(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第3987135号

(P3987135)

(45)発行日　平成19年10月3日(2007.10.3)　(24)登録日　平成19年7月20日(2007.7.20)

(51)Int.Cl.		F I		
C08J 5/18	(2006.01)	C08J	5/18	CFG
C08K 3/00	(2006.01)	C08K	3/00	
C08L 77/10	(2006.01)	C08L	77/10	
H01M 6/18	(2006.01)	H01M	6/18	E
H01M 10/40	(2006.01)	H01M	10/40	B

請求項の数 7　(全 12 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願平8-119293
(22)出願日　平成8年5月14日(1996.5.14)
(65)公開番号　特開平9-302115
(43)公開日　平成9年11月25日(1997.11.25)
審査請求日　平成14年12月3日(2002.12.3)
審判番号　不服2005-9133(P2005-9133/J1)
審判請求日　平成17年5月16日(2005.5.16)

(73)特許権者　000002093
住友化学株式会社
東京都中央区新川二丁目２７番１号
(74)代理人　100093285
弁理士　久保山　隆
(74)代理人　100113000
弁理士　中山　亨
(74)代理人　100119471
弁理士　榎本　雅之
(72)発明者　岩崎　克彦
茨城県つくば市北原６　住友化学工業株式会社内
(72)発明者　寺原　淳
茨城県つくば市北原６　住友化学工業株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】高分子電解質複合膜及びその製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

パラ配向芳香族ポリアミドからなる多孔質膜の空隙中に高分子電解質を充填してなることを特徴とする高分子電解質複合膜。

【請求項２】

高分子電解質が、平均重合度３～２００のアルキレンオキシドの単独重合体および／または共重合体構造を主鎖および／または側鎖に有する高分子とアルカリ金属塩とからなることを特徴とする請求項１記載の高分子電解質複合膜。

【請求項３】

アルキレンオキシドがエチレンオキシドおよび／またはプロピレンオキシドであることを特徴とする請求項２記載の高分子電解質複合膜。

【請求項４】

実質的に有機溶剤を含まない高分子電解質からなることを特徴とする請求項１～３のいずれかに記載の高分子電解質複合膜。

【請求項５】

パラ配向芳香族ポリアミドが、ポリ（パラフェニレンテレフタルアミド）、ポリ（パラベンズアミド）、ポリ（４，４’－ベンズアニリドテレフタルアミド）、ポリ（パラフェニレン－４，４’－ビフェニレンジカルボン酸アミド）、ポリ（パラフェニレン－２，６－ナフタレンジカルボン酸アミド）、ポリ（２－クロロパラフェニレンテレフタルアミド）、又はパラフェニレンジアミン／２，６－ジクロロパラフェニレンジアミン／テレフタル

酸ジクロライドからなる共重合体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高分子電解質複合膜。
【請求項６】
下記の（ａ）～（ｄ）の工程を有することを特徴とする、パラ配向芳香族ポリアミドからなる多孔質膜の空隙中に高分子電解質を充填してなる高分子電解質複合膜の製造方法。
（ａ）極性アミド系溶媒または極性尿素系溶媒中に、固有粘度が１．０～２．５ｄｌ／ｇであるパラ配向芳香族ポリアミドを１～１０重量％、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の塩化物を１～１０重量％を含む溶液から膜状物を形成する工程。
（ｂ）該膜状物を２０℃以上または－１０℃以下の温度に保持し、パラ配向芳香族ポリアミドを析出させる工程。
（ｃ）工程（ｂ）で得られた膜状物を水系溶液またはアルコール系溶液に浸漬し、溶媒とアルカリ金属またはアルカリ土類金属の塩化物を溶出させ、次いで乾燥させ膜を得る工程。
（ｄ）高分子電解質を充填して高分子電解質複合膜を得る工程。
【請求項７】
下記の（ｅ）～（ｈ）の工程を有することを特徴とする、パラ配向芳香族ポリアミドからなる多孔質膜の空隙中に高分子電解質を充填してなる高分子電解質複合膜の製造方法。
（ｅ）極性アミド系溶媒または極性尿素系溶媒中に、固有粘度が１．０～２．５ｄｌ／ｇであるパラ配向芳香族ポリアミドを１～１０重量％、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の塩化物を１～１０重量％を含む溶液から膜状物を形成する工程。
（ｆ）該膜状物を、極性アミド系溶媒または極性尿素系溶媒を０～７０重量％含有する凝固液に浸漬して、パラ配向芳香族ポリアミドを析出させる工程。
（ｇ）工程（ｆ）で得られた膜状物を水系溶液またはアルコール系溶液に浸漬し、溶媒とアルカリ金属またはアルカリ土類金属の塩化物を溶出させ、次いで乾燥させ膜を得る工程。
（ｈ）高分子電解質を充填して高分子電解質複合膜を得る工程。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は、高分子電解質複合膜に関する。高分子電解質複合膜は一次電池、二次電池、エレクトロクロミックデバイス、センサーなど、イオン伝導度が高く、かつ高い機械的強度が要求される分野に広く利用できる。
【０００２】
【従来の技術】
非水系の電解液を用いるリチウム電池あるいはリチウム二次電池は、その高電圧、高エネルギー密度が得られるといった特性から大いに期待されているが、同時に内在する危険性のために種々の安全策を講じる必要がある。これらの電池は、正・負極間に多孔質膜からなるセパレーターを介在させ、膜の空隙内にリチウム塩を溶解した電解液を含浸した構造が主である。この多孔質セパレーターにポリエチレンやポリプロピレン等の熱可塑性樹脂膜を用いると、例えば、局所内部短絡による電池の温度上昇にはセパレーターの軟化と孔の閉塞によるシャットダウン機構によりそれ以上の温度上昇を防止することができ、安全策の一つとなることが特開昭６０－２３９５４号公報に記載されている。しかし、熱可塑性のセパレーターを用いた電解質膜にあっては、局所内部短絡による電池の温度上昇にはセパレーターのシャットダウン機構により温度上昇を防止できても、例えば、外部から加熱し続けられた場合には、セパレーターの軟化と孔の閉塞のみに留まらず、セパレーターの流動・破断へと進行して正・負極の大面積での直接接触を起こし急激な温度上昇を招く。
【０００３】
特開平７－３３５２２８号公報には、イオン伝導性を付与したアラミドフィルムよりなる耐熱性のセパレーターを用いることで上記の問題点の解決を図っている。しかし、該公報

に記載の電解質中あるいは一般的によく用いられているリチウム二次電池中には非水系電解液中に有機溶剤が含まれているため、実質的にそれらの溶剤の沸点以上では溶剤がガス化するため電池としての使用が不可能となるといった問題点がある。

【０００４】

特開平２－２９１６０７号公報にはこの問題を解決するために、有機溶剤の代りに、イオン伝導性高分子をポリオレフィン多孔質セパレーターに充填した電解質膜が開示されている。しかし、この有機溶剤を用いない電解質であってもセパレーターに熱可塑性の材料を用いるため、前述したように外部からの加熱等によりセパレーターの流動・破断が起こると正・負極間の大面積での直接接触を起こし、電池としての使用が不可能になる恐れがある。

【０００５】

【発明が解決しようとする課題】

かかる現状下、本発明の目的は、高温時においても安全に作動し得る電池を与える高分子電解質膜を提供するものである。

【０００６】

【課題を解決するための手段】

このような事情をみて、本発明者らは鋭意研究の結果本発明に到達した。即ち本発明は、パラ配向芳香族ポリアミドからなる多孔質膜の空隙中に高分子電解質を充填してなる高分子電解質複合膜にかかるものである。

【０００７】

また、本発明は、下記の（ａ）～（ｄ）の工程を有する、パラ配向芳香族ポリアミドからなる多孔質膜の空隙中に高分子電解質を充填してなる高分子電解質複合膜の製造方法にかかるものである。

（ａ）極性アミド系溶媒または極性尿素系溶媒中に、固有粘度が１．０～２．５ｄｌ／ｇであるパラ配向芳香族ポリアミドを１～１０重量％、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の塩化物を１～１０重量％を含む溶液から膜状物を形成する工程。

（ｂ）該膜状物を２０℃以上または－１０℃以下の温度に保持し、パラ配向芳香族ポリアミドを析出させる工程。

（ｃ）工程（ｂ）で得られた膜状物を水系溶液またはアルコール系溶液に浸漬し、溶媒とアルカリ金属またはアルカリ土類金属の塩化物を溶出させ、次いで乾燥させ膜を得る工程。

（ｄ）高分子電解質を充填して高分子電解質複合膜を得る工程。

【０００８】

さらに、本発明は、下記の（ｅ）～（ｈ）の工程を有する、パラ配向芳香族ポリアミドからなる多孔質膜の空隙中に高分子電解質を充填してなる高分子電解質複合膜の製造方法にかかるものである。

（ｅ）極性アミド系溶媒または極性尿素系溶媒中に、固有粘度が１．０～２．５ｄｌ／ｇであるパラ配向芳香族ポリアミドを１～１０重量％、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の塩化物を１～１０重量％を含む溶液から膜状物を形成する工程。

（ｆ）該膜状物を、極性アミド系溶媒または極性尿素系溶媒を０～７０重量％含有する凝固液に浸漬して、パラ配向芳香族ポリアミドを析出させる工程。

（ｇ）工程（ｆ）で得られた膜状物を水系溶液またはアルコール系溶液に浸漬し、溶媒とアルカリ金属またはアルカリ土類金属の塩化物を溶出させ、次いで乾燥させ膜を得る工程。

（ｈ）高分子電解質を充填して高分子電解質複合膜を得る工程。

以下、本発明をさらに詳しく説明する。

【０００９】

本発明で、パラ配向芳香族ポリアミド（以下、パラアラミドと呼ぶことがある。）とは、アミド結合が芳香族環のパラ位またはそれに準じた配向位（例えば、４，４’－ビフェニレン、１，５－ナフタレン、２，６－ナフタレンなどのような反対方向同軸または平行に

延びる配向位）で結合される繰り返し単位から実質的になるものであり、高強度、高弾性率等の優れた機械的特性と、融点・ガラス転移点を有さず、熱分解温度が５００℃以上に及ぶこともある高耐熱性の高分子である。具体的には、ポリ（パラフェニレンテレフタルアミド）、ポリ（パラベンズアミド）、ポリ（４，４’－ベンズアニリドテレフタルアミド）、ポリ（パラフェニレン－４，４’－ビフェニレンジカルボン酸アミド）、ポリ（パラフェニレン－２，６－ナフタレンジカルボン酸アミド）、ポリ（２－クロロパラフェニレンテレフタルアミド）、パラフェニレンジアミン／２，６－ジクロロパラフェニレンジアミン／テレフタル酸ジクロライドからなる共重合体などのパラ配向型またはパラ配向型に準じた構造を有するパラアラミドが例示される。その合成法は、例えば特公昭５０－８４７４号公報記載の方法が公知である。

【００１０】

本発明で使用するパラ配向芳香族ポリアミドからなる多孔質膜の製造方法には特に制限はなく、例えばアミド系溶液に溶解した芳香族ポリアミド溶液を膜状に流延し、次いで固化した後に溶媒を抽出して多孔膜とする方法等である。

好ましいパラ配向芳香族ポリアミド多孔質膜の製造方法としては、パラ配向芳香族ポリアミド溶液を膜状に流延後、２０℃以上または－１０℃以下の温度に保持し、パラ配向芳香族ポリアミドを析出させ、その後に溶媒を抽出する方法、または膜状に流延後すぐに凝固液に浸漬してパラ配向芳香族ポリアミドを析出させ、その後に溶媒を抽出する方法が挙げられる。前者の方法の具体例としては、下記の（ａ）～（ｃ）の工程から製造する方法が挙げられる。

【００１１】

（ａ）極性アミド系溶媒または極性尿素系溶媒中に、固有粘度が１．０～２．５ｄｌ／ｇであるパラ配向芳香族ポリアミドを１～１０重量％、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の塩化物を１～１０重量％を含む溶液から膜状物を形成する工程。

（ｂ）該膜状物を２０℃以上または－１０℃以下の温度に保持し、パラ配向芳香族ポリアミドを析出させる工程。

（ｃ）工程（ｂ）で得られた膜状物を水系溶液またはアルコール系溶液に浸漬し、溶媒とアルカリ金属またはアルカリ土類金属の塩化物を溶出させ、次いで乾燥させ膜を得る工程。

【００１２】

それぞれの工程をさらに詳しく説明する。

工程（ａ）で使用されるパラアラミド溶液は、例えば、以下に記すような操作により好適に製造できる。すなわち、アルカリ金属又はアルカリ土類金属の塩化物を１～１０重量％溶解した極性アミド系溶媒又は極性尿素系溶媒中で、パラ配向芳香族ジアミン１．０モルに対して、パラ配向芳香族ジカルボン酸ハライド０．９４～０．９９モルを添加して、温度－２０℃～５０℃で縮合重合して、パラアラミド濃度が１～１０重量％であるパラアラミド溶液を製造する。

【００１３】

パラアラミド溶液中のアルカリ金属又はアルカリ土類金属の塩化物の量は、１～１０重量％、より好ましくは２～８重量％である。一般には、アルカリ金属又はアルカリ土類金属の塩化物が１重量％未満では、パラアラミドの溶解性が不十分であり、１０重量％を越えてはアルカリ金属又はアルカリ土類金属の塩化物は極性アミド系溶媒又は極性尿素系溶媒に溶解しない。より正確には、パラアラミド溶液中のアルカリ金属又はアルカリ土類金属の塩化物の量は、パラアラミド量（パラアラミド中のアミド基）に対して範囲が決められる。即ち、上記塩化物の重合系への添加量は縮合重合で生成するアミド基１．０モル当たり０．５～６．０モルの範囲が好ましく、１．０～４．０モルの範囲がより好ましい。塩化物が０．５モル未満では生成するパラアラミドの溶解性が不十分となる。６．０モルを越えると実質的に塩化物の溶媒への溶解量を越えるので好ましくない。

【００１４】

パラアラミド溶液中のパラアラミド濃度は１～１０重量％、より好ましくは２～８重量％

である。パラアラミド濃度が１重量％未満では、生産性が著しく低下し工業的に不利となる。パラアラミドが１０重量％を越えるとパラアラミドが析出し安定なパラアラミド溶液とならない。

【００１５】

工程（ａ）でのパラアラミドは、固有粘度（本発明において固有粘度とは、後に定義するものをいう）で表して、１．０～２．５ｄｌ／ｇ、好ましくは１．５～２．３ｄｌ／ｇの値を示すパラアラミドをいう。固有粘度が１．０ｄｌ／ｇ未満では十分なフィルム強度が得られない。固有粘度が２．５ｄｌ／ｇを越えると安定なパラアラミド溶液となりにくく、パラアラミドが析出しフィルム化が困難となる。

【００１６】

工程（ａ）においてパラアラミドの縮合重合に用いられるパラ配向芳香族ジアミンを例示すると、パラフェニレンジアミン、４，４’－ジアミノビフェニル、２－メチルパラフェニレンジアミン、２－クロロパラフェニレンジアミン、２，６－ジクロロパラフェニレンジアミン、２，６－ナフタレンジアミン、１，５－ナフタレンジアミン、４，４’－ジアミノベンズアニリド、３，４’－ジアミノジフェニルエーテル等を挙げることができる。パラ配向芳香族ジアミンは１種又は２種を混合して縮合重合に供することができる。

【００１７】

工程（ａ）においてパラアラミドの縮合重合に用いられるパラ配向芳香族ジカルボン酸ジハライドを例示すると、テレフタル酸クロライド、ビフェニル－４，４’－ジカルボン酸クロライド、２－クロロテレフタル酸クロライド、２，５－ジクロロテレフタル酸クロライド、２－メチルテレフタル酸クロライド、２，６－ナフタレンジカルボン酸クロライド、１，５－ナフタレンジカルボン酸クロライド等を挙げることができる。パラ配向芳香族ジカルボン酸ジハライドは１種又は２種を混合して縮合重合に供することができる。

【００１８】

工程（ａ）においてパラアラミドの縮合重合は、極性アミド系溶媒又は極性尿素系溶媒において行われる。これらの溶媒の例としては、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、Ｎ－メチル－２－ピロリドン、又はＮ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－テトラメチルウレアが挙げられ、特に好ましくはＮ－メチル－２－ピロリドンであるが、これらに限定されるものではない。

【００１９】

工程（ａ）において、パラアラミドの溶媒への溶解性を改善する目的で、アルカリ金属又はアルカリ土類金属の塩化物が好適に使用される。具体例としては、塩化リチウム又は塩化カルシウムが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【００２０】

上記塩化物の重合系への添加量は上述の如く縮合重合で生成するアミド基１．０モル当たり０．５～６．０モルの範囲が好ましく、１．０～４．０モルの範囲がより好ましい。

【００２１】

工程（ｂ）では、工程（ａ）においてパラアラミド溶液から膜状に形成した後、凝固する前に、パラアラミドを析出させる。

その方法としては、２０℃以上または－１０℃以下の温度にて一定時間保持する（以下、それぞれ高温析出法および低温析出法と呼ぶことがある）。最終的に得られる多孔質膜の空隙率、孔径などの形態因子は、該析出温度および保持時間によっても制御することができる。

【００２２】

工程（ｃ）では、工程（ｂ）で得られた膜状物より、溶媒とアルカリ金属またはアルカリ土類金属の塩化物を除去する。除去方法には、例えば、膜状物を溶液に浸漬して溶媒と塩化物を溶出させる方法がある。膜状物から溶媒を蒸発で除いた場合には、再度水などの溶液に浸漬して塩化物を溶出させる方法などを採用することもできる。溶媒または塩化物を溶出させるときの溶液としては、水系溶液またはアルコール系溶液が溶媒と塩化物を共に溶解できるので好ましい。水系溶液としては、水を用いてもよい。

溶媒と塩化物が除去された膜状物は、ついで乾燥され目的とする多孔質膜が製造される。乾燥方法は特に限定されず、公知の種々の方法を用いることができる。

【００２３】

好ましいパラ配向芳香族ポリアミド多孔質膜の製造方法として挙げた、パラ配向芳香族ポリアミド溶液を膜状に流延後、すぐに凝固液に浸漬してパラ配向芳香族ポリアミドを析出させ、その後に溶媒を抽出する方法（以下、凝固液浸漬法と呼ぶことがある。）の具体例としては、下記の（ｅ）～（ｇ）の工程から製造する方法が挙げられる。

【００２４】

（ｅ）極性アミド系溶媒または極性尿素系溶媒中に、固有粘度が１．０～２．５ｄｌ／ｇであるパラ配向芳香族ポリアミドを１～１０重量％、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の塩化物を１～１０重量％を含む溶液から膜状物を形成する工程。

（ｆ）該膜状物を、極性アミド系溶媒または極性尿素系溶媒を０～７０重量％含有する凝固液に浸漬して、パラ配向芳香族ポリアミドを析出させる工程。

（ｇ）工程（ｆ）で得られた膜状物を水系溶液またはアルコール系溶液に浸漬し、溶媒とアルカリ金属またはアルカリ土類金属の塩化物を溶出させ、次いで乾燥させ膜を得る工程。

【００２５】

工程（ｆ）で使用する凝固液としては、極性アミド系溶媒または極性尿素系溶媒を１～７０％含有する凝固液が好適に用いられる。凝固液中の極性アミド系溶媒または極性尿素系溶媒の濃度が１％未満では、溶媒回収工程での負荷が大きすぎて工業的に不利である。高濃度側は特に限定することはないが、濃度が７０％を越えると凝固に時間を要し、パラアラミドが析出するまで膜状物の形態を保持しておくことが難しくなる。凝固液はパラアラミドを溶解しない溶媒で、極性アミド系溶媒または極性尿素系溶媒と相溶するものである。好ましくは、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の塩化物も溶解できる溶媒である。具体的には、水およびメタノールなどのアルコール類が挙げられる。水系溶液またはアルコール系溶液中の極性アミド系溶媒または極性尿素系溶媒の種類は特に限定されないが、パラアラミド溶液に使用される溶媒を使用する方が、工業的には溶媒回収工程が簡素化されるので好ましい。最終的に得られる多孔質膜の空隙率、孔径などの形態因子は、用いる凝固液の種類および凝固液中の極性アミド系溶媒または極性尿素系溶媒の濃度によっても制御することができる。

【００２６】

尚、工程（ｅ）は工程（ａ）と、又工程（ｇ）は工程（ｃ）と同じ工程であり、それぞれ同様な操作が行われる。

【００２７】

かかる製造方法により得られるパラ配向芳香族ポリアミドからなる多孔質膜においては、パラ配向芳香族ポリアミドからなる径が５μｍ以下のフィブリルが不織布状に配置され、かつ層状構造を有し、特に本発明の高分子電解質複合膜に好適に用いられる。

【００２８】

本発明で使用するパラ配向芳香族ポリアミドからなる多孔質膜の膜厚は３～１００μｍが好ましい。さらに好ましくは、１０～３０μｍである。３μｍより薄いと多孔質膜の機械的強度が不足し、１００μｍより厚いと膜の伝導度が低下しそれぞれ好ましくない。

【００２９】

本発明で使用するパラ配向芳香族ポリアミドからなる多孔質膜の空隙率は２０～８０％が好ましい。さらに好ましくは３０～７０％である。２０％より低いとイオン伝導相組成の低下により電気抵抗が増加し、８０％より高いと多孔質膜の機械的強度が不足しそれぞれ好ましくない。

【００３０】

また、本発明で使用するパラ配向芳香族ポリアミドからなる多孔質膜を調製する際あるいは調製後に、膜強度を向上させるために二官能あるいは多官能性のイソシアネート等の鎖延長剤を、本発明の目的に反しない範囲内で使用することもできる。

【００３１】
また、通常の高分子に使用される表面改質剤、安定剤等の添加剤を、本発明の目的に反しない範囲内で使用することもできる。
【００３２】
本発明の高分子電解質に使用する高分子には、イオン伝導性を有し多孔質膜の空隙内に充填できるものであれば特に制限はなく、通常のリチウム電池等に利用される高分子を広く適用することができる。該高分子には、例えばポリアルキレンオキシド、ポリイミン、ポリエステル、ポリシロキサンおよびそれらの構造を含む誘導体等が挙げられる。好ましくは、ポリアルキレンオキシドあるいはポリアルキレンオキシドの構造を含む誘導体であり、例えばポリアルキレンオキシド、ポリアルキレンオキシドモノメチルエーテル、ポリアルキレンオキシドジメチルエーテル、ポリアルキレンオキシドモノエチルエーテル、ポリアルキレンオキシドジエチルエーテル、（メタ）アクリロイル変性ポリアルキレンオキシド重合物、ポリアルキレンオキシドモノビニルエーテル重合物、ポリアルキレンオキシドグラフトポリホスファゼン等が挙げられる。該ポリアルキレンオキシドあるいはポリアルキレンオキシドの構造を含む誘導体におけるポリアルキレンオキシド部分の平均重合度は３～２００が好ましい。さらに好ましくは４～１５０であり、最も好ましくは４～１００である。平均重合度が３より小さいとポリアルキレンオキシドの熱安定性が低下し、平均重合度が２００より大きいとイオン伝導度が低下しそれぞれ好ましくない。ポリアルキレンオキシドには、エチレンオキシドまたはプロピレンオキシドの単独重合体または共重合体が好適に用いられる。
【００３３】
本発明で高分子電解質に使用するアルカリ金属塩は、アルカリ電池に使用できるものであれば特に制限はなく、例えば、$LiCl$、$LiNO_3$、$LiClO_4$、$LiBF_4$、$LiAsF_6$、CF_3SO_3Li、$LiPF_6$、LiI、$LiN(CF_3SO_2)_2$、$LiC(CF_3SO_2)_3$、$NaClO_4$、$NaBF_4$、NaI、KPF_6 等が好適に利用できる。
【００３４】
本発明の最終目的である高分子電解質複合膜を得る工程（ｄ）又は（ｈ）は、パラ配向芳香族ポリアミド多孔質膜の空隙中に高分子電解質を充填する方法であれば特に制限はなく、例えば、アルカリ金属塩を溶解したイオン伝導性高分子溶液にパラ配向芳香族ポリアミド多孔質膜を浸漬あるいは該溶液を塗布して充填する方法、パラ配向芳香族ポリアミド多孔質膜にアルカリ金属塩、モノマーおよび／またはマクロマー、重合開始剤および連鎖移動剤を含浸した後、放射線照射あるいは加熱等により重合を開始し複合体とする方法等が適用できる。好ましくは、アルカリ金属塩を溶解したイオン伝導性高分子溶液にパラ配向芳香族ポリアミド多孔質膜を浸漬あるいは該溶液を塗布して充填する方法である。
浸漬あるいは塗布にて充填する場合は、必要に応じて加熱、超音波照射、減圧操作、加圧操作、ローラープレス操作、揮発性溶媒による高分子電解質の希釈および含浸後の溶媒除去操作等を単独あるいは併用して用いてもよい。
【００３５】
また、本発明の高分子電解質複合膜を製造する際に、高分子電解質中に通常の高分子に使用される可塑剤、安定剤等の添加剤を本発明の目的に反しない範囲内で使用できることは自明である。また、本発明の高分子電解質複合膜を製造する際に、高分子電解質中に鎖延長剤、ゲル化剤等を添加しておき充填後に鎖延長反応、ゲル化反応することも可能である。
【００３６】
また、本発明の高分子電解質複合膜に用いる高分子電解質には、実質的に有機溶剤を含まないが、安全性を確保できる範囲において有機溶剤を添加してもよい。該有機溶剤の例としては、電池に用いられる非水系電解液が挙げられる。
【００３７】
【実施例】
以下実施例により本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらに限定されるもので

はない。なお、各物性の測定条件は次の通りである。
【００３８】
（１）固有粘度
本発明において固有粘度とは、次の測定方法によるものである。即ち、９６～９８％硫酸１００ｍｌにパラアラミド重合体０．５ｇを溶解した溶液及び９６～９８％硫酸について、それぞれ毛細管粘度計により３０℃にて流動時間を測定し、求められた流動時間の比から次式により固有粘度を求めた。
固有粘度＝ｌｎ（Ｔ／$Ｔ_0$）／Ｃ　〔単位：ｄｌ／ｇ〕
ここでＴ及び$Ｔ_0$はそれぞれパラアラミド硫酸溶液及び硫酸の流動時間であり、Ｃはパラアラミド硫酸溶液中のパラアラミド濃度（ｇ／ｄｌ）を示す。
【００３９】
（２）空隙率
膜を正方形状に切取り（一辺の長さＬ：ｃｍ）、重量（Ｗ：ｇ）、厚み（Ｄ：ｃｍ）を測定した。パラアラミドの真比重を１．４５ｇ／$ｃｍ^3$と仮定して、次式により空隙率（体積％）を求めた。
空隙率（体積％）＝１００－１００×（Ｗ／１．４５）／（$Ｌ^2$×Ｄ）
【００４０】
（３）引張試験
得られた膜からダンベル社製ダンベルカッターにて試験片を打ち抜き、インストロンジャパン社製インストロン万能引張試験機モデル４３０１を用い、ＪＩＳＫ－７１２７に準じて引張強度を求めた。
【００４１】
（４）イオン伝導度
アルゴン雰囲気下、高分子電解質複合膜片を直径１８ｍｍの白金電極板２枚で挟み、伝導度測定用密閉型セルに組んだ。セルを恒温槽に入れ、－２０℃～６０℃まで温度を変化させながら複素インピーダンスの周波数特性を測定し、抵抗値を求めイオン伝導度を算出した。
【００４２】
実施例１
（１）ポリ（パラフェニレンテレフタルアミド）の重合
撹拌翼、温度計、窒素流入管及び粉体添加口を有する５リットルのセパラブルフラスコを使用してポリ（パラフェニレンテレフタルアミド）（以下、ＰＰＴＡということがある。）の重合を行った。フラスコを十分乾燥し，Ｎ－メチル－２－ピロリドン（以下、ＮＭＰということがある。）４２００ｇを仕込み、２００℃で２時間乾燥した塩化カルシウム２７２．７ｇを添加して１００℃に昇温した。塩化カルシウムが完全に溶解した後室温に戻して、パラフェニレンジアミン（以下、ＰＰＤということがある。）１３２．９ｇを添加し完全に溶解させた。この溶液を２０±２℃に保ったまま、テレフタル酸ジクロライド（以下、ＴＰＣということがある。）２４３．３ｇを１０分割して約５分おきに添加した。その後溶液を２０±２℃に保ったまま１時間熟成し、気泡を抜くため減圧下３０分撹拌した。得られた重合液（重合体ドープ）は光学的異方性を示した。一部をサンプリングして水で再沈してポリマーとして取り出し、得られたＰＰＴＡの固有粘度を測定したところ１．９８ｄｌ／ｇであった。
【００４３】
（２）ＰＰＴＡ溶液の調製
上記（１）の重合液１００ｇを、撹拌翼、温度計、窒素流入管および液体添加口を有する５００ｍｌのセパラブルフラスコに秤取し、塩化カルシウムを溶解させたＮＭＰ溶液を徐々に添加した。最終的に、ＰＰＴＡ濃度が２．０重量％で、塩化カルシウムがＰＰＴＡのアミド基（重合時の仕込みＰＰＤ量よりの計算値）に対し４倍モルのＰＰＴＡ溶液を調製した。
【００４４】

（３）多孔質膜の調製（高温析出法）
上記（２）で調製したＰＰＴＡ溶液をガラス板上にテスター産業株式会社製バーコーターにより膜状に形成し（膜厚０．６０ｍｍ）、直ちに、６０℃の加熱オーブンに約２０分間保持した。この間に、ＰＰＴＡが析出して膜は白濁した。この膜をイオン交換水に浸漬した。数分後に、膜はガラス板から剥離した。イオン交換水を流しながら、この膜を約１時間浸漬した後、直径１１cmの円形濾紙上に取り出した。膜を乾いた濾紙に移し換え、濾紙で挟んだまま円形枠に固定し１２０℃で２時間乾燥した。得られた膜は厚みが１１．４μｍで空隙率は４５％であった。走査型電子顕微鏡で膜を観察したところ、約０．１μｍ以下のフィブリル状ＰＰＴＡ繊維からなる、多数の空隙を有する多孔質膜であった。

【００４５】

（４）高分子電解質複合膜の調製
８０℃において２４時間真空加熱乾燥した分子量が２５０のポリエチレンオキシドジメチルエーテル（独国メルク社製）８ｇに、２ｇの$LiBF_4$ を添加し、アルゴン雰囲気下８０℃にて２時間攪拌して$LiBF_4$ を完全に溶解し高分子電解質を調製した。２ｃｍ角に切りだした上記（３）で得られた多孔質膜を８０℃にて該高分子電解質に浸漬し、加熱を停止して一晩放置することで高分子電解質が孔内に充填された複合膜を調製した。該複合膜のイオン伝導度の温度依存性を表１に示す。該複合膜は、３０℃において７．５×１０$^{-5}$Ｓ／ｃｍの高いイオン伝導度を示した。

【００４６】

実施例２
分子量が５００のポリエチレンオキシドジメチルエーテル（独国メルク社製）を用いた以外は実施例１（４）と同様にして調製した高分子電解質複合膜のイオン伝導度の温度依存性を表１に示す。該複合膜は、３０℃において３．７×１０$^{-5}$Ｓ／ｃｍの高いイオン伝導度を示した。

【００４７】

実施例３
（１）パラ配向芳香族ポリアミド多孔質膜の調製（凝固液浸漬法）
実施例１（２）で調製したＰＰＴＡ溶液をガラス板上にテスター産業株式会社製バーコーターにより膜状に形成し（膜厚０．３５ｍｍ）、１０％のＮＭＰを含むイオン交換水に浸漬した。数分後に膜状物はガラス板から剥離した。イオン交換水を流しながら、この膜状物を約１時間浸漬した。次に、水中より膜状物を取り出し、遊離水をふき取ったあと濾紙にはさみ、さらにガラスクロスにはさんだ。該膜状物を濾紙とガラスクロスではさんだ状態で、アルミ板に乗せその上にナイロンフィルムを被せ、ナイロンフィルムとアルミ板とをガムでシールして、減圧のための導管をつけた。全体を熱オーブンに入れ１２０℃で減圧しながら該膜状物を乾燥した。得られた膜は厚みが１５．１μｍで、空隙率は６２．３％あり、強度は６．３ｋｇ／ｍｍ^2 であった。また、走査型電子顕微鏡で観察したところ、得られた多孔質膜のガラス板側は約０．１μｍのフィブリル状ＰＰＴＡ繊維からなる多数の空隙を有していた。反対側は１０～３０ｎｍの孔が無数に空いた形態であった。

【００４８】

（２）高分子電解質複合膜の調製
上記（１）で得られた多孔質膜を用いた以外は実施例１（４）と同様の方法により高分子電解質複合膜を調製した。該高分子電解質複合膜のイオン伝導度の温度依存性を表１に示す。該複合膜は、３０℃において４．１×１０$^{-5}$Ｓ／ｃｍの高いイオン伝導度を示した。

【００４９】

（３）高分子電解質複合膜の電池評価
コバルト酸リチウム粉末、炭素質導電材粉末およびポリフッ化ビニリデンを重量比８７：１０：３で混合したペースト（Ｎ－メチルピロリドン溶媒）を２０μｍのアルミニウム箔に塗布し、乾燥、プレスして厚さ９０μｍ の正極シートを作製した。負極は１ｍｍ厚のリチウムシートを用いた。高分子電解質複合膜は、実施例１（４）に記載した調製法に準じて、分子量が２５０の両末端メトキシポリエチレンオキシド１０ｇとプロピレンカーボネ

ート２ｇの混合溶媒に１．８ｇの$LiPF_6$を溶解し、得られた溶液に１．５ｃｍ×２．０ｃｍの上記のパラ配向芳香族ポリアミド多孔質膜を浸漬することで調製した。電池は、正極面積を２．３４ｃｍ^{2}とした平板型構造とし、上記で準備したものをアルゴン雰囲気ボックス内で、負極シート、高分子電解質複合膜、正極シートの順に重ねた後、正極にも充分に電解質を含浸させて作製した。作製した電池を、２５℃、充電電圧４．３Ｖ、放電電圧２．７５Ｖにて充放電したところ放電容量は４．３ｍＡＨ（放電電流０．１５４ｍＡ）であった。

【００５０】

（４）電池の加熱試験

上記の充放電試験後に充電状態にした電池を、１５０℃、３０分間恒温槽にて加熱した後、再び２５℃、放電電圧２．７５Ｖにて放電容量を測定したところ、３．８ｍＡＨ（放電電流０．１５４ｍＡ）で正常に動作した。

【００５１】

比較例１

パラ配向芳香族ポリアミド多孔質膜の代わりに膜厚２５μｍのポリプロピレン製多孔質膜（セラニーズ社製、セルガード＃2400）を用いた以外は実施例３（３）と同様にして電池評価を、また実施例３（４）と同様にして加熱試験を行なった。充電電圧４．３Ｖ、放電電圧２．７５Ｖで充放電したところ放電容量は４．２ｍＡＨ（放電電流０．１５４ｍＡ）であったが、１５０℃、３０分間の加熱試験の際には短絡した。加熱試験中にポリプロピレン製多孔質膜が溶融・破断したものと思われる。

【００５２】

【表１】

	実施例１		実施例２		実施例３	
ポリアラミドの析出方法	高温（60 ℃）析出		高温（60 ℃）析出		凝固液にて析出	
ポリエチレンオキシド ジメチルエーテルの分子量	250		500		250	
イオン伝導度 (S／cm)	-20 ℃	1.2×10^{-7}	-20 ℃	7.0×10^{-8}	-20 ℃	8.0×10^{-8}
	-10 ℃	5.8×10^{-7}	-10 ℃	3.8×10^{-7}	-10 ℃	3.6×10^{-7}
	0 ℃	2.2×10^{-6}	0 ℃	1.5×10^{-6}	0 ℃	1.4×10^{-6}
	10 ℃	7.7×10^{-6}	10 ℃	5.1×10^{-6}	10 ℃	4.7×10^{-6}
	20 ℃	2.9×10^{-5}	20 ℃	1.3×10^{-5}	20 ℃	1.5×10^{-5}
	30 ℃	7.5×10^{-5}	30 ℃	3.7×10^{-5}	30 ℃	4.1×10^{-5}
	40 ℃	2.1×10^{-4}	40 ℃	1.0×10^{-4}	40 ℃	1.1×10^{-4}
	50 ℃	5.7×10^{-4}	50 ℃	2.7×10^{-4}	50 ℃	2.7×10^{-4}
	60 ℃	1.4×10^{-3}	60 ℃	6.6×10^{-4}	60 ℃	6.3×10^{-4}

【００５３】

【発明の効果】

以上説明してきたように、本発明において、高温時においても安全に作動する高分子電解質複合膜を提供することができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. FI
H01M 10/40 Z

(72)発明者 磯部 通久
茨城県つくば市北原６ 住友化学工業株式会社内

合議体
審判長 宮坂 初男
審判官 高原 慎太郎
審判官 野村 康秀

(56)参考文献 国際公開第９５／３１４９９（WO，Ａ１）
特開平０７－３３５２２８（ＪＰ，Ａ）
特開平０２－２９１６０７（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C08J5/18 C08J9/00-9/42 C08L77/00-77/12