

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6672795号
(P6672795)

(45) 発行日 令和2年3月25日(2020.3.25)

(24) 登録日 令和2年3月9日(2020.3.9)

| | |
|----------------------------------|--------------------|
| (51) Int.Cl. | F I |
| C O 8 J 5/18 (2006.01) | C O 8 J 5/18 C F G |
| C O 8 G 69/32 (2006.01) | C O 8 G 69/32 |
| C O 8 G 73/10 (2006.01) | C O 8 G 73/10 |
| H O 1 M 2/16 (2006.01) | H O 1 M 2/16 P |
| H O 1 M 10/0565 (2010.01) | H O 1 M 10/0565 |

請求項の数 6 (全 24 頁) 最終頁に続く

| | | | |
|--------------------|------------------------------|-----------|---------------------|
| (21) 出願番号 | 特願2015-561790 (P2015-561790) | (73) 特許権者 | 000003159 |
| (86) (22) 出願日 | 平成27年12月9日 (2015.12.9) | | 東レ株式会社 |
| (86) 国際出願番号 | PCT/JP2015/084514 | | 東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号 |
| (87) 国際公開番号 | W02016/098659 | (72) 発明者 | 沢本 敦司 |
| (87) 国際公開日 | 平成28年6月23日 (2016.6.23) | | 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株 |
| 審査請求日 | 平成30年11月8日 (2018.11.8) | | 式会社滋賀事業場内 |
| (31) 優先権主張番号 | 特願2014-252679 (P2014-252679) | (72) 発明者 | 西村 大 |
| (32) 優先日 | 平成26年12月15日 (2014.12.15) | | 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株 |
| (33) 優先権主張国・地域又は機関 | 日本国 (JP) | | 式会社滋賀事業場内 |
| | | (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 |
| | | 審査官 | 石塚 寛和 |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリマーイオン透過膜、複合イオン透過膜、電池用電解質膜および電極複合体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

膜を構成するポリマー中に、ジアミンとして2, 2'-ジトリフルオロメチル-4, 4'-ジアミノビフェニルまたは2, 2'-ジトリクロロメチル-4, 4'-ジアミノビフェニルを用い、酸ジクロライドとして2-クロロテレフタロイルクロライドまたは2-フルオロテレフタロイルクロライドを用いて得られる芳香族ポリアミドを含み、平均自由体積半径が0.32~0.50nmであり、空孔率が0~10%であり、長手方向および幅方向の5%伸長時応力のいずれもが200~1,000MPaであるポリマーイオン透過膜。

【請求項2】

長手方向および幅方向の破断点伸度のいずれもが5~200%である、請求項1に記載のポリマーイオン透過膜。

【請求項3】

25における膜抵抗が3.0~100.0 $\cdot \text{cm}^2$ である、請求項1または2に記載のポリマーイオン透過膜。

【請求項4】

請求項1~3のいずれかに記載のポリマーイオン透過膜を、空孔を有する基材上に形成してなる複合イオン透過膜。

【請求項5】

請求項1~3のいずれかに記載のポリマーイオン透過膜、または請求項4に記載の複合イ

オン透過膜を用いてなる電池用電解質膜。

【請求項 6】

請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のポリマーイオン透過膜を、電池用電極上に形成してなる電極複合体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ポリマーイオン透過膜に関するものであり、特に電池用セパレータとして好適に使用できるポリマーイオン透過膜に関するものである。

【背景技術】

10

【0002】

一般的に非水電解液系電池においては、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）の成長や混入異物による短絡、曲げや圧縮などの変形に対する脆弱性、薄膜化と強度維持の両立が困難などの課題がある。

【0003】

これら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。

20

【0004】

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）。これらは不燃性で安全性が高く、電位窓が広いことも特長である。その反面、無機固体ゆえに、脆性破壊を起こしやすく電極の体積変化に追従できない点、粒子の集合体である電極と良好な界面を形成できない点などが実用化への障害となっている。

【0005】

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 Feuilade 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。しかし、これらのゲル電解質は電池内での実質的な強度が不足するため、ほとんどの場合、正負極間の接触を避けるために多孔質膜を併用しているのが現状である。

30

【0006】

一方、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、依然として電解液系と比較して伝導性が低く、実用化には更なる改良が必要である。また、イオン伝導度はポリマーのセグメント運動と密接に関係していることから、ポリマー構造の柔軟化、分岐化や低分子量化によるガラス転移温度の低いポリマーを中心に検討されているが、その反面、これらのポリマーは弾性率や耐熱性も低下するため、ゲル電解質同様、正負極間の接触抑制機能が損なわれることにつながる。

40

【0007】

以上のように、膜とした際に高い弾性率、強度、耐熱性を持つポリマーは一般的に剛直なポリマー構造を有するため、高いイオン伝導度が期待できないと考えられており、これまでのところ多くは検討されてこなかった。

【0008】

芳香族ポリアミド（アラミド）や芳香族ポリイミドなどに代表される芳香族系ポリマーからなるフィルムは、弾性率や強度などの機械特性と耐熱性に優れることから、磁気記録媒体や回路基板などの多様な用途で活用されている。

50

【0009】

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い機械強度、耐熱性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】

10

【0010】

【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WO95/31499号パンフレット

【特許文献5】特開平9-302115号公報

【非特許文献】

【0011】

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

20

【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】

【0012】

しかし、特許文献4に記載の製造方法では熱処理を施すことが不可能であり、高温での寸法安定性が高いフィルムを得ることは困難である。加えて、リチウムイオン電池などの非水電解液系電池は電池内部の水分量をppmオーダーで管理していることから、本方法の実用化には課題が多い。

【0013】

30

また、特許文献5でも、十分な機械強度と実用的なイオン伝導度は得られていない。さらに、空孔内の高分子固体電解質に高温安定性がないため、高い耐熱性は達成されていない。

【0014】

以上のように、高い耐熱性、強度、柔軟性をもち、かつ実用的なイオン透過性を有するイオン透過膜は報告されていない。

【0015】

本発明は上記事情に鑑み、耐熱性、強度、柔軟性、イオン透過性に優れるイオン透過膜およびこれを用いた電池用電解質膜ならびに電極複合体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】

40

【0016】

上記目的を達成するための本発明は、以下の構成からなる。

(1) 平均自由体積半径が0.32～0.50nmであるポリマーイオン透過膜。

(2) 長手方向および幅方向の5%伸長時応力のいずれもが50～1,000MPaであり、長手方向および幅方向の破断点伸度のいずれもが5～200%である、上記(1)に記載のポリマーイオン透過膜。

(3) 25℃における膜抵抗が3.0～100.0Ω・cm²である、上記(1)または(2)に記載のポリマーイオン透過膜。

(4) 膜を構成するポリマー中に、フッ素基、ハロゲン化アルキル基、ニトロ基、シアノ基、シアネート基およびフルオレン基からなる群から選ばれる少なくとも1つの基を有す

50

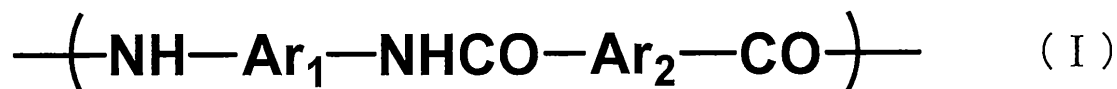
る芳香族ポリアミド、芳香族ポリイミドまたは芳香族ポリアミドイミドを含む、上記(1)～(3)のいずれかに記載のポリマーイオン透過膜。

(5) 膜を構成するポリマー中に、下記化学式(I)～(III)のいずれかの構造を有するポリマーを含む上記(1)～(4)のいずれかに記載のポリマーイオン透過膜。

化学式(I)：

【0017】

【化1】



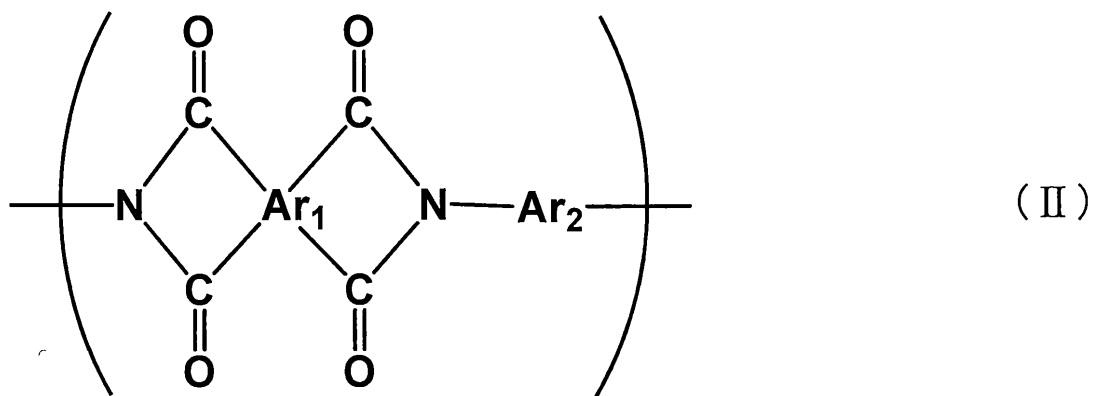
10

【0018】

化学式(II)：

【0019】

【化2】



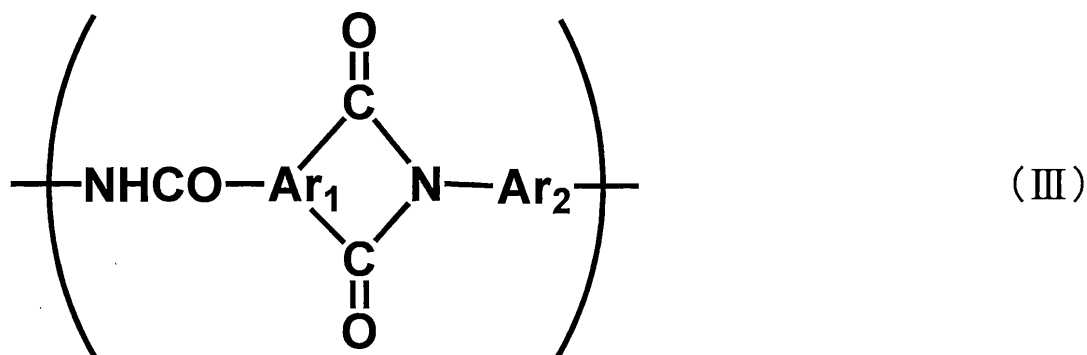
20

【0020】

化学式(III)：

【0021】

【化3】



30

【0022】

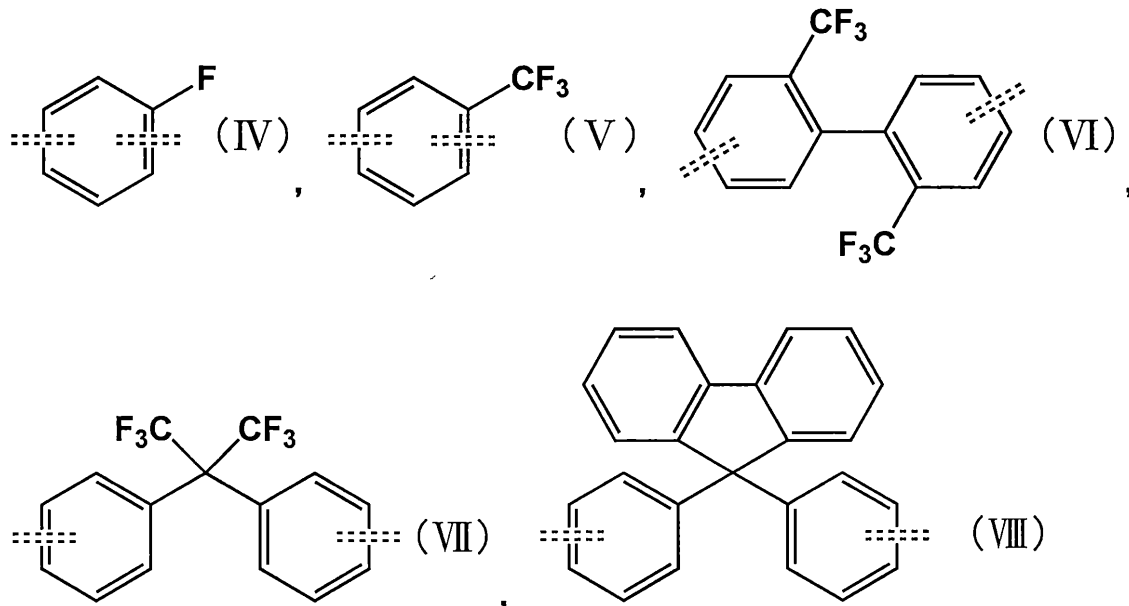
ただし、化学式(I)～(III)中の Ar_1 および Ar_2 のすべての基の合計の25～100モル%が、次の化学式(IV)～(VIII)で表される基から選ばれた少なくとも1つの基である。

化学式(IV)～(VIII)：

【0023】

40

【化 4】



10

【 0 0 2 4 】

(化学式 (IV) ~ (VIII) 中の二重破線は、1 または 2 本の結合手を表す)

20

(6) 上記 (1) ~ (5) のいずれかに記載のポリマーイオン透過膜を、空孔を有する基材上に形成してなる複合イオン透過膜。

(7) 上記 (1) ~ (5) のいずれかに記載のポリマーイオン透過膜、または上記 (6) に記載の複合イオン透過膜を用いてなる電池用電解質膜。

(8) 上記 (1) ~ (5) のいずれかに記載のポリマーイオン透過膜を、電池用電極上に形成してなる電極複合体。

【発明の効果】

【 0 0 2 5 】

本発明のポリマーイオン透過膜は、耐熱性、強度、柔軟性に優れ、かつ、特定範囲の平均自由体積半径を有することで、実質的に空孔を有さないにもかかわらずイオン透過性を発現する。そのため、電池用電解質膜などに好適に用いることができる。本発明のポリマーイオン透過膜を電池用電解質膜に用いた場合、耐熱、耐変形・衝撃、耐デンドライト起因短絡などの点で安全性に優れ、かつ低抵抗で薄膜化可能なため、電池として高い特性が得られる。

30

【発明を実施するための形態】

【 0 0 2 6 】

本発明において用いることができるポリマーとしては、耐熱性、強度、柔軟性を両立するものとして、主鎖上に芳香族環を有するポリマーが好適である。このようなポリマーとして例えば、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。中でも耐熱性に優れ、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を膜全体の 30 ~ 100 質量%含むことが好ましい。より好ましくは 50 ~ 100 質量%である。

40

【 0 0 2 7 】

本発明において、膜を構成するポリマー中に、フッ素基、ハロゲン化アルキル基、ニトロ基、シアノ基、シアネート基およびフルオレン基からなる群から選ばれる少なくとも 1 つの基を有する芳香族ポリアミド、芳香族ポリイミドまたは芳香族ポリアミドイミドを含

50

むことが好ましい。フッ素基、ハロゲン化アルキル基、ニトロ基、シアノ基、シアネート基などの電子吸引性の強い置換基を有することで、後述のとおり、クーロン反発力によりポリマー鎖間に、より大きな自由体積が形成されやすい。また、フルオレン基などの嵩高い基を有することで、後述のとおり、ポリマー鎖間の距離を離すことも効果的である。

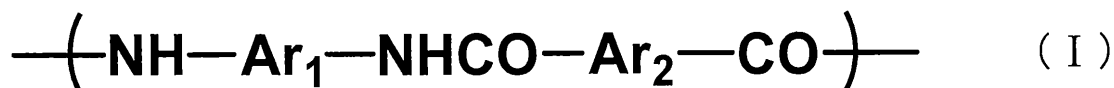
【0028】

本発明において、膜を構成するポリマー中に、下記化学式(I)～(III)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い。なお、芳香族ポリアミドとしては次の化学式(I)、芳香族ポリイミドとしては次の化学式(II)、芳香族ポリアミドイミドとしては次の化学式(III)で表される繰り返し単位を有するものである。

化学式(I)：

【0029】

【化5】

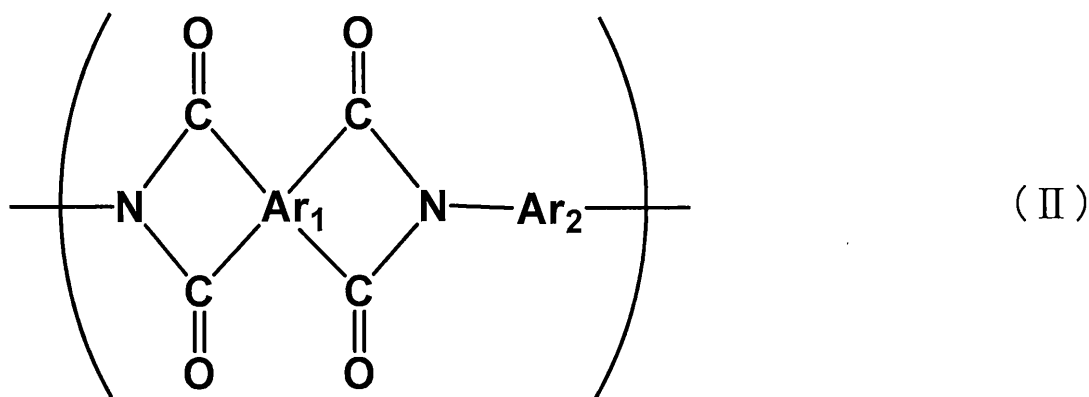


【0030】

化学式(II)：

【0031】

【化6】

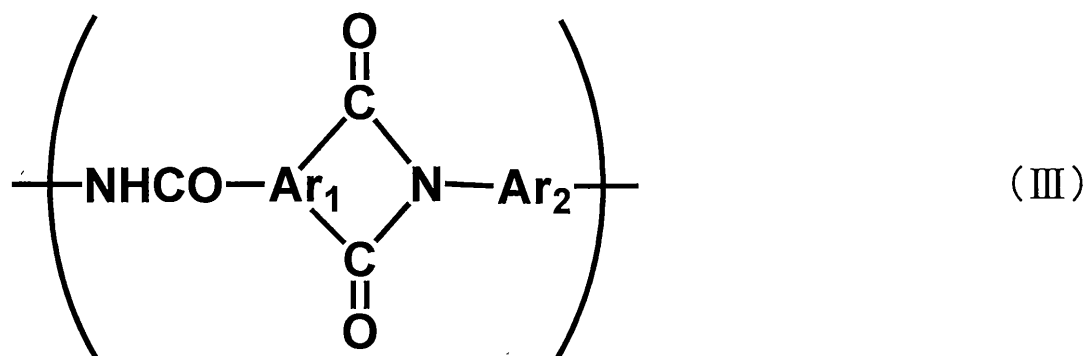


【0032】

化学式(III)：

【0033】

【化7】



【0034】

ここで、化学式(I)～(III)中の Ar_1 および Ar_2 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。

【0035】

10

20

30

40

50

本発明において耐熱性と優れた透過性とを両立する手段として、膜の自由体積を制御することでイオンを透過させる方法が挙げられる。自由体積とは、ポリマー分子鎖間の間隙であり、一般的に空孔率などで表される膜の構造上の空孔とは異なるものである。膜の自由体積を制御するために、本願においては平均自由体積半径を指標として用いる。これを本発明の範囲内とするために、本発明において用いる芳香族ポリアミドや芳香族ポリイミド、芳香族ポリアミドイミドとしては、化学式(Ⅰ)～(Ⅲ)中の Ar_1 および Ar_2 のすべての基の合計の25～100モル%が、フッ素基、ハロゲン化アルキル基、ニトロ基、シアノ基、シアネート基およびフルオレン基からなる群から選ばれる少なくとも1つの基(置換基)を有する芳香族基であることが好ましい。フッ素基、ハロゲン化アルキル基、ニトロ基、シアノ基、シアネート基などの電子吸引性の強い置換基を有することで、クーロン反発力によりポリマー鎖間に、より大きな自由体積が形成されやすい。また、フルオレン基などの嵩高い基を有することで、ポリマー鎖間の距離を離すことも効果的である。上記置換基を有する芳香族基が Ar_1 および Ar_2 のすべての基の合計の25モル%未満である場合、平均自由体積半径が0.32nm未満となる傾向があり、十分なイオン透過性が得られないことがある。上記置換基の割合は、 Ar_1 および Ar_2 のすべての基の合計の50～100モル%であることがより好ましい。

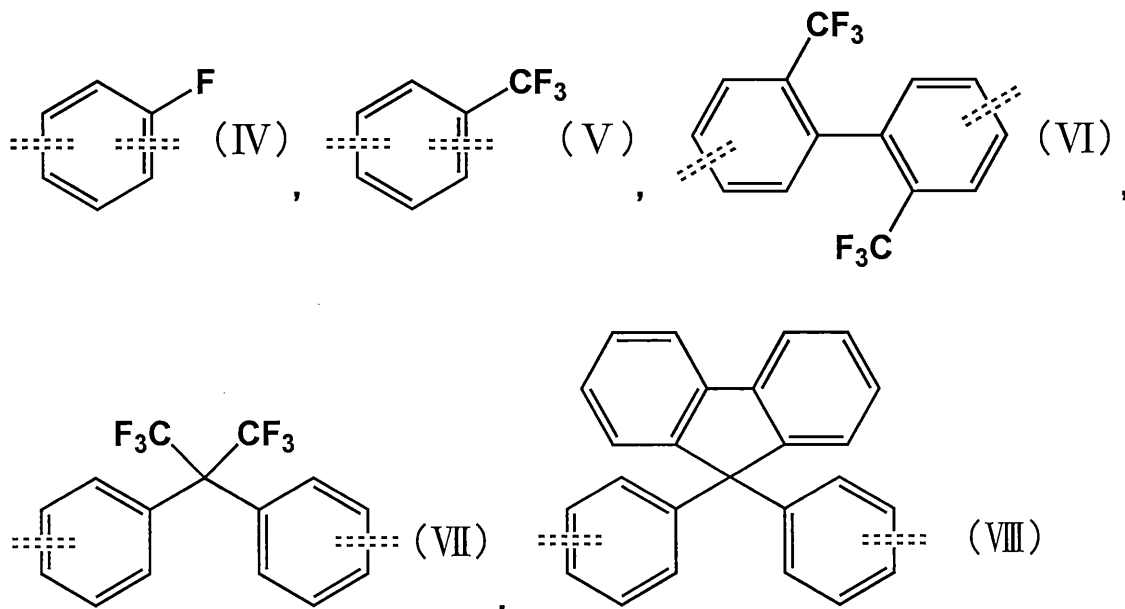
【0036】

さらに好ましくは、化学式(Ⅰ)～(Ⅲ)中の Ar_1 および Ar_2 のすべての基の合計の25～100モル%が、次の化学式(Ⅳ)～(Ⅷ)で表される基から選ばれた少なくとも1つの基であることであり、その割合は50～100モル%であることがより好ましい。

化学式(Ⅳ)～(Ⅷ)：

【0037】

【化8】



【0038】

(化学式(Ⅳ)～(Ⅷ)中の二重破線は、1または2本の結合手を表す)

ここで、化学式(Ⅳ)～(Ⅷ)の芳香環上の水素原子の一部が、さらにフッ素、臭素、塩素などのハロゲン基；ニトロ基；シアノ基；メチル、エチル、プロピルなどのアルキル基；メトキシ、エトキシ、プロポキシなどのアルコキシ基、カルボン酸基等の任意の基で置換されていてもよい。

【0039】

本発明のイオン透過膜の平均自由体積半径は0.32～0.50nmであり、0.33～0.45nmであることが好ましい。より好ましくは、0.34～0.40nmである。自由体積半径が0.32nm未満であると、十分なイオン透過性が得られず、0.50

10

20

30

40

50

nmを超えると、強度が低下したり液系電池で使用した際に溶解する可能性がある。平均自由体積半径を上記範囲内とするため、ポリマー構造を前述のとおりとするのに加え、ポリマーの分子量、熱処理温度、延伸条件などによっても制御することが可能である。一般的に、同一のポリマー構造であれば、分子量が高いほど、熱処理温度が高いほど、また延伸倍率が高いほど、平均自由体積半径は小さくなる。

【0040】

本発明のポリマーイオン透過膜の厚みは、 $0.01 \sim 30 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $0.05 \sim 10 \mu\text{m}$ であることがより好ましい。さらに好ましくは $0.10 \sim 5 \mu\text{m}$ である。厚みが $0.01 \mu\text{m}$ 未満であると、強度が低く、本発明のポリマーイオン透過膜としての目的を達成しないことがある。例えば電池用電解質膜として使用した際に、耐変形・衝撃、耐デンドライト起因短絡などの効果が得られないことがある。厚みが $30 \mu\text{m}$ を超えると、イオン透過性が低く、電池用電解質膜として使用した際に、抵抗の上昇により出力が低下することがある。本発明のイオン透過膜の厚みは、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。

10

【0041】

本発明のポリマーイオン透過膜は実質的に空孔を有していないことが好ましい。このことを示す指標として、膜構成物の真比重 d_0 、膜の嵩密度 d_1 から $(1 - d_1 / d_0) \times 100$ により計算した空孔率が $0 \sim 10\%$ であることが好ましい。より好ましくは $0 \sim 5\%$ である。実質的に空孔を有さないことで、多孔膜では実現が困難な強度を有し、かつ金属デンドライトなどの貫入を遮断するため、電池用電解質膜に用いた場合、薄膜化しても耐変形・衝撃、耐デンドライト起因短絡などの効果が得られる。上記で規定する空孔率が 10% を超えると、強度や耐短絡性などが低下することがある。空孔率を上記範囲内とするため、イオン透過膜の製造条件を後述の範囲内とすることが好ましい。

20

【0042】

本発明のポリマーイオン透過膜は、実質的に透気性を有していないことが好ましく、ガーレ透気度が $10,000 \text{ 秒} / 100 \text{ ml}$ 以上であることが好ましい。ガーレ透気度が $10,000 \text{ 秒} / 100 \text{ ml}$ より小さいと、物理的な貫通孔を有することが多く、金属デンドライトなどの貫入を遮断する効果が得られないことがある。また、強度も本発明の範囲内とならないことがある。ガーレ透気度を上記範囲内とするため、ポリマーイオン透過膜の製造条件を後述の範囲内とすることが好ましい。

30

【0043】

本発明のポリマーイオン透過膜は、イオン透過性を有するものであり、その透過機構としてはイオン単独で透過するシングルイオン伝導であっても、水溶液や有機溶媒中に溶解したイオンが透過することによる液中イオン伝導であってもよい。ここで、本発明においてイオン透過性を有するとは、膜内にイオン透過路（本発明のポリマーイオン透過膜の場合は、ポリマー分子鎖間の間隙である自由体積）を有することによりイオンが膜の厚み方向に通り抜けることができることを意味する。イオン透過性の尺度としてはイオン伝導度や膜抵抗などが挙げられる。本発明のポリマーイオン透過膜は、 25 における膜抵抗が後述の範囲内であることが好ましい。イオン透過性を得るため、イオン透過膜を構成するポリマー構造、ポリマーの分子量、熱処理温度、延伸条件などを制御することで膜の平均自由体積半径を本発明の範囲内とすることが好ましい。また、後述のドーブ処理を施すことがより好ましい。透過性を有するイオン種としては例えば、第1族あるいは第2族に属する金属元素からなるイオンが挙げられ、具体的にはリチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、ベリリウムイオン、マグネシウムイオン、カルシウムイオンなどである。

40

【0044】

本発明のポリマーイオン透過膜は、 25 における膜抵抗が $3.0 \sim 100.0 \cdot \text{cm}^2$ であることが好ましい。より好ましくは $3.0 \sim 50.0 \cdot \text{cm}^2$ 、さらに好ましくは $3.0 \sim 20.0 \cdot \text{cm}^2$ である。膜抵抗を上記範囲内とすることで、電池用電解

50

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。膜抵抗が $100.0 \text{ } \cdot \text{cm}^2$ を超えると、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たり、繰り返し使用した際に容量劣化が大きくなることがある。膜抵抗を上記範囲内とするため、膜の平均自由体積半径を本発明の範囲内とすることが好ましい。また、後述のドーブ処理を施すことがより好ましい。

【0045】

本発明のポリマーイオン透過膜は、長手方向(MD)および幅方向(TD)の5%伸長時応力(F5値)がいずれも $50 \sim 1,000 \text{ MPa}$ であることが好ましい。本発明においてMDとは膜の製膜方向であり、TDとはそれと直交する方向である。両方向において5%伸長時応力の値が同値である場合は、任意の一方をMD、それと直交する方向をTDとする。5%伸長時応力が 50 MPa 未満であると、膜の製膜や加工工程での生産性が低下することがある。また、薄膜化した際、膜にコシがなく取扱性が悪化することがある。さらに、電池用電解質膜として使用した際に、電池に圧縮力や曲げ応力、衝撃などが加わったときに正負極間の絶縁性が保たれないことがある。5%伸長時応力はいずれもが $100 \sim 1,000 \text{ MPa}$ であることがより好ましく、いずれもが $200 \sim 1,000 \text{ MPa}$ であることがさらに好ましい。5%伸長時応力を上記範囲内とするため、前述の分子構造を有するポリマーを用い、膜の製造条件を後述の範囲内とすることが好ましい。

10

【0046】

本発明のポリマーイオン透過膜は、長手方向(MD)および幅方向(TD)の破断点伸度がいずれも $5 \sim 200\%$ であることが好ましい。破断点伸度が5%未満であると、膜の製膜や加工工程での破れにより、生産性が低下することがある。また、電池用電解質膜として使用した際に、電池に圧縮力や曲げ応力、衝撃などが加わったときに正負極間の絶縁性が保たれないことがある。破断点伸度はいずれもが $10 \sim 200\%$ であることがより好ましく、いずれもが $20 \sim 200\%$ であることがさらに好ましい。破断点伸度を上記範囲内とするため、前述の分子構造を有するポリマーを用い、膜の製造条件を後述の範囲内とすることが好ましい。

20

【0047】

本発明のポリマーイオン透過膜の単位厚みあたりの突き刺し強度は $0.3 \sim 3.0 \text{ N}/\mu\text{m}$ であることが好ましい。突き刺し強度が $0.3 \text{ N}/\mu\text{m}$ 未満であると、電極表面の凹凸、混入異物、析出した金属デンドライトなどによる正負極の短絡が生じることがある。突き刺し強度は $1.0 \sim 3.0 \text{ N}/\mu\text{m}$ であることがより好ましく、 $1.2 \sim 3.0 \text{ N}/\mu\text{m}$ であることがさらに好ましい。突き刺し強度を上記範囲内とするため、前述の分子構造を有するポリマーを用い、膜の製造条件を後述の範囲内とすることが好ましい。

30

【0048】

本発明のポリマーイオン透過膜は、 150 における長手方向(MD)および幅方向(TD)の熱収縮率のいずれもが $-2.0 \sim 10.0\%$ であることが好ましく、いずれもが $-2.0 \sim 5.0\%$ であることがより好ましい。さらに好ましくは、いずれもが $-2.0 \sim 2.0\%$ である。MD、TDのいずれかの熱収縮率が上記範囲を超える場合、電池用電解質膜として使用した際に、電池の発熱時に膜の寸法変化により電池端部において短絡が起こることがある。熱収縮率を上記範囲内とするため、前述の分子構造を有するポリマーを用い、膜の製造条件を後述の範囲内とすることが好ましい。

40

【0049】

本発明のポリマーイオン透過膜は、 200 における長手方向(MD)および幅方向(TD)の熱収縮率のいずれもが $-2.0 \sim 20.0\%$ であることが好ましく、いずれもが $-2.0 \sim 10.0\%$ であることがより好ましい。さらに好ましくは、いずれもが $-2.0 \sim 5.0\%$ である。MD、TDのいずれかの熱収縮率が上記範囲を超える場合、電池用電解質膜として使用した電池が何らかの原因で異常発熱した際に、膜の寸法変化により電池端部において短絡が起こることがある。熱収縮率を上記範囲内とするため、前述の分子構造を有するポリマーを用い、膜の製造条件を後述の範囲内とすることが好ましい。なお、上記した熱収縮率において、マイナスの値は熱膨張を意味する。

50

【 0 0 5 0 】

次に、本発明のポリマーイオン透過膜の製造方法について、以下に説明する。

【 0 0 5 1 】

まず、本発明のポリマーイオン透過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および芳香族ポリイミドを例に説明する。もちろん、本発明に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。

【 0 0 5 2 】

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 5 0 0 p p m 以下（質量基準、以下同様）とすることが好ましく、2 0 0 p p m 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 9 5 . 0 ~ 9 9 . 5 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 4 0 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。

【 0 0 5 3 】

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 9 0 . 0 ~ 9 9 . 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 7 0 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 1 0 0 ~ 5 0 0 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。

【 0 0 5 4 】

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対数粘度 (η_{inh}) は、0 . 5 ~ 7 . 0 d l / g であることが好ましい。対数粘度が 0 . 5 d l / g 未満であると、ポリマー分子鎖の絡み合いによる鎖間の結合力が減少するため、靱性や強度などの機械特性が低下したり、熱収縮率が大きくなることがある。対数粘度が 7 . 0 d l / g を超えると、イオン透過性が低下することがある。

【 0 0 5 5 】

次に、本発明のポリマーイオン透過膜を製造する工程に用いる製膜原液（以下、単に製膜原液ということがある。）について、説明する。

【0056】

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としては、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良い。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合物が好ましく、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。

10

【0057】

製膜原液中のポリマーの濃度は、3～30質量%が好ましく、より好ましくは5～20質量%である。製膜原液には、得られるイオン透過膜の強度、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、クレイ、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、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。

20

【0058】

次に本発明のポリマーイオン透過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、本発明のポリマーイオン透過膜は、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、単独のフィルムとして製膜する方法を説明する。

30

【0059】

乾湿式法で製膜する場合は製膜原液を口金からドラム、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、60～220℃、60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60～150℃とすることが好ましい。より好ましくは60～120℃である。乾式工程を終えたフィルム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。

40

【0060】

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フィルム面積を延伸前のフィルム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。一般的に、延伸倍率が高いほど、平均自由体積半径は小さくなる。また、熱処理としては80℃～500℃、好ましくは150℃～400℃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。より好ましくは真空下で80～120℃とすることである。一般的に、熱処理温度が高いほど、平均自由体積半径は小さくなる。

50

【0061】

以上の製造方法により得られた本発明のポリマーイオン透過膜は、そのまま正負極間に挿入することで電池用電解質膜として用いることができるが、次に説明するドーブ処理を施すことがイオン透過性を高める上でより好ましい。ドーブ処理は本発明のポリマーイオン透過膜中にあらかじめ伝導させたいイオンをドーブすることで、より高いイオン透過性を実現し、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。ドーブ処理の方法として、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／Ａ１箔の積層体を作成し、金属箔とＡ１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、その他の方法として、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１０分～２４時間程度アニールすることでもドーブ処理効果が得られる。ドーブ処理は、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。

10

【0062】

本発明のポリマーイオン透過膜は、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イオン透過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イオン透過膜を、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、本発明のポリマーイオン透過膜は、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。

20

【0063】

本発明のポリマーイオン透過膜は、耐熱性、強度、柔軟性に優れ、実質的に空孔を有さ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イオン透過膜の試料を取り出して、自由体積半径、厚み、ガール透気度、各種機械特性、熱収縮率などを評価する場合、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 の真空オープンにて１～１２時間程度乾燥させる方法が挙げられる。

30

【0064】

本発明のポリマーイオン透過膜を電池用電解質膜に用いた場合、耐熱、耐変形・衝撃、耐デンドライト起因短絡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。

40

【0065】

本発明のポリマーイオン透過膜が適用される電池の例として、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。

【0066】

本発明のポリマーイオン透過膜を電解質として用いた電池は、小型の電子機器を始め、

50

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。

【実施例】

【0067】

[物性の測定方法ならびに効果の評価方法]

実施例における物性の測定方法は次の方法に従って行った。

【0068】

(1) 空孔率

試料の厚み（ μm ；下記（3）により測定した値）と質量を測定し、試料の見かけの密度（嵩密度） d_1 を求めた。これと試料構成物の真比重 d_0 より、下式を用いて空孔率（%）を算出した。

【0069】

空孔率（%）= $(1 - d_1 / d_0) \times 100$

(2) 平均自由体積半径

以下の条件で陽電子消滅寿命測定を実施した。

【0070】

装置：フジ・インバック社製 小型陽電子ビーム発生装置 PALS - 200A

陽電子線源： ^{22}Na ベースの陽電子ビーム

線検出器：BaF₂製シンチレーターおよび光電子増倍管

装置定数：234 ~ 246 ps、24.55 ps / ch

ビーム強度：3 keV

測定温度：23

測定雰囲気（減圧度）： $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-8} \text{ Pa}$

総カウント数：約5,000,000カウント

試料サイズ、前処理：試料を15mm角のSiウェハに貼り付け、真空脱気

得られた陽電子消滅寿命曲線の第3成分について、非線形最小二乗プログラムPOSITRONFITにより解析を実施し、平均自由体積半径（nm）を算出した。

【0071】

(3) 厚み

定圧厚み測定器FFA-1（尾崎製作所社製）を用いて試料の厚み（ μm ）を測定した。測定子径は5mm、測定荷重は1.25Nである。

【0072】

(4) ガーレ透気度

B型ガーレデンソメーター（安田精機製作所社製）を使用し、JIS-P8117（1998）に規定された方法に従って、試料のガーレ透気度（秒/100ml）の測定を行った。試料を直径28.6mm、面積642mm²の円孔に締め付け、内筒により（内筒質量567g）、筒内の空気を試験円孔部から筒外へ通過させ、空気100mlが通過する時間を測定することでガーレ透気度とした。

【0073】

本発明においては、ガーレ透気度が10,000秒/100ml以上の場合、実質的に透気性なしと判断した。

【0074】

(5) 膜抵抗

測定用電極1として、厚み20 μm のアルミシートを長辺50mm×短辺40mmに切り出した。このうち、短辺40mm×長辺の端10mmはタブを接続するためののりしろであり、有効測定面積は40mm×40mm（1,600mm² = 16cm²）である。切り出したアルミシートののりしろ部の任意の位置に幅5mm、長さ30mm、厚み10

10

20

30

40

50

0 μm のアルミ製タブを超音波溶接した後、溶接部を含むのりしろ部全体をカプトン（登録商標）テープで覆うことで絶縁処理を行った。

【0075】

測定用電極2として、同上のアルミシートを長辺55mm×短辺45mmに切り出した。このうち、短辺45mm×長辺の端10mmはタブを接続するためののりしろである。切り出したアルミシートののりしろ部の任意の位置に幅5mm、長さ30mm、厚み100 μm のアルミ製タブを超音波溶接した後、溶接部を含むのりしろ部全体をカプトン（登録商標）テープで覆うことで絶縁処理を行った。

【0076】

試料膜を55mm×55mmに切り出し、測定用電極1 / 試料 / 測定用電極2の順に重ね、測定用電極1の40mm×40mmの有効測定領域の全てが試料膜を隔てて測定用電極2と対向するように配置した。次に、アルミラミネートフィルムに上記の（電極 / 試料 / 電極）積層体を挟み込み、アルミラミネートフィルムの1辺を残して熱融着し、袋状とした。

【0077】

袋状にしたアルミラミネートフィルムに、エチレンカーボネート：ジエチルカーボネート＝3：7（体積比）の混合溶媒に溶質として LiPF_6 を濃度1mol/Lとなるように溶解させた電解液を1.5g注入し、減圧含浸させながらアルミラミネートフィルムの短辺部を熱融着させてラミネートセルを作製した。このようなセルを、電極間の試料膜を2枚、4枚として2種類作製した。

【0078】

作製したセルについて、50 の雰囲気下で12時間静置することでドーブ処理を施した後、25 の雰囲気下、電圧振幅10mV、周波数10Hz～5,000kHzの条件下で交流インピーダンスを測定し、Cole-Coleプロットから膜抵抗（ ）を求めた。得られた膜抵抗を試料膜の枚数に対してプロットし、このプロットを原点を通る直線にて線形近似したときの傾きから試料膜1枚あたりの膜抵抗を算出した。得られた膜抵抗に有効測定面積16 cm^2 を乗ずることで、規格化した膜抵抗（ $\cdot\text{cm}^2$ ）を算出した。各試料膜枚数における試験値は評価用セルを5個作製し、膜抵抗が最大、最小となるセルを除去した3個のセルの平均値とした。

【0079】

（6）5%伸長時応力、破断点伸度

幅10mm、長さ150mm（測定方向）に切断した試料について、ロボットテンシロンAMF/RTA-100（オリエンテック社製）を用いて、チャック間距離50mm、引張速度300mm/分、温度23、相対湿度65%の条件下で引張試験を行い、5%伸張時応力（MPa）および破断点伸度（%）を求めた。フィルムの長手方向（MD）および幅方向（TD）にそれぞれ5回測定し、平均値を求めた。

【0080】

（7）突き刺し強度

圧縮試験機KES-G5（カトーテック社製）を用いて、針進入速度を2mm/秒とし、それ以外はJIS-Z1707（1997）に準じて23 で測定した。試料が破膜したときの最大荷重を読み取り、試験前の試料の厚みで除した値を突刺強度（N/ μm ）とした。測定は各試料5回行い、平均値を求めた。

【0081】

（8）熱収縮率

試料の多孔質膜を、幅5mm、長さ100mmの短冊状に切り取り、長辺を測定方向とした。長辺の両端から約5mmの部分に印をつけ、印の間隔を L_1 とした。印の外側の一端をクリップで挟み、熱風オープン内で宙吊りとした状態で、測定温度（150 または200）で10分間熱処理を行った。取り出した試料を25 まで冷却後、印の間隔 L_2 を計測し、下式で熱収縮率（%）を計算した。フィルムの長手方向（MD）および幅方向（TD）にそれぞれ5回測定し、それぞれ平均値を求めた。

【0082】

熱収縮率(%) = $((L_1 - L_2) / L_1) \times 100$

(9) 対数粘度 i_{nh}

臭化リチウム(LiBr)を2.5質量%添加したN-メチルピロリドン(NMP)に、ポリマーを0.5g/dlの濃度で溶解させ、ウベローデ粘度計を使用して、30℃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質量%/NMPの流下時間も同様に測定し、下式を用いて対数粘度 i_{nh} (dl/g)を算出した。

【0083】

対数粘度 i_{nh} (dl/g) = $[\ln(t/t_0)] / 0.5$

t_0 : ブランクの流下時間(秒)

t : サンプルの流下時間(秒)

(10) 電池評価

(セル作製)

正極として、厚み40μm、充電容量4.00mAh/cm²、放電容量3.64mAh/cm²のコバルト酸リチウム(LiCoO₂)を活物質として用いた正極シート(宝泉社製)を50mm×40mmに切り出した。このうち、短辺40mm×長辺の一部10mmはタブを接続するための未塗布部であって、活物質塗布部は40mm×40mmである。幅5mm、長さ30mm、厚み0.1mmのアルミ製正極タブを正極未塗布部に超音波溶接した。

【0084】

負極として、厚み50μm、充電容量4.17mAh/cm²、放電容量3.65mAh/cm²の黒鉛を活物質として用いた負極シート(宝泉社製)を55mm×45mmに切り出した。このうち、短辺45mm×10mmはタブを接続するための未塗工部であって、活物質塗布部は45mm×45mmである。正極タブと同サイズの銅製負極タブを負極未塗布部に超音波溶接した。

【0085】

試料膜を60mm×60mmに切り出し、正極/試料/負極の順に重ね、正極塗布部の全てが試料を隔てて負極塗布部と対向するように配置して電極群を得た。次に、アルミラミネートフィルムに上記の(電極/試料/電極)積層体を挟み込み、アルミラミネートフィルムの1辺を残して熱融着し、袋状とした。

【0086】

袋状にしたアルミラミネートフィルムに、エチレンカーボネート:ジエチルカーボネート=3:7(体積比)の混合溶媒に溶質としてLiPF₆を濃度1mol/Lとなるように溶解させ、添加剤としてビニレンカーボネートを2質量%添加して作製した電解液を1.5g注入し、減圧含浸させながらアルミラミネートフィルムの短辺部を熱融着させてラミネートセルを作製した。設計放電容量は、58.24mAhである。

【0087】

作製したラミネートセルについて、50℃の雰囲気下で12時間静置することでドープ処理を施した後、25℃の雰囲気下で試験を行った。試験値はセルを5個作製し、測定値が最大、最小となるセルを除去した3個のセルの平均値とした。

【0088】

(仕上充放電)

0.2Cの電流値で4.2Vとなるまで定電流充電を行い、4.2Vの電圧で電流値が50μAになるまで定電圧充電を行った。続いて、0.2Cの電流値で2.7Vの電圧まで定電流放電を行った。充電及び放電が交互となるように、上記充電・放電を合計4回行った。充電時間が24時間を越えるセルはその時点で試験を終了し、電池評価不可とした。

【0089】

(出力特性試験)

0.5Cの電流値で4.2Vとなるまで定電流充電を行った。続いて、0.5Cの電流

10

20

30

40

50

値で 2.7 V の電圧まで定電流放電を行い、0.5 C における放電容量を得た。以降、充電はすべて 0.5 C の定電流充電とし、1 C、3 C、5 C の定電流放電を行うことでそれぞれの C レートにおける放電容量を得た。

【0090】

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。なお、実施例 2、5～8、および 12 はそれぞれ、参考例 2、5～8、および 12 とする。

【0091】

(実施例 1)

脱水した N - メチル - 2 - ピロリドン (NMP、三菱化学社製) に、ジアミンとして 2, 2' - ジトリフルオロメチル - 4, 4' - ジアミノビフェニル (東レ・ファインケミカル社製) 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 99 モル % 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 30 分かけて添加し、全量添加後、約 2 時間の攪拌を行うことで、芳香族ポリアミド (A) 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 97 モル % の炭酸リチウム (本荘ケミカル社製) および 6 モル % 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芳香族ポリアミド (A) の溶液を得た。得られた芳香族ポリアミドの対数粘度 η_{inh} は 4.0 dl / g であった。

【0092】

得られた芳香族ポリアミド溶液を支持体であるステンレス (SUS316) ベルト上に膜状に塗布し、熱風温度 120℃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、60℃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。なお、剥離から水浴後までの延伸は、フィルムの長手方向 (MD) に 1.1 倍、幅方向 (TD) は無把持である。続いて、得られた含水状態のフィルムを、温度 280℃のテンター室内にて、定長で TD に 1.15 倍の延伸を施しながら、2 分間の熱処理を施し、厚み 5 μ m のポリマーイオン透過膜の試料を得た。得られた試料の評価結果を表 1 および表 2 に示す。

【0093】

また、得られたポリマーイオン透過膜試料を用いて電池評価を実施した結果、仕上充放電で設計容量の 98% の容量発現が確認され、出力特性は 0.5 C で 93%、1 C で 85%、3 C で 14% であった。電池評価後の試料を取り出して洗浄、乾燥後にガーレ透気度を測定したところ、10,000 秒 / 100 ml を超過しており、実質的に透気性がないことを確認した。

【0094】

さらに、厚み 9 μ m のポリエチレン (PE) セパレータ E09HMS (東レバッテリーセパレータフィルム社製) を用い、セル構成を、正極 / PE セパレータ / ポリマーイオン透過膜試料 / PE セパレータ / 負極として電池セルを作製した。作製した電池セルについて同様に評価を実施した結果、仕上充放電の容量発現率が 96%、出力特性は 0.5 C で 94%、1 C で 91%、3 C で 75% と、単独の場合に比べ、高レートにおける容量発現率が向上した。

【0095】

(実施例 2)

芳香族ポリアミド (B) を得るためのジアミンを、ジアミン全量に対して 70 モル % に相当する 2, 2' - ジトリフルオロメチル - 4, 4' - ジアミノビフェニルと 30 モル % に相当する 1, 3 - フェニレンジアミン (東京化成工業社製) とし、酸クロライドをジアミン全量に対して 99 モル % に相当するテレフタロイルクロライド (東京化成工業社製) とすること以外は実施例 1 と同様にしてポリマーイオン透過膜の試料を得た。得られた試料の評価結果を表 1 および表 2 に示す。

【0096】

(実施例 3)

芳香族ポリアミド（C）を得るための酸クロライドを、ジアミン全量に対して99モル％に相当する2-フルオロテレフタルイルクロライド（イハラニッケイ化学工業社製）とすること以外は実施例1と同様にしてポリマーイオン透過膜の試料を得た。得られた試料の評価結果を表1および表2に示す。

【0097】

（実施例4）

芳香族ポリアミド（D）を得るためのジアミンを、2,2'-ジトリクロロメチル-4,4'-ジアミノビフェニル（東レ・ファインケミカル社製）とすること以外は実施例1と同様にしてポリマーイオン透過膜の試料を得た。得られた試料の評価結果を表1および表2に示す。

【0098】

（実施例5）

芳香族ポリアミド（E）を得るためのジアミンを、9,9'-ビス（3-メチル-4-アミノフェニル）フルオレン（和歌山精化工業社製）とし、酸クロライドをジアミン全量に対して100モル％に相当するイソフタルイルクロライド（東京化成工業社製）とすること以外は実施例1と同様にしてポリマーイオン透過膜の試料を得た。得られた試料の評価結果を表1および表2に示す。

【0099】

（実施例6）

芳香族ポリアミド（F）を得るためのジアミンを、メタフェニレンジアミン（東京化成工業社製）とし、酸クロライドをジアミン全量に対して100モル％に相当する2-フルオロテレフタルイルクロライドとすること以外は実施例1と同様にしてポリマーイオン透過膜の試料を得た。得られた試料の評価結果を表1および表2に示す。

【0100】

（実施例7）

脱水したN-メチル-2-ピロリドンに、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）を室温にて溶解させた。そこへ、ジアミン全量に対して100モル％に相当する4,4'-（ヘキサフルオロイソプロピリデン）ジフタル酸無水物（東京化成工業社製）を30分かけて添加し、全量添加後、約2時間の攪拌を行うことで、芳香族ポリアミド酸（A）を重合した。得られた芳香族ポリアミド酸の対数粘度 η_{inh} は2.0 dl/gであった。

【0101】

得られた芳香族ポリアミド酸溶液を支持体であるステンレス（SUS316）板上に膜状に塗布し、60℃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、60℃の水浴に導入することで溶媒の抽出を行った。続いて、水浴から出した含水状態のフィルムに温度80℃の真空オーブンにて15分間の熱処理を施し、厚み5μmのポリマーイオン透過膜の試料を得た。得られた試料の評価結果を表1および表2に示す。

【0102】

（実施例8）

実施例7と同様にして、芳香族ポリアミド酸（A）を含む製膜原液を製造した。

【0103】

得られた芳香族ポリアミド酸溶液を支持体であるステンレス（SUS316）板上に膜状に塗布し、120℃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、60℃の水浴に導入することで溶媒の抽出を行った。続いて、水浴から出した含水状態のフィルムに温度350℃の熱風オーブンにて2分間の熱処理を施すことでイミド化し、厚み5μmの芳香族ポリイミド（A）からなるポリマーイオン透過膜の試料を得た。得られた試料の評価結果を表1および表2に示す。

【0104】

10

20

30

40

50

(実施例 9)

芳香族ポリアミドの対数粘度 η_{inh} を 6.0 dl/g とすること以外は実施例 1 と同様に、芳香族ポリアミド (A') を含むポリマーイオン透過膜の試料を得た。得られた試料の評価結果を表 1 および表 2 に示す。

【0105】

(実施例 10)

テント室内での熱処理温度を 180°C とすること以外は実施例 1 と同様に、ポリマーイオン透過膜の試料を得た。得られた試料の評価結果を表 1 および表 2 に示す。

【0106】

(実施例 11)

フィルムの製造工程において施す延伸倍率を MD に 1.2 倍、TD に 1.4 倍とすること以外は実施例 1 と同様に、ポリマーイオン透過膜の試料を得た。得られた試料の評価結果を表 1 および表 2 に示す。

【0107】

(実施例 12)

実施例 1 と同様に、芳香族ポリアミド (A) を含む溶液を製造した。

【0108】

次に、得られた芳香族ポリアミド溶液中にポリビニルピロリドン (PVP) K120 (BASF 社製) および希釈用の NMP を加え、製膜原液中の芳香族ポリアミドおよび PVP の含有量が、それぞれ 8 質量%、8 質量% となるように調製した。製膜原液は 60°C で 2 時間攪拌を行うことで均一透明な溶液とした。

【0109】

以降は、実施例 1 と同様に製膜することで、ポリマーイオン透過膜の試料を得た。得られた試料の評価結果を表 1 および表 2 に示す。

【0110】

(実施例 13)

実施例 1 と同様に、芳香族ポリアミド (A) を含む溶液を製造した。

【0111】

次に、得られた芳香族ポリアミド溶液中にシリカ粒子 R972 (日本アエロジル社製) および希釈用の NMP を加え、製膜原液中の芳香族ポリアミドおよびシリカ粒子の含有量が、それぞれ 8 質量%、8 質量% となるように製膜原液を調製した。

【0112】

以降は、実施例 1 と同様に製膜することで、ポリマーイオン透過膜の試料を得た。得られた試料の評価結果を表 1 および表 2 に示す。

【0113】

(実施例 14)

実施例 1 と同様に、芳香族ポリアミド (A) を含む溶液を製造した。

【0114】

得られた芳香族ポリアミド溶液を、厚み $25 \mu\text{m}$ のセルロース紙 MW-25 (三木特殊製紙社製) 上に膜状に塗布し、 120°C の熱風オーブンで乾燥させ、複合膜を得た。次いで、複合膜を金属枠に固定し、 60°C の水浴に導入することで溶媒の抽出を行った。続いて、水浴から出した含水状態の複合膜に温度 230°C の熱風オーブンにて 2 分間の熱処理を施すことで、総厚み $26 \mu\text{m}$ の複合イオン透過膜の試料を得た。

【0115】

なお、表 1 に示した空孔率および平均自由体積半径は、セルロース紙単体と複合イオン透過膜の試料を測定することにより芳香族ポリアミド層の空孔率および平均自由体積半径を算出した値である。その他の物性は複合イオン透過膜の試料を測定した参考値である。

【0116】

得られた複合イオン透過膜の試料を用いて電池評価を実施した結果、仕上充放電で設計容量の 98% の容量発現が確認され、出力特性は 0.5 C で 95%、 1 C で 89%、 3 C

10

20

30

40

50

で 67% であった。

【0117】

(実施例15)

実施例1と同様にして、芳香族ポリアミド(A)を含む溶液を製造した。

【0118】

得られた芳香族ポリアミド溶液を、厚み20 μ mのPEセパレータF20BHE(東レバッテリーセパレータフィルム社製)上に膜状に塗布し、60 $^{\circ}$ の熱風オーブンで乾燥させ、複合膜を得た。次いで、複合膜を金属枠に固定し、60 $^{\circ}$ の水浴に導入することで溶媒の抽出を行った。続いて、水浴から出した含水状態の複合膜に温度80 $^{\circ}$ の真空オーブンにて15分間の熱処理を施し、総厚み21 μ mの複合イオン透過膜の試料を得た。

10

【0119】

なお、表1に示した空孔率および平均自由体積半径は、PEセパレータ単体と複合イオン透過膜の試料を測定することにより芳香族ポリアミド層の空孔率および平均自由体積半径を算出した値である。その他の物性は複合イオン透過膜の試料を測定した参考値である。

【0120】

ここで、200 $^{\circ}$ における熱収縮率は、試料の収縮が大きく、測定不可であった。

【0121】

(実施例16)

実施例1と同様にして、芳香族ポリアミド(A)を含む溶液を製造した。

20

【0122】

次に、得られた芳香族ポリアミド溶液中にアルミナ粒子Al₂O₃(日本アエロジル社製)および希釈用のNMPを加え、製膜原液中の芳香族ポリアミドおよびアルミナ粒子の含有量が、それぞれ5質量%、5質量%となるように製膜原液を調製した。

【0123】

得られた製膜原液を、厚み20 μ mのPEセパレータF20BHE上に膜状に塗布し、実施例15と同様にして処理することで、総厚み24 μ mの複合イオン透過膜の試料を得た。

【0124】

なお、表1に示した空孔率および平均自由体積半径は、PEセパレータ単体と複合イオン透過膜の試料を測定することにより芳香族ポリアミド/アルミナ粒子層の空孔率および平均自由体積半径を算出した値である。その他の物性は複合イオン透過膜の試料を測定した参考値である。

30

【0125】

ここで、200 $^{\circ}$ における熱収縮率は、試料の収縮が大きく、測定不可であった。

【0126】

(実施例17)

実施例1と同様にして、芳香族ポリアミド(A)を含む溶液を製造した。

【0127】

得られた芳香族ポリアミド溶液を、電池評価セル作製に用いる正極シートの活物質形成面上に膜状に塗布し、80 $^{\circ}$ の熱風オーブンで乾燥させ、複合体を得た。次いで、複合体を60 $^{\circ}$ の水浴に導入することで溶媒の抽出を行った後、温度80 $^{\circ}$ の真空オーブンにて15分間の熱処理を施し、電極上に厚み5 μ mのポリマーイオン透過膜を形成した電極複合体の試料を得た。

40

【0128】

表1に示した空孔率および平均自由体積半径は、電極シート単体と電極複合体の試料を測定することにより芳香族ポリアミド層の空孔率および平均自由体積半径を算出した値である。

【0129】

得られた電極複合体の試料を負極シートと対向させることで電池評価セルを作製し評価

50

を実施した結果、仕上充放電で設計容量の 95 % の容量発現が確認され、出力特性は 0.5 C で 91 %、1 C で 82 %、3 C で 10 % であった。

【0130】

(比較例 1)

芳香族ポリアミド (G) を得るためのジアミンを、ジアミン全量に対して 80 モル % に相当する 2 - クロロ - 1, 4 - フェニレンジアミン (日本化薬社製) と 20 モル % に相当する 4, 4' - ジアミノジフェニルエーテル (東京化成工業社製) とすること以外は実施例 1 と同様にして試料を得た。得られた試料の評価結果を表 1 および表 2 に示す。

【0131】

得られた試料を用いて電池評価を実施した結果、充電時間が 24 時間を越え、電池評価は不可であった。

10

【0132】

(比較例 2)

芳香族ポリアミド (H) を得るためのジアミンを、1, 3 - フェニレンジアミンとし、酸クロライドをジアミン全量に対して 100 モル % に相当するイソフタルロイルクロライドとすること以外は実施例 1 と同様にして試料を得た。得られた試料の評価結果を表 1 および表 2 に示す。

【0133】

(比較例 3)

芳香族ポリアミド (I) を得るためのジアミンを、ジアミン全量に対して 40 モル % に相当する 2, 2' - ジトリフルオロメチル - 4, 4' - ジアミノビフェニルと 60 モル % に相当する 1, 3 - フェニレンジアミンとし、酸クロライドをジアミン全量に対して 99 モル % に相当するテレフタルロイルクロライドとすること以外は実施例 1 と同様にして試料を得た。得られた試料の評価結果を表 1 および表 2 に示す。

20

【0134】

得られた試料を用いて電池評価を実施した結果、充電時間が 24 時間を越え、電池評価は不可であった。

【0135】

(比較例 4)

酸無水物をジアミン全量に対して 99 モル % に相当するピロメリット酸無水物とすること以外は実施例 7 と同様にして芳香族ポリアミド酸 (B) からなる溶液を製造した。

30

【0136】

次に、得られた芳香族ポリアミド酸溶液を、実施例 8 と同様にして製膜することで、芳香族ポリイミド (B) からなる試料を得た。得られた試料の評価結果を表 1 および表 2 に示す。

【0137】

【表 1】

| | 膜構成材料 | 空孔率 (%) | 平均自由体積半径 (nm) | ガーレ透気度 (秒/100ml) | 5%伸長時応力 (MPa) | | 破断点伸度 (%) | |
|-------|------------------|------------|------------------|---------------------|---------------|-----|-----------|-----|
| | | | | | MD | TD | MD | TD |
| 実施例1 | 芳香族ポリアミド(A) | 0 | 0.35 | 透気性なし | 255 | 262 | 22 | 20 |
| 実施例2 | 芳香族ポリアミド(B) | 0 | 0.33 | 透気性なし | 192 | 207 | 25 | 21 |
| 実施例3 | 芳香族ポリアミド(C) | 0 | 0.38 | 透気性なし | 220 | 236 | 24 | 21 |
| 実施例4 | 芳香族ポリアミド(D) | 0 | 0.32 | 透気性なし | 274 | 282 | 22 | 20 |
| 実施例5 | 芳香族ポリアミド(E) | 0 | 0.34 | 透気性なし | 144 | 147 | 15 | 12 |
| 実施例6 | 芳香族ポリアミド(F) | 0 | 0.34 | 透気性なし | 182 | 185 | 91 | 89 |
| 実施例7 | 芳香族ポリアミド酸(A) | 0 | 0.35 | 透気性なし | 120 | 122 | 53 | 47 |
| 実施例8 | 芳香族ポリイミド(A) | 0 | 0.32 | 透気性なし | 181 | 183 | 30 | 24 |
| 実施例9 | 芳香族ポリアミド(A') | 0 | 0.33 | 透気性なし | 283 | 297 | 25 | 22 |
| 実施例10 | 芳香族ポリアミド(A) | 0 | 0.36 | 透気性なし | 230 | 232 | 25 | 21 |
| 実施例11 | 芳香族ポリアミド(A) | 0 | 0.33 | 透気性なし | 276 | 327 | 17 | 15 |
| 実施例12 | 芳香族ポリアミド(A)/PVP | 0 | 0.33 | 透気性なし | 158 | 162 | 32 | 26 |
| 実施例13 | 芳香族ポリアミド(A)/シリカ | 0 | 0.36 | 透気性なし | 239 | 240 | 9 | 9 |
| 実施例14 | 芳香族ポリアミド(A) | 0 | 0.35 | 透気性なし | 51 | 62 | 18 | 17 |
| 実施例15 | 芳香族ポリアミド(A) | 0 | 0.36 | 透気性なし | 73 | 75 | 90 | 85 |
| 実施例16 | 芳香族ポリアミド(A)/アルミナ | 0 | 0.36 | 透気性なし | 60 | 70 | 93 | 88 |
| 実施例17 | 芳香族ポリアミド(A) | 0 | 0.35 | - | - | - | - | - |
| 比較例1 | 芳香族ポリアミド(G) | 0 | 0.29 | 透気性なし | 352 | 380 | 56 | 40 |
| 比較例2 | 芳香族ポリアミド(H) | 0 | 0.30 | 透気性なし | 91 | 92 | 108 | 106 |
| 比較例3 | 芳香族ポリアミド(I) | 0 | 0.31 | 透気性なし | 107 | 117 | 92 | 85 |
| 比較例4 | 芳香族ポリイミド(B) | 0 | 0.30 | 透気性なし | 124 | 140 | 88 | 83 |

【表 2】

| | 膜構成材料 | 突き刺し強度 (N/ μ m) | 150℃熱収縮率 (%) | | 200℃熱収縮率 (%) | | 膜抵抗 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) |
|-------|------------------|------------------------|--------------|-----|--------------|------|---------------------------------------|
| | | | MD | TD | MD | TD | |
| 実施例1 | 芳香族ポリアミド(A) | 1.4 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 11.2 |
| 実施例2 | 芳香族ポリアミド(B) | 1.3 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 30.7 |
| 実施例3 | 芳香族ポリアミド(C) | 1.3 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 6.4 |
| 実施例4 | 芳香族ポリアミド(D) | 1.4 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 94.1 |
| 実施例5 | 芳香族ポリアミド(E) | 1.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 34.2 |
| 実施例6 | 芳香族ポリアミド(F) | 1.6 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 19.3 |
| 実施例7 | 芳香族ポリアミド酸(A) | 1.2 | 2.4 | 2.7 | 8.9 | 9.5 | 15.4 |
| 実施例8 | 芳香族ポリイミド(A) | 0.8 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 91.3 |
| 実施例9 | 芳香族ポリアミド(A') | 1.6 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 12.8 |
| 実施例10 | 芳香族ポリアミド(A) | 1.5 | 0.5 | 0.5 | 3.2 | 3.8 | 10.4 |
| 実施例11 | 芳香族ポリアミド(A) | 1.5 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 14.5 |
| 実施例12 | 芳香族ポリアミド(A)/PVP | 1.3 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.1 | 12.0 |
| 実施例13 | 芳香族ポリアミド(A)/シリカ | 1.2 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 9.6 |
| 実施例14 | 芳香族ポリアミド(A) | 0.1 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 5.8 |
| 実施例15 | 芳香族ポリアミド(A) | 0.4 | 6.4 | 6.6 | 測定不可 | 測定不可 | 7.5 |
| 実施例16 | 芳香族ポリアミド(A)/アルミナ | 0.5 | 1.2 | 1.3 | 測定不可 | 測定不可 | 14.7 |
| 実施例17 | 芳香族ポリアミド(A) | - | - | - | - | - | - |
| 比較例1 | 芳香族ポリアミド(G) | 1.4 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 17232 |
| 比較例2 | 芳香族ポリアミド(H) | 1.1 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 10768 |
| 比較例3 | 芳香族ポリアミド(I) | 1.2 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 3712 |
| 比較例4 | 芳香族ポリイミド(B) | 0.9 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 8400 |

【産業上の利用可能性】

【0139】

本発明のイオン透過膜は、耐熱性、強度、柔軟性に優れ、かつ、特定範囲の平均自由体積半径を有することで、実質的に空孔を有さないにもかかわらずイオン透過性を発現する。そのため、電池用電解質膜などに好適に用いることができる。本発明のイオン透過膜を電池用電解質膜に用いた場合、耐熱、耐変形・衝撃、耐デンドライト起因短絡などの点で

10

20

30

40

50

安全性に優れ、かつ低抵抗で薄膜化可能なため、電池として高い特性が得られる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
H 0 1 M 4/13 (2010.01) H 0 1 M 4/13

(56)参考文献 特開 2 0 1 1 - 1 7 1 1 1 2 (J P , A)

CAKIR et al. , Phosphorus-Containing Sulfonated Polyimides for Proton Exchange Membranes , Macromolecular Chemistry and Physics , 2 0 0 8 年 , 209 , pp.919-929 , ISBN 1022-1352
BEUHLER et al. , Moisture and Purity in Polyimide Coatings , Mat. Res. Soc. Symp. Proc. , 1 9 8 9 年 4 月 , Vol.154 , pp.73-90 , ISBN 1-55899-027-5
SHIMAZU et al. , Permeability, permselectivity, and penetrant-induced plasticization in fluorinated polyimides studie , JOURNAL OF POLYMER SCIENCE. PART B, POLYMER PHYSICS , 2 0 0 2 年 1 2 月 2 3 日 , Vol. 41, Issue 3 , pp.308-318 , ISBN 0887-6266
PARK et al. , Polymers with Cavities Tuned for Fast Selective Transport of Small Molecules and Ions , SCIENCE , 2 0 0 7 年 1 0 月 1 2 日 , Vol.318 , pp.254-258 , ISBN 0036-8075

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C 0 8 J 5 / 0 0 - 5 / 0 2、5 / 1 2 - 5 / 2 2
B 3 2 B 1 / 0 0 - 4 3 / 0 0
H 0 1 B 1 / 0 0 - 1 / 2 4
H 0 1 M 2 / 1 4 - 2 / 1 8、4 / 0 0 - 4 / 6 2、
1 0 / 0 5 - 1 0 / 0 5 8 7、1 0 / 3 6 - 1 0 / 3 9