



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104115322 B

(45)授权公告日 2016.09.07

(21)申请号 201280064267.6

(22)申请日 2012.12.27

(65)同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 104115322 A

(43)申请公布日 2014.10.22

(30)优先权数据  
2011-290035 2011.12.28 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日  
2014.06.25

(86)PCT国际申请的申请数据  
PCT/JP2012/083944 2012.12.27

(87)PCT国际申请的公布数据  
W02013/100079 JA 2013.07.04

(73)专利权人 旭化成株式会社  
地址 日本东京都  
专利权人 住友电气工业株式会社

(72)发明人 三宅直人 森内清晃 久畑满

(74)专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司 11127

代理人 丁香兰 李洋

(51)Int.Cl.

- H01M 8/18(2006.01)
- C08F 214/18(2006.01)
- C08J 5/22(2006.01)
- C08L 27/18(2006.01)
- C08L 71/12(2006.01)
- C08L 79/04(2006.01)
- C08L 81/02(2006.01)
- H01B 1/06(2006.01)
- H01M 8/02(2016.01)

(56)对比文件

- WO 2011/034179 A1, 2011.03.24, 全文.
- US 2006/0141315 A1, 2006.06.29, 说明书 39-48段, 权利要求1-40.
- CN 101617427 A, 2009.12.30, 摘要, 权利要求1-13, 具体实施方式.
- WO 2010/143634 A1, 2010.12.16, 全文.
- JP 特开平11-260390 A, 1999.09.24, 全文.

审查员 付花荣

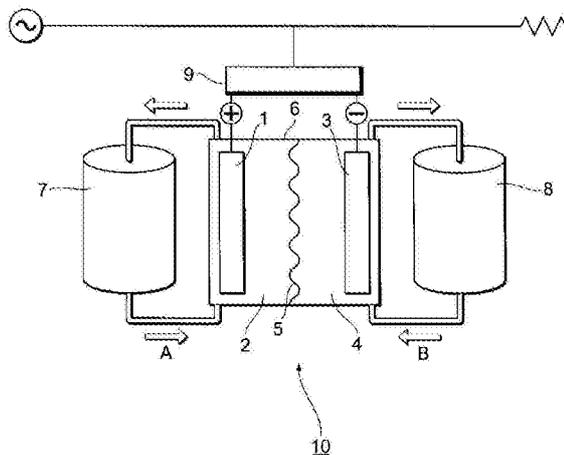
权利要求书1页 说明书23页 附图1页

(54)发明名称

氧化还原液流二次电池和氧化还原液流二次电池用电解质膜

(57)摘要

本发明的目的在于提供一种电阻低、电流效率也优异、进而还具有耐久性的氧化还原液流二次电池。本发明涉及一种氧化还原液流二次电池用电解质膜及使用了该氧化还原液流二次电池用电解质膜的氧化还原液流二次电池,所述氧化还原液流二次电池用电解质膜包含含有氟系高分子电解质聚合物的离子交换树脂组合物,所述电解质膜的通过在25℃水中的小角X射线法测定得到的离子簇径为1.00nm~2.95nm。



1. 一种氧化还原液流二次电池,其具有电解槽,

所述电解槽包括:

正极单元室,其包含由碳电极构成的正极;

负极单元室,其包含由碳电极构成的负极;和

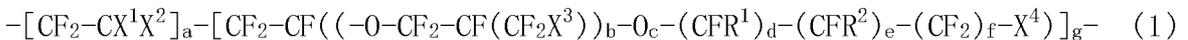
作为隔膜的电解质膜,其隔离分离所述正极单元室与所述负极单元室,

所述正极单元室含有包含正极活性物质的正极电解液,所述负极单元室含有包含负极活性物质的负极电解液,

所述氧化还原液流二次电池基于所述电解液中的正极活性物质和所述负极活性物质的价数变化而进行充放电,

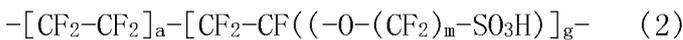
所述电解质膜包含离子交换树脂组合物,该离子交换树脂组合物含有具有下式(1)表示的结构的氟系高分子电解质聚合物,

所述电解质膜的通过在25℃水中的小角X射线法测定得到的离子簇径为1.00nm~2.95nm,



式(1)中, $X^1$ 、 $X^2$ 和 $X^3$ 各自独立地表示选自由卤原子和碳原子数为1~3的全氟烷基组成的组中的1种以上; $X^4$ 表示 $\text{COOZ}$ 、 $\text{SO}_3\text{Z}$ 、 $\text{PO}_3\text{Z}_2$ 或 $\text{PO}_3\text{HZ}$ ;Z表示氢原子、碱金属原子、碱土金属原子或者胺类,该胺类为 $\text{NH}_4$ 、 $\text{NH}_3\text{R}_1$ 、 $\text{NH}_2\text{R}_1\text{R}_2$ 、 $\text{NHR}_1\text{R}_2\text{R}_3$ 、 $\text{NR}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{R}_4$ ;R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>和R<sub>4</sub>各自独立地表示选自由烷基和芳烃基组成的组中的任意1种以上;此处,在 $X^4$ 为 $\text{PO}_3\text{Z}_2$ 的情况下,Z可以相同也可以不同; $R^1$ 和 $R^2$ 各自独立地表示选自由卤原子、碳原子数为1~10的全氟烷基和氟氯烷基组成的组中的1种以上;a和g表示满足 $0 \leq a < 1$ 、 $0 < g \leq 1$ 、 $a+g=1$ 的数;b表示0~8的整数;c表示0或1;d、e和f各自独立地表示0~6的整数,其中d、e和f不同时为0。

2. 如权利要求1所述的氧化还原液流二次电池,其中,所述氟系高分子电解质聚合物为具有下式(2)表示的结构的全氟碳磺酸树脂,



式(2)中,a和g表示满足 $0 \leq a < 1$ 、 $0 < g \leq 1$ 、 $a+g=1$ 的数,m表示1~6的整数。

3. 如权利要求1或2所述的氧化还原液流二次电池,其中,所述离子交换树脂组合物相对于所述氟系高分子电解质聚合物100质量份包含0.1质量份~200质量份的聚唑系化合物。

4. 如权利要求1或2所述的氧化还原液流二次电池,其中,其相对于所述氟系高分子电解质聚合物100质量份进一步包含0.1质量份~20质量份的聚苯醚树脂和/或聚苯硫醚树脂。

## 氧化还原液流二次电池和氧化还原液流二次电池用电解质膜

### 技术领域

[0001] 本发明涉及氧化还原液流二次电池和氧化还原液流二次电池用电解质膜。

### 背景技术

[0002] 所谓氧化还原液流二次电池为储存和放出电力的电池,其属于为了进行电力用量的均衡化而使用的大型固定型电池。氧化还原液流二次电池中,正极和包含正极活性物质的电解液(正极单元)与负极和包含负极活性物质的负极电解液(负极单元)用隔膜隔离开,利用两活性物质的氧化还原反应进行充放电,使含有该两活性物质的电解液由储存罐中流通过电解槽中,取出电流加以利用。

[0003] 作为电解液所含有的活性物质,例如使用铁-铬系、铬-溴系、锌-溴系、或利用电荷差异的钒系等。

[0004] 特别是钒系二次电池具有电动势高、钒离子的电极反应迅速、作为副反应的氢产生量少、输出功率高等优点,已正式进行了开发。

[0005] 此外,关于隔膜,对于使两极的含有活性物质的电解液不混在一起进行了研究。但是,现有的隔膜具有易于氧化、必须要充分降低电阻等问题。为了提高电池的电流效率,要求离子交换膜可尽量防止两极的单元电解液所含有的各活性物质离子的透过(两极电解液中电解质的污染),并且要求运送电荷的质子( $H^+$ )可容易地充分透过即离子选择透过性优异。

[0006] 在该钒系二次电池中,利用负极单元中钒的2价( $V^{2+}$ )/3价( $V^{3+}$ )、和正极单元中钒的4价( $V^{4+}$ )/5价( $V^{5+}$ )的氧化还原反应。从而,由于正极单元与负极单元的电解液为同种金属离子,因而即使电解液透过隔膜而发生混合,进行充电后也可正常再生,因而与其它种类的金属相比,不易产生大的问题。尽管如此,由于会增加无用的活性物质、降低电流效率,因而可尽量使活性物质离子不会自由透过。

[0007] 以往有利用各种类型隔膜(下文中也称为“电解质膜”或简称为“膜”)的电池,例如,有人报告了使用下述多孔膜的电池,该多孔膜中,将电解液的离子差压和渗透压作为驱动力使电解液自由通过。例如,在专利文献1中,作为氧化还原电池用隔膜,公开了聚四氟乙烯(下文中也称为“PTFE”)多孔膜、聚烯烃(下文中也称为“PO”)系多孔膜、PO系无纺布等。

[0008] 在专利文献2中公开了多孔膜与含水性聚合物组合而成的复合膜,该复合膜的目的在于改善氧化还原液流二次电池的充放电能量效率和改善和隔膜的机械强度。

[0009] 在专利文献3中公开了利用纤维素或乙烯-乙醇共聚物的膜作为离子透过性优异的具有亲水性羟基的无孔亲水性聚合物膜的内容,该膜的目的在于改善氧化还原液流二次电池的充放电能量效率。

[0010] 在专利文献4中记载了以下内容:通过利用作为烃系离子交换树脂的聚砷系膜(阴离子交换膜),钒氧化还原二次电池的电流效率为80%~88.5%,耐自由基氧化性也优异。

[0011] 在专利文献5中公开了下述方法,在该方法中,为了提高氧化还原液流二次电池的电流效率,在正极的多孔性碳上负载昂贵的铂来提高反应效率,在实施例,作为隔膜记载

了杜邦社制造的Nafion(注册商标)N117、聚砒系离子交换膜。

[0012] 在专利文献6中公开了一种铁-铬系氧化还原液流电池,在该电池中,在聚丙烯(下文中也称为“PP”)等多孔膜的孔中涂布有亲水性树脂。该文献的实施例中有在100 $\mu\text{m}$ 厚度的PP制多孔膜的两表面以数 $\mu\text{m}$ 的厚度被覆氟系离子交换树脂(杜邦社制造、注册商标Nafion)而成的膜的示例。此处,Nafion为在含有以 $-(\text{CF}_2-\text{CF}_2)-$ 表示的重复单元与以 $-(\text{CF}_2-\text{CF}(-\text{O}-(\text{CF}_2\text{CFXO})_n-(\text{CF}_2)_m-\text{SO}_3\text{H}))-$ 表示的重复单元的共聚物中 $X=\text{CF}_3$ 、 $n=1$ 、 $m=2$ 时的共聚物。

[0013] 在专利文献7中公开了下述钒系氧化还原液流二次电池的示例,该电池通过使用具有特定面晶格的2层的液透过性多孔质碳电极等方法进行电极的改良,从而尽量降低了电池电阻,提高了效率。

[0014] 在专利文献8中公开了下述钒系氧化还原液流电池的示例,在该电池中,使用了膜电阻低、质子透过性等优异、由具有吡啶鎓基(利用阳离子的 $\text{N}^+$ )的交联聚合物构成的阴离子交换型的隔膜。作为上述交联聚合物,公开了将含吡啶鎓基的乙烯基聚合性单体、苯乙烯系单体等与二乙烯基苯等交联剂共聚而得到的聚合物。

[0015] 在专利文献9中,出于降低电池电阻、提高电力效率等目的,公开了下述氧化还原液流二次电池,该氧化还原液流二次电池利用阳离子交换膜(氟系高分子或其它烃系高分子)与阴离子交换膜(聚砒系高分子等)交互层积而成的膜作为隔膜,并且在该膜的与正极电解液相接触的一侧配置阳离子交换膜。

[0016] 专利文献10中公开了下述二次电池,该二次电池中,作为耐化学药品性优异、低电阻、离子选择透过性优异的膜,使用了阴离子交换膜作为隔膜,该阴离子交换膜是在由多孔质PTFE系树脂形成的多孔质基材上复合具有下述重复单元的交联聚合物而成的,该重复单元为含有2个以上亲水基团的乙烯基杂环化合物(具有氨基的乙烯基吡咯烷酮等)的重复单元。关于其原理,据记载如下:即,在离子径和电荷量多的金属阳离子被施以电位差时,由于隔膜表层部的阳离子的作用而受到电排斥、使金属阳离子的膜透过受到阻碍;但离子径小的1价质子( $\text{H}^+$ )可容易地扩散透过具有阳离子的隔膜,因而电阻减小。

[0017] 现有技术文献

[0018] 专利文献

[0019] 专利文献1:日本特开2005-158383号公报

[0020] 专利文献2:日本特公平6-105615号公报

[0021] 专利文献3:日本特开昭62-226580号公报

[0022] 专利文献4:日本特开平6-188005号公报

[0023] 专利文献5:日本特开平5-242905号公报

[0024] 专利文献6:日本特开平6-260183号公报

[0025] 专利文献7:日本特开平9-92321号公报

[0026] 专利文献8:日本特开平10-208767号公报

[0027] 专利文献9:日本特开平11-260390号公报

[0028] 专利文献10:日本特开2000-235849号公报

## 发明内容

[0029] 发明要解决的课题

[0030] 但是,在专利文献1所公开的电池中,隔膜的电阻、离子选择透过性并不充分,电流效率及耐久性不充分。

[0031] 专利文献2所公开的复合膜的电阻高,并且各离子虽不像多孔膜那样,但其具有发生自由扩散的问题,电池的电流效率不高。在专利文献3所公开的膜中也具有与上述同样的问题,并且耐氧化耐久性也差。

[0032] 专利文献4所公开的电池中,电流效率尚不充分,在硫酸电解液中的长期耐氧化劣化性也差,耐久性也不充分。在该文献的比较例中记载了使用PTFE系离子交换膜的电池,但是其电流效率为64.8%~78.6%,不充分。

[0033] 专利文献5所公开的电池也无法解决与上述同样的问题,并且利用大型设备,具有价格上也很昂贵的问题。

[0034] 关于专利文献6所公开的膜,专利文献6记载了若未将涂布膜的厚度制得极薄(几微米)则内部电阻会增加的内容。此外,专利文献6完全未记载设法提高离子选择透过性的内容。

[0035] 专利文献7所公开的电池使用了聚砜系隔膜,因而隔膜的离子选择透过性或耐氧化劣化性不充分,电池的电阻、电流效率、耐久性不足。

[0036] 专利文献8所公开的电池的电流效率不充分,并且发生氧化劣化,因而在长期使用上也有问题。

[0037] 专利文献9所公开的膜具有电阻增高的问题。

[0038] 在专利文献10的实施例中所示出的结果中,还不能说膜的内部阻抗(电阻)足够低,并且长期使用时的耐氧化劣化成为问题。

[0039] 现有的钒系氧化还原液流电池用的电解质(隔)膜是为了下述目的而使用的:即,在作为两电极电解液活性物质的钒离子的低价态组离子为大多数的单元(负极侧)、以及高价态离子组为大多数的单元(正极侧)的各单元中,抑制活性物质离子向相反电极(单元)的扩散移动透过,并且随着目的充放电操作,使质子( $H^+$ )选择性透过。但是目前该性能还不能说是充分的。

[0040] 作为以烃系树脂为主的膜基材,使用了多孔膜(该多孔膜仅仅对作为两单元主角的含有电解质的电解液进行隔离而已,其只不过是离子选择性的多孔膜)、或不具有离子选择性(无孔)的亲水性膜基材、在多孔膜中埋入了亲水性膜基材或在多孔膜上被覆有亲水性膜基材而成的膜等。此外还使用下述膜作为隔膜:膜本身具有各种阴离子基团的所谓阳离子交换膜、或者多孔质膜基材的孔被覆或埋入有阳离子交换性树脂的复合膜;同样地膜本身具有阳离子基团的阴离子交换膜、同样地在多孔膜基材被覆或埋入有阴离子交换性树脂的复合膜;两者的层积型等,对于有效发挥出各自的特征进行了研究。

[0041] 作为隔膜,迄今为止还尚未开发出可充分满足电阻(主要取决于质子透过性)与阻止作为主要活性物质的金属离子(多价阳离子)的透过性这两种相反性能的离子交换树脂隔膜;以及除了上述两种性能以外进一步满足长期耐氧化劣化性(耐羟基自由基性)的离子交换树脂隔膜。关于氟系离子交换树脂,尚未对获得质子( $H^+$ )透过性优异并且抑制活性物质离子的透过这两个相矛盾的性质的办法进行充分研究,未开发出可充分满足低电阻、高电流效率以及长期耐氧化劣化性(耐羟基自由基性)等的氧化还原液流电池及用于该电池的电解质膜。

[0042] 鉴于上述情况,本发明的目的在于提供一种电阻低、电流效率也优异、进而还具有耐久性的氧化还原液流二次电池;本发明的目的还在于提供一种氧化还原液流二次电池用 电解质膜,其具有优异的离子选择透过性,能够抑制活性物质离子透过性而不会使质子(H<sup>+</sup>)透过性变差,进而还具有耐氧化劣化性(羟基自由基耐性)。

[0043] 用于解决课题的方案

[0044] 本发明人为了解决上述课题进行了深入研究,结果发现,通过含有具有特定结构的氟系高分子电解质聚合物,并进一步将膜的离子簇径调整为特定的范围,能够提供具有优异的离子选择透过性、进而耐氧化劣化性(耐羟基自由基性)也优异的电解质膜;此外,发现通过使用上述电解质膜作为隔膜,能够提供电阻低、电流效率优异、进而耐久性也优异的氧化还原液流二次电池,从而完成了本发明。

[0045] 即,本发明如下所示。

[0046] [1]

[0047] 一种氧化还原液流二次电池,其具有电解槽,

[0048] 所述电解槽包括:

[0049] 正极单元室,其包含由碳电极构成的正极;

[0050] 负极单元室,其包含由碳电极构成的负极;和

[0051] 作为隔膜的电解质膜,其隔离分离上述正极单元室与上述负极单元室,

[0052] 上述正极单元室含有包含正极活性物质的正极电解液,上述负极单元室含有包含 负极活性物质的负极电解液,

[0053] 上述氧化还原液流二次电池基于上述电解液中的正极活性物质和上述负极活性 物质的价数变化而进行充放电,

[0054] 上述电解质膜包含离子交换树脂组合物,该离子交换树脂组合物含有具有下式 (1)表示的结构的氟系高分子电解质聚合物,

[0055] 上述电解质膜的通过在25℃水中的小角X射线法测定得到的离子簇径为1.00nm~ 2.95nm。

[0056]  $-[\text{CF}_2\text{-CX}^1\text{X}^2]_a-[\text{CF}_2\text{-CF}((-\text{O}-\text{CF}_2\text{-CF}(\text{CF}_2\text{X}^3))_b-\text{O}-\text{C}(\text{CFR}^1)_d-\text{C}(\text{CFR}^2)_e-\text{C}(\text{CF}_2)_f-\text{X}^4)]_g-$  (1)

[0057] (式(1)中,X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>和X<sup>3</sup>各自独立地表示选自自由卤原子和碳原子数为1~3的全氟烷基 组成的组中的1种以上。X<sup>4</sup>表示COOZ、SO<sub>3</sub>Z、PO<sub>3</sub>Z<sub>2</sub>或PO<sub>3</sub>HZ。Z表示氢原子、碱金属原子、碱土金 属原子或者胺类(NH<sub>4</sub>、NH<sub>3</sub>R<sub>1</sub>、NH<sub>2</sub>R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>、NHR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>R<sub>3</sub>、NR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>R<sub>3</sub>R<sub>4</sub>)。R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>和R<sub>4</sub>各自独立地表示选自 自由烷基和芳烃基组成的组中的任意1种以上。此处,在X<sup>4</sup>为PO<sub>3</sub>Z<sub>2</sub>的情况下,Z可以相同也可以 不同。R<sup>1</sup>和R<sup>2</sup>各自独立地表示选自自由卤原子、碳原子数为1~10的全氟烷基和氟氯烷基组成 的组中的1种以上。a和g表示满足0≤a<1、0<g≤1、a+g=1的数。b表示0~8的整数。c表示0或 1。d、e和f各自独立地表示0~6的整数(其中d、e和f不同时为0。)

[0058] [2]

[0059] 如上述[1]所述的氧化还原液流二次电池,其中,作为上述正极电解液和负极电解 液,使用包含钒的硫酸电解液。

[0060] [3]

[0061] 如上述[1]或[2]所述的氧化还原液流二次电池,其中,上述氟系高分子电解质聚 合物为具有下式(2)表示的结构的全氟碳磺酸树脂(PFSA)。

[0062]  $-\text{[CF}_2\text{-CF}_2\text{]}_a\text{-[CF}_2\text{-CF(-O-(CF}_2\text{)}_m\text{-SO}_3\text{H)]}_g\text{-}$  (2)

[0063] (式(2)中, a和g表示满足 $0 \leq a < 1$ 、 $0 < g \leq 1$ 、 $a+g=1$ 的数, m表示1~6的整数。)

[0064] [4]

[0065] 如上述[1]~[3]的任一项所述的氧化还原液流二次电池, 其中, 上述氟系高分子电解质聚合物的当量质量EW(相对于每1当量离子交换基团的干燥质量克数)为300g/eq~1300g/eq, 上述电解质膜的平衡含水率为5质量%~80质量%。

[0066] [5]

[0067] 如上述[1]~[4]的任一项所述的氧化还原液流二次电池, 其中, 上述离子交换树脂组合物相对于上述氟系高分子电解质聚合物100质量份包含0.1质量份~200质量份的聚唑系化合物。

[0068] [6]

[0069] 如上述[5]所述的氧化还原液流二次电池, 其中, 上述聚唑系化合物为选自由环内包含1个以上氮原子的杂环化合物的聚合物、以及环内包含1个以上氮原子且包含氧和/或硫的杂环化合物的聚合物组成的组中的1种以上。

[0070] [7]

[0071] 如上述[6]所述的氧化还原液流二次电池, 其中, 上述聚唑系化合物为选自由聚咪唑系化合物、聚苯并咪唑系化合物、聚苯并双咪唑系化合物、聚苯并噁唑系化合物、聚噁唑系化合物、聚噻唑系化合物和聚苯并噻唑系化合物组成的组中的1种以上。

[0072] [8]

[0073] 如上述[5]~[7]的任一项所述的氧化还原液流二次电池, 其中, 上述氟系高分子电解质聚合物和上述聚唑系化合物至少其一部分中形成了离子键。

[0074] [9]

[0075] 如上述[1]~[8]的任一项所述的氧化还原液流二次电池, 其中, 其相对于上述氟系高分子电解质聚合物100质量份进一步包含0.1质量份~20质量份的聚苯醚树脂和/或聚苯硫醚树脂。

[0076] [10]

[0077] 如上述[1]~[9]的任一项所述的氧化还原液流二次电池, 其中, 其相对于上述离子交换树脂组合物100质量份含有50质量份~100质量份的上述氟系高分子电解质聚合物。

[0078] [11]

[0079] 一种氧化还原液流二次电池用电解质膜, 其包含离子交换树脂组合物, 该离子交换树脂组合物含有具有下式(1)表示的结构的氟系高分子电解质聚合物, 所述电解质膜的通过在25℃水中的小角X射线法测定得到的离子簇径为1.00nm~2.95nm。

[0080]  $-\text{[CF}_2\text{-CX}^1\text{X}^2\text{]}_a\text{-[CF}_2\text{-CF((-O-CF}_2\text{-CF(CF}_2\text{X}^3\text{))}_b\text{-O}_c\text{-(CFR}^1\text{)}_d\text{-(CFR}^2\text{)}_e\text{-(CF}_2\text{)}_f\text{-X}^4\text{)]}_g\text{-}$  (1)

[0081] (式(1)中,  $X^1$ 、 $X^2$ 和 $X^3$ 各自独立地表示选自由卤原子和碳原子数为1~3的全氟烷基组成的组中的1种以上。 $X^4$ 表示 $\text{COOZ}$ 、 $\text{SO}_3\text{Z}$ 、 $\text{PO}_3\text{Z}_2$ 或 $\text{PO}_3\text{HZ}$ 。Z表示氢原子、碱金属原子、碱土金属原子或者胺类( $\text{NH}_4$ 、 $\text{NH}_3\text{R}_1$ 、 $\text{NH}_2\text{R}_1\text{R}_2$ 、 $\text{NHR}_1\text{R}_2\text{R}_3$ 、 $\text{NR}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{R}_4$ )。R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>和R<sub>4</sub>各自独立地表示选自由烷基和芳烃基组成的组中的任意1种以上。此处, 在 $X^4$ 为 $\text{PO}_3\text{Z}_2$ 的情况下, Z可以相同也可以不同。R<sup>1</sup>和R<sup>2</sup>各自独立地表示选自由卤原子、碳原子数为1~10的全氟烷基和氟氯烷基组成的组中的1种以上。a和g表示满足 $0 \leq a < 1$ 、 $0 < g \leq 1$ 、 $a+g=1$ 的数。b表示0~8的整数。c表示0或

1.d、e和f各自独立地表示0~6的整数(其中d、e和f不同时为0。)

[0082] [12]

[0083] 如上述[11]所述的氧化还原液流二次电池用电解质膜,其中,上述氟系高分子电解质聚合物为具有下式(2)表示的结构的全氟碳磺酸树脂。

[0084]  $-\text{[CF}_2\text{-CF}_2\text{]}_a\text{-[CF}_2\text{-CF(-O-(CF}_2\text{)}_m\text{-SO}_3\text{H)]}_g\text{-}$  (2)

[0085] (式(2)中,a和g表示满足 $0 \leq a < 1$ 、 $0 < g \leq 1$ 、 $a+g=1$ 的数,m表示1~6的整数。)

[0086] [13]

[0087] 如上述[11]或[12]所述的氧化还原液流二次电池用电解质膜,其中,上述氟系高分子电解质聚合物的当量质量EW(相对于每1当量离子交换基团的干燥质量克数)为300~1300,上述电解质膜的平衡含水率为5质量%~80质量%。

[0088] [14]

[0089] 如上述[11]~[13]的任一项所述的氧化还原液流二次电池用电解质膜,其中,上述离子交换树脂组合物相对于上述氟系高分子电解质聚合物100质量份包含0.1质量份~200质量份的聚唑系化合物。

[0090] [15]

[0091] 如上述[14]所述的氧化还原液流二次电池用电解质膜,其中,聚唑系化合物为选自由环内包含1个以上氮原子的杂环化合物的聚合物、以及环内包含1个以上氮原子且包含氧和/或硫的杂环化合物的聚合物组成的组中的1种以上。

[0092] [16]

[0093] 如上述[15]所述的氧化还原液流二次电池用电解质膜,其中,上述聚唑系化合物为选自由聚咪唑系化合物、聚苯并咪唑系化合物、聚苯并双咪唑系化合物、聚苯并噁唑系化合物、聚噁唑系化合物、聚噻唑系化合物和聚苯并噻唑系化合物组成的组中的1种以上。

[0094] [17]

[0095] 如上述[14]~[16]的任一项所述的氧化还原液流二次电池用电解质膜,其中,上述氟系高分子电解质聚合物和上述聚唑系化合物至少其一部分中形成了离子键。

[0096] [18]

[0097] 如上述[11]~[17]的任一项所述的氧化还原液流二次电池用电解质膜,其中,其相对于上述氟系高分子电解质聚合物100质量份进一步包含0.1质量份~20质量份的聚苯醚树脂和/或聚苯硫醚树脂。

[0098] [19]

[0099] 如上述[11]~[18]的任一项所述的氧化还原液流二次电池用电解质膜,其中,上述电解质膜在130℃~200℃受到了1分钟~60分钟的加热处理。

[0100] [20]

[0101] 如上述[11]~[19]的任一项所述的氧化还原液流二次电池用电解质膜,其中,上述电解质膜进一步具有增强材料。

[0102] [21]

[0103] 如上述[11]~[20]的任一项所述的氧化还原液流二次电池用电解质膜,其中,其相对于上述离子交换树脂组合物100质量份含有50质量份~100质量份的上述氟系高分子电解质聚合物。

[0104] 发明的效果

[0105] 本发明的氧化还原液流二次电池的电阻低、电流效率高,进一步与使用烃系电解质作为隔膜的氧化还原液流二次电池相比,能够抑制离子基团的脱离和高分子电解质的崩塌现象等情况,耐久性优异。

[0106] 本发明的氧化还原液流二次电池用电解质膜具有优异的离子选择透过性,高质子(H<sup>+</sup>)透过性和电解液中的活性物质离子的透过阻止性优异,进而长期耐氧化劣化性(耐羟基自由基性)优异,因而通过将其作为氧化还原液流二次电池的隔膜使用,能够提供电池电阻低、电流效率高的氧化还原液流二次电池;并且对体系内的电解液单元内产生的羟基自由基也可长期发挥出较高的防止氧化劣化效果,因而能够抑制利用通常的烃系电解质时所产生的离子基团的脱离和高分子电解质的崩塌现象等情况。

## 附图说明

[0107] 图1示出了本实施方式中的氧化还原液流二次电池的概要图的一例。

## 具体实施方式

[0108] 下面对本具体实施方式(下文中称为“本实施方式”)进行详细说明。需要说明的是,本发明并不限于下述本实施方式。

[0109] [氧化还原液流二次电池]

[0110] 本实施方式中的氧化还原液流二次电池具有电解槽,

[0111] 所述电解槽包括:

[0112] 正极单元室,其包含由碳电极构成的正极;

[0113] 负极单元室,其包含由碳电极构成的负极;和

[0114] 作为隔膜的电解质膜,其隔离分离上述正极单元室与上述负极单元室,

[0115] 上述正极单元室含有包含正极活性物质的正极电解液,上述负极单元室含有包含负极活性物质的负极电解液,

[0116] 上述氧化还原液流二次电池基于上述电解液中的正极活性物质和上述负极活性物质的价数变化而进行充放电,

[0117] 上述电解质膜包含离子交换树脂组合物,该离子交换树脂组合物含有具有下式(1)表示的结构的氟系高分子电解质聚合物,

[0118] 上述电解质膜的通过在25℃水中的小角X射线法测定得到的离子簇径为1.00nm~2.95nm。

[0119]  $-\text{[CF}_2\text{-CX}^1\text{X}^2\text{]}_a\text{-[CF}_2\text{-CF((-O-CF}_2\text{-CF(CF}_2\text{X}^3\text{))}_b\text{-O}_c\text{-(CFR}^1\text{)}_d\text{-(CFR}^2\text{)}_e\text{-(CF}_2\text{)}_f\text{-X}^4\text{]}_g\text{-}$  (1)

[0120] (式(1)中,X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>和X<sup>3</sup>各自独立地表示选自由卤原子和碳原子数为1~3的全氟烷基组成的组中的1种以上。X<sup>4</sup>表示COOZ、SO<sub>3</sub>Z、PO<sub>3</sub>Z<sub>2</sub>或PO<sub>3</sub>HZ。Z表示氢原子、碱金属原子、碱土金属原子或者胺类(NH<sub>4</sub>、NH<sub>3</sub>R<sub>1</sub>、NH<sub>2</sub>R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>、NHR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>R<sub>3</sub>、NR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>R<sub>3</sub>R<sub>4</sub>)。R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>和R<sub>4</sub>各自独立地表示选自由烷基和芳烃基组成的组中的任意1种以上。此处,在X<sup>4</sup>为PO<sub>3</sub>Z<sub>2</sub>的情况下,Z可以相同也可以不同。R<sup>1</sup>和R<sup>2</sup>各自独立地表示选自由卤原子、碳原子数为1~10的全氟烷基和氟氯烷基组成的组中的1种以上。a和g表示满足0≤a<1、0<g≤1、a+g=1的数。b表示0~8的整数。c表示0或1。d、e和f各自独立地表示0~6的整数(其中d、e和f不同时为0。)

[0121] 图1示出了本实施方式中的氧化还原液流二次电池的概要图的一例。本实施方式中的氧化还原液流二次电池10具有电解槽6,该电解槽6包括:正极单元室2,其包含由碳电极构成的正极1;负极单元室4,其包含由碳电极构成的负极3;以及作为隔膜的电解质膜5,其隔离分离上述正极单元室2与上述负极单元室4;上述正极单元室2含有包含正极活性物质的正极电解液,上述负极单元室4含有包含负极活性物质的负极电解液。含有活性物质的正极电解液和负极电解液由例如正极电解液罐7和负极电解液罐8进行存储,利用泵等供给至各单元室中(箭头A、B)。此外,由氧化还原液流二次电池产生的电流可以藉由交直流转换装置9由直流转换为交流。

[0122] 本实施方式中的氧化还原液流二次电池具有下述结构:在隔膜的两侧分别配置液透过性的多孔质集电体电极(负极用、正极用),通过挤压将它们夹住,将利用隔膜分隔开的一侧作为正极单元室、另一侧作为负极单元室,利用间隔物确保两单元室的厚度。

[0123] 在钒系氧化还原液流二次电池的情况下,在正极单元室流通由含有4价钒( $V^{4+}$ )和5价钒( $V^{5+}$ )的硫酸电解液构成的正极电解液,在负极单元室流通含有3价钒( $V^{3+}$ )和2价钒( $V^{2+}$ )的负极电解液,从而进行电池的充电和放电。此时,在充电时,在正极单元室中,钒离子放出电子,因而 $V^{4+}$ 被氧化为 $V^{5+}$ ;在负极单元室中,利用通过外路返回来的电子, $V^{3+}$ 被还原为 $V^{2+}$ 。在该氧化还原反应中,在正极单元室中质子( $H^+$ )过剩;另外,在负极单元室中,质子( $H^+$ )不足。隔膜使得正极单元室的过剩质子选择性地向负极室移动,保持电中性。在放电时,进行其逆反应。此时的电池效率(%)以放电电能除以充电电能的比例(%)来表示,两电能取决于电池单元的内部电阻与隔膜的离子选择性及其它电流损失。由于内部电阻的减少使电压效率提高,离子选择性的提高及其它电流损失的降低使电流效率提高,因而它们在氧化还原液流二次电池中为重要的指标。

[0124] [氧化还原液流二次电池用电解质膜]

[0125] 本实施方式的氧化还原液流二次电池用电解质膜包含离子交换树脂组合物且具有特定的离子簇径,该离子交换树脂组合物含有具有特定结构的氟系高分子电解质聚合物。由此,离子选择透过性优异。

[0126] <离子交换树脂组合物>

[0127] 本实施方式中,离子交换树脂组合物含有具有上述式(1)表示的结构的氟系高分子电解质聚合物。

[0128] (氟系高分子电解质聚合物)

[0129] 本实施方式中,氟系高分子电解质聚合物具有下式(1)表示的结构。

[0130] 本实施方式中的氟系高分子电解质聚合物具有下式(1)表示的结构即可,没有特别限定,也可以包含其它结构。

[0131]  $-[CF_2-CX^1X^2]_a-[CF_2-CF((O-CF_2-CF(CF_2X^3))_b-O_c-(CFR^1)_d-(CFR^2)_e-(CF_2)_f-X^4)]_g-$  (1)

[0132] (式(1)中, $X^1$ 、 $X^2$ 和 $X^3$ 各自独立地表示选自由卤原子和碳原子数为1~3的全氟烷基组成的组中的1种以上。 $X^4$ 表示 $COOZ$ 、 $SO_3Z$ 、 $PO_3Z_2$ 或 $PO_3HZ$ 。Z表示氢原子、碱金属原子、碱土金属原子或者胺类( $NH_4$ 、 $NH_3R_1$ 、 $NH_2R_1R_2$ 、 $NHR_1R_2R_3$ 、 $NR_1R_2R_3R_4$ )。R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>和R<sub>4</sub>各自独立地表示选自由烷基和芳烃基组成的组中的任意1种以上。此处,在 $X^4$ 为 $PO_3Z_2$ 的情况下,Z可以相同也可以不同。R<sup>1</sup>和R<sup>2</sup>各自独立地表示选自由卤原子、碳原子数为1~10的全氟烷基和氟氯烷基组成的组中的1种以上。a和g表示满足 $0 \leq a < 1$ 、 $0 < g \leq 1$ 、 $a+g=1$ 的数。b表示0~8的整数。c表示0或

1。d、e和f各自独立地表示0~6的整数(其中d、e和f不同时为0。)

[0133]  $X^1$ 、 $X^2$ 和 $X^3$ 各自独立地表示选自由卤原子和碳原子数为1~3的全氟烷基组成的组中的1种以上。此处,作为卤原子,可以举出氟原子、氯原子、溴原子、碘原子。作为 $X^1$ 、 $X^2$ 和 $X^3$ ,从聚合物的耐氧化劣化性等化学稳定性的方面出发,优选氟原子或者碳原子数为1~3的全氟烷基。

[0134]  $X^4$ 表示 $COOZ$ 、 $SO_3Z$ 、 $PO_3Z_2$ 或 $PO_3HZ$ 。以下,将 $X^4$ 也称为“离子交换基团”。Z表示氢原子、碱金属原子、碱土金属原子、或者胺类( $NH_4$ 、 $NH_3R_1$ 、 $NH_2R_1R_2$ 、 $NHR_1R_2R_3$ 、 $NR_1R_2R_3R_4$ )。此处,作为碱金属原子没有特别限定,可以举出锂原子、钠原子、钾原子等。此外,作为碱土金属原子没有特别限定,可以举出钙原子、镁原子等。另外, $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 和 $R_4$ 各自独立地表示选自由烷基和芳烃基组成的组中的任意1种以上。此处, $X^4$ 为 $PO_3Z_2$ 的情况下,Z可以相同也可以不同。作为 $X^4$ ,从聚合物的耐氧化劣化性等化学稳定性的方面出发,优选 $SO_3Z$ 。

[0135]  $R^1$ 和 $R^2$ 各自独立地表示选自由卤原子、碳原子数为1~10的全氟烷基和氟氯烷基组成的组中的1种以上。此处,作为卤原子,可以举出氟原子、氯原子、溴原子、碘原子。

[0136] a和g表示满足 $0 \leq a < 1$ 、 $0 < g \leq 1$ 、 $a+g=1$ 的数。b表示0~8的整数。c表示0或1。d、e和f各自独立地表示0~6的整数。其中,d、e和f不同时为0。

[0137] 作为本实施方式中的氟系高分子电解质聚合物,出于倾向于使本发明的效果更为显著的理由,优选为全氟碳磺酸树脂(下文中也称为“PFSA树脂”)。本实施方式中的PFSA树脂为在由PTFE骨架链构成的主链上键合有全氟碳作为侧链、以及在各侧链上键合有1个或2个以上的磺酸基(根据情况,一部分可以为成盐的形态)而成的树脂。

[0138] 上述PFSA树脂优选含有 $-(CF_2-CF_2)-$ 所表示的重复单元、以及衍生自下式(3)或(4)所表示的化合物的重复单元,进一步优选由 $-(CF_2-CF_2)-$ 所表示的重复单元、以及衍生自上述式(3)或上述式(4)所表示的化合物的重复单元构成。

[0139] 式(3): $CF_2=CF(-O-(CF_2CFXO)_n-[A])$ (式中,X表示F或碳原子数为1~3的全氟烷基,n表示1~5的整数。[A]表示 $(CF_2)_m-SO_3H$ (m表示0~6的整数。其中,n与m不同时为0)、

[0140] 或式(4): $CF_2=CF-O-(CF_2)_P-CFX(-O-(CF_2)_K-SO_3H)$ 或者 $CF_2=CF-O-(CF_2)_P-CFX(-(CF_2)_L-O-(CF_2)_m-SO_3H)$ (式中,X表示碳原子数为1~3的全氟烷基,P表示0~12的整数,K表示1~5的整数,L表示1~5的整数,m表示0~6的整数。其中,K与L可以相同也可以不同,P、K、L不同时为0)。

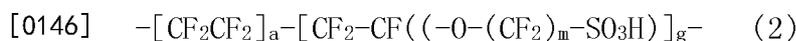
[0141] 另外,上述PFSA树脂更优选为含有 $-(CF_2-CF_2)-$ 所表示的重复单元以及 $-(CF_2-CF(-O-(CF_2CFXO)_n-(CF_2)_m-SO_3H))-$ 所表示的重复单元(式中,X表示F或 $CF_3$ ,n表示0~5的整数,m表示0~12的整数。其中,n与m不同时为0)的共聚物且该共聚物必须含有 $-(CF_2-CF(-O-(CF_2CFXO)_n-(CF_2)_m-SO_3H))-$ 所表示的重复单元(式中,X表示 $CF_3$ ,n表示0或1,m表示0~12的整数。其中,n与m不同时为0)。在PFSA树脂为具有上述结构的共聚物、并且具有特定的当量质量EW的情况下,所得到的电解质膜具有充分的亲水性,并且具有对由于氧化劣化而生成的自由基种的耐性增强的倾向。

[0142] 进一步地,PFSA树脂的上述 $-(CF_2-CF(-O-(CF_2CFXO)_n-(CF_2)_m-SO_3H))-$ 所表示的重复单元中的n为0、m为1~6的整数的情况下;或者在含有式(4)所表示的 $-CF_2-CFX(-O-(CF_2)_P-CFX(-O-(CF_2)_K-SO_3H)-$ 和 $-CF_2-CFX(-O-(CF_2)_P-CFX(-(CF_2)_L-O-(CF_2)_m-SO_3H)-$ 这两种重复单元的情况下,具有当量质量EW降低、所得到的电解质膜的亲水性升高的倾向。

[0143] 作为现有技术中使用的氟系树脂的Nafion(Nafion:杜邦社的注册商标),已知其为下述化合物,该化合物是在含有 $-(CF_2-CF_2)-$ 所表示的重复单元和 $-(CF_2-CF(-O-(CF_2CFXO)_n-(CF_2)_m-SO_3H))-$ 所表示的重复单元的共聚物中 $X=CF_3$ 、 $n=1$ 、 $m=2$ 、后述的EW为893~1030的物质。

[0144] 本发明人进行了研究,结果发现:在作为氧化还原液流二次电池用电解质膜使用的情况下,与上述Nafion相比,上述 $-(CF_2-CF(-O-(CF_2CFXO)_n-(CF_2)_m-SO_3H))-$ 所表示的重复单元中的 $n$ 为0、 $m$ 为1~6的整数的化合物;或者含有式(4)所表示的 $-CF_2-CF(-O-(CF_2)_p-CFX(-O-(CF_2)_k-SO_3H)-$ 和 $-CF_2-CF(-O-(CF_2)_p-CFX(-(CF_2)_l-O-(CF_2)_m-SO_3H)-$ 这两种重复单元的PFSA树脂的亲水性和离子选择透过性更优异,所得到的氧化还原液流二次电池的电阻低,电流效率也具有提高的倾向。

[0145] 作为本实施方式中的式(1)所表示的氟系高分子电解质聚合物,出于使本发明的效果倾向于更为显著的原因,优选具有下式(2)所示结构的PFSA树脂。



[0147] (式(2)中, $a$ 和 $g$ 表示满足 $0 \leq a < 1$ 、 $0 < g \leq 1$ 、 $a+g=1$ 的数, $m$ 表示1~6的整数, $X^4$ 表示 $SO_3H$ 。)

[0148] 本实施方式中的上述式(1)所表示的氟系高分子电解质聚合物和具有上述式(2)所表示的结构的PFSA树脂只要各自具有上述式(1)和上述式(2)所表示的结构即可,没有特别限定,也可以包含其它结构。

[0149] 本实施方式中的上述式(1)所表示的氟系高分子电解质聚合物和具有上述式(2)所表示的结构的PFSA树脂可以是使离子交换基团的一部分分子间直接或间接地发生部分交联反应而成的。从能够控制溶解性和过度溶胀性的方面考虑,上述部分交联是优选的。

[0150] 例如,即使氟系高分子电解质聚合物的EW为280左右,通过进行上述部分交联,也能够降低氟系高分子电解质聚合物的水溶解性(耐水性提高)。

[0151] 另外,在氟系高分子电解质聚合物为低熔体流动区域(高分子区域)的情况下,通过上述部分交联,也能够增加分子间缠绕,降低溶解性和过度溶胀性。

[0152] 作为上述部分交联反应,可以举出例如:离子交换基团与其它分子的官能团或主链的反应、或者离子交换基团之间的反应;藉由耐氧化性的低分子化合物、低聚物或高分子物质等的交联反应(共价键合)等,根据情况,也可以为与盐(含有与 $SO_3H$ 基的离子键)形成物质的反应。作为耐氧化性的低分子化合物、低聚物或高分子物质,可以举出例如多元醇类、有机二胺类等。

[0153] 对本实施方式中的氟系高分子电解质聚合物的分子量没有特别限定,以按照ASTM:D1238(测定条件:温度270℃、负荷2160g)进行测定得到的熔体流动指数(MFI)的值计,优选为0.05~50(g/10分钟)、更优选为0.1~30(g/10分钟)、进一步优选为0.5~20(g/10分钟)。

[0154] (氟系高分子电解质聚合物的当量质量EW)

[0155] 本实施方式中的氟系高分子电解质聚合物的当量质量EW(相对于每1当量离子交换基团的氟系高分子电解质聚合物的干燥质量克数)优选为300~1300(g/eq)、更优选为350~1000(g/eq)、进一步优选为400~900(g/eq)、特别优选为450~750(g/eq)。

[0156] 在具有上述式(1)的结构的氟系高分子电解质聚合物中,通过将其当量质量EW调

整至上述范围,可以与其化学结构相互作用,对含有该聚合物的离子交换树脂组合物赋予优异的亲水性,使用该树脂组合物得到的电解质膜具有更低的电阻、更高的亲水性,具有许多更小的簇(离子交换基团配位和/或吸附有水分子的微小部分),具有耐氧化性(耐羟基自由基)和离子选择透过性进一步提高的倾向。

[0157] 从亲水性、膜的耐水性的方面出发,氟系高分子电解质聚合物的当量质量EW优选为300以上,从亲水性、膜的电阻的方面出发,优选为1300以下。

[0158] 氟系高分子电解质聚合物的当量质量EW可以如下进行测定:对氟系高分子电解质聚合物进行盐置换,将其溶液利用碱性溶液进行反滴定,由此来测定该当量质量EW。

[0159] 上述当量质量EW可以通过作为氟系高分子电解质聚合物的原料的氟系单体的共聚比、单体种类的选择等来进行调整。

[0160] (氟系高分子电解质聚合物的制造方法)

[0161] 本实施方式中的氟系高分子电解质聚合物例如可以通过在制造高分子电解质聚合物的前体(下文中也称为“树脂前体”)之后对其进行水解处理来得到。

[0162] 在PFSA树脂的情况下,例如可以通过对由如下通式(5)或(6)所表示的氟化乙烯基醚化合物与如下通式(7)所表示的氟化烯烃单体的共聚物构成的PFSA树脂前体进行水解而得到。

[0163] 式(5): $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-(\text{CF}_2\text{CFX})_n-\text{A}$

[0164] (式(5)中,X表示F或碳原子数为1~3的全氟烷基,n表示0~5的整数,A表示 $(\text{CF}_2)_m-\text{W}$ ,m表示0~6的整数,n与m不同时为0,W表示能够通过水解转换为 $\text{SO}_3\text{H}$ 的官能团。)

[0165] 式(6): $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-(\text{CF}_2)_p-\text{CFX}(-\text{O}-(\text{CF}_2)_k-\text{W})$ 或

[0166]  $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-(\text{CF}_2)_p-\text{CFX}(-(\text{CF}_2)_l-\text{O}-(\text{CF}_2)_m-\text{W})$

[0167] (式(6)中,X表示碳原子数为1~3的全氟烷基,P表示0~12的整数,K表示1~5的整数,L表示1~5的整数(其中,L、K、m不同时为0),m表示0~6的整数,W表示能够通过水解转换为 $\text{SO}_3\text{H}$ 的官能团。)

[0168] 式(7): $\text{CF}_2=\text{CFZ}$

[0169] (式(7)中,Z表示H、Cl、F、碳原子数为1~3的全氟烷基、或者含有或不含有氧的环状全氟烷基。)

[0170] 作为表示上述式(5)中的能够通过水解转换为 $\text{SO}_3\text{H}$ 的官能团的W没有特别限定,优选为 $\text{SO}_2\text{F}$ 、 $\text{SO}_2\text{Cl}$ 、 $\text{SO}_2\text{Br}$ 。此外,在上述式中,更优选 $X=\text{CF}_3$ 、 $W=\text{SO}_2\text{F}$ 、 $Z=\text{F}$ 。其中,n=0、m=1~6的整数、 $X=\text{CF}_3$ 、 $W=\text{SO}_2\text{F}$ 、 $Z=\text{F}$ 时,具有能得到高亲水性和高树脂浓度的溶液的倾向,因而特别优选。

[0171] 本实施方式中的上述树脂前体可以利用公知的手段进行合成。例如,可以通过在过氧化物等自由基引发剂等的存在下将具有可利用水解等转换为离子交换基团(式(1)中的 $X^4$ )的基团(离子交换基团前体基团)的氟化乙烯化合物与四氟乙烯(TFE)等氟化烯烃聚合来进行制造。对上述聚合方法没有特别限定,可以使用下述方法:将上述氟化乙烯化合物等与氟化烯烃的气体填充溶解到含氟烃等聚合溶剂中来反应,从而进行聚合的方法(溶液聚合);不使用含氟烃等溶剂而将氟化乙烯化合物本身作为聚合溶剂进行聚合的方法(本体聚合);将表面活性剂的水溶液作为介质,填充氟化乙烯化合物与氟化烯烃的气体来进行反应,从而进行聚合的方法(乳液聚合);在表面活性剂和醇等助乳化剂的水溶液中填

充氟化乙烯化合物与氟化烯烃的气体并进行乳化,使之发生反应,从而进行聚合的方法(乳液聚合);以及在悬浮稳定剂的水溶液中填充悬浮氟化乙烯化合物与氟化烯烃的气体使之发生反应,从而进行聚合的方法(悬浮聚合);等等。

[0172] 本实施方式中,利用上述任一聚合方法制作出的聚合物均可使用。此外,也可以通过调整TFE气体的供给量等聚合条件而得到的嵌段状聚合物或锥形(テーパー状)聚合物作为上述树脂前体。

[0173] 对于上述树脂前体,可利用公知的方法在氟气气氛下对在聚合反应中在树脂分子结构中生成的异质末端或在结构上易被氧化的部分(CO基、H键合部分等)进行处理,将该部分氟化。

[0174] 对于上述树脂前体,离子交换基团前体基团(例如,SO<sub>2</sub>F基)的一部分可以被部分(包括分子间)酰亚胺化(烷基酰亚胺化等)。

[0175] 对上述树脂前体的分子量没有特别限定,以按照ASTM:D1238(测定条件:温度270℃、负荷2160g)对该前体进行测定得到的熔体流动指数(MFI)的值计,优选为0.05~50(g/10分钟)、更优选为0.1~30(g/10分钟)、进一步优选为0.5~20(g/10分钟)。

[0176] 对上述树脂前体的形状没有特别限定,但是从后述的水解处理和酸处理中加快处理速度的方面考虑,优选为0.5cm<sup>3</sup>以下的粒状、或为分散液态、粉末颗粒状,其中优选使用聚合后的粉末状体的物质。从成本的方面出发,可以使用挤出成型后的膜状的树脂前体。

[0177] 对由上述树脂前体制造本实施方式的氟系高分子电解质聚合物的方法没有特别限定,例如下述方法:在使用挤出机利用喷口或模头等对上述树脂前体进行挤出成型后进行水解处理,或者直接使用聚合时的产出物即分散液态物、或者进行沉淀、过滤制成粉末状物,之后进行水解处理。

[0178] 对由上述树脂前体制造本实施方式的氟系高分子电解质聚合物的方法没有特别限定,例如下述方法:在使用挤出机利用喷口或模头等对上述树脂前体进行挤出成型后进行水解处理,或者直接使用聚合时的产出物即分散液态物、或者进行沉淀、过滤制成粉末状物,之后进行水解处理。

[0179] 更具体地说,对于上述得到的根据需要进行了成型的树脂前体,接下来将其浸渍在碱性反应液体中,进行水解处理。作为水解处理中使用的碱性反应液没有特别限定,优选二甲胺、二乙胺、单甲胺和单乙胺等胺化合物的水溶液、碱金属或碱土金属的氢氧化物的水溶液,特别优选氢氧化钠和氢氧化钾的水溶液。在使用碱金属或碱土金属的氢氧化物的情况下,其含量没有特别限定,相对于反应液整体优选为10质量%~30质量%。上述反应液更优选进一步含有甲醇、乙醇、丙酮和二甲基亚砜(DMSO)等溶胀性有机化合物。溶胀性的有机化合物的含量相对于反应液整体优选为1质量%~30质量%。

[0180] 上述树脂前体在上述碱性反应液体中进行水解处理后,利用温水等进行充分水洗,其后进行酸处理。作为酸处理中所使用的酸没有特别限定,优选盐酸、硫酸和硝酸等无机酸类;草酸、乙酸、甲酸和三氟乙酸等有机酸类,更优选这些酸与水的混合物。并且,上述酸类可以单独使用,也可将2种以上合用。此外,可在酸处理之前通过利用阳离子交换树脂进行处理等预先除去水解处理中使用的碱性反应液。

[0181] 通过酸处理,树脂前体的离子交换基团前体基团发生质子化而生成离子交换基团。例如,在使用上述式(5)所制造的PFSA树脂前体的情况下,式(5)的W通过酸处理而被质

子化,变成 $\text{SO}_3\text{H}$ 。通过进行水解和酸处理而得到的氟系高分子电解质聚合物能够分散或溶解在质子性有机溶剂、水或者两者的混合溶剂中。

[0182] (离子交换树脂组合物)

[0183] 对形成本实施方式中的电解质膜的离子交换树脂组合物中所含有的具有上述式(1)所表示的结构氟系高分子电解质聚合物的含量没有特别限定,从离子选择透过性和耐氧化劣化性的方面出发,离子交换树脂组合物优选以具有上述特定结构的氟系高分子电解质聚合物作为主体。此处,“作为主体”是指树脂组合物中的含量的下限值为约33.3质量%、优选为40质量%、更优选为50质量%、进一步优选为50质量%、更进一步优选为80质量%、特别优选含有90质量%。对上限值没有特别限制,优选为99.5质量%以下。

[0184] 上述氟系高分子电解质聚合物可以以与碱金属、碱土金属、以及自由基分解性的过渡金属(Ce化合物、Mn化合物等)的部分盐(总离子交换基团当量的0.01当量%~5当量%左右)的形式单独含有,或者以后述的与碱性聚合物合用的形式含有。

[0185] (聚唑系化合物)

[0186] 本实施方式中的离子交换树脂组合物若除了上述氟系高分子电解质聚合物外还含有聚唑系化合物,或者代替含有聚唑系化合物/除了含有聚唑系化合物外、含有碱性聚合物(包括低聚物等低分子量物质),则作为树脂组合物的化学稳定性(主要为耐氧化性等)具有增加的倾向,因而优选。这些化合物在树脂组合物中以微细颗粒状或接近于分子分散的形态部分构成离子络合物,形成离子交联结构。特别是,在氟系高分子电解质聚合物的EW低的情况下(例如300~500的情况下),由于具有耐水性和电阻、或者含水簇径变小的倾向,因而从离子选择透过性等的平衡方面出发,优选离子交换树脂组合物含有聚唑系化合物,或者代替含有聚唑系化合物/除了含有聚唑系化合物外、含有碱性聚合物(包括低聚物等低分子量物质)。

[0187] 作为聚唑系化合物没有特别限定,可以举出例如选自由环内包含1个以上氮原子的杂环化合物的聚合物、以及环内包含1个以上氮原子且包含氧和/或硫的杂环化合物的聚合物组成的组中的1种以上。作为杂环的结构没有特别限定,优选为五元环。

[0188] 作为聚唑系化合物没有特别限定,可以举出例如选自由聚咪唑系化合物、聚苯并咪唑系化合物、聚苯并双咪唑系化合物、聚苯并噁唑系化合物、聚噁唑系化合物、聚噻唑系化合物和聚苯并噻唑系化合物组成的组中的1种以上。从容易形成离子键和膜强度的方面出发,在这些之中优选聚苯并咪唑系化合物。

[0189] 上述聚唑系化合物可以使用如下得到的化合物:使该聚唑系化合物包含磷酸系化合物(单体或聚磷酸等)或者与其反应,使其一部分与聚唑系化合物结合从而活化,由此得到该聚唑系化合物。

[0190] 在离子交换树脂组合物含有聚唑系化合物的情况下,聚唑系化合物优选为不会降低电解质膜的强度的分散状态,更优选以马赛克状态分散为海岛状。

[0191] 为了使膜的一部分表面形成离子键、膜的内部呈离子(阳离子)状态,聚唑系化合物可以在经各种酸电离的状态下存在。

[0192] 从电解质膜的强度、耐久性的方面出发,优选氟系高分子电解质聚合物和聚唑系化合物至少其一部分中形成了离子键。特别是,更优选氟系高分子电解质聚合物的离子交换基团的至少一部分与聚唑系化合物的至少一部分以接近于分子分散的形态进行反应的

状态(例如,进行离子键合并形成酸碱的离子络合物的状态等化学键合状态)。

[0193] 需要说明的是,关于上述离子键是否存在,可以使用傅利叶变换红外分光计(Fourier-Transform Infrared Spectrometer)(下文中记为FT-IR)进行确认。例如,在使用全氟磺酸树脂作为高分子电解质、使用聚[2,2'(间亚苯基)-5,5'-苯并咪唑](下文中称为“PBI”)作为聚唑化合物的情况下,若利用FT-IR进行测定,则在 $1458\text{cm}^{-1}$ 附近、 $1567\text{cm}^{-1}$ 附近、 $1634\text{cm}^{-1}$ 附近确认到来自上述高分子电解质中的磺酸基与PBI中的咪唑基的化学键的位移的吸收峰。

[0194] 在氟系高分子电解质聚合物为PFSA树脂的情况下,作为离子键的例子没有特别限定,例如可以举出PFSA树脂的磺酸基与聚唑系化合物中的咪唑基、噁唑基、噻唑基等各反应基团中的氮原子离子键合着的状态等。若对该状态进行控制,则能够控制簇径(在此,簇是以水分子为中心与PFSA树脂的磺酸基形成的离子通道)。其结果不会提高膜的电阻,也不会大幅牺牲离子选择透过性以及耐水性、耐氧化性中的相矛盾的任一性能,即可得到具有优异的平衡的电解质膜,与现有的电解质膜相比,可大幅提高性能。

[0195] 相对于具有上述式(1)所表示的结构氟系高分子电解质聚合物100质量份,聚唑系化合物的含量优选为0.1质量份~200质量份、更优选为0.5质量份~150质量份、进一步优选为1质量份~100质量份、特别优选为1质量份~50质量份。通过将聚唑系化合物的含量调整为上述范围,具有可以得到在维持更良好的电阻的同时、具有更优异的耐水性、强度、高耐氧化性、离子选择透过性的氧化还原液流用二次电池用的电解质膜的倾向。

[0196] (聚苯硫醚(PPS)树脂)

[0197] 从电解质膜的耐氧化性和簇径的方面出发,本实施方式中的离子交换树脂组合物优选进一步含有聚苯硫醚(PPS)树脂。

[0198] PPS树脂可以通过下述方法添加:利用挤出法混合到含有氟系高分子电解质聚合物的树脂组合物中的方法;将PPS树脂的水性溶剂分散体混合到含有氟系高分子电解质聚合物的树脂组合物原液分散体中的方法。

[0199] 相对于具有上述式(1)所表示的结构氟系高分子电解质聚合物100质量份,PPS树脂的含有添加量优选为0.1质量份~20质量份、更优选为0.5质量份~10质量份。PPS树脂的含量为0.1质量份以上的情况下,具有电解质膜的耐氧化性和离子选择透过性进一步提高的倾向;PPS树脂的含量为20质量份以下的情况下,具有得到充分的膜强度的倾向。

[0200] (聚苯醚树脂)

[0201] 本实施方式中的离子交换树脂组合物优选进一步含有聚苯醚树脂。相对于具有上述式(1)所表示的结构氟系高分子电解质聚合物100质量份,聚苯醚树脂的含量优选为0.1质量份~20质量份、更优选为0.1质量份~10质量份。在上述范围内含有聚苯醚树脂的情况下,具有耐氧化性等化学耐久性进一步提高的倾向。

[0202] 本实施方式中的离子交换树脂组合物可以含有式(1)所表示的氟系高分子电解质聚合物以外的氟系树脂(包括羧酸、磷酸等的树脂、其它公知的氟系树脂)。作为上述氟系树脂,相对于本实施方式中使用的式(1)所表示的氟系高分子电解质聚合物100质量份,优选包含30质量份~50质量份,更优选包含10质量份~30质量份,进一步优选包含0质量份~10质量份。

[0203] 在使用2种以上这些树脂的情况下,对混合方法没有特别限定,可以溶解在溶剂中

或分散在介质中进行混合,也可以将树脂前体彼此一起挤出进行混合。

[0204] <电解质膜>

[0205] (离子簇)

[0206] 本实施方式中的电解质膜中存在离子簇。

[0207] 本实施方式中的电解质膜中存在的离子簇由疏水部分、多个亲水基(藉由分子)聚集的部分、以及配位于该部分周围的水分子和通过氢键或其它亲和力聚集于附近的自由水(也称为游离水)构成,所述疏水部分形成构成高分子电解质聚合物分子的主链的氟化烃部分;所述亲水基为与该主链键合的侧链,其形成了适度的分子结构和适度的长度部分,并且有离子交换基团位于其前端。

[0208] 在本实施方式中的电解质膜中,形成了多个大尺寸的通道(所谓离子簇)与连接其间的小尺寸的离子通道,其结果,离子通道在膜的厚度方向连续地通过,这起到离子(特别是质子 $H^+$ )的传导通路(通道)的作用。

[0209] 本实施方式的电解质膜的通过在 $25^{\circ}C$ 水中的小角X射线法测定得到的离子簇径为 $1.00nm\sim 2.95nm$ 、优选为 $1.50nm\sim 2.95nm$ 、进一步优选为 $1.70nm\sim 2.95nm$ 、特别优选为 $2.00\sim 2.75nm$ 。通过使本实施方式的电解质膜的离子簇径为 $2.95nm$ 以下,具有难以透过大的离子、离子选择透过性提高、并且膜的强度提高的倾向,因此将该膜作为隔膜的氧化还原液流二次电池的电流效率提高。另一方面,通过使离子簇径为 $1.00nm$ 以上,配位了水分子的质子( $H^+$ )容易通过,电阻降低。

[0210] 电解质膜的单位体积的离子簇数(个/ $nm^3$ )优选为 $0.06\sim 0.25$ 、更优选为 $0.09\sim 0.22$ 、进一步优选为 $0.12\sim 0.20$ 。单位体积的离子簇数为 $0.25$ 以下的情况下,具有膜强度提高的倾向;通过使单位体积的离子簇数为 $0.06$ 以上,具有电导率变得更好(膜电阻进一步降低)的倾向。

[0211] 离子簇径和簇数的具体计算方法如下。

[0212] 在将电解质膜浸渍于 $25^{\circ}C$ 的水中的状态下实施小角X射线散射测定,对所得到的散射曲线进行空白池(空セル)散射校正、绝对强度校正。在使用二维检测器进行测定的情况下,通过圆环平均(円環平均)等合理的手法将数据一维化,求出散射强度的散射角依赖性。使用这样得到的散射强度的散射角依赖性(散射曲线),根据桥本康博、坂本直纪、饭嶋秀树高分子论文集vol.63No.3pp.1662006中记载的手法可以求出簇径。即,假定簇结构用具有粒径分布的核-壳型的刚体球表示,使用基于该模型的理论散射式对来自实际测定的散射曲线的簇的散射为支配性区域进行拟合,由此可以得到平均簇直径(簇径)、簇个数密度。在该模型中,核的部分相当于簇,核的直径成为簇径。需要说明的是,壳层是假设的,认为壳层的电子密度与基体部分相同。并且壳层厚度设为 $0.25nm$ 。将用于拟合的模型的理论散射式示于式1。其中, $C$ 表示装置常数, $N$ 表示簇个数密度, $\eta$ 表示将核即簇部分与其周围的假想的壳假定为刚体球时的其体积分数, $\theta$ 表示布拉格角, $\lambda$ 表示所用的X射线波长, $t$ 表示壳层厚度, $a_0$ 表示平均簇半径(簇径的一半), $\sigma$ 表示核径(簇径)的标准偏差。 $I_b(q)$ 表示包含热扩散散射的背景散射,在此假定为常数。在拟合时,在上述参数之中,将 $N$ 、 $\eta$ 、 $a_0$ 、 $\sigma$ 、 $I_b(q)$ 作为可变参数。

$$[0213] \quad I_{\text{iss}}(q) = \text{CNS}(q, a_2, \eta) \int_0^{\infty} P(a) \left[ \frac{4\pi a^3}{3} \Phi(qa) \right]^2 da + I_b(q) \quad \text{式1}$$

[0214] 此处,

$$[0215] \quad q = 4\pi s \sin \theta / \lambda$$

$$[0216] \quad S(q, a_2, \eta) = \frac{1}{1 + 24\eta[G(A)/A]}$$

$$[0217] \quad G(A) = \frac{\alpha}{A^2} (\sin A - A \cos A) + \frac{\beta}{A^3} [2A \sin A + (2 - A^2) \cos A - 2] \\ + \frac{\gamma}{A^3} (-A^4 \cos A + 4[(3A^2 - 6) \cos A + (A^3 - 6A) \sin A + 6])$$

$$[0218] \quad \alpha = (1 + 2\eta)^2 / (1 - \eta)^4$$

$$[0219] \quad \beta = -6\eta(1 + \eta/2)^2 / (1 - \eta)^4$$

$$[0220] \quad \gamma = 1/2\eta(1 + 2\eta)^2 / (1 - \eta)^4$$

$$[0221] \quad A = 2qa_2$$

$$[0222] \quad a_2 = a + t$$

$$[0223] \quad \Phi(qa) = \frac{3}{(qa)^3} [\sin(qa) - (qa) \cos(qa)]$$

$$[0224] \quad P(a) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left[-\frac{(a - a_0)^2}{2\sigma^2}\right]$$

[0225] 本实施方式的电解质膜中,电解质膜的离子簇径和离子簇数可以通过聚合物结构和聚合物组成、制膜条件等进行调整。例如,通过降低聚合物的EW、或调整电解质膜的热处理条件,离子簇径具有提高的倾向。

[0226] (平衡含水率)

[0227] 本实施方式中的电解质膜的平衡含水率优选为5质量%以上、更优选为10质量%以上、进一步优选为15质量%以上。并且,本实施方式中的电解质膜的平衡含水率优选为80质量%以下、更优选为50质量%以下、进一步优选为40质量%以下。若电解质膜的平衡含水率为5质量%以上,则具有膜的电阻、电流效率、抗氧化性、离子选择透过性良好的倾向。另一方面,若平衡含水率为50质量%以下,膜的尺寸稳定性、强度变得良好,并且具有能够抑制水溶解性成分的增加的倾向。对于电解质膜的平衡含水率,将树脂组合物由在水与醇系溶剂中的分散液进行成膜,以在160℃以下进行干燥的膜为基准,以在23℃、50%相对湿度(RH)下的平衡(放置24小时)饱和吸水率(Wc)来表示电解质膜的平衡含水率。

[0228] 对本实施方式中的电解质膜的膜最大含水率没有特别限定,从膜的电阻、电流效率、抗氧化性、离子选择透过性的方面考虑,优选为10质量%以上、更优选为15质量%以上、进一步优选为20质量%以上。并且,从膜的尺寸稳定性、强度的方面考虑,优选为80质量%以下、更优选为50质量%以下、进一步优选为40质量%以下。此处,膜最大含水率是指在上述平衡含水率测定时所测定的含水率之中的最大值。

[0229] 电解质膜的平衡含水率可以利用与上述EW相同的方法来调整。

[0230] (增强材料)

[0231] 从膜强度的方面出发,本实施方式中的电解质膜优选具有增强材料。作为增强材料没有特别限定,可以举出一般的无纺布或机织物、由各种材料构成的多孔膜。

[0232] 作为上述多孔膜没有特别限定,优选与氟系高分子电解质聚合物的亲和性良好的多孔膜。其中,从薄膜强度的方面、以及抑制面(纵横)方向的尺寸变化的方面出发,更优选利用经拉伸并多孔化的PTFE系膜并在其中实质上无间隙地埋入了含有本实施方式中的氟系高分子电解质聚合物的离子交换树脂组合物而成的增强膜。

[0233] 上述增强膜可通过使以含有上述离子交换树脂组合物的有机溶剂或醇-水为溶剂的、具有适度的该成分的溶质的适宜浓度的分散液适量浸渍多孔膜并进行干燥来得到。

[0234] 作为在制作上述增强膜时使用的溶剂没有特别限定,优选沸点为250℃以下的溶剂,更优选沸点为200℃以下的溶剂,进一步优选沸点为120℃以下的溶剂。其中优选水和脂肪族醇类,具体地说,可以举出水、甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、1-丁醇、2-丁醇、异丁醇和叔丁醇等。上述溶剂可以单独使用1种,也可以合用2种以上。

[0235] (电解质膜的制造方法)

[0236] 作为本实施方式中的电解质膜的制造方法(成膜法)没有特别限定,可以使用公知的挤出方法、浇注成膜方法。电解质膜可以为单层也可以为多层(2~5层),在多层的情况下,通过对性质不同的膜(例如EW或官能团不同的树脂)进行层积,能够改善电解质膜的性能。在多层的情况下,在进行挤出制膜时,可以在浇注时进行层积,或者也可对所得到的各膜进行层积。

[0237] 此外,对于利用上述方法成膜得到的电解质膜,优选充分进行水洗(或根据需要在水洗前利用稀薄的盐酸、硝酸、硫酸等水性酸性液进行处理)除去杂质,将膜在空气中或惰性气体中(优选在惰性气体中)于优选130℃~200℃、更优选140℃~180℃、进一步优选150℃~170℃热处理1分钟~30分钟。热处理的时间更优选为2分钟~20分钟、进一步优选为3分钟~15分钟、特别优选为5分钟~10分钟左右。

[0238] 关于上述热处理,在保持成膜时的状态下,由于在原料来源的颗粒间(一次颗粒和二次颗粒间)和分子间并未充分缠结,出于使该颗粒间和分子间相互缠结的目的,特别是为了使耐水性(尤其是降低热水溶解成分比例)、水的饱和吸水率稳定,生成稳定的簇,该处理是有用的。并且,从提高膜强度的方面出发也是有用的。特别是在使用浇注成膜法的情况下是有用的。

[0239] 据推测,上述热处理还具有以下效果:在氟系高分子电解质聚合物的分子间彼此生成微小的分子间交联,从而有助于耐水性和生成稳定的簇,进一步使簇径均匀且减小。

[0240] 进一步推测,通过上述热处理,离子交换树脂组合物中的氟系高分子电解质聚合物的离子交换基团与其它添加物(包括树脂)成分的活性反应部位(芳香环等)至少其一部分发生反应,藉此(特别是通过在作为分散着的添加物的其它树脂成分附近存在的离子交换基团的反应)生成微小的交联而进行稳定化。对于该交联的程度,换算为EW(热处理前后的EW降低程度)优选为0.001%~5%、更优选为0.1%~3%、进一步优选为0.2%~2%左右。

[0241] 从发挥上述热处理的效果的方面考虑,在上述适宜条件(时间、温度)下进行上述热处理是优选的,此外,由于脱氟、脱氢氟酸、脱磺酸、热氧化部位等的产生、增加,反而会在

分子结构产生缺陷,以缺陷为起点,在实际作为电解膜使用期间,耐氧化劣化性会恶化,从抑制该情况的方面考虑,在上述适宜条件(时间、温度)下进行上述热处理也是优选的。

[0242] 本实施方式中的电解质膜的离子选择透过性优异,电阻低、耐久性(主要为羟基自由基耐氧化性)也优异,能够作为氧化还原液流二次电池用的隔膜发挥出优异的性能。需要说明的是,只要没有特别声明,则本说明书中的各物性可以根据以下实施例所记载的方法进行测定。

[0243] 实施例

[0244] 接着举出实施例和比较例进一步对本实施方式进行具体说明,但只要不超出其要点,本实施方式并不限于以下实施例。

[0245] [测定方法]

[0246] (1)PFSA树脂前体的熔体流动指数

[0247] 按照ASTM:D1238,在温度270℃、负荷2160g的测定条件下进行测定。

[0248] (2)PFSA树脂的当量质量EW的测定

[0249] 将PFSA树脂0.3g浸渍在25℃的饱和NaCl水溶液30mL中,搅拌下放置30分钟。接下来,以酚酞为指示剂,使用0.01N氢氧化钠水溶液对饱和NaCl水溶液中的游离质子进行中和滴定。使中和滴定的终点为pH7,中和滴定后得到离子交换基团的抗衡离子呈钠离子状态的PFSA树脂成分,利用纯水对该PFSA树脂成分进行清洗,进一步利用上皿干燥机在160℃进行干燥、称量。将中和所需要的氢氧化钠物质量记为M(mmol)、将离子交换基团的抗衡离子呈钠离子状态的PFSA树脂质量记为W(mg),利用下式求出当量质量EW(g/eq)。

[0250]  $EW = (W/M) - 22$

[0251] 反复进行5次上述操作后,去掉所计算出的5个EW值中的最大值和最小值,对3个值进行算术平均,作为测定结果。

[0252] (3)平衡含水率的测定

[0253] 将PFSA树脂的分散液涂布在清澈的玻璃板上,在150℃干燥约10分钟,进行剥离,形成约30μm的膜,将其在23℃的水中放置约3小时,其后在23℃、相对湿度(RH)50%的室内放置24小时,测定此时的平衡含水率。作为基准干燥膜,使用80℃真空干燥膜。平衡含水率由膜的质量变化计算出。

[0254] (4)膜最大含水率的测定方法

[0255] 最大含水率表示在平衡含水率测定时所观测到的最大值。

[0256] (5)簇径和簇数的测定方法

[0257] 将电解质膜在25℃水中浸渍24小时,以浸渍于水中的状态从膜法线方向入射点聚焦的X射线并检测透过散射光。测定中使用株式会社Rigaku社制造的小角X射线散射测定装置Nano Viewer,入射X射线波长为0.154nm、照相机长为850mm、测定时间设为15分钟。检测器使用PILATUS100K。从由透过散射光得到的散射曲线计算出簇径和簇数。

[0258] (6)充放电试验

[0259] 在氧化还原液流二次电池中,在隔膜的两侧分别配置液透过性的多孔质集电体电极(负极用、正极用),利用隔膜的两侧进行挤压将它们夹住,将利用隔膜分隔开的一侧作为正极单元室、将另一侧作为负极单元室,利用间隔物确保两单元室的厚度。在正极单元室流通由含有4价钒(V<sup>4+</sup>)和5价钒(V<sup>5+</sup>)的硫酸电解液构成的正极电解液,在负极单元室流通含

有3价钒( $V^{3+}$ )和2价钒( $V^{2+}$ )的负极电解液,进行电池的充电和放电。此时,在充电时,在正极单元室中,钒离子放出电子,因而 $V^{4+}$ 被氧化为 $V^{5+}$ ;在负极单元室中, $V^{3+}$ 被通过外路返回来的电子还原为 $V^{2+}$ 。在该氧化还原反应中,在正极单元室中质子( $H^+$ )过剩;另外,在负极单元室中质子( $H^+$ )不足,隔膜使得正极单元室的过剩质子选择性地向负极室移动,保持电中性。在放电时,进行其逆反应。此时的电池效率(能量效率)以放电能除以充电电能的比例(%)来表示,两电能取决于电池单元的内部电阻与隔膜的离子选择透过性及其它电流损失。

[0260] 此外,电流效率(%)以放电量除以充电电量的比例(%)来表示,两电量取决于隔膜的离子选择透过性及其它电流损失。电池效率以电流效率与电压效率的积来表示。由于内部电阻即电池电阻率的减少使电压效率(电池效率(能量效率))提高,离子选择透过性的提高及其它电流损失的降低使电流效率提高,因而它们在氧化还原液流二次电池中为重要的指标。

[0261] 充放电实验使用如上得到的电池来进行。使用总钒浓度为2M/L、总硫酸根浓度为4M/L的水系电解液,并且使所设置的正极和负极单元室的厚度分别为5mm,在两多孔质电极与隔膜之间夹着多孔质状的毡垫来进行使用,该毡垫由碳纤维构成,厚度为5mm、堆积密度为约 $0.1g/cm^3$ 。充放电实验在电流密度 $80mA/cm^2$ 的条件下实施。

[0262] 对于电池电阻率( $\Omega \cdot cm^2$ ),使用AC阻抗法,在放电开始时测定AC电压为10mV、频率为20kHz条件下的直流电阻值,将其乘以电极面积,从而求出该电池电阻率。

[0263] 对于电池内部电阻,将恒流充放电时的充电的中间电压与放电的中间电压之差除以2,进一步除以电流值,将所得到的值(电阻)乘以电极面积,从而求出该电池内部电阻。

[0264] (7)耐久性

[0265] 关于耐久性,通过实施200循环上述(6)的充放电后的电流效率(%)和电池电阻率( $\Omega \cdot cm^2$ )来进行评价。

[0266] (实施例1~8)

[0267] (1)PFSA树脂前体的制作

[0268] 在不锈钢制搅拌式高压釜中投入 $C_7F_{15}COONH_4$ 的10%水溶液与纯水,充分进行真空氮气置换后,导入四氟乙烯( $CF_2=CF_2$ 、TFE)气体,升压至表压力为0.7MPa。接着注入过硫酸铵水溶液,开始聚合。为了补充聚合所消耗的TFE,连续供给TFE气体使高压釜的压力保持在0.7MPa,连续地进行相对于所供给的TFE以质量比计相当于0.70倍的量的 $CF_2=CF_2O(CF_2)_2-SO_2F$ 的供给,进行聚合,分别将聚合条件调整至最佳范围,得到各种全氟磺酸树脂前体粉末。所得到的PFSA树脂前体粉末的MFI分别如下:A1为0.5(g/10分钟)、A2为1.5(g/10分钟)、A3为0.8(g/10分钟)、A4为2.0(g/10分钟)。

[0269] (2)PFSA树脂及其分散溶液的制作

[0270] 使所得到的PFSA树脂前体粉末在溶解有氢氧化钾(15质量%)与甲醇(50质量%)的水溶液中在80℃进行20小时接触,进行水解处理。其后在60℃水中浸渍5小时。接下来,反复进行5次在60℃的2N盐酸水溶液中浸渍1小时的处理,每次更新盐酸水溶液,之后利用离子交换水进行水洗、干燥。由此得到了具有磺酸基( $SO_3H$ )、具有式(2)( $m=2$ )所表示的结构的PFSA树脂。所得到的PFSA树脂的EW分别如下:A1为450(g/eq)、A2为650(g/eq)、A3为750(g/eq)、A4为850(g/eq)。

[0271] 将所得到的PFSA树脂与乙醇水溶液(水:乙醇=50:50(质量比))一起装入到5L高

压釜中并密闭,一边用浆进行搅拌一边升温至160℃并保持5小时。其后将高压釜自然冷却,制作出5质量%的均匀的PFSA树脂分散液。接下来,在100g这些PFSA树脂分散液中添加纯水100g,搅拌后将该液体加热至80℃,搅拌下浓缩至固体成分浓度为20质量%。

[0272] 按照与上述同样的顺序,将所得到的PFSA树脂分散液依次设为分散液(ASF1)、分散液(ASF2)、分散液(ASF3)、分散液(ASF4)。

[0273] 接着,将溶解于碱性水溶液(KOH10%水溶液)中的聚苯并咪唑(PBI)粉末在上述各PFSA树脂分散液中均匀地混合分散,并同时搅拌,最终(以固体成分计)相对于该PFSA树脂成分100质量份在上述分散液分别依次(按照从ASF1至ASF4的顺序)均匀混合6质量份、4质量份、3质量份、1质量份。接下来使它们通过填充有颗粒状阳离子交换树脂颗粒的柱,大致完全除去碱性离子成分,制成在至少一部分该官能团之间生成了(磺酸基与碱性氮原子的)离子键的混合分散液(ASBF),分别依次为ASBF1、ASBF2、ASBF3、ASBF4。

[0274] (3)电解质膜的制作

[0275] 利用通常公知的方法将所得到的分散液(ASF1~ASF4)和混合分散液(ASBF1~ASBF4)浇注在作为载体片材的聚酰亚胺制膜上,吹120℃(20分钟)的热风,使溶剂大致完全飞散,进行干燥而得到膜。进一步在160℃、10分钟的环境下在热风空气气氛下对其进行热处理,从而得到膜厚为50μm的电解质膜。所得到的电解质膜在上述热处理前后的EW变化率为0.2%~0.3%左右。

[0276] 关于所得到的电解质膜的平衡含水率,分别按照上述顺序,不包含PBI的组(I)<ASF>为:ASF1(19质量%)、ASF2(12质量%)、ASF3(9质量%)、ASF4(6质量%)。

[0277] 在25℃水中3小时的最大含水率分别为:ASF1(27质量%)、ASF2(23质量%)、ASF3(18质量%)、ASF4(15质量%)。此处,最大含水率表示在平衡含水率测定时所观测到的最大值。

[0278] 关于包含PBI的组(II)<ASBF>的电解质膜的平衡含水率,为ASBF1(18质量%)、ASBF2(11质量%)、ASBF3(8质量%)、ASBF4(6质量%)。

[0279] 在25℃水中3小时的最大含水率分别为:ASBF1(21质量%)、ASBF2(21质量%)、ASBF3(17质量%)、ASBF4(14质量%)。

[0280] 由上述结果可知,包含PBI的组具有可观察到更良好的耐水性的倾向。

[0281] 关于特定的着水处理(コンデンシヨニング处理)后的电解质膜的簇径(nm)/簇数(个/nm<sup>3</sup>),不包含PBI的组(I)<ASF>分别为ASF1(2.00/0.25)、ASF2(2.50/0.15)、ASF3(2.92/0.10)、ASF4(3.00/0.08)。另外,关于包含PBI的组(II)<ASBF>,分别为ASBF1(1.70/0.35)、ASBF2(2.25/0.25)、ASBF3(2.75/0.13)、ASBF4(2.95/0.10)。

[0282] 由上述结果可知,包含PBI的组更可观察到簇径减少及单位体积的簇数个数增加的倾向,具有优选的倾向。据推测,这些效果是由所添加的PBI与PFSA树脂的离子键所产生的。

[0283] 接着,将各电解质膜用作钒氧化还原液流二次电池的隔膜进行充放电试验。对于不包含PBI的组(I)<ASF>,在电解液中充分平衡后进行充放电实验,其后在成为稳定状态后测定电池电阻率和电流效率。各膜的电池电阻率/电流效率分别为ASF1(98.0/0.70)、ASF2(97.5/0.90)、ASF3(97.0/1.00)、ASF4(96.5/1.05),观察到了优异的倾向。

[0284] 接着,利用相同的方法对包含PBI的组(II)<ASBF>测定了电池电阻率/电流效率,

结果为ASBF1(98.9/0.80)、ASBF2(98.3/0.95)、ASBF3(97.8/1.05)、ASBF4(97.2/1.10),观察到了更优异的倾向。

[0285] 接着,使用由上述ASF3和ASBF3得到的膜实施200循环充放电并调查其变化,从而进行了耐久试验。其结果,电流效率(%)/电池电阻率( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )方面ASF3为(96.5/0.98)、ASBF3为(97.7/1.02),变化极小,耐氧化性优异。

[0286] (比较例1)

[0287] 代替实施例1中使用的20%PFSA树脂分散液(AS1~AS4)而使用NafionDE2021(注册商标、杜邦社制造、20%溶液、EW1050),除此以外与实施例1同样地得到电解质膜。该膜的平衡含水率为4质量%。

[0288] 使用所得到的电解质膜,利用与实施例相同的方法测定了簇径(nm)/簇数(个/ $\text{nm}^3$ ),结果为3.20/0.04,簇径大、而且单位体积的簇个数也少,比实施例的膜差。另外,利用与实施例相同的方法进行了充放电试验,结果电流效率(%)/电池电阻率( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )为94.5/1.20,关于电流效率,与实施例相比也为相当低的水平。推测这是因为比较例1的电解质膜的离子选择透过性低。另外,作为耐久试验,实施了200次循环的充放电,结果电流效率为86%、电阻为1.30,耐久性也差。

[0289] 表1中示出了上述实施例1~8和比较例1的结果。

[0290]

[表 1]

	高分子电解质			添加剂	高分子电解质膜						氧化还原液流电池试验						
	聚合物名称	MFI	当量质量 EW (g/eq)		PBI 添加量 (质量份)	组合物	膜厚 (μm)	膜平衡吸水率 (质量%)	膜最大含水率 (25°C) (质量%)	簇大小 (nm)	簇数 (个/mm <sup>3</sup> ) (°C)	膜厚 (μm)	电流效率 (%) (初期)	电池电阻率 (Ω·cm <sup>2</sup> ) (初期)	电流效率 (%) (200循环后)	电池电阻率 (Ω·cm <sup>2</sup> ) (200循环后)	电池内部电阻 (Ω·cm <sup>2</sup> ) (初期)
实施例 1	A1	0.5	450	—	ASF1	50	19	27	2	0.25	50	98	0.70	—	—	—	—
实施例 2	A2	1.5	650	—	ASF2	50	12	23	2.5	0.15	50	97.5	0.90	—	—	—	—
实施例 3	A3	0.8	750	—	ASF3	50	9	18	2.92	0.1	50	97	1.00	96.5	0.60	0.60	0.60
实施例 4	A4	2	850	—	ASF4	50	6	15	2.94	0.08	50	96.5	1.05	—	0.70	—	—
实施例 5	A1	0.5	450	6	ASBF1	50	18	21	1.7	0.35	50	98.9	0.80	—	0.60	—	—
实施例 6	A2	1.5	650	4	ASBF2	50	11	21	2.25	0.25	50	98.3	0.95	—	0.75	—	—
实施例 7	A3	0.8	750	3	ASBF3	50	8	17	2.75	0.13	50	97.8	1.05	97.7	0.85	1.02	0.85
实施例 8	A4	2	850	1	ASBF4	50	6	14	2.95	0.1	50	97.2	1.10	—	0.90	—	—
比较例 1	Nafion DE202 I	—	1050	—	0	50	4	—	3.04	0.04	50	94.5	1.20	86.0	1.30	1.10	1.25

[0291] 本申请基于2011年12月28日向日本国专利局提交的日本专利申请(日本特愿2011-290035),以参考的形式将其内容引入本说明书。

[0292] 工业实用性

[0293] 本发明的氧化还原液流二次电池的电阻低,电流效率高,耐久性也优异。

[0294] 本发明的氧化还原液流二次电池用电解质膜的离子的选择透过性优异,电阻也低,耐久性(主要是羟基自由基耐氧化性)也优异,作为氧化还原液流二次电池用的隔膜具有工业实用性。

[0295] 符号的说明

[0296] 1 正极

[0297] 2 正极单元室

[0298] 3 负极

[0299] 4 负极单元室

[0300] 5 电解质膜

[0301] 6 电解槽

[0302] 7 正极电解液罐

[0303] 8 负极电解液罐

[0304] 9 交直转换装置

[0305] 10 氧化还原液流二次电池

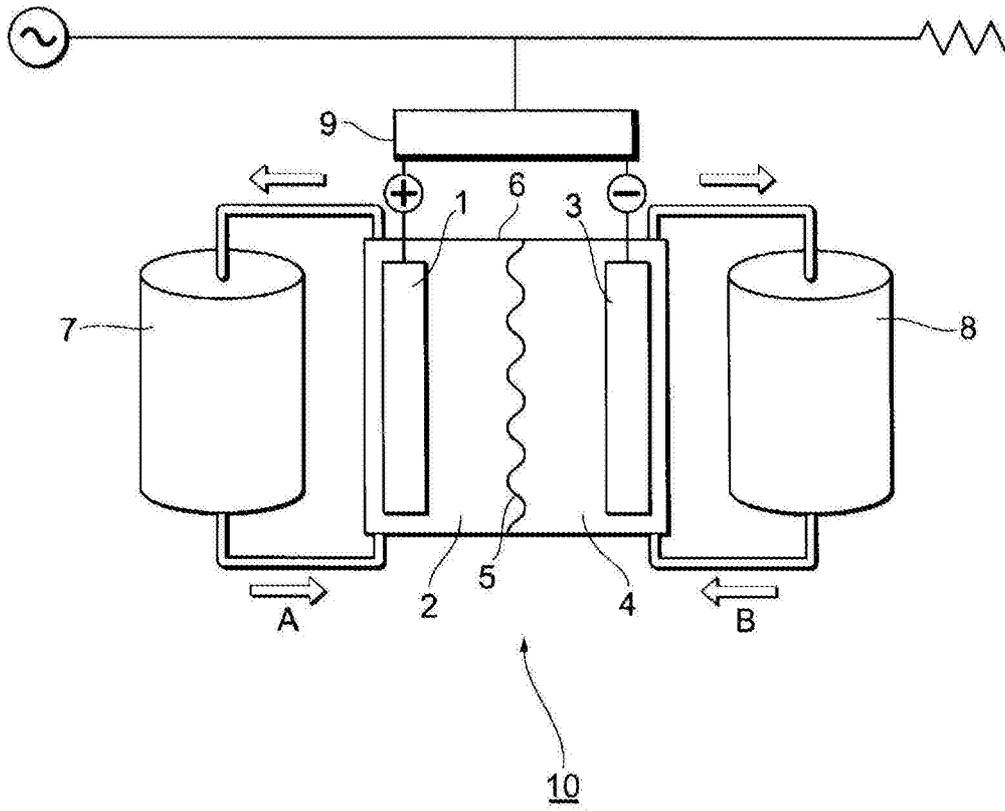


图1