

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6002685号
(P6002685)

(45) 発行日 平成28年10月5日(2016.10.5)

(24) 登録日 平成28年9月9日(2016.9.9)

(51) Int. Cl.	F I
HO 1 M 8/18 (2006.01)	HO 1 M 8/18
HO 1 M 8/02 (2016.01)	HO 1 M 8/02 P
CO 8 F 216/02 (2006.01)	CO 8 F 216/02
CO 8 F 214/20 (2006.01)	CO 8 F 214/20
CO 8 F 8/20 (2006.01)	CO 8 F 8/20

請求項の数 14 (全 34 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2013-551834 (P2013-551834)	(73) 特許権者	000000033
(86) (22) 出願日	平成24年12月27日(2012.12.27)		旭化成株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2012/083961		東京都千代田区神田神保町一丁目105番地
(87) 国際公開番号	W02013/100087	(74) 代理人	100079108
(87) 国際公開日	平成25年7月4日(2013.7.4)		弁理士 稲葉 良幸
審査請求日	平成26年5月30日(2014.5.30)	(74) 代理人	100109346
(31) 優先権主張番号	特願2011-290097 (P2011-290097)		弁理士 大貫 敏史
(32) 優先日	平成23年12月28日(2011.12.28)	(74) 代理人	100117189
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		弁理士 江口 昭彦
(31) 優先権主張番号	特願2011-290070 (P2011-290070)	(74) 代理人	100134120
(32) 優先日	平成23年12月28日(2011.12.28)		弁理士 内藤 和彦
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(72) 発明者	加藤 明宏
(31) 優先権主張番号	特願2011-290077 (P2011-290077)		東京都千代田区神田神保町一丁目105番地
(32) 優先日	平成23年12月28日(2011.12.28)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 レドックスフロー二次電池及びレドックスフロー二次電池用電解質膜

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

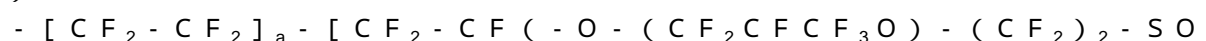
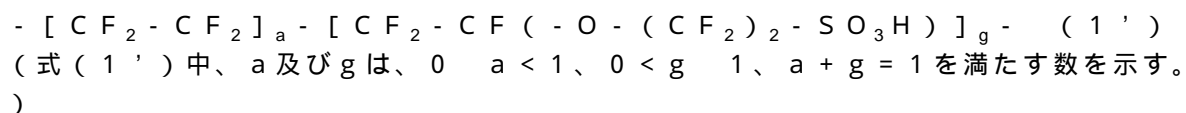
炭素電極からなる正極を含む正極セル室と、
炭素電極からなる負極を含む負極セル室と、
前記正極セル室と、前記負極セル室とを隔離分離させる、隔膜としての電解質膜と、
を含む電解槽を有し、

前記正極セル室は正極活物質を含む正極電解液を、前記負極セル室は負極活物質を含む負極電解液を含み、

前記電解液中の前記正極活物質及び前記負極活物質の価数変化に基づき充放電するレドックスフロー二次電池であって、

前記電解質膜が下記式(1')又は(1'')で表される構造を有するフッ素系高分子電解質ポリマーを含有するイオン交換樹脂組成物を含み、

3%の過酸化水素水と200ppmの2価鉄イオンを含むフェントン試薬溶液50g中に前記フッ素系高分子電解質ポリマー0.1gを40で16時間浸漬する試験において、溶液中に検出されるフッ素イオン溶出量が浸漬したポリマー中の全フッ素量の0.03%以下であるレドックスフロー二次電池。



$3H)]_g - (1'')$

(式(1'')中、a及びgは、 $0 < a < 1$ 、 $0 < g < 1$ 、 $a + g = 1$ を満たす数を示す。)

【請求項2】

3%の過酸化水素水と200ppmの2価鉄イオンを含むフェントン試薬溶液50g中に前記フッ素系高分子電解質ポリマー0.1gを40℃で16時間浸漬する試験において、溶液中に検出されるフッ素イオン溶出量が浸漬したポリマー中の全フッ素量の0.002%以下である、請求項1記載のレドックスフロ-二次電池。

【請求項3】

炭素電極からなる正極を含む正極セル室と、
炭素電極からなる負極を含む負極セル室と、
前記正極セル室と、前記負極セル室とを隔離分離させる、隔膜としての電解質膜と、
を含む電解槽を有し、

10

前記正極セル室は正極活物質を含む正極電解液を、前記負極セル室は負極活物質を含む負極電解液を含み、

前記電解液中の前記正極活物質及び前記負極活物質の価数変化に基づき充放電するレドックスフロ-二次電池であって、

前記電解質膜が下記式(1')又は(1'')で表される構造を有するフッ素系高分子電解質ポリマーを含有するイオン交換樹脂組成物を含み、

前記イオン交換樹脂組成物が、前記フッ素系高分子電解質ポリマー100質量部に対して0.1~20質量部のポリフェニレンエーテル樹脂及び/又はポリフェニレンスルフィド樹脂を含むレドックスフロ-二次電池。

20

$- [CF_2 - CF_2]_a - [CF_2 - CF(-O - (CF_2)_2 - SO_3H)]_g - (1')$

(式(1')中、a及びgは、 $0 < a < 1$ 、 $0 < g < 1$ 、 $a + g = 1$ を満たす数を示す。)

$- [CF_2 - CF_2]_a - [CF_2 - CF(-O - (CF_2CF_2CF_3O) - (CF_2)_2 - SO_3H)]_g - (1'')$

(式(1'')中、a及びgは、 $0 < a < 1$ 、 $0 < g < 1$ 、 $a + g = 1$ を満たす数を示す。)

【請求項4】

30

炭素電極からなる正極を含む正極セル室と、
炭素電極からなる負極を含む負極セル室と、
前記正極セル室と、前記負極セル室とを隔離分離させる、隔膜としての電解質膜と、
を含む電解槽を有し、

前記正極セル室は正極活物質を含む正極電解液を、前記負極セル室は負極活物質を含む負極電解液を含み、

前記電解液中の前記正極活物質及び前記負極活物質の価数変化に基づき充放電するレドックスフロ-二次電池であって、

前記電解質膜が下記式(1')又は(1'')で表される構造を有するフッ素系高分子電解質ポリマーを含有するイオン交換樹脂組成物を含み、

40

前記イオン交換樹脂組成物がCe系添加剤を含み、

前記Ce系添加剤の含有量が、電解質膜中のイオン交換基の数に対するセリウムイオンの割合で、0.02~20%である、レドックスフロ-二次電池。

$- [CF_2 - CF_2]_a - [CF_2 - CF(-O - (CF_2)_2 - SO_3H)]_g - (1')$

(式(1')中、a及びgは、 $0 < a < 1$ 、 $0 < g < 1$ 、 $a + g = 1$ を満たす数を示す。)

$- [CF_2 - CF_2]_a - [CF_2 - CF(-O - (CF_2CF_2CF_3O) - (CF_2)_2 - SO_3H)]_g - (1'')$

(式(1'')中、a及びgは、 $0 < a < 1$ 、 $0 < g < 1$ 、 $a + g = 1$ を満たす数を示す。)

50

【請求項5】

炭素電極からなる正極を含む正極セル室と、
炭素電極からなる負極を含む負極セル室と、
前記正極セル室と、前記負極セル室とを隔離分離させる、隔膜としての電解質膜と、
を含む電解槽を有し、

前記正極セル室は正極活物質を含む正極電解液を、前記負極セル室は負極活物質を含む負極電解液を含み、

前記電解液中の前記正極活物質及び前記負極活物質の価数変化に基づき充放電するレドックスフロー二次電池であって、

前記電解質膜が下記式(1')又は(1'')で表される構造を有するフッ素系高分子電解質ポリマーを含有するイオン交換樹脂組成物を含み、

前記イオン交換樹脂組成物がCo系及び/又はMn系添加剤を含み、

Co系添加剤及び/又はMn系添加剤の含有量は、電解質膜中のイオン交換基の数に対するコバルトイオン及び/又はマンガンイオンの割合で、0.01~50%である、レドックスフロー二次電池。

- [CF₂-CF₂]_a- [CF₂-CF(-O-(CF₂)₂-SO₃H)]_g- (1')

(式(1')中、a及びgは、0 < a < 1、0 < g < 1、a + g = 1を満たす数を示す。)

- [CF₂-CF₂]_a- [CF₂-CF(-O-(CF₂CF₂CF₃O)-(CF₂)₂-SO₃H)]_g- (1'')

(式(1'')中、a及びgは、0 < a < 1、0 < g < 1、a + g = 1を満たす数を示す。)

【請求項6】

前記正極電解液及び負極電解液として、バナジウムを含む硫酸電解液を用いる、請求項1~5のいずれか1項記載のレドックスフロー二次電池。

【請求項7】

前記フッ素系高分子電解質ポリマーの当量質量EW(イオン交換基1当量あたりの乾燥質量グラム数)が300~1300g/eqであり、前記電解質膜の平衡含水率が5~80質量%である、請求項1~6のいずれか1項記載のレドックスフロー二次電池。

【請求項8】

下記式(1')又は(1'')で表される構造を有するフッ素系高分子電解質ポリマーを含有するイオン交換樹脂組成物を含み、

3%の過酸化水素水と200ppmの2価鉄イオンを含むフェントン試薬溶液50g中に前記フッ素系高分子電解質ポリマー0.1gを40℃で16時間浸漬する試験において、溶液中に検出されるフッ素イオン溶出量が浸漬したポリマー中の全フッ素量の0.03%以下であるレドックスフロー二次電池用電解質膜。

- [CF₂-CF₂]_a- [CF₂-CF(-O-(CF₂)₂-SO₃H)]_g- (1')

(式(1')中、a及びgは、0 < a < 1、0 < g < 1、a + g = 1を満たす数を示す。)

- [CF₂-CF₂]_a- [CF₂-CF(-O-(CF₂CF₂CF₃O)-(CF₂)₂-SO₃H)]_g- (1'')

(式(1'')中、a及びgは、0 < a < 1、0 < g < 1、a + g = 1を満たす数を示す。)

【請求項9】

3%の過酸化水素水と200ppmの2価鉄イオンを含むフェントン試薬溶液50g中に前記フッ素系高分子電解質ポリマー0.1gを40℃で16時間浸漬する試験において、溶液中に検出されるフッ素イオン溶出量が浸漬したポリマー中の全フッ素量の0.02%以下である、請求項8記載のレドックスフロー二次電池用電解質膜。

【請求項10】

下記式(1')又は(1'')で表される構造を有するフッ素系高分子電解質ポリマー

10

20

30

40

50

を含有するイオン交換樹脂組成物を含み、前記イオン交換樹脂組成物が、前記フッ素系高分子電解質ポリマー100質量部に対して0.1~20質量部のポリフェニレンエーテル樹脂及び/又はポリフェニレンスルフィド樹脂を含むレドックスフロ-二次電池用電解質膜。

- [CF₂-CF₂]_a-[CF₂-CF(-O-(CF₂)₂-SO₃H)]_g- (1')

(式(1')中、a及びgは、0 < a < 1、0 < g < 1、a + g = 1を満たす数を示す。)

- [CF₂-CF₂]_a-[CF₂-CF(-O-(CF₂CF(CF₃)O)-(CF₂)₂-SO₃H)]_g- (1'')

(式(1'')中、a及びgは、0 < a < 1、0 < g < 1、a + g = 1を満たす数を示す。)

10

【請求項11】

下記式(1')又は(1'')で表される構造を有するフッ素系高分子電解質ポリマーを含有するイオン交換樹脂組成物を含み、前記イオン交換樹脂組成物がCe系添加剤を含み、

前記Ce系添加剤の含有量が、電解質膜中のイオン交換基の数に対するセリウムイオンの割合で、0.02~20%である、レドックスフロ-二次電池用電解質膜。

- [CF₂-CF₂]_a-[CF₂-CF(-O-(CF₂)₂-SO₃H)]_g- (1')

(式(1')中、a及びgは、0 < a < 1、0 < g < 1、a + g = 1を満たす数を示す。)

20

- [CF₂-CF₂]_a-[CF₂-CF(-O-(CF₂CF(CF₃)O)-(CF₂)₂-SO₃H)]_g- (1'')

(式(1'')中、a及びgは、0 < a < 1、0 < g < 1、a + g = 1を満たす数を示す。)

【請求項12】

下記式(1')又は(1'')で表される構造を有するフッ素系高分子電解質ポリマーを含有するイオン交換樹脂組成物を含み、前記イオン交換樹脂組成物がCo系及び/又はMn系添加剤を含み、

Co系添加剤及び/又はMn系添加剤の含有量は、電解質膜中のイオン交換基の数に対するコバルトイオン及び/又はマンガンイオンの割合で、0.01~50%である、レドックスフロ-二次電池用電解質膜。

30

- [CF₂-CF₂]_a-[CF₂-CF(-O-(CF₂)₂-SO₃H)]_g- (1')

(式(1')中、a及びgは、0 < a < 1、0 < g < 1、a + g = 1を満たす数を示す。)

- [CF₂-CF₂]_a-[CF₂-CF(-O-(CF₂CF(CF₃)O)-(CF₂)₂-SO₃H)]_g- (1'')

(式(1'')中、a及びgは、0 < a < 1、0 < g < 1、a + g = 1を満たす数を示す。)

【請求項13】

前記フッ素系高分子電解質ポリマーの当量質量EW(イオン交換基1当量あたりの乾燥質量グラム数)が300~1300であり、前記電解質膜の平衡含水率が5~80質量%である、請求項8~12のいずれか1項記載のレドックスフロ-二次電池用電解質膜。

40

【請求項14】

請求項8~13のいずれか1項記載のレドックスフロ-二次電池用電解質膜の製造方法であって、

電解質膜を成膜する成膜工程と、

成膜された前記電解質膜を、130~200にて1~60分間加熱処理する工程と、を有する、レドックスフロ-二次電池用電解質膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

50

【0001】

本発明は、レドックスフロー二次電池及びレドックスフロー二次電池用電解質膜に関する。

【背景技術】

【0002】

レドックスフロー二次電池とは、電気を備蓄及び放電するものであり、電気使用量の平準化のために使用される大型の据え置き型電池に属する。レドックスフロー二次電池は、正極と正極活物質を含む電解液(正極セル)と、負極と負極活物質を含む負極電解液(負極セル)とを、隔膜で隔離して、両活物質の酸化還元反応を利用して充放電し、該両活物質を含む電解液を、備蓄タンクから電解槽に流通させて電流を取り出し利用される。

10

【0003】

電解液に含まれる活物質としては、例えば、鉄 - クロム系、クロム - 臭素系、亜鉛 - 臭素系や、電荷の違いを利用するバナジウム系などが用いられている。

【0004】

特に、バナジウム系二次電池は起電力が高く、バナジウムイオンの電極反応が速く、副反応である水素発生量が少なく、出力が高い等の利点を有するため、開発が本格的にすすめられている。

【0005】

また、隔膜については、両極の活物質を含む電解液が混ざらないように工夫されている。しかしながら、従来の隔膜は、酸化されやすく、電気抵抗を充分低くしなければいけない等の問題点がある。電池の電流効率を上げるため両極のセル電解液に含まれるそれぞれの活物質イオンの透過(両極電解液中の電解質のコンタミ)はできるだけ防ぐことが要求されるが、電荷を運ぶプロトン(H^+)は充分透過しやすいという、イオン選択透過性に優れたイオン交換膜が要求される。

20

【0006】

このバナジウム系二次電池では、負極セルにおけるバナジウムの2価(V^{2+}) / 3価(V^{3+})の酸化還元反応と、正極セルにおけるバナジウムの4価(V^{4+}) / 5価(V^{5+})の酸化還元反応を利用している。従って、正極セルと負極セルの電解液が同種の金属イオン種を含むため、隔膜を透して電解液が混合されても、充電により正常に再生されるので、他種の金属種に比べて大きな問題にはなり難い。とはいえ、無駄になる活物質が増え、電流効率が低下するので、できるだけ活物質イオンは自由に透過しないほうがよい。

30

【0007】

従来、様々なタイプの隔膜(以下、「電解質膜」又は単に「膜」ともいう。)を利用した電池があり、例えば、電解液のイオン差圧及び浸透圧をドライビングフォースとして自由に通過させる多孔膜を用いた電池が報告されている。例えば、特許文献1には、レドックス電池用隔膜として、ポリテトラフルオロエチレン(以下、「PTFE」ともいう。)多孔膜、ポリオレフィン(以下、「PO」ともいう。)系多孔膜、PO系不織布などが開示されている。

【0008】

特許文献2には、レドックスフロー二次電池の充放電エネルギー効率の改善と隔膜の機械的強度の改善を目的として、多孔膜と含水性ポリマーを組み合わせた複合膜が開示されている。

40

【0009】

特許文献3には、レドックスフロー二次電池の充放電エネルギー効率の改善を目的として、イオン透過性に優れた親水性の水酸基を有する無孔の親水性ポリマー膜として、セルロース又はエチレンービニルアルコール共重合体の膜を利用することが開示されている。

【0010】

特許文献4には、炭化水素系イオン交換樹脂としてポリスルホン系膜(陰イオン交換膜)を利用することにより、バナジウムレドックス二次電池の電流効率が80%~88.5%

50

となり、耐ラジカル酸化性にも優れることが記載されている。

【0011】

特許文献5には、レドックスフロー二次電池の電流効率を上げるために正極の多孔性炭素に高価な白金を担持させて反応効率を上げる方法が開示されており、実施例ではデュポン社製のナフィオン（登録商標）N117やポリスルホン系イオン交換膜が隔膜として記載されている。

【0012】

特許文献6には、ポリプロピレン（以下、「PP」ともいう。）などの多孔膜の孔に親水性樹脂を塗布した、鉄-クロム系レドックスフロー電池が開示されている。当該文献の実施例には100 μ mの厚さのPP製多孔膜の両表面に、数 μ mの厚さでフッ素系イオン交換樹脂（デュポン社製、登録商標ナフィオン）を被覆した膜の例がある。ここで、ナフィオンとは、 $-(CF_2-CF_2)-$ で表される繰り返し単位と、 $-(CF_2-CF(O-CF_2CFXO)_n-(CF_2)_m-SO_3H)-$ で表される繰り返し単位と、を含む共重合体において、 $X=CF_3$ 、 $n=1$ 、 $m=2$ のときの共重合体である。

【0013】

特許文献7には、特定の面格子を有する2層の液透過性多孔質炭素電極を用いるなど、電極側の改良により、セル電気抵抗をできるだけ下げ、効率を上げたバナジウム系レドックスフロー二次電池の例が開示されている。

【0014】

特許文献8には、膜抵抗が低く、プロトン透過性等に優れ、ピリジニウム基（陽イオンの N^+ を利用）を有する架橋重合体からなる陰イオン交換型の隔膜を用いたバナジウム系レドックスフロー電池の例が開示されている。前記架橋重合体としては、ピリジニウム基含有ビニル重合性単量体とスチレン系単量体等とジビニルベンゼン等の架橋剤とを共重合して得られる重合体が開示されている。

【0015】

特許文献9には、セル抵抗を低減し、電力効率等を向上することを目的として、隔膜として、カチオン交換膜（フッ素系高分子又は他の炭化水素系高分子）とアニオン交換膜（ポリスルホン系高分子など）とを交互に積層してなる膜を用い、かつ当該膜の正極電解液側と接する側にカチオン交換膜を配したレドックスフロー二次電池が開示されている。

【0016】

特許文献10には、耐薬品性に優れ、低抵抗でイオン選択透過性に優れた膜として、多孔質PTFE系樹脂からなる多孔質基材に、2個以上の親水基を有するビニル複素環化合物（アミノ基を有するビニルピロリドン等）の繰り返し単位を有する架橋重合体を複合してなるアニオン交換膜を隔膜として使用する二次電池が開示されている。その原理については、電位差をかけられたときに、イオン径及び電荷量の多い金属カチオンは、隔膜表層部のカチオンにより電氣的反発を受けて金属カチオンの膜透過が阻害されるが、イオン径も小さく、1価であるプロトン（ H^+ ）は、陽イオンを有する隔膜を容易に拡散透過できるので電気抵抗が小さくなると記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0017】

【特許文献1】特開2005-158383号公報

【特許文献2】特公平6-105615号公報

【特許文献3】特開昭62-226580号公報

【特許文献4】特開平6-188005号公報

【特許文献5】特開平5-242905号公報

【特許文献6】特開平6-260183号公報

【特許文献7】特開平9-92321号公報

【特許文献8】特開平10-208767号公報

【特許文献9】特開平11-260390号公報

10

20

30

40

50

【特許文献10】特開2000-235849号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0018】

しかしながら、特許文献1に開示された電池は、隔膜の電気抵抗やイオン選択透過性が十分ではなく、電流効率や耐久性等が不十分である。

特許文献2に開示された複合膜は、電気抵抗が高く、また、各イオンは多孔膜ほどではないが、自由に拡散してしまうという問題があり、電池の電流効率は高くない。特許文献3に開示された膜についても、上記と同様の問題があり、耐酸化耐久性にも劣る。

特許文献4に開示された電池は、電流効率が未だ不十分であり、長期にわたる硫酸電解液中での耐酸化劣化性にも劣り、耐久性も不十分である。同文献には、比較例として、PTFE系イオン交換膜を使用する電池が開示されているが、その電流効率は64.8~78.6%であり、不十分であることが記載されている。

特許文献5に開示された電池も、上記と同様の問題点を解決できておらず、また、大型設備では、価格的にも高価になってしまうという問題がある。

特許文献6に開示された膜は、塗布膜の厚みを極薄(数 μm)にしないと、内部抵抗が増加すると記載されている。また、イオン選択透過性を向上させる工夫については一切記載されていない。

引用文献7に開示された電池は、ポリスルホン系隔膜を使用するため、隔膜のイオン選択透過性や耐酸化劣化性が十分ではなく、電池の電気抵抗、電流効率、耐久性が十分ではない。

特許文献8に開示された電池は、電流効率が不十分であり、また、酸化劣化するため長期使用に関しても問題点を有している。

特許文献9に開示された膜は、電気抵抗が高くなるという問題点を有している。

特許文献10の実施例に示された結果では、膜の内部抵抗(電気抵抗)が十分低いとは言えず、また、長期使用では耐酸化劣化が問題となる。

【0019】

従来のバナジウム系レドックスフロー電池用の電解質(隔)膜は、両電極の電解液の活物質であるバナジウムイオンの低電価グループのイオンを大多数とするセル(負極側)と、高電価のイオングループを大多数とするセル(正極側)それぞれにおいて、対極(セル)への、活物質イオンの拡散移動透過を抑えて、尚且つ、目的の充放電の操作に伴い、プロトン(H^+)を選択的に透過させることを目的として使用されている。しかしながら、現在、その性能は十分であると言えない。

【0020】

炭化水素系樹脂を主とした膜基材としては、両セルの主役の電解質を含む電解液を単に隔離するだけのイオン選択透過性のない多孔膜や、イオン選択透過性のない(無孔の)親水性膜基材、多孔膜に親水性膜基材を埋め込むか又は被覆したもの等が用いられている。また、膜自身が各種アニオン基を有する所謂カチオン交換膜、又は多孔質膜基材の孔に、カチオン交換性樹脂を被覆又は埋め込んだ複合膜、同様に膜自身がカチオン基を有するアニオン交換膜、同様に多孔膜基材に、アニオン交換性樹脂を被覆又は埋め込んだ複合膜、両者の積層型等が隔膜として用いられており、それぞれの特徴を生かした研究が行われている。

【0021】

隔膜としての、電気抵抗(プロトン透過性に主に依存)と、主役の活物質である、金属イオン(多価カチオン)透過性阻止という、相反する2つの性能を十分に満足するイオン交換樹脂隔膜、更には前記2つの性能に加えて長期にわたる耐酸化劣化性(耐ヒドロキシラジカル性)を満足するイオン交換樹脂隔膜は、これまで開発されていない。フッ素系イオン交換樹脂に関しても、プロトン(H^+)透過性に優れ、且つ、活物質イオンの透過を抑制するという相矛盾する性質に対する工夫が十分に検討されておらず、低電気抵抗、高電流効率、及び長期にわたる耐酸化劣化性(耐ヒドロキシラジカル性)などを十分に満足するレ

10

20

30

40

50

ドックスフロー電池やそのための電解質膜は開発されていない。

【 0 0 2 2 】

上記事情に鑑み、本発明は、電気抵抗が低く、電流効率にも優れ、さらに耐久性をも有するレドックスフロー二次電池を提供すること、及びプロトン (H^+) 透過性を悪化させることなく活物質イオン透過性を抑制することのできる優れたイオン選択透過性を有し、さらに耐酸化劣化性 (ヒドロキシラジカル耐性) をも有するレドックスフロー二次電池用電解質膜を提供することを目的とする。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 2 3 】

上記課題を解決するために鋭意検討した結果、本発明者らは、特定の構造を有するフッ素系高分子電解質ポリマーを含み、フェントン試薬溶液を用いた浸漬試験におけるフッ素イオン溶出量を特定の範囲に調整することにより、優れたイオン選択透過性を有し、さらに耐酸化劣化性 (耐ヒドロキシラジカル性) にも優れる電解質膜を提供できることを見出した。さらに、前記電解質膜を隔膜として使用することにより、電気抵抗も低く、電流効率に優れ、さらに耐久性にも優れるレドックスフロー二次電池を提供できることを見出し、本発明を完成させた。

【 0 0 2 4 】

即ち、本発明は以下のとおりである。

[1]

炭素電極からなる正極を含む正極セル室と、
炭素電極からなる負極を含む負極セル室と、
前記正極セル室と、前記負極セル室とを隔離分離させる、隔膜としての電解質膜と、
を含む電解槽を有し、
前記正極セル室は正極活物質を含む正極電解液を、前記負極セル室は負極活物質を含む負極電解液を含み、

前記電解液中の前記正極活物質及び前記負極活物質の価数変化に基づき充放電するレドックスフロー二次電池であって、

前記電解質膜が下記式 (1 ') 又は (1 ' ') で表される構造を有するフッ素系高分子電解質ポリマーを含有するイオン交換樹脂組成物を含み、

3 % の過酸化水素水と 2 0 0 p p m の 2 価鉄イオンを含むフェントン試薬溶液 5 0 g 中に前記フッ素系高分子電解質ポリマー 0 . 1 g を 4 0 で 1 6 時間浸漬する試験において、溶液中に検出されるフッ素イオン溶出量が浸漬したポリマー中の全フッ素量の 0 . 0 3 % 以下であるレドックスフロー二次電池。

- [$CF_2 - CF_2$]_a - [$CF_2 - CF(-O - (CF_2)_2 - SO_3H)$]_g - (1 ')
(式 (1 ') 中、 a 及び g は、 0 < a < 1、 0 < g < 1、 a + g = 1 を満たす数を示す。)

- [$CF_2 - CF_2$]_a - [$CF_2 - CF(-O - (CF_2CF_2CF_3O) - (CF_2)_2 - SO_3H)$]_g - (1 ' ')
(式 (1 ' ') 中、 a 及び g は、 0 < a < 1、 0 < g < 1、 a + g = 1 を満たす数を示す。)

[2]

3 % の過酸化水素水と 2 0 0 p p m の 2 価鉄イオンを含むフェントン試薬溶液 5 0 g 中に前記フッ素系高分子電解質ポリマー 0 . 1 g を 4 0 で 1 6 時間浸漬する試験において、溶液中に検出されるフッ素イオン溶出量が浸漬したポリマー中の全フッ素量の 0 . 0 2 % 以下である、 [1] 記載のレドックスフロー二次電池。

[3]

炭素電極からなる正極を含む正極セル室と、
炭素電極からなる負極を含む負極セル室と、
前記正極セル室と、前記負極セル室とを隔離分離させる、隔膜としての電解質膜と、
を含む電解槽を有し、

前記正極セル室は正極活物質を含む正極電解液を、前記負極セル室は負極活物質を含む負極電解液を含み、

前記電解液中の前記正極活物質及び前記負極活物質の価数変化に基づき充放電するレドックスフロ-二次電池であって、

前記電解質膜が下記式(1')又は(1'')で表される構造を有するフッ素系高分子電解質ポリマーを含有するイオン交換樹脂組成物を含み、

前記イオン交換樹脂組成物が、前記フッ素系高分子電解質ポリマー100質量部に対して0.1~20質量部のポリフェニレンエーテル樹脂及び/又はポリフェニレンスルフィド樹脂を含むレドックスフロ-二次電池。

- [CF₂-CF₂]_a- [CF₂-CF(-O-(CF₂)₂-SO₃H)]_g- (1') 10
(式(1')中、a及びgは、0 < a < 1、0 < g < 1、a + g = 1を満たす数を示す。)

- [CF₂-CF₂]_a- [CF₂-CF(-O-(CF₂CF₂CF₃O)-(CF₂)₂-SO₃H)]_g- (1'')
(式(1'')中、a及びgは、0 < a < 1、0 < g < 1、a + g = 1を満たす数を示す。)

[4]

炭素電極からなる正極を含む正極セル室と、

炭素電極からなる負極を含む負極セル室と、

前記正極セル室と、前記負極セル室とを隔離分離させる、隔膜としての電解質膜と、 20
を含む電解槽を有し、

前記正極セル室は正極活物質を含む正極電解液を、前記負極セル室は負極活物質を含む負極電解液を含み、

前記電解液中の前記正極活物質及び前記負極活物質の価数変化に基づき充放電するレドックスフロ-二次電池であって、

前記電解質膜が下記式(1')又は(1'')で表される構造を有するフッ素系高分子電解質ポリマーを含有するイオン交換樹脂組成物を含み、

前記イオン交換樹脂組成物がCe系添加剤を含み、

前記Ce系添加剤の含有量が、電解質膜中のイオン交換基の数に対するセリウムイオンの割合で、0.02~20%である、レドックスフロ-二次電池。 30

- [CF₂-CF₂]_a- [CF₂-CF(-O-(CF₂)₂-SO₃H)]_g- (1')
(式(1')中、a及びgは、0 < a < 1、0 < g < 1、a + g = 1を満たす数を示す。)

- [CF₂-CF₂]_a- [CF₂-CF(-O-(CF₂CF₂CF₃O)-(CF₂)₂-SO₃H)]_g- (1'')
(式(1'')中、a及びgは、0 < a < 1、0 < g < 1、a + g = 1を満たす数を示す。)

[5]

炭素電極からなる正極を含む正極セル室と、

炭素電極からなる負極を含む負極セル室と、 40

前記正極セル室と、前記負極セル室とを隔離分離させる、隔膜としての電解質膜と、
を含む電解槽を有し、

前記正極セル室は正極活物質を含む正極電解液を、前記負極セル室は負極活物質を含む負極電解液を含み、

前記電解液中の前記正極活物質及び前記負極活物質の価数変化に基づき充放電するレドックスフロ-二次電池であって、

前記電解質膜が下記式(1')又は(1'')で表される構造を有するフッ素系高分子電解質ポリマーを含有するイオン交換樹脂組成物を含み、

前記イオン交換樹脂組成物がCo系及び/又はMn系添加剤を含み、

Co系添加剤及び/又はMn系添加剤の含有量は、電解質膜中のイオン交換基の数に対 50

するコバルトイオン及び/又はマンガンイオンの割合で、0.01~50%である、レドックスフロー二次電池。

- [CF₂-CF₂]_a-[CF₂-CF(-O-(CF₂)₂-SO₃H)]_g- (1')

(式(1')中、a及びgは、0 < a < 1、0 < g < 1、a + g = 1を満たす数を示す。)

- [CF₂-CF₂]_a-[CF₂-CF(-O-(CF₂CF₂CF₃O)-(CF₂)₂-SO₃H)]_g- (1'')

(式(1'')中、a及びgは、0 < a < 1、0 < g < 1、a + g = 1を満たす数を示す。)

[6]

前記正極電解液及び負極電解液として、バナジウムを含む硫酸電解液を用いる、[1]~[5]のいずれか1項記載のレドックスフロー二次電池。

[7]

前記フッ素系高分子電解質ポリマーの当量質量EW(イオン交換基1当量あたりの乾燥質量グラム数)が300~1300g/eqであり、前記電解質膜の平衡含水率が5~80質量%である、[1]~[6]のいずれか1項記載のレドックスフロー二次電池。

[8]

下記式(1')又は(1'')で表される構造を有するフッ素系高分子電解質ポリマーを含有するイオン交換樹脂組成物を含み、

3%の過酸化水素水と200ppmの2価鉄イオンを含むフェントン試薬溶液50g中に前記フッ素系高分子電解質ポリマー0.1gを40℃で16時間浸漬する試験において、溶液中に検出されるフッ素イオン溶出量が浸漬したポリマー中の全フッ素量の0.03%以下であるレドックスフロー二次電池用電解質膜。

- [CF₂-CF₂]_a-[CF₂-CF(-O-(CF₂)₂-SO₃H)]_g- (1')

(式(1')中、a及びgは、0 < a < 1、0 < g < 1、a + g = 1を満たす数を示す。)

- [CF₂-CF₂]_a-[CF₂-CF(-O-(CF₂CF₂CF₃O)-(CF₂)₂-SO₃H)]_g- (1'')

(式(1'')中、a及びgは、0 < a < 1、0 < g < 1、a + g = 1を満たす数を示す。)

[9]

3%の過酸化水素水と200ppmの2価鉄イオンを含むフェントン試薬溶液50g中に前記フッ素系高分子電解質ポリマー0.1gを40℃で16時間浸漬する試験において、溶液中に検出されるフッ素イオン溶出量が浸漬したポリマー中の全フッ素量の0.02%以下である、[8]記載のレドックスフロー二次電池用電解質膜。

[10]

下記式(1')又は(1'')で表される構造を有するフッ素系高分子電解質ポリマーを含有するイオン交換樹脂組成物を含み、前記イオン交換樹脂組成物が、前記フッ素系高分子電解質ポリマー100質量部に対して0.1~20質量部のポリフェニレンエーテル樹脂及び/又はポリフェニレンスルフィド樹脂を含むレドックスフロー二次電池用電解質膜。

- [CF₂-CF₂]_a-[CF₂-CF(-O-(CF₂)₂-SO₃H)]_g- (1')

(式(1')中、a及びgは、0 < a < 1、0 < g < 1、a + g = 1を満たす数を示す。)

- [CF₂-CF₂]_a-[CF₂-CF(-O-(CF₂CF₂CF₃O)-(CF₂)₂-SO₃H)]_g- (1'')

(式(1'')中、a及びgは、0 < a < 1、0 < g < 1、a + g = 1を満たす数を示す。)

[11]

下記式(1')又は(1'')で表される構造を有するフッ素系高分子電解質ポリマー

10

20

30

40

50

を含有するイオン交換樹脂組成物を含み、前記イオン交換樹脂組成物がC e系添加剤を含み、

前記C e系添加剤の含有量が、電解質膜中のイオン交換基の数に対するセリウムイオンの割合で、0.02~20%である、レドックスフロ-二次電池用電解質膜。

- [CF₂-CF₂]_a-[CF₂-CF(-O-(CF₂)₂-SO₃H)]_g- (1')

(式(1')中、a及びgは、0 < a < 1、0 < g < 1、a + g = 1を満たす数を示す。)

- [CF₂-CF₂]_a-[CF₂-CF(-O-(CF₂CF(CF₃)O)-(CF₂)₂-SO₃H)]_g- (1'')

(式(1'')中、a及びgは、0 < a < 1、0 < g < 1、a + g = 1を満たす数を示す。)

[12]

下記式(1')又は(1'')で表される構造を有するフッ素系高分子電解質ポリマーを含有するイオン交換樹脂組成物を含み、前記イオン交換樹脂組成物がC o系及び/又はM n系添加剤を含み、

C o系添加剤及び/又はM n系添加剤の含有量は、電解質膜中のイオン交換基の数に対するコバルトイオン及び/又はマンガンイオンの割合で、0.01~50%である、レドックスフロ-二次電池用電解質膜。

- [CF₂-CF₂]_a-[CF₂-CF(-O-(CF₂)₂-SO₃H)]_g- (1')

(式(1')中、a及びgは、0 < a < 1、0 < g < 1、a + g = 1を満たす数を示す。)

- [CF₂-CF₂]_a-[CF₂-CF(-O-(CF₂CF(CF₃)O)-(CF₂)₂-SO₃H)]_g- (1'')

(式(1'')中、a及びgは、0 < a < 1、0 < g < 1、a + g = 1を満たす数を示す。)

[13]

前記フッ素系高分子電解質ポリマーの当量質量EW(イオン交換基1当量あたりの乾燥質量グラム数)が300~1300であり、前記電解質膜の平衡含水率が5~80質量%である、[8]~[12]のいずれか1項記載のレドックスフロ-二次電池用電解質膜。

[14]

[8]~[13]のいずれか1項記載のレドックスフロ-二次電池用電解質膜の製造方法であって、

電解質膜を成膜する成膜工程と、

成膜された前記電解質膜を、130~200 にて1~60分間加熱処理する工程と、
を有する、レドックスフロ-二次電池用電解質膜の製造方法。

【発明の効果】

【0025】

本発明のレドックスフロ-二次電池は、電気抵抗が低く、電流効率が高く、さらには、炭化水素系電解質を隔膜として用いるレドックスフロ-二次電池に比べて、イオン基の脱離や、高分子電解質の崩壊現象などを抑えることができ、耐久性に優れる。

本発明のレドックスフロ-二次電池用電解質膜は、優れたイオン選択透過性を有しており、高いプロトン(H⁺)透過性と電解液中の活物質イオンの透過阻止性とに優れ、更には、長期にわたる耐酸化劣化性(耐ヒドロキシラジカル性)に優れるため、レドックスフロ-二次電池の隔膜として使用することにより、セル電気抵抗が低く、電流効率が高いレドックスフロ-二次電池を提供でき、また、系内の電解液セル内で発生するヒドロキシラジカルに対して長期に渡り、高い酸化劣化防止効果を発揮するため、通常炭化水素系電解質を用いる場合に生じるイオン基の脱離や、高分子電解質の崩壊現象などを抑えることができる。

【図面の簡単な説明】

【0026】

10

20

30

40

50

【図1】本実施形態におけるレドックスフロー二次電池の概要図の一例を示す。

【発明を実施するための形態】

【0027】

以下、本発明を実施するための形態（以下、「本実施形態」という。）について詳細に説明する。なお、本発明は、以下の本実施形態に限定されるものではない。以下、本実施形態1～4について順に説明する。

【0028】

<本実施形態1>

[レドックスフロー二次電池]

本実施形態1におけるレドックスフロー二次電池は、

炭素電極からなる正極を含む正極セル室と、

炭素電極からなる負極を含む負極セル室と、

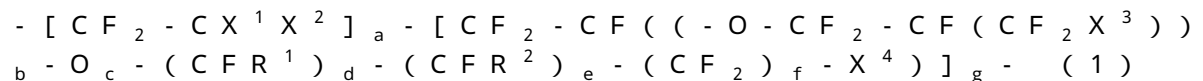
前記正極セル室と、前記負極セル室とを隔離分離させる、隔膜としての電解質膜と、を含む電解槽を有し、

前記正極セル室は正極活物質を含む正極電解液を、前記負極セル室は負極活物質を含む負極電解液を含み、

前記電解液中の前記正極活物質及び前記負極活物質の価数変化に基づき充放電するレドックスフロー二次電池であって、

前記電解質膜が下記式(1)で表される構造を有するフッ素系高分子電解質ポリマーを含有するイオン交換樹脂組成物を含み、

3%の過酸化水素水と200ppmの2価鉄イオンを含むフェントン試薬溶液50g中に前記フッ素系高分子電解質ポリマー0.1gを40℃で16時間浸漬する試験において、溶液中に検出されるフッ素イオン溶出量が浸漬したポリマー中の全フッ素量の0.03%以下であるレドックスフロー二次電池。



(式(1)中、X¹、X²及びX³は、それぞれ独立して、ハロゲン原子及び炭素数1～3のパーフルオロアルキル基からなる群から選択される1種以上を示す。X⁴は、COOZ、SO₃Z、PO₃Z₂又はPO₃HZを示す。Zは、水素原子、アルカリ金属原子、アルカリ土類金属原子、又はアミン類(NH₄、NH₃R₁、NH₂R₁R₂、NHR₁R₂R₃、NR₁R₂R₃R₄)を示す。R₁、R₂、R₃及びR₄は、それぞれ独立して、アルキル基及びアレーン基からなる群から選択されるいずれか1種以上を示す。ここで、X⁴がPO₃Z₂である場合、Zは同じでも異なっていてもよい。R¹及びR²は、それぞれ独立して、ハロゲン原子、炭素数1～10のパーフルオロアルキル基及びフルオロクロロアルキル基からなる群から選択される1種以上を示す。a及びgは、0 < a < 1、0 < g < 1、a + g = 1を満たす数を示す。bは0～8の整数を示す。cは0又は1を示す。d、e及びfは、それぞれ独立して、0～6の整数を示す(ただし、d、e及びfは同時に0ではない。)。)

【0029】

図1は、本実施形態1におけるレドックスフロー二次電池の概要図の一例を示す。本実施形態1におけるレドックスフロー二次電池10は、炭素電極からなる正極1を含む正極セル室2と、炭素電極からなる負極3を含む負極セル室4と、前記正極セル室2と、前記負極セル室4とを隔離分離させる、隔膜としての電解質膜5と、を含む電解槽6を有し、前記正極セル室2は正極活物質を含む正極電解液を、前記負極セル室4は負極活物質を含む負極電解液を含む。活物質を含む正極電解液及び負極電解液は、例えば、正極電解液タンク7及び負極電解液タンク8によって貯蔵され、ポンプ等によって各セル室(矢印A、B)に供給される。また、レドックスフロー二次電池によって生じた電流は、交直変換装置9を介して、直流から交流に変換されてもよい。

【0030】

本実施形態1におけるレドックスフロー二次電池は、液透過性で多孔質の集電体電極(

10

20

30

40

50

負極用、正極用)を隔膜の両側にそれぞれ配置し、押圧でそれらを挟み、隔膜で仕切られた一方を正極セル室、他方を負極セル室とし、スペーサーで両セル室の厚みを確保した構造を有する。

【0031】

バナジウム系レドックスフロー二次電池の場合、正極セル室には、バナジウム4価(V^{4+})及びバナジウム5価(V^{5+})を含む硫酸電解液からなる正極電解液を、負極セル室には、バナジウム3価(V^{3+})及びバナジウム2価(V^{2+})を含む負極電解液を流通させることにより、電池の充電及び放電が行われる。このとき、充電時には、正極セル室においては、バナジウムイオンが電子を放出するため V^{4+} が V^{5+} に酸化され、負極セル室では外路を通じて戻って来た電子により V^{3+} が V^{2+} に還元される。この酸化還元反応では、正極セル室ではプロトン(H^+)が過剰になり、一方負極セル室では、プロトン(H^+)が不足する。隔膜は正極セル室の過剰なプロトンを選択的に負極室に移動させ電気的中性が保たれる。放電時には、この逆の反応が進む。この時の電池効率(%)は、放電電力量を充電電力量で除した比率(%)で表され、両電力量は、電池セルの内部抵抗と隔膜のイオン選択透過性及びその他電流損失に依存する。内部抵抗の減少は電圧効率を向上させ、イオン選択透過性の向上及びその他電流損失の低減は、電流効率を向上させるので、レドックスフロー二次電池においては、重要な指標となる。

10

【0032】

[レドックスフロー二次電池用電解質膜]

本実施形態1におけるレドックスフロー二次電池用電解質膜は、特定の構造を有し、且つ、分子鎖末端の一部がフッ素化されたフッ素系高分子電解質ポリマーを含有するイオン交換樹脂組成物を含むものである。

20

【0033】

<イオン交換樹脂組成物>

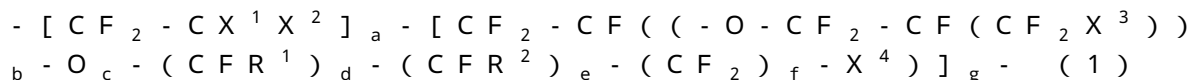
本実施形態1において、イオン交換樹脂組成物は、上記式(1)で表される構造を有するフッ素系高分子電解質ポリマーを含有する。

【0034】

(フッ素系高分子電解質ポリマー)

本実施形態1において、フッ素系高分子電解質ポリマーは、下記式(1)で表される構造を有する。

30



(式(1)中、 X^1 、 X^2 及び X^3 は、それぞれ独立して、ハロゲン原子及び炭素数1~3のパーフルオロアルキル基からなる群から選択される1種以上を示す。 X^4 は、 $COOZ$ 、 SO_3Z 、 PO_3Z_2 又は PO_3HZ を示す。Zは、水素原子、アルカリ金属原子、アルカリ土類金属原子、又はアミン類(NH_4 、 NH_3R_1 、 $NH_2R_1R_2$ 、 $NHR_1R_2R_3$ 、 $NR_1R_2R_3R_4$)を示す。 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 は、それぞれ独立して、アルキル基及びアレーン基からなる群から選択されるいずれか1種以上を示す。ここで、 X^4 が PO_3Z_2 である場合、Zは同じでも異なってもよい。 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立して、ハロゲン原子、炭素数1~10のパーフルオロアルキル基及びフルオロクロロアルキル基からなる群から選択される1種以上を示す。a及びgは、 $0 < a < 1$ 、 $0 < g < 1$ 、 $a + g = 1$ を満たす数を示す。bは0~8の整数を示す。cは0又は1を示す。d、e及びfは、それぞれ独立して、0~6の整数を示す(ただし、d、e及びfは同時に0ではない。))

40

【0035】

X^1 、 X^2 及び X^3 は、それぞれ独立して、ハロゲン原子及び炭素数1~3のパーフルオロアルキル基からなる群から選択される1種以上を示す。ここで、ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。 X^1 、 X^2 及び X^3 としては、ポリマーの耐酸化劣化性等の化学的安定性の観点から、フッ素原子、又は炭素数1~3のパーフルオロアルキル基が好ましい。

50

【0036】

X^4 は、 $COOZ$ 、 SO_3Z 、 PO_3Z_2 又は PO_3HZ を示す。以下、 X^4 を、「イオン交換基」ともいう。 Z は、水素原子、アルカリ金属原子、アルカリ土類金属原子、又はアミン類 (NH_4 、 NH_3R_1 、 $NH_2R_1R_2$ 、 $NHR_1R_2R_3$ 、 $NR_1R_2R_3R_4$) を示す。ここで、アルカリ金属原子としては、特に限定されず、リチウム原子、ナトリウム原子、カリウム原子等が挙げられる。また、アルカリ土類金属原子としては、特に限定されず、カルシウム原子、マグネシウム原子等が挙げられる。また、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 は、それぞれ独立して、アルキル基及びアレーン基からなる群から選択されるいずれか1種以上を示す。ここで、 X^4 が PO_3Z_2 である場合、 Z は同じでも異なってもよい。 X^4 としては、ポリマーの耐酸化劣化性等の化学的安定性の観点から、 SO_3Z が好ましい。

10

【0037】

R^1 及び R^2 は、それぞれ独立して、ハロゲン原子、炭素数1~10のパーフルオロアルキル基及びフルオロクロロアルキル基からなる群から選択される1種以上を示す。ここで、ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。

【0038】

a 及び g は、 $0 < a < 1$ 、 $0 < g < 1$ 、 $a + g = 1$ を満たす数を示す。 b は0~8の整数を示す。 c は0又は1を示す。 d 、 e 及び f は、それぞれ独立して、0~6の整数を示す。ただし、 d 、 e 及び f は同時に0にはならない。

20

【0039】

本実施形態1におけるフッ素系高分子電解質ポリマーとしては、本発明の効果がより顕著となる傾向にあるため、パーフルオロカーボンスルホン酸樹脂(以下、「PFSA樹脂」ともいう。)であることが好ましい。本実施形態におけるPFSA樹脂は、PTFE骨格連鎖からなる主鎖に、側鎖としてパーフルオロカーボンと、それぞれの側鎖に1個ないし2個以上のスルホン酸基(場合により一部が塩の形になっていてもよい)が結合した樹脂である。

【0040】

前記PFSA樹脂は、

- (CF₂-CF₂)- で表される繰り返し単位と、下記式(3)又は(4)で表される化合物から誘導される繰り返し単位を含有することが好ましく、さらに、- (CF₂-CF₂)- で表される繰り返し単位と、前記式(3)又は前記式(4)で表される化合物から誘導される繰り返し単位とからなることが好ましい。

30

式(3): $CF_2 = CF(-O-(CF_2CFXO)_n-[A])$ (式中、 X は、 F 又は炭素数1~3のパーフルオロアルキル基を示し、 n は0~5の整数を示す。 $[A]$ は $(CF_2)_m-SO_3H$ (m は0~6の整数を示す。ただし、 n と m は同時に0にならない。)

又は式(4): $CF_2 = CF-O-(CF_2)_p-CFX(-O-(CF_2)_k-SSO_3H)$ 若しくは $CF_2 = CF-O-(CF_2)_p-CFX(-(CF_2)_l-O-(CF_2)_m-SO_3H)$ (式中、 X は、炭素数1~3のパーフルオロアルキル基を示し、 p は0~12の整数を示し、 k は1~5の整数を示し、 l は1~5の整数を示し、 m は0~6の整数を示す。ただし、 k と l は同じでも、異なってもよく、 p 、 k 、 l は同時に0とはならない。)

40

【0041】

また、前記PFSA樹脂は、- (CF₂-CF₂)- で表される繰り返し単位と、- (CF₂-CF(-O-(CF₂CFXO)_n-(CF₂)_m-SO₃H))- で表される繰り返し単位(式中、 X は、 F 又は CF_3 を示し、 n は0~5の整数を示し、 m は0~12の整数を示す。ただし、 n と m は同時に0にならない。)と、を含む共重合体であって、- (CF₂-CF(-O-(CF₂CFXO)_n-(CF₂)_m-SO₃H))- で表される繰り返し単位(式中、 X は、 CF_3 を示し、 n は0又は1を示し、 m は0~12の

50

整数を示す。ただし、 n と m は同時に0にならない。)を必ず含む共重合体であることがより好ましい。P F S A樹脂が上記構造を有する共重合体であり、且つ所定の当量質量E Wを有する場合、得られる電解質膜は十分な親水性を有し、且つ酸化劣化で生成するラジカル種への耐性が強くなる傾向にある。

【0042】

さらに、P F S A樹脂の前記 $-(CF_2 - CF(-O - (CF_2 CFXO)_n - (CF_2)_m - SO_3H))-$ で表される繰り返し単位中の n が0であり、 m が1~6の整数であるもの、又は式(4)で表される $-(CF_2 - CF(-O - (CF_2)_p - CFX(-O - (CF_2)_k - SO_3H)) -$ 及び $-(CF_2 - CF(-O - (CF_2)_p - CFX(-O - (CF_2)_l - O - (CF_2)_m - SO_3H))-$ の両方の繰り返し単位を含む場合、当量質量E Wが低くなり、得られる電解質膜の親水性が高くなる傾向にある。

10

【0043】

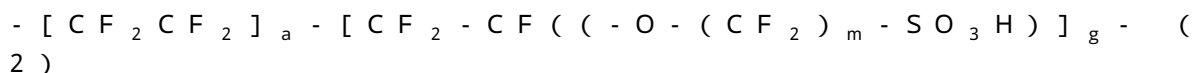
従来技術で使用されているフッ素系樹脂であるナフィオン(Nafion:デュポン社の登録商標)は、 $-(CF_2 - CF_2)-$ で表される繰り返し単位と、 $-(CF_2 - CF(-O - (CF_2 CFXO)_n - (CF_2)_m - SO_3H))-$ で表される繰り返し単位と、を含む共重合体において、 $X = CF_3$ 、 $n = 1$ 、 $m = 2$ であり、後述するE Wが893~1030であることが知られている。

本発明者らが検討したところ、レドックスフロー二次電池用電解質膜として使用する場合には、前記ナフィオンに比べて、前記 $-(CF_2 - CF(-O - (CF_2 CFXO)_n - (CF_2)_m - SO_3H))-$ で表される繰り返し単位中の n が0であり、 m が1~6の整数であるもの、又は式(4)で表される $-(CF_2 - CF(-O - (CF_2)_p - CFX(-O - (CF_2)_k - SO_3H)) -$ 及び $-(CF_2 - CF(-O - (CF_2)_p - CFX(-O - (CF_2)_l - O - (CF_2)_m - SO_3H))-$ の両方の繰り返し単位を含むP F S A樹脂の方が、親水性やイオン選択透過性が優れており、得られるレドックスフロー二次電池の電気抵抗が低く、電流効率も向上する傾向にあることがわかった。

20

【0044】

本実施形態1における式(1)で表されるフッ素系高分子電解質ポリマーは、本発明の効果がより顕著となる傾向にあるため、下記式(2)で表される構造を有するP F S A樹脂であることが好ましい。



30

(式(2)中、 a 及び g は、 $0 < a < 1$ 、 $0 < g < 1$ 、 $a + g = 1$ を満たす数を示し、 m は1~6の整数を示し、 X^4 は SO_3H を示す。)

【0045】

本実施形態1における上記式(1)で表されるフッ素系高分子電解質ポリマー及び上記式(2)で表される構造を有するP F S A樹脂は、各々、前記式(1)及び上記式(2)で表される構造を有するものであれば、特に限定されず、他の構造を含むものであってもよい。

【0046】

本実施形態1における上記式(1)で表されるフッ素系高分子電解質ポリマーや上記式(2)で表される構造を有するP F S A樹脂は、イオン交換基の一部の分子間を直接的に又は間接的に部分架橋反応させたものであってもよい。前記部分架橋は、溶解性や過剰膨潤性を制御できる観点から好ましい。

40

例えば、フッ素系高分子電解質ポリマーのE Wが280程度であっても、前記部分架橋を行うことにより、フッ素系高分子電解質ポリマーの水溶解性を低下(耐水性が向上)させることができる。

また、フッ素系高分子電解質ポリマーが低メルトフロー領域(高分子領域)である場合にも、前記部分架橋により、分子間絡みを増加し、溶解性や過剰膨潤性を低下できる。

【0047】

前記部分架橋反応としては、例えば、イオン交換基と他分子の官能基又は主鎖との反応

50

、又はイオン交換基同士の反応、耐酸化性の低分子化合物、オリゴマー又は高分子物質等を介しての架橋反応（共有結合）等が挙げられ、場合により、塩（ SO_3H 基とのイオン結合を含む）形成物質との反応であってもよい。耐酸化性の低分子化合物、オリゴマー又は高分子物質としては、例えば、多価アルコール類や有機ジアミン類等が挙げられる。

【0048】

（フッ素系高分子電解質ポリマーの当量質量EW）

本実施形態1におけるフッ素系高分子電解質ポリマーの当量質量EW（イオン交換基1当量あたりのフッ素系高分子電解質ポリマーの乾燥質量グラム数）は、300～1300（g/eq）であることが好ましく、より好ましくは350～1000（g/eq）、更に好ましくは400～900（g/eq）、特に好ましくは450～750（g/eq）である。

10

【0049】

上記式（1）の構造を有するフッ素系高分子電解質ポリマーにおいて、その当量質量EWを上記範囲に調整することによって、その化学構造と相俟って、それを含むイオン交換樹脂組成物に優れた親水性を付与することができ、その樹脂組成物を用いて得られた電解質膜はより低い電気抵抗、より高い親水性を有し、より小さなクラスター（イオン交換基が水分子を配位及び/又は吸着した微小部分）を数多く有するようになり、耐酸化性（耐ヒドロキシラジカル）やイオン選択透過性が一層向上する傾向にある。

【0050】

フッ素系高分子電解質ポリマーの当量質量EWは、親水性、膜の耐水性の観点から300以上であることが好ましく、親水性、膜の電気抵抗の観点から1300以下であることが好ましい。

20

【0051】

フッ素系高分子電解質ポリマーの当量質量EWは、フッ素系高分子電解質ポリマーを塩置換し、その溶液をアルカリ溶液で逆滴定することにより測定することができる。

【0052】

前記当量質量EWは、フッ素系高分子電解質ポリマーの原料であるフッ素系モノマーの共重合比、モノマー種の選定等により調整することができる。

【0053】

（フッ素系高分子電解質ポリマーの製造方法）

30

本実施形態1におけるフッ素系高分子電解質ポリマーは、例えば、高分子電解質ポリマーの前駆体（以下、「樹脂前駆体」ともいう。）を製造した後、それを加水分解処理することにより得ることができる。

PFSA樹脂の場合、例えば、下記一般式（5）又は（6）で表されるフッ化ビニルエーテル化合物と、下記一般式（7）で表されるフッ化オレフィンモノマーとの共重合体からなるPFSA樹脂前駆体を加水分解することにより得られる。

【0054】

式（5）： $\text{CF}_2 = \text{CF} - \text{O} - (\text{CF}_2\text{CFXO})_n - \text{A}$

（式（5）中、Xは、F又は炭素数1～3のパーフルオロアルキル基を示し、nは0～5の整数を示し、Aは $(\text{CF}_2)_m - \text{W}$ を示し、Wは加水分解により SO_3H に転換し得る官能基を示す。）

40

式（6）： $\text{CF}_2 = \text{CF} - \text{O} - (\text{CF}_2)_p - \text{CF}((-\text{O} - (\text{CF}_2)_k - \text{W}))$ 又は
 $\text{CF}_2 = \text{CF} - \text{O} - (\text{CF}_2)_p - \text{CF}(-(\text{CF}_2)_l - \text{O} - (\text{CF}_2)_m - \text{W})$

（式（6）中、pは0～12の整数を示し、mは0～6の整数を示し（ただし、nとmは同時に0にならない。）、kは1～5の整数を示し、lは1～5の整数を示し（ただし、nとl又はkは同時に0とならない。）、Wは加水分解により SO_3H に転換し得る官能基を示す。）

式（7）： $\text{CF}_2 = \text{CFZ}$

（式（7）中、Zは、H、Cl、F、炭素数1～3のパーフルオロアルキル基、又は酸素を含んでいてもよい環状パーフルオロアルキル基を示す。）

50

【 0 0 5 5 】

上記式(5)中の加水分解により SO_3H に転換しうる官能基を示す W としては、特に限定されないが、 SO_2F 、 SO_2Cl 、 SO_2Br が好ましい。また、上記式において、 $X = CF_3$ 、 $W = SO_2F$ 、 $Z = F$ であることがより好ましい。中でも、 $n = 0$ 、 $m = 1 \sim 6$ の整数であり、 $X = CF_3$ 、 $W = SO_2F$ 、 $Z = F$ であることが、高い親水性及び高い樹脂濃度の溶液が得られる傾向にあるため、特に好ましい。

【 0 0 5 6 】

本実施形態1における前記樹脂前駆体は、公知の手段により合成することができる。例えば、過酸化物等のラジカル発生剤等の存在下、加水分解等によりイオン交換基(式(1)における X^4)に転換し得る基(イオン交換基前駆体基)を有するフッ化ビニル化合物とテトラフルオロエチレン(TFE)などのフッ化オレフィンとを重合することにより製造できる。前記重合方法は、特に限定されず、前記フッ化ビニル化合物等とフッ化オレフィンのガスを含むフッ素炭化水素等の重合溶剤に充填溶解して反応させることにより重合する方法(溶液重合)、含フッ素炭化水素等の溶媒を使用せずフッ化ビニル化合物そのものを重合溶剤として重合する方法(塊状重合)、界面活性剤の水溶液を媒体として、フッ化ビニル化合物とフッ化オレフィンのガスとを充填して反応させることにより重合する方法(乳化重合)、界面活性剤及びアルコール等の助乳化剤の水溶液に、フッ化ビニル化合物とフッ化オレフィンのガスを充填、乳化して反応させることにより重合する方法(エマルジョン重合)、及び懸濁安定剤の水溶液にフッ化ビニル化合物とフッ化オレフィンのガスを充填懸濁して反応させることにより重合する方法(懸濁重合)等を用いることができる。

【 0 0 5 7 】

本実施形態1においては上述したいずれの重合方法で作製されたものでも使用することができる。また、TFEガスの供給量等の重合条件を調整することにより得られる、ブロック状やテーパ状の重合体を前記樹脂前駆体としてもよい。

【 0 0 5 8 】

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

【 0 0 5 9 】

前記樹脂前駆体は、イオン交換基前駆体基(例えば、 SO_2F 基)の一部が、部分的(分子間を含む)にイミド化(アルキルイミド化など)されていてもよい。

【 0 0 6 0 】

前記樹脂前駆体の分子量は、特に限定されないが、該前駆体を、ASTM: D1238に準拠して(測定条件: 温度270、荷重2160g)測定されたメルトフローインデックス(MFI)の値で0.05~50(g/10分)であることが好ましく、0.1~30(g/10分)であることがより好ましく、0.5~20(g/10分)であることが更に好ましい。

【 0 0 6 1 】

前記樹脂前駆体の形状は特に限定されるものではないが、後述の加水分解処理及び酸処理における処理速度を速める観点から、 0.5 cm^3 以下のペレット状であるか、分散液状、粉末粒子状であることが好ましく、中でも、重合後の粉末状体のものを用いることが好ましい。コストの観点からは、押し出し成型したフィルム状の樹脂前駆体を用いてもよい。

【 0 0 6 2 】

前記樹脂前駆体から本実施形態1のフッ素系高分子電解質ポリマーを製造する方法は、特に限定されず、例えば、前記樹脂前駆体を押し出し機を用いてノズル又はダイ等で押し出し成型した後、加水分解処理を行うか、重合した時の産出物のまま、即ち分散液状、又は沈殿、ろ過させた粉末状の物とした後、加水分解処理を行う方法がある。

【 0 0 6 3 】

より具体的には、上記のようにして得られ、必要に応じて成型された樹脂前駆体は、引

10

20

30

40

50

き続き塩基性反応液体中に浸漬し、加水分解処理される。加水分解処理に使用する塩基性反応液としては、特に限定されるものではないが、ジメチルアミン、ジエチルアミン、モノメチルアミン及びモノエチルアミン等のアミン化合物の水溶液や、アルカリ金属又はアルカリ土類金属の水酸化物の水溶液が好ましく、水酸化ナトリウム及び水酸化カリウムの水溶液が特に好ましい。アルカリ金属又はアルカリ土類金属の水酸化物を用いる場合、その含有量は特に限定されないが、反応液全体に対して10～30質量%であることが好ましい。上記反応液は、さらにメチルアルコール、エチルアルコール、アセトン及びジメチルスルホキシド(DMSO)等の膨潤性有機化合物を含有することがより好ましい。膨潤性の有機化合物の含有量は、反応液全体に対して1～30質量%であることが好ましい。

【0064】

前記樹脂前駆体は、前記塩基性反応液体中で加水分解処理された後、温水等で十分に水洗し、その後、酸処理が行なわれる。酸処理に使用する酸としては、特に限定されないが、塩酸、硫酸及び硝酸等の鉱酸類や、シュウ酸、酢酸、ギ酸及びトリフルオロ酢酸等の有機酸類が好ましく、これらの酸と水との混合物がより好ましい。また、上記酸類は単独で用いても2種以上を併用してもよい。また、加水分解処理で用いた塩基性反応液は、カチオン交換樹脂で処理すること等により、酸処理の前に予め除去してもよい。

【0065】

酸処理によって樹脂前駆体のイオン交換基前駆体基がプロトン化されてイオン交換基が生成する。例えば、前記式(5)で表されるフッ化ビニルエーテル化合物を用いて製造されるPFSA樹脂前駆体の場合、式(5)のWは酸処理によってプロトン化され、SO₃Hとなる。加水分解及び酸処理することによって得られたフッ素系高分子電解質ポリマーは、プロトン性有機溶媒、水、又は両者の混合溶媒に分散又は溶解することが可能となる。

【0066】

本実施形態1におけるフッ素系高分子電解質ポリマーは、その分子鎖末端の一部がフッ素化されている。フッ素系高分子電解質ポリマーの分子鎖末端の一部に存在する不安定な官能基をフッ素化して安定化させることにより、レドックスフロー二次電池の運転中におけるポリマーの分解が抑えられるため、耐久性に優れたレドックスフロー二次電池用電解質膜を得ることができる。

【0067】

フッ素系高分子電解質ポリマーの分子鎖末端をフッ素化する方法としては、特に限定されないが、例えば、上述したフッ素系高分子電解質ポリマー前駆体の重合反応中に樹脂分子構造中に生成した不純末端や、構造上酸化されやすい部分(CO基、H結合部分等)を、公知の方法によりフッ素ガス下で処理し、該部分をフッ素化してもよい。具体的には、例えば、スルホン酸基の前駆体基を有するパーフルオロカーボンスルホン酸樹脂を、200～300の温度で、圧力0.02MPa以下の減圧下、0.1時間以上熱処理した後に、150～200の温度でフッ素ガスと接触させることにより、分子鎖末端の一部をフッ素化することができる。

【0068】

ここで、フッ素系高分子電解質ポリマーの分子鎖末端のフッ素化は、以下のフェントン試薬浸漬試験により評価することができる。

3%の過酸化水素水と200ppmの2価鉄イオンを含むフェントン試薬溶液50gを調製後、1分以内に前記フェントン試薬溶液中にポリマー0.1gを40で16時間攪拌することなく浸漬する試験において、溶液中に検出されるフッ素イオン溶出量の試験前後における変化量により評価する。ここで、溶液中に検出されるフッ素イオン溶出量は、浸漬したポリマー中の全フッ素量の0.03%以下、好ましくは0.01%以下、より好ましくは0.002%以下である。フッ素イオン溶出量が浸漬したポリマー中の全フッ素量の0.03%以下であると、不安定末端基の量が少なく、長時間の電池運転において電圧低下が起こりにくくなる。

なお、フェントン試薬浸漬試験の試料形状は、高分子電解質ポリマーでもよいし、それ

10

20

30

40

50

を含む分散液を公知の方法により成膜したフィルムでもよい。

上記フッ素イオン溶出量は、レドックスフロー二次電池運転におけるポリマーの分解に対する耐性の指標となる。

【0069】

(イオン交換樹脂組成物)

本実施形態1における電解質膜を形成するイオン交換樹脂組成物中に含まれる前記式(1)で表される構造を有するフッ素系高分子電解質ポリマーの含有量は、特に限定されないが、イオン選択透過性及び耐酸化劣化性の観点から、イオン交換樹脂組成物が前記特定の構造を有するフッ素系高分子電解質ポリマーを主体とすることが好ましい。ここで、「主体とする」とは、樹脂組成物中の含有量の下限値が約33.3質量%、好ましくは40質量%、より好ましくは50質量%、更に好ましくは50質量%、より更に好ましくは80質量%、特に好ましくは90質量%含まれることをいう。上限値は特に制限はないが、99.5質量%以下であることが好ましい。

10

【0070】

本実施形態1におけるイオン交換樹脂組成物は、式(1)で表されるフッ素系高分子電解質ポリマー以外のフッ素系樹脂(カルボン酸、リン酸等を含む樹脂やその他公知のフッ素系樹脂)を含有してもよい。上記フッ素系樹脂としては、本実施形態で用いる式(1)で表されるフッ素系高分子電解質ポリマー100質量部に対して30~50質量部含むことが好ましく、10~30質量部含むことがより好ましく、0~10質量部含むことがさらに好ましい。

20

これらの樹脂を2種以上用いる場合、混合方法は特に限定されず、溶媒に溶解又は媒体に分散させて混合してもよく、樹脂前駆体同士を押し出し混合してもよい。

【0071】

前記フッ素系高分子電解質ポリマーは、アルカリ金属、アルカリ土類金属、その他、ラジカル分解性の遷移金属(Ce系添加剤、Co系添加剤、Mn系添加剤等)との、部分塩(全イオン交換基当量の0.01~5当量%程度)の形で、単独で又は後述する塩基性重合体と併用する形で、含有してもよい。

【0072】

本実施形態1におけるイオン交換性樹脂組成物は、上述したフッ素系高分子電解質ポリマーの他に、塩基性重合体(オリゴマーなどの低分子量物質を含む)を含有すると、樹脂組成物としての化学的安定性(主に耐酸化性等)が増加する傾向にあり、好ましい。これらの化合物は、樹脂組成物中で微細粒子状又は分子分散に近い形でイオンコンプレックスを部分的に作り、イオン架橋構造を形成する。特に、フッ素系高分子電解質ポリマーのEWが低い場合(例えば300~500の場合)には、耐水性と電気抵抗等のバランス面の観点から好ましい。

30

【0073】

(平衡含水率)

本実施形態1における電解質膜の平衡含水率は、好ましくは5質量%以上であり、より好ましくは10質量%以上、さらに好ましくは15質量%以上である。また、本実施形態1における電解質膜の平衡含水率は、好ましくは80質量%以下、より好ましくは50質量%以下、さらに好ましくは40質量%以下である。電解質膜の平衡含水率が5質量%以上であると、膜の電気抵抗や電流効率、耐酸化性、イオン選択透過性が良好となる傾向にある。一方、平衡含水率が80質量%以下であると、膜の寸法安定性や強度が良好となり、また水溶性成分の増加を抑制できる傾向にある。電解質膜の平衡含水率は、樹脂組成物を水とアルコール系溶媒での分散液から成膜し、160以下で乾燥した膜を基準とし、23、50%関係湿度(RH)での平衡(24hr放置)飽和吸水率(Wc)で表す。

40

【0074】

電解質膜の平衡含水率は、上述したEWと同様の方法により調整することができる。

【0075】

(電解質膜の製造方法)

50

本実施形態 1 における電解質膜の製造方法（成膜法）としては、特に限定されず、公知の、押し出し方法、キャスト成膜方法を用いることができる。電解質膜は単層でも多層（2～5層）でもよく、多層の場合は性質の異なる膜（例えば、EWや官能基の異なる樹脂）を積層することにより、電解質膜の性能を改善することができる。多層の場合は、押し出し製膜時、キャスト時に積層させるか、又は得られたそれぞれの膜を積層させればよい。

【0076】

また、上記方法で成膜された電解質膜は、充分水洗浄し（又は必要に応じて、水洗前に、希薄な、塩酸、硝酸、硫酸等の水性酸性液で処理し）不純物を除去して、膜を空气中や不活性ガス中（好ましくは不活性ガス中）で、好ましくは130～200、より好ましくは140～180、さらに好ましくは150～170で、1～60分間熱処理することが好ましい。熱処理の時間は、より好ましくは1～30分であり、さらに好ましくは2～20分であり、よりさらに好ましくは3～15分であり、特に好ましくは5～10分程度である。

10

【0077】

通常、成膜時のままの状態では、原料由来の粒子間（一次粒子及び二次粒子間）及び分子間で樹脂が十分に絡み合っていない。上記熱処理を行う理由の一つは、その粒子間及び分子間で樹脂を絡み合わせる目的で、特に耐水性（特に熱水溶解成分比率を下げ）、水の飽和吸水率を安定させ、安定なクラスターを生成させることにある。また、膜強度向上の観点からも有用である。特にキャスト成膜法を用いた場合には有用である。

20

【0078】

また、上記熱処理を行う他の理由としては、フッ素系高分子電解質ポリマーの分子間同士で、微小な分子間架橋を生成させることにより、耐水性に優れ且つ安定なクラスター生成に寄与し、さらに、クラスター径を均一に且つ小さくする効果があると推測されるためである。

【0079】

さらには、上記熱処理によって、イオン交換樹脂組成物中のフッ素系高分子電解質ポリマーのイオン交換基の少なくとも一部が、その他の添加物（樹脂を含む）成分の活性反応部位（芳香環など）と反応し、それを介して、（特に分散している添加物であるその他樹脂成分の近くに存在するイオン交換基の反応により）微小な架橋が生成して安定化するものと推測される。この架橋の程度は、EW（熱処理前後のEW低下の程度）に換算して、0.001～5%であることが好ましく、より好ましくは0.1～3%、更に好ましくは0.2～2%程度である。

30

【0080】

上記熱処理を上記好適な条件（時間、温度）で行うことは、上記熱処理の効果を発揮する観点や、脱フッ素、脱フッ酸、脱スルホン酸、熱酸化部位などの発生、増加により、かえって分子構造に欠陥が生じ、そこを起点に、実際に電解膜として使用している間に、耐酸化劣化性が悪化することを抑制する観点から好ましい。

【0081】

< 本実施形態 2 >

40

本実施形態 2 におけるレドックスフロー二次電池は、
炭素電極からなる正極を含む正極セル室と、
炭素電極からなる負極を含む負極セル室と、
前記正極セル室と、前記負極セル室とを隔離分離させる、隔膜としての電解質膜と、
を含む電解槽を有し、
前記正極セル室は正極活物質を含む正極電解液を、前記負極セル室は負極活物質を含む負極電解液を含み、
前記電解液中の前記正極活物質及び前記負極活物質の価数変化に基づき充放電するレドックスフロー二次電池であって、
前記電解質膜が下記式（1）で表される構造を有するフッ素系高分子電解質ポリマーを

50

含有するイオン交換樹脂組成物を含み、

前記イオン交換樹脂組成物がCe系添加剤を含むレドックスフロー二次電池。

- [CF₂ - CX¹X²]_a - [CF₂ - CF((-O - CF₂ - CF(CF₂X³))_b - O_c - (CFR¹)_d - (CFR²)_e - (CF₂)_f - X⁴)]_g - (1)
 (式(1)中、X¹、X²及びX³は、それぞれ独立して、ハロゲン原子及び炭素数1~3のパーフルオロアルキル基からなる群から選択される1種以上を示す。X⁴は、COOZ、SO₃Z、PO₃Z₂又はPO₃HZを示す。Zは、水素原子、アルカリ金属原子、アルカリ土類金属原子、又はアミン類(NH₄、NH₃R₁、NH₂R₁R₂、NHR₁R₂R₃、NR₁R₂R₃R₄)を示す。R₁、R₂、R₃及びR₄は、それぞれ独立して、アルキル基及びアレン基からなる群から選択されるいずれか1種以上を示す。ここで、X⁴がPO₃Z₂である場合、Zは同じでも異なってもよい。R¹及びR²は、それぞれ独立して、ハロゲン原子、炭素数1~10のパーフルオロアルキル基及びフルオロクロロアルキル基からなる群から選択される1種以上を示す。a及びgは、0 < a < 1、0 < g < 1、a + g = 1を満たす数を示す。bは0~8の整数を示す。cは0又は1を示す。d、e及びfは、それぞれ独立して、0~6の整数を示す(ただし、d、e及びfは同時に0ではない。)。)

10

【0082】

本実施形態2における電解質膜を形成するイオン交換樹脂組成物には、Ce系添加剤が含まれる。イオン交換樹脂組成物がCe系添加剤を含むと、電解質膜に含まれるイオン交換基の一部がセリウムイオンによりイオン交換されると考えられ、その結果、イオン選択透過性及び耐酸化劣化性が向上する。

20

【0083】

Ce系添加剤としては、溶液中にて+3価及び/又は+4価のセリウムイオンを形成するものが好ましい。+3価のセリウムイオンを含む塩としては、例えば、硝酸セリウム、炭酸セリウム、酢酸セリウム、塩化セリウム、硫酸セリウム等が挙げられる。+4価のセリウムイオンを含む塩としては、例えば、硫酸セリウム(Ce(SO₄)₂·4H₂O)、硝酸二アンモニウムセリウム(Ce(NH₄)₂(NO₃)₆)、硫酸四アンモニウムセリウム(Ce(NH₄)₄(SO₄)₄·4H₂O)等が挙げられる。また、Ce系添加剤としては、セリウムの有機金属錯塩も用いることができ、そのようなセリウムの有機金属錯塩としては、例えば、セリウムアセチルアセトナート(Ce(CH₃COCHCOCH₃)₃·3H₂O)等が挙げられる。上記の中でも特に、水溶性であり取扱いが容易となる傾向にあるため、硝酸セリウム、硫酸セリウムが好ましい。

30

【0084】

Ce系添加剤の含有量は、電解質膜中のイオン交換基の数に対するセリウムイオンの割合で、好ましくは0.02~20%、より好ましくは0.05~15%、更に好ましくは0.07~10%である。Ce系添加剤の含有量が20%以下であると、イオン選択透過性が良好となる傾向にあり、0.02%以上であると、耐酸化劣化性(ヒドロキシラジカル耐性)が向上する傾向にある。

【0085】

本実施形態2におけるイオン交換樹脂組成物は、上述したフッ素系高分子電解質ポリマー及びCe系添加剤の他に、アルカリ金属、アルカリ土類金属、ラジカル分解性の遷移金属(Co系添加剤、Mn系添加剤等)、塩基性重合体(オリゴマーなどの低分子量物質を含む)を含有すると、樹脂組成物としての化学的安定性(主に耐酸化性等)が増加する傾向にある。これらの化合物は、樹脂組成物中で微細粒子状又は分子分散に近い形でイオンコンプレックスを部分的に作りイオン架橋構造を形成する。特に、フッ素系高分子電解質ポリマーのEWが低い場合(300~500)には、耐水性と電気抵抗等のバランス面の観点から好ましい。

40

【0086】

本実施形態2においては、レドックスフロー二次電池及び電解質膜を構成する各部材や物性については、本実施形態1と同様であるため、説明を省略する。

50

【0087】

<本実施形態3>

本実施形態3におけるレドックスフロー二次電池は、
炭素電極からなる正極を含む正極セル室と、
炭素電極からなる負極を含む負極セル室と、
前記正極セル室と、前記負極セル室とを隔離分離させる、隔膜としての電解質膜と、
を含む電解槽を有し、

前記正極セル室は正極活物質を含む正極電解液を、前記負極セル室は負極活物質を含む負極電解液を含み、

前記電解液中の前記正極活物質及び前記負極活物質の価数変化に基づき充放電するレドックスフロー二次電池であって、

前記電解質膜が下記式(1)で表される構造を有するフッ素系高分子電解質ポリマーを含有するイオン交換樹脂組成物を含み、

前記イオン交換樹脂組成物がCo系及び/又はMn系添加剤を含むレドックスフロー二次電池。



(式(1)中、 X^1 、 X^2 及び X^3 は、それぞれ独立して、ハロゲン原子及び炭素数1~3のパーフルオロアルキル基からなる群から選択される1種以上を示す。 X^4 は、 $COOZ$ 、 SO_3Z 、 PO_3Z_2 又は PO_3HZ を示す。Zは、水素原子、アルカリ金属原子、アルカリ土類金属原子、又はアミン類(NH_4 、 NH_3R_1 、 $NH_2R_1R_2$ 、 $NHR_1R_2R_3$ 、 $NR_1R_2R_3R_4$)を示す。 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 は、それぞれ独立して、アルキル基及びアレン基からなる群から選択されるいずれか1種以上を示す。ここで、 X^4 が PO_3Z_2 である場合、Zは同じでも異なってもよい。 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立して、ハロゲン原子、炭素数1~10のパーフルオロアルキル基及びフルオロクロロアルキル基からなる群から選択される1種以上を示す。a及びgは、 $0 < a < 1$ 、 $0 < g < 1$ 、 $a + g = 1$ を満たす数を示す。bは0~8の整数を示す。cは0又は1を示す。d、e及びfは、それぞれ独立して、0~6の整数を示す(ただし、d、e及びfは同時に0ではない。))。)

【0088】

本実施形態3における電解質膜を形成するイオン交換樹脂組成物には、Co系及び/又はMn系添加剤が含まれる。イオン交換樹脂組成物がCo系及び/又はMn系添加剤を含むと、電解質膜に含まれるイオン交換基の一部がコバルトイオン及び/又はマンガンイオンに交換されると考えられ、その結果、イオン選択透過性及び耐酸化劣化性が向上する。

【0089】

Co系添加剤としては、溶液中にて+2価及び/又は+3価のコバルトイオンを形成するものが好ましい。+2価のコバルトイオンを含む塩としては、例えば、硝酸コバルト、炭酸コバルト、酢酸コバルト、塩化コバルト、硫酸コバルト等が挙げられる。+3価のコバルトイオンを含む塩としては、例えば、塩化コバルト($CoCl_3$)、硝酸コバルト($Co(NO_3)_2$)等が挙げられる。またコバルトの有機金属錯塩も用いることができ、そのようなコバルトの有機金属錯塩としては、例えば、コバルトアセチルアセトナート($Co(CH_3COCHCOCH_3)_3$)等が挙げられる。上記の中でも、水溶性であり取扱いが容易となる傾向にあるため、硝酸コバルト、硫酸コバルトが好ましい。

【0090】

Mn系添加剤としては、水溶性のマンガン塩、非水溶性のマンガン塩、酸化物や水酸化物などの不溶性化合物など、各種の化合物が使用できる。マンガンの価数は+2価又は+3価である。+2価のマンガンイオンを含む塩としては、例えば、酢酸マンガン($Mn(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$)、塩化マンガン($MnCl_2 \cdot 4H_2O$)、硝酸マンガン($Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$)、硫酸マンガン($MnSO_4 \cdot 5H_2O$)、炭酸マンガン($MnCO_3 \cdot nH_2O$)等が挙げられる。+3価のマンガンイオンを含む塩としては

、例えば、酢酸マンガン ($Mn(CH_3COO)_3 \cdot 2H_2O$) 等が挙げられる。またマンガンの有機金属錯塩も用いることができ、そのようなマンガンの有機金属錯塩としては、例えば、マンガンアセチルアセトナート ($Mn(CH_3COCHCOCH_3)_2$) 等が挙げられる。上記の中でも、水溶性であり取扱いが容易となる傾向にあるため、硝酸マンガン、硫酸マンガンが好ましい。

【0091】

C o系及び/又はM n系添加剤の含有量は、電解質膜中のイオン交換基の数に対するコバルトイオン及び/又はマンガンイオンの割合で、好ましくは0.01~50%、より好ましくは0.05~30%、更に好ましくは0.07~20%である。C o系及び/又はM n系添加剤の含有量が50%以下であると、イオン選択透過性が良好となる傾向にあり、0.01%以上であると、耐酸化劣化性(ヒドロキシラジカル耐性)が向上する傾向にある。

10

【0092】

本実施形態におけるイオン交換性樹脂組成物は、上述したフッ素系高分子電解質ポリマーと、C o系及び/又はM n系添加剤の他に、アルカリ金属、アルカリ土類金属、ラジカル分解性の遷移金属(C e系添加剤等)、塩基性重合体(オリゴマーなどの低分子量物質を含む)を含有すると、樹脂組成物としての化学的安定性(主に耐酸化性等)が増加する傾向にある。これらの化合物は、樹脂組成物中で微細粒子状又は分子分散に近い形でイオンコンプレックスを部分的に作りイオン架橋構造を形成する。特に、フッ素系高分子電解質ポリマーのEWが低い場合(300~500)には、耐水性と電気抵抗等のバランス面の観点から好ましい。

20

【0093】

本実施形態3においては、レドックスフロー二次電池及び電解質膜を構成する各部材や物性については、本実施形態1と同様であるため、説明を省略する。

【0094】

<本実施形態4>

本実施形態4におけるレドックスフロー二次電池は、

炭素電極からなる正極を含む正極セル室と、

炭素電極からなる負極を含む負極セル室と、

前記正極セル室と、前記負極セル室とを隔離分離させる、隔膜としての電解質膜と、
を含む電解槽を有し、

30

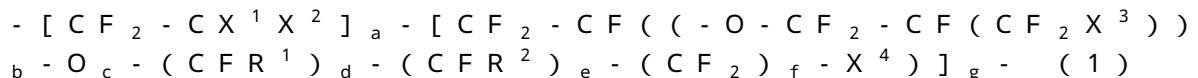
前記正極セル室は正極活物質を含む正極電解液を、前記負極セル室は負極活物質を含む負極電解液を含み、

前記電解液中の前記正極活物質及び前記負極活物質の価数変化に基づき充放電するレドックスフロー二次電池であって、

前記電解質膜が下記式(1)で表される構造を有するフッ素系高分子電解質ポリマーを含有するイオン交換樹脂組成物を含み、

前記イオン交換樹脂組成物が、前記フッ素系高分子電解質ポリマー100質量部に対して0.1~20質量部のポリフェニレンエーテル樹脂及び/又はポリフェニレンスルフィド樹脂を含むレドックスフロー二次電池。

40



(式(1)中、 X^1 、 X^2 及び X^3 は、それぞれ独立して、ハロゲン原子及び炭素数1~3のパーフルオロアルキル基からなる群から選択される1種以上を示す。 X^4 は、 $COOZ$ 、 SO_3Z 、 PO_3Z_2 又は PO_3HZ を示す。Zは、水素原子、アルカリ金属原子、アルカリ土類金属原子、又はアミン類(NH_4 、 NH_3R_1 、 $NH_2R_1R_2$ 、 $NHR_1R_2R_3$ 、 $NR_1R_2R_3R_4$)を示す。 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 は、それぞれ独立して、アルキル基及びアレン基からなる群から選択されるいずれか1種以上を示す。ここで、 X^4 が PO_3Z_2 である場合、Zは同じでも異なってもよい。 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立して、ハロゲン原子、炭素数1~10のパーフルオロアルキル基及びフルオ

50

ロクロアルキル基からなる群から選択される1種以上を示す。a及びgは、 $0 < a < 1$ 、 $0 < g < 1$ 、 $a + g = 1$ を満たす数を示す。bは0～8の整数を示す。cは0又は1を示す。d、e及びfは、それぞれ独立して、0～6の整数を示す(ただし、d、e及びfは同時に0ではない。)。)

【0095】

本実施形態4におけるイオン交換性樹脂組成物は、電解質膜の耐酸化性やクラスター径の観点から、ポリフェニレンエーテル樹脂(以下、「PPE樹脂」ともいう。)及び/又はポリフェニレンスルフィド樹脂(以下、「PPS樹脂」ともいう。)を含有する。

PPE・PPS樹脂は、押し出し法によりフッ素系高分子電解質ポリマーを含有する樹脂組成物に混合する方法や、PPE・PPS樹脂の水溶性分散体を、フッ素系高分子電解質ポリマーを含有する樹脂組成物の原液分散体に混合する方法により、添加できる。

PPE・PPS樹脂の含有添加量は、前記式(1)で表される構造を有するフッ素系高分子電解質ポリマー100質量部に対して、0.1～20質量部であり、0.5～10質量部であることが好ましい。PPE及び/又はPPS樹脂の含有量が0.1質量部以上である場合、電解質膜の耐酸化性やイオン選択透過性が向上し、20質量部以下である場合、十分な膜強度が得られる。

【0096】

本実施形態におけるPPS樹脂は、パラフェニレンスルフィド骨格を70モル%以上、好ましくは90モル%以上含むPPS樹脂であることが好ましい。PPS樹脂の製造方法としては、特に限定されるものではなく、通常、ハロゲン置換芳香族化合物、例えば、p-ジクロルベンゼンを、硫黄と炭酸ソーダの存在下で重合させる方法、極性溶媒中で硫化ナトリウム若しくは硫化水素ナトリウムと水酸化ナトリウムの存在下で重合させる方法、又は極性溶媒中で硫化水素と水酸化ナトリウム若しくはナトリウムアミノアルカノエートの存在下で重合させる方法、p-クロルチオフェノールの自己縮合等が挙げられるが、中でも、N-メチルピロリドン、ジメチルアセトアミド等のアミド系溶媒やスルホラン等のスルホン系溶媒中で硫化ナトリウムとp-ジクロルベンゼンを反応させる方法が好適である。具体的には、例えば、米国特許第2513188号明細書、特公昭44-27671号公報、特公昭45-3368号公報、特公昭52-12240号公報、特開昭61-225217号公報、米国特許第3274165号明細書、英国特許第1160660号明細書、特公昭46-27255号公報、ベルギー特許第29437号明細書、特開平5-222196号公報等に記載された方法や、これらの公報等に例示された先行技術の方法を用いることができる。

【0097】

PPS樹脂の320における溶融粘度(フローテスターを用いて、300、荷重196N、L/D(L:オリフィス長、D:オリフィス内径)=10/1で6分間保持した値)は、好ましくは1～10,000ポイズであり、より好ましくは100～10,000ポイズである。

【0098】

さらに、PPS樹脂に酸性官能基を導入したのも好適に用いることができる。導入する酸性官能基としてはスルホン酸基、リン酸基、カルボン酸基、マレイン酸基、無水マレイン酸基、フマル酸基、イタコン酸基、アクリル酸基、メタクリル酸基が好ましく、スルホン酸基が特に好ましい。

酸性官能基の導入方法は特に限定されず、一般的な方法を用いることができる。スルホン酸基の導入については、例えば、無水硫酸、発煙硫酸などのスルホン化剤を用いて公知の条件で実施することができ、具体的には、K.Hu, T.Xu, W.Yang, Y.Fu, Journal of Applied Polymer Science, Vol.91, や、E.Montoneri, Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, Vol.27, 3043-3051(1989)に記載の条件で実施できる。

また、PPS樹脂に導入した酸性官能基を金属塩またはアミン塩に置換したのも好適

に用いられる。この場合、金属塩としては、ナトリウム塩、カリウム塩等のアルカリ金属塩、カルシウム塩等のアルカリ土類金属塩を用いることが好ましい。

【0099】

PPE樹脂としては、特に限定されず、例えば、ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2-メチル-6-エチル-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2-メチル-6-フェニル-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2,6-ジクロロ-1,4-フェニレンエーテル)等が挙げられ、さらに2,6-ジメチルフェノールと他のフェノール類(例えば、2,3,6-トリメチルフェノールや2-メチル-6-ブチルフェノール)との共重合体のようなポリフェニレンエーテル共重合体も挙げられる。中でも、ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)、2,6-ジメチルフェノールと2,3,6-トリメチルフェノールとの共重合体が好ましく、ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)が特に好ましい。

10

【0100】

PPE樹脂の製造方法としては、特に限定されるものではなく、例えば、米国特許第3306874号明細書に記載されている、第一銅塩とアミンのコンプレックスを触媒として用い、例えば2,6-キシレノールを酸化重合することにより容易に製造することができる。その他にも、米国特許第3306875号明細書、同第3257357号明細書、同第3257358号明細書、特公昭52-17880号公報、特開昭50-51197号公報及び特開昭63-152628号公報等に記載された方法によっても容易に製造することができる。

20

【0101】

PPE樹脂は、上記したPPE単独のほかに、アタクチック、シンジオタクチックの立体的規則性を有するポリスチレン(アタクチック型のハイインパクトポリスチレンも含む)を、上記したPPE成分100質量部に対して、1~400質量部の範囲で配合したのも好適に用いることができる。

【0102】

さらにPPE樹脂は、上記に挙げた各種PPEに反応性の官能基を導入したのも好適に用いることができる。反応性の官能基としては、エポキシ基、オキサゾニル基、アミノ基、イソシアネート基、カルボジイミド基、その他酸性官能基が挙げられ、中でも、酸性官能基はより好適に用いられる。導入する酸性官能基としては、特に限定されないが、スルホン酸基、リン酸基、カルボン酸基、マレイン酸基、無水マレイン酸基、フマル酸基、イタコン酸基、アクリル酸基、メタクリル酸基が好ましく、スルホン酸基が特に好ましい。

30

【0103】

PPE樹脂の重量平均分子量は、1000以上500000以下であることが好ましく、より好ましくは1500以上100000以下である。ここで、重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により測定した値をいう。

【0104】

本実施形態4においては、レドックスフロー二次電池及び電解質膜を構成する各部材や物性については、本実施形態1と同様であるため、説明を省略する。

40

【0105】

本実施形態1~4における電解質膜は、イオン選択透過性に優れ、電気抵抗も低く、耐久性(主に、ヒドロキシラジカル耐酸化性)にも優れており、レドックスフロー二次電池用の隔膜として優れた性能を発揮する。なお、本明細書中の各物性は、特に明記しない限り、以下の実施例に記載された方法に準じて測定することができる。

【実施例】

【0106】

次に、実施例及び比較例を挙げて本実施形態をより具体的に説明するが、本実施形態はその要旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

【0107】

50

[測定方法]

(1) P F S A樹脂前駆体のメルトフローインデックス

A S T M : D 1 2 3 8 に準拠して、測定条件：温度 2 7 0 、荷重 2 1 6 0 g で測定を行った。

【0108】

(2) P F S A樹脂の当量質量 E W の測定

P F S A樹脂 0 . 3 g を、2 5 、飽和 N a C l 水溶液 3 0 m L に浸漬し、攪拌しながら 3 0 分間放置した。次いで、飽和 N a C l 水溶液中の遊離プロトンを、フェノールフタレインを指示薬として 0 . 0 1 N 水酸化ナトリウム水溶液を用いて中和滴定した。中和滴定の終点を p H 7 とし、中和滴定後に得られた、イオン交換基の対イオンがナトリウムイオンの状態となっている P F S A樹脂分を純水ですすぎ、さらに上皿乾燥機により 1 6 0 で乾燥し、秤量した。中和に要した水酸化ナトリウムの物質量を M (m m o l) 、イオン交換基の対イオンがナトリウムイオンの状態となっている P F S A樹脂の質量を W (m g) とし、下記式より当量質量 E W (g / e q) を求めた。

$$E W = (W / M) - 2 2$$

以上の操作を 5 回繰り返した後、算出された 5 つの E W 値の最大値および最小値を除き、3 つの値を相加平均して測定結果とした。

【0109】

(3) 膜厚

電解質膜を 2 3 、5 0 % R H の恒温恒湿の室内で 1 時間以上静置した後、膜厚計 (東洋精機製作所製、商品名「B - 1」) を用いて膜厚を測定した。

【0110】

(4) 平衡含水率及び最大含水率の測定

P F S A樹脂の分散液を清澄なガラス板上に塗布し、1 5 0 で約 1 0 分間乾燥し、剥離して約 3 0 μ m の膜を形成させ、これを 2 3 の水中に約 3 時間放置し、その後 2 3 、関係湿度 (R H) 5 0 % の部屋に 2 4 時間放置した時の平衡含水率を測定した。基準の乾燥膜としては、8 0 真空乾燥膜を用いた。平衡含水率は、膜の質量変化から算出した。また、平衡含水率測定時に観測される最大値を、最大含水率とした。

【0111】

(5) フッ素イオン溶出量の測定

P F S A樹脂を、窒素を流したグローブボックス中に 2 4 時間保持し、約 0 . 1 g をグローブボックス中で秤量し、3 % の過酸化水素水と 2 0 0 p p m の 2 価鉄イオンを含むフェントン試薬溶液 5 0 g を調製後、1 分以内に前記フェントン試薬溶液中に 4 0 で 1 6 時間攪拌することなく浸漬した。膜を取り除いた後、溶液質量を測定し、溶液中のフッ素イオン濃度をイオンメータで測定し、フッ素イオン溶出量を計算した。

【0112】

(6) 充放電試験

レドックスフロー二次電池は、隔膜の両側にて、液透過性で多孔質の集電体電極 (負極用、正極用) を隔膜の両側にそれぞれ配置し、押圧でそれらを挟み、隔膜で仕切られた一方を正極セル室、他方を負極セル室とし、スパーサーで両セル室の厚みを確保した。正極セル室には、バナジウム 4 価 (V⁴⁺) 及び同 5 価 (V⁵⁺) を含む硫酸電解液からなる正極電解液を、負極セル室にはバナジウム 3 価 (V³⁺) 及び同 2 価 (V²⁺) を含む負極電解液を流通させ、電池の充電及び放電を行った。このとき、充電時には、正極セル室においては、バナジウムイオンが電子を放出するため V⁴⁺ が V⁵⁺ に酸化され、負極セル室では外路を通じて戻って来た電子により V³⁺ が V²⁺ に還元された。この酸化還元反応では、正極セル室ではプロトン (H⁺) が過剰になり、一方負極セル室では、プロトン (H⁺) が不足する。隔膜は正極セル室の過剰なプロトンを選択的に負極室に移動させ電気的中性が保たれた。放電時には、この逆の反応が進んだ。この時の電池効率 (エネルギー効率) (%) は、放電電力量を充電電力量で除した比率 (%) で表され、両電力量は、電池セルの内部抵抗と隔膜のイオン選択透過性及びその他電流損失に依存する。また、電流効率 (%) は、

10

20

30

40

50

放電電気量を充電電気量で除した比率(%)で表され、両電気量は、隔膜のイオン選択透過性及びその他電流損失に依存する。電池効率、電流効率と電圧効率の積で表される。内部抵抗すなわちセル電気抵抗率の減少は電池効率(エネルギー効率)を向上させ、イオン選択透過性の向上及びその他電流損失の低減は、電流効率を向上させるので、レドックスフロー二次電池において、重要な指標となる。

充放電実験は、上述のようにして得られた電池を用いて行った。全バナジウム濃度が2 M/Lで、全硫酸根濃度が4 M/Lでの水系電解液を使用し、また、設置した正極及び負極セル室の厚みがそれぞれ5 mmで、両多孔質電極と隔膜の間には炭素繊維からなる厚み5 mmで嵩密度が約0.1 g/cm³の多孔質状のフェルトを挟んで用いた。充放電実験は電流密度80 mA/cm²で実施した。

10

セル電気抵抗率($\cdot \text{cm}^2$)は、ACインピーダンス法を用いて、放電開始時においてAC電圧10 mV、周波数20 kHzでの直流抵抗値を測定し、それに電極面積を掛けることによって求めた。

【0113】

(7) 耐久性

耐久性は、前記(6)の充放電を200サイクル実施した後の電流効率(%)及びセル電気抵抗率($\cdot \text{cm}^2$)により評価した。

【0114】

(実施例1)

(1) (PFSA樹脂前駆体の作製)

ステンレス製攪拌式オートクレーブに、C₇F₁₅COONH₄の10%水溶液と純水とを仕込み、十分に真空、窒素置換を行った後、テトラフルオロエチレン(CF₂=CF₂) (以下、「TFE」ともいう。)ガスを導入してケージ圧力で0.7 MPaまで昇圧した。引き続き、過硫酸アンモニウム水溶液を注入して重合を開始した。重合により消費されたTFEを補給するため、連続的にTFEガスを供給してオートクレーブの圧力を0.7 MPaに保つようにして、供給したTFEに対して、質量比で0.70倍に相当する量のCF₂=CFO(CF₂)₂-SO₂Fを連続的に供給して重合を行い、重合条件を最適な範囲に調整して、パーフルオロカーボンスルホン酸樹脂前駆体粉末を得た。得られたPFSA樹脂前駆体粉末A1のMFIは1.5(g/10分)であった。

20

【0115】

(2) 分子鎖末端のフッ素化処理

内面がハステロイC合金で作られた内部容積50 Lの耐圧反応容器に、ハステロイC合金で作られた多段式棚を入れ、フッ素ガス20%と窒素ガス80%の混合気体をゲージ圧力で0.25 MPa導入し、190℃で4時間保持して金属表面の不動体化処理を行った。温度を低下させた後、上記のPFSA樹脂前駆体粉末を上記50 Lの耐圧容器に入れ、フッ素ガス20%と窒素ガス80%の混合気体をゲージ圧力で0.25 MPa導入し、180℃で4時間保持してフッ素化処理を行った。フッ素化処理後、フッ素ガスを排気してポリマーを取り出し、粉碎器で粉碎して、フッ素化処理されたスルホン酸基の前駆体基である-SO₂F基を有するポリマー(以下、「前駆体ポリマー」ともいう。)を得た。

30

【0116】

(3) PFSA酸樹脂、及びその分散溶液の作製

得られた前駆体ポリマーを、水酸化カリウム(15質量%)とメチルアルコール(50質量%)を溶解した水溶液中に、80℃で20時間接触させて、加水分解処理を行った。その後、60℃水中に5時間浸漬した。次に、60℃の2N塩酸水溶液に1時間浸漬させる処理を、毎回塩酸水溶液を更新して5回繰り返した後、イオン交換水で水洗、乾燥した。これにより、スルホン酸基(SO₃H)を有し、式(2)(m=2)で表される構造を有するPFSA樹脂を得た。得られたPFSA樹脂A1のEWは650(g/eq)であった。また、前駆体ポリマーの代わりにPFSA樹脂前駆体粉末A1を用いて得られたPFSA樹脂A2のEWは650(g/eq)であった。

40

【0117】

50

得られた P F S A 樹脂 A 1 及び A 2 を、エタノール水溶液（水：エタノール = 5 0 : 5 0（質量比））と共に 5 L オートクレーブ中に入れて密閉し、翼で攪拌しながら 1 6 0 まで昇温して 5 時間保持した。その後、オートクレーブを自然冷却して、5 質量%の均一な P F S A 樹脂分散液を作製した。次に、これらの 1 0 0 g の P F S A 樹脂分散液に純水 1 0 0 g を添加、攪拌した後、この液を 8 0 に加熱、攪拌しながら、固形分濃度が 2 0 質量%になるまで濃縮した。

P F S A 樹脂 A 1 及び A 2 から得られた P F S A 樹脂分散液を、それぞれ分散液（A S F 1）及び（A S F 2）とした。

【0118】

（4）電解質膜の作製

得られた分散液（A S F 1）を、公知の通常の方法にて、担体シートであるポリイミド製フィルム上にキャストし、1 2 0（20分）の熱風を当てて、溶媒をほぼ完全に飛ばし、乾燥させることにより膜を得た。これを更に、1 6 0 1 0 分の条件下における熱風空気雰囲気下で、熱処理することにより膜厚 5 0 μm の電解質膜を得た。得られた電解質膜の上記熱処理前後の E W は、その変化率が 0 . 2 ~ 0 . 3 % 程度であった。

得られた電解質膜の平衡含水率は、A S F 1 は 1 2 質量%であった。

2 5 水中 3 時間における電解質膜の最大含水率は、A S F 1 は 2 3 質量%、であった。

【0119】

次に得られた電解質膜を、バナジウムレドックスフロー二次電池の隔膜として用いて充放電試験を行った。A S F 1 から得られた膜を用いて、電解液中で充分平衡にしてから充放電実験を行い、その後安定な状態にしてから、セル電気抵抗率及び電流効率を測定した。各膜のセル電気抵抗率 / 電流効率は、それぞれ、A S F 1（9 7 . 5 / 0 . 9 0）であり、優れた傾向が見られた。

【0120】

次に、上記の A S F 1 から得られた膜を用いて、充放電を 2 0 0 サイクル実施してその変化を調べることにより耐久試験を行った。その結果、電流効率（%） / セル電気抵抗率（ $\cdot\text{cm}^2$ ）は、A S F 1 は（9 7 . 3 / 0 . 9 0）と変化が極めて小さく、耐酸性に優れていた。

得られたポリマーを用いてフッ素イオン溶出量を測定したところ、浸漬したポリマー中の全フッ素量の 0 . 0 0 1 % であった。

【0121】

（実施例 2）

分散液（A S F 1）の代わりにナフィオン D E 2 0 2 1 C S（登録商標、デュポン社製、2 0 % 溶液）を用いたこと以外は実施例 1 と同様の方法により電解質膜を得た。この膜の平衡含水率は 6 質量%であり、最大含水率は 1 4 質量%であった。

また、実施例 1 と同様の方法により充放電試験を行った結果、電流効率（%） / セル電気抵抗率（ $\cdot\text{cm}^2$ ）は 9 4 . 5 / 1 . 2 0 であり、また、耐久試験として、充放電を 2 0 0 サイクル実施した結果、電流効率が 9 4 %、電気抵抗が 1 . 2 0 であった。

得られた電解質膜を用いて、フッ素イオン溶出量を測定したところ、浸漬したポリマー中の全フッ素量の 0 . 0 0 2 % であった。

【0122】

（実施例 3）

分散液（A S F 2）を用いて実施例 1 と同様の方法により得られた膜厚 5 0 μm の電解質膜を、硝酸セリウムを蒸留水に溶解した 1 % 硝酸セリウム水溶液に浸漬し、室温で 4 0 時間、スターラーを用いて攪拌することにより、電解質膜中にセリウムイオンを含有させた。なお、浸漬前後の硝酸セリウム溶液を誘導結合プラズマ（ICP）発光分析により分析した結果、この電解質膜のセリウムイオンの含有率（膜中の - S O ₃ - 基の数に対するセリウムイオンの割合）は 1 0 . 2 % であった。

得られた電解質膜の平衡含水率は、1 2 質量%であり、最大含水率は、2 3 質量%であ

10

20

30

40

50

った。

また、実施例 1 と同様の方法により充放電試験を行った結果、電流効率 (%) / セル電気抵抗率 ($\cdot \text{cm}^2$) は、 $97.5 / 0.90$ であり、また、耐久試験として、充放電を 200 サイクル実施した結果、電流効率 (%) / セル電気抵抗率 ($\cdot \text{cm}^2$) は、 $97.3 / 0.90$ と変化が極めて小さく、耐酸化性に優れていた。

得られた電解質膜を用いて、フッ素イオン溶出量を測定したところ、浸漬したポリマー中の全フッ素量の 0.008% であった。

【0123】

(実施例 4)

分散液 (ASF2) の代わりにナフィオン DE2021 (登録商標、デュポン社製、20% 溶液、EW1050) を用い、硝酸セリウムの代わりに炭酸セリウムを用いたこと以外は実施例 3 と同様の方法により電解質膜を得た。この膜の平衡含水率は 6 質量% であり、最大含水率は 14 質量% であった。

また、実施例 1 と同様の方法により充放電試験を行った結果、電流効率 (%) / セル電気抵抗率 ($\cdot \text{cm}^2$) は $94.5 / 1.20$ であり、電流効率については、実施例 3 よりも低いレベルであった。これは、実施例 4 の電解質膜は、イオン選択透過性がやや低いためと推測される。また、耐久試験として、充放電を 200 サイクル実施した結果においても、電流効率が 94%、電気抵抗が 1.20 であり、耐久性にもやや劣っていた。

得られた電解質膜を用いて、フッ素イオン溶出量を測定したところ、浸漬したポリマー中の全フッ素量の 0.01% であった。

【0124】

(実施例 5 及び 6)

分散液 (ASF2) を用いて、実施例 1 と同様の方法により得られた膜厚 $50 \mu\text{m}$ の電解質膜を、硝酸コバルト (実施例 5) 又は酢酸マンガン (実施例 6) を蒸留水に溶解した 1% 水溶液に浸漬し、室温で 40 時間、スターラーを用いて攪拌することにより、電解質膜中に、各々コバルトイオン、マンガンイオンを含有させた。なお、浸漬前後の硝酸コバルト溶液、又は酢酸マンガン溶液を誘導結合プラズマ (ICP) 発光分析により分析した結果、それぞれの電解質膜のコバルトイオン、マンガンイオンの含有率 (膜中の $-\text{SO}_3-$ 基の数に対するコバルトイオン、マンガンイオンの割合) は 14.7% 、 13.8% であった。

得られた電解質膜の平衡含水率は、実施例 5、6 の電解質膜のいずれも 12 質量% であり、最大含水率は、いずれも 23 質量% であった。

また、実施例 1 と同様の方法により充放電試験を行った結果、電流効率 (%) / セル電気抵抗率 ($\cdot \text{cm}^2$) は、いずれも $97.5 / 0.90$ であり、また、耐久試験として、充放電を 200 サイクル実施した結果、電流効率 (%) / セル電気抵抗率 ($\cdot \text{cm}^2$) は、 $97.3 / 0.90$ と変化が極めて小さく、耐酸化性に優れていた。

得られた電解質膜を用いて、フッ素イオン溶出量を測定したところ、浸漬したポリマー中の全フッ素量の 0.01% であった。

【0125】

(実施例 7 及び 8)

分散液 (ASF2) の代わりにナフィオン DE2021 (デュポン社製、20% 溶液、EW1050) を用いたこと以外は実施例 5、6 と同様の方法により電解質膜を得た。この膜の平衡含水率は、実施例 7、8 の電解質膜のいずれも 6 質量% であり、最大含水率は、いずれも 14 質量% であった。

また、実施例 1 と同様の方法により充放電試験を行った結果、電流効率 (%) / セル電気抵抗率 ($\cdot \text{cm}^2$) は $94.5 / 1.20$ であり、電流効率については、実施例 5、6 よりも低いレベルであった。これは、実施例 7、8 の電解質膜は、イオン選択透過性がやや低いためと推測される。また、耐久試験として、充放電を 200 サイクル実施した結果においても、電流効率が 94%、電気抵抗が 1.20 であり、耐久性にもやや劣っていた。

10

20

30

40

50

得られた電解質膜を用いて、フッ素イオン溶出量を測定したところ、浸漬したポリマー中の全フッ素量の0.02%であった。

【0126】

(実施例9)

上記PFSA樹脂分散液(ASF2)に、アルカリ水溶液(KOH10%水溶液)に溶解したPPS粉末(シェブロン・フィリップス社製、型番P-4)を、均一に混合分散しながら攪拌し、最終的(固形成分で)に、該PFSA樹脂成分100質量部に対して5質量部となるように均一に混合した。次にこれを、粒子状カチオン交換樹脂粒子を充填したカラムに通して、アルカリイオン成分をほぼ完全に除去し、少なくとも一部の該官能基同士(スルホン酸基とアルカリ性の窒素原子と)のイオン結合を生成せしめた混合分散液(ASF3)とした。

10

【0127】

得られた混合分散液を、公知の通常の方法にて、担体シートであるポリイミド製フィルム上にキャストし、120(20分)の熱風を当てて、溶媒をほぼ完全に飛ばし、乾燥させることにより膜を得た。これを更に、160 10分の条件下における熱風空気雰囲気下で、熱処理することにより膜厚25 μm の電解質膜を得た。得られた電解質膜の上記熱処理前後のEWは、その変化率が0.2~0.3%程度であった。得られた電解質膜の平衡含水率は12質量%であった。

25 水中3時間における電解質膜の最大含水率は18質量%であった。

【0128】

20

また、実施例1と同様の方法により充放電試験を行った結果、電流効率(%) / セル電気抵抗率($\cdot\text{cm}^2$)は、98.2 / 0.95であり、また、耐久試験として、充放電を200サイクル実施した結果、電流効率(%) / セル電気抵抗率($\cdot\text{cm}^2$)は、98 / 0.95と変化が極めて小さく、耐酸化性に優れていた。

得られた電解質膜を用いて、フッ素イオン溶出量を測定したところ、浸漬したポリマー中の全フッ素量の0.01%であった。

【0129】

(実施例10)

分散液(ASF2)の代わりにナフィオンDE2021(デュボン社製、20%溶液、EW1050)を用いたこと以外は実施例9と同様の方法により電解質膜を得た。この膜の平衡含水率は6質量%であり、最大含水率は、14質量%であった。

30

また、実施例1と同様の方法により充放電試験を行った結果、電流効率(%) / セル電気抵抗率($\cdot\text{cm}^2$)は97.2 / 0.98であった。また、耐久試験として、充放電を200サイクル実施した結果、電流効率が97%、セル電気抵抗が0.99 $\cdot\text{cm}^2$ であった。

得られた電解質膜を用いて、フッ素イオン溶出量を測定したところ、浸漬したポリマー中の全フッ素量の0.02%であった。

【0130】

(実施例11)

実施例9で用いたPPS粉末の代わりにPPE粉末(日本エクストロン株式会社製)を用いたこと以外は実施例9と同様の方法により電解質膜を得た。この膜の平衡含水率は11質量%、最大含水率は18質量%であった。また、実施例1と同様の方法により充放電試験を行った結果、電流効率(%) / セル電気抵抗率($\cdot\text{cm}^2$)は98 / 0.95であった。また、耐久試験として、充放電を200サイクル実施した結果、電流効率が97.8%、セル電気抵抗が0.95 $\cdot\text{cm}^2$ であった。

40

得られた電解質膜を用いて、同フッ素イオン溶出量を測定したところ、浸漬したポリマー中の全フッ素量の0.01%であった。

【0131】

(比較例1)

分散液(ASF1)の代わりにナフィオンDE2021(デュボン社製、20%溶液、

50

E W 1 0 5 0) を用いたこと以外は実施例 1 と同様の方法により電解質膜を得た。この膜の平衡含水率は 4 質量%であった。

実施例 1 と同様の方法により充放電試験を行った結果、電流効率 (%) / セル電気抵抗率 ($\cdot \text{cm}^2$) は 9 4 . 5 / 1 . 2 0 であり、電流効率は、実施例 1 及び 2 よりも低いレベルであった。これは、比較例 1 の電解質膜は、イオン選択透過性が低いためと推測される。また、耐久試験として、充放電を 2 0 0 サイクル実施した結果においても、電流効率が 8 6 . 0 %、電気抵抗が 1 . 3 0 であり、耐久性にも劣っていた。

得られた電解質膜を用いて、フッ素イオン溶出量を測定したところ、浸漬したポリマー中の全フッ素量の 0 . 0 5 % であった。

【 0 1 3 2 】

10

(比較例 2)

分散液 (A S F 1) の代わりに分散液 (A S F 2) を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして電解質膜を得た。この膜の平衡含水率は 1 2 質量%、最大含水率は 2 3 質量%であった。

実施例 1 と同様の方法により充放電試験を行った結果、電流効率 (%) / セル電気抵抗率 ($\cdot \text{cm}^2$) は 9 7 . 5 / 0 . 9 0 であった。また、耐久試験として、充放電を 2 0 0 サイクル実施した結果においても、電流効率が 8 9 . 7 %、電気抵抗が 1 . 1 8 であり、耐久性に劣っていた。

得られたポリマーを用いて、フッ素イオン溶出量を測定したところ、浸漬したポリマー中の全フッ素量の 0 . 0 4 % であった。

20

【 0 1 3 3 】

(比較例 3)

ナフィオン 1 1 2 (デュポン社製、膜厚 5 0 μm) を用いて実施例 1 と同様の方法により充放電試験を行った結果、電流効率 (%) / セル電気抵抗率 ($\cdot \text{cm}^2$) は 9 4 . 0 / 1 . 2 0 であった。また、耐久試験として、充放電を 2 0 0 サイクル実施した結果においても、電流効率が 8 5 . 2 %、電気抵抗が 1 . 3 0 であり、耐久性に劣っていた。

得られた電解質膜を用いて、実施例 1 と同様の方法によりフッ素イオン溶出量を測定したところ、浸漬したポリマー中の全フッ素量の 0 . 0 5 % であった。

【 0 1 3 4 】

表 1 に、上記実施例 1 ~ 1 1 及び比較例 1 ~ 3 の結果を示す。

30

【 0 1 3 5 】

【 表 1 】

	高分子電解質ポリマー			末端フッ素化	添加剤		高分子電解質膜					レドックスフロー電池充放電試験				
	ポリマー名称	MF(g/10分)	当量質量(g/eq)		種類	含有率(%)	組成物名称	膜厚(μm)	膜平衡含水率(質量%)	膜最大含水率(25°C)(質量%)	フッ素イオン溶出量(%)	膜厚(μm)	電流効率(%) (初期)	セル電気抵抗率(Ω・cm ²) (初期)	電流効率(%) (200cycle後)	セル電気抵抗率(Ω・cm ²) (200cycle後)
実施例1	A1	1.5	650	—	—	ASF1	50	12	23	0.001	50	97.5	0.90	97.3	0.90	
実施例2	ナフイオンDE2021CS	—	1050	—	—	—	50	6	14	0.002	50	94.5	1.20	94.0	1.20	
実施例3	A1	1.5	650	なし	硝酸セリウム	10	50	12	23	0.008	50	97.5	0.90	97.3	0.90	
実施例4	ナフイオンDE2021	—	1050	なし	炭酸セリウム	10	50	6	14	0.01	50	94.5	1.20	94.0	1.20	
実施例5	A1	1.5	650	なし	硝酸コバルト	14.7	50	12	23	0.01	50	97.5	0.90	97.3	0.90	
実施例6	A1	1.5	650	なし	酢酸マンガン	13.8	50	12	23	0.01	50	97.5	0.90	97.3	0.90	
実施例7	ナフイオンDE2021	—	1050	なし	硝酸コバルト	25	50	6	14	0.02	50	94.5	1.20	94.0	1.20	
実施例8	ナフイオンDE2021	—	1050	なし	酢酸マンガン	25	50	6	14	0.02	50	94.5	1.20	94.0	1.20	
実施例9	A1	1.5	650	なし	PPS	5	25	12	18	0.01	25	98.2	0.95	98.0	0.95	
実施例10	ナフイオンDE2021	—	1050	なし	PPS	5	25	6	14	0.02	25	97.2	0.98	97.0	0.99	
実施例11	A1	1.5	650	なし	PPE	5	25	11	18	0.01	25	98.0	0.95	97.8	0.95	
比較例1	ナフイオンDE2021	—	1050	なし	—	—	50	4	—	0.05	50	94.5	1.20	86.0	1.30	
比較例2	A1	1.5	650	なし	—	ASF2	50	12	23	0.04	50	97.5	0.90	89.7	1.18	
比較例3	—	—	—	—	—	ナフイオン ₁₁₂	50	—	—	0.05	50	94.0	1.20	85.2	1.30	

【 0 1 3 6 】

10

20

30

40

50

本出願は、2011年12月28日に日本国特許庁へ出願された日本特許出願（特願2011-290097、2011-290070、2011-290077）、及び2012年1月20日に日本国特許庁へ出願された日本特許出願（特願2012-010245）に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

【産業上の利用可能性】

【0137】

本発明のレドックスフロー二次電池は、電気抵抗が低く、電流効率が高く、耐久性にも優れる。

本発明のレドックスフロー二次電池用電解質膜は、イオンの選択透過性に優れ、電気抵抗も低く、耐久性（主に、ヒドロキシラジカル耐酸化性）にも優れており、レドックスフロー二次電池用の隔膜としての産業上利用可能性を有する。

10

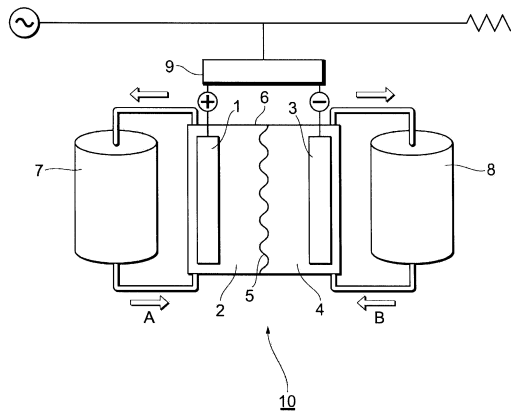
【符号の説明】

【0138】

- 1 正極
- 2 正極セル室
- 3 負極
- 4 負極セル室
- 5 電解質膜
- 6 電解槽
- 7 正極電解液タンク
- 8 負極電解液タンク
- 9 交直変換装置
- 10 レドックスフロー二次電池

20

【図1】



フロントページの続き

(51) Int.Cl.		F I	
C 0 8 F 8/12 (2006.01)		C 0 8 F 8/12	
C 0 8 J 5/22 (2006.01)		C 0 8 J 5/22	C E W
C 0 8 F 214/18 (2006.01)		C 0 8 F 214/18	
C 0 8 L 27/18 (2006.01)		C 0 8 L 27/18	
C 0 8 L 71/12 (2006.01)		C 0 8 L 71/12	
C 0 8 L 81/02 (2006.01)		C 0 8 L 81/02	
		C 0 8 J 5/22	1 0 1

(31)優先権主張番号 特願2012-10245(P2012-10245)

(32)優先日 平成24年1月20日(2012.1.20)

(33)優先権主張国 日本国(JP)

(72)発明者 三宅 直人

東京都千代田区神田神保町一丁目105番地

審査官 渡部 朋也

(56)参考文献 特開平11-260390(JP,A)

特開平05-275108(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H 0 1 M 8 / 1 8

H 0 1 M 8 / 0 2

C 0 8 F 8 / 1 2

C 0 8 F 8 / 2 0

C 0 8 F 2 1 4 / 1 8

C 0 8 F 2 1 4 / 2 0

C 0 8 F 2 1 6 / 0 2

C 0 8 J 5 / 2 2

C 0 8 L 2 7 / 1 8

C 0 8 L 7 1 / 1 2

C 0 8 L 8 1 / 0 2