

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開2022-143654
(P2022-143654A)

(43)公開日 令和4年10月3日(2022.10.3)

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード(参考)		
<i>C 0 8 J</i>	<i>5/18</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 0 8 J</i>	<i>5/18</i>	C F G	<i>4 F 0 7 1</i>
<i>C 0 8 L</i>	<i>101/12</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 0 8 L</i>	<i>101/12</i>		<i>4 J 0 0 2</i>
<i>C 0 8 L</i>	<i>77/10</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 0 8 L</i>	<i>77/10</i>		<i>5 G 3 0 1</i>
<i>H 0 1 M</i>	<i>10/0565</i>	<i>(2010.01)</i>	<i>H 0 1 M</i>	<i>10/0565</i>		<i>5 H 0 2 9</i>
<i>H 0 1 M</i>	<i>12/06</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>H 0 1 M</i>	<i>12/06</i>	F	<i>5 H 0 3 2</i>
審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 18 頁) 最終頁に続く						

(21)出願番号	特願2021-44294(P2021-44294)	(71)出願人	000003159
(22)出願日	令和3年3月18日(2021.3.18)		東レ株式会社
			東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号
		(72)発明者	孫 澤蒙
			滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内
		(72)発明者	生駒 啓
			滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内
		(72)発明者	島津 綾子
			滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内
		(72)発明者	猿渡 彩
			滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内
最終頁に続く			

(54)【発明の名称】ポリマー膜、複合膜、電池用電解質膜、電極複合体およびポリマー膜の製造方法

(57)【要約】

【課題】イオン伝導性に優れ、さらに良好な耐デンドライト性、液分離性および帯電防止性を有するポリマー膜を提供する。

【解決手段】25℃におけるイオン伝導度が $1.0 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$ 以上、表面比抵抗が $10^{14} \Omega/\text{cm}^2$ 以下、さらに片面に水と15min接触する際、水が透過しないことを特徴とするポリマー膜。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

25℃におけるイオン伝導度が $1.0 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$ 以上、表面比抵抗が $10^{14} \Omega/\text{cm}^2$ 以下、さらに片面に水と15min接触する際、水が透過しないことを特徴とするポリマー膜。

【請求項 2】

ポリマーとイオン液体を含有することを特徴とする請求項 1 のポリマー膜。

【請求項 3】

電解液に8h含浸後の厚み増加倍率が1以下であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のポリマー膜。

10

【請求項 4】

透気度が10000S以上であることを特徴とする請求項 1～3 のいずれかに記載のポリマー膜。

【請求項 5】

140℃から300℃まで加熱し300℃で2h保持する際、重量減少率が5%以上であることを特徴とする請求項 1～4 のいずれかに記載のポリマー膜。

【請求項 6】

アラミドポリマーを含有する請求項 1～5 のいずれかに記載のポリマー膜。

【請求項 7】

請求項 1～6 のいずれかに記載のポリマー膜を、空孔を有する基材上に形成してなる複合膜。

20

【請求項 8】

請求項 1～6 のいずれかに記載のポリマー膜、または請求項 7 に記載の複合膜を用いてなる電池用電解質膜。

【請求項 9】

請求項 1～6 のいずれかに記載のポリマー膜を、電池用電極上に形成してなる電極複合体。

【請求項 10】

ポリマーにイオン液体を添加することを特徴とする請求項 1～6 のいずれかのポリマー膜の製造方法。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

イオン伝導性に優れ、さらに良好な耐デンドライト性、液分離性および帯電防止性を有するポリマー膜に関するものである。

【背景技術】

【0002】

電池の軽量化および高エネルギー化に向け、金属Li負極、全固体、空気電池などが盛んに研究されている。特に、正極が空気をエネルギー源とする空気極に進化することで、現行酸化物に対して圧倒的な軽量化が可能になることから注目されている。しかし、実用化に向けて負極、セパレータ、電解液等の設計に課題が多く残されている。

40

【0003】

セパレータについて、まずイオン伝導性および生産性が求められる。さらに、空気電池を安定に作動させるために、耐デンドライト性および液分離性も求められる。正極および負極に合わせて電解液を選ぶことにより電池の性能向上になるが、異なる電解液を使用する場合、特に非水電解液系と水電解液系を使用する場合、セパレータには電解液が混合しないように液分離性が求められる。これらの性質を両立できるセパレータについてこれまでのところ多くは検討されてこなかった。

【0004】

一般的に電池においては、正負極間のイオン伝導を可能とする一方で正負極の接触による

50

短絡を防ぐため、孔径数十nm～数 μ m程度の貫通空孔を有する多孔質膜や不織布からなるセパレータが用いられている。しかし、空孔を有するセパレータを用いた場合、デンドライト（樹枝状晶）の成長の課題がある。この課題を解決するものとして固体電解質が挙げられ、無機系と有機系とに大別される。さらに有機系は高分子ゲル電解質と高分子固体電解質（真性高分子電解質）とに分けられる。

【0005】

無機固体電解質はアニオン性を有する格子点と金属イオンから構成されており、実用的なイオン伝導度を持つものが多数報告されている（例えば特許文献1）。有機系のうち、電解液をポリマーで半固体化させた高分子ゲル電解質の電池への適用は1975年のFeuilladeらの報告（非特許文献1）に端を発する。その後、現在までに様々な報告（例えば特許文献2）がされており、リチウムポリマー電池として実用化されている。高分子固体電解質の研究は1973年に発表されたWrightの論文（非特許文献2）に端を発し、現在までポリエーテル系を中心に多くの成果が報告されている（例えば特許文献3）。しかしながら、電極との接触性／単独で薄膜化できない／イオン伝導性が低いなど、実用化／高性能化には更なる改良が必要である。

【0006】

以上先行技術文献のように、膜とした際強度を持つポリマーを使用する場合、高いイオン伝導性が期待できなかったため、特許文献4および特許文献5はこれらの課題を改善しようとした。

【0007】

膜とした際強度を持つ芳香族ポリアミドを用いたイオン導電フィルムについては、特許文献4に開示されており、フィルム化した後では電解質溶液が浸透しないような剛直ポリマーを用いながら、フィルムの製造工程で含溶媒（または含洗浄水）と電解質溶液を置換する方法により膨潤ゲルを得ている。一方、特許文献5には、芳香族ポリアミド多孔質膜の空隙中に高分子固体電解質を充填してなる複合膜が開示されている。この膜は、多孔質膜の課題である短絡、変形に対する脆弱性と高分子固体電解質の課題である低強度などについて改良しようとするものである。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】特開2014-13772号公報

【特許文献2】特開2008-159496号公報

【特許文献3】特開2007-103145号公報

【特許文献4】国際公開第95/31499号

【特許文献5】特開平9-302115号公報

【非特許文献】

【0009】

【非特許文献1】G. Feuillade, Ph. Perche, J. Appl. Electrochem., 5, 63 (1975).

【非特許文献2】P. V. Wright, Br. Polym. J., 7, 319 (1975).

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

しかし、特許文献4と特許文献5に記載のフィルムはポリエーテル系高分子電解質と併用する必要があることから、液分離性の実現ができず、特に水系電解液を用いる電池への適用は困難であることが考えられる。また、イオン伝導性も改善する余地がある。

【0011】

本発明は上記事情に鑑みイオン伝導性に優れ、さらに良好な耐デンドライト性、液分離性および帯電防止性を有するポリマー膜を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0012】

上記課題を解決するため、本発明は以下の特徴を有するものである。

- (1) 25°C におけるイオン伝導度が $1.0 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$ 以上、表面比抵抗が $10^{14} \Omega/\text{cm}^2$ 以下、さらに片面に水と15min接触する際、水が透過しないことを特徴とするポリマー膜。
- (2) ポリマーとイオン液体を含有することを特徴とする(1)のポリマー膜。
- (3) 電解液に8h含浸後の厚み増加倍率が1以下であることを特徴とする(1)または(2)に記載のポリマー膜。
- (4) 透気度が10000S以上であることを特徴とする(1)～(3)のいずれかに記載のポリマー膜。
- (5) 140°C から 300°C まで加熱し 300°C で2h保持する際、重量減少率が5%以上であることを特徴とする(1)～(4)のいずれかに記載のポリマー膜。
- (6) アラミドポリマーを含有する(1)～(5)のいずれかに記載のポリマー膜。
- (7) (1)～(6)のいずれかに記載のポリマー膜を、空孔を有する基材上に形成してなる複合膜。
- (8) (1)～(6)のいずれかに記載のポリマー膜、または(7)に記載の複合膜を用いてなる電池用電解質膜。
- (9) (1)～(6)のいずれかに記載のポリマー膜を、電池用電極上に形成してなる電極複合体。
- (10) ポリマーにイオン液体を添加することを特徴とする(1)～(6)のいずれかのポリマー膜の製造方法。

【発明の効果】

【0013】

本発明によれば、イオン伝導性に優れ、さらに良好な耐デンドライト性、液分離性および帯電防止性を有するポリマー膜を提供できる。

【発明を実施するための形態】

【0014】

以下に本発明を詳細に説明する。

【0015】

本発明は、 25°C におけるイオン伝導度が $1.0 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$ 以上、表面比抵抗が $10^{14} \Omega/\text{cm}^2$ 以下、さらに片面に水と15min(分)接触する際、水が透過しないことを特徴とするポリマー膜に関する。本発明の効果を実現するため、上記特性を同時に満たす必要がある。

【0016】

本発明のポリマー膜の 25°C におけるイオン伝導度が $1.0 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$ 以上である。 $1.0 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ 以上であることが好ましく、 $1.0 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 以上であることがより好ましく、 $5.0 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 以上であることがさらに好ましい。本発明のポリマー膜のイオン伝導性は上記イオン伝導度の値で判断する。膜のイオン伝導度を上記範囲内とすることで、電池用電解質膜として使用したときに、イオン透過性が高く、優れた出力特性やサイクル特性が得られる。イオン伝導度が $1.0 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$ 未満の場合、電池用電解質膜として使用したときに、イオン透過性が低く、出力特性の低下が起き、繰り返し使用した際に容量劣化が大きくなる。

【0017】

本発明の優れた帯電防止性を実現するため、ポリマー膜の表面比抵抗が $10^{14} \Omega/\text{cm}^2$ 以下であることが必要である。 $1.0 \times 10^{13} \Omega/\text{cm}^2$ 以下であることが好ましく、 $1.0 \times 10^{11} \Omega/\text{cm}^2$ 以下であることがさらに好ましい。表面比抵抗が $1 \times 10^{14} \Omega/\text{cm}^2$ を超える場合、静電気が生じやすく、膜の表面に異物が付着し、異物起因の欠点発生、およびロール状に巻き取る際にシワや巻きズレが発生する。表面比抵抗を本発明範囲内にすることにより、ポリマー膜に帯電防止性を付与することができ、異物付着

による品質低下課題、および巻き取り性低下等の生産性課題を解決できる。

【0018】

本発明のポリマー膜の片面に水と15min接触する際、水が透過しないことが必要である。本発明の水が透過しないことは、後述の方法にてポリマー膜の片面に塩基性水溶液と接触させ、15min経過した後、水と接触していない面のpH試験紙が青色に変色しないことである。pH試験紙が青色に変色する場合、水がフィルムに透過していることを判断でき、水系電解液を使用する電池への適用は困難である。本発明の液分離性を実現するため、ポリマー膜中に水溶性ポリマーを含有しないことが好ましい。

【0019】

本発明の効果を実現するため、ポリマー膜にポリマーとイオン液体を含有することが好ましい。ポリマーにイオン液体を導入することにより、実質無孔ポリマー膜でもイオン伝導性および帯電防止性を同時に付与することができる。これまで、貫通空孔を有しないポリマー膜を用いることにより耐デンドライト性を向上する方法が多く検討されてきたが、イオン伝導性が多孔質膜対比で大幅に落ちて、実用化には改良する必要がある。イオン液体を用いることにより、空孔構造を有しなくても、高いイオン伝導性を発現することができ、耐デンドライト性とイオン伝導性の両立ができた。これは、イオン液体がポリマー鎖の間に入り込み、膜全体の抵抗が低下し、イオン伝導性が飛躍的に向上したことが考えられる。

【0020】

本発明において用いることができるポリマーは特に規定しないが、液分離性を実現するため、水溶性を有しないポリマーを用いることが好ましい。イオン液体と親和性を有するポリマーが好ましく、イオン液体を含有しても膜としての強度を維持できるポリマーが特に好ましい。これらの特性を満たすものとして、主鎖上に芳香族環を有するポリマーが好適に使用でき、例えば芳香族ポリアミド（アラミド）、芳香族ポリイミド、芳香族ポリアミドイミド、芳香族ポリエーテルケトン、芳香族ポリエーテルエーテルケトン、芳香族ポリアリレート、芳香族ポリサルフォン、芳香族ポリエーテルサルフォン、芳香族ポリエーテルイミド、芳香族ポリカーボネートなどが挙げられる。また、複数のポリマーのブレンドとしてもよい。中でも薄膜化した際に高強度を維持しやすいことから、芳香族ポリアミド（芳香族ポリイミド前駆体である芳香族ポリアミド酸を含む）または芳香族ポリイミドもしくは芳香族ポリアミドイミドが特に好ましい。膜中のポリマーの含有量は特に規定しないが、膜全体の10～95wt%（質量%）であることが好ましく、25～85wt%であることがより好ましく、40～85wt%であることがさらに好ましい。

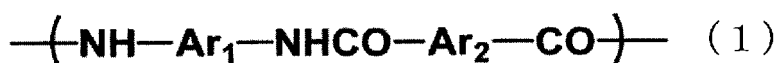
【0021】

本発明において好適に用いることができるポリマーとして、膜を構成するポリマー中に以下の化学式（1）～（3）のいずれかの構造を有するポリマーを含むことが好ましく、芳香族ポリアミドとしては次の化学式（1）、芳香族ポリイミドとしては次の化学式（2）、芳香族ポリアミドイミドとしては次の化学式（3）で表される繰り返し単位を有するものを挙げることができる。

化学式（1）：

【0022】

【化1】



【0023】

化学式（2）：

【0024】

10

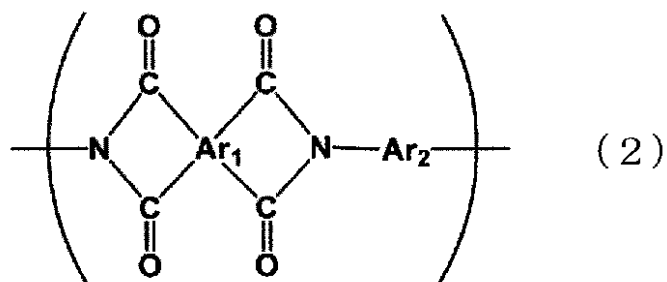
20

30

40

50

【化2】



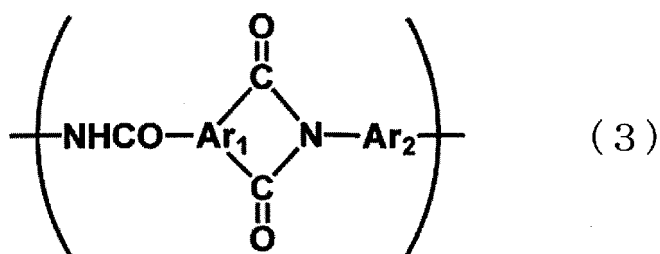
10

【0025】

化学式(3)：

【0026】

【化3】



20

【0027】

ここで、化学式(1)～(3)中のAr1およびAr2は芳香族基であり、それぞれ単一の基であってもよいし、複数の基で、多成分の共重合体であってもよい。また、芳香環上で主鎖を構成する結合手はメタ配向、パラ配向のいずれであってもよい。さらに、芳香環上の水素原子の一部が任意の基で置換されていてもよい。

30

【0028】

本発明において、芳香族ポリアミドまたは芳香族ポリイミドもしくは芳香族ポリアミドイミドを用いた場合、主鎖または側鎖に（主鎖中あるいは側鎖上に）エーテル結合またはチオエーテル結合を有することが好ましい。エーテル結合またはチオエーテル結合の非共有電子対により、電池作動時必要とされるイオンの移動が速くなり、イオン液体と併用するとさらなるイオン伝導性の向上が可能である。

【0029】

本発明におけるイオン液体とは、イオンだけから構成される化合物のうち、室温で液体状になるイオン塩のことを指す（化学工業 2004 VOL. 55 NO. 11）。本発明のイオン液体の種類を限定しなく、市販品を使用してもよく、中和法にて低コストで作成できるものを使用しても優れた効果を確認できる。

40

【0030】

イオン液体はカチオンとアニオンから構成され、その組み合わせを変えることで、様々な特性を付与できる。本発明におけるイオン液体のカチオンおよびアニオンについては特に制限は設けない。

【0031】

カチオンとしては、窒素をイオン中心とするもの、リンをイオン中心とするもの、硫黄をイオン中心とするもの、イオン中心として窒素と硫黄を持つもの、金属元素をイオン中心とするものなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0032】

窒素をイオン中心とするカチオンとしては、ジオクチルアンモニウムイオン、ビス(2-

50

エチルヘキシル) アンモニウムイオンなどのジアルキルアンモニウムイオン、トリオクチルアンモニウムイオン、ジメチルミリスチルアンモニウムイオン、ジメチルパルミチルアンモニウムイオン、ジメチルステアリルアンモニウムイオン、ジメチルベヘニルアンモニウムイオン、ジラウリルメチルアンモニウムイオンなどのトリアルキルアンモニウムイオンや、ジベンジルアンモニウムイオン、トリベンジルアンモニウムイオンなどのジアリールアンモニウムやトリアリールアンモニウムイオンなどが挙げられるがこれに限定されるものではない。本発明のイオン液体において、中和法にて低コストで作成できる観点から、カチオンの構造は含窒素化合物をプロトン化したものであることが好ましく、含窒素化合物の中でも3級アミンをプロトン化した構造を有するものが特に好ましい。また、これらのカチオンにおいては任意の位置にアルキル基に代表される置換基を有していてもよく、置換基の数は複数でもよい。

10

【0033】

リンをイオン中心とするカチオンは、一般的にホスホニウムカチオンと呼ばれ、具体的には、テトラブチルホスホニウム、テトラヘキシルホスホニウム、トリヘキシルテトラデシルホスホニウム、トリフェニルメチルホスホニウム、(2-シアノエチル) トリエチルホスホニウム、(3-クロロプロピル) トリオクチルホスホニウム、トリブチル(4-ビニルベンジル) ホスホニウム、トリイソブチルメチルホスホニウム、トリエチルメチルホスホニウム、トリブチルメチルホスホニウム、トリブチルヘキサデシルホスホニウム、3-(トリフェニルホスホニオ) プロパン-1-スルホン酸などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

20

【0034】

硫黄をイオン中心とするカチオンは、一般的にスルホニウムカチオンと呼ばれ、具体的には、トリエチルスルホニウム、トリブチルスルホニウム、1-エチルテトラヒドロチオフエニウム、1-ブチルテトラヒドロチオフエニウムなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0035】

金属元素をイオン中心とするカチオンは、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、ルビジウムイオン、セシウムイオンなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0036】

本発明のイオン液体のアニオンが、カルボン酸イオン、有機リン酸イオン、スルホン酸イオンなどから選ばれることができるが、これらに限定されるものではない。この中、芳香族カルボン酸イオンであることが好ましい。

30

【0037】

カルボン酸イオンの具体例としては、ホルメート、アセテート、プロピオネート、ブチレートなどが、芳香族カルボン酸イオンとしては、ベンゾエート、サリチレート、p-メチルベンゾエート、p-ニトロベンゾエートなどが、有機リン酸イオンとしては、ジブチルホスフェート、ジエチルホスフェート、ジメチルホスフェートなどが、スルホン酸イオンの具体例としては、メタンスルホネート、p-トルエンスルホネートなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

40

【0038】

本発明のイオン液体は、カチオンが含窒素化合物をプロトン化した構造であり、アニオンが芳香族カルボン酸を脱プロトン化した構造であるイオン塩であることが最も好ましい。カチオンとアニオンを組み合わせたことによって、後述の中和法を用いて低コストで合成することができ、さらに良好なイオン伝導性と帯電防止性を実現することができる。

【0039】

本発明のイオン液体の合成は、一般的なイオン塩の合成法を採用して合成することができる。アンモニウム塩の例を挙げると、アミンをハロゲン化アルキル化合物などと反応させて得られるアンモニウム塩に対して、金属塩を用いたアニオン交換を行い、精製処理を行うことで、目的のアンモニウム塩を得る方法(アニオン交換法)や、アミンと酸を直接反

50

応させて中和することで目的のアンモニウム塩を得る方法（中和法）などがあるが、これらに限定されるものではない。

【0040】

本発明のイオン液体においては、副生成物が生成せず、精製処理を行わなくても使用することから、中和法を用いて合成することが好ましい。原料となるアミンと酸のモル比は1：1であることが特に好ましい。モル比を1：1にすることで、未反応の原料が残らないため、その後の精製処理が不要となる。反応溶媒は必要に応じて用いても構わないが、反応後に溶媒除去を行う必要があるため、無溶媒で反応を行うほうが好ましい。

【0041】

イオン液体の具体例としては、トリオクチルアンモニウムサリチレート、ジオクチルアンモニウムベンゾエート、ジオクチルアンモニウム＝4－メチルベンゾエート、ジオクチルアンモニウム＝4－ニトロベンゾエート、ジオクチルアンモニウムサリチレート、ビス（2－エチルヘキシル）アンモニウムベンゾエート、ビス（2－エチルヘキシル）アンモニウム＝4－メチルベンゾエート、ビス（2－エチルヘキシル）アンモニウム＝4－ニトロベンゾエート、ビス（2－エチルヘキシル）アンモニウムサリチレート、トリオクチルアンモニウムベンゾエート、トリオクチルアンモニウム＝4－メチルベンゾエート、トリオクチルアンモニウム＝4－ニトロベンゾエート、ジメチルミリスチルアンモニウムベンゾエート、ジメチルミリスチルアンモニウム＝4－メチルベンゾエート、ジメチルミリスチルアンモニウム＝4－ニトロベンゾエート、ジメチルミリスチルサリチレート、ジメチルパルミチルアンモニウムベンゾエート、ジメチルパルミチルアンモニウム＝4－メチルベンゾエート、ジメチルパルミチルアンモニウム＝4－ニトロベンゾエート、ジメチルパルミチルサリチレート、ジメチルステアリルアンモニウムベンゾエート、ジメチルステアリルアンモニウム＝4－メチルベンゾエート、ジメチルステアリルアンモニウム＝4－ニトロベンゾエート、ジメチルステアリルサリチレート、ジメチルベヘニルアンモニウムベンゾエート、ジメチルベヘニルアンモニウム＝4－メチルベンゾエート、ジメチルベヘニルアンモニウム＝4－ニトロベンゾエート、ジメチルベヘニルサリチレート、ジラウリルメチルアンモニウムベンゾエート、ジラウリルメチルアンモニウム＝4－メチルベンゾエート、ジラウリルメチルアンモニウム＝4－ニトロベンゾエート、ジラウリルメチルアンモニウムサリチレート、ジベンジルアンモニウムベンゾエート、ジベンジルアンモニウム＝4－メチルベンゾエート、ジベンジルアンモニウム＝4－ニトロベンゾエート、ジベンジルアンモニウムサリチレート、トリベンジルアンモニウムベンゾエート、トリベンジルアンモニウム＝4－メチルベンゾエート、トリベンジルアンモニウム＝4－ニトロベンゾエート、トリベンジルアンモニウムサリチレートなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0042】

本発明のイオン液体の含有量は特に限定しないが、膜全体の5～90wt%含むことが好ましい。より好ましくは15～75wt%である。さらに好ましくは15～60wt%である。イオン液体の含有量を上記範囲とすることで、膜としての強度が十分であり、かつ優れたイオン伝導性および帯電防止性が得られる。

【0043】

本発明のポリマー膜の各構成成分およびその含有量の確認には、特定の手法に限定されないが、プロトン核磁気共鳴分光法（¹H-NMR）やフーリエ変換型赤外分光法（FT-IR）を用いることができる。また、必要に応じて複数の手法を合わせて確認することもできる。

【0044】

本発明のポリマー膜が電解液に8h含浸後の厚み増加倍率が1以下であることが好ましい。0.8以下であることがより好ましく、0.5以下であることがさらに好ましい。電解液分子が小さく、ポリマー分子鎖に入り込み厚みが増加することが予測されるが、液分離性を維持するため上記厚み増加倍率範囲内にすることが好ましい。この厚みの増加倍率がポリマー膜の膨潤性の指標でもあり、高い膨潤性を有するポリマーを含有しても得られた

ポリマー膜として厚み増加倍率は上記範囲内であることが好ましく、高い膨潤性を有するポリマーを含有しないことが特に好ましい。

【0045】

本発明のポリマー膜の透気度が10000S以上であることが好ましい。本明細書において透気度とは、100mLの空気を膜に通すための時間であり、透気度の値が大きいほど、気体が通りにくいことである。なお、透気度は膜中空隙量の指標でもあり、これまでの技術では、多孔膜とすることにより高いイオン伝導性を実現しているが、透気度の値が低いため、本発明の耐デンドライト性を実現できなく、液分離性も落ちる。本発明はイオン液体を無孔ポリマー膜に適用することにより、耐デンドライト性および液分離性を付与すると同時に、高いイオン伝導性と帯電防止性の両立を実現することができた。

10

【0046】

本発明のポリマー膜の140℃から300℃まで加熱し300℃で2h保持する際の重量減少率は後述の方法にて評価する。重量減少率の値が5%以上であることが好ましい。10%以上であることがより好ましい。なお、この重量減少はポリマーの分解によるものではなく、イオン液体に由来するものであることが好ましい。そのため、上記温度条件にて熱分解による重量減少が起こらないポリマーを含有することが好ましい。

【0047】

本発明のポリマー膜の厚みは、0.05~30μmであることが好ましく、0.10~20μmであることがより好ましい。0.20~10μmであるがさらに好ましい。厚みを上記範囲内とすることで、ポリマー膜の強度が十分であり、かつ膜厚による抵抗上昇がなく、各用途（例えば電池用電解質膜として）に好適に使用できる。本発明のポリマー膜の厚みは、製膜原液濃度、製膜原液粘度、製膜原液中の添加物、流延厚み、熱処理温度および延伸条件など種々の条件により制御することができる。

20

【0048】

次に、本発明のポリマー膜の製造方法について、以下に説明する。

【0049】

本発明のポリマー膜に用いることができるポリマーを得る方法を芳香族ポリアミド、芳香族ポリイミドあるいはその前駆体であるポリアミド酸を例に説明するが、用いることができるポリマーおよびその重合方法はこれに限定されるものではない。

【0050】

芳香族ポリアミドを得る方法は種々の方法が利用可能であるが、例えば、酸ジクロライドとジアミンを原料として低温溶液重合法を用いる場合には、N-メチルピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシドなどの非プロトン性有機極性溶媒中で合成される。溶液重合の場合、分子量の高いポリマーを得るために、重合に使用する溶媒の水分率を500ppm以下（質量基準、以下同様）とすることが好ましく、200ppm以下とすることがより好ましい。さらに、ポリマーの溶解を促進する目的で金属塩を添加してもよい。この金属塩としては、非プロトン性有機極性溶媒に溶解するアルカリ金属またはアルカリ土類金属のハロゲン化物が好ましく、例えば、塩化リチウム、臭化リチウム、塩化ナトリウム、臭化ナトリウム、塩化カリウム、臭化カリウムなどが挙げられる。使用する酸ジクロライドおよびジアミンの両者を等量用いると超高分子量のポリマーが生成することがあるため、モル比を、一方が他方の95.0~100.0モル%になるように調整することが好ましい。また、芳香族ポリアミドの重合反応は発熱を伴うが、重合系の温度が上がると、副反応が起きて重合度が十分に上がらないことがあるため、重合中の溶液の温度を40℃以下に冷却することが好ましい。さらに、酸ジクロライドとジアミンを原料とする場合、重合反応に伴って塩化水素が副生するが、これを中和する場合には炭酸リチウム、炭酸カルシウム、水酸化カルシウムなどの無機中和剤、あるいは、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、アンモニア、トリエチルアミン、トリエタノールアミン、ジエタノールアミン等の有機中和剤を使用するとよい。

30

40

【0051】

50

一方、本発明において用いることができる芳香族ポリイミドあるいはその前駆体であるポリアミド酸を、例えば、テトラカルボン酸無水物と芳香族ジアミンを原料として重合する場合には、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシドなどの非プロトン性有機極性溶媒中で溶液重合により合成する方法などをとることができる。原料のテトラカルボン酸無水物および芳香族ジアミンの両者を等量用いると超高分子量のポリマーが生成することがあるため、モル比を、一方が他方の90.0~99.5モル%になるように調整することが好ましい。また、重合反応は発熱を伴うが、重合系の温度が上がると、イミド化反応により析出が起こることがあるため、重合中の溶液の温度は70℃以下とすることが好ましい。このようにして合成した芳香族ポリアミド酸をイミド化して芳香族ポリイミドを得る方法としては、熱処理や化学処理、およびその併用などが用いられる。熱処理法は、一般的にポリアミド酸を100~500℃程度で加熱処理することでイミド化する方法である。一方、化学処理は、トリエチルアミンなどの第三級アミンを触媒として、脂肪族酸無水物、芳香族酸無水物などの脱水剤を用いる方法や、ピリジンなどのイミド化剤を用いる方法がある。

10

【0052】

芳香族ポリアミドおよび芳香族ポリイミドあるいはその前駆体であるポリアミド酸の粘度 η は0.5~7.0dl/gであることが好ましい。粘度を上記範囲とすることで、ポリマー分子鎖間結合力減少による機械特性の低下がなく、イオン液体を添加してもポリマー膜の強度が十分であり、優れたイオン伝導性も得られる。

【0053】

次に、本発明のポリマー膜を製造する工程に用いる製膜原液（以下、製膜原液と記す）について、説明する。

20

【0054】

製膜原液には重合後のポリマー溶液をそのまま使用してもよく、あるいはポリマーを一度単離してから上述の非プロトン性有機極性溶媒や硫酸などの無機溶剤に再溶解して使用してもよい。ポリマーを単離する方法は特に限定しないが、重合後のポリマー溶液を多量の水中に投入することで溶媒および中和塩を水中に抽出し、析出したポリマーのみを分離した後、乾燥させる方法などが挙げられる。また、再溶解時に溶解助剤として金属塩を添加してもよい。この金属塩としては、非プロトン性有機極性溶媒に溶解するアルカリ金属またはアルカリ土類金属のハロゲン化物が好ましく、例えば、塩化リチウム、臭化リチウム、塩化ナトリウム、臭化ナトリウム、塩化カリウム、臭化カリウムなどが挙げられる。

30

【0055】

本発明の効果を発現するため、製造工程においてポリマーにイオン液体を添加することが必要である。イオン液体を添加するタイミングは限定しなく、ポリマー重合工程、製膜原液作成工程および製膜工程のいずれもよいが、ポリマーと均一に分散できるため製膜原液作成工程に添加することが好ましい。また、複数の工程で添加すること、または同工程で複数回に分けて添加することもできる。

【0056】

製膜原液中のポリマーの濃度は、3~30wt%が好ましく、より好ましくは5~20wt%である。製膜原液には、得られるポリマー膜の強度、耐熱性、イオン透過性の向上、静摩擦係数の低減などを目的に、無機粒子または有機粒子を添加してもよい。無機粒子としては、例えば、湿式および乾式シリカ、コロイダルシリカ、珪酸アルミ、酸化チタン、炭酸カルシウム、リン酸カルシウム、硫酸バリウム、アルミナ、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、炭酸マグネシウム、炭酸亜鉛、酸化チタン、酸化亜鉛（亜鉛華）、酸化アンチモン、酸化セリウム、酸化ジルコニウム、酸化錫、酸化ランタン、酸化マグネシウム、炭酸バリウム、炭酸亜鉛、塩基性炭酸鉛（鉛白）、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、硫酸鉛、硫化亜鉛、マイカ、雲母チタン、タルク、クレー、カオリン、フッ化リチウム及びフッ化カルシウム等が挙げられる。有機粒子としては、例えば、高分子化合物を架橋剤を用いて架橋した粒子が挙げられる。このような架橋粒子として、ポリメトキシシラン系化合物の架橋粒子、ポリスチレン系化合物の架橋粒子、アクリル系化合物の架橋粒子、

40

50

ポリウレタン系化合物の架橋粒子、ポリエステル系化合物の架橋粒子、フッ素系化合物の架橋粒子、もしくはこれらの混合物が挙げられる。本発明の液分離性を実現するため、水溶性を有する粒子を添加しないことが好ましい。

【0057】

次に本発明のポリマー膜を製膜する方法について説明する。上記のように調製された製膜原液は、いわゆる溶液製膜法により製膜を行うことができる。溶液製膜法には乾湿式法、乾式法、湿式法などがあり、いずれの方法で製膜しても差し支えないが、ここでは乾湿式法を例にとって説明する。なお、本発明のポリマー膜は、空孔を有する基材上や電極上に直接製膜することで積層複合体を形成してもよいが、ここでは、単独のポリマー膜として製膜する方法を説明する。

【0058】

乾湿式法で製膜する場合は製膜原液を口金からガラス板、ドラム、エンドレスベルト、フィルム等の支持体上に押し出して膜状物とし、次いでかかる膜状物が自己保持性を持つまで乾燥する。乾燥条件は例えば、50～220℃、60min(分)以内の範囲で行うことができる。ただし、ポリアミド酸ポリマーを使用し、イミド化させずにポリアミド酸からなる膜を得たい場合、乾燥温度は50～150℃とすることが好ましい。より好ましくは50～120℃である。乾式工程を終えた膜は支持体から剥離されて湿式工程に導入され、脱塩、脱溶媒などが行なわれ、さらに延伸、乾燥、熱処理が行なわれる。延伸は延伸倍率として面倍率で0.8～8.0(面倍率とは延伸後の膜面積を延伸前の膜の面積で除した値で定義する。1以下はリラックスを意味する。)の範囲内にあることが好ましく、より好ましくは1.0～5.0である。また、熱処理としては80℃～500℃、好ましくは100℃～300℃の温度で数秒から数10分間熱処理が実施される。ただし、ポリアミド酸ポリマーを使用し、イミド化させずにポリアミド酸からなる膜を得たい場合、熱処理温度は80～150℃とすることが好ましい。より好ましくは減圧下で80～120℃とすることである。

【0059】

以上の製造方法により得られたポリマー膜は、高いイオン伝導性を発現させるためにドーピング処理を実施してもよい。ドーピング処理は膜中にあらかじめ伝導させたいイオンをドーピングすることで、より高いイオン伝導性を実現し、かつ初期の不可逆容量を小さくするために施す処理である。ドーピング処理の方法として、例えば、伝導性を持たせたい金属イオン種に適応した金属箔(リチウムイオン電池であれば、リチウム金属箔)とイオン透過膜を接触させた状態で電位差をつくることで金属箔から金属イオンを膜中へ挿入する方法などが挙げられる。具体的には、金属箔/イオン透過膜/Al箔の積層体を作成し、金属箔とAl箔をリードで接続することで処理できる。このとき、40～100℃でアニールしてもよい。また、液系電池へ適用する場合は、前述の金属箔を用いる方法の他に、金属イオンを含む電解質を溶解させた電解液中へイオン透過膜を浸漬させ、40～100℃で10min～24h程度アニールすることでもドーピング処理効果が得られる。ドーピング処理は、イオン透過膜を電池に組み込む前に施してもよいし、電池に組み込んだ後、完成した電池を充放電やアニールすることで施してもよい。ドーピング処理を実施する場合、イオン伝導性の向上が期待されるが、ドーピング処理工程自体は困難な場合があり、本発明のポリマー膜はイオン液体を含有しているため、実施しなくても高いイオン伝導性を実現できる。

【0060】

本発明のポリマー膜は、単独で電池用電解質膜(あるいはセパレータ)として用いてもよいし、空孔を有する基材と積層して用いてもよい。空孔を有する基材としては、例えば、一般的にセパレータとして用いられるポリマー多孔質膜や不織布などが挙げられる。積層の方法としては、電池を組み立てる際に空孔を有する基材と本発明のポリマー膜を順に積層してもよいし、あらかじめ本発明のポリマー膜を、空孔を有する基材上に製膜して一体化した複合イオン透過膜としてもよい。また、本発明のポリマー膜は、電池用電極上に直接塗布により製膜することで、一体化した電極/イオン透過膜複合体としてもよい。

【0061】

本発明のポリマー膜は優れた帯電防止性を有し、異物付着による品質低下課題、および巻き取り性低下等の生産性課題を解決できる。さらに、イオン液体を含有しても強度に優れ、実質的に空孔を有しないにもかかわらずイオン透過性を発現する。そのため、電池用電解質膜として好適に用いることができる。電池用電解質膜として用いる場合、電解液とともに正負極間に配置するセパレータとして用いてもよいし、固体電解質膜として用いてもよい。なお、電解液とともに用いた電池からポリマー膜の試料を取り出して評価する場合、あらかじめ電解液を取り除いた試料について評価することが好ましい。電解液を取り除く方法としては、電池から取り出した試料を金属枠などを用いて定長定幅に固定した状態で、試料中の電解液を水浴などで十分に洗い流して水置換した後、60～120℃の真空オーブンにて1～12h程度乾燥させる方法が挙げられる。

10

【0062】

本発明のポリマー膜を電池用電解質膜に用いた場合、耐デンドライト起因短絡抑制などの点で優れた特性が得られる。また、活物質の電解液への溶出などによる劣化の防止、薄膜化による電池の小型化や高容量化などの効果も期待できる。

【0063】

本発明のポリマー膜が適用される電池の例として、空気電池、リチウムイオン二次電池（リチウム硫黄電池、リチウム金属電池を含む）、ナトリウムイオン二次電池、マグネシウムやカルシウムなどの多価イオン二次電池などが挙げられるが、これらに限定されない。上記リチウム硫黄電池に適用した場合、硫黄の還元生成物であるポリスルフィドイオンの溶出を抑え、クーロン効率及びサイクル特性の向上が期待できる。また、リチウム金属電池に適用した場合、金属負極上からのデンドライト状金属の成長を抑制する効果が期待できる。さらに、液分離性を有しているため、2種類以上電解液系の電池にも使用することができる、水系電解液の電池にも好適に用いることができる。

20

【0064】

本発明のポリマー膜を電解質として用いた電池は、小型の電子機器を始め、電気自動車（EV）やハイブリッド車（HEV）、プラグインハイブリッド車（PHEV）などの交通機関、産業用クレーンなどの大型の産業機器の動力源などとして好適に用いることができる。また、太陽電池、風力発電装置などにおける電力の平準化やスマートグリッドのための蓄電装置としても好適に用いることができる。さらには、宇宙用などの特殊環境下で使用する電池にも好適に用いることができる。

30

【実施例】

【0065】

以下実施例を挙げて、本発明をさらに詳細に説明する。なお、実施例の物性は以下の方法で測定した。

【0066】

(1) イオン伝導度（単位：S/cm）

ポリマー膜を電解液（1M LiTFSI エチレンカーボネート（EC）／ジエチルカーボネート（DEC）＝1/1、三井化学社製）に8h浸漬した後、電極部分をカバーするようにSUS304電極上に置き、電解液を滴下してからもう1枚のSUS電極ではさみ、電極／ポリマー膜／電極の積層体を作製した。積層体がずれないようにシリコン板で固定して評価セルを作製した。

40

【0067】

作製したセルについて、25℃で電気化学試験装置（Biologic社製、型番：SP-150）にて振幅10mV、周波数1MHz～10mHzの条件で交流インピーダンスを測定し、複素平面上にプロットしたグラフから抵抗値を読み取り、下記式に代入し、イオン伝導度を計算した。5回測定し、計算した平均値をイオン伝導度とした。

$$\sigma = d l / A R$$

σ ：イオン伝導度（S/cm）

$d l$ ：ポリマー膜の厚み（cm）（電解液浸漬前）

A ：電極の面積（cm²）

50

R：抵抗値（ Ω ）

（2）表面比抵抗（単位： Ω/cm^2 ）

ポリマー膜を温度 23°C 、相対湿度 65% で 24 h 静置して調湿した後、同条件下で高抵抗率計（三菱化学社製、型番：MCP-HT450）を用い、印加電圧 $10\text{ V} - 1000\text{ V}$ にて測定した。ポリマー膜が基材上に製膜して一体化した複合膜を評価する場合、ポリマー膜の面を測定した。5回測定し、その平均値を表面比抵抗とした。以下の基準で帯電防止性を判定した。

1. $0 \times 10^{11} \Omega/\text{cm}^2$ 以下：◎

1. $0 \times 10^{11} \Omega/\text{cm}^2$ 超え 1. $0 \times 10^{13} \Omega/\text{cm}^2$ 以下：○

1. $0 \times 10^{13} \Omega/\text{cm}^2$ 超え 1. $0 \times 10^{14} \Omega/\text{cm}^2$ 以下：△

1. $0 \times 10^{14} \Omega/\text{cm}^2$ 超え：×

【0068】

（3）厚み増加倍率

ポリマー膜を電解液（1M LiTFSI EC/DEC = 1/1、三井化学社製）に 8 h 浸漬し、浸漬前後のポリマー膜厚みを高精度デジタル測長器（ミットヨ社製、型番：VL-50）にて測定し、下記式に代入して計算した。5回測定して、計算した平均値を増加倍率とした。

厚み増加倍率 = $(d_2 - d_1) / d_1$

d_1 ：ポリマー膜の厚み（cm）（電解液浸漬前）

d_2 ：ポリマー膜の厚み（cm）（電解液浸漬後）。

【0069】

（4）透気度（単位：S）

透気度計測コントローラ（旭精工社製、型番：EG01）を使用し、ポリマー膜の透気度の測定を行った。装置上限値は 99999 S のため、上限値になった場合、実質的に透気性なしと判断し、透気性なしと記す。

【0070】

（5）重量減少率（単位：%）

熱重量測定装置（島津製作所社製、型番：TGA-50）にて、窒素フロー 20 mL/min 、昇温速度 5°C/min 、室温から 300°C まで昇温、 300°C で 2 h ホールドの条件で測定した。 140°C における重量、および測定終了時（ 300°C 、 2 h ホールド後）の重量を確認し、下記式に代入して重量減少率を計算した。

重量減少率 = $(M_1 - M_2) \times 100 / M_1$

M_1 ： 140°C における重量（mg）

M_2 ：測定終了時の重量（mg）。

【0071】

（6）粘度（単位： dl/g ）

臭化リチウム（LiBr）を $2.5\text{ wt}\%$ 添加したN-メチルピロリドン（NMP）に、ポリマーを 0.5 g/dl の濃度で溶解させ、ウベローデ粘度計を使用して、 30°C にて流下時間を測定した。ポリマーを溶解させないブランクのLiBr $2.5\text{ wt}\%$ / NMP の流下時間も同様に測定し、下式を用いて粘度 η （ dl/g ）を算出した。

【0072】

$\eta = [\ln(t/t_0)] / 0.5$

t_0 ：ブランクの流下時間（S）

t ：サンプルの流下時間（S）。

【0073】

（7）NMR

イオン液体をクロロホルム- d （ CDCl_3 、富士フィルム和光純薬社製）に溶解させた溶液の ^1H -NMRをNMR測定器（日本電子社製、型番：GSX-400）にて測定を行った。各ピークを帰属し、イオン液体構造を分析した。

【0074】

10

20

30

40

50

(8) 耐デンドライト性

金属Liに対する耐デンドライト性を評価した。金属Li負極において、充電時に金属表面に電解液中のLiイオンが析出し、放電時に溶解される。Liデンドライトは金属Li表面での反応が不均一である場合、抵抗の低い部分でLi析出が早く進むことで形成される。デンドライトがポリマー膜を貫通する場合、ポリマー膜に破れが発生する。本発明は下記方法にてポリマー膜の耐デンドライト性の評価を行った。

【0075】

まず、ポリマー膜を電解液（1M LiTFSI EC/DEC=1/1、三井化学社製）に8h浸漬した。その後、アルゴン雰囲気グローブボックス内でセル（宝泉社製）を用いて、負極（Li（本城金属社製））／電解液含浸後ポリマー膜／正極（NCM523（八山社製））となるように積層体を形成し、電解液を入れてセルに封入し、評価セルを作製した。上記評価セルを用いて、充放電装置（北斗電工社製）にて0.05Cで4.15Vまで定電流充電、4.15Vで定電圧充電を行い、合計計48h充電した。48h充電終了後の評価セルからポリマー膜を取り出してその状態を観察し、以下の基準で耐デンドライト性を判定した。

ポリマー膜破断なし：○

ポリマー膜破断あり：×

なお、本発明の破断は、下記のように判定する。目視できる破れが確認できる場合、破断ありと判定する。目視できる破れがない場合でも、ポリマー片面に純水と接触させた直後に反対面（純水と接触しない面）から水が垂れる場合は破断ありと判定する。なお、目視できる破れがなく、かつ片面に純水と接触させた直後に反対面から水が垂れない場合は破断なしと判定する。

【0076】

(9) 液分離性

水酸化ナトリウム（NaOH）（関東化学社製）を用いてその濃度が0.1mol/Lになるよう水溶液を作成した。この水溶液をpH試験紙（pH範囲1-11、東洋濾紙社製）と接触させると試験紙が青色に変色した。乾燥した20mLガラス製サンプル瓶（アズワン社製）を2つ用意し、1つに上記NaOH水溶液1g（以下瓶1と記す）を入れて、もう1つは空のままにする（以下瓶2と記す）。瓶1の口に隙間がないようにポリマー膜を貼り付けてから、pH試験紙（pH範囲1-11、東洋濾紙社製）をポリマー膜の上に載せ、さらにpH試験紙の上に瓶2を載せ、瓶1と瓶2の口部分が重なるように設置してパラフィルムで接続した。その後、下から瓶2／pH試験紙／ポリマー膜／瓶1の順にしてポリマー膜の片面に水と15min接触させた後、pH試験紙の色を確認した。未使用のpH試験紙を比較対象として以下の基準で液分離性を判定した。

試験紙色変化なし（試験紙が黄色）：○

試験紙色変化あり（試験紙が青色）：×

以下に実施例に基づいて本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものでない。

【0077】

（参考例1）ポリマー溶液P-1

脱水したNMP（三菱化学社製）に、ジアミンとして4,4'-ジアミノジフェニルエーテル（東京化成工業社製）を窒素気流下で溶解させ、30℃以下に冷却した。そこへ、系内を窒素気流下、30℃以下に保った状態で、ジアミン全量に対して99mol%に相当する2-クロロテレフタロイルクロライド（日本軽金属社製）を30minかけて添加し、全量添加後、約2hの攪拌を行うことで、芳香族ポリアミド（P-1）を重合した。得られた重合溶液を、酸クロライド全量に対して97mol%の炭酸リチウム（本荘ケミカル社製）および6mol%のジエタノールアミン（東京化成社製）により中和することでポリマー溶液P-1を得た。得られたポリマーの粘度 η は2.5dl/gであった。

【0078】

（参考例2）ポリマー溶液P-2

ジアミン4, 4'-ジアミノジフェニルエーテルを1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン(東京化成社製)に変えた以外は、参考例1と同様にポリマー溶液P-2を得た。得られたポリマーの粘度 η は2.5 dl/gであった。

【0079】

(参考例3) ポリマー溶液P-3

ジアミン4, 4'-ジアミノジフェニルエーテルを4, 4'-チオジアニレン(富士フィルム和光純薬社製)に変えた以外は、参考例1と同様にポリマー溶液P-3を得た。得られたポリマーの粘度 η は1.6 dl/gであった。

【0080】

(参考例4) ポリマー溶液P-4

2-クロロテレフタロイルクロライドを2-フェノキシテレフタロイルクロライド(イハラニッケイ化学工業社製)に変えた以外は、参考例1と同様にポリマー溶液P-4を得た。得られたポリマーの粘度 η は1.5 dl/gであった。

【0081】

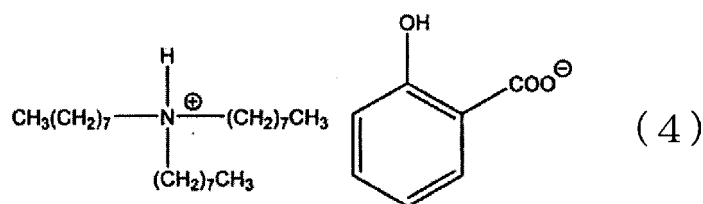
(参考例5) イオン液体I-1

トリオクチルアミン(富士フィルム和光純薬社製)とサリチル酸(富士フィルム和光純薬社製)のモル比が1:1になるようにそれぞれ計量し、反応容器に仕込んだ。内容物を室温で1h攪拌混合し、トリオクチルアンモニウムサリチレート(イオン液体I-1)(淡黄色液体)を得た。 $^1\text{H-NMR}$ を測定し、化学式(4)の構造であることを確認した。

化学式(4):

【0082】

【化4】



【0083】

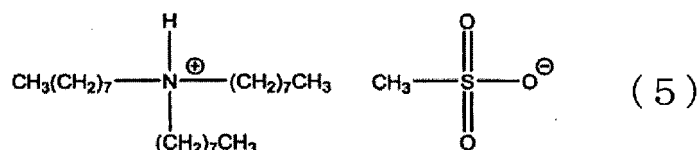
(参考例6) イオン液体I-2

トリオクチルアミン(富士フィルム和光純薬社製)とメタンスルホン酸(富士フィルム和光純薬社製)のモル比が1:1になるようにそれぞれ計量し、反応容器に仕込んだ。内容物を室温で1h攪拌混合し、トリオクチルアンモニウムメタンスルホネート(イオン液体I-2)(淡黄色液体)を得た。 $^1\text{H-NMR}$ を測定し、化学式(5)の構造であることを確認した。

化学式(5):

【0084】

【化5】



【0085】

(実施例1)

参考例1で得られたポリマー溶液P-1に、参考例5で得られたイオン液体I-1(イオン液体添加量: ポリマーに対し20wt%)を添加してミキサー(THINKY社製、型

10

20

30

40

50

番：AR-250)を用いて攪拌および脱泡を行い、均一透明溶液を得た。得られたポリマーとイオン液体の均一混合溶液を支持体であるガラス板上に膜状に塗布し、熱風温度60℃でポリマー膜が自己支持性を持つまで乾燥させた後、ポリマー膜を支持体から剥離した。次いで、25℃の水浴に導入することで、溶媒および中和塩などの抽出を行った。続いて、得られた含水状態のポリマー膜の表面の水を拭き取った後、温度130℃のテンター室内にて、1minの熱処理を施し、厚み5μmのポリマー膜を得た。得られたポリマー膜の評価結果を表1に示す。実施例1のポリマー膜のイオン伝導度が 1.6×10^{-5} S/cmであり、耐デンドライト性、液分離性および帯電防止性が良好であった。

【0086】

(実施例2~5)

イオン液体I-1の添加量を表1の通りに変えた以外は、実施例1と同様にしてポリマー膜を得た。

【0087】

(実施例6~8)

ポリマー溶液の種類を表1の通りに変えた以外は、実施例1と同様にしてポリマー膜を得た。

【0088】

(実施例9)

イオン液体の種類をI-2に変えた以外は、実施例1と同様にしてポリマー膜を得た。

【0089】

(実施例10)

イオン液体の種類を広栄化学製IL-M51(I-3と記す)に変えた以外は、実施例1と同様にしてポリマー膜を得た。

【0090】

(実施例11)

参考例1で得られたポリマー溶液P-1に、参考例5で得られたイオン液体I-1(イオン液体添加量：ポリマーに対し50wt%)を添加してミキサー(THINKY社製、型番：AR-250)を用いて攪拌および脱泡を行い、均一透明溶液を得た。得られたポリマーとイオン液体の均一混合溶液を厚み12μmのポリエチレン(PE)セパレータ(東レ社製)の上に膜状に塗布し、25℃の水浴に導入することで、溶媒および中和塩などの抽出を行った。続いて、温度65℃のテンター室内にて、5minの熱処理を施し、厚み16μmのポリマー膜を得た。得られたポリマー膜の評価結果を表1に示す。

【0091】

(比較例1)

イオン液体I-1を添加せず、ポリマー溶液P-1のみで実施例1と同様に製膜を実施しポリマー膜を得た。イオン伝導度が実施例1より大幅に低下し、帯電防止性が不合格であった。

【0092】

(比較例2)

アセトニトリル(東京化成社製)に、ポリエチレンオキサイドE-45(P-5と記す)(明成化学工業社製)を60℃にて溶解させ、濃度10wt%の溶液を得てからイオン液体I-1(イオン液体添加量：ポリマーに対し20wt%)を添加した。得られた溶液を支持体であるステンレス(SUS316)板上に膜状に塗布し、80℃の熱風オーブンでフィルムが自己支持性を持つまで乾燥させた後、フィルムを支持体から剥離した。次いで、剥離したフィルムを金属枠に固定し、温度100℃の真空オーブンにて12hの熱処理を施し、厚み5μmの試料を得た。得られた試料の評価結果を表1に示す。液分離性評価時ポリマー膜の破れが発生し、液分離性が不合格であった。

【0093】

(比較例3)

実施例11のポリエチレン(PE)セパレータ(東レ社製)を評価し、結果を表1に示す

10

20

30

40

50

。耐デンドライト性および帯電防止性が不合格であった。
 【0094】
 【表1】

【表1】		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	比較例1	比較例2	比較例3
ポリマー膜 組成 (基材を含まない)	構成成分 種類	ポリマー種類 P-1	ポリマー種類 P-1	ポリマー種類 P-1	ポリマー種類 P-1	ポリマー種類 P-1	ポリマー種類 P-2	ポリマー種類 P-3	ポリマー種類 P-4	ポリマー種類 P-1	ポリマー種類 P-1	ポリマー種類 P-1	ポリマー種類 P-1	ポリマー種類 P-5	ポリマー種類 P-5
	イオン液体種類	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-2	I-3	I-1	-	I-1	-
	構成成分 添加量 (wt%)	83	66	50	33	25	83	83	83	83	83	66	100	83	-
	イオン液体添加量	17	33	50	66	75	17	17	17	17	17	33	-	17	-
ポリマー膜 特性	イオン伝導度 (S/cm)	1.9×10^{-5}	2.6×10^{-5}	1.3×10^{-4}	3.2×10^{-4}	7.9×10^{-4}	2.1×10^{-5}	6.2×10^{-8}	6.1×10^{-5}	1.2×10^{-5}	8.3×10^{-5}	9.1×10^{-5}	1.5×10^{-5}	2.1×10^{-5}	6.2×10^{-4}
	表面比抵抗 (Ω/cm^2)	8.0×10^{12}	5.0×10^{12}	7.1×10^{11}	4.8×10^5	3.0×10^7	9.6×10^{13}	2.1×10^{13}	9.4×10^{12}	8.9×10^{12}	5.5×10^{12}	3.1×10^{12}	1.4×10^{14}	3.8×10^{11}	1.2×10^{14}
	厚み増加倍率	0.8	0.1	0.2	0.1	0.0	0.4	0.9	0.8	0.6	0.6	0.1	0.1	2.4	0.0
	透気度 (S)	透気性なし	透気性なし	透気性なし	透気性なし	透気性なし	透気性なし	透気性なし	透気性なし	透気性なし	透気性なし	透気性なし	透気性なし	透気性なし	169
性能評価	重量減少率 (%)	13.5	27.4	36.1	52.0	57.5	12.2	9.1	13.1	15.2	12.1	8.2	1.4	96.2	0.9
	耐デンドライト性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×
	液分離性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×
	帯電防止性	○	○	○	◎	◎	○	△	○	○	○	○	×	○	×

10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I			テーマコード(参考)
<i>H O 1 M</i>	<i>4/13</i>	<i>(2010.01)</i>	H O 1 M	12/06	G	5 H 0 5 0
<i>H O 1 B</i>	<i>1/06</i>	<i>(2006.01)</i>	H O 1 M	4/13		
			H O 1 B	1/06	A	

(72)発明者 佃 明光
滋賀県大津市園山 1 丁目 1 番 1 号 東レ株式会社滋賀事業場内
F ターム(参考) 4F071 AA56 AA56X AC12 AC14 AE15 AF04Y AF08Y AF37Y AF38 AF39Y
AH15 BA02 BB02 BC01 BC12
4J002 CL061 EG046 FD116 GF00 GQ00
5G301 CD01 CE01
5H029 AJ11 AM16 BJ12 CJ02 HJ14 HJ20
5H032 AA02 CC11 CC17
5H050 AA14 FA02 GA02 HA14 HA17