 충전 및 방전이 행해진다. 이 때, 충전시에는, 정극 셀실에서는, 바나듐 이온이 전자를 방출하기 때문에 V^{4+} 가 V^{5+} 로 산화되고, 부극 셀실에서는 외로를 통해 되돌아온 전자에 의해 V^{3+} 가 V^{2+} 로 환원된다. 이 산화 환원 반응에서는, 정극 셀실에서는 프로톤(H^+)이 과잉이 되고, 한편 부극 셀실에서는, 프로톤(H^+)이 부족하다. 격막은 정극 셀실의 과잉의 프로톤을 선택적으로 부극실로 이동시켜 전기적 중성이 유지된다. 방전시에는, 이 반대의 반응이 진행된다. 이 때의 전지 효율(%)은, 방전 전력량을 충전 전력량으로 나눈 비율(%)로 나타내고, 양 전력량은, 전지 셀의 내부 저항과 격막의 이온 선택성 및 기타 전류 손실에 의존한다. 내부 저항의 감소는 전압 효율을 향상시키고, 이온 선택 투과성의 향상 및 기타 전류 손실의 저감은 전류 효율을 향상시키기 때문에, 레독스 플로우 2차 전지에 있어서는 중요한 지표가 된다.

[0109] [레독스 플로우 2차 전지용 전해질막]

[0110] 본 실시형태의 레독스 플로우 2차 전지용 전해질막은, 특정한 구조를 갖는 불소계 고분자 전해질 폴리머를 함유하는 이온 교환 수지 조성물을 포함하며, 또한, 특정한 이온 클러스터 직경을 갖는다. 이에 의해, 이온 선택 투과성이 우수하다.

[0111] <이온 교환 수지 조성물>

[0112] 본 실시형태에 있어서, 이온 교환 수지 조성물은, 상기 식(1)로 표시되는 구조를 갖는 불소계 고분자 전해질 폴리머를 함유한다.

[0113] (불소계 고분자 전해질 폴리머)

[0114] 본 실시형태에 있어서, 불소계 고분자 전해질 폴리머는, 하기 식(1)로 표시되는 구조를 갖는다.

[0115] 본 실시형태에서의 불소계 고분자 전해질 폴리머는, 하기 식(1)로 표시되는 구조를 갖는 것이면, 특별히 한정되지 않고, 다른 구조를 포함하는 것이어도 좋다.

[0116]
$$-\text{[CF}_2\text{-CX}^1\text{X}^2\text{]}_a\text{-[CF}_2\text{-CF((O-CF}_2\text{-CF(CF}_2\text{X}^3\text{))}_b\text{-O-C-(CFR}^1\text{)}_d\text{-(CFR}^2\text{)}_e\text{-(CF}_2\text{)}_f\text{-X}^4\text{)]}_g\text{- (1)}$$

[0117] (식(1) 중, X^1 , X^2 및 X^3 은, 각각 독립적으로, 할로젠 원자 및 탄소수 1~3의 퍼플루오로알킬기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상을 나타낸다. X^4 는, COOZ , SO_3Z , PO_3Z_2 또는 PO_3HZ 를 나타낸다. Z 는, 수소 원자, 알

칼리 금속 원자, 알칼리 토류 금속 원자, 또는 아민류(NH_4 , NH_3R_1 , $\text{NH}_2\text{R}_1\text{R}_2$, $\text{NHR}_1\text{R}_2\text{R}_3$, $\text{NR}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{R}_4$)를 나타낸다. R_1 , R_2 , R_3 및 R_4 는, 각각 독립적으로, 알킬기 및 아렌기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 1종 이상을 나타낸다. 여기서, X^4 가 PO_3Z_2 인 경우, Z 는 동일해도 좋고 상이해도 좋다. R^1 및 R^2 는, 각각 독립적으로, 할로젠 원자, 탄소수 1~10의 퍼플루오로알킬기 및 플루오로클로로알킬기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상을 나타낸다. a 및 g 는, $0 \leq a < 1$, $0 < g \leq 1$, $a+g=1$ 을 만족하는 수를 나타낸다. b 는 0~8의 정수를 나타낸다. c 는 0 또는 1을 나타낸다. d , e 및 f 는, 각각 독립적으로, 0~6의 정수를 나타낸다(다만, d , e 및 f 는 동시에 0은 아니다.).

[0118] X^1 , X^2 및 X^3 은, 각각 독립적으로, 할로젠 원자 및 탄소수 1~3의 퍼플루오로알킬기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상을 나타낸다. 여기서, 할로젠 원자로는, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자를 들 수 있다. X^1 , X^2 및 X^3 으로는, 폴리머의 내산화열화성 등의 화학적 안정성의 관점에서, 불소 원자, 또는 탄소수 1~3의 퍼플루오로알킬기가 바람직하다.

[0119] X^4 는, COOZ , SO_3Z , PO_3Z_2 또는 PO_3HZ 를 나타낸다. 이하, X^4 를 「이온 교환기」라고도 한다. Z 는, 수소 원자, 알칼리 금속 원자, 알칼리 토류 금속 원자, 또는 아민류(NH_4 , NH_3R_1 , $\text{NH}_2\text{R}_1\text{R}_2$, $\text{NHR}_1\text{R}_2\text{R}_3$, $\text{NR}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{R}_4$)를 나타낸다. 여기서, 알칼리 금속 원자로는, 특별히 한정되지 않고, 리튬 원자, 나트륨 원자, 칼륨 원자 등을 들 수 있다. 또한, 알칼리 토류 금속 원자로는, 특별히 한정되지 않고, 칼슘 원자, 마그네슘 원자 등을 들 수 있다. 또한, R_1 , R_2 , R_3 및 R_4 는, 각각 독립적으로, 알킬기 및 아렌기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 1종 이상을 나타낸다. 여기서, X^4 가 PO_3Z_2 인 경우, Z 는 동일해도 좋고 상이해도 좋다. X^4 로서는, 폴리머의 내산화열화성 등의 화학적 안정성의 관점에서, SO_3Z 가 바람직하다.

[0120] R^1 및 R^2 는, 각각 독립적으로, 할로젠 원자, 탄소수 1~10의 퍼플루오로알킬기 및 플루오로클로로알킬기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상을 나타낸다. 여기서, 할로젠 원자로는, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자를 들 수 있다.

[0121] a 및 g 는, $0 \leq a < 1$, $0 < g \leq 1$, $a+g=1$ 을 만족하는 수를 나타낸다. b 는 0~8의 정수를 나타낸다. c 는 0 또는 1을 나타낸다. d , e 및 f 는, 각각 독립적으로, 0~6의 정수를 나타낸다. 다만, d , e 및 f 는 동시에 0은 되지 않는다.

[0122] 본 실시형태에서의 불소계 고분자 전해질 폴리머로서는, 본 발명의 효과가 보다 현저해지는 경향이 있기 때문에, 퍼플루오로카본술폰산 수지(이하, 「PFSA 수지」라고도 함)인 것이 바람직하다. 본 실시형태에서의 PFSA 수지는, PTFE 골격 연쇄로 이루어지는 주쇄에, 측쇄로서 퍼플루오로카본과, 각각의 측쇄에 1개 내지 2개 이상의 술폰산기(경우에 따라 일부가 염의 형태로 되어 있어도 좋음)가 결합한 수지이다.

[0123] 상기 PFSA 수지는,

[0124] $-(\text{CF}_2-\text{CF}_2)-$ 로 표시되는 반복 단위와, 하기 식(3) 또는 (4)로 표시되는 화합물로부터 유도되는 반복 단위를 함유하는 것이 바람직하고, 또한, $-(\text{CF}_2-\text{CF}_2)-$ 로 표시되는 반복 단위와, 상기 식(3) 또는 상기 식(4)로 표시되는 화합물로부터 유도되는 반복 단위로 이루어지는 것이 바람직하다.

[0125] 식(3) : $\text{CF}_2=\text{CF}(-\text{O}-(\text{CF}_2\text{CFXO})_n-[\text{A}])$ (식 중, X 는, F 또는 탄소수 1~3의 퍼플루오로알킬기를 나타내고, n 은 0~5의 정수를 나타낸다. $[\text{A}]$ 는 $(\text{CF}_2)_m-\text{SO}_3\text{H}$ (m 은 0~6의 정수를 나타낸다. 다만, n 과 m 은 동시에 0이 되지 않는다.),

[0126] 또는 식(4) : $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-(\text{CF}_2)_p-\text{CFX}(-\text{O}-(\text{CF}_2)_k-\text{SO}_3\text{H})$ 혹은 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-(\text{CF}_2)_p-\text{CFX}(-(\text{CF}_2)_l-\text{O}-(\text{CF}_2)_m-\text{SO}_3\text{H})$ (식 중, X 는, 탄소수 1~3의 퍼플루오로알킬기를 나타내고, p 는 0~12의 정수를 나타내고, k 는 1~5의 정수를 나타내고, l 은 1~5의 정수를 나타내고, m 은 0~6의 정수를 나타낸다. 다만, k 와 l 은 동일해도 좋고, 상이해도 좋고, p , k , l 은 동시에 0은 되지 않는다.).

[0127] 또한, 상기 PFSA 수지는, $-(\text{CF}_2-\text{CF}_2)-$ 로 표시되는 반복 단위와, $-(\text{CF}_2-\text{CF}(-\text{O}-(\text{CF}_2\text{CFXO})_n-(\text{CF}_2)_m-\text{SO}_3\text{H}))-$ 로 표시되는 반복 단위(식 중, X 는, F 또는 CF_3 을 나타내고, n 은 0~5의 정수를 나타내고, m 은 0~12의 정수를 나타낸다. 다만, n 과 m 은 동시에 0이 되지 않는다.)를 포함하는 공중합체로서, $-(\text{CF}_2-\text{CF}(-\text{O}-(\text{CF}_2\text{CFXO})_n-(\text{CF}_2)_m-\text{SO}_3\text{H}))-$ 로 표시되는 반복 단위(식 중, X 는, CF_3 을 나타내고, n 은 0 또는 1을 나타내고, m 은 0~12의 정수를 나타낸다. 다만,

n과 m은 동시에 0이 되지 않는다.)를 반드시 포함하는 공중합체인 것이 보다 바람직하다. PFSA 수지가 상기 구조를 갖는 공중합체이며, 또한 소정의 당량 질량 EW를 갖는 경우, 얻어지는 전해질막은 충분한 친수성을 가지며, 또한 산화 열화로 생성되는 라디칼종에 대한 내성이 강해지는 경향이 있다.

[0128] 또한, PFSA 수지의 상기 $-(CF_2-CF(-O-(CF_2CFXO)_n-(CF_2)_m-SO_3H))-$ 로 표시되는 반복 단위 중의 n이 0이고, m이 1~6의 정수인 것, 또는 식(4)로 표시되는 $-CF_2-CFX(-O-(CF_2)_p-CFX(-O-(CF_2)_k-SO_3H)-$ 및 $-CF_2-CFX(-O-(CF_2)_p-CFX(-O-(CF_2)_l-O-(CF_2)_m-SO_3H)-$ 의 양쪽의 반복 단위를 포함하는 경우, 당량 질량 EW가 낮아지고, 얻어지는 전해질막의 친수성이 높아지는 경향이 있다.

[0129] 종래 기술에서 사용되고 있는 불소계 수지인 나피온(Nafion : 듀폰사의 등록 상표)은, $-(CF_2-CF_2)-$ 로 표시되는 반복 단위와, $-(CF_2-CF(-O-(CF_2CFXO)_n-(CF_2)_m-SO_3H))-$ 로 표시되는 반복 단위를 포함하는 공중합체에 있어서, $X=CF_3$, $n=1$, $m=2$ 이고, 후술하는 EW가 893~1030인 것이 알려져 있다.

[0130] 본 발명자들이 검토한 바, 레독스 플로우 2차 전지용 전해질막으로서 사용하는 경우에는, 상기 나피온에 비해, 상기 $-(CF_2-CF(-O-(CF_2CFXO)_n-(CF_2)_m-SO_3H))-$ 로 표시되는 반복 단위 중의 n이 0이고, m이 1~6의 정수인 것, 또는 식(4)로 표시되는 $-CF_2-CF(-O-(CF_2)_p-CFX(-O-(CF_2)_k-SO_3H)-$ 및 $-CF_2-CF(-O-(CF_2)_p-CFX(-O-(CF_2)_l-O-(CF_2)_m-SO_3H)-$ 의 양쪽의 반복 단위를 포함하는 PFSA 수지 쪽이, 친수성이나 이온 선택 투과성이 우수하고, 얻어지는 레독스 플로우 2차 전지의 전기 저항이 낮고, 전류 효율도 향상되는 경향이 있는 것을 알 수 있었다.

[0131] 본 실시형태에서의 식(1)로 표시되는 불소계 고분자 전해질 폴리머는, 본 발명의 효과가 보다 현저해지는 경향이 있기 때문에, 하기 식(2)로 표시되는 구조를 갖는 PFSA 수지인 것이 바람직하다.

[0132] $-[CF_2CF_2]_a-[CF_2-CF(-O-(CF_2)_m-SO_3H)]_g-$ (2)

[0133] (식(2) 중, a 및 g는, $0 \leq a < 1$, $0 < g \leq 1$, $a+g=1$ 을 만족하는 수를 나타내고, m은 1~6의 정수를 나타낸다.)

[0134] 본 실시형태에서의 상기 식(1)로 표시되는 불소계 고분자 전해질 폴리머 및 상기 식(2)로 표시되는 구조를 갖는 PFSA 수지는, 각각, 상기 식(1) 및 상기 식(2)로 표시되는 구조를 갖는 것이면, 특별히 한정되지 않고, 다른 구조를 포함하는 것이어도 좋다.

[0135] 본 실시형태에서의 상기 식(1)로 표시되는 불소계 고분자 전해질 폴리머나 상기 식(2)로 표시되는 구조를 갖는 PFSA 수지는, 이온 교환기의 일부의 분자 사이를 직접적으로 또는 간접적으로 부분 가교 반응시킨 것이어도 좋다. 상기 부분 가교는, 용해성이나 과잉 팽윤성을 제어할 수 있는 관점에서 바람직하다.

[0136] 예컨대, 불소계 고분자 전해질 폴리머의 EW가 280 정도여도, 상기 부분 가교를 행함으로써, 불소계 고분자 전해질 폴리머의 수용해성을 저하(내수성이 향상)시킬 수 있다.

[0137] 또한, 불소계 고분자 전해질 폴리머가 저(低)멜트 플로우 영역(고분자 영역)인 경우에도, 상기 부분 가교에 의해, 분자간 얽힘을 증가시키고, 용해성이나 과잉 팽윤성을 저하시킬 수 있다.

[0138] 상기 부분 가교 반응으로는, 예컨대, 이온 교환기와 다른 분자의 작용기 또는 주쇄와의 반응, 또는 이온 교환기 끼리의 반응, 내산화성의 저분자 화합물, 올리고머 또는 고분자 물질 등을 통한 가교 반응(공유 결합) 등을 들 수 있고, 경우에 따라, 염(SO_3H 기와의 이온 결합을 포함함) 형성 물질과의 반응이어도 좋다. 내산화성의 저분자 화합물, 올리고머 또는 고분자 물질로는, 예컨대, 다가 알콜류나 유기 디아민류 등을 들 수 있다.

[0139] 본 실시형태에서의 불소계 고분자 전해질 폴리머의 분자량은, 특별히 한정되지 않지만, ASTM : D1238에 준거하여(측정 조건 : 온도 270℃, 하중 2160 g) 측정되는 멜트 플로우 인덱스(MFI)의 값으로 0.05~50(g/10분)인 것이 바람직하고, 0.1~30(g/10분)인 것이 보다 바람직하고, 0.5~20(g/10분)인 것이 더욱 바람직하다.

[0140] (불소계 고분자 전해질 폴리머의 당량 질량 EW)

[0141] 본 실시형태에서의 불소계 고분자 전해질 폴리머의 당량 질량 EW(이온 교환기 1당량당의 불소계 고분자 전해질 폴리머의 건조 질량 그래무)는, 300~1300(g/eq)인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 350~1000(g/eq), 더욱 바람직하게는 400~900(g/eq), 특히 바람직하게는 450~750(g/eq)이다.

[0142] 상기 식(1)의 구조를 갖는 불소계 고분자 전해질 폴리머에 있어서, 그 당량 질량 EW를 상기 범위로 조정함으로

써, 그 화학 구조와 더불어, 그것을 포함하는 이온 교환 수지 조성물에 우수한 친수성을 부여할 수 있고, 그 수지 조성물을 이용하여 얻어진 전해질막은 보다 낮은 전기 저항, 보다 높은 친수성을 갖고, 보다 작은 클러스터(이온 교환기가 수분자를 배위 및/또는 흡착한 미소 부분)를 많이 갖게 되어, 내산화성(내히드록시 라디칼)이나 이온 선택 투과성이 한층 더 향상되는 경향이 있다.

- [0143] 불소계 고분자 전해질 폴리머의 당량 질량 EW는, 친수성, 막의 내수성의 관점에서 300 이상인 것이 바람직하고, 친수성, 막의 전기 저항의 관점에서 1300 이하인 것이 바람직하다.
- [0144] 불소계 고분자 전해질 폴리머의 당량 질량 EW는, 불소계 고분자 전해질 폴리머를 염 치환하고, 그 용액을 알칼리 용액으로 역적정(逆滴定)함으로써 측정할 수 있다.
- [0145] 상기 당량 질량 EW는, 불소계 고분자 전해질 폴리머의 원료인 불소계 모노머의 공중합비, 모노머종의 선정 등에 의해 조정할 수 있다.
- [0146] (불소계 고분자 전해질 폴리머의 제조 방법)
- [0147] 본 실시형태에서의 불소계 고분자 전해질 폴리머는, 예컨대, 고분자 전해질 폴리머의 전구체(이하, 「수지 전구체」라고도 함)를 제조한 후, 그것을 가수분해 처리함으로써 얻을 수 있다.
- [0148] PFSA 수지의 경우, 예컨대, 하기 화학식(5) 또는 (6)으로 표시되는 불화비닐에테르 화합물과, 하기 화학식(7)로 표시되는 불화올레핀 모노머의 공중합체로 이루어지는 PFSA 수지 전구체를 가수분해함으로써 얻어진다.
- [0149] 식(5) : $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-(\text{CF}_2\text{CFX})_n-\text{A}$
- [0150] (식(5) 중, X는, F 또는 탄소수 1~3의 퍼플루오로알킬기를 나타내고, n은 0~5의 정수를 나타내고, A는 $(\text{CF}_2)_m-\text{W}$ 를 나타내고, m은 0~6의 정수를 나타내고, n과 m은 동시에 0이 되지 않고, W는 가수분해에 의해 SO_3H 로 전환할 수 있는 작용기를 나타낸다.),
- [0151] 식(6) : $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-(\text{CF}_2)_p-\text{CFX}(-\text{O}-(\text{CF}_2)_k-\text{W})$ 또는 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-(\text{CF}_2)_p-\text{CFX}(-(\text{CF}_2)_l-\text{O}-(\text{CF}_2)_m-\text{W})$
- [0152] (식(6) 중, X는, 탄소수 1~3의 퍼플루오로알킬기를 나타내고, P는 0~12의 정수를 나타내고, K는 1~5의 정수를 나타내고, L은 1~5의 정수를 나타내고(다만, L, K, m은 동시에 0이 되지 않는다.), m은 0~6의 정수를 나타내고, W는 가수분해에 의해 SO_3H 로 전환할 수 있는 작용기를 나타낸다.)
- [0153] 식(7) : $\text{CF}_2=\text{CFZ}$
- [0154] (식(7) 중, Z는, H, Cl, F, 탄소수 1~3의 퍼플루오로알킬기, 또는 산소를 포함하고 있어도 좋은 고리형 퍼플루오로알킬기를 나타낸다.)
- [0155] 상기 식(5) 중의 가수분해에 의해 SO_3H 로 전환할 수 있는 작용기를 나타내는 W로는, 특별히 한정되지 않지만, SO_2F , SO_2Cl , SO_2Br 이 바람직하다. 또한, 상기 식에 있어서, $\text{X}=\text{CF}_3$, $\text{W}=\text{SO}_2\text{F}$, $\text{Z}=\text{F}$ 인 것이 보다 바람직하다. 그 중에서도, $n=0$, $m=1\sim6$ 의 정수이고, $\text{X}=\text{CF}_3$, $\text{W}=\text{SO}_2\text{F}$, $\text{Z}=\text{F}$ 인 것이, 높은 친수성 및 높은 수지 농도의 용액이 얻어지는 경향이 있기 때문에, 특히 바람직하다.
- [0156] 본 실시형태에서의 상기 수지 전구체는, 공지된 수단에 의해 합성할 수 있다. 예컨대, 과산화물 등의 라디칼 발생제 등의 존재하에, 가수분해 등에 의해 이온 교환기(식(1)에서의 X^4)로 전환할 수 있는 기(이온 교환기 전구체기)를 갖는 불화비닐 화합물과 테트라플루오로에틸렌(TFE) 등의 불화올레핀을 중합함으로써 제조할 수 있다. 상기 중합 방법은, 특별히 한정되지 않고, 상기 불화비닐 화합물 등과 불화올레핀의 가스를 함불소 탄화수소 등의 중합 용제에 충전 용해시켜 반응시킴으로써 중합하는 방법(용액 중합), 함불소 탄화수소 등의 용매를 사용하지 않고 불화비닐 화합물 자체를 중합 용제로 하여 중합하는 방법(괴상 중합), 계면 활성제의 수용액을 매체로 하고, 불화비닐 화합물과 불화올레핀의 가스를 충전하여 반응시킴으로써 중합하는 방법(유화 중합), 계면 활성제 및 알콜 등의 조유화제의 수용액에, 불화비닐 화합물과 불화올레핀의 가스를 충전, 유화하여 반응시킴으로써 중합하는 방법(에멀션 중합), 및 현탁 안정제의 수용액에 불화비닐 화합물과 불화올레핀의 가스를 충전 현탁하여 반응시킴으로써 중합하는 방법(현탁 중합) 등을 이용할 수 있다.
- [0157] 본 실시형태에 있어서는 상술한 어느 중합 방법으로 제작된 것이라도 사용할 수 있다. 또한, TFE 가스의 공급량 등의 중합 조건을 조정함으로써 얻어지는, 블록형이나 테이퍼형의 중합체를 상기 수지 전구체로 해도 좋다.

- [0158] 상기 수지 전구체는, 중합 반응중에 수지 분자 구조 중에 생성된 불순 말단이나, 구조상 산화되기 쉬운 부분(CO기, H 결합 부분 등)을, 공지된 방법에 의해 불소 가스하에서 처리하여, 상기 부분을 불화시킨 것이어도 좋다.
- [0159] 상기 수지 전구체는, 이온 교환기 전구체기(예컨대, SO_3F 기)의 일부가, 부분적(분자 사이를 포함함)으로 이미 드화(알킬이미드화 등)되어 있어도 좋다.
- [0160] 상기 수지 전구체의 분자량은, 특별히 한정되지 않지만, 상기 전구체를, ASTM : D1238에 준거하여(측정 조건 : 온도 270℃, 하중 2160 g) 측정된 멜트 플로우 인덱스(MFI)의 값으로 0.05~50(g/10분)인 것이 바람직하고, 0.1~30(g/10분)인 것이 보다 바람직하고, 0.5~20(g/10분)인 것이 더욱 바람직하다.
- [0161] 상기 수지 전구체의 형상은 특별히 한정되지 않지만, 후술하는 가수분해 처리 및 산 처리에서의 처리 속도를 빠르게 하는 관점에서, 0.5 cm^3 이하의 펠렛형이거나, 분산 액상, 분말 입자상인 것이 바람직하고, 그 중에서도, 중합 후의 분말상체의 것을 이용하는 것이 바람직하다. 비용의 관점에서는, 압출 성형한 필름형의 수지 전구체를 이용해도 좋다.
- [0162] 상기 수지 전구체로부터 본 실시형태의 불소계 고분자 전해질 폴리머를 제조하는 방법은, 특별히 한정되지 않고, 예컨대, 상기 수지 전구체를 압출기를 이용하여 노즐 또는 다이 등으로 압출 성형한 후, 가수분해 처리를 행하거나, 중합했을 때의 산출물 그대로, 즉 분산 액상, 또는 침전, 여과시킨 분말상의 것으로 한 후, 가수분해 처리를 행하는 방법이 있다.
- [0163] 상기 수지 전구체로부터 본 실시형태의 불소계 고분자 전해질 폴리머를 제조하는 방법은, 특별히 한정되지 않고, 예컨대, 상기 수지 전구체를 압출기를 이용하여 노즐 또는 다이 등으로 압출 성형한 후, 가수분해 처리를 행하거나, 중합했을 때의 산출물 그대로, 즉 분산 액상, 또는 침전, 여과시킨 분말상의 것으로 한 후, 가수분해 처리를 행하는 방법이 있다.
- [0164] 보다 구체적으로는, 상기한 바와 같이 하여 얻어지고, 필요에 따라 성형된 수지 전구체는, 계속해서 염기성 반응 액체 중에 침지하여, 가수분해 처리된다. 가수분해 처리에 사용하는 염기성 반응액으로는, 특별히 한정되지 않지만, 디메틸아민, 디에틸아민, 모노메틸아민 및 모노에틸아민 등의 아민 화합물의 수용액이나, 알칼리 금속 또는 알칼리 토류 금속의 수산화물의 수용액이 바람직하고, 수산화나트륨 및 수산화칼륨의 수용액이 특히 바람직하다. 알칼리 금속 또는 알칼리 토류 금속의 수산화물을 이용하는 경우, 그 함유량은 특별히 한정되지 않지만, 반응액 전체에 대하여 10~30 질량%인 것이 바람직하다. 상기 반응액은, 또한 메틸알콜, 에틸알콜, 아세톤 및 디메틸설폭사이드(DMSO) 등의 쌍원성 유기 화합물을 함유하는 것이 보다 바람직하다. 쌍원성의 유기 화합물의 함유량은, 반응액 전체에 대하여 1~30 질량%인 것이 바람직하다.
- [0165] 상기 수지 전구체는, 상기 염기성 반응 액체 중에서 가수분해 처리된 후, 온수 등으로 충분히 수세하고, 그 후, 산 처리가 행해진다. 산 처리에 사용하는 산으로는, 특별히 한정되지 않지만, 염산, 황산 및 질산 등의 무기산류나, 옥살산, 아세트산, 포름산 및 트리플루오로아세트산 등의 유기산류가 바람직하고, 이들 산과 물의 혼합물이 보다 바람직하다. 또한, 상기 산류는 단독으로 이용해도 좋고 2종 이상을 병용해도 좋다. 또한, 가수분해 처리에서 이용한 염기성 반응액은, 양이온 교환 수지로 처리하는 것 등에 의해, 산 처리 전에 미리 제거해도 좋다.
- [0166] 산 처리에 의해 수지 전구체의 이온 교환기 전구체기가 프로톤화되어 이온 교환기가 생성된다. 예컨대, 상기 식(5)를 이용하여 제조되는 PFSA 수지 전구체의 경우, 식(5)의 W는 산 처리에 의해 프로톤화되어, SO_3H 가 된다. 가수분해 및 산 처리함으로써 얻어진 불소계 고분자 전해질 폴리머는, 프로톤성 유기 용매, 물, 또는 양자의 혼합 용매에 분산 또는 용해시키는 것이 가능해진다.
- [0167] (이온 교환 수지 조성물)
- [0168] 본 실시형태에서의 전해질막을 형성하는 이온 교환 수지 조성물 중에 포함되는 상기 식(1)로 표시되는 구조를 갖는 불소계 고분자 전해질 폴리머의 함유량은, 특별히 한정되지 않지만, 이온 선택 투과성 및 내산화열화성의 관점에서, 이온 교환 수지 조성물이 상기 특징의 구조를 갖는 불소계 고분자 전해질 폴리머를 주체로 하는 것이 바람직하다. 여기서 「주체로 한다」란, 수지 조성물 중의 함유량의 하한치가 약 33.3 질량%, 바람직하게는 40 질량%, 보다 바람직하게는 50 질량%, 더욱 바람직하게는 50 질량%, 더욱더 바람직하게는 80 질량%, 특히 바람직하게는 90 질량% 포함되는 것을 말한다. 상한치는 특별히 제한은 없지만, 99.5 질량% 이하인 것이 바람직하다.
- [0169] 상기 불소계 고분자 전해질 폴리머는, 알칼리 금속, 알칼리 토류 금속, 그 밖에, 라디칼 분해성의 천이 금속(Ce

화합물, Mn 화합물 등)과의, 부분 염(전이온 교환기 당량의 0.01~5 당량% 정도)의 형태로, 단독으로 또는 후술하는 염기성 중합체와 병용하는 형태로, 함유해도 좋다.

[0170] (폴리아졸계 화합물)

[0171] 본 실시형태에서의 이온 교환 수지 조성물은, 상술한 불소계 고분자 전해질 폴리머 외에, 폴리아졸계 화합물을 함유하거나, 그것에 대신하여/추가하여, 염기성 중합체(올리고머 등의 저분자량 물질을 포함함)를 함유하면, 수지 조성물로서의 화학적 안정성(주로 내산화성 등)이 증가하는 경향이 있어, 바람직하다. 이들 화합물은, 수지 조성물 중에서 미세 입자상 또는 분자 분산에 가까운 형태로 이온 콤플렉스를 부분적으로 만들어, 이온 가교 구조를 형성한다. 특히, 불소계 고분자 전해질 폴리머의 EW가 낮은 경우(예컨대 300~500인 경우)에는, 내수성과 전기 저항, 또는 함수 클러스터 직경이 작아지는 경향이 있기 때문에, 이온 교환 수지 조성물이 폴리아졸계 화합물을 함유하거나, 그것에 대신하여/추가하여, 염기성 중합체(올리고머 등의 저분자량 물질을 포함함)를 함유하는 것이, 이온 선택 투과성 등의 밸런스 면의 관점에서 바람직하다.

[0172] 폴리아졸계 화합물로는, 특별히 한정되지 않지만, 예컨대, 고리 내에 질소 원자를 1개 이상 포함하는 복소고리 화합물의 중합체, 고리 내에 질소 원자를 1개 이상과 산소 및/또는 황을 포함하는 복소고리 화합물의 중합체로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상을 들 수 있다. 복소고리의 구조로는, 특별히 한정되지 않지만, 5원환인 것이 바람직하다.

[0173] 폴리아졸계 화합물로는, 특별히 한정되지 않지만, 예컨대, 폴리이미다졸계 화합물, 폴리벤즈이미다졸계 화합물, 폴리벤조비스이미다졸계 화합물, 폴리벤조옥사졸계 화합물, 폴리옥사졸계 화합물, 폴리티아졸계 화합물 및 폴리벤조티아졸계 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상을 들 수 있다. 이온 결합의 형성 용이성 및 막강도의 관점에서는, 이들 중 폴리벤즈이미다졸계 화합물이 바람직하다.

[0174] 상기 폴리아졸계 화합물은, 인산계 화합물(단체 또는 폴리인산 등)을 포함시키거나 또는 반응시키고, 그 일부를 폴리아졸계 화합물에 결합시킴으로써 부활화(賦活化)시킨 것을 이용해도 좋다.

[0175] 이온 교환 수지 조성물이 폴리아졸계 화합물을 함유하는 경우, 폴리아졸계 화합물은, 전해질막의 강도를 저하시키지 않는 것과 같은 분산 상태인 것이 바람직하고, 해도형으로 모자이크 상태로 분산되어 있는 것이 보다 바람직하다.

[0176] 막의 일부 표면이 이온 결합을 형성하고, 막의 내부가 이온(양이온) 상태가 되도록, 폴리아졸계 화합물은, 각종 산으로 전리시킨 상태로 존재해도 좋다.

[0177] 불소계 고분자 전해질 폴리머와 폴리아졸계 화합물이, 적어도 그 일부에서 이온 결합을 형성하고 있는 것은, 전해질막의 강도, 내구성 등의 관점에서 바람직하다. 특히, 불소계 고분자 전해질 폴리머의 이온 교환기의 적어도 일부와 폴리아졸계 화합물의 적어도 일부가, 분자 분산에 가까운 형태로 반응하고 있는 상태(예컨대, 이온 결합하여, 산염기의 이온 콤플렉스를 형성하고 있는 상태 등의 화학 결합되어 있는 상태)가 보다 바람직하다.

[0178] 또, 상기 이온 결합이 존재하는지의 여부에 관해서는, 푸리에 변환 적외 분광계(Fourier-Transform Infrared Spectrometer)(이하, FT-IR로 함)를 이용하여 확인할 수 있다. 예컨대, 고분자 전해질로서 퍼플루오로카본술폰산 수지, 폴리아졸 화합물로서 폴리[2,2'-(m-페닐렌)-5,5'-벤조이미다졸](이하, 「PBI」라고 함)을 이용한 경우, FT-IR에 의한 측정을 행하면, 상기 고분자 전해질 중의 술폰산기와 PBI 중의 이미다졸기의 화학 결합에서 유래되는 시프트한 흡수 피크가, 1458 cm^{-1} 부근, 1567 cm^{-1} 부근, 1634 cm^{-1} 부근에 확인된다.

[0179] 불소계 고분자 전해질 폴리머가 PFSA 수지인 경우, 이온 결합의 예로는, 특별히 한정되지 않지만, 예컨대, PFSA 수지의 술폰산기가, 폴리아졸계 화합물 중의 이미다졸기, 옥사졸기, 티아졸기 등의 각 반응기 중의 질소 원자에 이온 결합되어 있는 상태 등을 들 수 있다. 이 상태를 제어하면, 수분자를 중심으로 하여, PFSA 수지의 술폰산기와 형성하는 이온 채널인 클러스터 직경을 제어할 수 있다. 그 결과, 막의 전기 저항을 높이지 않고, 이온 선택 투과성, 및 내수성, 내산화성에 관해, 서로 모순되는 어느 것의 성능을 대폭 희생하지 않더라도, 우수한 밸런스를 갖는 전해질막을 얻을 수 있고, 종래의 것에 비해 대폭 성능을 향상시킬 수 있다.

[0180] 폴리아졸계 화합물의 함유량은, 상기 식(1)로 표시되는 구조를 갖는 불소계 고분자 전해질 폴리머 100 질량부에 대하여, 바람직하게는 0.1~200 질량부이고, 보다 바람직하게는 0.5~150 질량부, 더욱 바람직하게는 1~100 질량부, 특히 바람직하게는 1~50 질량부이다. 폴리아졸계 화합물의 함유량을 상기 범위로 조정함으로써, 보다 양호한 전기 저항을 유지하면서, 보다 우수한 내수성, 강도, 높은 내산화성, 이온 선택 투과성을 갖는 레독스 플로우용 2차 전지용의 전해질막을 얻을 수 있는 경향이 있다.

- [0181] (폴리페닐렌술피드(PPS) 수지)
- [0182] 본 실시형태에서의 이온 교환 수지 조성물은, 전해질막의 내산화성이나 클러스터 직경의 관점에서, 폴리페닐렌술피드(PPS) 수지를 더 함유하는 것이 바람직하다.
- [0183] PPS 수지는, 압출법에 의해 불소계 고분자 전해질 폴리머를 함유하는 수지 조성물에 혼합하는 방법이나 PPS 수지의 수성 용매 분산체를 불소계 고분자 전해질 폴리머를 함유하는 수지 조성물의 원액 분산체에 혼합하는 방법에 의해, 첨가할 수 있다.
- [0184] PPS 수지의 함유 첨가량은, 상기 식(1)로 표시되는 구조를 갖는 불소계 고분자 전해질 폴리머 100 질량부에 대하여, 0.1~20 질량부인 것이 바람직하고, 0.5~10 질량부인 것이 보다 바람직하다. PPS 수지의 함유량이 0.1 질량부 이상인 경우, 전해질막의 내산화성이나 이온 선택 투과성이 한층 더 향상되는 경향이 있고, 20 질량부 이하인 경우, 충분한 막강도가 얻어지는 경향이 있다.
- [0185] (폴리페닐렌에테르 수지)
- [0186] 본 실시형태에서의 이온 교환 수지 조성물은, 폴리페닐렌에테르 수지를 더 함유하는 것이 바람직하다. 폴리페닐렌에테르 수지의 함유량은, 상기 식(1)로 표시되는 구조를 갖는 불소계 고분자 전해질 폴리머 100 질량부에 대하여, 바람직하게는 0.1~20 질량부이고, 보다 바람직하게는 0.1~10 질량부이다. 폴리페닐렌에테르 수지를 상기 범위에서 함유하는 경우, 내산화성 등의 화학적 내구성이 한층 더 향상되는 경향이 있다.
- [0187] 본 실시형태에서의 이온 교환 수지 조성물은, 식(1)로 표시되는 불소계 고분자 전해질 폴리머 이외의 불소계 수지(카르복실산, 인산 등을 포함하는 수지나 기타 공지된 불소계 수지)를 함유해도 좋다. 상기 불소계 수지는, 본 실시형태에서 이용하는 식(1)로 표시되는 불소계 고분자 전해질 폴리머 100 질량부에 대하여 30~50 질량부 포함하는 것이 바람직하고, 10~30 질량부 포함하는 것이 보다 바람직하고, 0~10 질량부 포함하는 것이 더욱 바람직하다.
- [0188] 이들 수지를 2종 이상 이용하는 경우, 혼합 방법은 특별히 한정되지 않고, 용매에 용해 또는 매체에 분산시켜 혼합해도 좋고, 수지 전구체끼리를 압출 혼합해도 좋다.
- [0189] <전해질막>
- [0190] (이온 클러스터)
- [0191] 본 실시형태에서의 전해질막에는 이온 클러스터가 존재한다.
- [0192] 본 실시형태에서의 전해질막에 존재하는 이온 클러스터는, 고분자 전해질 폴리머 분자의 주쇄를 이루는 불소화 탄화수소 부분을 형성하는 수소(疎水) 부분과, 상기 주쇄에 결합되어 있는 측쇄인 적절한 분자 구조 및 상기 길이 부분을 형성하고 있고 선단에 위치하는 이온 교환기인 친수기가 (분자를 통해) 복수 모인 부분과, 그 주변에 배위하고 있는 수분자 및 수소 결합 그 밖의 친화력으로 근변에 모여 있는 자유수(自由水)(유리수라고도 함)로 이루어진다.
- [0193] 본 실시형태에서의 전해질막에서는, 복수개의, 큰 사이즈의 채널(소위 이온 클러스터)과, 그 사이를 잇는 작은 사이즈의 이온 채널이 형성되고, 결과적으로, 막의 두께 방향으로 연속하여 이온 채널이 통하고, 이것이 이온(특히 프로톤 H^+)의 전도 통로(채널)로서 기능한다.
- [0194] 본 실시형태의 전해질막의, 25℃ 수중에서의 소각 X선법에 의해 측정되는 이온 클러스터 직경은 1.00~2.95 nm 이고, 바람직하게는 1.50~2.95 nm, 더욱 바람직하게는 1.70~2.95 nm, 특히 바람직하게는 2.00~2.75 nm이다. 본 실시형태의 전해질막은, 이온 클러스터 직경이 2.95 nm 이하인 것에 의해, 큰 이온을 투과하기 어려워, 이온 선택 투과성이 향상되고, 또한, 막의 강도가 향상되는 경향이 있기 때문에, 상기 막을 격막으로 하는 레독스 플로우 2차 전지는 전류 효율이 향상된다. 한편, 이온 클러스터 직경이 1.00 nm 이상인 것에 의해, 수분자를 배위한 프로톤(H^+)이 통과하기 쉬워지고, 전기 저항이 저하된다.
- [0195] 전해질막의 단위 체적당의 이온 클러스터수(개/ nm^3)는, 바람직하게는 0.06~0.25이고, 보다 바람직하게는 0.09~0.22, 더욱 바람직하게는 0.12~0.20이다. 단위 체적당의 이온 클러스터수가 0.25 이하인 경우, 막강도가 향상되는 경향이 있고, 0.06 이상인 것에 의해, 전기 전도도가 한층 더 양호해지는(막 전기 저항이 보다 저하되는) 경향이 있다.

[0196] 이온 클러스터 직경 및 클러스터수의 구체적인 산출 방법은, 이하와 같다.

[0197] 전해질막을 25℃의 물에 함침한 상태에서 소각 X선 산란 측정을 실시하고, 얻어진 산란 프로필에 대하여 공셀 산란 보정, 절대 강도 보정을 행한다. 2차원 검출기를 이용하여 측정을 행한 경우에는 원환 평균 등 합리적인 수법에 의해 데이터를 1차원화하고, 산란 강도의 산란각 의존성을 구한다. 이렇게 하여 얻어진 산란 강도의 산란각 의존성(산란 프로필)을 이용하여, 하시모토 야스히로, 사카모토 나오키, 이이지마 히데키 고분자 논문집 vol.63 No.3 pp.166 2006에 기재된 수법에 준하여 클러스터 직경을 구할 수 있다. 즉, 클러스터 구조가 입경 분포를 갖는 코어셸형의 강체구(剛體球)로 표현되는 것으로 가정하고, 이 모델에 기초한 이론 산란식을 이용하여 실측의 산란 프로필의 클러스터 유래의 산란이 지배적인 영역을 피팅함으로써 평균 클러스터 직경(클러스터 직경), 클러스터 개수 밀도를 얻을 수 있다. 이 모델에 있어서, 코어 부분이 클러스터에 상당하고, 코어의 직경이 클러스터 직경이 된다. 또, 셸층은 가상적인 것으로 셸층의 전자 밀도는 매트릭스 부분과 동일한 것으로 한다. 또한 셸층 두께는 0.25 nm로 한다. 피팅에 이용하는 모델의 이론 산란식을 식 1에 나타낸다. 다만, C는 장치 상수, N은 클러스터 개수 밀도, n_c 는 코어, 즉 클러스터 부분과 그 주위의 가상적인 셸을 강체구로 가정한 경우의 그 체적분율, θ 는 브래그각, λ 는 이용하는 X선 파장, t는 셸층 두께, a_0 은 평균 클러스터 반경(클러스터 직경의 절반), σ 는 코어 직경(클러스터 직경)의 표준 편차를 나타내고 있다. $I_b(q)$ 는 열산만 산란을 포함하는 백그라운드 산란을 나타내고 있고, 여기서는 상수로 가정한다. 피팅시에는 상기 파라미터 중, N, n_c , a_0 , σ , $I_b(q)$ 를 가변 파라미터로 한다.

[0198] [수학식 1]

$$I_{\text{ms}}(q) = C N S(q, a_2, \eta) \int_0^{\infty} P(a) \left[\frac{4\pi t^3}{3} \Phi(qa) \right]^2 da + I_b(q) \quad \text{식 1}$$

여기서,

$$q = 4\pi \sin \theta / \lambda$$

$$S(q, a_2, \eta) = \frac{1}{1 + 24\eta [G(A)/A]}$$

$$G(A) = \frac{\alpha}{A^2} (\sin A - A \cos A) + \frac{\beta}{A^3} [2A \sin A + (2 - A^2) \cos A - 2]$$

$$+ \frac{\gamma}{A^5} (-A^4 \cos A + 4[(3A^2 - 6) \cos A + (A^3 - 6A) \sin A + 6])$$

$$\alpha = (1 + 2\eta)^2 / (1 - \eta)^4$$

$$\beta = -6\eta(1 + \eta/2)^2 / (1 - \eta)^4$$

$$\gamma = 1/2\eta(1 + 2\eta)^2 / (1 - \eta)^4$$

$$A = 2qa_2$$

$$a_2 = a + t$$

$$\Phi(qa) = \frac{3}{(qa)^3} [\sin(qa) - (qa) \cos(qa)]$$

$$P(a) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp \left[-\frac{(a - a_0)^2}{2\sigma^2} \right]$$

[0199]

[0200] 본 실시형태의 전해질막에 있어서, 전해질막의 이온 클러스터 직경 및 이온 클러스터수는, 폴리머 구조나 폴리머 조성, 제막 조건 등에 따라 조정할 수 있다. 예컨대, 폴리머의 EW를 낮게 하거나, 전해질막의 열처리 조건을 조정함으로써, 이온 클러스터 직경은 향상되는 경향이 있다.

[0201] (평형 함수율)

[0202] 본 실시형태에서의 전해질막의 평형 함수율은, 바람직하게는 5 질량% 이상이고, 보다 바람직하게는 10 질량% 이상, 더욱 바람직하게는 15 질량% 이상이다. 또한, 본 실시형태에서의 전해질막의 평형 함수율은, 바람직하게는 80 질량% 이하, 보다 바람직하게는 50 질량% 이하, 더욱 바람직하게는 40 질량% 이하이다. 전해질막의 평형 함수율이 5 질량% 이상이면, 막의 전기 저항이나 전류 효율, 내산화성, 이온 선택 투과성이 양호해지는 경향이 있다. 한편, 평형 함수율이 50 질량% 이하이면, 막의 치수 안정성이나 강도가 양호해지고, 또한 수용해성 성분의 증가를 억제할 수 있는 경향이 있다. 전해질막의 평형 함수율은, 수지 조성물을 물과 알콜계 용매에서의 분산액으로부터 성막하고, 160℃ 이하에서 건조시킨 막을 기준으로 하여, 23℃, 50% 관계 습도(RH)에서의 평형(24 Hr 방치) 포화 흡수율(Wc)로 나타낸다.

[0203] 본 실시형태에서의 전해질막의 막 최대 함수율은, 특별히 한정되지 않지만, 막의 전기 저항이나 전류 효율, 내산화성, 이온 선택 투과성의 면에서, 10 질량% 이상이 바람직하고, 보다 바람직하게는 15 질량% 이상, 더욱 바

람직하게는 20 질량% 이상이다. 또한, 막의 치수 안정성이나 강도의 면에서, 80 질량% 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 50 질량% 이하, 더욱 바람직하게는 40 질량% 이하이다. 여기서, 막 최대 함수율은, 상기 평형 함수율 측정시에 측정되는 함수율 중 최대치를 말한다.

[0204] 전해질막의 평형 함수율은, 상술한 EW와 동일한 방법에 의해 조정할 수 있다.

[0205] (보강재)

[0206] 본 실시형태에서의 전해질막은, 막강도의 관점에서, 보강재를 갖는 것이 바람직하다. 보강재로서는, 특별히 한정되지 않고, 일반적인 부직포나 직포, 각종 소재로 이루어지는 다공막을 들 수 있다.

[0207] 상기 다공막으로는, 특별히 한정되지 않지만, 불소계 고분자 전해질 폴리머와의 친화성이 양호한 것이 바람직하고, 그 중에서도, 연신되어 다공화된 PTFE계 막을 이용하고, 이것에 본 실시형태에서의 불소계 고분자 전해질 폴리머를 함유하는 이온 교환 수지 조성물을 실질적으로 간극 없이 매립한 보강막이, 막막의 강도의 관점, 및 면(종횡) 방향의 치수 변화를 억제하는 관점에서, 보다 바람직하다.

[0208] 상기 보강막은, 전술한 이온 교환 수지 조성물을 포함하는 유기 용매 또는 알콜-물을 용매로 한, 적절한 상기 성분을 갖는 용질의 적절한 농도의 분산액을, 적량 다공막에 함침시켜, 건조시킴으로써 얻을 수 있다.

[0209] 상기 보강막을 제작할 때에 이용되는 용매로는, 특별히 한정되지 않지만, 비점이 250℃ 이하인 용매가 바람직하고, 보다 바람직하게는 비점이 200℃ 이하인 용매이고, 더욱 바람직하게는 비점이 120℃ 이하인 용매이다. 그 중에서도, 물과 지방족 알콜류가 바람직하고, 구체적으로는, 물, 메탄올, 에탄올, 1-프로판올, 2-프로판올, 1-부탄올, 2-부탄올, 이소부틸알콜 및 tert-부틸알콜 등을 들 수 있다. 상기 용매는, 단독의 용매로 이용해도 좋고, 2종 이상을 병용해도 좋다.

[0210] (전해질막의 제조 방법)

[0211] 본 실시형태에서의 전해질막의 제조 방법(성막법)으로는, 특별히 한정되지 않고, 공지된, 압출 방법, 캐스트 성막을 이용할 수 있다. 전해질막은 단층이어도 좋고 다층(2~5층)이어도 좋고, 다층의 경우에는 성질이 상이한 막(예컨대, EW나 작용기가 상이한 수지)을 적층함으로써, 전해질막의 성능을 개선할 수 있다. 다층의 경우에는, 압출 제막시, 캐스트시에 적층시키거나, 또는 얻어진 각각의 막을 적층시키면 된다.

[0212] 또한, 상기 방법으로 성막된 전해질막은, 충분히 물세정하여(또는 필요에 따라, 수세 전에, 희박한, 염산, 질산, 황산 등의 수성 산성액으로 처리하여) 불순물을 제거하고, 막을 공기중이나 불활성 가스중(바람직하게는 불활성 가스중)에서, 바람직하게는 130~200℃, 보다 바람직하게는 140~180℃, 더욱 바람직하게는 150~170℃에서, 1~30분간 열처리하는 것이 바람직하다. 열처리 시간은, 보다 바람직하게는 2~20분이고, 더욱 바람직하게는 3~15분, 특히 바람직하게는 5~10분 정도이다.

[0213] 상기 열처리는, 성막시 그대로의 상태에서는, 원료 유래의 입자 사이(1차 입자 및 2차 입자 사이) 및 분자 사이가 충분히 엮혀 있지 않기 때문에, 그 입자 사이 및 분자 사이를 엮히게 할 목적으로, 특히 내수성(특히 열수용해 성분 비율을 낮추고), 물의 포화 흡수율을 안정시켜, 안정적인 클러스터를 생성시키기 위해 유용하다. 또한, 막강도 향상의 관점에서도 유용하다. 특히 캐스트 성막법을 이용한 경우에는 유용하다.

[0214] 상기 열처리는, 불소계 고분자 전해질 폴리머의 분자간거리, 미소한 분자간 가교를 생성시킴으로써, 내수성 및 안정적인 클러스터 생성에 기여하고, 또한, 클러스터 직경을 균일하게 또한 작게 하는 효과도 있을 것으로 추측된다.

[0215] 또한, 상기 열처리에 의해, 이온 교환 수지 조성물 중의 불소계 고분자 전해질 폴리머의 이온 교환기가, 그 밖의 첨가물(수지를 포함함) 성분의 활성 반응 부위(방향고리 등)와, 적어도 그 일부분이 반응하고, 그것을 통해, (특히 분산되어 있는 첨가물인 기타 수지 성분의 근처에 존재하는 이온 교환기의 반응에 의해) 미소한 가교가 생성되어 안정화되는 것으로 추측된다. 이 가교의 정도는, EW(열처리 전후의 EW 저하의 정도)로 환산하여, 0.001~5%인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.1~3%, 더욱 바람직하게는 0.2~2% 정도이다.

[0216] 상기 열처리를 상기 적합한 조건(시간, 온도)에서 행하는 것은, 상기 열처리의 효과를 발휘하는 관점이나, 탈불소, 탈불산, 탈술폰산, 열산화 부위 등의 발생, 증가에 의해, 오히려 분자 구조에 결함이 생기고, 그곳을 기점으로, 실제로 전해막으로서 사용하고 있는 동안에, 내산화열화성이 악화되는 것을 억제하는 관점에서 바람직하다.

[0217] 본 실시형태에서의 전해질막은, 이온 선택 투과성이 우수하고, 전기 저항도 낮고, 내구성(주로, 히드록시 라디

칼 내산화성)도 우수하여, 레독스 플로우 2차 전지용의 격막으로서 우수한 성능을 발휘한다. 또, 본 명세서 중의 각 물성은, 특별히 명기하지 않는 한, 이하의 실시예에 기재된 방법에 준하여 측정할 수 있다.

[0218] 실시예

[0219] 다음으로, 실시예 및 비교예를 들어 본 실시형태를 보다 구체적으로 설명하지만, 본 실시형태는 그 요지를 벗어나지 않는 한, 이하의 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0220] [측정 방법]

[0221] (1) PFSA 수지 전구체의 멜트 플로우 인덱스

[0222] ASTM : D1238에 준거하여, 측정 조건 : 온도 270℃, 하중 2160 g으로 측정을 행했다.

[0223] (2) PFSA 수지의 당량 질량 EW의 측정

[0224] PFSA 수지 0.3 g을, 25℃, 포화 NaCl 수용액 30 mL에 침지하고, 교반하면서 30분간 방치했다. 계속해서, 포화 NaCl 수용액 중의 유리 프로톤을, 페놀프탈레인을 지시약으로 하고 0.01 N 수산화나트륨 수용액을 이용하여 중화 적정했다. 중화 적정의 종점을 pH 7로 하고, 중화 적정 후에 얻어진, 이온 교환기의 카운터 이온이 나트륨 이온의 상태로 되어 있는 PFSA 수지분을 순수로 행구고, 또한 윗접시 건조기에 의해 160℃에서 건조시키고, 칭량했다. 중화에 필요로 한 수산화나트륨의 물질량을 M(mmol), 이온 교환기의 카운터 이온이 나트륨 이온의 상태로 되어 있는 PFSA 수지의 질량을 W(mg)로 하여, 하기 식으로부터 당량 질량 EW(g/eq)를 구했다.

[0225] $EW = (W/M) \times 22$

[0226] 이상의 조작을 5회 반복한 후, 산출된 5개의 EW 값의 최대치 및 최소치를 제외하고, 3개의 값을 상가 평균하여 측정 결과로 했다.

[0227] (3) 평형 함수율의 측정

[0228] PFSA 수지의 분산액을 청정한 유리판 상에 도포하고, 150℃에서 약 10분간 건조시키고, 박리하여 약 30 μm의 막을 형성시키고, 이것을 23℃의 수중에 약 3시간 방치하고, 그 후 23℃, 관계 습도(RH) 50%의 방에 24시간 방치했을 때의 평형 함수율을 측정했다. 기준 건조막으로는, 80℃ 진공 건조막을 이용했다. 평형 함수율은, 막의 질량 변화로부터 산출했다.

[0229] (4) 막 최대 함수율의 측정 방법

[0230] 최대 함수율은, 평형 함수율 측정시에 관측되는 최대치를 나타낸다.

[0231] (5) 클러스터 직경 및 클러스터수의 측정 방법

[0232] 전해질막을 25℃ 수중에서 24 hr 침지하고, 물에 침지한 상태에서 막 법선 방향으로부터 포인트 포커스의 X선을 입사하여 투과 산란광을 검출했다. 측정에는 주식회사 리가쿠사 제조의 소각 X선 산란 측정 장치 Nano Viewer를 사용하고, 입사 X선 파장은 0.154 nm, 카메라 길이는 850 mm, 측정 시간은 15분으로 했다. 검출기에는 PILATUS100K를 이용했다. 투과 산란광으로부터 얻어지는 산란 프로파일로부터 클러스터 직경 및 클러스터수를 산출했다.

[0233] (6) 충방전 시험

[0234] 레독스 플로우 2차 전지는, 격막의 양측에서, 액투과성이고 다공질인 집전체 전극(부극용, 정극용)을 격막의 양측에 각각 배치하고, 가압에 의해 이들을 사이에 끼우고, 격막으로 구획된 한쪽을 정극 셀실, 다른쪽을 부극 셀실로 하고, 스페이서로 양 셀실의 두께를 확보했다. 정극 셀실에는, 바나듐 4가(V^{4+}) 및 동 5가(V^{5+})를 포함하는 황산 전해액으로 이루어지는 정극 전해액을, 부극 셀실에는 바나듐 3가(V^{3+}) 및 동 2가(V^{2+})를 포함하는 부극 전해액을 유통시켜, 전지의 충전 및 방전을 행했다. 이 때, 충전시에는, 정극 셀실에서는, 바나듐 이온이 전자를 방출하기 때문에 V^{4+} 가 V^{5+} 로 산화되고, 부극 셀실에서는 외로를 통해 되돌아온 전자에 의해 V^{3+} 가 V^{2+} 로 환원되었다. 이 산화 환원 반응에서는, 정극 셀실에서는 프로톤(H^+)이 과잉이 되고, 한편 부극 셀실에서는, 프로톤(H^+)이 부족하다. 격막은 정극 셀실이 과잉의 프로톤을 선택적으로 부극실로 이동시켜 전기적 중성이 유지되었다. 방전시에는, 이 반대의 반응이 진행되었다. 이 때의 전지 효율(에너지 효율)(%)은, 방전 전력량을 충전 전력량으로 나눈 비율(%)로 나타내고, 양 전력량은, 전지 셀의 내부 저항과 격막의 이온 선택 투과성 및 기타 전류 손실에

의존한다.

- [0235] 또한, 전류 효율(%)은, 방전 전기량을 충전 전기량으로 나눈 비율(%)로 나타내고, 양전기량은, 격막의 이온 선택 투과성 및 기타 전류 손실에 의존한다. 전지 효율은, 전류 효율과 전압 효율의 곱으로 나타내어진다. 내부 저항 즉 셀 전기 저항물의 감소는 전압 효율(전지 효율(에너지 효율))을 향상시키고, 이온 선택 투과성의 향상 및 기타 전류 손실의 저감은 전류 효율을 향상시키기 때문에, 레독스 플로우 2차 전지에 있어서 중요한 지표가 된다.
- [0236] 충방전 실험은, 상술한 바와 같이 하여 얻어진 전지를 이용하여 행했다. 전체 바나듐 농도가 2 M/L이고, 전체 황산 이온 농도가 4 M/L에서의 수계 전해액을 사용하고, 또한, 설치한 정극 및 부극 셀실의 두께가 각각 5 mm이고, 양다공질 전극과 격막 사이에는 탄소 섬유로 이루어지는 두께 5 mm이고 벌크 밀도가 약 0.1 g/cm^3 인 다공질 상의 펠트를 사이에 끼워 이용했다. 충방전 실험은 전류 밀도 80 mA/cm^2 로 실시했다.
- [0237] 셀 전기 저항률($\Omega \cdot \text{cm}^2$)은, AC 임피던스법을 이용하여, 방전 개시시에 있어서 AC 전압 10 mV, 주파수 20 kHz에 서의 직류 저항치를 측정하고, 그것에 전극 면적을 곱함으로써 구했다.
- [0238] 셀 내부 저항은, 정전류 충방전시의 충전의 중간 전압과 방전의 중간 전압의 차를 2로 나누고, 또한 전류치로 나눈 값(저항)에 전극 면적을 곱함으로써 구했다.
- [0239] (7) 내구성
- [0240] 내구성은, 상기 (6)의 충방전을 200 사이클 실시한 후의 전류 효율(%) 및 셀 전기 저항률($\Omega \cdot \text{cm}^2$)에 의해 평가 했다.
- [0241] (실시에 1~8)
- [0242] (1) PFSA 수지 전구체의 제작
- [0243] 스테인리스제 교반식 오토클레이브에, $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{COONH}_4$ 의 10% 수용액과 순수를 주입하고, 충분히 진공, 질소 치환을 행한 후, 테트라플루오로에틸렌($\text{CF}_2=\text{CF}_2$, TFE) 가스를 도입하여 게이지 압력으로 0.7 MPa까지 승압했다. 계속해서, 과황산암모늄 수용액을 주입하여 중합을 시작했다. 중합에 의해 소비된 TFE를 보급하기 위해, 연속적으로 TFE 가스를 공급하여 오토클레이브의 압력을 0.7 MPa로 유지하도록 하고, 공급한 TFE에 대하여, 질량비로 0.70 배에 상당하는 양의 $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2)_2-\text{SO}_2\text{F}$ 를 연속적으로 공급하여 중합을 행하고, 각각 중합 조건을 최적의 범위로 조정하여, 각종 퍼플루오로카본술포산 수지 전구체 분말을 얻었다. 얻어진 PFSA 수지 전구체 분말의 MFI는, 각각, A1이 0.5(g/10분), A2가 1.5(g/10분), A3이 0.8(g/10분), A4가 2.0(g/10분)이었다.
- [0244] (2) PFSA 수지, 및 그 분산 용액의 제조
- [0245] 얻어진 PFSA 수지 전구체 분말을, 수산화칼륨(15 질량%)과 메틸알콜(50 질량%)을 용해시킨 수용액 중에, 80°C 에서 20시간 접촉시켜, 가수분해 처리를 행했다. 그 후, 60°C 수중에 5시간 침지했다. 다음으로, 60°C 의 2 N 염산 수용액에 1시간 침지시키는 처리를, 매회 염산 수용액을 갱신하여 5회 반복한 후, 이온 교환수로 수세, 건조시켰다. 이에 의해, 술포산기(SO_3H)를 갖고, 식(2)($m=2$)로 표시되는 구조를 갖는 PFSA 수지를 얻었다. 얻어진 PFSA 수지의 EW는, 각각, A1이 450(g/eq), A2가 650(g/eq), A3이 750(g/eq), A4가 850(g/eq)이었다.
- [0246] 얻어진 PFSA 수지를, 에탄올 수용액(물 : 에탄올=50 : 50(질량비))과 함께 5 L 오토클레이브 중에 넣어 밀폐시키고, 날개로 교반하면서 160°C 까지 승온시켜 5시간 유지했다. 그 후, 오토클레이브를 자연 냉각시켜, 5 질량%의 균일한 PFSA 수지 분산액을 제조했다. 다음으로, 이들의 100 g의 PFSA 수지 분산액에 순수 100 g을 첨가, 교반한 후, 이 액을 80°C 로 가열, 교반하면서, 고형분 농도가 20 질량%가 될 때까지 농축시켰다.
- [0247] 얻어진 PFSA 수지 분산액을, 상기와 동일한 순서로, 분산액(ASF1), 분산액(ASF2), 분산액(ASF3), 분산액(ASF4)로 했다.
- [0248] 다음으로, 폴리벤즈이미다졸(PBI) 분말을, 알칼리 수용액(KOH 10% 수용액)에 용해시키고, 상기 각 PFSA 수지 분산액에, 균일하게 혼합 분산하면서, 교반하여, 최종적(고형 성분으로)으로, 상기 PFSA 수지 성분 100 질량부에 대하여, 상기 분산액에, 각각 순서대로(ASF1로부터 ASF4의 순으로) 6 질량부, 4 질량부, 3 질량부, 1 질량부가 되도록 균일하게 혼합했다. 다음으로 이들을, 입자상 양이온 교환 수지 입자를 충전한 컬럼을 통과시켜, 알칼리

이온 성분을 거의 완전히 제거하고, 적어도 일부의 상기 작용기끼리(술폰산기와 알칼리성의 질소 원자)의 이온 결합을 생성시킨 혼합 분산액(ASBF)으로 하고, 각각 순서대로, ASBF1, ASBF2, ASBF3, ASBF4로 했다.

- [0249] (3) 전해질막의 제작
- [0250] 얻어진 분산액(ASF1~ASF4) 및 혼합 분산액(ASBF1~ASBF4)을, 공지된 통상의 방법으로, 담체 시트인 폴리이미드 제 필름 상에 캐스트하고, 120℃(20분)의 열풍을 쏘여, 용매를 거의 완전히 비산시키고, 건조시킴으로써 막을 얻었다. 이것을, 160℃ 10분의 조건하에서의 열풍 공기 분위기하에서, 더 열처리함으로써 막두께 50 μm 의 전해질막을 얻었다. 얻어진 전해질막의 상기 열처리 전후의 EW는, 그 변화율이 0.2~0.3% 정도였다.
- [0251] 얻어진 전해질막의 평형 함수율은, 각각 상기한 순서로, PBI를 포함하지 않는 군(I) <ASF>는 ; ASF1(19 질량%), ASF2(12 질량%), ASF3(9 질량%), ASF4(6 질량%)였다.
- [0252] 25℃ 수중 3시간에서의 각각의 전해질막의 최대 함수율은, 각각, ASF1(27 질량%), ASF2(23 질량%), ASF3(18 질량%), ASF4(15 질량%)였다. 여기서, 최대 함수율은, 평형 함수율 측정시에 관측되는 최대치를 나타낸다.
- [0253] PBI를 포함하는 군(II) <ASBF>의 전해질막의 평형 함수율에 관해서는 ; ASBF1(18 질량%), ASBF2(11 질량%), ASBF3(8 질량%), ASBF4(6 질량%)였다.
- [0254] 25℃ 수중 3시간에서의 각각의 전해질막의 최대 함수율은, 각각, ASBF1(21 질량%), ASBF2(21 질량%), ASBF3(17 질량%), ASBF4(14 질량%)였다.
- [0255] 상기 결과로부터, PBI를 포함하는 군 쪽이, 보다 양호한 내수성이 보이는 경향이 있었다.
- [0256] 소정의 컨디셔닝 처리 후의 전해질막의, 클러스터 직경(nm)/클러스터수(개/ nm^3)는, PBI를 포함하지 않는 군(I) <ASF>는, 각각, ASF1(2.00/0.25), ASF2(2.50/0.15), ASF3(2.92/0.10), ASF4(3.00/0.08)이었다. 또한, PBI를 포함하는 군(II) <ASBF>에 관해서는, 각각, ASBF1(1.70/0.35), ASBF2(2.25/0.25), ASBF3(2.75/0.13), ASBF4(2.95/0.10)이었다.
- [0257] 상기 결과로부터, PBI를 포함하는 군 쪽이, 클러스터 직경의 감소나 단위 체적당의 클러스터수의 개수가 증가하고 있는 경향이 보여, 바람직한 경향이 있었다. 이들 효과는, 첨가한 PBI와 PFSA 수지의 이온 결합에 의한 것으로 추측된다.
- [0258] 다음으로 각 전해질막을, 바나듐 레독스 플로우 2차 전지의 격막으로서 이용하여 충방전 시험을 행했다. PBI를 포함하지 않는 군(I) <ASF>를, 전해액 중에서 충분히 평형으로 하고 나서 충방전 실험을 행하고, 그 후 안정적인 상태로 하고 나서, 셀 전기 저항률 및 전류 효율을 측정한, 각 막의 셀 전기 저항률/전류 효율은, 각각, ASF1(98.0/0.70), ASF2(97.5/0.90), ASF3(97.0/1.00), ASF4(96.5/1.05)로, 우수한 경향이 보였다.
- [0259] 다음으로, 동일한 방법에 의해 PBI를 포함하는 군(II) <ASBF>에 관해 셀 전기 저항률/전류 효율을 측정한 바, ASBF1(98.9/0.80), ASBF2(98.3/0.95), ASBF3(97.8/1.05), ASBF4(97.2/1.10)으로, 보다 우수한 경향이 보였다.
- [0260] 다음으로, 상기한 ASF3과 ASBF3로부터 얻어진 막을 이용하고, 충방전을 200 사이클 실시하여 그 변화를 조사함으로써 내구 시험을 행했다. 그 결과, 전류 효율(%)/셀 전기 저항률($\Omega \cdot \text{cm}^2$)은, ASF3은 (96.5/0.98), ASBF3은 (97.7/1.02)로 변화가 매우 작고, 내산화성이 우수했다.
- [0261] (비교예 1)
- [0262] 실시예 1에서 이용한 20% PFSA 수지 분산액(AS1~AS4) 대신에 나피온 DE2021(등록 상표, 듀폰사 제조, 20% 용액, EW1050)을 이용한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 전해질막을 얻었다. 이 막의 평형 함수율은 4 질량%였다.
- [0263] 얻어진 전해질막을 이용하여, 실시예와 동일한 방법에 의해 클러스터 직경(nm)/클러스터수(개/ nm^3)를 측정한 바 3.20/0.04로, 클러스터 직경이 크고, 또한 단위 체적당의 클러스터 개수도 적고, 실시예의 막보다 뒤떨어졌다. 또한, 실시예와 동일한 방법에 의해 충방전 시험을 행한 결과, 전류 효율(%)/셀 전기 저항률($\Omega \cdot \text{cm}^2$)은 94.5/1.20으로, 전류 효율에 관해서도, 실시예보다 상당히 낮은 레벨이었다. 이것은, 비교예 1의 전해질막은, 이온 선택 투과성이 낮기 때문인 것으로 추측된다. 또한, 내구 시험으로서, 충방전을 200 사이클 실시한 결과에 있어서도, 전류 효율이 86%, 전기 저항이 1.30으로, 내구성도 뒤떨어졌다.

부극 전해액 탱크, 9 : 교류 직류 변환 장치, 10 : 레독스 플로우 2차 전지

도면

도면1

