

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載
 【部門区分】第7部門第1区分
 【発行日】平成17年6月23日(2005.6.23)

【公開番号】特開2000-36219(P2000-36219A)

【公開日】平成12年2月2日(2000.2.2)

【出願番号】特願平10-219644

【国際特許分類第7版】

H 0 1 B 1/12
 C 0 8 J 9/00
 H 0 1 G 9/025
 H 0 1 M 6/18
 H 0 1 M 10/40
 // H 0 1 G 4/33
 H 0 1 M 2/16
 C 0 8 L 23:00

【F I】

H 0 1 B	1/12	Z
C 0 8 J	9/00	C E S A
H 0 1 M	6/18	E
H 0 1 M	10/40	B
H 0 1 G	9/00	3 0 1 G
H 0 1 G	4/06	1 0 2
H 0 1 M	2/16	P
C 0 8 L	23:00	

【手続補正書】

【提出日】平成16年10月1日(2004.10.1)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

重量平均分子量 5×10^5 以上の超高分子量ポリオレフィンを含有するポリオレフィン組成物10～50重量%と、溶媒90～50重量%からなる溶液を調製し、前記溶液をダイより押し出し、冷却ロールにより引き取りゲル状シートを成形後、シート中の残存溶媒を除去し、乾燥してポリオレフィン微多孔膜を製造後、高分子固体電解質を揮発性溶媒に溶解させた溶液を含浸させ、高分子固体電解質を多孔質膜の孔部分に5容量%以上充填させた後、加熱延伸し、次に極性溶媒を含浸させることを特徴とする厚さが $20 \mu\text{m}$ 以下で、 10 KHz での実部インピーダンスが $8 \times 10^3 \cdot \text{cm}^2$ 以下である高分子固体電解質薄膜の製造方法。

【請求項2】

重量平均分子量 5×10^5 以上の超高分子量ポリオレフィンを含有するポリオレフィン組成物10～50重量%と、溶媒90～50重量%からなる溶液を調製し、前記溶液をダイより押し出し、冷却ロールにより引き取りゲル状シートを成形後、シート中の残存溶媒を除去し、乾燥してポリオレフィン微多孔膜を製造後、低分子量ポリマー電解質または電解質モノマーを揮発性溶媒に溶解させた溶液を含浸させ、低分子量ポリマー電解質または電解質モノマーを多孔質膜の孔部分に5容量%以上充填させた後、加熱延伸し、重合して

低分子量ポリマーまたはモノマーを高分子量化した後、極性溶媒を含浸させることを特徴とする厚さが $20\ \mu\text{m}$ 以下で、 $10\ \text{kHz}$ での実部インピーダンスが $8 \times 10^3 \cdot \text{cm}^2$ 以下である高分子固体電解質薄膜の製造方法。

【請求項3】

請求項1又は2に記載の高分子固体電解質薄膜の製造方法により製造されたことを特徴とする高分子固体電解質薄膜。

【請求項4】

請求項3記載の高分子固体電解質薄膜を用いた電池。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0006

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明者等は、前記従来技術を克服するために鋭意研究した結果、特定のポリオレフィン微多孔膜の製造工程において高分子固体電解質をその細孔部に充填した後、延伸操作を行い極性溶媒を含浸させると、高導電性の高分子固体電解質薄膜が得られることを見出し、本発明を完成した。

すなわち、本発明は、重量平均分子量 5×10^5 以上の超高分子量ポリオレフィンを含むポリオレフィン組成物 $10 \sim 50$ 重量%と、溶媒 $90 \sim 50$ 重量%からなる溶液を調製し、前記溶液をダイより押し出し、冷却ロールにより引き取りゲル状シートを成形後、シート中の残存溶媒を除去し、乾燥してポリオレフィン微多孔膜を製造後、高分子固体電解質を揮発性溶媒に溶解させた溶液を含浸させ、高分子固体電解質を多孔質膜の孔部分に 5 容量%以上充填させた後、加熱延伸し、次に極性溶媒を含浸させることを特徴とする厚さが $20\ \mu\text{m}$ 以下で、 $10\ \text{kHz}$ での実部インピーダンスが $8 \times 10^3 \cdot \text{cm}^2$ 以下である高分子固体電解質薄膜の製造方法、及び、重量平均分子量 5×10^5 以上の超高分子量ポリオレフィンを含むポリオレフィン組成物 $10 \sim 50$ 重量%と、溶媒 $90 \sim 50$ 重量%からなる溶液を調製し、前記溶液をダイより押し出し、冷却ロールにより引き取りゲル状シートを成形後、シート中の残存溶媒を除去し、乾燥してポリオレフィン微多孔膜を製造後、低分子量ポリマー電解質または電解質モノマーを揮発性溶媒に溶解させた溶液を含浸させ、低分子量ポリマー電解質または電解質モノマーを多孔質膜の孔部分に 5 容量%以上充填させた後、加熱延伸し、重合して低分子量ポリマーまたはモノマーを高分子量化した後、極性溶媒を含浸させることを特徴とする厚さが $20\ \mu\text{m}$ 以下で、 $10\ \text{kHz}$ での実部インピーダンスが $8 \times 10^3 \cdot \text{cm}^2$ 以下である高分子固体電解質薄膜の製造方法並びに、その製造方法により製造される高分子固体電解質薄膜並びにそれを用いた電池である。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0030

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0030】

実施例1

重量平均分子量 2.5×10^6 の超高分子量ポリエチレン 4 重量%、重量平均分子量 3.3×10^5 の高密度ポリエチレン 16 重量%及び流動パラフィン 80 重量%を二軸押出機で熔融混練し、その先端に設置されたTダイから押し出し、冷却して $75\ \mu\text{m}$ のゲル状シートを形成した。得られたシートを塩化メチレンで洗浄し、溶媒を除去した後、 120 で熱固定を行ってポリエチレン微多孔膜を得た。得られたポリエチレン微多孔膜に、平均分子量 4000 のポリエチレングリコールの 1 モル塩化メチレン溶液及び LiClO_4 の

0.2 モル塩化メチレン溶液を含浸させた。次いで、アルゴン雰囲気下で10分間自然乾燥し、塩化メチレンを除去し、さらに、アルゴン雰囲気中の80℃のオーブン中で10分間乾燥させた。得られたシートはポリエチレングリコールを9.6容量%充填していた。得られた充填シートをバッチ式二軸延伸機で115℃にてMD/TD = 3/3倍に延伸し、厚さ11 μmの薄膜を得た。この薄膜に、プロピレンカーボネート：ジメトキシエタン(DME) = 1:1の1モルLiClO₄溶液を含浸させ高分子固体電解質薄膜を得た。得られた高分子固体電解質薄膜のインピーダンスは、 $4.1 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$ であり、膜のラフネスは5 μm以下であった。また、16℃のAu電極で高分子固体電解質薄膜を挟み込んで、デンドライトを測定したが、デンドライトによるショートは認められなかった。

。