

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4430324号  
(P4430324)

(45) 発行日 平成22年3月10日(2010.3.10)

(24) 登録日 平成21年12月25日(2009.12.25)

(51) Int.Cl.

F 1

<b>C08J</b>	<b>5/22</b>	<b>(2006.01)</b>	C08J	5/22	1 O 1
<b>C08F</b>	<b>16/12</b>	<b>(2006.01)</b>	C08F	5/22	C F H
<b>C08G</b>	<b>85/00</b>	<b>(2006.01)</b>	C08G	85/00	
<b>H01M</b>	<b>6/18</b>	<b>(2006.01)</b>	H01M	6/18	E
<b>H01M</b>	<b>10/05</b>	<b>(2010.01)</b>			

請求項の数 14 (全 16 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願2003-120298 (P2003-120298)

(22) 出願日

平成15年4月24日 (2003.4.24)

(65) 公開番号

特開2004-2841 (P2004-2841A)

(43) 公開日

平成16年1月8日 (2004.1.8)

審査請求日

平成18年4月19日 (2006.4.19)

(31) 優先権主張番号

M12002A000902

(32) 優先日

平成14年4月26日 (2002.4.26)

(33) 優先権主張国

イタリア (IT)

前置審査

(73) 特許権者

ソルヴェイ ソレクシス エス. ピー. エ  
ー.S o l v a y S o l e x i s S. p.  
A.

イタリア、ミラノ、ヴィア トゥラティ

12  
V i a T u r a t i 1 2 - M I L  
A N O, I t a l y

(74) 代理人

100065248  
弁理士 野河 信太郎

(72) 発明者

ウォルター ナヴァリニ  
イタリア、ミラノ、20010 ボッファ  
ローラ ティチノ ヴィア アルド モロ  
46/48

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】イオノマー膜の製造法

## (57) 【特許請求の範囲】

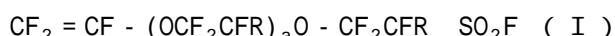
## 【請求項 1】

次の工程 :

- a ) 主鎖に対して - SO<sub>2</sub>F 基側鎖を含有する (ペル) フルオロ化ポリマー膜を得 ;
- b ) - SO<sub>2</sub>F 基を含有する (ペル) フルオロ化ポリマー膜を塩基性リチウム化合物で  
、部分的または完全に塩化し、かつ最後に水洗し ;
- c ) 双極性非プロトン性有機溶媒または双極性非プロトン性有機溶媒の混合物で形成され、前記双極性非プロトン性有機溶媒に不溶でかつ溶媒と前記膜に不活性な固体の乾燥剤が分散されている不均一二相系中に浸漬して膨潤化し、かつ同時に乾燥する ;  
ことからなるリチウムイオンで塩化された (ペル) フルオロ化イオノマー性電解質によつて形成された膨潤した膜の製法。

## 【請求項 2】

イオノマー性膜を作ることに使用されるポリマーが、式 :



(式中、R と R' は、独立して : F、C<sub>1</sub>、C<sub>1</sub>~C<sub>3</sub> のペルフルオロアルキルであり ; a は 0 または 1 である )

を有するフルオロスルホン基含有のフルオロオレフィンと、1 以上のフルオロ化オレフィンコモノマーと、任意に非フルオロ化オレフィンコモノマーとのコポリマーである、請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 3】

10

20

式(I)のフルオロオレフィンが、式 $\text{CF}_2 = \text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ のビニルエーテルである請求項2に記載の方法。

**【請求項4】**

フルオロ化オレフィンコモノマーが、次の：

- 次の：テトラフルオロエチレン(TFE)、ヘキサフルオロプロパン(HFP)、から選択される $\text{C}_2 \sim \text{C}_8$ (ペル)フルオロオレフィン；
- 次の：弗化ビニル(VF)、弗化ビニリデン(VDF)、トリフルオロエチレン、ヘキサフルオロイソブテン、 $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{R}_f$ ペルフルオロアルキルエチレン(ここで、 $\text{R}_f$ は $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ ペルフルオロアルキルである)から選択される、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_8$ 水素化フルオロオレフィン；
- クロロトリフルオロエチレン(CTFE)またはプロモトリフルオロエチレンを含む $\text{C}_2 \sim \text{C}_8$ クロロ及び/又はプロモ及び/又はヨード-フルオロオレフィン；
- $\text{CF}_2 = \text{CFOR}_f$ (ペル)フルオロアルキルビニルエーテル(PAVE)、(ここで、 $\text{R}_f$ はトリフルオロメチル、プロモジフルオロメチル又はヘプタフルオロプロピルを含む $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ (ペル)フルオロアルキルである)；
- $\text{CF}_2 = \text{CFOX}$ (ペル)フルオロ-オキシアルキルビニルエーテル(ここで、Xは $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$ アルキル、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$ オキシアルキル、1以上のエーテル基を有する、ペルフルオロ-2-プロポキシ-プロピルを含む $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$ (ペル)フルオロ-オキシアルキルから選択される)

から選択される請求項2または3に記載の方法。

**【請求項5】**

非フルオロ化オレフィンコモノマーが、エチレン、プロピレンを含む $\text{C}_2 \sim \text{C}_8$ オレフィンである請求項2～4のいずれか一つに記載の方法。

**【請求項6】**

イオノマー膜を作るのに使用される(ペル)フルオロ化ポリマーが、モルパーセントの量で、50モル%以下の量で式(I)のフルオロオレフィンを含有するコポリマーである請求項1～5のいずれか一つに記載の方法。

**【請求項7】**

イオノマー膜を作るのに使用される(ペル)フルオロ化ポリマーが、式(I)のスルホン性フルオロオレフィンを有するTFEコポリマーである請求項1～6のいずれか一つに記載の方法。

**【請求項8】**

イオノマー膜を作るのに使用される(ペル)フルオロ化ポリマーが、380～1,600の範囲の当量を有する請求項1～7のいずれか一つに記載の方法。

**【請求項9】**

イオノマー膜を作るのに使用される(ペル)フルオロ化ポリマーが、550～1,200の範囲の当量を有する請求項1～8のいずれか一つに記載の方法。

**【請求項10】**

工程a)で、膜が0.05～1mmの厚みを有する請求項1～9のいずれか一つに記載の方法。

**【請求項11】**

工程b)で、塩化工程が50～100の温度で行われ、水性LiOHまたは炭酸もしくは重炭酸リチルムを含むアルカリ性無機リチウム塩を用いて、ポリマーをリチウム形態(-SO<sub>3</sub>Li)に変換する請求項1～10のいずれか一つに記載の方法。

**【請求項12】**

工程b)で最終水洗が、洗浄水が中性を示すまで20～80の温度で行われる請求項11に記載の方法。

**【請求項13】**

工程c)が、次の：

- 5%より低く制御された湿度を有する環境；

10

20

30

40

50

- 膨潤 / 乾燥工程に用いられる溶媒が、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートおよびジメチルカーボネートを含む有機カーボネートからなる双極性非プロトン性有機溶媒またはそれらの混液の群から選択され；

- 温度が、20 ~ 70 である；

条件下に行われる請求項 1 ~ 12 のいずれか一つに記載の方法。

#### 【請求項 14】

工程 c ) で用いられる乾燥剤が、用いられる溶媒に不溶であり、水和水を吸収し得る無機塩またはサイズ 3 を有するモレキュラーシーブから選択される請求項 1 ~ 13 のいずれか一つに記載の方法。

#### 【発明の詳細な説明】

10

#### 【0001】

#### 【発明の属する技術分野】

この発明は、導電率の改良で特徴付けられる(ペル)フルオロ化イオノマー電解質ポリマーで形成された膜の製造法と、再充電しうるリチウム電池に使用されるその方法で得ることができる膜に関する。

より詳しくは、この発明は、(ペル)フルオロ化イオン性ポリマーで形成される膜の製造法に関する。

#### 【0002】

20

#### 【従来の技術】

従来技術において、フィルム組成の形で、電解質ポリマーを、再充電しうる電池のセルにおける分離膜を形成するのに使用することが知られている。電解質ポリマーで構成される分離膜は、イオン移動度を供給する解離性リチウム塩の有機溶液を含むためイオン的に導電性であるポリマーマトリックスからなる。

#### 【0003】

充電式電池のセルに使用するのに適するポリマーマトリックスは、高導電率の他に次の性質が要求される。

- 低価格で市場で入手しうること、
- 広い電位範囲で電気化学的に安定なこと、
- 高い溶融温度、
- 液体電解質の多い量を吸収して、高いイオン導電率を保障しうること、
- 加工性が容易であること。

30

#### 【0004】

この目的に、結晶性ポリマーが電解質溶液で膨潤されるポリエチレンオキシド(PEO)ベースの電解質ポリマーが開発されている。この電解質ポリマーで得られるフィルムは、導電率が良好であるが電気化学的安定性が欠ける。

#### 【0005】

米国特許第 5,296,318 号(特許文献 1)には他の種類の電解質ポリマーが示唆され、弗化ビニリデン(VDE)ベースのコポリマーが再充電性リチウム電池のポリマー膜の製造に用いられている。特にこの特許の中のコポリマーは、VDF を 75 ~ 92 重量% とヘキサフルオロプロパン(HFP)を 8 ~ 25 重量% 含むと記述されている。このコポリマーは、それ自体と、溶媒、例えばエチレンカーボネート/プロピレンカーボネート(EC/PC)の混合物から形成され、リチウム塩を含有するポリマー電解質を作らせる。その組成のポリマー膜は、膨潤ポリマーを、例えばテトラヒドロフラン(THF)溶媒にリチウム塩が溶解しているエチレンカーボネートとプロピレンカーボネートの混合物に溶解し、キャストすることで得ることができる。次に、基体への溶液塗布を行い、溶媒(THF)を蒸発させる。このようにして、 $10^{-4}$  ~  $10^{-3}$  S/cm の範囲のイオン導電率を有する約 100 μm の安定なポリマーフィルムが得られる。

40

#### 【0006】

米国特許第 5,418,091 号(特許文献 2)と同第 5,456,000 号(特許文献 3)では、VDF コポリマーと HFP を常に含有するポリマー膜の製法と、電池自体の製法が

50

記載されている。特に、ポリマー膜は、抽出 / 活性化法で作られ、適当な可塑剤がポリマーに、20 ~ 70重量%の量で添加される。この工程で、電解質ポリマーは、非活性で、電解質ポリマーを使用する電池成分として貯蔵が可能である。非活性型では、例えばジブチルフタレートを可塑剤として含み、活性化は、ポリマーから可塑剤を抽出し、リチウム塩含有のE C / P C混合物で形成された電解質液で置換することにより行われる。

#### 【0007】

その特許に記載の電解質ポリマー組成物からのフィルムは、リチウム塩含有の高沸点溶媒の保留性が制限され、そのためイオン導電率が減少する。

上記の特許では、全体の電池の組立が、陰極と陽極の作成においても抽出 / 活性化法を適用することが記載されている。2つの電極は、例えば、金属基体に可塑剤含有のポリマーをキャストにより析出させることにより得られる。次いで、2つの電極間にセパレーターを設置し、続いて全ての電池成分に存在するポリマーフィルムを、例えば同時押出のような溶融法に付し、セパレーターと電極の付着をさせる。次に、電池は、リチウム塩含有の電解質液で可塑剤置換をして活性化する。上記特許による電池の製造例は、J.M. Tarasconら、“Solid State Ionic” 86 ~ 88 (1996), 49 ~ 54頁(非特許文献1)に記載されている。

10

#### 【0008】

従って、電解質ポリマーは、ポリマー、溶媒(エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートなどのような)及び/又は可塑剤とLi SO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>、LiN(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、LiPF<sub>6</sub>などのリチウム塩で形成された系である。

20

従来技術による電解質ポリマーVDFやHFPにより示された欠点は、イオン導電率が高くなく、その上、適当な熱安定性を示さないことがある。

#### 【0009】

より詳しくは、再充電リチウム電池は、2つのクラスに分けることができ、それぞれ液体電解質またはポリマー電解質を使用するものである。

液体電解質は、高い導電率を示す利点を有する。固体電解質を用いるのと異なり、液体電解質を用いる電池は、電極間に多孔質セパレーターを必要とするが、電解質損失となる。これは欠点になるが電池機能と妥協できる。

#### 【0010】

イオノマーポリマー電解質も知られており、液体電解質に比較し、導電率が、リチウムイオンにのみよるという利点がある。そのため、ポリマー電解質を有する電池で、液体電解質の電池に代表的な分極と酸化現象が減少する。

30

イオノマー電解質は、低導電率の欠点をなくすように、非常に薄く得ることができる。

リチウム電池製作中、水を電解質及び全ての電池内部成分から除去しなければならず、各種の電池パーツを無水環境下で作り、組立なければならないことが知られている。

#### 【0011】

リチウム電池を形成する電解質または電極中に水の存在が、イオン導電率の増加をすることが知られている。しかし、電池充電中に存在する水は、内圧を増加し、正しい電池機能を傷つける電気分解ガスを発生しうる。残留水分量により構造欠損をするような圧力値にも達しうる。そのため水分痕跡を最少にすることが重要である。

40

#### 【0012】

特許出願WO00/63,998号(特許文献4)は、リチウム電池用のペルフルオロ化イオノマー固体電解質と、その製法を記述している。その特許の方法によると、イオノマー電解質をまずリチウム塩の形に変換し、次いで真空乾燥している。次に溶媒混合物での膨潤化を、例えば有機カーボネートまたは部分弗素化エーテル(例えばCH<sub>3</sub>OCH<sub>2</sub>F<sub>9</sub>)のようなイオンキャリヤー溶媒(可塑剤)と、高浸透性を有する揮発性共溶媒(例えばメタノール、エタノール、THF)の両方を用いて行われる。その特許出願の実施例では、膜乾燥工程は、真空下110℃で一夜行われ、最大の膨潤(当初の膨潤に対し、60~110%の重量増加)を得られる迄、キャリヤー溶媒での膜含浸を行うのに、幾日かを必要とする。イオン性膜を真空下110℃、その特許出願の実施例の報告よりもっと長い時間

50

の間、乾燥しても、残留水の高い値と低い導電率が得られる（比較例参照）。リチウム電池の電解質に水が存在すると電池機能にマイナスに影響するといわれる。

#### 【0013】

特許出願WO98/20,573号（特許文献5）には、リチウムの形で塩にされたイオノマーペルフルオロ化イオノマーと、それを得る方法とが記載されている。その特許出願の方法によれば、SO<sub>2</sub>Fの形のイオノマーポリマーが、DMSOまたは他の有機溶媒との混合での水性LiOHで塩にされ、次に、蒸留水で洗浄し、24～98時間真空下での熱処理で乾燥される。代って、無水窒素気流中で加熱により無水化を行うことができる。続いて、非プロトン性溶媒での膨潤工程が行われる。この特許出願によれば、膨潤工程を2つの異なる無水溶媒または無水溶媒の混液を用いて、2つの膨潤工程を行うと、10<sup>-4</sup>S/cmより高いポリマー電解質の導電率値が得られる。各単一の膨潤工程の継続時間は24時間～2週間で、第1工程は、プロトン性溶媒例えば、メタノールが使用できる。プロトン性溶媒の使用は、続いての除去ができるだけ完全でなければならないことを意味し、これは、特許出願の中でポリマー中に痕跡のプロトン性溶媒が、リチウム電池の寿命と有効性を傷つけると述べられている。膜を乾燥するのに、この特許出願で用いられる方法は、上の特許出願WO00/63,998（特許文献4）の方法と、ポリマー電解質中の残留水分量に関して実質的に同じ欠点がある。その他、膜は、2つの膨潤溶媒が使用されないと、高い導電率を示さない（比較例参照）。

#### 【0014】

特許出願WO00/41,292号（特許文献6）は、コモノマーとしてVDFを使用して得られる弗素化イオノマーを記述している。膜の製法は、a)スルホン性モノマーでのVDF重合と次いで塩化を、任意にジメチルカーボネートを含有する炭酸アルカリ金属塩とメタノール混合物で行う、b)濾過し、キャストすることで膜を得ることからなる。膜の脱水は、例えば真空下加熱で行われ、次いで、好ましくは非プロトン性溶媒で膨潤させる。この特許出願の実施例によるイオノマー膜の導電率は、10<sup>-4</sup>S/cmのオーダである。その特許の方法は、塩化溶媒にメタノールを使用する欠点を有し、その痕跡でも存在するとWO98/20,573号（特許文献5）に言われるよう、リチウム電池の寿命と有効性を損ないうる。水を膨潤溶媒として用いると、より高い導電率値が得られる。しかし、上記のごとく、水は乾燥工程で除去されなければならない。したがって、この導電率値は意義がない。

#### 【0015】

特許出願WO01/03,230号（特許文献7）は、弗化ビニリデンベースのスルホン性イオノマー電解質組成を記載し、そこではコハク酸ジメチルが溶媒又は共溶媒として使用されている。実施例中で、イオノマー膜の製法が記載され、そこでは、粉末の形で得られるイオノマーポリマーが、メタノール中炭酸リチウムの混合物で処理して塩にされている。続いて、残渣の水とメタノールが、トルエンとの共沸蒸留により粉末から除去される。イオノマーポリマーは、濾過で回収され、真空乾燥される。無水環境下で、粉末に、計算量のエチレンカーボネートを添加してポリマー膨潤を得る。膜は膨潤ポリマーの加圧成形により得られる。

この方法は、多数の工程からなる欠点を有する。その他塩化工程で、メタノールが使用され、これは前記欠点につながる。この溶媒を除去するのに、トルエンでの共沸蒸留が行われ、さらなる工程を必要とする。

#### 【0016】

特許出願WO00/24,709号（特許文献8）は、ペルフルオロ化スルホン性イオノマーの製法を記載し、これはTFE又はVDFのビニルエーテルではないスルホン性ペルフルオロオレフィンとの共重合で得られる。イオノマー膜は、各種の方法によりポリマーを処理することにより得られる。例えばポリマーを、水性炭酸リチウム/メタノールの混合物中で塩にし、次いでフィルムに成型し、過熱乾燥し、次いでエチレンカーボネートで膨潤される。この特許出願に記載の方法は、先行技術の方法の上記欠点と実質的に同じものを示す。

10

20

30

40

50

## 【0017】

## 【特許文献1】

米国特許第5,296,318号公報

## 【特許文献2】

米国特許第5,418,091号公報

## 【特許文献3】

米国特許第5,456,000号公報

## 【特許文献4】

特許出願WO00/63,998号公報

## 【特許文献5】

特許出願WO98/20,573号公報

## 【特許文献6】

特許出願WO00/41,292号公報

## 【特許文献7】

特許出願WO01/03,230号公報

## 【特許文献8】

特許出願WO00/24,709号公報

## 【非特許文献1】

J.M. Tarasconら、"Solid State Ionic" 86~88 (1996), 49~54頁

## 【0018】

## 【発明が解決しようとする課題】

先行技術に記載の方法に対し単純化され、特に上記の欠点を回避するためメタノールを使用せず、そのため実質的に無水のイオノマー性電解質が得られ、水存在による不都合を避け、かつその上に導電率が改良された、リチウム電池に使用される、利用可能なイオノマー性電解質の製法を有する必要性があった。

本出願人は、驚くべきことにかつ予期に反して、上記技術的問題を解消する方法を見出した。

## 【0019】

## 【課題を解決するための手段】

この発明の目的は、次の工程：

- 主鎖に対して-SO<sub>2</sub>F基側鎖を含有する(ペル)フルオロ化ポリマー膜を得；
- SO<sub>2</sub>F基を含有する(ペル)フルオロ化ポリマー膜を塩基性リチウム化合物で、部分的または完全に塩化し、かつ最後に水洗し；
- 溶媒または双極性非プロトン性溶媒の混合物で形成され、有機溶媒に不溶でかつ、溶媒と前記膜に不活性な固形の乾燥剤が分散されている不均一2相系中に浸漬して膨潤化し、かつ同時に乾燥する；

ことからなるリチウムイオンで塩化された(ペル)フルオロ化イオノマー性電解質によって形成された膜の製法である。

この発明の方法は、非連続又は連続的に行うことができる。

工程c)は、方法が連続的である場合、任意に繰り返しできる。

## 【0020】

## 【発明の実施の形態】

工程a)での膜は、一般に、型成形、押出またはフィルムキャストして得られる。

この発明のイオノマー性膜を作るのに使用されるポリマーは、SO<sub>2</sub>F基を含有する(ペル)フルオロ化ポリマーである。

このポリマーは式：



(式中、RとR'は、独立して：F、C<sub>1</sub>、C<sub>1</sub>~C<sub>3</sub>のペルフルオロアルキル；aは0または1である)

を有するフルオロスルホン基含有のフルオロオレフィンと、1以上のフルオロ化オレフィ

10

20

30

40

50

ンコモノマー及び任意に非フルオロ化オレフィンコモノマーとのコポリマーである。

式(Ⅰ)のフルオロオレフィンは、式 $\text{CF}_2 = \text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ のビニルエーテルが好ましい。

#### 【0021】

フルオロ化オレフィンコモノマーとして、次のものが挙げられる：

- $\text{C}_2 \sim \text{C}_8$ (ペル)フルオロオレフィン、例えば、テトラフルオロエチレン(TFE)、ヘキサフルオロプロペン(HFP)、ヘキサフルオロイソブテン；
- $\text{C}_2 \sim \text{C}_8$ 水素化フルオロオレフィン、例えば、弗化ビニル(VF)、弗化ビニリデン(VDF)、トリフルオロエチレン、 $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{R}_f$ ペルフルオロアルキルエチレン(ここで、 $\text{R}_f$ は $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ ペルフルオロアルキル)；
- $\text{C}_2 \sim \text{C}_8$ クロロ及び/又はプロモ及び/又はヨード-フルオロオレフィン、例えば、クロロトリフルオロエチレン(CTFE)とプロモトリフルオロエチレン；
- $\text{CF}_2 = \text{CFOR}_f$ (ペル)フルオロアルキルビニルエーテル(PAVE)、(ここで、 $\text{R}_f$ は $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ (ペル)フルオロアルキル、例えばトリフルオロメチル、プロモジフルオロメチル又はヘプタフルオロプロピルである)；
- $\text{CF}_2 = \text{CFOX}$ (ペル)フルオロ-オキシアルキルビニルエーテル(ここで、Xは： $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$ アルキル、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$ オキシアルキル、または1以上のエーテル基を有する $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$ (ペル)フルオロオキシアルキル、例えばペルフルオロ-2-プロポキシ-プロピル)。共重合できる任意のオレフィン性コモノマーとしては、エチレン、プロピレンのような $\text{C}_2 \sim \text{C}_8$ 非フルオロ化オレフィンがある。

#### 【0022】

フルオロ化ポリマーの製造法は、適当なラジカル開始剤の存在下、従来技術の公知方法による水性エマルジョン重合で行うことができ、ラジカル開始剤として、たとえば、次から選択できる。任意に、鉄、銅または銀の塩または他の易酸化性金属の塩との組合せで、無機過酸化物(例えばアルカリ金属又はアンモニウムの過硫酸塩、過リン酸塩、過硼酸塩又は過炭酸塩)；有機過酸化物(例えば、ジサクシニルペルオキシド、t-ブチルヒドロペルオキシド、ジt-ブチルペルオキシド)；アゾ化合物(米国特許第2,515,628号及び同第2,520,338号参照、参考のためにここに示す)。また、過硫酸アンモニウム/亜硫酸ナトリウム、過酸化水素/アミノイミノメタンスルフィン酸のような有機または無機の酸化還元系を用いることも可能である。使用する開始剤は、ヨーロッパ特許出願第02004181.0号に記載のものから選択することもできる。

#### 【0023】

反応媒体中に、各種のタイプの界面活性剤を存在させることもでき、その中で、式：



の弗素化界面活性剤のうち、 $\text{R}_f$ は $\text{C}_5 \sim \text{C}_{16}$ (ペル)フルオロアルキル鎖又は(ペル)フルオロポリオキシアルキル鎖であり、 $\text{Xa}^-$ は $-\text{COO}^-$ 又は $-\text{SO}_3^-$ であり、 $\text{M}^+$ は $\text{H}^+$ 、 $\text{NH}_4^+$ 又はアルカリ金属イオンから選択されるものが特に好ましい。最も普通に使用される界面活性剤の中にアンモニウムペルフルオロオクタノエート、1以上のカルボキシ基の末端を有する(ペル)フルオロポリオキシアルキレンなどがある。

#### 【0024】

重合中、連鎖移動剤として、例えば米国特許第4,766,190号(参考のためにここに示す)に記載のものを添加できる。

特に、エマルジョンの方法として、EP1,172,382号(参考のためにここに示す)に記載のように、マイクロエマルジョンの存在下で行われる。

この発明によるフルオロ化ポリマーの製造の方法は、米国特許第4,864,006号と同第5,182,342号(参考のためにここに示す)に記載のような有機溶媒中で重合を行うことができる。有機溶媒は、クロロフルオロカーボン、ペルフルオロポリエーテル、ヒドロフルオロカーボンとヒドロフルオロエーテルからなる群から選択される。

#### 【0025】

この発明の方法によるイオノマー膜を作るのに使用されるポリマーは、上で述べたように、モルパーセントの量で、50モル%以下、より好ましくは30モル%以下の量の式(Ⅰ)

10

20

30

40

50

) のフルオロオレフィンを含有するコポリマーである。

好みしいポリマーは、式 (I) のスルホン性フルオロオレフィンを有する TFE コポリマーである。

#### 【0026】

この発明の膜の (ペル) フルオロ化ポリマーは一般に、380 ~ 1,600 好ましくは 550 ~ 1,200 の範囲の当量を有する。

工程 a ) で、スルホン性ポリマーは、0.05 ~ 1 mm、好ましくは 0.1 ~ 0.3 mm の厚みを有する膜の形態にある。膜は成形 (moulding) によって得ることができる。代りに、ポリマー押出、または例えば C<sub>5</sub> ~ C<sub>10</sub> ペルフルオロアルカンやペルフルオロポリエーテルのようなペルフルオロ化溶媒中のスルホン性ポリマーをフィルムキャストして得ることができる。  
10

#### 【0027】

工程 b ) で、塩化 (塩にする) 工程は、50 ~ 100、好ましくは 70 ~ 90 の温度で行われ、例えば水性 LiOH またはアルカリ性無機リチウム塩 (炭酸または重炭酸リチウム) を用いて、上記ポリマーをリチウム形 (-SO<sub>3</sub>Li) に変換する。-SO<sub>2</sub>F 基の -SO<sub>3</sub>Li への変換は、基 (-SO<sub>2</sub>F) に対応するピーク (1470 cm<sup>-1</sup>) の減少または消失をモニターする赤外スペクトルで分る。

#### 【0028】

工程 b ) で、膜を形成するイオノマーは、リチウムイオンで完全または部分的に塩にされ、好ましくは完全に塩にされる。  
20

工程 b ) での最終水洗は、洗浄水が中性反応を示すまで、20 ~ 80、好ましくは 20 ~ 50 の温度で行われる。

#### 【0029】

工程 c ) は、次の条件下で行うのが好ましい：

- 5 % 以下、好ましくは 0.1 より低く、より好ましくは 0.001 % より低く制御された湿度を有する環境；
- 膨潤 / 乾燥工程に用いられる溶媒が、双極性非プロトン性有機溶媒の群から選択され、好ましくはリチウム電池サービス有機溶媒、例えば有機カーボネート、好ましくはエチレンカーボネート、プロピレンカーボネートまたはそれらの混合物から選択され；
- 温度が、20 ~ 70、好ましくは 20 ~ 50 である。  
30

#### 【0030】

工程 c ) の継続時間は一般に 2 ~ 24 時間、好ましくは 4 ~ 12 時間で、膨潤したとき完了し、膜中の残渣の水の量は、以下に示した条件を満足する：

- 膜膨潤が、130 で、10<sup>-3</sup> mbar (10<sup>2</sup> Pa) での真空中で 8 時間処理された非膨潤膜のサンプルに対して重量 % の増加で、150 % より高く、かつ膜が TFE と式 : CF<sub>2</sub> = CFOCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>F

のコモノマーとで形成された当量 750 を有するペルフルオロ化イオノマーで形成される場合に、約 210 % の値にさえ達することができ；

当該分野の当業者は、当量が固定されるとこの発明のイオノマーの膨潤値を容易に決定でき；  
40

- 残留水分量は、カールフィシャー装置で測定して、400 ppm 以下、好ましくは約 30 ppm ~ 約 300 ppm である。

#### 【0031】

工程 c ) で使用される乾燥剤は、水和水を吸収しうる無機塩、例えば硫酸ナトリウム、アルカリ金属の酸化物及び水酸化物、アルカリ土類金属の酸化物及び水酸化物、好ましくは、モレキュラーシープ、より好ましくは 3 サイズのモレキュラーシープのような水分封鎖剤 (water sequestrant) から選択される。

当該分野の当業者であれば、膜重量に対して、使用される脱水剤の重量の比を決定しうる。  
50

#### 【0032】

工程 c ) は、残留水をごく減少した値にするため方法を非連続的に行うとき繰り返しできる。

非常に低い水分含量にするには、いくらかの時間後に、溶媒と乾燥剤の両方をそれぞれ新しいものに置き換える 2 以上の工程を操作することができる。溶媒と乾燥剤の最初の置換で、50 ppm 以下の水分含量が得られる。この結果は、連続法でより容易に得ることができる。

工程 c ) に使用される不均一二相系成分は、常法を用いて別々に再生できる。

#### 【 0 0 3 3 】

この発明の目的は、この発明の方法に従って得ることができ、上記のようなイオノマー・ポリマーで形成された膨潤膜からなる。その膜が次の特性を有する：

- 150 % より高く膨潤し、かつ次の条件：
- 標品：T F E と式：



を有するモノマーで形成され、750 の等量を有するペルフルオロ化イオノマーからなる膜；

- 膜による增加重量 % は膨潤前に、130  $10^{-3}$  mbar ( $10^2$  Pa) の真空下で処理した同じ膜の標品に対して計算され；

で測定すると約 210 % の値にさえ達することができ（当該分野の当業者は一旦当量が固定されるとこの発明の膨潤値を容易に決定できる）；

- 残留水、カールフィシャー装置で測定して、400 ppm 以下、好ましくは約 30 ppm ~ 300 ppm；
- 比導電率 (specific conductivity) :  $10^{-4}$  S / cm より高く、好ましくは  $3 \times 10^{-4}$  S / cm より高い。

#### 【 0 0 3 4 】

この発明の方法は、膜の乾燥と膨潤を同時に進行する利点がある。特に、上記のような乾燥工程 c ) で、残留水の含量は非常にシンプルな方法で減少する。その他、同時の膨潤が、高く、短い時間で起こり、またメタノールのようなプロトン性溶媒が存在しない。方法の継続時間が従来技術のものの継続時間と比較して減少しており、驚くべきことに、高い導電率を有し、残留水の含量が少ない膜が、従来技術に記載のような、真空下または無水気流下での乾燥加熱により乾燥された膜に対して得られることから、上記 2 つの工程の組合せが利点であることを本出願人は見出した。

#### 【 0 0 3 5 】

この発明の方法で得られる膜の導電率値は、単独の膨潤溶媒の存在下でも、 $10^{-4}$  S / cm またはそれ以上のオーダで高い。従って、この発明によれば、リチウムに対して活性水素含有共溶媒（例えば、メタノール、N - メチルフォルムアミド）の使用を避けることができる。導電率値は、 $10^{-3}$  S / cm のオーダの値に達しうる。

#### 【 0 0 3 6 】

その上この発明の方法による乾燥は、従来技術のものより低い温度で行われ、この工程で電池の使用溶媒が、使用されるか、その溶媒の混合物が使用される。これは、この発明の方法で作られた膜がリチウム電池に直接的に使用しうることから利点となる。

#### 【 0 0 3 7 】

この発明の方法はさらなる利点を有する：

- 塩にした後に、水性媒体中で得られる膜形態は、方法の工程 c ) で記載の条件下での乾燥 / 膨潤処理中変化しない。
- 一回だけの乾燥 / 膨潤工程を行っても、例えばメタノールのような非プロトン性溶媒の使用を避けても高い導電率のイオノマー膜を得ることができる。

#### 【 0 0 3 8 】

従来技術の教示で得たイオノマー膜は、リチウム電池に使用される溶媒で低い膨潤を示す他に、非常に低い導電率を示し、脆いことが分った（比較例参照）。- 各種の製作組立工程でのリチウム電池製法（電極 + ポリマー電解質）で、この発明の方法の工程 c ) で記

10

20

30

40

50

載のように最終の乾燥 / 膨潤工程を行うことにより、水の存在下で操作できる。

**【0039】**

この発明の方法のさらなる利点は、工程の殆どを無水条件下で行わず、したがって工業的スケールで行って、非常に単純化されることである。

この発明の方法で作られた膜からなるリチウム電池は、無水環境下で、前もって乾燥した活性電極と、上記のようにして得た、作動溶媒または溶媒の混合物（可塑剤）で膨潤された膜とを組立てることにより作製できる。

次の実施例は、発明を例証するもので発明の範囲を限定するものではない。

**【0040】**

**実施例**

10

以下に挙げた分析測定は、窒素雰囲気下のドライボックスを用いて行われる。比導電率 (specific conductivity) 測定

導電率測定は、Solartron（商標）1250装置を用い、65 KHz ~ 100 MHz の周波数範囲で、電機化学的インピーダンススペクトロスコピー技術によって行われた。実軸  $R_e$  での抵抗値から、比導電率  $\sigma$  が次式で測定される。

**【0041】**

**【数1】**

$$\sigma = \frac{1}{R_e A}$$

20

**【0042】**

式中、1は電極間の距離、Aは電極の面積、1/Aは測定セルの幾何学的定数を示す。導電率測定は、2つの310スチール電極を用いて行われる。

使用電極は直径1cmの円形である。

**【0043】**

膜膨潤値

30

膜膨潤は当初重量に対する重量の差で測定される。

**【0044】**

水分含量測定

水分含量は、カールフィシャー装置での分析で測定される。

**【0045】**

イオノマー膜のアノード安定性測定（分解電位）

イオノマー膜のアノード安定性は、リチウムカソード、ステンレス鋼で構成したアノードと電極間の介在させた膜で形成したセルで、電気化学的分極（polarization）測定で評価して決める。セルは：

Li / 膜 / 電極

のタイプである。

40

セル電極で、 $100 \mu V s^{-1}$  の走査速度で、3.2Vから6Vへ上昇する電位差が印加される。横軸に電位差、縦軸に電流密度mA/cm<sup>2</sup>のグラフで、分解電位は、当初の値（ボトム電流）から有意に異なるアノード電流値に対応して、横軸で測定される。例えば、当初値に対し、1/10 ~ 1/5のアノード電流の増加は、一般に有意と考えられる。使用電極は直径1cmの円形である。

**【0046】**

実施例1

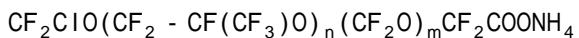
ペルフルオロ(3-オキサ-4-ペンテン-1-スルホニルフルオライド)  $CF_2 = CFOCF_2CF$

$_2SO_2F$ とのTFEの重合と、750g/eq当量のイオノマーポリマーの收得

次の反応剤を5Lの加圧釜に導入する：

50

- 式 :



(式中 n / m = 10、平均分子量 527)、

のアンモニウムで塩化したカルボン酸末端基を有するペルフルオロポリオキシアルキレンを 49.9 g;

- 式  $\text{CF}_3\text{O}(\text{CF}_2 - \text{CF}(\text{CF}_3)\text{O})_n(\text{CF}_2\text{O})_m\text{CF}_3$

(式中 n / m = 20、平均分子量 450) のペルフルオロポリエーテル油 (Galden (商標) D02) を 24.9 g と;

- 水 49.9 g

とを予め混合して得られるペルフルオロポリオキシアルキレンのマイクロエマルジョン 1

10

24.7 g;

- 脱イオン水 3000 ml;

- 式  $\text{CF}_2 = \text{CF} - \text{O} - \text{CF}_2\text{CF}_2 - \text{SO}_2\text{F}$  のモノマー 137 ml。

#### 【0047】

加圧釜中の混合物を 630 rpm の攪拌下に 75 ℃ に加熱した。次に、過硫酸アンモニウム (APS) の濃度 15 g / l の水溶液 40 ml を加える。TEFE を導入して、圧を 12 atm ass (12.12 × 10<sup>5</sup> Pa) にする。反応は 1 分後に開始される。TEFE を供給して圧を 12 atm ass に維持する。重合中に、供給した TFE 6.5 g 当り、式  $\text{CF}_2 = \text{CF} - \text{O} - \text{CF}_2\text{CF}_2 - \text{SO}_2\text{F}$  のスルホン性モノマー 22.8 ml に等しい量を添加する。

20

反応釜に供給した TFE の全量は、1000 g である。反応を開始から 70 分後に、攪拌を少なくし、反応釜を冷却し、TEFE を排気して停止する。生成したラテックスは 32 重量 % の固形物含量を有する。ラテックスを凍結して凝固させ、得られる凝固物を脱イオン水で、洗浄水が中性になるまで洗浄する。次いでポリマーを 150 ℃ で乾燥する。

NMR で測定したコポリマー組成は、TFE 82 モル %、スルホン性モノマー 18 モル %、当量 750 g / eq に相当する。

#### 【0048】

##### 実施例 2

$\text{SO}_2\text{F}$  型の膜作製とその後の  $\text{SO}_2\text{Li}$  型への塩化

##### A ) 膜作製

TFE と式  $\text{CF}_2 = \text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$  を含有し、当量 750 g / eq の実施例 1 で得たコポリマーの約 11 g を、2つのサンプル保持スチールプレート上に設置した 2つの PTFE フィルム間で 0.2 ~ 0.3 mm の厚みを有する PTFE 型板 (20 × 20 cm) に入れた。型板を、水循環冷却系を備えたプレスで 250 ℃ の温度にする。次に、予備加熱工程 (9 分 30 秒) と次いで脱気操作 (30 秒) で形成され、10 分で終る第 1 工程を行う。第 2 工程は、250 ℃ で 1 分間、9.8 MPa (100 kg / cm<sup>2</sup>) の圧でプレスで操作する。続いて、同圧に維持しつつ、温度を 10 分間 150 ℃ にし、最後に、標品を水流で室温に冷却する。

30

##### B ) 塩化と洗浄

前の工程 A ) で作った膜を、40 g の LiOH · H<sub>2</sub>O を 500 ml の脱イオン水に溶解した水性水酸化リチウムの約 500 ml 中、80 ℃ の温度で 6 時間浸漬して塩化する。得た膜は、脱イオン水で洗浄水が中性になるまで、室温で多数回洗浄する。最後に、膜を使用のため脱イオン水中で保存する。130 ℃、10<sup>-3</sup> mbarr (10<sup>2</sup> Pa) の真空下で 8 時間乾燥した膜に対する増加重量 % は、60 % である。赤外分光分析 (1470 cm<sup>-1</sup>) は、全ての  $\text{SO}_2\text{F}$  基が  $\text{SO}_3\text{Li}$  基に変換されていることを示す。

40

#### 【0049】

##### 実施例 3

実施例 2 で作製した膜の溶媒への 1 回パスによる膨潤と乾燥工程

ドリップし、濾紙で吸収した実施例 2 で作製の 1 つの矩形状膜 (1 cm × 2 cm) を、無水プロピレンカーボネット (PC) (電池グレード) 40 ml と前以て真空下 250 ℃ で 3 時間活性化したモレキュラーシーブ約 5 g とを含有する 100 ml フラスコに移した。

50

フラスコを密封し、乾燥ボックスに入れる。膜を、モレキュラーシーブの存在下無水プロピレンカーボネートと5時間接触させる。最後に、膜を回収し、水分含量を測定すると250 ppmであった。実施例2で作製した水和した膜に対して、計算した増加重量%は、68%である。真空乾燥した膜に対する増加重量%は、168%である。得られた膨潤膜は、展性(malleable)で、割れることなく容易に曲げることができる。

#### 【0050】

##### 実施例4

実施例2で作製した膜の溶媒への2回パスによる膨潤と乾燥工程

実施例3に記載の手順を繰り返し、終りに、フラスコに入る溶媒とモレキュラーシーブと共に置換して、膜を同様に処理する。最後に膜を回収し、水分含量を測定すると33 ppmであった。真空乾燥した膜に対する膜膨潤は204%で、当初の湿潤膜に対しては90%であった。得られた膨潤膜は、展性で膜中に亀裂が現れることなく容易に曲げることができる。

この実施例は、膨潤と乾燥工程を繰り返すことにより、残留水分量を数十ppmに減少できることを示す。

#### 【0051】

##### 実施例5

実施例2で作製した膜の溶媒中への1工程による膨潤と乾燥法ならびに膜の比導電率測定

実施例2で作製の膜から、1cm直径のディスクをカットする。実施例3に記載の方法を繰り返す。真空乾燥膜に対する重量増加は160%で、当初の湿潤膜に対しては63%である。室温で測定した比導電率は、 $1 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 。

この実施例は、この発明の方法で作った膜は、膨潤工程で、プロトン性溶媒の非存在下で、唯一の非プロトン性溶媒を使用しても高い導電率が得られることを示す。

#### 【0052】

##### 実施例6

実施例2で作製した膜の溶媒中への2回パスによる膨潤と乾燥法ならびに膜の比導電率の測定

実施例2で作製した膜から、1cm直径のディスクをカットする。実施例4に記載の方法を繰り返す。真空乾燥した膜に対する重量増加は、190%で、当初の湿潤膜に対しては82%である。室温で測定した比導電率は $9 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 。

#### 【0053】

##### 実施例7(比較)

従来技術による真空下110℃で64時間加熱による膜乾燥方法

実施例2の膜の1つの矩形( $1 \text{ cm} \times 2 \text{ cm}$ )をWO98/20,573号により $10^{-3} \text{ mbar}$ ( $10^2 \text{ Pa}$ )の真空下に、110℃で64時間置いた。膜標品の残留水分量は、400ppmである。乾燥後の膜は、脆く容易に割れる。この実施例は、従来技術の乾燥方法を使用すると、残留水分量が、この発明による方法のものより高いことを示す。

#### 【0054】

##### 実施例8(比較)

WO98/20,573号による真空下での加熱による乾燥法、膜膨潤と異なる状態調整時間下での膨潤測定

実施例7(比較)と同様に処理し、最後に膜を実施例3のように膨潤させる。PC中に浸漬して異なる状態調整時間、真空下加熱乾燥した膜の増加重量%を表1に示す。乾燥し膨潤した膜は脆く容易に割ることができる。

表1に示したデータは、従来技術の方法を使用して、高い膨潤値が得られないことを示す。

PC中に浸漬で膜状態調整10日後に測定した比導電率は $1 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$ である。

#### 【0055】

##### 実施例9(比較)

無水窒素循環乾燥器中98℃で100時間加熱による乾燥方法

10

20

30

40

50

実施例 2 で作製した膜の 1 つの矩形 ( 1 c m × 2 c m ) を、 W O 9 8 / 2 0 , 5 7 3 号に従い無水窒素循環乾燥器中に 9 8 ℃ で 1 0 0 時間置いた。膜の水分含量は 6 1 0 p p m であった。上記の方法で乾燥した膜は脆く、容易に割れる。

この実施例に対し、実施例 7 ( 比較 ) と同じコメントを繰り返す。

#### 【 0 0 5 6 】

##### 実施例 1 0 ( 比較 )

窒素循環乾燥器中 9 8 ℃ で 1 0 0 時間加熱による乾燥法、その後の実施例 3 による膜膨潤と比導電率の測定

膜乾燥法を実施例 9 のように行う。続いて膨潤を実施例 3 に記載の方法により、同じ P C 量を用いて実施例 3 のように行う。窒素雰囲気下での脱水膜に対する増加重量 % と異なる状態調整時間でのそれぞれの比導電率を表 2 に示す。乾燥し膨潤した膜は脆く容易に割れる。

10

表 2 に示した膜膨潤データは、異なる乾燥法により得られた前の表 1 のデータを実質的に確認するものである。各種状態調整時間での比導電率は、非常に低い。

#### 【 0 0 5 7 】

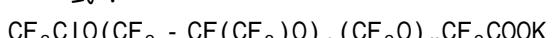
##### 実施例 1 1

当量 8 8 0 g / e q のイオノマーopolimerを得るための重合 ( T F E コポリマーと  $\text{CF}_2 = \text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$  ペルフルオロ ( 3 - オキサ - 4 - ペンテン - 1 - スルホニルフルオライド ) ) 、型成形、膜塩化と水での最終洗浄

次の反応材を 2 2 L の加圧釜に導入する :

20

- 式 :



( 式中 n / m = 1 0 、平均分子量 5 2 7 )

のカリウム塩になったカルボン酸末端基を有するペルフルオロポリオキシアルキレンを 1 . 5 5 g ;

- 式  $\text{CF}_3\text{O}(\text{CF}_2 - \text{CF}(\text{CF}_3)\text{O})_n(\text{CF}_2\text{O})_m\text{CF}_3$

( 式中 n / m = 2 0 、平均分子量 4 5 0 )

のペルフルオロポリエーテル油、ガルデン ( 登録商標 ) D 0 2 を 2 4 . 9 g と ;

- 水 4 9 . 9 g ;

とを予め混合して得たペルフルオロポリオキシアルキレンのマイクロエマルジョン 3 8 7 . 5 g ;

30

- 脱イオン水 1 4 . 5 L ;

- 式  $\text{CF}_2 = \text{CF} - \text{O} - \text{CF}_2\text{CF}_2 - \text{SO}_2\text{F}$  のモノマー 1 3 7 m l 。

#### 【 0 0 5 8 】

加圧釜中の混合物を 5 4 0 r p m で攪拌下に、 6 0 ℃ に加熱した。次いで、過硫酸カリウム ( K P S ) の 3 g / 1 濃度の水溶液 1 5 0 m l を供給する。 T F E を導入して、圧を 1 2 a t m a s s (  $1 2 . 1 2 \times 1 0^5 \text{ Pa}$  ) にする。反応は 1 分後に開始される。 T F E を供給して圧を 1 2 a t m a s s に維持する。重合中に、供給した T F E 2 0 0 g 当り式  $\text{CF}_2 = \text{CF} - \text{O} - \text{CF}_2\text{CF}_2 - \text{SO}_2\text{F}$  のスルホン性モノマー 1 8 5 g に等しい量を添加する。反応釜に供給した T F E の全量は 4 0 0 0 g である。反応を開始から 4 9 0 分後に、攪拌を減じ、反応器を冷却し、 T F E を排気して停止する。生成したラテックスは、固体物含量 2 7 . 5 重量 % を有する。ラテックスを凍結して凝固させ、得られる凝固物を脱イオン水で洗浄水が中性になるまで洗浄する。次いでポリマーを 1 5 0 ℃ で乾燥する。

40

#### 【 0 0 5 9 】

-  $\text{SO}_2\text{F}$  基を -  $\text{SO}_3\text{H}$  基に変換するため、続いて、得られたポリマーを 1 0 % K O H 中 8 0 ℃ で 16 時間処理し、中性になるまで洗浄し、 2 0 % H C l で 24 時間処理し、中性になるまで洗浄する。ポリマーを N a O H で滴定し、イオノマー当量を測定すると、 8 8 0 g / e q である。

0 . 2 m m 厚の膜を実施例 2 に記載のように得る。同実施例 2 に従って、続いての L i O H での塩化と最終水洗を行う。膜を秤量し、使用のため脱イオン水中で保存する。

50

## 【0060】

実施例12

実施例11で作製した膜の溶媒中への1回パスでの膨潤と乾燥方法ならびに比導電率の測定

実施例1を繰り返すが、但し、モレキュラーシーブの存在下40℃での無水PC中の接触時間を8時間に延長する。

膜の水分含量は280ppmであった。乾燥膜に対する膜の増加重量%は130%で、当初の湿潤膜に対し、90%である。得られた膨潤膜は、展性で割れることなく容易に曲げることができる。室温で測定した比導電率は $1 \times 10^{-4} S/cm$ である。

## 【0061】

10

実施例13(比較)

実施例11で作成した膜の、従来技術による無水窒素循環乾燥器中100℃で100時間の乾燥法とその後の実施例12に記載の膨潤ならびに比導電率の測定

膜を無水窒素循環乾燥器中100時間置く。得られた乾燥標品を乾燥ボックスに入れ、実施例12記載のように無水PCに浸漬する。膜膨潤(真空下熱時脱水した膜重量に対する増加重量%)は30%である。室温で測定した比導電率は $2 \times 10^{-5} S/cm$ である。

この比較例は、従来技術による乾燥工程を行うことにより、膜の高い膨潤と比導電率値が得られないことを確認するものである。

## 【0062】

20

実施例14(比較)

モレキュラーシーブの非存在下80℃で8時間脱水後の膨潤膜についての比導電率の測定

実施例2で作製した膜の矩形(1cm×2cm)を $10^{-3} mbar$ の真空中に80℃で8時間置く。この標品を乾燥ボックスに入れる。残留水含量は、1300ppmであった。乾燥標品を無水PC中に24時間浸漬して、モレキュラーシーブの非存在下に無水PCで膨潤する。

80℃で真空脱水した膜に対する増加重量%を測定した膜膨潤は、167%である。

直径1cmの膨潤膜のディスクについて、室温で測定した比導電率は、 $2 \times 10^{-6} S/cm$ である。

この実施は、水の存在下で、この発明の方法で得たものと比較しうる膨潤膜を得ることができると、比導電率は非常に低いことを示す。したがって、高い膨潤は、良好な導電率を得る十分な条件ではない。

30

## 【0063】

実施例15

実施例4で作製した膜のアノード安定性の測定

測定は上記の方法で行う。40℃で測定した分解電圧は5.2Vである。

## 【0064】

## 【表1】

実施例8(比較) - 実施例3による真空中110℃で64時間の加熱による乾燥法: 膜の状態調整時間と対応する重量増加

40

状態調整時間(日)	膨潤(重量%)
2	1
3	4
7	13
8	18
9	25
15	27

## 【0065】

50

【表2】

実施例10（比較）－窒素雰囲気下の乾燥器中での加熱による乾燥とモレキュラーシーブの存在下プロピレンカーボネートを用いての膜膨潤：状態調整時間、膨潤および非導電率

状態調整時間（日）	膨潤（重量%）	比導電率（S/cm）
2	2	$1 \times 10^{-8}$
3	5	$8 \times 10^{-8}$
7	17	$2 \times 10^{-7}$
8	18	$1 \times 10^{-6}$
9	23	$1 \times 10^{-6}$
15	24	$1 \times 10^{-6}$

10

## 【0066】

## 【発明の効果】

本発明によれば、従来の製造法のようにメタノールを必要とせず、残留水分量が非常に低く且つ非導電率が高いリチウム電池用の無水のイオノマー性電解質の製造法が提供される。

20

---

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

H 0 1 M 10/40

B

(72)発明者 ステファニア パネロ

イタリア、0 0 1 4 4 ローマ、ヴィアーレ セサレ パヴェセ 4 5

(72)発明者 ブルーノ スクロサティ

イタリア、0 0 1 9 8 ローマ、ヴィア チアナ 4 8

(72)発明者 アルド サングイネティ

イタリア、2 0 1 4 2 ミラノ、ヴィア デ プレテイス 4 6

審査官 大熊 幸治

(56)参考文献 国際公開第0 0 / 0 5 2 0 8 5 (WO , A 1 )

特表2 0 0 1 - 5 0 3 9 1 0 (JP , A )

特開平0 8 - 2 1 3 0 5 3 (JP , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)

C08J 5/20- 5/22

H01M 6/00- 6/22

H01M 10/00

H01M 10/36- 10/40