

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 778 108**

51 Int. Cl.:

H01M 8/18	(2006.01) H01M 8/0241	(2006.01)
C08J 5/22	(2006.01) H01M 8/0293	(2006.01)
C08L 27/18	(2006.01) H01M 8/1023	(2006.01)
C08L 79/04	(2006.01) H01M 8/1039	(2006.01)
H01B 1/06	(2006.01) H01M 8/1058	(2006.01)
H01M 8/02	(2006.01) H01M 8/0289	(2006.01)
H01M 8/10	(2006.01)	
H01B 1/12	(2006.01)	
H01M 8/20	(2006.01)	
H01M 8/0239	(2006.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.12.2012 E 16159747 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.02.2020 EP 3046174**

54 Título: **Uso de una membrana de electrolito en una batería secundaria de flujo rédox**

30 Prioridad:

28.12.2011 JP 2011290020
20.01.2012 JP 2012010454

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
07.08.2020

73 Titular/es:

ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA (100.0%)
1-1-2 Yurakucho, Chiyoda-ku
Tokyo 100-0006, JP

72 Inventor/es:

KATO, AKIHIRO y
MIYAKE, NAOTO

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 778 108 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Uso de una membrana de electrolito en una batería secundaria de flujo rédox

5 Campo técnico

La presente invención se refiere a una batería secundaria de flujo rédox y uso de una membrana de electrolito en una batería secundaria de flujo rédox.

10 Antecedentes de la invención

Las baterías secundarias de flujo rédox son para almacenar y descargar electricidad, y pertenecen a las baterías estacionarias de gran tamaño usadas para nivelar las cantidades de electricidad usada.

15 La batería secundaria de flujo rédox se configura de un modo tal que un electrodo positivo y una solución de electrolito que comprende una sustancia activa de electrodo positivo (celda de electrodo positivo) y un electrodo negativo y una solución de electrolito de electrodo negativo que comprende una sustancia activa de electrodo negativo (celda de electrodo negativo) se separan mediante un diafragma; se llevan a cabo la carga y la descarga utilizando las reacciones de oxidación y reducción de las dos sustancias activas; y las soluciones de electrolito que incluyen las dos sustancias activas se hacen circular desde tanques de almacenamiento a un baño electrolítico, y se saca una corriente y se utiliza.

20 Como sustancia activa contenida en una solución de electrolito, se usan, por ejemplo, las basadas en hierro-cromo, las basadas en cromo-bromuro, las basadas en cinc-bromuro, y las basadas en vanadio que utilizan la diferencia de carga eléctrica.

25 Particularmente, las baterías secundarias de tipo vanadio, dado que tiene las ventajas de una elevada fuerza electromotriz, una elevada velocidad de reacción de electrodo de los iones de vanadio, solo una pequeña cantidad de hidrógeno generado como reacción secundaria, y una elevada producción, y similares, se están desarrollando con empeño.

30 Para los diafragmas, se preparan dispositivos de un modo tal que no se mezclen las soluciones de electrolito que comprenden las sustancias activas de ambos electrodos. Sin embargo, los diafragmas convencionales tienen tendencia a oxidarse y un problema de los mismos es, por ejemplo, que la resistencia eléctrica necesita hacerse lo suficientemente baja.

35 Aunque con el fin de aumentar la eficacia de corriente de las baterías, se requiere que la permeación de cada ion de sustancia activa contenido en las soluciones de electrolito de celda de ambos electrodos (contaminación con electrolitos en las soluciones de electrolito de ambos electrodos) se evite tanto como sea posible, se requiere una membrana de intercambio iónico excelente en selectividad de permeación iónicas, en la que los protones (H^+) que portan la carga permeen de forma suficientemente fácil.

40 La batería secundaria de tipo vanadio utiliza una reacción de oxidación y reducción de vanadio divalente (V^{2+})/vanadio trivalente (V^{3+}) en una celda de electrodo negativo, y una reacción de oxidación y reducción de vanadio tetravalente (V^{4+})/vanadio pentavalente (V^{5+}) en una celda de electrodo positivo. Por lo tanto, dado que las soluciones de electrolito de la celda de electrodo positivo y la celda de electrodo negativo tienen especies iónicas del mismo metal, incluso si las soluciones de electrolito se permean a través de un diafragma y se mezclan, las especies iónicas se reproducen normalmente mediante carga; por lo tanto, apenas surge un gran problema en comparación con otras especies de metal. Sin embargo, dado que aumentan las sustancias activas que se vuelven inservibles y la eficacia de corriente disminuye, es preferente que los iones de la sustancia activa permeen libremente tan poco como sea posible a través del diafragma.

45 Existen baterías que utilizan convencionalmente diversos tipos de diafragmas (en la presente descripción, denominados "membrana de electrolito" o simplemente "membrana" en algunos casos); y, por ejemplo, se informan baterías que usan membranas porosas que permiten la permeación libre mediante presión iónica diferencial y una presión osmótica de las soluciones de electrolito como fuerza impulsora. Por ejemplo, la Bibliografía de Patente 1 desvela una membrana porosa de politetrafluoroetileno (en lo sucesivo en el presente documento, también denominado "PTFE"), una membrana porosa basada en poliolefina (en lo sucesivo en el presente documento, también denominada "PO"), un tejido preparado sin tejer basado en PO, y similar, como diafragma para una batería a rédox.

50 La Bibliografía de Patente 2 desvela una membrana de material compuesto en combinación con una membrana porosa y un polímero hidratado para el fin de la mejora de la eficacia de energía de carga y descarga de una batería secundaria de flujo rédox y la mejora de la resistencia mecánica de un diafragma de la misma.

55 La Bibliografía de Patente 3 desvela una tecnología en la que se utiliza una membrana de celulosa o un copolímero

de etileno-alcohol vinílico como membrana de polímero hidrófilo no porosa excelente en la permeabilidad iónica y que tiene un grupo hidroxilo hidrófilo para el fin de la mejora de la eficacia de energía de carga y descarga de una batería secundaria de flujo rédox.

5 La Bibliografía de Patente 4 indica que la utilización de una membrana basada en polisulfona (membrana de intercambio aniónico) como resina de intercambio iónico basada en hidrocarburo hace la eficacia de corriente de una batería secundaria rédox de vanadio de un 80 % a un 82,5 % y la resistencia de oxidación de radical excelente.

10 La Bibliografía de Patente 5 desvela un método para aumentar la eficacia de reacción haciendo que se porte platino sobre un carbón poroso de un electrodo positivo con el fin de aumentar la eficacia de corriente de una batería secundaria de flujo rédox, y describe Nafion (marca comercial registrada) N117 fabricado por Du Pont K.K. y una membrana de intercambio iónico basada en polisulfona como diafragma en los Ejemplos.

15 La Bibliografía de Patente 6 desvela una batería de flujo rédox de tipo hierro-cromo en la que se reviste una resina hidrófila sobre los poros de una membrana porosa de polipropileno (en lo sucesivo en el presente documento, también denominado "PP") o similar. Un ejemplo de la Bibliografía de Patente 6 desvela una membrana cubierta con un espesor de varios micrómetros de una resina de intercambio iónico basada en flúor (fabricada por Du Pont K.K., marca comercial registrada: "Nafion") en las dos superficies de una membrana porosa de PP de 100 mm de espesor. Aquí, Nafion es un copolímero que comprende una unidad de repetición representada por $-(CF_2-CF_2)-$ y una unidad de repetición representada por $-(CF_2-CF(O-CF_2CFXO)_n-(CF_2)_m-SO_3H)-$ en la que $X = CF_3$, $n = 1$, y $m = 2$.

20 La Bibliografía de Patente 7 desvela un ejemplo de una batería secundaria de flujo rédox de tipo vanadio disminuida en la resistencia eléctrica de celda tanto como es posible y aumentada en la eficacia mediante la mejora de los electrodos incluyendo el uso de un electrodo de carbono poroso permeable a líquidos de dos capas que tiene un enrejado superficial específico.

25 La Bibliografía de Patente 8 desvela un ejemplo de una batería de flujo rédox de tipo vanadio que usa un diafragma de tipo intercambio aniónico que tiene una baja resistencia de membrana, que es excelente en la permeabilidad de protones y similares, y que está compuesto por un polímero reticulado que tiene un grupo piridinio y que utiliza N^+ como catión. El polímero reticulado que se desvela es un polímero obtenido mediante copolimerización de un monómero polimerizable de vinilo que comprende grupos piridinio, un monómero basado en estireno y similares, y un agente de reticulación tal como divinilbenceno.

30 La Bibliografía de Patente 9, con el fin de reducir la resistencia de la celda y mejorar la eficacia de energía y similar, desvela una batería secundaria de flujo rédox que utiliza una membrana como diafragma, teniendo la membrana una estructura en la que se laminan alternativamente una membrana de intercambio catiónico (un polímero basado en flúor u otro polímero basado en hidrocarburo) y una membrana de intercambio aniónico (un polímero basado en polisulfona o similar), y que tiene una membrana de intercambio catiónico dispuesta en el lado de la membrana que está en contacto con la solución de electrolito del electrodo positivo.

35 La Bibliografía de Patente 10 desvela una batería secundaria que usa como diafragma una membrana excelente en resistencia química, baja resistencia eléctrica, y excelente en permeoselectividad iónica, que es una membrana de intercambio aniónico preparada por composición de un material de base poroso compuesto por una resina basada en PTFE porosa con un polímero reticulado que tiene una unidad de repetición de un compuesto heterocíclico de vinilo que tiene dos o más grupos hidrófilos (vinilpirrolidona que tiene un grupo amino o similar).

40 El principio que se describe en la misma es que aunque los cationes metálicos, que tienen un mayor diámetro iónico y mucha cantidad de carga eléctrica, reciben una repulsión eléctrica por parte de los cationes de la parte de la capa superficial del diafragma y se inhiben de la permeación de membrana bajo la aplicación de una diferencia de potencial, los protones (H^+), que tienen un bajo diámetro iónico y que son monovalentes puede difundirse fácilmente y permear en el diafragma que tiene los cationes para dar de ese modo una baja resistencia eléctrica.

45 La Bibliografía de Patente 11 desvela ejemplos que usan Nafion (marca comercial registrada de Du Pont K.K.) y Gore Select (marca comercial registrada de W. L. Gore & Associates, Inc.).

50 El documento WO 2010/101195 A1 desvela una membrana de electrolito de fluoropolímero que comprende un electrolito de fluoropolímero que tiene una capacidad de intercambio iónico de 1,3 a 3,0 meq/g en poros de una película microporosa.

55 El documento CN 102 024 928 A desvela una membrana de intercambio iónico de Nafion y su uso para una batería rédox de tipo vanadio.

60 Lista de citas

65 Bibliografía de patente

Bibliografía de Patente 1: documento de Patente Japonesa Abierta a Inspección Pública n.º 2005-158383
 Bibliografía de Patente 2: documento de Publicación de Patente Japonesa n.º H6-105615
 Bibliografía de Patente 3: documento de Patente Japonesa Abierta a Inspección Pública n.º S62-226580
 Bibliografía de Patente 4: documento de Patente Japonesa Abierta a Inspección Pública n.º H6-188005
 5 Bibliografía de Patente 5: documento de Patente Japonesa Abierta a Inspección Pública n.º H5-242905
 Bibliografía de Patente 6: documento de Patente Japonesa Abierta a Inspección Pública n.º H6-260183
 Bibliografía de Patente 7: documento de Patente Japonesa Abierta a Inspección Pública n.º H9-92321
 Bibliografía de Patente 8: documento de Patente Japonesa Abierta a Inspección Pública n.º H10-208767
 10 Bibliografía de Patente 9: documento de Patente Japonesa Abierta a Inspección Pública n.º H11-260390
 Bibliografía de Patente 10: documento de Patente Japonesa Abierta a Inspección Pública n.º 2000-235849
 Bibliografía de Patente 11: documento de Publicación Nacional de Solicitud de Patente Internacional n.º 2008-544444

Sumario de la invención

Problema técnico

15 Sin embargo, simplemente solo haciendo el diafragma delgado como se describe en la Bibliografía de Patente 1 es insuficiente para la mejora de la permeoselectividad iónica, la disminución de la resistencia eléctrica originada a partir del diafragma, y la mejora de la eficacia de corriente.

20 La membrana de material compuesto que se desvela en la Bibliografía de Patente 2 tiene una alta resistencia eléctrica, y un problema de la misma es que cada ion se difunde libremente, aunque no tan fácilmente como en membranas porosas para dar de este modo una mala eficacia de corriente de batería. La membrana que se desvela en la Bibliografía de Patente 3 también tiene un problema similar al indicado anteriormente, y también es inferior en la durabilidad de resistencia a oxidación.

25 La batería que se desvela en la Bibliografía de Patente 4 aún es insuficiente en la eficacia de corriente, también inferior en la resistencia de deterioro oxidativo en una solución de electrolito de ácido sulfúrico durante un periodo prolongado de tiempo, y también es insuficiente en durabilidad. La Bibliografía de Patente, aunque desvela una batería que usa una membrana de intercambio iónico basada en PTFE como ejemplo comparativo, también indica que la eficacia de corriente es de un 64,8 a un 78,6 % y es insuficiente.

30 La batería que se desvela en la Bibliografía de Patente 5 tampoco puede solucionar el problema similar que se ha indicado anteriormente, y un problema de la misma es que una instalación de gran tamaño da como resultado un precio elevado.

35 Un problema de la membrana que se desvela en la Bibliografía de Patente 6 es que la resistencia interna aumenta a menos que el espesor de la membrana revestida se haga extremadamente delgado (varios micrómetros). No se describe ningún dispositivo para mejorar la permeoselectividad iónica.

40 La batería que se desvela en la Bibliografía de Patente 7, dado que usa un diafragma basado en polisulfona, no es suficiente en la permeoselectividad iónica y la resistencia de deterioro oxidativo del diafragma, y no es suficiente en la resistencia eléctrica, la eficacia de corriente, y la durabilidad de la batería.

45 La batería que se desvela en la Bibliografía de Patente 8 es insuficiente en la eficacia de corriente, y tiene el problema de la degradación de propiedades a causa del deterioro oxidativo si la batería se usa durante un periodo prolongado de tiempo.

50 Un problema de la membrana que se desvela en la Bibliografía de Patente 9 es que la resistencia eléctrica se vuelve elevada con el uso durante un periodo prolongado de tiempo.

55 En la batería que se desvela en la Bibliografía de Patente 10, la resistencia interna (resistencia eléctrica) de la membrana no se puede decir que sea lo suficientemente baja, y surge un problema de deterioro oxidativo con el uso durante un periodo prolongado de tiempo.

60 En la batería que se desvela en la Bibliografía de Patente 11, aún hay espacio para mejora desde el punto de vista de prevenir de forma segura la permeación en el diafragma de los iones de sustancia activa, y mejorar la eficacia de corriente.

65 Las membranas de electrolito (diafragmas) para baterías de flujo rédox de tipo vanadio convencionales se usan con el fin de suprimir la difusión, migración, y permeación de iones de sustancia activa en contraelectrodos (celdas), y permitir que los protones (H⁺) permeen selectivamente junto con la operación de carga y descarga como fin, en cada una de una celda (lado del electrodo negativo) en la que los iones de un grupo de baja valencia de iones de vanadio, que son las sustancias activas de las soluciones de electrolito de ambos electrodos, mantienen una gran mayoría, y una celda (lado del electrodo positivo) en la que los iones de un grupo de alta valencia de iones de vanadio

mantienen una gran mayoría. Sin embargo, en la actualidad no se puede decir que el rendimiento sea suficiente.

Como material de base de membrana compuesto principalmente por una resina basada en hidrocarburo, se usan una membrana porosa que simplemente solo separa las soluciones de electrolito que comprenden electrolitos como partes principales de las dos celdas y no exhibe ninguna permeoselectividad iónica, un material de base de membrana hidrófilo (no poroso) que no exhibe ninguna permeoselectividad iónica, una membrana porosa que tiene un material de base de membrana hidrófilo embebido en la misma o cubierto sobre la misma y similares. También se usan un diafragma denominado membrana de intercambio catiónico en el que la propia membrana tiene diversos tipos de grupos aniónicos, o una membrana de material compuesto en la que una resina de intercambio catiónico está cubierta sobre o embebida en los poros de un material de base de membrana poroso, una membrana de intercambio aniónico en la que de forma similar la propia membrana tiene grupos catiónicos, o una membrana de material compuesto en la que de forma similar una resina de intercambio aniónico está cubierta sobre o embebida en un material de base de membrana poroso, una membrana de tipo laminado de la membrana de intercambio catiónico y la membrana de intercambio aniónico, y similar; y se están llevando a cabo estudios haciendo la mayoría de las características respectivas.

Hasta la fecha no se ha desarrollado ningún diafragma de resina de intercambio iónico como diafragma que satisfaga suficientemente dos rendimientos contrarios de la resistencia eléctrica (que depende principalmente de la permeabilidad de protones) y la inhibición de permeabilidad de iones de metales (cationes polivalentes), que son las sustancias activas como partes principales, y además no se ha desarrollado hasta la fecha ningún diafragma de resina de intercambio iónico que satisfaga, además de las dos propiedades anteriores, la resistencia al deterioro oxidativo (resistencia al radical hidroxilo) durante un periodo prolongado de tiempo. Además, para las resinas de intercambio iónico basadas en flúor, no se han realizado suficientes estudios de los dispositivos sobre las propiedades mutuamente contradictorias de la excelente permeabilidad de protones (H⁺) y la inhibición de la permeación de iones de sustancia activa; y no se ha desarrollado ninguna batería de flujo rédox ni ninguna membrana de electrolito para la misma que satisfaga suficientemente una baja resistencia eléctrica, una alta eficacia de corriente, la resistencia al deterioro oxidativo (resistencia a radical hidroxilo) y similares.

Teniendo en cuenta la situación que se ha mencionado anteriormente, es un objetivo de la presente invención proporcionar: una batería secundaria de flujo rédox que incluye una membrana de electrolito, teniendo la membrana de electrolito la excelente permeoselectividad iónica capaz de suprimir la permeoselectividad iónica de la sustancia activa sin perjudicar la permeabilidad de protones (H⁺), teniendo una baja resistencia eléctrica, siendo capaz de conseguir una alta eficacia de corriente, y además teniendo resistencia al deterioro oxidativo (resistencia al radical hidroxilo) y batería secundaria de flujo rédox usando la membrana de electrolito.

Solución al problema

Como resultado de estudios exhaustivos para solucionar los problemas mencionados anteriormente, los presentes inventores han descubierto que el uso de una membrana de electrolito que comprende un polímero de polielectrolito y que tiene además un material de refuerzo predeterminado puede conseguir la excelente permeoselectividad iónica, la baja resistencia eléctrica, la alta eficacia de corriente, y la resistencia al deterioro oxidativo (resistencia al radical hidroxilo), y estos descubrimientos han conducido a la conclusión de la presente invención.

Es decir, la presente invención es como sigue a continuación.

[1] Uso de una membrana de electrolito en una batería secundaria de flujo rédox, que comprende la membrana de electrolito una composición de resina de intercambio iónico que comprende un polímero de polielectrolito como componente principal y que tiene una membrana microporosa basada en flúor como material de refuerzo; en la que el polímero de polielectrolito es un polímero de polielectrolito basado en flúor que tiene una estructura representada por la siguiente fórmula (1):



en la que X¹, X², y X³ representan cada uno independientemente uno o más seleccionados entre el grupo que consiste en átomos de halógeno y grupos perfluoroalquilo que tienen de 1 a 3 átomos de carbono;

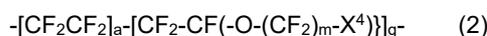
X⁴ representa COOZ, SO₃Z, PO₃Z₂, o PO₃HZ en las que Z representa un átomo de hidrógeno, un átomo de metal alcalino, un átomo de metal alcalinotérreo, o aminas NH₄, NH₃R¹, NH₂R¹R², NHR¹R²R³ o NR¹R²R³R⁴; en las que R¹, R², R³, y R⁴ representan cada uno independientemente uno o más seleccionados entre el grupo que consiste en grupos alquilo y grupos areno, cuando X⁴ es PO₃Z₂, los Z pueden ser idénticos o diferentes;

R¹ y R² representan cada uno independientemente uno o más seleccionados entre el grupo que consiste en átomos de halógeno y grupos perfluoroalquilo y grupos fluorocloroalquilo que tienen de 1 a 10 átomos de carbono; y

a y g representan números que satisfacen $0 \leq a < 1$, $0 < g \leq 1$, y $a + g = 1$, b representa un número entero de 0 a 8, c representa 0 o 1, y d, e, y f representan cada uno independientemente un número entero de 0 a 6 con la condición de que d, e, y f no sean 0 al mismo tiempo;

5 en la que la membrana microporosa basada en flúor tiene una estructura en la cual la membrana microporosa basada en flúor está impregnada con el polímero de polielectrolito, y el 90 % o más del volumen interno de la membrana microporosa basada en flúor está ocluida; y en la distribución de poros de la membrana microporosa basada en flúor, la relación del número de poros cuyos diámetros de poro son 0,08 mm a 5,0 mm con respecto al número total de poros de la membrana microporosa, medida en el
10 intervalo de medición del diámetro de poro de 0,065 mm a 10,0 mm por un método de punto medio de burbuja seca usando el método de punto de burbuja descrito en JIS-K-3832, de la membrana microporosa basada en flúor es 0,5 o mayor.

15 [2] El uso de acuerdo con [1], en el que el polímero de polielectrolito es una resina de ácido perfluorocarbonosulfónico que es un polímero de polielectrolito basado en flúor que tiene una estructura representada por la siguiente fórmula (2):



20 en al que a y g representan números que satisfacen $0 < a < 1$, $0 < g < 1$, y $a + g = 1$;
m representa un número entero de 1 a 6; y
X⁴ representa SO₃H.

25 [3] El uso de acuerdo con [1] o [2], en el que el polímero de polielectrolito tiene un peso equivalente EW, masa seca en gramos por equivalente de grupos de intercambio iónico, de 300 a 1300 g/eq; y la membrana de electrolito tiene un contenido de humedad de equilibrio del 5 al 80 % en masa.

30 [4] El uso de acuerdo con uno cualquiera de [1] a [3], en el que la composición de resina de intercambio iónico comprende de 0,1 a 20 partes en masa de una resina de éter de polifenileno y/o una resina de sulfuro de polifenileno con respecto a 100 partes en masa de polímero de polielectrolito.

Efectos ventajosos de la invención

35 La membrana de electrolito para una batería secundaria de flujo rédox de acuerdo con la presente invención tiene una excelente permeoselectividad iónica. Por lo tanto, la membrana de electrolito tiene una alta permeabilidad de protones (iones de hidrógeno) y una baja resistencia eléctrica, y puede suprimir la permeación de iones de sustancia activa en las soluciones de electrolito. Además, dado que la membrana de electrolito exhibe una alta eficacia de corriente, y exhibe un alto efecto de prevención de deterioro oxidativo frente a los radicales hidroxilo generados en las celdas de solución de electrolito en un sistema durante un largo periodo de tiempo, la eliminación de grupos iónicos,
40 el fenómeno de colapso del polielectrolito y similares, que se producen cuando se utiliza un electrolito basado en hidrocarburo habitual, se pueden suprimir.

Breve descripción de la figura

45 [Figura 1] La Figura 1 muestra un ejemplo de un diagrama esquemático de una batería secundaria de flujo rédox en la presente divulgación.

Descripción de realizaciones

50 En lo sucesivo en el presente documento, se describirán con detalle realizaciones para llevar a cabo la presente invención (en lo sucesivo en el presente documento, denominadas "presentes realizaciones"). La presente invención no se limita a las siguientes presentes realizaciones.

[Batería secundaria de flujo rédox]

55 Una batería secundaria de flujo rédox de acuerdo con la presente divulgación, que comprende un baño electrolítico que comprende:

60 una cámara de celda de electrodo positivo que comprende un electrodo positivo compuesto por un electrodo de carbono;
una cámara de celda de electrodo negativo que comprende un electrodo negativo compuesto por un electrodo de carbono; y
una membrana de electrolito como diafragma para separar la cámara de celda de electrodo positivo y la cámara de celda de electrodo negativo,
65 en la que la cámara de celda de electrodo positivo comprende una solución de electrodo positivo que comprende una sustancia activa; y la cámara de celda de electrodo negativo comprende una solución de electrolito de

electrodo negativo que comprende una sustancia activa;
 en la que la batería secundaria de flujo rédox se carga y se descarga basándose en los cambios de las valencias de las sustancias activas de las soluciones de electrolito;
 en la que la membrana de electrolito comprende una composición de resina de intercambio iónico que comprende un polímero de polielectrolito como componente principal; el polímero de polielectrolito; y
 en la que la membrana de electrolito tiene un material de refuerzo predeterminado.

La Figura 1 muestra un ejemplo de un diagrama esquemático de una batería secundaria de flujo rédox de acuerdo con la presente divulgación.

Una batería 10 secundaria de flujo rédox en la presente divulgación tiene un baño electrolítico 6 que comprende una cámara 2 de celda de electrodo positivo que comprende un electrodo positivo 1 compuesto por un electrodo de carbono, una cámara 4 de celda de electrodo negativo que comprende un electrodo negativo 3 compuesto por un electrodo de carbono, y una membrana 5 de electrolito como diafragma para separar la cámara 2 de celda de electrodo positivo y la cámara 4 de celda de electrodo negativo.

La cámara 2 de celda de electrodo positivo comprende una solución de electrolito de electrodo positivo que comprende una sustancia activa de electrodo positivo; y la cámara 4 de celda de electrodo negativo comprende una solución de electrolito de electrodo negativo que comprende una sustancia activa de electrodo negativo, respectivamente.

La solución de electrolito de electrodo positivo y la solución de electrolito de electrodo negativo que comprenden las sustancias activas se almacenan, por ejemplo, en un tanque 7 de solución de electrolito de electrodo positivo y un tanque 8 de solución de electrolito de electrodo negativo, y se alimentan a las respectivas cámaras de celda mediante bombas o similares (flechas A y B).

La corriente generada por la batería secundaria de flujo rédox se puede convertir de corriente continua a corriente alterna a través de un convertidor AC/DC 9.

Una batería secundaria de flujo rédox de acuerdo con la presente divulgación tiene una estructura en la que cada uno de los electrodos colectores de corriente porosos permeables al líquido (para un electrodo negativo y para un electrodo positivo) se dispone en cada uno de los lados de un diafragma; el electrodo para el electrodo negativo, el electrodo para el electrodo positivo, y el diafragma se mantienen mediante presión; un lado repartido por el diafragma se hace una cámara de celda de electrodo positivo, y el otro lado se hace una cámara de celda de electrodo negativo; y los grosores de las dos cámaras de celda se fijan mediante espaciadores.

En el caso en el que la batería secundaria de flujo rédox de acuerdo con la presente divulgación es una batería secundaria de flujo rédox de tipo vanadio, la carga y la descarga de la batería se llevan a cabo por circulación de una solución de electrolito de electrodo positivo compuesta por una solución de electrolito de ácido sulfúrico que comprende vanadio tetravalente (V^{4+}) y vanadio pentavalente (V^{5+}) en la cámara de celda de electrodo positivo, y la circulación de una solución de electrolito de electrodo negativo que comprende vanadio trivalente (V^{3+}) y vanadio divalente (V^{2+}) en la cámara de celda de electrodo negativo.

En el tiempo de carga en la misma, en la cámara de celda de electrodo positivo, los iones de vanadio liberan electrones para oxidar de ese modo V^{4+} a V^{5+} ; y en la cámara de celda de electrodo negativo, los electrones que han vuelto a través de un circuito externo reducen en V^{3+} a V^{2+} .

En las reacciones de oxidación y reducción, en la cámara de celda de electrodo positivo, los protones (H^+) se vuelven excesivos; por el contrario, en la cámara de celda de electrodo negativo, los protones (H^+) se vuelven insuficientes.

Los protones en exceso en la cámara de celda de electrodo positivo migran selectivamente a la cámara de electrodo negativo a través del diafragma para mantener de ese modo la neutralidad eléctrica. En el tiempo de descarga, se produce una reacción inversa a esta.

La eficacia (%) de la batería en este momento está representada por una proporción (%) obtenida dividiendo la energía eléctrica de descarga por la energía eléctrica de carga; y las dos energías eléctricas dependen de la resistencia interna de las celdas de la batería, la selectividad iónica del diafragma, y las pérdidas de corriente de otros.

Dado que la reducción de la resistencia interna de las celdas de la batería mejora la eficacia de tensión, y la mejora de la permeoselectividad iónica del diafragma y la reducción de las pérdidas de corriente de otros mejoran la eficacia de corriente, estos factores llegan a ser índices importantes en la batería secundaria de flujo rédox.

(Membrana de electrolito)

La membrana de electrolito tiene un material de refuerzo compuesto por una membrana microporosa basada en flúor.

El material de refuerzo se describirá posteriormente.

"Que comprende como componente principal" se refiere en la presente descripción a que el componente está contenido en una composición de resina de intercambio iónico preferentemente de aproximadamente un 33,3 a un 100 % en masa, más preferentemente de un 40 a un 100 % en masa, y aún más preferentemente de un 50 a un 99,5 % en masa.

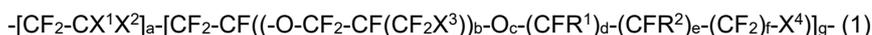
<Composición de la resina de intercambio iónico>

La membrana de electrolito que constituye una batería secundaria de flujo rédox de acuerdo con la presente realización comprende una composición de resina de intercambio iónico que comprende un polímero de polielectrolito como componente principal.

El polímero de polielectrolito es un polímero de polielectrolito basado en flúor descrito posteriormente.

El polímero de polielectrolito basado en flúor tiene una estructura representada por la siguiente fórmula (1).

El polímero de polielectrolito basado en flúor no está especialmente limitado y puede contener otras estructuras siempre que tenga una estructura representada por la siguiente fórmula (1):



en la que X^1 , X^2 , y X^3 representan cada uno independientemente uno o más seleccionados entre el grupo que consiste en átomos de halógeno y grupos perfluoroalquilo que tienen de 1 a 3 átomos de carbono; X^4 representa $COOZ$, SO_3Z , PO_3Z_2 , o PO_3HZ en las que Z representa un átomo de hidrógeno, un átomo de metal alcalino, un átomo de metal alcalinotérreo, o aminas (NH_4 , NH_3R_1 , $NH_2R_1R_2$, $NHR_1R_2R_3$, $NR_1R_2R_3R_4$) en las que R_1 , R_2 , R_3 , y R_4 representan cada uno independientemente uno o más seleccionados entre el grupo que consiste en grupos alquilo y grupos areno, cuando X^4 es PO_3Z_2 , los Z pueden ser idénticos o diferentes; y R^1 y R^2 representan cada uno independientemente uno o más seleccionados entre el grupo que consiste en átomos de halógeno y grupos perfluoroalquilo y grupos fluorocloroalquilo que tienen de 1 a 10 átomos de carbono.

a y g representan números que satisfacen $0 \leq a < 1$, $0 < g \leq 1$, y $a + g = 1$, b representa un número entero de 0 a 8, c representa 0 o 1, y d , e , y f representan cada uno independientemente un número entero de 0 a 6 (con la condición de que d , e , y f no son 0 al mismo tiempo).

Como se ha descrito anteriormente, en la fórmula (1), X^1 , X^2 , y X^3 representan cada uno independientemente uno o más seleccionados entre el grupo que consiste en átomos de halógeno y grupos perfluoroalquilo que tienen de 1 a 3 átomos de carbono. Aquí, los átomos de halógeno incluyen un átomo de flúor, un átomo de cloro, un átomo de bromo, y un átomo de yodo. X^1 , X^2 , y X^3 , desde el punto de vista de la estabilidad química que incluye la resistencia al deterioro oxidativo del polímero, son cada uno preferentemente un átomo de flúor o un grupo perfluoroalquilo que tiene de 1 a 3 átomos de carbono.

Como se ha descrito anteriormente, en la fórmula (1), X^4 representa $COOZ$, SO_3Z , PO_3Z_2 , o PO_3HZ . En lo sucesivo en el presente documento, X^4 también se denomina "grupo de intercambio iónico".

Z representa un átomo de hidrógeno, un átomo de metal alcalino, un átomo de metal alcalinotérreo, o aminas (NH_4 , NH_3R_1 , $NH_2R_1R_2$, $NHR_1R_2R_3$, $NR_1R_2R_3R_4$). Aquí, el átomo de metal alcalino no se limita especialmente, e incluye un átomo de litio, un átomo de sodio, y un átomo de potasio. El átomo de metal alcalinotérreo no se limita especialmente, e incluye un átomo de calcio y un átomo de magnesio.

R_1 , R_2 , R_3 , y R_4 representan cada uno independientemente uno o más seleccionados entre el grupo que consiste en grupos alquilo y grupos areno. Aquí, en el caso en el que X^4 es PO_3Z_2 , los Z pueden ser idénticos o diferentes. X^4 , desde el punto de vista de la estabilidad química del polímero, es preferentemente SO_3Z .

R^1 y R^2 representan cada uno independientemente uno o más seleccionados entre el grupo que consiste en átomos de halógeno y grupos perfluoroalquilo y grupos fluorocloroalquilo que tienen de 1 a 10 átomos de carbono. Aquí, los átomos de halógeno incluyen un átomo de flúor, un átomo de cloro, un átomo de bromo, y un átomo de yodo.

Como se ha descrito anteriormente, a y g representan números que satisfacen $0 \leq a < 1$, $0 < g \leq 1$, y $a + g = 1$. b representa un número entero de 0 a 8. c representa 0 o 1. d , e , y f representan cada uno independientemente un número entero de 0 a 6. Aquí, d , e , y f no son 0 al mismo tiempo.

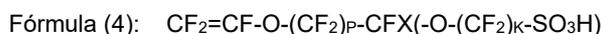
El uso de un polímero de polielectrolito basado en flúor como polímero de polielectrolito contenido en una membrana de electrolito de una batería secundaria de flujo rédox de acuerdo con la presente invención es probable que exhiba

la ventaja de la presente invención de manera más notable. El polímero de polielectrolito basado en flúor es preferentemente una resina de ácido perfluorocarbonosulfónico (en lo sucesivo en el presente documento, también denominado "resina de PFSA"). La resina de PFSA es una resina en la que se unen perfluorocarbonos como cadenas laterales a la cadena principal compuesta por una cadena principal de PTFE, y se unen uno o dos o más grupos ácidos sulfónico (como puede ser el caso, una parte de los grupos pueden estar en forma de una sal) a cada cadena lateral.

La resina de PFSA comprende preferentemente una unidad de repetición representada por $-(CF_2-CF_2)-$ y una unidad de repetición obtenida a partir de un compuesto representado por las siguientes fórmulas (3) o (4), y está compuesta de forma más preferente por una unidad de repetición representada por $-(CF_2-CF_2)-$ y una unidad de repetición obtenida a partir de un compuesto representado por la fórmula (3) o (4).



en la que X representa F o un grupo perfluoroalquilo que tiene de 1 a 3 átomos de carbono; n representa un número entero de 0 a 5; y [A] es $(CF_2)_m-SO_3H$ en la que m representa un número entero de 1 a 6, aquí, n y m no son 0 al mismo tiempo,



o $CF_2=CF-O-(CF_2)_P-CFX(-O-(CF_2)_L-O-(CF_2)_m-SO_3H)$ en la que X representa un grupo perfluoroalquilo que tienen de 1 a 3 átomos de carbono; y P representa un número entero de 0 a 12, K representa un número entero de 1 a 5, L representa un número entero de 1 a 5, y m representa un número entero de 0 a 6, aquí, K y L pueden ser idénticos o diferentes, y P, K, y L no son 0 al mismo tiempo.

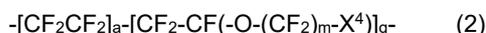
La resina de PFSA es un copolímero que comprende una unidad de repetición representada por $-(CF_2-CF_2)-$ y una unidad de repetición representada por $-(CF_2-CF(-O-(CF_2CFXO)_n-(CF_2)_m-SO_3H))-$ en la que X representa F o CF_3 ; y n representa un número entero de 0 a 5, y m representa un número entero de 0 a 12, aquí, n y m no son 0 al mismo tiempo, y es más preferentemente un copolímero que comprende necesariamente una unidad de repetición representada por $-(CF_2-CF(-O-(CF_2CFXO)_n-(CF_2)_m-SO_3H))-$ en la que X representa CF_3 ; y n representa 0 o 1, y m representa un número entero de 0 a 12, aquí, n y m no son 0 al mismo tiempo. El caso en el que la resina de PFSA es un copolímero que tiene la estructura anterior y tiene un peso equivalente predeterminado EW tiene tendencias tales que una membrana de electrolito obtenida exhibe suficiente hidrofiliidad, y la resistencia a las especies de radicales generadas por deterioro oxidativo se vuelve alta.

El caso en el que la resina de PFSA comprende la unidad de repetición de $-(CF_2-CF(-O-(CF_2CFXO)_n-(CF_2)_m-SO_3H))-$ en la que n es 0 y m es un número entero de 1 a 6, o las dos unidades de repetición de $-CF_2-CF(-O-(CF_2)_P-CFX(-O-(CF_2)_K-SO_3H)-$ y $-CF_2-CF(-O-(CF_2)_P-CFX(-O-(CF_2)_L-O-(CF_2)_m-SO_3H)-$ están representadas por la fórmula (4) tienen además tendencias tales que el peso equivalente EW se vuelve bajo y la hidrofiliidad de una membrana de electrolito obtenida se vuelve alta.

En el copolímero, de Nafion (marca comercial registrada de Du Pont K.K.) que es una resina basada en flúor usada en la tecnología convencional, que comprende una unidad de repetición representada por $-(CF_2-CF_2)-$ y una unidad de repetición de $-(CF_2-CF(-O-(CF_2CFXO)_n-(CF_2)_m-SO_3H))-$, se conoce que $X = CF_3$, $n = 1$ y $m = 2$; y el EW que se describe posteriormente es de 893 a 1.030.

Se ha descubierto como resultado de los estudios realizados por los presentes inventores que en el caso en el que se usa una resina de PFSA como membrana de electrolito para una batería secundaria de flujo rédox, la resina de PFSA que comprende la unidad de repetición representada por $-(CF_2-CF(-O-(CF_2CFXO)_n-(CF_2)_m-SO_3H))-$ en la que n es 0 y m es un número entero de 1 a 6, o las dos unidades de repetición de $-CF_2-CF(-O-(CF_2)_P-CFX(-O-(CF_2)_K-SO_3H)-$ y $-CF_2-CF(-O-(CF_2)_P-CFX(-O-(CF_2)_L-O-(CF_2)_m-SO_3H)-$ están representadas por la fórmula (4) tiene tendencias tales que la hidrofiliidad y la permeoselectividad iónicas son excelentes, y la resistencia eléctrica de una batería secundaria de flujo rédox obtenida y la eficacia de corriente de la misma mejoran, en comparación con el Nafion anterior.

El polímero de polielectrolito basado en flúor representado por la fórmula (1) es preferentemente una resina de ácido perfluorocarbonosulfónico (resina de PFSA) que tiene una estructura representada por la siguiente fórmula (2) debido a que da una tendencia de tener la ventaja de la presente invención de forma más notable.



en la que a y g representan números que satisfacen $0 \leq a < 1$, $0 < g \leq 1$, y $a + g = 1$; m representa un número entero de 1 a 6; y X^4 representa SO_3H .

El polímero de polielectrolito basado en flúor representado por la fórmula (1) anterior y la resina de PFSA que tiene una estructura representada por la fórmula (2) anterior, respectivamente, no se limitan especialmente siempre que tengan las estructuras representadas por la fórmula (1) anterior y la fórmula (2) anterior, y pueden comprender otras

estructuras.

El polímero de polielectrolito basado en flúor representado por la fórmula (1) anterior y la resina de PFSA que tiene una estructura representada por la fórmula (2) anterior pueden ser aquellos en los que una parte de los grupos de intercambio iónico está sometida a reacción de reticulación parcial directa o indirecta intermolecular. La reticulación parcial es preferente desde el punto de vista de ser capaz de controlar la solubilidad y el hinchamiento excesivo.

Por ejemplo, incluso si el EW de un polímero de polielectrolito basado en flúor es aproximadamente 280, llevando a cabo la reticulación parcial anterior, se puede reducir la solubilidad del polímero de polielectrolito basado en flúor en agua (se puede mejorar la resistencia al agua).

Además, en el caso en el que el polímero de polielectrolito basado en flúor está en una región de bajo flujo de fusión (región de polímero), la reticulación parcial anterior puede aumentar el entrelazamiento intermolecular y reducir la solubilidad y el hinchamiento excesivo.

Algunos ejemplos de la reacción de reticulación parcial incluyen una reacción de un grupo de intercambio iónico con un grupo funcional o la cadena principal de otra molécula, una reacción de grupos de intercambio iónico, y una reacción de reticulación (enlace covalente) a través de un compuesto, oligómero; o sustancia polimérica de bajo peso molecular resistente a la oxidación, y como puede ser el caso, una reacción con una sustancia para formar una sal (incluyendo un enlace iónico con un grupo SO_3H). Algunos ejemplos del compuesto, oligómero, y sustancia polimérica de bajo peso molecular resistente a la oxidación incluyen alcoholes polihídricos y diaminas orgánicas.

El peso molecular del polímero de polielectrolito basado en flúor en la presente realización no se limita especialmente, pero en términos de un valor de índice de flujo de fusión (MFI) del precursor medido de acuerdo con la norma ASTM: D1238 (condiciones de medición: una temperatura de 270 °C y una carga de 2.160 g), es preferentemente de 0,05 a 50 (g/10 min), más preferentemente de 0,1 a 30 (g/10 min), y aún más preferentemente de 0,5 a 20 (g/10 min).

<Peso equivalente EW de un polímero de polielectrolito basado en flúor>

El peso equivalente EW (masa seca en gramos de un polímero de polielectrolito basado en flúor por peso equivalente de un grupo de intercambio iónico) del polímero de polielectrolito basado en flúor es preferentemente de 300 a 1.300 (g/eq), más preferentemente de 350 a 1000 (g/eq), aún más preferentemente de 400 a 900 (g/eq) y especialmente, de manera preferida de 450 a 750 (g/eq).

En un polímero de polielectrolito basado en flúor que tiene una estructura de la fórmula (1) anterior, por regulación del peso equivalente EW del mismo en el intervalo anterior, se puede impartir una hidrofiliencia excelente a una composición de resina de intercambio iónico que comprende el polímero; y una membrana de electrolito obtenida mediante el uso de la composición de resina da como resultado tener una menor resistencia eléctrica y una mayor hidrofiliencia, y tener un gran número de conglomerados de menor tamaño (restos diminutos en los que los grupos de intercambio iónico se coordinan a y/o adsorben moléculas de agua), y da una tendencia tal que la resistencia a la oxidación (resistencia a radical hidroxilo) y la permeoselectividad iónica están más mejoradas.

El peso equivalente EW de un polímero de polielectrolito basado en flúor es preferentemente 300 o mayor desde el punto de vista de la hidrofiliencia y la resistencia al agua de la membrana; y que es preferentemente 1.300 (g/eq) o menor desde el punto de vista de la hidrofiliencia y la resistencia eléctrica de la membrana.

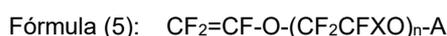
El peso equivalente EW de un polímero de polielectrolito basado en flúor se puede medir por reemplazo del polímero de polielectrolito basado en flúor con una sal, y valoración por retroceso de la solución con una solución alcalina.

El peso equivalente EW se puede regular por selección de las proporciones de copolimerización de los monómeros basados en flúor como materiales de partida de un polímero de polielectrolito basado en flúor, los tipos de los monómeros y similares.

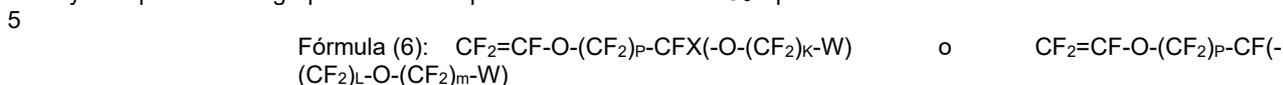
<Método para producir un polímero de polielectrolito basado en flúor>

El polímero de polielectrolito basado en flúor se puede obtener, por ejemplo, produciendo un precursor de un polímero de polielectrolito (en lo sucesivo en el presente documento, también denominado "precursor de resina"), y después de esto sometiendo el precursor a un tratamiento de hidrólisis.

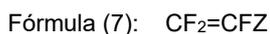
En el caso en el que el polímero de polielectrolito basado en flúor es una resina de PFSA, la resina de PFSA se puede obtener, por ejemplo, por hidrólisis de un precursor de resina de PFSA compuesto por un copolímero de un compuesto de éter de vinilo fluorado representado por las siguientes fórmulas generales (5) o (6) con un monómero de olefina fluorada representado por la siguiente fórmula general (7).



en la que X representa F o grupo perfluoroalquilo que tiene de 1 a 3 átomos de carbono; n representa un número entero de 0 a 5; y A representa $(CF_2)_m-W$, m representa un número entero de 0 a 6, n y m no son 0 al mismo tiempo, y W representa un grupo funcional capaz de convertirse en SO_3H por hidrólisis.



en la que X representa un grupo perfluoroalquilo que tiene de 1 a 3 átomos de carbono; P representa un número entero de 0 a 12; K representa un número entero de 1 a 5; L representa un número entero de 1 a 5 (con la condición de que L, K, y m no son 0 al mismo tiempo); m representa un número entero de 0 a 6; y W representa un grupo funcional capaz de convertirse en SO_3H por hidrólisis.



en la que Z representa H, Cl, F, un grupo perfluoroalquilo que tiene de 1 a 3 átomos de carbono, o un grupo perfluoroalquilo cíclico que puede contener oxígeno.

W que indica un grupo funcional capaz de convertirse en SO_3H por hidrólisis en la fórmula (5) anterior no se limita especialmente, pero es SO_2F , SO_2Cl , o SO_2Br . Además, en las fórmulas anteriores, son preferentes $X = CF_3$, $W = SO_2F$, y $Z = F$. Particularmente, son más preferentes $n = 0$, $m =$ número entero de 1 a 6, $X = CF_3$, $W = SO_2F$, y $Z = F$ debido a que dan tendencias de proporcionar alta hidrofiliidad y una solución que tiene una alta concentración de resina.

El precursor de polímero de polielectrolito anterior se puede sintetizar mediante medios bien conocidos.

El precursor de resina se puede producir, por ejemplo, mediante polimerización de un compuesto de vinilo fluorado que tiene un grupo (grupo precursor del grupo de intercambio iónico) capaz de convertirse en un grupo de intercambio iónico (X^4 en la fórmula (1)) por hidrólisis o similar, en presencia de un generador de radicales tal como un peróxido o similares, con una olefina fluorada tal como tetrafluoroetileno (TFE). El método de polimerización no se limita especialmente, y algunos métodos a modo de ejemplo del mismo incluyen un método (polimerización en solución) de llenar y disolver y hacer reaccionar el compuesto de vinilo fluorado o similar y un gas de la olefina fluorada en un disolvente de polimerización tal como un hidrocarburo que contiene flúor, para llevar a cabo de ese modo la polimerización, un método (polimerización en masa) de llevar a cabo la polimerización usando el propio compuesto de vinilo fluorado como disolvente de polimerización sin usar ningún disolvente tal como un hidrocarburo que contiene flúor, un método (polimerización en emulsión) de llenar y hacer reaccionar el compuesto de vinilo fluorado y un gas de la olefina fluorada usando una solución acuosa de un tensioactivo como medio, para llevar a cabo de ese modo la polimerización, un método (polimerización en emulsión) de llenar y preparar una emulsión y hacer reaccionar el compuesto de vinilo fluorado y un gas de la olefina fluorada en una solución acuosa de un tensioactivo y un adyuvante de emulsión tal como un alcohol para llevar a cabo de ese modo la polimerización, y un método (polimerización en suspensión) de llenar y suspender y hacer reaccionar el compuesto de vinilo fluorado o un gas de la olefina fluorada en una solución acuosa de un estabilizante de suspensión para llevar a cabo de ese modo la polimerización.

Como precursor de polímero de polielectrolito basado en flúor, se puede usar cualquiera producido mediante cualquier método de polimerización descrito anteriormente. El precursor de polímero de polielectrolito basado en flúor puede ser un polímero en forma de bloque o un polímero en forma de vela, que se obtiene por regulación de las condiciones de polimerización tales como la cantidad de gas de TFE suministrado.

El precursor de polímero de polielectrolito puede ser el preparado por tratamiento de restos terminales y estructuralmente fácilmente oxidables impuros (grupo $CO-$, restos unidos a H y similares) producidos en una estructura molecular de resina durante la reacción de polimerización mediante un método bien conocido con gas flúor para fluorar de ese modo los restos.

En el precursor, una parte de los grupos precursores del grupo de intercambio iónico (por ejemplo, grupos SO_2F) pueden estar parcialmente (incluyendo intermolecularmente) imidada (por ejemplo, alquilimidada).

El peso molecular del precursor es preferente de 0,05 a 50 (g/10 min) en términos de un valor del índice de flujo de fusión (MFI) medido de acuerdo con la norma ASTM: D1238 (condiciones de medición: una temperatura de 270 °C y una carga de 2.160 g), desde el punto de vista de la trabajabilidad en la síntesis del polímero de electrolito y la resistencia de la membrana de electrolito.

Un valor más preferente de MFI del precursor de polímero de polielectrolito basado en flúor es de 0,1 a 30 (g/10 min), y un intervalo aún más preferente del mismo es de 0,5 a 20 (g/10 min).

La forma del precursor de polímero de polielectrolito basado en flúor no se limita especialmente, pero desde el punto

de vista de acelerar las velocidades de tratamiento en un tratamiento de hidrólisis y un tratamiento ácido descrito posteriormente, es preferentemente una forma de microgránulo de $0,5 \text{ cm}^3$ o menor, un líquido disperso o una forma de partículas en polvo; y entre estas, se usan preferentemente los cuerpos en polvo después de la polimerización. Desde el punto de vista del coste, se puede usar un precursor de polímero de polielectrolito basado en flúor en forma de película extruida.

El método para producir un polímero de polielectrolito basado en flúor de la presente realización a partir del precursor de resina no se limita especialmente, y algunos ejemplos del mismo incluyen un método en el que el precursor de resina se extruye a través de una boquilla, un troquel, o similar usando una extrusora, y después de esto se somete a un tratamiento de hidrólisis, y un método en el que el producto precursor de resina está como tal en la polimerización, es decir, un producto líquido disperso, o un producto preparado en polvo por precipitación y filtración que después de esto se somete un tratamiento de hidrólisis.

El método para producir un polímero de polielectrolito basado en flúor a partir del precursor no se limita especialmente, y algunos ejemplos del mismo incluyen un método en el que el precursor de resina se extruye a través de una boquilla, o un troquel, usando una extrusora, y después de esto se somete a un tratamiento de hidrólisis, y un método en el que el producto precursor de resina está como tal en la polimerización, es decir, un producto líquido disperso, o un producto preparado en polvo por precipitación y filtración que después de esto se somete a un tratamiento de hidrólisis.

Más específicamente, un precursor de polímero de polielectrolito basado en flúor obtenido como se ha indicado anteriormente, y según se requiera, moldeado se sumerge a continuación en un líquido de reacción básico para someterse de ese modo a un tratamiento de hidrólisis.

El líquido de reacción básico que se usa en el tratamiento de hidrólisis no se limita especialmente, pero son preferentes una solución acuosa de un compuesto de amina tal como dimetilamina, dietilamina, monometilamina, o monoetilamina, y una solución acuosa de un hidróxido de un metal alcalino o un metal alcalinotérreo; y son especialmente preferentes las soluciones acuosas de hidróxido sódico e hidróxido potásico.

En el caso de usar un hidróxido de un metal alcalino o un metal alcalinotérreo, el contenido del mismo no se limita especialmente, pero es preferentemente de un 10 a un 30 % en masa con respecto a la totalidad de la reacción líquida.

El líquido de reacción comprende además más preferentemente un compuesto orgánico de hinchamiento tal como alcohol metílico, alcohol etílico, acetona, y dimetilsulfóxido (DMSO). El contenido del compuesto orgánico de hinchamiento es preferentemente de un 1 a un 30 % en masa con respecto a totalidad del líquido de reacción.

El precursor de polímero de polielectrolito basado en flúor se somete a un tratamiento de hidrólisis en el líquido de reacción básico, después de lo cual se lava lo suficiente con agua templada o similar, y después de eso se somete a un tratamiento ácido.

El ácido usado en el tratamiento ácido no se limita especialmente, pero es preferentemente un ácido mineral tal como ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, o ácido nítrico, o un ácido orgánico tal como ácido oxálico, ácido acético, ácido fórmico, o ácido trifluoroacético, y más preferentemente una mezcla de estos ácidos y agua. Los ácidos anteriores se pueden usar individualmente o en combinaciones de dos o más. El líquido de reacción básico usado en el tratamiento de hidrólisis se puede retirar mediante un tratamiento con una resina de intercambio catiónico o similar previamente antes del tratamiento ácido.

El grupo precursor del grupo de intercambio iónico del precursor de polímero de polielectrolito basado en flúor se protona mediante un tratamiento ácido para producir de ese modo un grupo de intercambio iónico.

Por ejemplo, en el caso de un precursor de resina de PFSA producido usando la fórmula (5) anterior, W en la fórmula (5) se protona mediante un tratamiento ácido para tener de ese modo SO_3H . El polímero de polielectrolito basado en flúor obtenido mediante el tratamiento de hidrólisis y el tratamiento ácido se deja que se disperse o se disuelva en un disolvente orgánico prótico, agua, o un disolvente mixto de ambos.

La membrana de electrolito para una batería secundaria de flujo rédox de acuerdo con la presente realización comprende una composición de resina de intercambio iónico, y la composición de resina de intercambio iónico comprende un polímero de polielectrolito como componente principal, como se ha descrito anteriormente.

El contenido de un polímero de polielectrolito contenido en una composición de resina de intercambio iónico es preferentemente de aproximadamente un 33,3 a un 100 % en masa, más preferentemente de un 40 un 100 % en masa, y aún más preferentemente de un 50 a un 99,5 % en masa.

Una composición de resina de intercambio iónico contenida en una membrana de electrolito puede comprender, además del polímero de polielectrolito mencionado anteriormente, un material predeterminado.

El material predeterminado incluye un compuesto basado en poliazol, y en lugar del mismo/además de ello, un polímero básico (que incluye una sustancia de bajo peso molecular tal como un oligómero).

- 5 La incorporación del material mencionado anteriormente es probable que aumente la estabilidad química (principalmente la resistencia a la oxidación y similares) como composición de resina de intercambio iónico.

10 Estos compuestos hacen parcialmente complejos iónicos en forma de material formado por micropartículas o una forma cercana a la dispersión molecular en la composición de resina de intercambio iónico, y forman una estructura reticulada iónicamente. Particularmente, en el caso en el que EW de un polímero de polielectrolito es bajo (por ejemplo, en el caso de 300 a 500), la incorporación de un compuesto basado en poliazol, o la incorporación, en lugar del mismo/además de ello, de un polímero básico (que incluye una sustancia de bajo peso molecular tal como un oligómero) en la composición de resina de intercambio iónico es preferente desde el punto de vista del equilibrio entre la resistencia al agua, la resistencia eléctrica y similares.

15 El material predeterminado contenido en una composición de resina de intercambio iónico incluye una resina de éter de polifenileno y/o una resina de sulfuro de polifenileno.

20 El contenido de la resina de éter de polifenileno y/o la resina de sulfuro de polifenileno en una composición de resina de intercambio iónico es preferentemente de 0,1 a 20 partes en masa, más preferentemente de 0,5 a 10 partes en masa, y aún más preferentemente de 1 a 5 partes en masa, con respecto a 100 partes en masa del polímero de polielectrolito mencionado anteriormente desde el punto de vista de la resistencia de la membrana.

25 Un polímero de polielectrolito puede usar una sal parcial (aproximadamente de un 0,01 a un 5 % en equivalentes del equivalente de la totalidad de grupos de intercambio iónico) con un metal alcalino, un metal alcalinotérreo o, además, un metal de transición descomponible en radicales (un compuesto de Ce, un compuesto de Mn o similares), sola o en combinación con un polímero básico.

30 En el caso de usar un polímero de polielectrolito basado en flúor como el polímero de polielectrolito, el polímero de polielectrolito basado en flúor puede contener resinas basadas en flúor (resinas que comprenden ácido carboxílico, ácido fosfórico o similares y otras resinas basadas en flúor bien conocidas) distintas de los compuestos representados por la fórmula (1).

35 En el caso de usar dos o más de estas resinas, las resinas se pueden disolver y mezclar en un disolvente o dispersar y mezclar en un medio, o los precursores de resina se pueden extruir y mezclar.

40 La resina basada en flúor está contenida preferentemente de 30 a 50 partes en masa, más preferentemente de 10 a 30 partes en masa, y aún más preferentemente de 0 a 10 partes en masa, con respecto a 100 partes en masa de un polímero de polielectrolito basado en flúor representado por la fórmula (1) usado en la presente realización.

45 El contenido de humedad en equilibrio de una membrana de electrolito que constituye una batería secundaria de flujo rédox de acuerdo con la presente realización es preferentemente un 5 % en masa o mayor, más preferentemente un 10 % en masa o mayor, y aún más preferentemente un 15 % en masa o mayor. El límite superior del mismo es preferentemente un 80 % en masa o menor, más preferentemente un 50 % en masa o menor y aún más preferentemente un 40 % en masa o menor.

50 Si el contenido de humedad en equilibrio de una membrana de electrolito es un 5 % en masa o mayor, es probable que la resistencia eléctrica, la eficacia corriente, la resistencia a la oxidación, y las permeoselectividad iónica de la membrana de electrolito sean buenas.

55 Por el contrario, si el contenido de humedad en equilibrio es un 80 % en masa o menor, es probable que la estabilidad dimensional y la resistencia de la membrana de electrolito sean buenas y es probable que el aumento de componentes solubles en agua se suprima. El contenido de humedad en equilibrio de una membrana de electrolito se expresa como la tasa de absorción de agua saturada (Wc) en equilibrio (dejándose durante 24 horas) a 23 °C y un 50 % de humedad relativa (HR), basado en la membrana preparada mediante formación de una membrana a partir de una dispersión líquida de una composición de resina predeterminada que constituye la membrana de electrolito con agua y un disolvente alcohólico y secado de la membrana a 160 °C o menor.

60 El contenido de humedad en equilibrio de una membrana de electrolito se puede regular mediante un método similar que en el peso equivalente EW del polímero de polielectrolito mencionado anteriormente.

Específicamente, el EW se puede regular por selección de la proporción de copolimerización de monómeros de un polímero de polielectrolito que constituye una membrana de electrolito, los tipos de los monómeros y similares.

65 <Material de refuerzo>

Una membrana de electrolito para una batería secundaria de flujo rédox de acuerdo con la presente realización tiene una membrana microporosa basada en flúor como un material de refuerzo como se ha descrito anteriormente.

5 La membrana de electrolito para una batería secundaria de flujo rédox de acuerdo con la presente realización tiene una estructura en la que un material de refuerzo está impregnado con el polímero de polielectrolito mencionado anteriormente, y el volumen interno del material de refuerzo está sustancialmente ocluido.

10 Aquí, "una estructura en la que el volumen interno está sustancialmente ocluido" es una estructura en la que el volumen interno del material de refuerzo está impregnado con el polímero de polielectrolito, y el volumen interno está sustancialmente ocluido y, específicamente, es un estado en el que la impregnación del material de refuerzo con el polímero de polielectrolito permite que se ocluya un 90 % o más del volumen interno del material de refuerzo.

15 Al preparar tal estructura en la que el volumen interno de una membrana de electrolito está sustancialmente ocluido, el cambio de volumen del polímero de polielectrolito debido a la impregnación con una solución de electrolito se suprime cuando la membrana de electrolito se pone en contacto con la solución de electrolito, dando como resultado la provisión de un efecto de mejora de la eficacia de corriente y la resistencia eléctrica.

20 La proporción a la que se impregna un material de refuerzo con un polímero de polielectrolito se puede determinar como sigue a continuación.

25 Se procesó por corte una membrana de electrolito a lo largo de la dirección de espesor de membrana; y se observó una sección transversal que surge de la misma mediante un microscopio de barrido electrónico (SEM) con una ampliación de 30.000x para determinar el área de la sección transversal de la capa de material de refuerzo. Se convierten en datos binarios las partes vacías y las partes distintas de las de la imagen adquirida; y se calcula la suma total del área de las partes vacías y se determina la proporción de vacío de la capa de material de refuerzo a partir de la siguiente expresión.

30
$$\text{Proporción de impregnación de polímero de una capa de material de refuerzo (\%)} = 100 - \left\{ \frac{\text{la suma total del área vacía } (\mu\text{m}^2)}{\text{área de la sección transversal de la capa de material de refuerzo } (\mu\text{m}^2)} \right\} \times 100$$

La proporción de impregnación de polímero de polielectrolito de una capa de material de refuerzo es preferentemente un 80 % o mayor, más preferentemente de un 80 % a un 90 %, y aún más preferentemente un 90 % o mayor.

35 Al hacer la proporción de la impregnación del polímero de polielectrolito de una capa de material de refuerzo en el intervalo mencionado anteriormente, es posible que se supriman los fenómenos que son el aumento de la resistencia eléctrica y la disminución de la eficacia de corriente después del ensayo de ciclo, debido a la infiltración de solución de electrolito en las partes vacías y la expansión excesiva de una membrana de electrolito cuando la membrana de electrolito se sumerge en la solución de electrolito.

40 El método para regular la proporción de la impregnación de polímero de polielectrolito de una capa de material de refuerzo incluye un método en el que cuando se prepara un líquido de dispersión de una composición de resina de intercambio iónico con agua y un disolvente alcohólico, se varía la proporción composicional del agua y el disolvente alcohólico, y un método en el que con el fin de aumentar la impregnabilidad de un material de refuerzo, se varían la cantidad y el peso molecular de un tensioactivo que se añade al líquido de dispersión.

[Material de refuerzo compuesto por una membrana microporosa basada en fluoro]

50 La membrana de electrolito para una batería secundaria de flujo rédox de acuerdo con la presente realización tiene un material de refuerzo compuesto por una membrana microporosa basada en flúor.

55 La membrana microporosa basada en flúor no se limita especialmente siempre que sea buena en la afinidad por un polímero de polielectrolito basado en flúor; y algunos ejemplos de la misma incluyen una membrana microporosa compuesta por politetrafluoroetileno (PTFE), y es preferente una membrana basada en politetrafluoroetileno (PTFE) estirada y hecha porosa.

60 Un material de refuerzo en el que la membrana basada en PTFE está rellena básicamente sin espacio vacío con un polímero de polielectrolito basado en flúor es más preferente desde el punto de vista de la resistencia de una membrana delgada y la supresión del cambio dimensional en la dirección del plano (vertical y horizontal). Un material de refuerzo impregnado con el polímero de polielectrolito basado en flúor se puede obtener por impregnación del material de refuerzo compuesto por una membrana microporosa basada en flúor con una cantidad razonable de un líquido de dispersión, con un disolvente orgánico o alcohol-agua como disolvente, de una composición de resina de intercambio iónico en una concentración razonable y secado del material de refuerzo impregnado.

65 El disolvente usado en la producción de un material de refuerzo impregnado con un polímero de polielectrolito

basado en flúor como se ha descrito anteriormente no se limita especialmente, pero es preferentemente, por ejemplo, un disolvente que tiene un punto de ebullición de 250 °C o menor, más preferentemente un disolvente que tiene un punto de ebullición de 200 °C o menor, y aún más preferentemente un disolvente que tiene un punto de ebullición de 120 °C o menor. Entre estos, son preferentes agua y alcoholes alifáticos, y el disolvente incluye específicamente agua, metanol, etanol, 1-propanol, 2-propanol, 1-butanol, 2-butanol, alcohol isobutílico, y alcohol *terc*-butílico. Los disolventes se pueden usar individualmente o en combinaciones de dos o más.

El método para producir una membrana microporosa de PTFE usada de forma adecuada como material de refuerzo compuesta por una membrana microporosa basada en flúor no se limita especialmente, pero es preferente una membrana microporosa de PTFE estirada desde el punto de vista de la supresión del cambio dimensional de la membrana de electrolito.

Algunos ejemplos de métodos de producción de una membrana microporosa de PTFE estirada incluyen métodos bien conocidos que se desvelan en el documento de Patente Japonesa Abierta a Inspección Pública n.º 51-30277, el documento de Publicación Nacional de Solicitud de Patente Internacional n.º 1-01876, y el documento de Patente Japonesa Abierta a Inspección Pública n.º 10-30031 y similares.

Específicamente, en primer lugar, se añade un lubricante líquido tal como nafta disolvente o aceite blanco a un polvo fino obtenido por coagulación de un líquido de dispersión acuoso de PTFE polimerizado en emulsión, y la mezcla se extruye en forma de una pasta en forma de barra. Después de esto, el extrudato de la pasta en forma de barra (torta) se pasa por rodillos para obtener de ese modo un cuerpo de PTFE no cocido. La cinta no cocida se estira en este momento en la dirección longitudinal (dirección MD) y/o la dirección transversal (dirección TD) con una proporción de estiramiento opcional. En el momento del estiramiento y después del estiramiento, se retira el lubricante líquido llenado en el momento de la extrusión por calentamiento o extracción para obtener de ese modo una membrana microporosa de PTFE estirada.

El material de refuerzo compuesto por una membrana microporosa basada en flúor, según se requiera, puede contener aditivos bien conocidos tales como un material no formador de fibras (por ejemplo, un PTFE de bajo peso molecular), un absorbente ultravioleta, un estabilizador de luz, un agente antiestático, un agente antiempañamiento, y un pigmento colorante en un intervalo que no perjudique la consecución del objetivo y la ventaja de la presente invención.

En el material de refuerzo compuesto por una membrana microporosa basada en flúor, el centro (pico) de distribución de la distribución de poro es un diámetro de poro preferentemente en el intervalo de 0,08 mm a 5,0 mm, más preferentemente en el intervalo de 0,1 a 4,0 mm, y aún más preferentemente en el intervalo de 0,3 a 3,0 mm. Aquí, la distribución de poro de una membrana microporosa basada en flúor se refiere a los valores medidos mediante un método de punto medio de burbuja en seco que usa el método de punto de burbuja que se describe en la norma JIS-K-3832. Si el centro de la distribución del diámetro de poro es 0,08 mm o mayor, dado que se pueden rellenar fácilmente aditivos que tienen el efecto de inhibir el peróxido de hidrógeno y similar, y una solución de electrolito de un modo tal que se pueda suprimir la generación de vacíos en la membrana de electrolito, y que se puede asegurar una velocidad de relleno suficiente de un polímero de polielectrolito, es probable que la procesabilidad sea excelente. Si el centro de la distribución del diámetro de poro es 5,0 mm o menor, el cambio dimensional de la membrana de electrolito se puede suprimir, y es probable que se pueda proporcionar un efecto de refuerzo suficiente de la membrana.

El centro de distribución de la distribución de poro de un material de refuerzo compuesto por una membrana microporosa basada en flúor, desde el punto de vista de la propiedad de generación de energía inicial, es preferentemente 0,1 mm o mayor, más preferentemente 0,3 mm o mayor, aún más preferentemente 0,5 mm o mayor, y además aún más preferentemente 0,7 mm o mayor. El centro de distribución de la distribución de poro de una membrana microporosa basada en flúor, desde el punto de vista del efecto de refuerzo de una membrana de electrolito, es preferentemente 4,5 mm o menor, más preferentemente 4,0 mm o menor, aún más preferentemente 3,5 mm o menor, y además aún más preferentemente 3,0 mm o menor.

En la distribución de poro de un material de refuerzo compuesto por una membrana microporosa basada en flúor, la cantidad de los poros presentes, cuyos diámetros de poro son de 0,8 mm a 5,0 mm, de la membrana microporosa basada en flúor es preferentemente 0,5 o mayor (proporción el número). Aquí, "la cantidad de poros presentes" de una membrana microporosa se refiere a una proporción del número de los poros cuyos diámetros de poro están en el intervalo de 0,8 mm a 5,0 mm con respecto al número total de poros de la membrana microporosa, según se mide en el intervalo de medición del diámetro de poro de 0,065 mm a 10,0 mm mediante un método de punto medio de burbuja en seco usando el método de punto de burbuja que se describe en la norma JIS-K-3832. Si la cantidad de los poros presente, cuyos diámetros de poro son de 0,08 mm a 5,0 mm, de una membrana microporosa basada en flúor se regula a 0,5 o mayor (proporción el número), dado que los diámetros de poro de la membrana microporosa basada en flúor se vuelven relativamente uniformes, un polímero de polielectrolito se rellena de forma fácil y uniforme en los vacíos de la membrana microporosa basada en flúor. Como resultado, en el caso en el que el polímero de polielectrolito comprende aditivos, dado que los aditivos se pueden dispersar uniformemente en la membrana de electrolito, apenas se generan vacíos en la membrana de electrolito, y es probable que la membrana

- de electrolito desarrolle además una alta durabilidad química. En el caso en el que los aditivos no tienen conductividad protónica, la preparación de los diámetros de poro de la membrana microporosa basada en flúor casi iguales a o mayores que los diámetros de la mediana de los aditivos se regula de un modo tal que los poros de la membrana microporosa basada en flúor no se ocluyan con los aditivos. Esto da como resultado la indicación de que la conducción protónica en la membrana de electrolito es probable que se lleve a cabo de forma suave sin ninguna inhibición por parte de nada, y permitiendo el desarrollo de un efecto excelente de mejora de la propiedad inicial de la membrana de electrolito.
- La cantidad de los poros presentes, cuyos diámetros de poro son de 0,08 mm a 5,0 mm, de un material de refuerzo compuesto por una membrana microporosa basada en flúor es más preferente 0,7 o mayor, aún más preferentemente 0,8 o mayor, además aún más preferentemente 0,9 o mayor, y además aún mucho más preferentemente 1.
- La cantidad (proporción en número) de los poros presentes, cuyos diámetros de poro son de 0,5 mm a 5,0 mm, de un material de refuerzo compuesto por una membrana microporosa basada en flúor es preferentemente 0,5 o mayor, más preferentemente 0,7 o mayor, aún más preferentemente 0,8 o mayor, además aún más preferentemente 0,9 o mayor, y de forma especialmente preferente 1.
- La cantidad (proporción en número) de los poros presentes, cuyos diámetros de poro son de 0,7 mm a 5,0 mm, de un material de refuerzo compuesto por una membrana microporosa basada en flúor es preferentemente 0,5 o mayor, más preferentemente 0,7 o mayor, aún más preferentemente 0,8 o mayor, además aún más preferentemente 0,9 o mayor, y de forma especialmente preferente 1.
- Un material de refuerzo compuesto por una membrana microporosa basada en flúor tiene preferentemente al menos dos centros de distribución en la distribución de poro.
- Si la distribución de poro de una membrana microporosa basada en flúor tiene dos centros de distribución, dado que los poros tienen partes que desempeñan papeles distintos en los que (i) el centro de distribución cuyo diámetro de poro es mayor desempeña el papel de la promoción de la descarga del agua producto de reacción y la propiedad de relleno fácil de aditivos; y (ii) el centro de distribución cuyo diámetro de poro es menor desempeña el papel de la supresión del hinchamiento en volumen del electrolito mediante la resistencia mecánica de la membrana microporosa, es probable que la membrana de electrolito que comprende la membrana microporosa basada en flúor satisfaga fácilmente de forma simultánea tanto la durabilidad química como la durabilidad física.
- Los valores numéricos de los diámetros de poro de un material de refuerzo compuesto por una membrana microporosa basada en flúor se puede regular en el intervalo anterior mediante las condiciones de producción del tipo de lubricante, la dispersabilidad del lubricante, la proporción de estiramiento de la membrana microporosa, el disolvente de extracción de lubricante, la temperatura del tratamiento térmico, el tiempo del tratamiento térmico, el tiempo de extracción, y la temperatura de extracción.
- Un material de refuerzo compuesto por una membrana microporosa basada en flúor puede tener una constitución compuesta por una capa o capas individuales o, según se requiera, una pluralidad de capas.
- La pluralidad de capas es preferente desde el punto de vista de que se pueden generar fallos que no se propagan a través de fallos tales como vacíos y perforaciones en cada capa individual.
- Por el contrario, desde el punto de vista de la propiedad de relleno de un polímero de polielectrolito y aditivos, es preferente una capa o capas individuales. Un método de preparación de una membrana microporosa basada en flúor en una pluralidad de capas incluye un método de adherir dos o más capas individuales mediante laminación térmica, y un método de apilar y tratar con rodillo una pluralidad de tortas.
- En una membrana microporosa basada en flúor, al menos uno de los módulos elásticos de la misma en la dirección de flujo mecánico (MD) en la producción, y en la dirección (TD) perpendicular a ella es preferentemente 1000 MPa o menor, más preferentemente 500 MPa o menor, y aún más preferentemente 250 MPa o menor. Hacer el módulo elástico de una membrana microporosa de 1000 MPa o menor mejora la estabilidad dimensional de una membrana de electrolito. El módulo elástico de una membrana microporosa basada en flúor se refiere a un valor medido de acuerdo con la norma JIS-K7113.
- La conducción protónica de un polímero de polielectrolito se permite mediante el agua absorbida en el polímero de polielectrolito y los grupos de intercambio iónico que se hidratan. Por lo tanto, cuanto mayor es la densidad de grupos de intercambio iónico y mayor la capacidad de intercambio iónico, mayor es la conductividad con la misma humedad. Cuanto mayor es la humedad, mayor es la conductividad.
- Un polímero de polielectrolito en el caso de tener una alta densidad de grupos sulfonato, mediante la exhibición de una alta conductividad incluso a baja humedad, tiene un problema de hidratación extrema con una alta humedad. Por ejemplo, en la operación de una batería secundaria de flujo rédox, el comienzo y la parada se llevan a cabo

habitualmente una o más veces en un día, y el cambio de humedad en ese momento conduce a la repetición del hinchamiento y la contracción de la membrana de electrolito. La repetición de tales cambios dimensionales secos y húmedos de una membrana de electrolito produce desventajas en los dos aspectos de rendimiento y durabilidad. Una membrana de polielectrolito en el caso de tener una alta capacidad de intercambio iónico se hidrata fácilmente, y exhibe grandes cambios dimensionales secos y húmedos si una membrana de electrolito se forma en el estado del polímero de electrolito como tal.

Sin embargo, el uso de un material de refuerzo compuesto por una membrana microporosa basada en flúor que tiene un módulo elástico de 1000 MPa o menor relaja la tensión debida al cambio de volumen de la membrana de electrolito mediante el material de refuerzo compuesto por una membrana microporosa basada en flúor, y permite la supresión del cambio dimensional. Por el contrario, si el módulo elástico de un material de refuerzo compuesto por una membrana microporosa basada en flúor es demasiado bajo, es probable que la resistencia de la membrana de electrolito disminuya. Por lo tanto, el módulo elástico de un material de refuerzo compuesto por una membrana microporosa basada en flúor es preferentemente de 1 a 1000 MPa, más preferentemente de 10 a 800 MPa, y aún más preferentemente de 100 a 500 MPa.

En un material de refuerzo compuesto por una membrana microporosa basada en flúor, la porosidad es preferentemente de un 50 % a un 90 %, más preferentemente de un 60 % a un 90 %, aún más preferentemente de un 60 % a un 85 %, y además aún más preferentemente de un 50 % a un 85 %.

Hacer la porosidad en el intervalo de un 50 % a un 90 % es probable que satisfaga simultáneamente todas de la mejora de la conductividad iónica de una membrana de electrolito, la mejora de la resistencia de la membrana de electrolito, y la supresión del cambio dimensional de la misma.

Aquí, la porosidad de un material de refuerzo compuesto por una membrana microporosa basada en flúor se refiere a un valor medido mediante el método de penetración de mercurio usando un porosímetro de mercurio (por ejemplo, fabricado por Shimadzu Corp., nombre comercial: AutoPore IV 9520, presión inicial: aproximadamente 20 kPa).

El valor numérico de la porosidad de un material de refuerzo compuesto por una membrana microporosa basada en flúor se puede regular en el intervalo anterior mediante el número de poros, el diámetro de poro, y la forma de poro, la proporción de estiramiento, la cantidad de lubricante líquido añadida, y el tipo de lubricante líquido en el material de refuerzo compuesto por una membrana microporosa basada en flúor.

Algunos ejemplos de medios para aumentar la porosidad de un material de refuerzo compuesto por una membrana microporosa basada en flúor incluyen un método de regular la cantidad de lubricante líquido añadido de un 5 a un 50 % en masa. Hacer la cantidad de lubricante líquido añadida en este intervalo, debido a que se mantiene la moldeabilidad de la resina que constituye el material de refuerzo compuesto por una membrana microporosa basada en flúor, y además hacer el efecto de plastificación suficiente, permite fibras altamente fibrilantes de la resina que constituye el material de refuerzo compuesto por una membrana microporosa basada en flúor en direcciones biaxiales, y permite aumentar de forma eficaz la proporción de estiramiento. Algunos ejemplos de medios para disminuir de forma reversible la porosidad incluyen la reducción de la cantidad del lubricante líquido, y la reducción de la proporción de estiramiento.

En un material de refuerzo compuesto por una membrana microporosa basada en flúor, el espesor de membrana es preferentemente de 0,1 mm a 50 mm, más preferentemente de 0,5 mm a 30 mm, aún más preferentemente de 1,0 mm a 20 mm, y además aún más preferentemente de 2,0 mm a 20 mm.

Hacer el espesor de membrana en el intervalo de 0,1 mm a 50 mm permite el relleno de poros en el material de refuerzo compuesto por una membrana microporosa basada en flúor con un polímero de electrolito, y da una tendencia de suprimir el cambio dimensional de una membrana de electrolito. Aquí, el espesor de membrana de un material de refuerzo compuesto por una membrana microporosa basada en flúor se refiere a un valor medido dejando lo suficiente la membrana que constituye el material de refuerzo en una cámara de humedad constante a temperatura constante con un 50 % de HR, y después de esto usar un medidor de espesor de película bien conocido (por ejemplo, fabricado por Toyo Seiki Seisaku-sho, Ltd., nombre comercial: "B-1").

El valor numérico del espesor de membrana de un material de refuerzo compuesto por una membrana microporosa basada en flúor se puede regular en el intervalo anterior mediante la cantidad de contenido de sólidos de una solución de fundición, la cantidad de la resina de extrusión, la velocidad de extrusión, y la proporción de estiramiento del material de refuerzo compuesto por una membrana microporosa basada en flúor.

Un material de refuerzo compuesto por una membrana microporosa basada en flúor, con el fin de reducir la contracción, se somete preferentemente además a un tratamiento de endurecimiento térmico. Llevar a cabo el tratamiento de endurecimiento térmico permite reducir la contracción del material de refuerzo compuesto por una membrana microporosa basada en flúor en una atmósfera de alta temperatura, y reducir el cambio dimensional de una membrana de electrolito. El endurecimiento térmico se lleva a cabo sobre el material de refuerzo compuesto por una membrana microporosa basada en flúor por relajación de la tensión en la dirección TD (dirección transversal) en

el intervalo de temperatura del punto de fusión o temperaturas menores de los materiales de partida de la membrana microporosa basada en flúor, por ejemplo, mediante un bastidor de TD (dirección transversal). En el caso de PTFE adecuado como material de refuerzo compuesto por una membrana microporosa basada en flúor, un intervalo de temperatura de relajación de tensión preferente es de 200 °C a 420 °C.

5 Un material de refuerzo compuesto por una membrana microporosa basada en flúor, según se requiera, se puede someter a tratamientos superficiales tales como revestimiento de tensioactivo y modificación química en un intervalo que no perjudique la resolución de problemas y la ventaja de la presente invención. Someter a tratamientos superficiales permite hacer hidrófila la superficie de la membrana microporosa, dando un efecto de la alta propiedad de relleno de un polímero de polielectrolito, y regulando además el contenido de humedad de una membrana de electrolito.

(Método para producir una membrana de electrolito)

15 El método de producción de una membrana de electrolito (método de formación de membrana) no se limita especialmente, y se puede usar un método de extrusión bien conocido o un método de formación de membrana por fusión.

20 La membrana de electrolito puede ser de una capa individual o de múltiples capas (de 2 a 5 capas); y en el caso de múltiples capas, el rendimiento de la membrana de electrolito se puede mejorar por laminación de membranas que tienen diferentes propiedades (por ejemplo, resinas que tienen diferentes EW y grupos funcionales).

En el caso de múltiples capas, la laminación se puede llevar a cabo en el tiempo de producción de membrana de extrusión o el tiempo de fusión, o se puede laminar cada membrana obtenida.

25 La membrana de electrolito formada en el método anterior se lava suficientemente con agua (o, según se requiera, antes del lavado con agua, se trata con un líquido ácido acuoso tal como ácido clorhídrico, ácido nítrico, o ácido sulfúrico diluido) para retirar de ese modo las impurezas, y se somete preferentemente a un tratamiento térmico en aire (preferentemente en un gas inerte) de 130 a 200 °C, preferentemente de 140 a 180 °C, y más preferentemente de 150 a 170 °C, durante 1 a 30 min.

El tiempo del tratamiento térmico es más preferentemente de 2 a 20 min, aún más preferentemente de 3 a 15 min, y de forma especialmente preferente aproximadamente de 5 a 10 min.

35 La razón para llevar a cabo el tratamiento anterior se describirá a continuación.

En primer lugar, puesto que en el estado en el que está en el tiempo de formación de membrana, no se hacen suficientes entrelazamientos entre partículas (entre partículas primarias y partículas secundarias) y moléculas originadas a partir de los materiales de partida, el tratamiento es útil con el fin de hacer entrelazamientos interpartícula e intermoleculares, particularmente con el fin de estabilizar la resistencia al agua (particularmente disminuir la proporción de componentes que se disuelven en agua caliente) y la tasa de absorción de agua saturada de agua, y producir conglomerados estables.

40 El tratamiento también es útil desde el punto de vista de la mejora de la resistencia de la membrana.

45 Particularmente en el caso de usar el método de formación de membrana de fusión, el tratamiento es útil.

Otra razón para el mismo es debido a que la formación de reticulación intermolecular fina entre las moléculas de un polímero de polielectrolito contribuye a la formación de conglomerados resistentes al agua y estables, y proporciona además un efecto de hacer el diámetro del conglomerado uniforme y pequeño.

50 Otra razón adicional es debido a que el tratamiento hace que al menos una parte de los grupos de intercambio iónico de un polímero de polielectrolito de una composición de resina de intercambio iónico reaccionen con sitios de reacción activos (anillos aromáticos y similares) de otros componentes de aditivo (incluyendo resinas) para formar de ese modo reticulación fina a través de la reacción (particularmente la reacción de grupos de intercambio iónico presentes cerca de otros componentes de resina que son aditivos dispersos) y contribuir a la estabilización. El grado de la reticulación es, en términos de EW (el grado del EW disminuye antes y después del tratamiento térmico), preferentemente de un 0,001 a un 5 %, preferentemente de un 0,1 a un 3 %, y aún más preferentemente aproximadamente de un 0,2 a un 2 %.

55 En el caso de llevar a cabo un tratamiento excesivo que exceda los límites superiores de las condiciones de tratamiento (tiempo, temperatura) indicadas anteriormente, es probable que se degrade la resistencia al deterioro oxidativo durante el uso real como membrana de electrolito, comenzando la degradación a partir de los fallos generados en la estructura molecular debido al aumento de la retirada de flúor, la retirada de ácido fluorhídrico, la retirada de ácido sulfónico y los sitios térmicamente oxidados y similares. Por el contrario, en el caso de llevar a cabo un tratamiento por debajo de los límites inferiores de las condiciones de tratamiento indicadas anteriormente, el

efecto mencionado anteriormente del tratamiento se hace insuficiente en algunos casos.

Las membranas de electrolito que constituyen una batería secundaria de flujo rédox en las presentes realizaciones son excelentes en la permeoselectividad iónica, bajas en la resistencia eléctrica, excelentes también en la durabilidad (principalmente la resistencia a la oxidación del radical hidroxilo), y exhiben un excelente rendimiento como diafragma para una batería secundaria de flujo rédox.

Aquí, cada propiedad física en la presente memoria descriptiva se puede medir de acuerdo con los métodos que se describen en los siguientes Ejemplos a menos que se especifique de otro modo.

Ejemplos

A continuación, se describirán las presentes realizaciones más específicamente a modo de Ejemplos y Ejemplos Comparativos, pero las presentes realizaciones no se limitan a los siguientes Ejemplos a menos que se excedan de su esencia.

[Métodos de medición]

(1) Índice de flujo de fusión (MFI) de un precursor de resina de PFSA que es un polímero de polielectrolito

El índice de flujo de fusión se midió de acuerdo con la norma ASTM: D1238 en unas condiciones de medición de una temperatura de 270 °C y una carga de 2160 g.

(2) Medición del peso equivalente EW de una resina de PFSA que es un polímero de polielectrolito.

Se sumergieron 0,3 g de resina de PFSA que es un polímero de electrolito en 30 ml de una solución acuosa saturada de NaCl a 25 °C, y se dejaron durante 30 min después de agitación.

A continuación, los protones libres en la solución acuosa saturada de NaCl se sometieron a una valoración de neutralización usando una solución acuosa de hidróxido sódico 0,01 N con fenolftaleína como indicador. El contenido de resina de PFSA, obtenido después de la neutralización, en el que los contraiones de los grupos de intercambio iónico estaban en el estado de ion sódico se aclaró con agua pura, se secó al vacío adicionalmente, y se pesó.

La cantidad de sustancia de hidróxido sódico usada para la neutralización se toma como M (mmol), y la masa de la resina de PFSA en la que los contraiones de los grupos de intercambio iónico estaban en el estado de ion sódico se tomó como W (mg); y el peso equivalente EW (g/eq) se determinó a partir de la siguiente expresión.

$$EW = (W/M) - 22$$

(3) Espesor de membrana (mm)

Se dejó que una muestra de membrana de electrolito reposara en una cámara de humedad constante a temperatura constante a 23 °C y un 50 % de HR durante una hora o más, y después de eso, se midió el espesor de membrana usando un medidor de espesor de película (fabricado por Toyo Seki Seisaku-sho, Ltd., nombre comercial: "B-1").

(4) Distribución de poro de un material de refuerzo

La distribución de poro de una membrana microporosa que constituye un material de refuerzo se midió como sigue a continuación.

En primer lugar, se cortó una muestra de membrana microporosa con un tamaño de $\Phi 25$ mm, y se midió la distribución de poro usando un analizador de permeabilidad de distribución de poro a través/gas y líquido (fabricado por Xonics Corp., nombre del analizador: Porometer 3G).

La medición de este analizador se basa en el método de punto de burbuja que se describe en la norma JIS-K-3832; en primer lugar, el volumen de poro de la membrana microporosa se llenó completamente con un líquido dedicado de ensayo (Porofil (marca comercial registrada)), y después de esto, mediante aumento gradual de la presión ejercida sobre la membrana microporosa, se determinó la distribución de poro a partir de la tensión superficial del líquido dedicado de ensayo, la presión de gas aplicada, y la cantidad de flujo alimentado (método en seco de punto medio de burbuja).

La distribución de poro de una membrana microporosa se midió en el intervalo de medición de poro de 0,065 mm a 10,0 mm usando aire comprimido como gas de flujo, y se determinó el centro de distribución de la distribución de poro.

La proporción de presencia de poro se calculó mediante la siguiente expresión.

(Proporción de presencia de poros) = (número de poros presentes en el intervalo de diámetro de poro de 0,3 mm a 5,0 mm) / (número total de poros de la membrana microporosa presentes entre el diámetro de poro de 0,065 mm a 10,0 mm)

5

(5) Módulo elástico (MPa) de un material refuerza

Se cortó una muestra de membrana en una membrana rectangular de 70 mm x 10 mm, y se midieron los módulos elásticos en cada dirección dimensional (dimensión longitudinal (MD) y dimensión de ancho (TD)) en la dirección del plano de acuerdo con la norma JIS K-7127.

10

(6) Porosidad (%) de un material de refuerzo

La porosidad se midió mediante el método de penetración de mercurio usando un porosímetro de mercurio (fabricado por Shimadzu Corp., nombre comercial: AutoPore IV 9521, presión inicial: aproximadamente 20 kPa).

15

(7) Cambio dimensional en la dirección del plano de una membrana de electrolito

Se cortó una muestra de membrana en una membrana rectangular de 4 cm x 3 cm, y se dejó en una cámara de humedad constante a temperatura constante (23 °C, 50 % de HR) durante 1 hora o más; y después de eso, se midió cada dimensión en la dirección del plano de la muestra de membrana rectangular en estado seco.

20

A continuación, la muestra de membrana rectangular cuyas dimensiones se habían medido se hirvió en agua caliente a 80 °C durante 1 hora para hacer de ese modo que la membrana de electrolito absorbiera suficiente agua de un modo tal que la membrana de electrolito alcanzara un estado humedecido en el que la cantidad de variación de masa por la humedad llegara a ser un 5 % o menor (de un modo tal que el hinchamiento en volumen mediante la absorción de humedad alcanzara la saturación). En este momento, la membrana se sacó del agua caliente, y se comprobó mediante una balanza electrónica si la cantidad de variación de masa llegó a ser un 5 % o inferior en el estado en el que la humedad sobre la superficie se retiró suficientemente.

25

30

Esta muestra de membrana en estado humedecido hinchada mediante la absorción de agua se sacó del agua caliente, y se midió cada dimensión (dirección longitudinal (MD) y dirección de ancho (TD)) en la dirección del plano.

35

El valor obtenido promediando los incrementos en cada dimensión en la dirección del plano en el estado humedecido basado en cada dimensión en la dirección del plano en el estado seco se tomó como el cambio dimensional en la dirección del plano (%).

(8) Medición del contenido de humedad en equilibrio de una membrana de electrolito

Se enfrió un líquido de dispersión de una resina de PFSA que es un polímero de polielectrolito en los Ejemplos y los Ejemplos comparativos descritos posteriormente sobre una placa de vidrio transparente, se secó a 150 °C durante aproximadamente 10 min, y se peló para formar de ese modo una membrana de aproximadamente 30 mm; la membrana se dejó en agua a 23 °C durante aproximadamente 3 horas, y después de eso se dejó en una habitación con una humedad relativa (HR) de un 50 % durante 24 horas; y a continuación, se midió el contenido de humedad en equilibrio.

40

45

Se puso una membrana secada al vacío a 80 °C como la membrana seca de referencia.

El contenido de humedad en equilibrio se calculó a partir de la variación de masa en la membrana de electrolito.

50

(9) Medición del contenido de humedad máximo de una membrana de electrolito

El valor máximo observado en la medición del contenido de humedad en equilibrio que se ha descrito anteriormente se midió como el contenido de humedad máximo.

55

(10) Resistencia a la ruptura

La resistencia a la ruptura de una membrana de electrolito se midió usando una máquina de ensayo universal exacta AGS-1KNG, fabricada por Shimadzu Corp. de acuerdo con la norma JIS K7113. Se dejó una muestra en una cámara de temperatura constante a 23 °C y un 65 % de HR durante 12 horas o más, y después de eso se cortó en 5 mm de ancho y 50 mm de largo, y se proporcionó para la medición. La medición se llevó a cabo para tres muestras, y se determinó el promedio.

60

(11) Ensayo de carga y descarga

Se llevó a cabo un ensayo de carga y descarga usando las baterías secundarias de flujo rédox de los Ejemplos y los

65

Ejemplos Comparativos que se describen posteriormente.

5 La batería secundaria de flujo rédox tenía una estructura en la que cada uno de los electrodos colectores de corriente porosos permeables al líquido (para un electrodo negativo y para un electrodo positivo) se dispusieron en cada lado de un diafragma (membrana de electrolito); estos se mantuvieron por presión; un lado repartido por el diafragma se hizo una cámara de celda de electrodo positivo, y el otro lado se hizo una cámara de celda de electrodo negativo; y los espesores de las dos cámaras de celda se aseguraron mediante espaciadores.

10 La carga y la descarga de la batería se llevaron a cabo por circulación de una solución de electrolito de electrodo positivo compuesta por una solución de electrolito de ácido sulfúrico que comprendía vanadio tetravalente (V^{4+}) y vanadio pentavalente (V^{5+}) en la cámara de celda de electrodo positivo, y circulación de una solución de electrolito de electrodo negativo que comprendía vanadio trivalente (V^{3+}) y vanadio divalente (V^{2+}) en la cámara de celda de electrodo negativo.

15 Se usó una solución acuosa de electrolito que tenía una concentración total de vanadio de 2 M/l y una concentración total de radical sulfato de 4 M/l; los espesores de la cámara de celda de electrodo positivo y la cámara de celda de electrodo negativo instalados fueron cada uno 5 mm; y se interpuso un fieltro poroso de 5 mm de espesor y aproximadamente $0,1 \text{ g/cm}^3$ de densidad aparente compuesto por una fibra de carbono entre el diafragma (membrana de electrolito) y cada uno de los dos electrodos porosos. El experimento de carga y descarga se llevó a cabo con una densidad de corriente de 80 mA/cm^2 .

20 La eficacia de corriente (%) se adquirió calculando una proporción (%) obtenida dividiendo la cantidad de electricidad de descarga por la cantidad de electricidad de carga. Las dos cantidades de electricidad dependen de la permeoselectividad iónica del diafragma y de las pérdidas de corriente de otros.

25 Dado que la reducción de la resistencia interna, es decir, la resistividad eléctrica de la celda mejora la eficacia de tensión, la mejora de la permeoselectividad iónica y la reducción de las pérdidas de corriente de otros mejoran la eficacia de corriente, y estos factores se vuelven índices importantes en la batería secundaria de flujo rédox.

30 La resistividad eléctrica de la celda se determinó usando el método de impedancia de AC, y medición del valor de resistencia de corriente continua con una tensión AC de 10 mV a una frecuencia de 20 kHz en el momento del inicio de la descarga y multiplicando el valor de la resistencia por el área del electrodo.

35 Para la eficacia de corriente y la resistividad eléctrica de la celda, se determinaron ambos valores de los valores inicial y los valores después de que se llevaran a cabo 200 ciclos del ensayo de carga y descarga.

(12) Tasa de impregnación de polímero de un material reforzado

40 Para la membrana de electrolito obtenida en cada uno de los Ejemplos 1 a 9, se determinó la tasa de impregnación de polímero de la capa de material de refuerzo.

La tasa de impregnación de polímero de polielectrolito de un material de refuerzo se determinó como sigue a continuación.

45 Se procesó por corte una membrana de electrolito a lo largo de la dirección del espesor de membrana; y se observó la sección transversal que surgió del mismo mediante un microscopio de barrido electrónico (SEM) con una ampliación de 30.000x para determinar el área de sección transversal de la capa de material de refuerzo.

50 Se convierten en datos binarios las partes vacías y las partes distintas de las de la imagen adquirida; y se calcula la suma total del área de las partes vacías y se determina la proporción de vacío de la capa de material de refuerzo a partir de la siguiente expresión.

$$\text{Tasa de impregnación de polímero de una capa de material de refuerzo (\%)} = 100 - \left\{ \frac{\text{suma total del área vacía } (\mu\text{m}^2)}{\text{área de la sección transversal de la capa de material de refuerzo } (\mu\text{m}^2)} \right\} \times 100$$

55 El caso de una tasa de impregnación de un 95 % o mayor se calificó como "A"; el caso de un 90 % o mayor y menor de un 95 %, como "B"; y el caso de menor de un 90 %, como "C".

60 En lo sucesivo en el presente documento, en los Ejemplos y los Ejemplos Comparativos, se produjeron baterías secundarias de flujo rédox y se evaluaron las propiedades mencionadas anteriormente.
[Ejemplo 1]

(1) Fabricación de un precursor de resina de PFSA

65 Se cargaron una solución acuosa al 10 % de $C_7F_{15}COONH_4$ y agua pura en una autoclave de tipo agitación hecha de acero inoxidable, y la atmósfera interior de la autoclave se vació lo suficiente y se reemplazó con nitrógeno; y

después de eso, se introdujo tetrafluoroetileno gaseoso ($\text{CF}_2=\text{CF}_2$) (en lo sucesivo en el presente documento, también denominado " TFE"), y la presión interior se presurizó a 0,7 MPa en términos de presión manométrica.

A continuación, se inyectó una solución acuosa de ácido persulfúrico de amonio para iniciar la polimerización.

Aunque con el fin de reponer el TFE consumido por la polimerización se alimentó de forma continua TFE gaseoso de un modo tal que se mantuviera la presión de la autoclave a 0,7 MPa, se alimentó de forma continua $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2)_2\text{-SO}_2\text{F}$ de una cantidad correspondiente a 0,70 veces la cantidad del TFE alimentado en proporción en masa para llevar a cabo la polimerización regulando las condiciones de polimerización de la mejor manera para obtener de ese modo polvo precursor de resina de ácido perfluorocarbonosulfónico (PFSA).

El índice de flujo de fusión (MFI) del polvo de precursor de resina de PFSA obtenido (precursor de resina de PFSA A1 en la Tabla 1) fue de 1,5 (g/10 min).

(2) Fabricación de resinas de ácido perfluorocarbonosulfónico y soluciones de dispersión de las mismas

El polvo de precursor de resina de PFSA obtenido se puso en contacto con una solución acuosa en la que se disolvieron hidróxido potásico (15 % en masa) y alcohol metílico (50 % en masa) a 80 °C durante 20 horas para someter de ese modo el polímero precursor a un tratamiento de hidrólisis. Después de eso, el polímero precursor se sumergió en agua a 60 °C durante 5 horas.

A continuación, se repitió cinco veces un tratamiento tal que lo resultante se sumergió en una solución acuosa de ácido clorhídrico 2 N a 60 °C durante 1 hora renovando la solución acuosa de ácido clorhídrico cada vez; y después de eso, lo resultante se lavó con agua de intercambio iónico, y se secó.

Se obtuvo de ese modo una resina de PFSA que tenía una estructura que tenía grupos ácido sulfónico (SO_3H) y representada por la fórmula (2) ($m = 2$, $X^4 = \text{SO}_3\text{H}$).

El EW de la resina de PFSA A1 obtenida fue de 650 (g/eq).

Las resinas de PFSA obtenidas se pusieron cada una en una autoclave de 5 l junto con una solución acuosa de etanol (agua:etanol = 50:50 (en proporción en masa)), y la autoclave se cerró herméticamente; y la mezcla se calentó hasta 160 °C con agitación mediante una cuchilla, y la temperatura se mantuvo durante 5 horas.

Después de eso, la autoclave se enfrió espontáneamente, y se fabricó de ese modo un líquido de dispersión homogénea de un 5 % en masa de la resina de PFSA. A continuación, se añadieron 100 g de agua pura a 100 g del líquido de dispersión de resina de PFSA, y se agitaron; y después de eso mientras el líquido de dispersión se calentaba a 80 °C y se agitaba, el líquido de dispersión se concentró hasta un 20 % en masa en términos de concentración de contenido de sólidos.

El líquido de dispersión de resina de PFSA A1 obtenido se denominó líquido de dispersión (ASF1).

(3) Producción de la membrana microporosa 1 de PTFE

Se añadieron 463 ml de un aceite de hidrocarburo como aceite lubricante de líquido de extrusión y se mezclaron con 1 kg de polvo fino de PTFE que tenía un peso molecular promedio en número 6.500.000, a 20 °C.

A continuación, el cuerpo moldeado en forma de barra redonda obtenido mediante extrusión de pasta de la mezcla se conformó en forma de película mediante un rodillo de calandrado calentado a 70 °C para obtener de ese modo una película de PTFE. La película se hizo pasar a través de un horno de secado de aire caliente a 250 °C para evaporar y retirar el adyuvante de extrusión para obtener de ese modo una película sin cocer que tenía un espesor medio de 300 mm y una anchura media de 150 mm.

A continuación, la película de PTFE sin cocer se estiró con una proporción de estiramiento de 6,6 veces en la dirección longitudinal (dirección MD), y se recogió. Los dos bordes de la película de PTFE estirada en dirección MD obtenida se sujetaron con grapas; y la película se estiró con una proporción de estiramiento de 8 veces en la dirección de anchura (dirección TD), y se sometió a endurecimiento térmico para obtener de ese modo una membrana de PTFE estirada de 10 mm de espesor. En este momento, la temperatura de estiramiento fue de 290 °C, y la temperatura de endurecimiento térmico fue de 360 °C.

La membrana microporosa de PTFE producida como se ha descrito anteriormente se hizo una membrana microporosa 1. El centro de distribución de la distribución de poro de la membrana microporosa 1 fue de 1,29 mm.

(4) Producción de una membrana de electrolito

El líquido de dispersión ASF1 se revistió sobre una película de material de base usando un revestidor de barra

(fabricado por Matsuo Sangyo Co., Ltd., Bar No. 200, espesor de membrana húmeda: 200 mm) (área revestida: aproximadamente 200 mm de ancho x aproximadamente 500 mm de largo); después de eso, la membrana microporosa 1 de PTFE (espesor de membrana: 10 mm, porosidad: 82 %, tamaño de muestra: 200 mm de ancho x 500 mm de largo) se laminó en el líquido de dispersión en el estado de no haber estado completamente seca; y el líquido de dispersión y la membrana microporosa se unieron a presión usando un rodillo de caucho en la membrana microporosa.

En este momento, el líquido de dispersión se rellenó en una parte de la membrana microporosa lo que se confirmó visualmente, y a continuación, esta membrana, es decir, el cuerpo laminado de la membrana microporosa de PTFE y la película de material de base, se secó en un horno a 90 °C durante 20 min.

A continuación, el líquido de dispersión se laminó de nuevo de forma similar en la membrana microporosa de PTFE de la membrana obtenida para de ese modo rellenar lo suficiente los vacíos de la membrana microporosa con el líquido de dispersión; y esta membrana se secó en un horno a 90 °C durante un periodo adicional de 20 min.

La "membrana microporosa de PTFE impregnada lo suficiente con el líquido de dispersión" obtenida de ese modo se sometió a un tratamiento térmico en un horno a 170 °C durante 1 hora para obtener de ese modo una membrana de electrolito de aproximadamente 25 mm de espesor de membrana.

Los resultados de la evaluación de la membrana de electrolito se muestran en la Tabla 1.

El contenido de humedad en equilibrio de la membrana de electrolito obtenida fue de un 12 % en masa para ASF1.

El contenido de humedad máximo de la membrana de electrolito en agua a 25 °C durante 3 horas fue de un 23 % en masa para ASF1. Aquí, el contenido de humedad máximo es el valor máximo observado en la medición del contenido de humedad en equilibrio.

El cambio dimensional en la dirección del plano de la membrana de electrolito fue de un 14 %.

A continuación, se llevó a cabo un ensayo de carga y descarga usando la membrana de electrolito como diafragma de una batería secundaria de flujo rédox de vanadio.

El ensayo de carga y descarga se llevó a cabo usando la membrana de electrolito obtenida a partir de ASF1 y después de que se alcanzara lo suficiente el equilibrio en la solución de electrolito; y después de eso, después de que se alcanzara el estado estable, se midieron la resistividad de corriente y la resistividad eléctrica de la celda iniciales.

La eficacia de corriente/resistividad eléctrica de la celda de la membrana de electrolito fue (97,5/0,90).

A continuación, se llevó a cabo un ensayo de durabilidad mediante el uso de la membrana de electrolito fabricada usando ASF1 (líquido de dispersión de resina de PFSA) y llevando a cabo 200 ciclos de carga y descarga y examinando la variación.

Como resultado, la eficacia de corriente (%)/resistividad eléctrica de la celda ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) fue (97,3/0,90), que dio solo una pequeña variación en comparación con la eficacia de corriente (%)/resistividad eléctrica de la celda ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) en la etapa inicial, revelando de ese modo que la membrana de electrolito fue excelente en durabilidad.

[Ejemplo 2]

(1) Producción de la membrana microporosa 2 de PTFE

Se añadieron 300 ml de un aceite de hidrocarburo como aceite lubricante de líquido de extrusión y se mezclaron con 1 kg de polvo fino de PTFE que tenía un peso molecular promedio en número 12.000.000, a 20 °C.

A continuación, el cuerpo moldeado en forma de barra redonda obtenido mediante extrusión de pasta de la mezcla se conformó en forma de película mediante un rodillo de calandrado calentado a 70 °C para obtener de ese modo una película de PTFE. La película se hizo pasar a través de un horno de secado de aire caliente a 250 °C para evaporar y retirar el adyuvante de extrusión para obtener de ese modo una película sin cocer que tenía un espesor medio de 200 mm y una anchura media de 280 mm.

A continuación, la película de PTFE sin cocer se estiró con una proporción de estiramiento de 5 veces en la dirección longitudinal (dirección MD), y se recogió.

Los dos bordes de la película de PTFE estirada en dirección MD obtenida se sujetaron con grapas; y la película se estiró con una proporción de estiramiento de 5 veces en la dirección de anchura (dirección TD), y se sometió a endurecimiento térmico para obtener de ese modo una membrana de PTFE estirada de 12 mm de espesor. En este

momento, la temperatura de estiramiento fue de 290 °C, y la temperatura de endurecimiento térmico fue de 360 °C. La membrana microporosa de PTFE fabricada como se hizo la membrana microporosa 2. El centro de distribución de la distribución de poro de la membrana microporosa 2 fue de 1,18 mm.

5 (2) Producción de una membrana de electrolito

Se obtuvo una membrana de electrolito mediante un método similar que en el Ejemplo 1, excepto por el uso de la membrana microporosa 2 de PTFE.

10 El contenido de humedad en equilibrio de la membrana de electrolito obtenida fue de un 12 % en masa, y el contenido de humedad máximo de la misma en agua a 25 °C durante 3 horas fue de un 23 % en masa.

Se midió el cambio dimensional en la dirección del plano de la membrana de electrolito obtenida, y fue de un 8 %, que fue un pequeño cambio dimensional.

15 Como resultado de llevar a cabo un ensayo de carga y descarga mediante un método similar que en el Ejemplo 1, la eficacia de corriente (%)/resistividad eléctrica de la celda ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) en la etapa inicial fue (97,5/0,90).

20 Como resultado de llevar a cabo 200 ciclos de carga y descarga como el ensayo de durabilidad, la eficacia de corriente/resistividad eléctrica de la celda fue (97,3 %/0,90 $\Omega \cdot \text{cm}^2$), dando una variación muy pequeña en comparación con la eficacia de corriente (%)/resistividad eléctrica de la celda ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) en la etapa inicial, y exhibiendo una excelente durabilidad.

[Ejemplo 3]

25 (1) Producción de la membrana microporosa 3 de PTFE

30 Se produjo una membrana microporosa (el centro de distribución de la distribución de poro fue de 0,2 mm) de 8 mm de espesor mediante un método similar que para la membrana microporosa 2 de PTFE, y se hizo la membrana microporosa 3 de PTFE, excepto por un estiramiento con una proporción de estiramiento de 15 veces en la dirección longitudinal (dirección MD) y una proporción de estiramiento de 8 veces en la dirección de anchura (dirección TD).

(2) Producción de una membrana de electrolito

35 Se obtuvo una membrana de electrolito mediante un método similar que en el Ejemplo 1, excepto por el uso de la membrana microporosa 3 de PTFE.

40 El contenido de humedad en equilibrio de la membrana de electrolito obtenida fue de un 12 % en masa, y el contenido de humedad máximo de la misma en agua a 25 °C durante 3 horas fue de un 23 % en masa.

Se midió el cambio dimensional en la dirección del plano de la membrana de electrolito obtenida, y fue de un 8 %, que fue un cambio dimensional pequeño.

45 Como resultado de llevar a cabo un ensayo de carga y descarga mediante un método similar que en el Ejemplo 1, la eficacia de corriente (%)/resistividad eléctrica de la celda ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) en la etapa inicial fue 97,5/0,90.

50 Como resultado de llevar a cabo 200 ciclos de carga y descarga como el ensayo de durabilidad, la eficacia de corriente/resistividad eléctrica de la celda fue (97,3 %/0,90 $\Omega \cdot \text{cm}^2$), dando una variación muy pequeña en comparación con la eficacia de corriente (%)/resistividad eléctrica de la celda ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) en la etapa inicial, y exhibiendo una excelente durabilidad.

(Ejemplo 4)

55 (1) Producción de la membrana microporosa 4 de PTFE

Se produjo una membrana microporosa (el centro de distribución de la distribución de poro fue de 0,2 mm) de 12 mm de espesor mediante un método similar que para la membrana microporosa 2 de PTFE, y se hizo la membrana microporosa 3 de PTFE, excepto por un estiramiento con una proporción de estiramiento de 3 veces en la dirección longitudinal (dirección MD) y una proporción de estiramiento de 8,3 veces en la dirección de anchura (dirección TD).

60 (2) Producción de una membrana de electrolito

65 Se obtuvo una membrana de electrolito mediante un método similar que en el Ejemplo 2, excepto por el uso de la membrana microporosa 4 de PTFE, y la alteración del espesor de membrana de la membrana de electrolito de 20 mm a 25 mm por revestimiento del líquido de dispersión usando un revestidor de barra cuyo espesor de membrana húmeda fue diferente.

El contenido de humedad en equilibrio de la membrana de electrolito obtenida fue de un 12 % en masa, y el contenido de humedad máximo de la misma en agua a 25 °C durante 3 horas fue de un 23 % en masa.

5 Se midió el cambio dimensional en la dirección del plano de la membrana de electrolito obtenida, y fue de un 5 %, que fue un cambio dimensional pequeño.

Como resultado de llevar a cabo un ensayo de carga y descarga mediante un método similar que en el Ejemplo 1, la eficacia de corriente (%)/resistividad eléctrica de la celda ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) en la etapa inicial fue (97,5/0,90).

10 Como resultado de llevar a cabo 200 ciclos de carga y descarga como el ensayo de durabilidad, la eficacia de corriente/resistividad eléctrica de la celda fue (97,3 %/0,90 $\Omega \cdot \text{cm}^2$), dando una variación muy pequeña en comparación con la eficacia de corriente (%)/resistividad eléctrica de la celda ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) en la etapa inicial, y exhibiendo una excelente durabilidad.

15 [Ejemplo de referencia 5]

(Producción de una membrana de electrolito)

20 El líquido de dispersión ASF1 (líquido dispersión de resina de PFSA) se revistió sobre una película de material de base usando un revestidor de barra (fabricado por Matsuo Sangyo Co., Ltd., Bar No. 200, espesor de membrana húmeda: 200 mm) (área revestida: aproximadamente 200 mm de ancho x aproximadamente 500 mm de largo); después de eso, un tejido preparado sin tejer de polímero de cristal líquido de poliéster aromático completo (fabricado por Kuraray Co., Ltd., Vecrus MBBK14FXSP) (espesor de membrana: 20 mm, porosidad: 83 %) con un tamaño de muestra de: 200 mm de ancho x 500 mm de largo se laminó en el líquido de dispersión en el estado de no haber estado completamente seco; y el líquido de dispersión y el tejido preparado sin tejer se unieron a presión usando un rodillo de caucho en el tejido preparado sin tejer.

30 En este momento, el líquido de dispersión se rellenó en una parte del tejido preparado sin tejer lo que se confirmó visualmente, y a continuación, esta membrana, es decir, el cuerpo laminado del tejido preparado sin tejer de polímero de cristal líquido de un poliéster aromático completo y la película de material de base se secó en un horno a 90 °C durante 20 min.

35 A continuación, el líquido dispersión se laminó de nuevo de forma similar sobre el tejido preparado sin tejer de la membrana obtenida para rellenar de ese modo lo suficiente los vacíos del tejido preparado sin tejer con el líquido dispersión; y esta membrana se secó en un horno a 90 °C durante un periodo adicional de 20 min.

40 El "tejido preparado sin tejer impregnando lo suficiente con el líquido de dispersión" obtenido de ese modo se sometió a un tratamiento térmico en un horno a 170 °C durante 1 hora para obtener de ese modo una membrana de electrolito de aproximadamente 40 mm de espesor de membrana.

Los resultados de la evaluación de la membrana de electrolito se muestran en la Tabla 1.

45 El contenido de humedad en equilibrio de la membrana de electrolito obtenida fue de un 12 % en masa para ASF1.

El contenido de humedad máximo de la membrana de electrolito en agua a 25 °C durante 3 horas fue de un 23 % en masa para ASF1. Aquí, el contenido de humedad máximo es el valor máximo observado en la medición del contenido de humedad en equilibrio.

50 El cambio dimensional en la dirección del plano de la membrana de electrolito fue de un 14 %, y la resistencia a la ruptura fue de 570 kgf/cm².

55 A continuación, se llevó a cabo un ensayo de carga y descarga usando la membrana de electrolito como diafragma de una batería secundaria de flujo redox de vanadio. El experimento de carga y descarga se llevó a cabo usando la membrana de electrolito obtenida a partir de ASF1 y después de que se alcanzara lo suficiente el equilibrio en la solución de electrolito; y después de eso, después de que se alcanzara el estado estable, se midieron la resistividad eléctrica de la celda y la resistividad de corriente en la etapa inicial. La eficacia de corriente/resistividad eléctrica de la celda de la membrana de electrolito fue (97,5 %/0,90 $\Omega \cdot \text{cm}^2$).

60 A continuación, se llevó a cabo un ensayo de durabilidad mediante el uso de la membrana de electrolito producida usando ASF1 anterior (líquido de dispersión de resina de PFSA) y llevando a cabo 200 ciclos de carga y descarga y examinando la variación.

65 Como resultado, la eficacia de corriente (%)/resistividad eléctrica de la celda ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) fue (97,3 %/0,90 $\Omega \cdot \text{cm}^2$), que dio una variación muy pequeña en comparación con la eficacia de corriente (%)/resistividad eléctrica de la celda ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) en la etapa inicial, revelando de ese modo que la membrana de electrolito fue excelente en resistencia a la

oxidación.

[Ejemplo de referencia 6]

5 Se obtuvo una membrana de electrolito mediante un método similar que en el Ejemplo de referencia 5, excepto por el uso de un tejido preparado sin tejer compuesto por aramida (fabricado por Poval Kogyo Co., Ltd., AH20CC) (espesor de membrana: 20 mm, porosidad: 90 %).

10 El contenido de humedad en equilibrio de la membrana de electrolito obtenida fue de un 12 % en masa, y el contenido de humedad máximo de la misma en agua a 25 °C durante 3 horas fue de un 23 % en masa.

Se midió el cambio dimensional en la dirección del plano de la membrana de electrolito obtenida, y fue de un 8 %, que fue un cambio dimensional pequeño.

15 Como resultado de llevar a cabo un ensayo de carga y descarga mediante un método similar que en el Ejemplo 1, la eficacia de corriente (%)/resistividad eléctrica de la celda ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) en la etapa inicial fue (97,5/0,90).

20 Como resultado de llevar a cabo 200 ciclos de carga y descarga como el ensayo de durabilidad, la eficacia de corriente/resistividad eléctrica de la celda fue (97,3 %/0,90 $\Omega \cdot \text{cm}^2$), dando una variación muy pequeña en comparación con la eficacia de corriente (%)/resistividad eléctrica de la celda ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) en la etapa inicial, y exhibiendo una excelente durabilidad.

[Ejemplo de referencia 7]

25 Se obtuvo una membrana de electrolito mediante un método similar que en el Ejemplo de referencia 5, excepto por el uso de una membrana porosa de poliolefina (fabricada por DSM Solutech BV, calidad: Solupor 3PO7A, espesor de membrana: 8 mm, porosidad: 86 %).

30 El contenido de humedad en equilibrio de la membrana de electrolito obtenida fue de un 13 % en masa, y el contenido de humedad máximo de la misma en agua a 25 °C durante 3 horas fue de un 22 % en masa.

Se midió el cambio dimensional en la dirección del plano de la membrana de electrolito obtenida, y fue de un 11 %.

35 Como resultado de llevar a cabo un ensayo de carga y descarga mediante un método similar que en el Ejemplo 1, la eficacia de corriente (%)/resistividad eléctrica de la celda ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) en la etapa inicial fue (98,3/0,95).

40 Como resultado de llevar a cabo 200 ciclos de carga y descarga como el ensayo de durabilidad, la eficacia de corriente/resistividad eléctrica de la celda fue (98,2 %/0,95 $\Omega \cdot \text{cm}^2$), dando una variación muy pequeña en comparación con la eficacia de corriente (%)/resistividad eléctrica de la celda ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) en la etapa inicial, y exhibiendo una excelente durabilidad.

45 Con respecto a la estructura de múltiples capas de la membrana microporosa de poliolefina, la membrana microporosa de poliolefina se cortó en una tira de aproximadamente 3 mm x 15 mm, y se sometió a un tratamiento de tinción de vapor con óxido de rutenio, y después de eso se rompió por congelación para fabricar de ese modo una muestra para observar la sección transversal de la membrana microporosa de poliolefina.

50 La pieza rota se fijó en una etapa de muestra, y después de eso se sometió a un tratamiento de revestimiento de plasma de osmio (tratamiento de electroconducción) para preparar de ese modo una muestra para observar la forma de la sección transversal.

55 La observación de la forma de la muestra para observar la forma de la sección transversal se llevó a cabo usando un SEM (fabricado por Hitachi, Ltd., n.º de producto S-4700, tensión de aceleración: 5 kV, detector: detector de electrones secundario, detector de electrones por reflexión), y se observó que la muestra tenía una estructura de múltiples capas a partir de la imagen observada. La membrana microporosa tiene una estructura de múltiples capas que puede suprimir el cambio dimensional, y puede mejorar la resistencia de la membrana. Dado que además se lleva a cabo la impregnación con una solución de electrolito y se dispersa de forma apropiada la tensión oportuna para el cambio de volumen, se puede proporcionar un efecto de mejora de la durabilidad.

[Ejemplo 8]

60 (1) Producción de un líquido de dispersión de resina de PFSA (ASF2)

65 La resina de PFSA obtenida en el Ejemplo 1 se puso en una autoclave de 5 l junto con una solución acuosa de etanol (agua:etanol = 85:15 (en proporción en masa)), y la autoclave se cerró herméticamente; y la mezcla se calentó hasta 160 °C con agitación mediante una cuchilla, y la temperatura se mantuvo durante 5 horas.

Después de eso, la autoclave se enfrió espontáneamente, y se preparó de ese modo un líquido de dispersión homogénea de un 5 % en masa de la resina de PFSA.

5 A continuación, se añadieron 100 g de agua pura a 100 g del líquido de dispersión de resina de PFSA, y se agitaron; y después de eso, mientras el líquido de dispersión se calentaba a 80 °C y se agitaba, el líquido de dispersión se concentró hasta un 20 % en masa en términos de concentración de contenido de sólidos.

El líquido de dispersión obtenido de la resina A1 de PFSA se hizo un líquido de dispersión (ASF2).

10 (2) Producción de una membrana de electrolito

Se obtuvo una membrana de electrolito mediante un método similar que en el Ejemplo 1 y mediante el uso del mismo material de refuerzo que en el Ejemplo 1, excepto por el uso del líquido de dispersión ASF2.

15 El contenido de humedad en equilibrio de la membrana de electrolito obtenida fue de un 14 % en masa, y el contenido de humedad máximo de la misma en agua a 25 °C durante 3 horas fue de un 26 % en masa.

Se midió el cambio dimensional en la dirección del plano de la membrana de electrolito obtenida, y fue de un 16 %.

20 Como resultado de llevar a cabo un ensayo de carga y descarga mediante un método similar que en el Ejemplo 1, la eficacia de corriente (%)/resistividad eléctrica de la celda ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) en la etapa inicial fue 95,0/0,95.

25 Como resultado de llevar a cabo 200 ciclos de carga y descarga como el ensayo de durabilidad, la eficacia de corriente/resistividad eléctrica de la celda fue (92,1 %/1,05 $\Omega \cdot \text{cm}^2$), que exhibió una variación muy pequeña en comparación con la eficacia de corriente (%)/resistividad eléctrica de la celda ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) en la etapa inicial, revelando de ese modo que la membrana de electrolito fue excelente en durabilidad.

[Ejemplo de referencia 9]

30 (Producción de una membrana de electrolito)

Se obtuvo una membrana de electrolito mediante el uso del mismo material de refuerzo que en el Ejemplo de referencia 5, y mediante un método similar que en el Ejemplo de referencia 5, excepto por el uso del líquido de dispersión ASF2.

35 El contenido de humedad en equilibrio de la membrana de electrolito obtenida fue de un 16 % en masa, y el contenido de humedad máximo de la misma en agua a 25 °C durante 3 horas fue de un 27 % en masa.

Se midió el cambio dimensional en la dirección del plano de la membrana de electrolito obtenida, y fue de un 17 %.

40 Como resultado de llevar a cabo un ensayo de carga y descarga mediante un método similar que en el Ejemplo 1, la eficacia de corriente (%)/resistividad eléctrica de la celda ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) en la etapa inicial fue 95,0/0,95.

45 Como resultado de llevar a cabo 200 ciclos de carga y descarga como el ensayo de durabilidad, la eficacia de corriente/resistividad eléctrica de la celda fue (91,7 %/1,05 $\Omega \cdot \text{cm}^2$), dando una variación muy pequeña en comparación con la eficacia de corriente (%)/resistividad eléctrica de la celda ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) en la etapa inicial, y exhibiendo una excelente durabilidad.

[Ejemplo de referencia 10]

50 Se obtuvo una membrana de electrolito mediante un método similar que en el Ejemplo de referencia 5, excepto por el uso de un tejido preparado mediante tejido usando fibra de PTFE y fabricado mediante trama plana.

55 El contenido de humedad en equilibrio de la membrana de electrolito obtenida fue de un 13 % en masa, y el contenido de humedad máximo de la misma en agua a 25 °C durante 3 horas fue de un 22 % en masa.

Se midió el cambio dimensional en la dirección del plano de la membrana de electrolito obtenida, y fue de un 14 %.

60 Como resultado de llevar a cabo un ensayo de carga y descarga mediante un método similar que en el Ejemplo 1, la eficacia de corriente (%)/resistividad eléctrica de la celda ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) en la etapa inicial fue (97,0/0,95).

65 Como resultado de llevar a cabo 200 ciclos de carga y descarga como el ensayo de durabilidad, la eficacia de corriente/resistividad eléctrica de la celda fue (96,8 %/0,95 $\Omega \cdot \text{cm}^2$), dando una variación muy pequeña en comparación con la eficacia de corriente (%)/resistividad eléctrica de la celda ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) en la etapa inicial, y exhibiendo una excelente durabilidad.

[Ejemplo Comparativo 1]

(Producción de una membrana de electrolito)

5 El líquido de dispersión (ASF1) preparado en el Ejemplo 1 se fundió en una película de poliimida como lámina de vehículo mediante un método habitual bien conocido, y se expuso a aire caliente a 120 °C (20 min) para evaporar casi completamente el disolvente para secar el líquido de dispersión para formar de ese modo una membrana.

10 Esta membrana se sometió a un tratamiento térmico en una atmósfera de aire caliente en unas condiciones de 160 °C durante 10 min para obtener de ese modo una membrana de electrolito de 20 mm de espesor de membrana.

El contenido de humedad en equilibrio de la membrana de electrolito obtenida fue de un 12 % en masa, y el contenido de humedad máximo de la misma en agua a 25 °C durante 3 horas fue de un 23 % en masa.

15 Se midió el cambio dimensional en la dirección del plano de la membrana de electrolito obtenida, y fue de un 24 %.

Como resultado de llevar a cabo un ensayo de carga y descarga mediante un método similar que en el Ejemplo 1, la eficacia de corriente (%)/resistividad eléctrica de la celda ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) fue 93,0/0,85, que estuvo en un nivel inferior que en los Ejemplos.

20 Como resultado de llevar a cabo 200 ciclos de carga y descarga como el ensayo de durabilidad, la eficacia de corriente/resistividad eléctrica de la celda fue (84,4 %/1,20 $\Omega \cdot \text{cm}^2$), dando una gran variación en comparación con la eficacia de corriente (%)/resistividad eléctrica de la celda ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) en la etapa inicial, y exhibiendo también una durabilidad inferior.

25 Los resultados de la medición de las propiedades físicas de los Ejemplos 1 a 4, 8, Ejemplos de referencia 5-7, 9, 10 y el Ejemplo Comparativo 1 anteriores se muestran en la Tabla 1.

[Tabla 1]

	Polímero de polieletrólito			Material de refuerzo					Membrana de polieletrólito					Ensayo de carga y descarga de batería de flujo redox						
	Polímero	MFI (g/10 min)	Peso equivalente (g/eq)	Material	Espesor de membrana (µm)	Distribución de poro (relación de presencia)	Módulo elástico (MPa)	Porosidad (%)	Composición	Espesor de membrana (µm)	Resistencia kgf/cm ²	Cambio dimensional (en la dirección de plano) (%)	Contenido de humedad en equilibrio de membrana (25 °C) (% en masa)	Contenido de humedad máximo de membrana (25 °C) (% en masa)	Espesor de membrana de electrolito (µm)	Eficacia de corriente (%) (inicial)	Resistividad eléctrica de la celda ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) (inicial)	Eficacia de corriente (%) (después de 200 ciclos)	Resistividad eléctrica de la celda ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) (después de 200 ciclos)	Tasa de impregnación de polímero de la capa de refuerzo
Ejemplo 1	A1	1,5	650	PTFE	10	1,00	MD/TD 25/17	82	ASF1	25	-	14	12	23	25	97,5	0,90	97,3	0,90	A
Ejemplo 2	A1	1,5	650	PTFE	12	1,00	MD/TD 400/200	90	ASF1	20	-	8	12	23	20	97,5	0,90	97,3	0,90	A
Ejemplo 3	A1	1,5	650	PTFE	8	1,00	MD/TD 400/200	90	ASF1	20	-	8	12	23	20	97,5	0,90	97,3	0,90	A
Ejemplo 4	A1	1,5	650	PTFE	12	1,00	MD/TD 200/450	90	ASF1	25	-	5	12	23	25	97,5	0,90	97,3	0,90	A
Ejemplo de referencia 5	A1	1,5	650	Poliéster aromático	20	-	-	83	ASF1	40	570	14	12	23	40	97,5	0,90	97,3	0,90	B
Ejemplo de referencia 6	A1	1,5	650	Aramida	20	-	-	90	ASF1	25	1700	8	12	23	25	97,5	0,90	97,3	0,90	B
Ejemplo de referencia 7	A1	1,5	650	Polioléfina	8	-	-	86	ASF1	20	720	11	13	22	20	98,3	0,95	98,2	0,95	B
Ejemplo 8	A1	1,5	650	PTFE	10	1,00	MD/TD 25/17	82	ASF2	30	-	16	14	26	30	95,0	0,95	92,1	1,05	C
Ejemplo de referencia 9	A1	1,5	650	Poliéster aromático	20	-	-	83	ASF2	45	-	17	16	27	45	95,0	0,95	91,7	1,05	C
Ejemplo de referencia 10	A1	1,5	650	PTFE	27	-	-	75	ASF1	45	-	14	13	22	45	97,0	0,95	96,8	0,95	B
Ejemplo Comparativo 1	A1	1,5	650	-	-	-	-	-	ASF1	20	-	24	12	23	20	93,0	0,85	84,4	1,20	-

30 La presente solicitud se basa en el documento de Solicitud de Patente Japonesa (Solicitud de Patente Japonesa n.º 2011-290020), presentado el 28 de diciembre de 2011 en la Oficina de Patentes de Japón, un documento de Solicitud de Patente Japonesa (Solicitud de Patente Japonesa n.º 2012-010454), presentado el 20 de enero de 2012 en la Oficina de Patentes de Japón.

Aplicabilidad industrial

40 La membrana de electrolito de acuerdo con la presente invención es aplicable industrialmente como un diafragma para una batería secundaria de flujo redox.

Lista de números de referencia

- 1 ELECTRODO POSITIVO
- 45 2 CÁMARA DE CELDA DE ELECTRODO POSITIVO
- 3 ELECTRODO NEGATIVO
- 4 CÁMARA DE CELDA DE ELECTRODO NEGATIVO

5	MEMBRANA DE ELECTROLITO
6	BAÑO ELECTROLÍTICO
7	TANQUE DE SOLUCIÓN DE ELECTROLITO DE ELECTRODO POSITIVO
8	TANQUE DE SOLUCIÓN DE ELECTROLITO DE ELECTRODO NEGATIVO
5	9
	CONVERTIDOR AC/DC

Varias características de la presente divulgación se describirán ahora con referencia a los siguientes párrafos numerados (párrs.).

10 [párr. 1] Batería secundaria de flujo rédox que comprende un baño electrolítico que comprende:

una cámara de celda de electrodo positivo que comprende un electrodo positivo compuesto por un electrodo de carbono;
 una cámara de celda de electrodo negativo que comprende un electrodo negativo compuesto por un
 15 electrodo de carbono; y
 una membrana de electrolito como diafragma para separar la cámara de celda de electrodo positivo y la cámara de celda de electrodo negativo,
 en la que la cámara de celda de electrodo positivo comprende una solución de electrolito de electrodo positivo que comprende una sustancia activa; y la cámara de celda de electrodo negativo comprende una
 20 solución de electrolito de electrodo negativo que comprende una sustancia activa;
 en la que la batería secundaria de flujo rédox se carga y se descarga basándose en los cambios de las valencias de las sustancias activas en las soluciones de electrolito;
 en la que la membrana de electrolito comprende una composición de resina de intercambio iónico que comprende un polímero de polielectrolito como componente principal, y
 25 en la que la membrana de electrolito tiene un material de refuerzo compuesto de una membrana microporosa basada en flúor.

[párr. 2] Una batería secundaria de flujo rédox que comprende un baño electrolítico que comprende:

30 una cámara de celda de electrodo positivo que comprende un electrodo positivo compuesto por un electrodo de carbono;
 una cámara de celda de electrodo negativo que comprende un electrodo negativo compuesto por un electrodo de carbono; y una membrana de electrolito como diafragma para separar la cámara de la celda del electrodo positivo y la cámara de la celda del electrodo negativo,
 35 en la que la cámara de celda de electrodo positivo comprende una solución de electrolito de electrodo positivo que comprende una sustancia activa; y la cámara de celda de electrodo negativo comprende una solución de electrolito de electrodo negativo que comprende una sustancia activa;
 en la que la batería secundaria de flujo rédox se carga y descarga en función de los cambios en las valencias de la sustancia activa en las soluciones de electrolitos;
 40 en la que la membrana de electrolito comprende una composición de resina de intercambio iónico que comprende un polímero de polielectrolito como componente principal; y
 en la que la membrana de electrolito tiene un material de refuerzo compuesto de una tejido preparado sin tejer y/o una membrana microporosa basada en hidrocarburos.

45 [párr. 3] Una batería secundaria de flujo rédox que comprende un baño electrolítico que comprende:

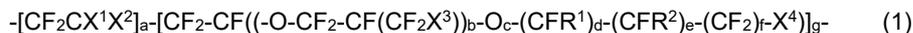
una cámara de celda de electrodo positivo que comprende un electrodo positivo compuesto por un electrodo de carbono;
 una cámara de celda de electrodo negativo que comprende un electrodo negativo compuesto por un
 50 electrodo de carbono; y una membrana de electrolito como diafragma para separar la cámara de la celda del electrodo positivo y la cámara de la celda del electrodo negativo,
 en la que la cámara de celda de electrodo positivo comprende una solución de electrolito de electrodo positivo que comprende una sustancia activa; y la cámara de celda de electrodo negativo comprende una solución de electrolito de electrodo negativo que comprende una sustancia activa;
 55 en la que la batería secundaria de flujo rédox se carga y descarga en función de los cambios en las valencias de la sustancia activa en las soluciones de electrolitos;
 en la que la membrana de electrolito comprende una composición de resina de intercambio iónico que comprende un polímero de polielectrolito como componente principal; y
 en la que la membrana de electrolito tiene un material de refuerzo compuesto de un tejido preparado mediante tejido.
 60

[párr. 4] La batería secundaria de flujo rédox de acuerdo con uno cualquiera de los párrafos 1 a 3, en la que el material de refuerzo tiene una estructura en la que el material de refuerzo está impregnado con el polímero de polielectrolito, y un volumen interno del material de refuerzo está sustancialmente ocluido.

65 [párr. 5] La batería secundaria de flujo rédox de acuerdo con uno cualquiera de los párr. 1 a 4, en la que la

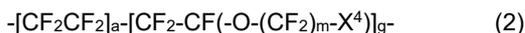
batería secundaria de flujo rédox es una batería secundaria de flujo rédox de tipo vanadio que usa soluciones de electrolitos de ácido sulfúrico que comprenden vanadio como la solución electrolítica de electrodo positivo y la solución electrolítica de electrodo negativo.

[párr. 6] La batería secundaria de flujo rédox de acuerdo con uno cualquiera de los párr. 1 a 5, en la que la membrana de electrolito comprende, como el polímero de polielectrolito, la composición de resina de intercambio iónico que comprende como componente principal un polímero de polielectrolito basado en flúor que tiene una estructura representada por la siguiente fórmula (1):



en la que X¹, X² y X³ cada una independientemente representa uno o más seleccionado entre el grupo que consiste en átomos de halógeno y grupos perfluoroalquilo que tienen de 1 a 3 átomos de carbono; X⁴ representa COOZ, SO₃Z, PO₃Z₂ o PO₃HZ en los que Z representa un átomo de hidrógeno, un átomo de metal alcalino, un átomo de metal alcalinotérreo o aminas (NH₄, NH₃R₁, NH₂R₁R₂, NHR₁R₂R₃, NR₁R₂R₃R₄), en las que R₁, R₂, R₃ y R₄ cada una independientemente representan uno o más seleccionado entre el grupo que consiste en grupos alquilo y grupos areno, cuando X⁴ es PO₃Z₂, Z puede ser idéntico o diferente; R¹ y R² cada uno independientemente representa uno o más seleccionado entre el grupo que consiste en átomos de halógeno y grupos perfluoroalquilo que tienen de 1 a 10 átomos de carbono; y a y g representan números que satisfacen 0 < a < 1, 0 < g < 1, y a + g = 1, b representa un número entero de 0 a 8, c representa 0 o 1, y d, e y f cada uno independientemente, representan un número entero de 0 a 6 (con la condición de que d, e y f no sean 0 al mismo tiempo).

[para. 7] La batería secundaria de flujo rédox de acuerdo con uno cualquiera de los párr. 1 a 6, en la que la membrana de electrolito comprende, como el polímero de polielectrolito, la composición de resina de intercambio iónico que comprende como componente principal una resina de ácido perfluorocarbonosulfónico (PFSA) que es un polímero de polielectrolito basada en flúor que tiene una estructura representada por la siguiente fórmula (2):



en la que a y g representan números que satisfacen 0 < a < 1, 0 < g < 1, y a + g = 1; m representa un número entero de 1 a 6; y X⁴ representa SO₃H.

[párr. 8] La batería secundaria de flujo rédox de acuerdo con uno cualquiera de los párr. 1 a 7, en la que el polímero de polielectrolito tiene un peso equivalente EW (masa seca en gramos por equivalente de grupos de intercambio iónico) de 300 a 1300 g/eq; y la membrana de electrolito tiene un contenido de humedad de equilibrio del 5 al 80 % en masa.

[párr. 9] La batería secundaria de flujo rédox de acuerdo con uno cualquiera de los párr. 1 a 8, en la que la composición de resina de intercambio iónico comprende 0,1 a 20 partes en masa de una resina de éter de polifenileno y/o una resina de sulfuro de polifenileno con respecto a 100 partes en masa de polímero de polielectrolito.

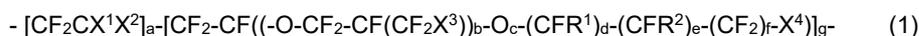
[párr. 10] Una membrana de electrolito para una batería secundaria de flujo rédox, que comprende una composición de resina de intercambio iónico que comprende un polímero de polielectrolito como componente principal, y que tiene una membrana microporosa basada en flúor como material de refuerzo

[párr. 11] Una membrana de electrolito para una batería secundaria de flujo rédox, que comprende una composición de resina de intercambio iónico que comprende un polímero de polielectrolito como componente principal, y que tiene un material de refuerzo compuesto de una tejido preparado sin tejer y/o una membrana microporosa basada en hidrocarburos,

[párr. 12] Una membrana de electrolito para una batería secundaria de flujo rédox, que comprende una composición de resina de intercambio iónico que comprende un polímero de polielectrolito como componente principal y que tiene un material de refuerzo compuesto de una tejido preparado mediante tejido.

[párr. 13] La membrana de electrolito para la batería secundaria de flujo rédox de acuerdo con uno cualquiera de los párrafos 10 a 12, en la que el material de refuerzo tiene una estructura en la cual el material de refuerzo está impregnado con el polímero de polielectrolito, y un volumen interno del material de refuerzo para el la batería secundaria de flujo rédox está sustancialmente ocluida.

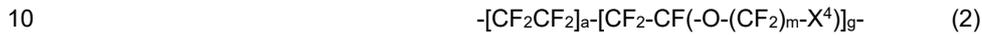
[párr. 14] La membrana de electrolito para la batería secundaria de flujo rédox de acuerdo con uno cualquiera de los párr. 10 a 13, que comprende, como el polímero de polielectrolito, una composición de resina de intercambio iónico que comprende como componente principal un polímero de polielectrolito basado en flúor que tiene una estructura representada por lo siguiente fórmula (1):



en la que X¹, X² y X³ cada una independientemente representa uno o más seleccionado entre el grupo que consiste en átomos de halógeno y grupos perfluoroalquilo que tienen de 1 a 3 átomos de carbono; X⁴ representa COOZ, SO₃Z, PO₃Z₂ o PO₃HZ en los que Z representa un átomo de hidrógeno, un átomo de metal alcalino, un átomo de metal alcalinotérreo o aminas (NH₄, NH₃R₁, NH₂R₁R₂, NHR₁R₂R₃, NR₁R₂R₃R₄), en las que R₁, R₂, R₃ y R₄ cada una independientemente representa uno o más seleccionado entre el grupo que consiste en grupos alquilo y grupos areno, cuando X⁴ es PO₃Z₂, Z puede ser idéntico o diferente; R¹ y R² cada uno independientemente representa uno o más seleccionado entre el grupo que consiste en átomos de halógeno y

grupos perfluoroalquilo que tienen de 1 a 10 átomos de carbono; y a y g representan números que satisfacen $0 < a < 1, 0 < g < 1$, y $a + g = 1$, b representa un número entero de 0 a 8, c representa 0 o 1, y d, e y f cada uno independientemente, representan un número entero de 0 a 6 (con la condición de que d, e y f no sean 0 al mismo tiempo).

5 [párr. 15] La membrana de electrolito para la batería secundaria de flujo rédox de acuerdo con uno cualquiera de los párr. 10 a 14, en la que el polímero de polielectrolito es una resina de ácido perfluorocarbonosulfónico (PFSA) que es un polímero de polielectrolito basada en flúor que tiene una estructura representada por la siguiente fórmula (2):



en la que a y g representan números que satisfacen $0 < a < 1, 0 < g < 1$, y $a + g = 1$; m representa un número entero de 1 a 6; y X^4 representa SO_3H .

15 [párr. 16] La membrana de electrolito para la batería secundaria de flujo rédox de acuerdo con uno cualquiera de los párr. 10 a 15, en la que el polímero de polielectrolito tiene un peso equivalente EW (masa seca en gramos por equivalente de grupos de intercambio iónico) de 300 a 1300 g/eq; y la membrana de electrolito tiene un contenido de humedad de equilibrio del 5 al 80 % en masa.

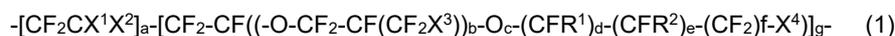
20 [párr. 17] La membrana de electrolito para la batería secundaria de flujo rédox de acuerdo con uno cualquiera de los párr. 10 a 16, en la que la composición de resina de intercambio iónico comprende de 0,1 a 20 partes en masa de una resina de éter de polifenileno y/o una resina de sulfuro de polifenileno con respecto a 100 partes en masa del polímero de polielectrolito.

[párr. 18] La membrana de electrolito para la batería secundaria de flujo rédox de acuerdo con uno cualquiera de los párr. 10 a 17, en la que la membrana de electrolito para la batería secundaria de flujo rédox se somete a un tratamiento térmico a 130 a 200 °C durante 1 a 60 min.

25

REIVINDICACIONES

1. Uso de una membrana de electrolito en una batería secundaria de flujo rédox, la membrana de electrolito comprende una composición de resina de intercambio iónico que comprende un polímero de polielectrolito como componente principal, y que tiene una membrana microporosa basada en flúor como material de refuerzo; en la que el polímero de polielectrolito es un polímero de polielectrolito basada en flúor que tiene una estructura representada por la siguiente fórmula (1):



en la que X¹, X² y X³ cada uno representa independientemente uno o más seleccionados del grupo que consiste en átomos de halógeno y grupos perfluoroalquilo que tienen 1 a 3 átomos de carbono;

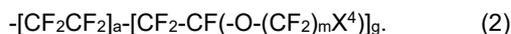
X⁴ representa COOZ, SO₃Z, PO₃Z₂ o PO₃HZ en la que Z representa un átomo de hidrógeno, un átomo de metal alcalino, un átomo de metal alcalinotérreo, NH₄, NH₃R₁, NH₂R₁R₂, NHR₁R₂R₃ o NR₁R₂R₃R₄; en la que R₁, R₂, R₃ y R₄ cada uno representa independientemente uno o más seleccionados del grupo que consiste en grupos alquilo o grupos areno, cuando X⁴ es PO₃Z₂, Z puede ser idéntico o diferente;

R¹ y R² cada uno representa independientemente uno o más seleccionados del grupo que consiste en átomos de halógeno y grupos perfluoroalquilo y grupos fluorocloroalquilo que tienen de 1 a 10 átomos de carbono; y

a y g representan números que satisfacen 0 < a < 1, 0 < g < 1, y a + g = 1, b representa un número entero de 0 a 8, c representa 0 o 1, y d, e y f cada uno independientemente, representan un número entero 0 a 6 con la condición de que d, e y f no sean 0 al mismo tiempo;

en la que la membrana microporosa basada en flúor tiene una estructura en la cual la membrana microporosa basada en flúor está impregnada con el polímero de polielectrolito, y el 90 % o más del volumen interno de la membrana microporosa basada en flúor está ocluida; y en la distribución de poros de la membrana microporosa basada en flúor, la relación del número de poros cuyos diámetros de poro son 0,08 mm a 5,0 mm al número total de poros de la membrana microporosa, medido en el intervalo de medición del diámetro de poro de 0,065 mm a 10,0 mm mediante un método de punto medio de burbuja seca usando el método de punto de burbuja descrito en JIS-K-3832, de la membrana microporosa basada en flúor es 0,5 o mayor.

2. El uso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el polímero de polielectrolito es una resina de ácido perfluorocarbonosulfónico que es un polímero de polielectrolito basada en flúor que tiene una estructura representada por la siguiente fórmula (2):



en la que a y g representan números que satisfacen 0 < a < 1, 0 < g < 1, y a + g = 1;

m representa un número entero de 1 a 6; y

X⁴ representa SO₃H.

3. El uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, en el que el polímero de polielectrolito tiene un peso equivalente EW, masa seca en gramos por equivalente de grupos de intercambio iónico, de 300 a 1300 g/eq; y la membrana de electrolito tiene un contenido de humedad de equilibrio del 5 al 80 % en masa.

4. El uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la composición de resina de intercambio iónico comprende de 0,1 a 20 partes en masa de una resina de éter de polifenileno y/o una resina de sulfuro de polifenileno con respecto a 100 partes en masa del polímero de polielectrolito

FIG.1

