

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2018-503219

(P2018-503219A)

(43) 公表日 平成30年2月1日(2018.2.1)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H01M 8/103 (2016.01)	H01M 8/103	4 F 0 7 1
H01M 8/18 (2006.01)	H01M 8/18	5 G 3 0 1
H01B 1/06 (2006.01)	H01B 1/06 A	5 H 1 2 6
C08J 5/22 (2006.01)	C08J 5/22 1 0 3	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 20 頁)

(21) 出願番号	特願2017-529697 (P2017-529697)	(71) 出願人	505005049
(86) (22) 出願日	平成27年11月24日 (2015.11.24)		スリーエム イノベイティブ プロパティ
(85) 翻訳文提出日	平成29年6月20日 (2017.6.20)		ズ カンパニー
(86) 国際出願番号	PCT/US2015/062246		アメリカ合衆国, ミネソタ州 55133
(87) 国際公開番号	W02016/089658		-3427, セント ポール, ポスト オ
(87) 国際公開日	平成28年6月9日 (2016.6.9)		フィス ボックス 33427, スリーエ
(31) 優先権主張番号	62/086, 956		ム センター
(32) 優先日	平成26年12月3日 (2014.12.3)	(74) 代理人	100088155
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 長谷川 芳樹
		(74) 代理人	100107456
			弁理士 池田 成人
		(74) 代理人	100128381
			弁理士 清水 義憲
		(74) 代理人	100162352
			弁理士 酒巻 順一郎

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 レドックスフロー電池のためのポリマー電解質膜

(57) 【要約】

(i) ポリマー、(ii) スルホン酸を含む複数のペンダント基、及び(iii) スルホンアミドを含む複数のペンダント基を含む、レドックスフロー電池のためのポリマー電解質膜を本明細書で説明する。

【選択図】 図1

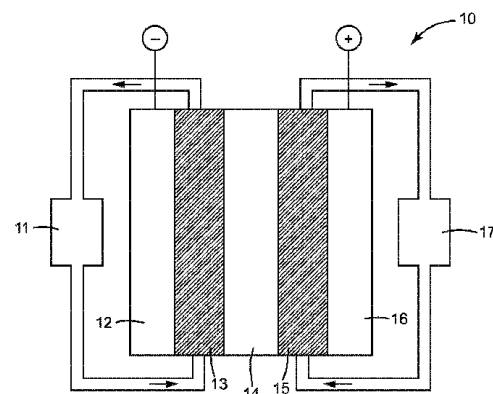


FIG. 1

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

(a) アノライト及びカソライトと、

(b) (i) ポリマー、(i i) スルホン酸を含む複数のペンダント基、及び (i i i) スルホンアミドを含む複数のペンダント基を含む、ポリマー電解質膜と、
を備える、レドックスフロー電池システム。

【請求項 2】

前記ポリマーが、スルホン酸を含む前記複数のペンダント基と、スルホンアミドを含む前記複数のペンダント基と、を有する、請求項 1 に記載のレドックスフロー電池システム。

10

【請求項 3】

前記ポリマー電解質膜が、(i) スルホン酸を含む前記複数のペンダント基を有する第 1 のポリマーと、(i i) スルホンアミドを含む前記複数のペンダント基を有する第 2 のポリマーと、を含む、請求項 1 に記載のレドックスフロー電池システム。

【請求項 4】

スルホン酸を含む前記複数のペンダント基及びスルホンアミドを含む前記複数のペンダント基の当量が、1200 未満である、請求項 1 に記載のレドックスフロー電池システム。

【請求項 5】

前記ポリマー電解質膜が、(i) ポリマーと、(i i) スルホン酸を含む複数のペンダント基と、(i i i) スルホンアミドを含む複数のペンダント基と、を含む液体組成物の、キャスト製膜により形成される、請求項 1 に記載のレドックスフロー電池システム。

20

【請求項 6】

スルホンアミドを含む前記複数のペンダント基が、前記ポリマー電解質膜の断面全体に実質的に一様に分布する、請求項 1 に記載のレドックスフロー電池システム。

【請求項 7】

前記ポリマー電解質膜の厚さが、25 ~ 50 マイクロメートルである、請求項 1 に記載のレドックスフロー電池システム。

【請求項 8】

(i) ポリマーと、(i i) スルホン酸を含む複数のペンダント基と、(i i i) スルホンアミドを含む複数のペンダント基と、を含む液体組成物の、キャスト製膜により形成される、固体ポリマー電解質膜。

30

【請求項 9】

(i) ポリマーと、(i i) スルホン酸を含む複数のペンダント基と、(i i i) スルホンアミドを含む複数のペンダント基と、を含む、固体ポリマー電解質膜であって、スルホンアミドを含む前記複数のペンダント基が、前記固体ポリマー電解質膜の断面全体に実質的に一様に分布する、固体ポリマー電解質膜。

【請求項 10】

固体ポリマー電解質膜を備える電気化学デバイスを提供すること、ここで、前記固体ポリマー電解質膜は、(i) ポリマーと、(i i) スルホン酸を含む複数のペンダント基と、(i i i) スルホンアミドを含む複数のペンダント基と、を含み、且つ、第 1 及び第 2 の主面を有する、と、

40

前記固体ポリマー電解質膜の前記第 1 の主面にカソライトを接触させることと、

前記固体ポリマー電解質膜の前記第 2 の主面にアノライトを接触させることと、

前記固体ポリマー電解質膜を介して前記カソライトと前記アノライトとの間に電圧を印加することと、を含む、レドックスフロー電池の使用方法。

【発明の詳細な説明】**【発明の詳細な説明】****【0001】**

本発明は、米国エネルギー省の助成による協同契約第 DE - A R 0 0 0 0 1 4 9 号の下

50

で米国政府の支援によりなされたものである。米国政府は、本発明に一定の権利を有する。

【 0 0 0 2 】

(技術分野)

[0 0 0 1] レドックスフロー電池のためのポリマー電解質膜を開示する。

【 0 0 0 3 】

(背景)

[0 0 0 2] レドックスフロー電池 (R F B) は、価数の異なる元素の還元 / 酸化に基づいて、電気エネルギーの貯蔵、化学エネルギーへの変換及び化学エネルギーから電気エネルギーへの再変換を必要に応じて繰り返し行うことができる、特殊な電気化学システムである。

10

【 0 0 0 4 】

[0 0 0 3] 一般的な R F B の電気化学セル構成は、電解質膜又は他のセパレータで隔てられた、2つの対向する電極と、「アノライト」及び「カソライト」と呼ばれる、2種類の循環する電解質流体とを含む。流体電解質がセルを通して流れ始めると、電極において、電気エネルギーと化学ポテンシャルとの間のエネルギー変換が生じる。

【 0 0 0 5 】

[0 0 0 4] E . I . du Pont de Nemours and Co . (米国デラウェア州ウィルミントン) から「ナフィオン」の商品名で市販されているものなどの過フッ素化されたスルホン酸膜は、複数のスルホン酸基を含み、これにより、プロトンが複数のスルホン酸基の間を通過して電気化学セル内を移動できる。しかしながら、バナジウムレドックスフロー電池の場合、バナジウムイオンもまた、過フッ素化されたスルホン酸膜を通過して移動でき、このことが、電池の自己放電を引き起こす。

20

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 0 6 】

【 図 1 】 例示的なレドックスフロー電池の断面図である。

【 0 0 0 7 】

(概要)

[0 0 0 7] 機械的及び化学的な耐久性を有すると同時に、自己放電の要因となるアノライトとカソライトとの間のイオン透過を阻止及び / 又は最小化する、レドックスフロー電池のためのポリマー膜の特定が待たれている。有利なことに、本ポリマー電解質膜は、寸法安定性と同時に、イオン伝導性とイオン選択性とを共に備えており、その結果、レドックスフロー電池は、より高いエネルギー効率及び / 又はより優れたコスト効率を有することになる。

30

【 0 0 0 8 】

[0 0 0 8] 一態様では、

(a) アノライト及びカソライトと、

(b) (i) ポリマー、(i i) スルホン酸を含む複数のペンダント基、及び (i i i) スルホンアミドを含む複数のペンダント基を含む、ポリマー電解質膜と、を備える、レドックスフロー電池システムが説明される。

40

【 0 0 0 9 】

[0 0 0 9] 別の態様では、固体ポリマー電解質膜が説明され、固体ポリマー電解質膜は、(i) ポリマーと、(i i) スルホン酸を含む複数のペンダント基と、(i i i) スルホンアミドを含む複数のペンダント基と、を含む液体組成物の、キャスト製膜により形成される。

【 0 0 1 0 】

[0 0 1 0] また別の態様では、(i) ポリマーと、(i i) スルホン酸を含む複数のペンダント基と、(i i i) スルホンアミドを含む複数のペンダント基と、を含む、ポリマー電解質膜が説明され、スルホンアミドを含む複数のペンダント基は、ポリマー電解質膜の断面全体に実質的に一様に分布する。

50

【 0 0 1 1 】

【 0 0 1 1 】 上記発明の概要は、各実施形態を説明することを意図するものではない。本発明の1つ以上の実施形態の詳細はまた、以下の説明に記載される。他の特徴、目的及び利点は、説明と特許請求の範囲とから明らかになる。

【 0 0 1 2 】

(詳細な説明)

【 0 0 1 2 】 本明細書で使用する場合、

「 a 」、 「 a n 」、 及び 「 t h e 」 という用語は、互換的に使用され、1つ以上を意味する。

「 及び / 又は 」 という用語は、述べたケースの一方又は両方が起こり得ることを示すために使用され、例えば、 A 及び / 又は B は、 (A 及び B) 並びに (A 又は B) を含む。

ポリマーの「当量」 (E W) という用語は、1当量の塩基を中和するポリマーの重量を意味する。ポリマーは、スルホン酸基、スルホンアミド基などを含むすべてのプロトン供与性の基を含む。

「電解質膜」という用語は、イオン含有ポリマーを含む膜 (イオン交換膜としても知られる) を意味する。イオン含有ポリマーは、一般的に、結合カチオン又は結合アニオンのいずれかを主として含有する。ポリマーの結合イオンの対イオンは、特に電界又は濃度勾配の影響下で、膜のポリマーマトリクスを通して移動できる。

「ポリマー」という用語は、少なくとも10,000ダルトンの数平均分子量 (M n) 、少なくとも25,000ダルトンの数平均分子量 (M n) 、少なくとも50,000ダルトンの数平均分子量 (M n) 、少なくとも100,000ダルトンの数平均分子量 (M n) 、少なくとも300,000ダルトンの数平均分子量 (M n) 、少なくとも500,000ダルトンの数平均分子量 (M n) 、少なくとも750,000ダルトンの数平均分子量 (M n) 、少なくとも1,000,000ダルトンの数平均分子量 (M n) 又は少なくとも1,500,000ダルトンの数平均分子量 (M n) を有する、かつ加工性を損なうほどには高い分子量ではない、マクロ構造を指す。

「ポリマー主鎖」という用語は、このポリマーの主な連続鎖を指す。

本明細書ではまた、端点による範囲の列挙は、その範囲内に含まれるすべての数を含む (例えば、1 ~ 10 は、1 . 4、1 . 9、2 . 33、5 . 75、9 . 98 などを含む) 。

【 0 0 1 3 】

【 0 0 1 3 】 本明細書ではまた、「少なくとも1つ」の用語を挙げた場合、1以上のすべての数を含む (例えば、少なくとも2、少なくとも4、少なくとも6、少なくとも8、少なくとも10、少なくとも25、少なくとも50、少なくとも100 など) 。

【 0 0 1 4 】

【 0 0 1 4 】 図1は、単一セルレドックスフロー電池システム10の例示的な一実施形態を示すものであり、本システムは、アノライトを収容するためのアノライト貯蔵タンク11と、集電体板12及び16と、アノード13と、ポリマー電解質膜14と、カソード15と、カソライトを収容するためのカソライト貯蔵タンク17と、を含む。

【 0 0 1 5 】

【 0 0 1 5 】 アノライトタンクから出たアノライト流体は、アノライト導管からアノライト入口を経て電気化学セルに送達され、アノライト出口を経て電気化学セルを出て、再びアノライトタンクに送達される。同様に、カソライト流体は、電気化学セルのカソライト入口に送達され、カソライト出口から出て、再びカソライトタンクに送達される。一部の実施形態では、2つ以上の貯蔵タンクが使用され、例えば、充電されたアノライトを貯蔵するためのタンクと、放電されたアノライトを貯蔵するためのタンクとが使用される。

【 0 0 1 6 】

【 0 0 1 6 】 概して、電気化学セルは、2つのハーフセルを備え、各ハーフセルは、アノライト又はカソライトのいずれかを収容する。アノライトとカソライトとは、異なる酸化状態の同じ化学物質を含んでもよいし、化学物質が異なってもよい。電気エネ

10

20

30

40

50

ルギーを与えると、一方のハーフセルにある化学種は、そのハーフセルの電極に電子を奪われ（酸化）、その間、他方のハーフセルにある化学種は、その他方のハーフセルの電極から電子を獲得する（還元）。

【0017】

【0017】 本開示の一部の実施形態では、レドックスフロー電池システムを、バナジウムレドックスフロー電池（VRFB）との関連で説明する。ここで、 V^{3+}/V^{2+} 硫酸溶液は、負極電解質（「アノライト」）として作用し、 V^{5+}/V^{4+} 硫酸溶液は、正極電解質（「カソライト」）として作用する。しかしながら、非限定的な例として、 V^{2+}/V^{3+} 対 $Br^-/ClBr_2$ 、 Br_2/Br^- 対 S/S^{2-} 、 Br^-/Br_2 対 Zn^{2+}/Zn 、 Ce^{4+}/Ce^{3+} 対 V^{2+}/V^{3+} 、 Fe^{3+}/Fe^{2+} 対 Br_2/Br^- 、 Mn^{2+}/Mn^{3+} 対 Br_2/Br^- 、 Fe^{3+}/Fe^{2+} 対 Ti^{2+}/Ti^{4+} などを含む、他の酸化還元化学作用も企図され、本開示の範囲内であることを理解されたい。

10

【0018】

【0018】 レドックスフロー電池システム10は、タンク11及び17それぞれからのアノライト及びカソライトを、電気化学セル内へと（例えばポンプを用いて）循環させることによって働く。セルは、電気化学セルと電氣的に連通する電力要素及び制御要素による指示どおりに、エネルギーを放出又は貯蔵するように働く。

【0019】

【0019】 レドックスフロー電池では、電解質膜が、電気化学セルを正極側と負極側とに隔てる。電解質膜を隔壁として使用することにより、選択されたイオン（例えば、 H^+ ）が膜を介して移動でき、カソードとアノードとにおけるイオンバランスを変え、その間、異なる価数の他のイオン（バナジウムイオンなど）が互いに混合して電池を放電させることがないようにする。

20

【0020】

【0020】 有利なことに、本開示の電解質膜は、良好な機械強度及び化学安定性を有し、他のイオンに対するプロトン選択性の改善がみられ、これらの電池を自己放電しにくくしていることが分かった。

【0021】

【0021】 本開示のポリマー電解質膜は、スルホン酸を含む複数のペンダント基と、スルホンアミドを含む複数のペンダント基と、を含む。官能基のこの組み合わせは、両方のタイプのペンダント基を含むポリマーを合成することによって又は異なるポリマーを混合することによって作ることができる。

30

【0022】

【0022】 スルホン酸基とスルホンアミド基との両方とも、ポリマー主鎖から分枝したペンダント基として存在する。

【0023】

【0023】 スルホン酸を含む複数のペンダント基は、 $-[S(=O)_2O]H$ 及び/又は $-[S(=O)_2O]^- M^+$ 部分を含み、ここで、Mは、カチオン（例えば、Ca、Kなど）である。スルホン酸の複数のペンダント基を含むこのようなポリマーは、当技術分野で知られる技法を用いて作ることができる。またこのようなポリマーは、市販されており、例えば、「ナフィオン」の商品名で販売されている。場合により、ポリマーは、スルホン酸基へと加水分解できる、複数のペンダント酸フッ化物基を含んでもよい。適切なポリマー主鎖は、ビニル基、スチレン基、パーフルオロエチレン基、アクリレート基、エチレン基、プロピレン基、エポキシ基、ウレタン基、エステル基、及び当業者に公知の他の基のポリマー又はコポリマーを含むことができる。一実施形態では、ポリマー主鎖は、部分的にフッ素化される（炭素-水素結合及び炭素-フッ素結合の両方を含む）又は完全にフッ素化される（炭素-フッ素結合を含み、炭素-水素結合は含まない）のいずれかで、フッ素化される。ポリマーは、高度にフッ素化されてもよい、つまり、ポリマーは、40wt%以上の量でフッ素を含有し、一般的には、50wt%以上、より一般的

40

50

には、60wt%以上の量でフッ素を含有する。

【0024】

【0024】 スルホンアミドを含む複数のペンダント基は、 $-S(=O)_2NH_2$ 、 $-S(=O)_2NH^{-i}M^{+i}$ 及び / 又は $-S(=O)_2N^{-2i}M^{+2i}$ 部分を含み、ここで、Mは、カチオンから選択される（例えば、Ca、Kなど）。スルホンアミドの複数のペンダント基を含むこのようなポリマーは、当技術分野で知られる技法を用いて作ることができる。例えば、酸フッ化物部分をアンモニアと反応させて、スルホンアミドを得ることができる。適切なポリマー主鎖は、ビニル基、スチレン基、パーフルオロエチレン基、アクリレート基、エチレン基、プロピレン基、エポキシ基、ウレタン基、エステル基、及び当業者に公知の他の基のポリマー又はコポリマーを含むことができる。一実施形態では、ポリマー主鎖は、部分的にフッ素化される（炭素 - 水素結合及び炭素 - フッ素結合の両方を含む）又は完全にフッ素化される（炭素 - フッ素結合を含み、炭素 - 水素結合は含まない）のいずれかで、フッ素化される。ポリマーは、高度にフッ素化されてもよい、つまり、ポリマーは、40wt%以上の量でフッ素を含有し、一般的には、50wt%以上、より一般的には、60wt%以上の量でフッ素を含有する。

10

【0025】

【0025】 一実施形態では、ポリマー電解質樹脂は、スルホン酸を含む複数のペンダント基と、スルホンアミドを含む複数のペンダント基と、を含む、ポリマーを含む。例えば、複数の酸フッ化物基（ $-SO_2F$ ）を含むポリマーを、酸フッ化物基の一部をスルホンアミド基に変換する化学量未満のアンモニアと反応させると、酸フッ化物を含む複数のペンダント基とスルホンアミドを含む複数のペンダント基との両方を含むポリマーが得られる。次いで、ポリマーを、当技術分野で知られるように、例えば水と場合により塩基との存在下で加水分解して、スルホン酸を含む複数のペンダント基と、スルホンアミドを含む複数のペンダント基とを含むポリマーを形成できる。加水分解段階の前又は後のいずれかで、このポリマーを（後述のように）膜にすることができる。別の例として、酸フッ化物部分を含むモノマーと、スルホンアミド部分を含むモノマーとを共に重合して、酸フッ化物を含む複数のペンダント基と、スルホンアミドを含む複数のペンダント基との両方を含むポリマーを形成する。その後、このポリマーを加水分解して、酸フッ化物基をスルホン酸基へと変換し、膜にする（順不同）。

20

【0026】

【0026】 別の実施形態では、ポリマー電解質樹脂は、(i) スルホン酸を含む複数のペンダント基を含む第1のポリマーと、(ii) スルホンアミドを含む複数のペンダント基を含む第2のポリマーと、を含む。例えば、複数の酸フッ化物基（ $-SO_2F$ ）を含むポリマーを、酸フッ化物基をスルホンアミド基に変換する過剰量のアンモニアと反応させると、スルホンアミドを含む複数のペンダント基を含むポリマーが得られる。次いで、このポリマーを第2のポリマーと混合でき、これは、酸フッ化物を含む複数のペンダント基（後に加水分解される）又はスルホン酸を含む複数のペンダント基のいずれかを含むポリマーであり得る。第1及び第2のポリマーは、共に液体溶液中で混合又はドライブレンドのいずれかを行われ、膜にされる。

30

【0027】

【0027】 スルホン酸を含む複数のペンダント基及びスルホンアミドを含む複数のペンダント基は、一般的に、300よりも大きい当量（EW）、400よりも大きい当量（EW）、又は800よりも大きい当量（EW）、かつ1200未満の当量（EW）、1100未満の当量（EW）、1000未満の当量（EW）、又は900未満の当量（EW）を得るのに十分な量で存在する。

40

【0028】

【0028】 先述のように、ペンダント基の比率を調整することによって、電解質膜の選択性及び堅牢性を最適化できる。一実施形態では、スルホン酸を含むペンダント基とスルホンアミドを含むペンダント基との比率は、20:1～1:2であり、10:1～3:2のことさえある。

50

【 0 0 2 9 】

[0 0 2 9]

電解質膜は、当技術分野で知られる技法を用いて作ることができ、例えば、ポリマーを含む液体組成物をキャストイングし、乾燥及び場合によりアニールして、膜を形成することによって、又は溶融ポリマーを押出成形することによって、作ることができる。

【 0 0 3 0 】

[0 0 3 0] 一実施形態では、電解質膜は、ポリマーを含む液体組成物と溶媒とからキャストイングされる。例示的な溶媒としては、水、N, N - ジメチルホルムアミド、N, N - ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、N - メチル - 2 - ピロリドン及びヘキサメチルホスホンアミドなどの極性有機溶媒が挙げられ、メタノール及びエタノールなどのアルコールも使用できる。液体組成物中のポリマーの量は、好ましくは、溶媒の全質量に対する質量で 0 . 1 ~ 5 0 % の範囲内である。キャストイング後、溶媒は、例えば、低温乾燥することによって（場合により減圧下で）、除去される。

【 0 0 3 1 】

[0 0 3 1] 一実施形態では、電解質膜は、ポリマーを含む液体組成物を吸収させた後に溶媒を除去して、機械的支持体の細孔内にポリマーを埋め込んだ、多孔性支持体を備え得る。場合により、このポリマーは、機械的支持体の細孔中で架橋され得る。場合により、この多孔性支持体にモノマーが吸収され、次に、このモノマーが重合及び/又は架橋されて、機械的支持体の細孔内にポリマーが埋め込まれ得る。通常、多孔性支持体は非導電性である。通常、多孔性支持体は、フルオロポリマーを含み、より一般的には、延伸 P T F E（ポリテトラフルオロエチレン）などの過フッ素化されたフルオロポリマーを含む。他の例示的な多孔性支持体としては、ファイバーガラス、ポリマーファイバー、ファイバーマット、有孔フィルム及び多孔性セラミックが挙げられる。

【 0 0 3 2 】

[0 0 3 2] ポリマーに加えて、ポリマー電解質膜は、充填剤を更に含み得る。例示的な充填剤としては、シリカ、二酸化チタン、酸化バナジウム又はポリマー（例えば、フッ化ポリビニリデン、ポリテトラフルオロエチレンなど）が挙げられる。このような充填剤を、キャストイングの前に液体組成物に添加してもよいし、押出成形の前にポリマーと混合してもよい。

【 0 0 3 3 】

[0 0 3 3] 本開示のポリマー電解質膜の厚さは、200 マイクロメートル未満、90 マイクロメートル未満、60 マイクロメートル未満、又は30 マイクロメートル未満、かつ5 マイクロメートルよりも大きい、10 マイクロメートルよりも大きい、15 マイクロメートルよりも大きい、20 マイクロメートルよりも大きい、又は25 マイクロメートルよりも大きい。レドックス電池のための電解質膜の厚さが5 μm 未満である場合、レドックス電池の電子的な短絡と共に非プロトン性化学種のクロスオーバーが増加し、その一方で、厚さが200 μm よりも厚い場合、電解質膜の電気抵抗が増加し、レドックス電池の発電性能は低下する傾向がある。

【 0 0 3 4 】

[0 0 3 4] 一実施形態では、本開示のポリマー電解質膜は、非プロトン性イオンのクロスオーバーを抑制した。前述のように、ポリマー電解質膜は、プロトンが2つの電極間を移動できるようにすると同時に、膜を介する非プロトンイオンの動きを阻止すべきである。非プロトンイオンが、レドックスフロー電池の一方の側（例えば、アノード）から他方の側（例えば、カソード）へと移動することは、「クロスオーバー」と呼ばれ、セルのクーロン効率を低下させる場合がある。本開示の一実施形態では、ポリマー電解質膜のクロスオーバーは、厚さとは独立の材料特性として表され、25 の温度のとき、1 . 4 M（モラ - ）の VO^{2+} 濃度かつ2 . 6 Mの硫酸濃度では、 $5 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 / \text{分}$ 以下、 $3 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 / \text{分}$ 以下、 $2 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 / \text{分}$ 以下又は $1 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 / \text{分}$ 以下である。

【 0 0 3 5 】

【0035】 一実施形態では、本開示のポリマー電解質膜の伝導度は、25 かつ相対湿度100%で試験した場合、少なくとも20 mS / cm、30 mS / cm、50 mS / cm、80 mS / cm又は90 mS / cmである。

【0036】

【0036】 膜の選択性は、電圧効率とクーロン効率との両方を1つの項に結合した、エネルギー効率に関連する。エネルギー効率は、透過度と伝導度とを乗じたものとして表される場合、厚さとは独立な材料特性である。一実施形態では、本開示のポリマー電解質膜の選択性は、 30×10^{-4} S分 / cm³ よりも大きい、 50×10^{-4} S分 / cm³ よりも大きい、又は 55×10^{-4} S分 / cm³ よりも大きい。

【0037】

【0037】 本開示のポリマー電解質膜は、特定のアプリケーション向けに「調整」できる。例えば、スルホン酸部分は、伝導度を高める傾向があり、スルホンアミド部分は、クロソオーバーを抑制するが、伝導度を下げる傾向がある。伝導度が高いほど、所与の厚さにおける抵抗は小さくなる。よって、スルホン酸部分及びスルホンアミド部分を用いてポリマー電解質膜の組成を変えて、様々な動作条件下で作動するように膜を修正し、それによって、レドックスフロー電池の働きの効率を向上させることができる。

【0038】

【0038】 一実施形態では、本開示のポリマー電解質膜は、化学安定性を有する。換言すると、ポリマー電解質膜は、加水分解条件及び酸化条件に耐えることができる。例えば、1.4 MのVO³⁺と2.6 Mの硫酸とを含む溶液に3ヶ月浸漬した後に、(許容誤差範囲内で)膜の重量損失がない又は(膜なしの対照溶液と比較して、許容範囲内で)VO³⁺濃度の変化がない。

【0039】

【0039】 一実施形態では、本開示のポリマー電解質膜は、良好な物理特性を有する。例えば、ポリマー電解質膜は、カソライト及び/又はアノライトに溶解せず、ポリマー電解質は、膨潤の際にも寸法が安定している。

【0040】

【0040】 一実施形態では、本開示の電解質膜は、ガラスペーパー、ガラス織布、セラミック不織布、多孔性基材及び不織布などの様々な強化層を必要に応じて含んでもよい。一実施形態では、本開示の電解質膜は、第2のポリマー層と密着して、2つの相異なる層を有する膜を形成する。このような第2のポリマー層は、例えば、本開示の電解質膜上に積層又は表面被覆され得る、ポリフルオロスルホン酸又は多孔性支持体膜を含む。

【0041】

【0041】 本開示のポリマー電解質膜は、アノード及びカソードの2つの電極間に配置される。電極は金属を含む。一部の実施形態では、電極は、例えば、炭素紙、フェルト若しくは織布又は多孔性金属メッシュである。

【0042】

【0042】 膜及び2つの電極は、場合によりフィールドフローパターンをエッチングされた、集電体板の間に挟まれ、次いで、一つに合わせて、各層が隣接する層と接触するように、好ましくは、密着するようにする。

【0043】

【0043】 アノライト及びカソライトは、流体電解質である。一実施形態では、流体電解質は、液体電解質である。一実施形態では、液体電解質は、水溶液である。水溶液電解質は、例えば、鉄 - クロム系、チタン - マンガン - クロム系、クロム - クロム系、鉄 - チタン系、又はバナジウム系の水溶液を含む。

【0044】

【0044】 「充電」モードでは、電力要素及び制御要素は、電源に接続され、電気エネルギーを化学ポテンシャルとしてカソライト及びアノライト中に貯蔵するように働く。電源は、発電することが知られ、風力発電、太陽光発電及び水力発電などの再生可能電源を含む、任意の電源であり得る。燃焼などの従来の電源もまた使用できる。

10

20

30

40

50

【 0 0 4 5 】

【 0 0 4 5 】 放電モードでは、レドックスフロー電池システムは、カソライト及びアノライト中に貯蔵された化学ポテンシャルを電気エネルギーへと変換するように働く。電気エネルギーは、その後、電気負荷を与える電力要素及び制御要素による要求に応じて放電される。

【 0 0 4 6 】

【 0 0 4 6 】 図 1 に、単一の電気化学セルを示す。高圧 / 高出力のシステムを得るために、複数の単一の電気化学セルを共に直列に組み立てて、電気化学セルスタックを形成してもよい。次いで、いくつかのセルスタックを更に共に組み立てて、電池システムを形成してもよい。メガワット級の R F B システムを作ることができ、このシステムは、概して複数のセルスタックを有し、例えば、各セルスタックには、20 を超える電気化学セルがある。個々の電気化学セルについて説明したように、スタックには、電気化学的充電及び放電の際に、ポリマー電解質膜及び集電体に対して垂直な軸に沿って、セルスタックを通して電子を流す、正及び負の集電体が配置される。

10

【 0 0 4 7 】

【 0 0 4 7 】 本開示の例示的な実施形態としては、以下が挙げられるが、これらに限定されない：

【 0 0 4 8 】

【 0 0 4 8 】 実施形態 1

(a) アノライト及びカソライトと、

20

(b) (i) ポリマー、(i i) スルホン酸を含む複数のペンダント基、及び (i i i) スルホンアミドを含む複数のペンダント基を含む、ポリマー電解質膜と、を備える、レドックスフロー電池システム。

【 0 0 4 9 】

【 0 0 4 9 】 実施形態 2

ポリマーが、スルホン酸を含む複数のペンダント基と、スルホンアミドを含む複数のペンダント基と、を有する、実施形態 1 に記載のレドックスフロー電池システム。

【 0 0 5 0 】

【 0 0 5 0 】 実施形態 3

ポリマー電解質膜が、(i) スルホン酸を含む複数のペンダント基を有する第 1 のポリマーと、(i i) スルホンアミドを含む複数のペンダント基を有する第 2 のポリマーと、を含む、実施形態 1 に記載のレドックスフロー電池システム。

30

【 0 0 5 1 】

【 0 0 5 1 】 実施形態 4

アノライト導管と、カソライト導管と、を更に含む、実施形態 1 から 3 のいずれか 1 つに記載のレドックスフロー電池システム。

【 0 0 5 2 】

【 0 0 5 2 】 実施形態 5

スルホンアミドを含む複数のペンダント基に対する、スルホン酸を含む複数のペンダント基の比率が、20 : 1 ~ 1 : 2 である、実施形態 1 から 4 のいずれか 1 つに記載のレドックスフロー電池システム。

40

【 0 0 5 3 】

【 0 0 5 3 】 実施形態 6

スルホン酸を含む複数のペンダント基及びスルホンアミドを含む複数のペンダント基の当量が、1200 未満である、実施形態 1 から 5 のいずれか 1 つに記載のレドックスフロー電池システム。

【 0 0 5 4 】

【 0 0 5 4 】 実施形態 7

ポリマーが、部分的にフッ素化又は過フッ素化される、実施形態 1 から 6 のいずれか 1 つに記載のレドックスフロー電池システム。

50

【 0 0 5 5 】

[0 0 5 5] 実施形態 8

ポリマー電解質膜が、(i) ポリマーと、(i i) スルホン酸を含む複数のペンダント基と、(i i i) スルホンアミドを含む複数のペンダント基と、を含む液体組成物の、キャスト製膜により形成される、実施形態 1 から 7 のいずれか 1 つに記載のレドックスフロー電池システム。

【 0 0 5 6 】

[0 0 5 6] 実施形態 9

スルホンアミドを含む複数のペンダント基が、ポリマー電解質膜の断面全体に実質的に一様に分布する、実施形態 1 から 8 のいずれか 1 つに記載のレドックスフロー電池システム。

10

【 0 0 5 7 】

[0 0 5 7] 実施形態 1 0

ポリマー電解質膜が、充填剤を更に含む、実施形態 1 から 9 のいずれか 1 つに記載のレドックスフロー電池システム。

【 0 0 5 8 】

[0 0 5 8] 実施形態 1 1

充填剤が、シリカ、二酸化チタン、酸化バナジウム及びフッ化ポリビニリデンのうちの少なくとも 1 つから選択される、実施形態 1 0 に記載のレドックスフロー電池システム。

20

【 0 0 5 9 】

[0 0 5 9] 実施形態 1 2

ポリマー電解質膜が、支持体を含む、実施形態 1 から 1 1 のいずれか 1 つに記載のレドックスフロー電池システム。

【 0 0 6 0 】

[0 0 6 0] 実施形態 1 3

ポリマー電解質膜の厚さが、25 ~ 50 マイクロメートルである、実施形態 1 から 1 2 のいずれか 1 つに記載のレドックスフロー電池システム。

【 0 0 6 1 】

[0 0 6 1] 実施形態 1 4

アノライトが、液体電解質である、実施形態 1 から 1 3 のいずれか 1 つに記載のレドックスフロー電池システム。

30

【 0 0 6 2 】

[0 0 6 2] 実施形態 1 5

ポリマー電解質膜が、第 2 のポリマー層と密着して、多層膜を形成する、実施形態 1 から 1 4 のいずれか 1 つに記載のレドックスフロー電池システム。

【 0 0 6 3 】

[0 0 6 3] 実施形態 1 6

(i) ポリマーと、(i i) スルホン酸を含む複数のペンダント基と、(i i i) スルホンアミドを含む複数のペンダント基と、を含む液体組成物の、キャスト製膜により形成される、固体ポリマー電解質膜。

40

【 0 0 6 4 】

[0 0 6 4] 実施形態 1 7

(i) ポリマーと、(i i) スルホン酸を含む複数のペンダント基と、(i i i) スルホンアミドを含む複数のペンダント基と、を含む、固体ポリマー電解質膜であって、スルホンアミドを含む複数のペンダント基が、固体ポリマー電解質膜の断面全体に実質的に一様に分布する、固体ポリマー電解質膜。

【 0 0 6 5 】

[0 0 6 5] 実施形態 1 8

ポリマーが、(i) スルホン酸を含む複数のペンダント基と、(i i) スルホンアミドを含む複数のペンダント基と、を含む、実施形態 1 6 又は 1 7 に記載の固体ポリマー電解

50

質膜。

【0066】

[0066] 実施形態19

液体組成物が、(i)スルホン酸を含む複数のペンダント基を含む第1のポリマーと、(ii)スルホンアミドを含む複数のペンダント基を含む第2のポリマーと、を含む、実施形態16に記載の固体ポリマー電解質膜。

【0067】

[0067] 実施形態20

固体ポリマー電解質膜が、(i)スルホン酸を含む複数のペンダント基を含む第1のポリマーと、(ii)スルホンアミドを含む複数のペンダント基を含む第2のポリマーと、を含む、実施形態17に記載の固体ポリマー電解質膜。

10

【0068】

[0068] 実施形態21

スルホンアミドを含む複数のペンダント基に対する、スルホン酸を含む複数のペンダント基の比率が、20:1~1:2である、実施形態16から20のいずれか1つに記載の固体ポリマー電解質膜。

【0069】

[0069] 実施形態22

スルホン酸を含む複数のペンダント基及びスルホンアミドを含む複数のペンダント基の総当量が、1200未満である、実施形態16から21のいずれか1つに記載の固体ポリマー電解質膜。

20

【0070】

[0070] 実施形態23

ポリマーが、部分的にフッ素化又は過フッ素化される、実施形態16から22のいずれか1つに記載の固体ポリマー電解質膜。

【0071】

[0071] 実施形態24

固体ポリマー電解質膜が、充填剤を更に含む、実施形態16から23のいずれか1つに記載の固体ポリマー電解質膜。

【0072】

[0072] 実施形態25

充填剤が、シリカ、二酸化チタン、酸化バナジウム及びフッ化ポリビニリデンのうちの少なくとも1つから選択される、実施形態24に記載の固体ポリマー電解質膜。

30

【0073】

[0073] 実施形態26

固体ポリマー電解質膜を備える電気化学デバイスを提供すること、ここで、固体ポリマー電解質膜は、(i)ポリマーと、(ii)スルホン酸を含む複数のペンダント基と、(iii)スルホンアミドを含む複数のペンダント基と、を含み、且つ、第1及び第2の主面を有する、と、

40

固体ポリマー電解質膜の第1の主面にカソライトを接触させることと、

固体ポリマー電解質膜の第2の主面にアノライトを接触させることと、

固体ポリマー電解質膜を介してカソライトとアノライトとの間に電圧を印加することと、を含む、レドックスフロー電池の使用方法。

【実施例】

【0074】

[0074] 本開示の利点及び実施形態を以降の実施例によって更に説明するが、これら実施例において列挙される特定の材料及びその量、並びに他の条件及び詳細は、本発明を不当に制限するものと解釈されるべきではない。これらの実施例では、すべての百分率(%)、割合、及び比率は、特に指示しない限り重量による。

【0075】

50

【0075】 特に記載するか又は明らかなでない限り、すべての材料は、市販されている（例えばSigma-Aldrich Chemical Company（米国ウィスコンシン州ミルウォーキー）又はAlfa Aesar（米国マサチューセッツ州ワードヒル）から）か、又は当業者に既知である。

【0076】

【0076】 次の略語が、以下の実施例で使用される：cm = センチメートル、min = 分、hr = 時間、mA = ミリアンペア、mol = モル、mg = ミリグラム、mm = ミリメートル、μm = マイクロメートル、M = モーラ、MPa = メガパスカル、psig = 重量ポンド毎平方インチゲージ圧、rpm = 回転 / 分、mS = ミリシーメンス、S = シーメンス、V = ボルト及びwt = 重量。

10

【0077】

【0077】 方法

【0078】

【0078】 スルホンアミド含有率

【0079】

【0079】 スルホンアミド含有率を、分光計（「Bruker A500 NMR」の商品名でBruker Corp.（米国マサチューセッツ州ビレリカ）から購入）で測定し、-107 ~ -126 ppmで見られる、スルホニルフルオリド官能基、スルホンアミド官能基、ビススルホニルイミド官能基及びスルホン酸官能基に関連する、¹⁹F スペクトルのCF₂ ピーク積分値を比較することにより計算した。

20

【0080】

【0080】 伝導度

【0081】

【0081】 膜の試験は、製膜時のまま前処理なしで行った。膜サンプルを、25（相対湿度100%）で水に浸漬した。伝導度測定を、Bekk-Tech BT-112（Scribner Associates Inc.（米国ノースカロライナ州サザンパインズ）が販売）4端子プローブ面方向伝導率セルにおいて、25の完全に飽和した不活性ガス流下で行った。

【0082】

【0082】 バナジウム透過度

30

【0083】

【0083】 バナジウムのクロスオーバーに関する膜の試験を、PermeGear Inc.（米国ペンシルベニア州ヘラータウン）の膜透過実験セルを用いて行った。2つのハーフセル間に膜を配置し、機械的に密閉した。恒温槽を用いて、温度を25で一定に保った。セルの一方の区画において、1.4 MのVO²⁺と2.6 Mの硫酸との溶液を、膜の一方の側に接触させて添加した。また、膜の他方の側の区画において、等容積の2.6 Mの硫酸を添加した。続く約24時間にわたって、複数のアリコートを採用し、VO²⁺の吸収ピークに対応する約760 nmにおけるUV-VIS吸収減衰に関して分析した。時間に対する吸収の傾き、検量線、及び乾燥時の測定膜厚から、透過度の数値を得た。

40

【0084】

【0084】 選択性

【0085】

【0085】 バナジウム透過度に伝導度を乗じて、選択性を計算した。

【0086】

【0086】 実施例1

【0087】

【0087】 米国特許第7,348,088号の説明のように、375グラムの695当量のパーフルオロスルホニルフルオリド機能性ポリマーを水中固体含有率26.9 wt %で生成し、600 mLのParrの反応器（Parr Instruments（米

50

国イリノイ州モリーン)から入手)に投入し、反応器を密閉した。反応器を170rpmで攪拌しながら5に冷却し、保持した。真空ポンプ(Welch Vacuum-Gardner Denver(米国イリノイ州ナイルズ)から「WELCH 1400N」の商品名で入手)で20分間減圧した。 NH_3 (Matheson(米国ミネソタ州ニューブライトン)製)を90psi(0.62MPa)で注入し、7時間保持した。内容物を取り出して、100グラムの2MのLiOHと混合した。溶液をデシケーターチャンバに配置し、減圧して、遊離 NH_3 を除去した。次いで、溶液を、イオン交換樹脂ビーズ(Rohm and Haas(米国ペンシルベニア州フィラデルフィア)から「AMBERLITE IR120 H⁺」の商品名で入手)を含有するイオン交換カラムに通し、次にイオン交換樹脂ビーズ(Rohm and Haasから「AMBERLITE IRA 68」の商品名で入手)を含有するイオン交換カラムに通した後、イオン交換樹脂ビーズ(Rohm and Haasから「AMBERLITE IR120 H⁺」の商品名で入手)を含有するカラムへ更に2回通した。最終的な溶液のpHは、1.9であり、¹⁹F NMRは、合わせて13モル%のスルホンアミド基及びスルホン酸基で構成された、スルホンアミド官能基を示した。ポリマー溶液を、固体になるまで85のオープン中で乾燥させた。

10

20

30

40

50

【0088】

【0088】 5.0グラムの乾燥したポリマーを、19.6グラムのエタノール(DLI(米国ペンシルベニア州キングオブブルシア)のKoptec、200ブルーフ)と8.4グラムの純水とに添加し、混合して、均一な溶液とし、次いで、16mil(0.41mm)厚の湿潤膜となるように塗布し、120で20分間乾燥させた後、160で10分間、そして200で10分間乾燥させた。

【0089】

【0089】 実施例2

【0090】

【0090】 5.59グラムのパーフルオロスルホン酸ポリマー(825当量のPFSA。3M Co.(米国ミネソタ州セントポール)から入手可能)を、82/18wt%のメタノール/水において固体含有率44wt%として、また40モル%のスルホン酸官能基と62モル%のスルホンアミド官能基とを含有する、7.87グラムのコポリマーを、80/20wt%のメタノール/水において固体含有率10wt%として、これらを組み合わせ、混合することによって、15wt%のスルホンアミド官能基を含有する混合サンプルを作成した。膜を12mil(0.30mm)の湿潤厚さで塗布し、室温で4分間乾燥した後、140で30分間、そして200で10分間乾燥させた。

【0091】

【0091】 実施例3

【0092】

【0092】 (70/30のエタノール/水において)固体含有率25%の溶液を10mil(0.25mm)湿潤厚さで塗布し、室温で4分間乾燥させた後、140で30分間、そして200で10分間乾燥させることによって、パーフルオロ38モル%スルホン酸及び62モル%スルホンアミド膜を作成した。イオン交換樹脂ビーズ(「Amberlite IR120 H⁺」)においてpH=3までイオン交換されたポリマー溶液を、固体になるまで110のオープン中で乾燥させることにより、コポリマーを作成した。このポリマー溶液は、水又は50/50wt%の水/メタノール中における、いくつかのポリマー分散反応物を混合したものであり、これらの反応物は、Parrの反応器において、固体含有率4~8wt%、200rpmで、3モルのLiOH/スルホンアミド基及びスルホン酸基と共に、220~250で1時間かけて作成したものである。ポリマー投入物は、いくつかのアミド化処理から得られ、その調製は、~150グラムの4時間/110で減圧乾燥した836当量のポリパーフルオロスルホンフルオリド機能性ポリマー(米国特許第6,624,328号及び同第7,348,088号の説明のように生成)を、~200グラムの乾燥アセトニトリルと共にParrの反応器内に配置して

、 - 20 ~ - 40 まで冷却することによって行った。~ 250 rpmで~ 7時間攪拌しながら、無水NH₃ガスを30 psig (0.21 MPa) ~ 90 psig (0.62 MPa) まで加え、次いで、加圧下で一晩自然に温度上昇させた。排気後、ポリマーをアセトニトリル及びParrの反応容器から取り出し、次いで、分散させる前に自然乾燥させた。

【0093】

[0093] 実施例4

【0094】

[0094] 330グラムの固体含有率28.6 wt %の879当量のパーフルオロスルホニルフルオリドポリマー溶液をParrの反応器に配置し、密閉した。真空ポンプ (Gardner Denver (米国イリノイ州ナイルズ) から「WELCH 1400N」の商品名で入手) で20分間減圧し、次いで、30 まで加温した。NH₃ガスを60 psig (0.41 MPa) の圧力で注入した。温度及び圧力を9.5時間保持し、その後、NH₃の供給を停止し、反応器を一晩自然冷却させた。178グラムの2MのLiOH溶液を添加し、溶液をロータリーエバポレータ (rotovap) で乾燥させて、揮発性物質を除去した。次いで、溶液をH⁺形のAMBERLITE IR-120ビーズを含有するカラムに2回通し、固体ポリマーになるまで80 のオープン中で乾燥させた。溶液を(80/20 wt %) メタノール/水の溶液中に固体含有率10 wt %で溶解し、イオン交換樹脂ビーズ (Rohm and Haas から「Amberlite IRA 67」の商品名で入手) を含有するカラムに通した後、AMBERLITE IR 120 H⁺ビーズを含有するカラムに通し、その後、85 のオープン中で乾燥させた。固体含有率15 wt %の(90/10 wt %のエタノール/水) 溶液を調製し、20 ml (0.51 mm) の湿潤厚さで塗布し、120 で20分間オープン中で乾燥させた後、160 で10分間、そして200 で10分間オープン中で乾燥させた。

10

20

【0095】

[0095] 実施例5

【0096】

[0096] ポリマーA: 米国特許第6,624,328号及び第7,348,088号に記載の方法で作成された、減圧下で90 のオープン中で一晩乾燥した、821当量のパーフルオロスルホニルフルオリドのポリマーグラム1 kgを、N₂ パージしたドライアイスコンデンサを備える乾燥三口フラスコに投入した。冷却用として、ドライアイス/アセトンをフラスコバス及びコンデンサに投入した。ポリマーが湿潤したようにみえるまで (~ 1.5時間) アンモニアガスを、加えた。アンモニアの添加を止めた後、~ 600 mLのドライアイスで冷却した乾燥アセトニトリルを添加した。反応フラスコを、攪拌及び還流させながら、自然に室温まで温度上昇させた (一晩)。その際、最初の6時間は、コンデンサにドライアイスを加え続けた。次いで、ポリマーを取り出して、自然乾燥させ、乾燥スルホンアミド (NH₄⁺) 機能性ポリマーを作成した。

30

【0097】

[0097] ポリマーB - 201グラムの減圧下で乾燥した上述のポリマーAを、1100グラムの乾燥アセトニトリル及び127グラムのトリエチルアミンに添加し、N₂ 雰囲気下のコンデンサで4時間還流させた。液体を蒸留して除去した後、乾燥ポリマーを得た。大きなポリマー塊を細かくし、1100グラムの乾燥アセトニトリルを添加し、この混合物を~ 3 に冷却した後、590グラムのパーフルオロプロパン-1,3ジスルホニルフルオリドを滴下し、次いで、127グラムのトリエチルアミンを滴下した。混合物を~ 10時間反応させ、その後、自然に温度上昇させた。次いで、ポリマーグラムをロータリーエバポレータに配置し、乾燥させ、ビススルホニルイミド官能基とスルホニルフルオリド官能基とを含有するポリマーBを得た。

40

【0098】

[0098] 46グラムの上記ポリマーBからのポリマー「グラム」を、77グラムの乾燥CH₃CNと共に、600 mLのParrの反応器へ投入し、密閉した。次いで

50

、反応器を冷却し、内部を真空ポンプ（「WELCH 1400N」の商品名で入手）で20分間減圧した。-23の温度で、NH₃ガスを混ぜ、ガス投入とガス遮断とを繰り返して、温度を確実に-16未満に保つようにした。1.5時間後、温度は-21であり、圧力は20psi（0.14MPa）であった。反応を更に3時間継続させた後、それ以上NH₃を加えずに一晩自然に温度上昇させた。ポリマークラムを取り出し、自然乾燥させ、次いで、238グラムのメタノール、37グラムの水及び10グラムの水酸化リチウム一水和物と共に、Parrの反応器に投入した。そして、攪拌しながら210まで1時間加熱し、室温まで冷却し、排気し、溶液を取り出した。

【0099】

【0099】ロータリーエバポレータにおいて、288グラムのメタノール及び170グラムの純水を徐々に再度添加しながら、溶液を乾燥させて、揮発性物質を除去した。62.5グラムの2MのLiOHもまた、4.9グラムの水酸化リチウム一水和物と共に、溶液に添加した。次いで、H⁺形のイオン交換ビーズ（「Amberlite IR-120」）を含有するカラムに溶液を通した後、AMBERLITE IRA 67ビーズを含有するカラムに通し、最後にH⁺形のイオン交換ビーズ（「Amberlite IR-120」）を含有するカラムに通し、その後、固体になるまで80のオープン中で乾燥させた。63/37wt%のエタノール/水において固体含有率9.7wt%で溶液を調製し、フィルムを30mil（0.76mm）の湿潤厚さで塗布し、120で20分間乾燥した後、160で10分間、そして200で10分間乾燥させた。

【0100】

【0100】 実施例6

【0101】

【0101】7.62グラムの825当量のPFSA（パーフルオロスルホン酸ポリマー）を、82/18wt%のメタノール/水において固体含有率44wt%として、また38モル%のスルホン酸官能基と62モル%のスルホンアミド官能基とを含有する、6.45グラムのコポリマーを、80/20のメタノール/水において固体含有率10wt%として、これらを組み合わせ、混合することによって、10wt%のスルホンアミド官能基を含有する混合サンプルを作成した。膜を10mil（254ミクロン）の湿潤状態で塗布し、室温で2分間乾燥した後、140で30分間、そして200で10分間乾燥させた。

【0102】

【0102】 実施例7

【0103】

【0103】2.93グラムの825当量のPFSA（パーフルオロスルホン酸ポリマー）を、82/18wt%のメタノール/水において固体含有率44wt%として、また38モル%のスルホン酸官能基と62モル%のスルホンアミド官能基とを含有する、12.1グラムのコポリマーを、80/20のメタノール/水において固体含有率10wt%として、これらを組み合わせ、混合することによって、30wt%のスルホンアミド官能基を含有する混合サンプルを作成した。膜を20milの湿潤状態で塗布し、室温で10分間乾燥した後、140で30分間、そして200で10分間乾燥させた。

【0104】

【0104】 実施例8

【0105】

【0105】335グラムの固体含有率28.6wt%の879当量のパーフルオロスルホンフルオリドポリマー溶液をParrの反応器に配置し、密閉した。真空ポンプ（「WELCH 1400N」の商品名で入手）で数分間減圧し、次いで、50まで加温した。NH₃ガスを50psi（0.34MPa）の圧力で注入した。温度及び圧力を7時間保持し、その後、NH₃の供給を90psiまで高め、止め、反応器を一晩自然冷却させた。7.9グラムの無水LiOHを溶液に添加した。次いで、H⁺形のAMBERLITE IR-120ビーズを含有するカラムに溶液を2回通して、pHを2未満に

低下させた。溶液を、AMBERLITE IRA 67ビーズを含有するカラムに通した後、AMBERLITE IR120 H+ビーズを含有するカラムへ更に2回通し、次いで、固体ポリマーになるまで85 のオープン中で乾燥させた。固体含有率18.9 wt %の(90/10 wt %のエタノール/水)溶液を調製し、10 ml (0.25 mm)の湿潤厚さで塗布し、120 で20分間オープン乾燥させた後、160 で10分間、そして200 で10分間オープン中で乾燥させた。

【0106】

[0106] 実施例9

【0107】

[0107] 375グラムの固体含有率26.9 wt %の695当量のパーフルオロスルホンフルオリドポリマー溶液を600 mlのParrの反応器に配置し、密閉した。真空ポンプ(「WELCH 1400N」の商品名で入手)で20分間減圧し、次いで、25 まで加温した。NH₃ガスを80 psi (0.55 MPa)の圧力で注入した。温度及び圧力を7.5時間保持し、その後、NH₃の供給を停止し、反応器を一晩自然冷却させた。218グラムの2MのLiOH溶液を溶液に添加した。次いで、H⁺形のAMBERLITE IR-120ビーズを含有するカラムに溶液を2回通し、AMBERLITE IRA 68ビーズを含有するカラムに通した後、最後にAMBERLITE IR120 H+ビーズを含有するカラムへ通し、次いで、85 のオープン中で乾燥させた。固体含有率16.7 wt %の(70/30 wt %のエタノール/水)溶液を調製し、15 ml (0.38 mm)の湿潤厚さで塗布し、120 で20分間オープン乾燥させた後、160 で10分間、そして200 で10分間オープン中で乾燥させた。

【0108】

[0108] 比較例A (CE A)

【0109】

[0109] DuPont Chemicals Co. (米国デラウェア州ウィルミントン)から「ナフィオン212」の商品名で市販されている、50マイクロメートル厚のパーフルオロスルホン酸ポリマー膜1100当量。

【0110】

[0110] 比較例B (CE B)

【0111】

[0111] DuPont Chemicals Co. (米国デラウェア州ウィルミントン)から「ナフィオン117」の商品名で市販されているものを押出成形した175マイクロメートル厚のパーフルオロスルホン酸ポリマー膜1100当量。

【0112】

[0112] 上述のサンプルの一部のスルホンアミド含有率、伝導度、VO²⁺透過度及び選択性を試験した。結果を表1に示す。

【0113】

【表1】

表1

実施例	当量	スルホンアミド モル百分率	伝導度 mS/cm 25°C	VO ²⁺ 透過度 x10 ² cm ² /min	選択性 x10 ⁻⁴ S min/cm ³
6	825	10%	86	3.3	26
2	825	15%	60	2.7	22
7	825	30%	35	1.2	29
3	836	62%	23	0.4	56
1	695	13%	91	4.2	22
8	879	10%	52	1.7	30
4	879	16%	62	1.1	55
9	695	20%	80	4	20
CE A	1100	0%	71	1.6	46
CE B	1100	0%	68	5.6	12

【0114】

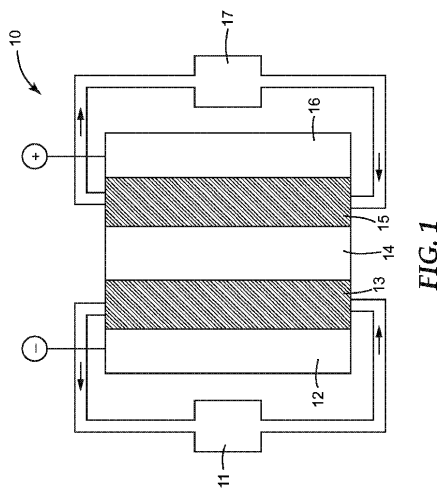
【 0 1 1 3 】 表 1 から分かるように、本開示のポリマー電解質膜は、特定のアプリケーション向けに「調整」できる。例えば、実施例 3 のポリマー電解質膜の VO^{2+} 透過度は低い（クロスオーバーが非常に少ないことを意味する）が、この膜の伝導度も低い（すなわち、抵抗率が高い）。この種の膜が有用であり得るのは、電気化学セルの性能に対する低伝導度の影響が少なく、膜のクロスオーバーが少ない、低電流密度アプリケーションである。他方、実施例 1 は、高い伝導度を有するが、 VO^{2+} 透過度もまた上昇している。

【 0 1 1 5 】



【 0 1 1 4 】 当業者であれば、本発明の範囲及び趣旨から逸脱することなく、本発明の予測可能な修正及び改変を容易に想到し得る。本発明は、説明の目的で本明細書で説明した各実施形態に限定されるべきものではない。

10

【 図 1 】



【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US2015/062246
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER H01M 8/18(2006.01)i, H01M 8/10(2006.01)i		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01M 8/18; C07C 309/07; C08F 14/18; C25B 13/00; H01M 8/10; C25B 13/04; B01J 39/20; C08J 5/22		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Korean utility models and applications for utility models Japanese utility models and applications for utility models		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) eKOMPASS(KIPO internal) & Keywords: redox flow battery, electrolyte, membrane, sulfonic acid, sulfonamide, pendent group, vanadium, permeability, perfluorosulfonyl fluoride, nafion, functional group, ammonia, thickness, equivalent weight		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 6733914 B1 (GROT, WALTHER GUSTAV et al.) 11 May 2004 See abstract; and column 1, line 9 - column 2, line 40.	1-10
A	LUO, QINGTAO et al., "Preparation and characterization of Nafion/SPEEK layered composite membrane and its application in vanadium redox flow battery", Journal of Membrane Science, 2008, Vol. 325, No. 2, pages 553-558 See abstract; and pages 554-557.	1-10
A	US 2013-0029249 A1 (HAMROCK, STEVEN JOSEPH et al.) 31 January 2013 See abstract; and paragraphs [0027]-[0031] and [0121]-[0135].	1-10
A	US 2014-0120431 A1 (ROELOFS, MARK GERRIT et al.) 01 May 2014 See abstract; and paragraphs [0058]-[0060] and [0101]-[0109].	1-10
A	US 4170537 A (SIMMONS, ROBERT B.) 09 October 1979 See column 1, line 48 - column 2, line 4.	1-10
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "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) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "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 "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 "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 "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 29 January 2016 (29.01.2016)		Date of mailing of the international search report 01 February 2016 (01.02.2016)
Name and mailing address of the ISA/KR  International Application Division Korean Intellectual Property Office 189 Cheongsa-ro, Seo-gu, Daejeon, 35208, Republic of Korea Facsimile No. +82-42-472-7140		Authorized officer CHO, Han Sol Telephone No. +82-42-481-5580 

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/US2015/062246

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 6733914 B1	11/05/2004	None	
US 2013-0029249 A1	31/01/2013	CN 102834374 A CN 104016891 A EP 2558442 A2 EP 2558442 A4 JP 2013-525519 A WO 2011-129967 A2 WO 2011-129967 A3	19/12/2012 03/09/2014 20/02/2013 30/04/2014 20/06/2013 20/10/2011 01/03/2012
US 2014-0120431 A1	01/05/2014	CN 103620846 A EP 2721676 A1 JP 2014-525115 A KR 10-2014-0043117 A WO 2012-174463 A1	05/03/2014 23/04/2014 25/09/2014 08/04/2014 20/12/2012
US 4170537 A	09/10/1979	US 4170538 A US 4170539 A US 4253935 A	09/10/1979 09/10/1979 03/03/1981

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US

(72)発明者 シェイバーク, マーク エス.
アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427
, スリーエム センター

(72)発明者 ホーゲン, グレゴリー エム.
アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427
, スリーエム センター

(72)発明者 ハムロック, スティーブン ジェイ.
アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427
, スリーエム センター

(72)発明者 シオン, パ エヌ.
アメリカ合衆国, オハイオ州, アクロン, イーストウッド アヴェニュー 2275

Fターム(参考) 4F071 BA01 BB02 BC01 FA01 FA03 FA05 FB01 FB07 FC01 FD04
5G301 CA30 CD01 CE01
5H126 AA05 BB10 FF05 GG18 JJ00 JJ03