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

特許第3581772号

(P3581772)

(45)発行日　平成16年10月27日(2004.10.27)　(24)登録日　平成16年7月30日(2004.7.30)

(51)Int.Cl.[7]	F I		
H01B 1/12	H01B	1/12	Z
C08J 9/00	C08J	9/00	CESA
// H01M 6/18	H01M	6/18	E
H01M 10/40	H01M	10/40	B

請求項の数 7　(全 10 頁)

(21)出願番号　特願平9-15849
(22)出願日　平成9年1月13日(1997.1.13)
(65)公開番号　特開平10-199330
(43)公開日　平成10年7月31日(1998.7.31)
審査請求日　平成15年2月4日(2003.2.4)

(73)特許権者　000221627
東燃化学株式会社
東京都港区海岸一丁目１６番１号
(74)代理人　100106596
弁理士　河備　健二
(72)発明者　河野　公一
神奈川県川崎市川崎区千鳥町３番１号　東燃化学株式会社　技術開発センター内
(72)発明者　滝田　耕太郎
神奈川県川崎市川崎区千鳥町３番１号　東燃化学株式会社　技術開発センター内
(72)発明者　開米　教充
神奈川県川崎市川崎区千鳥町３番１号　東燃化学株式会社　技術開発センター内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】非プロトン性電解質薄膜およびその製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

ポリオレフィンからなる多孔薄膜の表面及び細孔表面に末端変性ポリプロピレンを導入したポリオレフィン多孔薄膜に非プロトン性電解質溶液を固定化した非プロトン性電解質薄膜。

【請求項２】

ポリオレフィンからなる多孔薄膜の表面及び細孔表面に末端変性ポリプロピレンを導入したポリオレフィン多孔薄膜が、末端変性ポリプロピレンで表面及び細孔表面をコーティングしたポリオレフィン多孔薄膜である請求項１に記載の非プロトン性電解質薄膜。

【請求項３】

末端変性ポリプロピレンがリビング重合法により得られた末端官能基変性ポリプロピレンである請求項１に記載の非プロトン性電解質薄膜。

【請求項４】

ポリオレフィンが重量平均分子量5×10^5以上の超高分子量ポリオレフィンを１重量％以上含有したポリオレフィン組成物であり、末端変性ポリプロピレンがポリオレフィンの１～５０重量％である請求項１ないし３に記載の非プロトン性電解質薄膜。

【請求項５】

ポリオレフィン多孔薄膜の表面及び細孔表面を末端変性ポリプロピレンでコーティングし、該表面被覆ポリオレフィン多孔薄膜に非プロトン性電解質溶液を含浸し、固定化することを特徴とする非プロトン性電解質薄膜の製造方法。

【請求項６】
ポリオレフィンが重量平均分子量５×１０^{5}以上の超高分子量ポリオレフィンを１重量％以上含有するポリオレフィン組成物であり、末端変性ポリプロピレンがリビング重合法により得られた末端官能基変性ポリプロピレンで、ポリオレフィンの１～５０重量％である請求項５に記載の非プロトン性電解質薄膜の製造方法。
【請求項７】
請求項１～４のいずれかに記載の非プロトン性電解質薄膜を用いたリチウム電池。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は、非プロトン性電解質薄膜及びその製造方法に関し、特にポリオレフィン多孔薄膜に、非プロトン性電解質溶液を固定化した非プロトン性電解質薄膜及びその製造方法に関する。
【０００２】
【従来の技術】
電解質薄膜は、燃料電池、食塩電解、一次電池、二次電池、促進輸送用分離膜、エレクトロクロミックデバイス、センサーなど低膜抵抗で、かつ優れた機械的強度の要求される分野に広く利用できる。なかでも、リチウム系二次電池などの高分子固体電解質として利用できる。
【０００３】
高分子固体電解質系のリチウム二次電池は、リチウム金属のデンドライトの生成を阻止して電池の短絡損傷や発火問題を解決し、溶液系の二次電池に比べ液もれがなく、特に薄膜化、大面積化を可能にするということで、開発が望まれてきている。
【０００４】
$LiClO_4$などのリチウム塩をポリエチレンオキシドやポリプロピレンオキシドなどのポリエーテル、ポリエステル、ポリイミド、ポリエーテル誘導体に溶解させた高分子電解質が開発されているが、イオン導電率10^{-5}～10^{-3}Ｓ／ｃｍは室温より十分高温でないと発揮されない。
【０００５】
また、実効抵抗を下げるためには薄膜化の例として、５０μｍ以下の固体高分子多孔薄膜の０．１μｍ以下の微細な空孔中に毛管凝縮を利用して液体状イオン導電体を固定化する方法（特開平１－１５８０５１）があるが、動作温度の問題は根本的には解決されていなかった。
【０００６】
さらに、ポリマーマトリックスに従来の液体タイプのリチウム電池と同じような塩と溶媒の溶液を含浸させるゲル状ポリマーとして、架橋したポリアルキレンオキシドを電解質に用いる技術（ＵＳＰ４，３０３，７４８）、ポリアリレートをゲル化して電解質に用いる技術（ＵＳＰ４，８３０，９３９）が提案されている。また、最近では、ポリフッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンの共重合体にリチウム塩を溶解したカーボネート系溶液を含浸させたポリマーゲルを電解質に用いる技術（ＵＳＰ５，２９６，３１８）が提案され、有望視されているが、高温におけるゲル収縮による電解液の滲みだしの問題があり、溶媒保持性に問題があった。
【０００７】
【発明が解決しようとする課題】
本発明は、上記のような問題点を解消し、薄膜化、大面積化などが容易で広い温度範囲で非プロトン性電解質溶媒の保持性に優れ、長期安定性と機械的強度の向上した非プロトン性電解質薄膜及びその製造方法を提供することにある。
【０００８】
【課題を解決するための手段】
上記課題に鑑み鋭意研究の結果、本発明者らは、主骨格は耐溶剤性に優れたポリオレフィ

ンから構成され、末端鎖に使用する電解液溶媒と親和性を有する官能基を有するポリマーで表面及び細孔表面をコーティングしたポリオレフィン多孔薄膜に電解質溶液を含浸させることにより、非プロトン性電解質溶液を膜に固定化し、溶媒保持性に優れた非プロトン性電解質薄膜が得られることを発見し本発明に想到した。

【０００９】

すなわち、本発明の非プロトン性電解質薄膜は、ポリオレフィンからなる多孔薄膜の表面及び細孔表面に末端変性ポリプロピレンを導入したポリオレフィン多孔薄膜に非プロトン性電解質溶液を固定化させるものである。

【００１０】

また、本発明の非プロトン性電解質薄膜の製造方法は、非プロトン性溶媒に親和性を有する官能基含有モノマーで末端を変性したリビング重合ポリプロピレンをポリオレフィン多孔薄膜に含浸、塗布またはスプレーなどの方法で導入し、ついで非プロトン性電解質溶液を含浸させて固定化させるものである。

【００１１】

【発明の実施の形態】

本発明の非プロトン性電解質薄膜は、主骨格は耐溶剤性に優れたポリオレフィン多孔薄膜から構成されている。このポリオレフィン多孔薄膜は、使用する電解液溶媒に親和性を有する官能基を末端鎖に有する末端変性ポリマーを含有し、電解質を溶媒に溶解した電解質溶液が充填され、安定的に保持された薄膜である。以下、本発明を詳細に説明する。

【００１２】

（１）ポリオレフィン多孔薄膜

本発明のポリオレフィン多孔薄膜は、ポリオレフィンからなる多孔薄膜に、末端変性ポリプロピレンを含浸、塗布またはスプレーなどの方法で導入したものである。

【００１３】

１．原料

ａ．ポリオレフィン組成物

主骨格である耐溶剤性を有するポリオレフィンとしては、エチレン、プロピレン、１－ブテン、４－メチル－ペンテン－１、１－ヘキセンなどを重合した結晶性の単独重合体又は共重合体が挙げられるが、多孔構造の設計や薄膜化を考慮すると、これらのうちではポリプロピレン、ポリエチレン（特に高密度ポリエチレン）及びこれらの組成物等が好ましい。

【００１４】

また、該ポリオレフィンは、重量平均分子量が5×10^5以上、好ましくは1×10^6～1×10^7の超高分子量成分を１重量％以上含有し、分子量分布（重量平均分子量／数平均分子量）が１０～３００であるのが好ましい。超高分子量ポリオレフィン成分の含有量が１重量％未満では、膜の延伸性の向上に寄与するところが不十分である。一方、上限は特に限定的ではない。また、分子量分布が３００をこえると、低分子量成分による破断が起こり薄膜全体の強度が低下するため好ましくない。

【００１５】

該ポリオレフィンは上記分子量及び分子量分布を有していれば、多段重合によるものであっても、２種以上のポリオレフィンによる組成物であっても、いずれでもよい。

【００１６】

なお、上述したような超高分子量成分を含有するポリオレフィンには、必要に応じて、酸化防止剤、紫外線吸収剤、アンチブロッキング剤、顔料、染料、無機充填材などの各種添加剤を本発明の目的を損なわない範囲で添加することができる。

【００１７】

ｂ．末端変性ポリプロピレン

末端変性ポリプロピレンは末端に官能基構造を有するポリプロピレンである。ここでポリプロピレンとしては、プロピレン単独重合体に限らず、プロピレンと他のα－オレフィン（例えばエチレン、１－ブテン、１－ヘキセン、４－メチル－１－ペンテン等）との１種

または２種以上のブロック共重合体ゴムを包含する。

【００１８】

末端に官能基構造を有するポリプロピレンは、次のようにして製造できる。

すなわち、特定のバナジウム化合物と有機アルミニウム化合物とからなる触媒の存在下でプロピレンをリビング重合して得られるリビングポリプロピレンを官能基含有モノマーと反応させることにより製造する。

【００１９】

バナジウム化合物としてはＶ（アセチルアセトナト）$_3$、Ｖ（２－メチル－１、３－ブタンジオナト）$_3$、Ｖ（１、３－ブタンジオナト）$_3$、が好ましい。有機アルミニウム化合物としては、炭素数１～１８個、好ましくは炭素数２～６個を有する有機アルミニウム化合物またはその混合物または錯化合物であり、例えば、ジアルキルアルミニウムモノハライド、モノアルキルアルミニウムジハライド、アルキルアルミニウムセスキハライドなどが挙げられる。

【００２０】

重合反応は、重合反応に対して不活性で、かつ重合時に液状である溶媒中で行うのが好ましい。そのような溶媒としては、飽和脂肪族炭化水素、飽和脂環式炭化水素、芳香族炭化水素が挙げられる。

【００２１】

プロピレンの重合時の重合触媒の使用量はプロピレン１モル当たりバナジウム化合物が１×１０$^{-4}$～０．１モル、好ましくは５×１０$^{-4}$～５×１０$^{-2}$モルで、有機アルミニウム化合物が１×１０$^{-4}$～０．５モル、好ましくは１×１０$^{-3}$～０．１モルである。なお、バナジウム化合物１モル当たり、有機アルミニウム化合物は４～１００モル用いられるのが望ましい。

【００２２】

リビング重合は、通常－１００℃～１００℃で、０．５～５０時間行われる。得られるリビングポリプロピレンの分子量は反応温度および反応時間を変えることにより調節できる。重合温度を低温、特に－３０℃以下にすることにより、単分散に近い分子量分布を持つポリマーとすることができる。－５０℃以下ではＭｗ（重量平均分子量）／Ｍｎ（数平均分子量）が１．０５～１．４０のリビング重合体とすることができる。

【００２３】

上記のようにして、約８００～４００，０００の数平均分子量を持ち、単分散に近いリビングポリプロピレンを製造できる。

【００２４】

次に、末端に官能基構造を導入するために、リビングポリプロピレンと官能基含有モノマーと反応させる。導入するモノマーとしては、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、アクリルアミド、アクリルニトリル、スチレンおよびその誘導体等が用いられる。具体的には、例えばアクリル酸エステルとしては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸２－エチルヘキシル、ラウリルアクリレート、ステアリルアクリレート、エチルデシルアクリレート、エチルヘキサデシルアクリレート、２－エトキシエチルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、２－ヒドロキシエチルアクリレート、２－ヒドロキシプロピルアクリレート、１、４ブタンジオールジアクリレート、１、６－ヘキサンジオールジアクリレート等のアクリル系モノマーが挙げられ、メタクリル酸エステルとしては、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸２－エチルヘキシル、メタクリル酸トリデシル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸２－ヒドロキシエチル、メタクリル酸２－ヒドロキシプロピル、メタクリル酸グリシジル、ジメタクリル酸エチレングリコール等のメタクリル系モノマーが挙げられる。これらの１種類又は複数種類を選択して用いることができる。また、必要に応じてビニルアクリレート、ビニルメタアクリレート、ジビニルベンゼン、ビニルアクリル酸ブチル等の架橋性モ

ノマーも用いることができる。

【００２５】

上記したモノマーのうちではアクリル酸、メタクリル酸またはこれらのエステルからなるモノマー、アクリルアミドまたはその誘導体からなるアクリル系モノマーを用いるのが好ましい。

【００２６】

これらのモノマーは電解質薄膜の製造で用いる電解溶液の溶媒により適宜選択する。具体的には、溶解性を表す溶解度パラメーターの一つであるハンセンパラメーターを考慮に入れて選択する。ハンセンパラメーターとは、溶解度パラメーターを無極性相互作用による効果δ_d、分極による効果δ_p、水素結合による効果δ_h、の３成分に分けて三次元的に表したパラメーターで、多くの溶剤についてその値が調べられている（Ｃ．Ｍ．Ｈａｎｓｅｎ，ｅｔ　ａｌ．，Ｅｎｃｙｃｌｏｐｅｄｉａ　ｏｆ　Ｃｈｅｍｉｃａｌ　Ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｙ，Ｎ．Ｙ．，ｐ．８８９，１９７１）。また、ある特定のポリマーに対して溶解性の高い溶媒（良溶媒）および貧溶媒のハンセンパラメーターをδ_d、δ_p、δ_hのなす三次元空間座標にプロットすると、良溶媒のハンセンパラメーターは、ある大きさの球内に位置することが経験的に判っている。すなわち、ある溶媒とポリマーの三次元空間座標（δ_d、δ_p、δ_h）距離が近い場合、そのポリマーに対して良溶媒とみなすことができる。

【００２７】

本発明では、リビング重合体を形成する単一モノマーあるいは複数モノマーの配合量を、電解溶液の溶媒のハンセンパラメーターに合わせて調節する。こうすることにより、電解溶液に効果的に膨潤ゲル化し、それを強固に固定化することができるようになる。ここで、末端変性リビング重合体を導入したポリオレフィン多孔性薄膜は、その表面および細孔表面を覆っているリビング重合官能基に親和性のある電解液溶媒を選択的に取り込むが、主骨格が耐溶剤性に優れたポリエチレンから構成されているので、全体としてその膨潤は適度に抑えられ、大きな変形、強度の低下を防止できる。

【００２８】

リビングポリプロピレンと官能基含有モノマーとの反応は、リビングポリプロピレンが存在する反応系にモノマーを供給し、反応させる。反応は通常－１００℃～１５０℃の温度で５分間～５０時間行う。反応温度を高くするか、反応時間を長くすることにより、モノマーユニットによるポリプロピレン末端の変性率を増大することができる。リビングポリプロピレン１モルに対して、通常モノマーを１～１，０００モル使用する。

【００２９】

上記のようにして得られた末端変性ポリプロピレンは約８００～５００，０００の数平均分子量（Ｍｎ）を有し、かつ前記のリビングポリプロピレンそのものを踏襲した非常に狭い分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ＝１．０５～１．４０）を有する。しかも、その末端に、平均して０．１～５００個、好ましくは０．５～１００個の前記モノマーの末端構造を有する。またこのようにして製造した末端変性ポリプロピレンは、シンジオタクチックダイアッド分率が０．６以上であることが１つの特徴である。

【００３０】

２．ポリオレフィン多孔薄膜の製造法

本発明のポリオレフィン多孔薄膜の製造方法は、上述のポリオレフィン組成物を溶媒に加熱溶解することにより、溶液を調製する。この溶媒としては、ノナン、デカン、デカリン、ｐ－キシレン、ウンデカン、ドデカン、流動パラフィンなどの脂肪族または環式の炭化水素、あるいは沸点がこれらに対応する鉱油留分などを用いることができる。

【００３１】

加熱溶解は、ポリオレフィン組成物を溶媒中で完全に溶解する温度で撹拌しながら行うか、又は押出機中で均一混合して溶解する方法で行う。溶媒中で撹拌しながら溶解する場合は、温度は使用する重合体及び溶媒により異なるが、例えばポリエチレン組成物の場合には１４０～２５０℃の範囲である。ポリオレフィン組成物の高濃度溶液から多孔薄膜を製

造する場合は、押出機中で溶解するのが好ましい。

【００３２】

ポリオレフィン組成物と溶媒との配合割合は、ポリオレフィン組成物と溶媒の合計を１００重量％として、ポリオレフィン組成物が１０～５０重量％、好ましくは１０～４０重量％であり、溶媒が９０～５０重量％、好ましくは９０～６０重量％である。ポリオレフィン組成物が１０重量％未満では（溶媒が９０重量％を超えると）、シート状に成形する際に、ダイス出口で、スウエルやネックインが大きくシートの成形性、自己支持性が困難となる。一方、ポリオレフィン組成物が５０重量％を超えると（溶媒が５０重量％未満では）、成形加工性が低下する。

【００３３】

次に、このようにして溶融混練したポリオレフィン組成物の加熱溶液を押出機を介して、ダイス等から押し出して成形する。

【００３４】

ダイスは、通常長方形の口金形状をしたシートダイスが用いられるが、２重円筒状の中空糸ダイス、インフレーションダイス等も用いることができる。シートダイスを用いた場合のダイスギャップは通常０．１～５ｍｍであり、押し出し成形時には１４０～２５０℃に加熱する。この際押し出し速度は、通常２０～３０ｃｍ／分ないし５～１０ｍ／分である。

【００３５】

このようにしてダイスから押し出された溶液は、急冷することによりゲル状成形物に形成される。冷却は少なくとも５０℃／分の速度で行うのが好ましい。

【００３６】

次に、このゲル状成形物に延伸を行う。延伸はゲル状成形物を加熱し、通常のテンター法、ロール法、インフレーション法、圧延法もしくはこれらの方法の組み合わせによって所定の倍率で行う。延伸は一軸延伸でも二軸延伸でもよいが、二軸延伸が好ましい。また、二軸延伸の場合は、縦横同時延伸または逐次延伸のいずれでもよい。

【００３７】

延伸温度はポリオレフィンの融点＋１０℃以下、好ましくはポリオレフィンの結晶分散温度から結晶融点未満の範囲で行う。例えば、ポリエチレン場合は、９０～１４０℃、好ましくは１００～１３０℃の範囲である。

【００３８】

また延伸倍率は原反の厚さによって異なるが、一軸延伸では２倍以上が好ましく、より好ましくは３～３０倍である。二軸延伸では面倍率で１０倍以上が好ましく、より好ましくは１５～４００倍である。面倍率が１０倍未満では延伸が不十分で高弾性、高強度の微多孔膜が得られない。一方、面倍率が４００倍を超えると、延伸操作などで制約が生じる。

【００３９】

延伸された成形物は、溶剤で洗浄し残留する溶媒を除去する。洗浄溶剤としては、ペンタン、ヘキサン、ヘプタンなどの炭化水素、塩化メチレン、四塩炭素などの塩素化炭化水素、三フッ化エタンなどのフ化炭化水素、ジエチルエーテル、ジオキサンなどのエーテル類などの易揮発性のものを用いることができる。

抽出後洗浄溶剤を乾燥し、結晶分散温度～融点の温度範囲で熱固定することが望ましい。

【００４０】

以上のようにして製造したポリオレフィン多孔薄膜は破断強度が２００ｋｇ／ｃｍ^{2}以上とするのがよい。２００ｋｇ／ｃｍ^{2}以上とすることで、リビング重合官能基に電解溶液の溶媒が溶解した際の膨潤に対する耐変形性が十分となる。また厚さは好ましくは０．１～１００μｍ、より好ましくは０．２～５０μｍである。厚さが０．１μｍ未満では膜の機械的強度が小さく、実用に供することが難しい。一方１００μｍを超える場合は、厚すぎて小型の電池、コンデンサー製造の上では好ましくはない。なお、空孔率、孔径については特に限定はないが、電解質溶液を導入した状態でのイオン伝導を損なわない範囲の空孔率、孔径が好ましい。また、同状態で内部短絡を生じない範囲の空孔率、孔径が好まし

い。
【００４１】
なお、得られたポリオレフィン多孔薄膜は、必要に応じてさらに、プラズマ照射、界面活性剤含浸、表面グラフト等の親水化処理などの表面修飾を施すことができる。
【００４２】
３．末端変性ポリプロピレンの導入方法
末端変性ポリプロピレンを芳香族炭化水素、パラフィン系炭化水素、クロロホルム、テトラヒドロフラン等の溶媒に溶解し、ポリオレフィン多孔薄膜に導入する。導入する方法としては、含浸、塗布またはスプレーなどの方法で多孔薄膜の表面及び細孔表面をコーティングすることができ、導入後溶剤を乾燥する。導入量はポリオレフィン多孔薄膜に対して１～５０重量％、好ましくは３～３０重量％である。１重量％では電解液の溶媒の含浸、固定化の効果が期待できない。一方、５０重量％を超えると機械的強度の低下が著しくなる。
【００４３】
（２）電解質溶液
１）電解質
本発明で用いる電解質としては、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩が用いられ、例えばＬｉＦ、ＮａＩ、ＬｉＩ、$LiClO_4$、$LiAsF_6$、$LiPF_6$、$LiBF_4$、$LiCF_3SO_3$、$LiPF_6$、ＮａＳＣＮ等が挙げられる。
【００４４】
２）電解液溶媒
本発明の電解質を溶解する非プロトン性溶媒としては、アルカリ金属に対して安定な溶媒で、具体的には、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、γ－ブチロラクトン、ジメトキシエタン、アセトニトリル、フォルムアミド、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル等の非プロトン性の高誘電率溶媒が使用される。また、前述のように、本発明で用いる溶媒に親和性を有するように末端変性ポリプロピレンの官能基は選択される。
【００４５】
（３）電解質薄膜の製法
ポリオレフィン多孔膜に電解質を電解液溶媒に溶解した電解質溶液を導入し非プロトン性電解質薄膜とする方法は、ポリオレフィン薄膜に電解質溶液を含浸、塗布またはスプレーなどの方法を単独あるいは組み合わせて使用することができ、末端変性ポリプロピレンの末端官能基が非プロトン溶液に親和性があるため、ポリオレフィン多孔薄膜に容易に含浸、固定される。また電解質溶液を導入するのは、電池に組み込む前でもよいし、電池組み立て途中でもよいし、電池組み立て最終工程でもよい。中でも、電池組み立て時の取扱い性、皺などの発生防止、正負極板表面との密着性などの観点と従来の電池組み立て工程をそのまま適用できることから、電池組み立て途中工程あるいは電池組み立て最終工程で電解質溶液を導入する方法が好ましい。
【００４６】
こうして得られる電池は、従来の非プロトン系液体電解液と同じ電解液を使用しているが、ポリオレフィン薄膜に導入することにより毛管凝縮による固定化に加え、電解液が溶解、膨潤することにより固定化し、その結果液洩れの心配がなくなるとともに、蒸気圧が著しく下がり、燃えにくくなる。また、固定化された電解液は、イオン導電性においては液体状態とほぼ同様に働くので、動作温度の問題も回避できる。
【００４７】
【実施例】
以下に本発明について実施例を挙げてさらに詳細に説明するが、本発明は実施例に特に限定されるものではない。なお、実施例における試験方法は次の通りである。
【００４８】
（１）膜厚：断面を走査型電子顕微鏡により測定。
（２）空孔率：重量法により測定。

（３）引張り破断強度：ＡＳＴＭ　Ｄ８８２に準拠して測定。

【００４９】

実施例１

重量平均分子量が２．５×１０^{6}の超高分子量ポリエチレンを６重量％、重量平均分子量が３．５×１０^{5}の高密度ポリエチレン２４重量％、流動パラフィン（６４ｃｓｔ／４０℃）７０重量％の混合物に、酸化防止剤をポリオレフィン組成物１００重量部当たり０．３７５重量部を加え、２軸押出機で加熱混練した。

【００５０】

これを長方形の口金を有するダイスから吐出し、３０℃に調温したチルロールで引き取り０．５ｍｍ厚のシートとした。このシートをバッチ式２軸延伸機を用いて１１５℃で５×５倍に同時２軸延伸し、残留する流動パラフィンをｎ－ヘキサンで洗浄後、金枠に固定した状態で１２０℃で乾燥、熱セットして、膜厚２５μｍ、空孔率４３．５％、引張り破断強度１０４９ｋｇ／ｃｍ^{2}、平均孔径０．０３μｍのポリエチレン多孔薄膜を得た。

【００５１】

重量平均分子量が５万の末端にメチルアクリレート基を有するリビング重合ポリプロピレン１０重量％を含有するテトラヒドロフラン溶液に、上記で得られたポリエチレン多孔薄膜を１時間含浸した後、一昼夜風乾した。リビング重合ポリプロピレンの導入量は、１４重量％であった。

【００５２】

得られたポリエチレン多孔薄膜１０×１０ｍｍ角に２５℃のＬｉＢＦ$_{4}$を１ｍｏｌ％含むγ－ブチロラクトン溶液を０．１ｃｃ滴下し、密閉容器の中に１時間放置して、非プロトン性電解質薄膜とした。この非プロトン性電解質薄膜の表面の付着液を除いた後、直ちに膜重量の経時変化を測定し、０秒後に外挿することにより求めた重量増加率は５６％であった。また、２５℃で大気放置した状態で０秒後に外挿した重量を起点とする重量の経時変化を測定した結果、１時間後の重量減少率は０．５％以下であった。

【００５３】

さらに、この非プロトン性電解質薄膜を直径１０ｍｍに打ち抜き、これを白金黒電極で挟み、周波数１ＫＨｚの交流で薄膜の電気抵抗値を測定し、薄膜の厚み及び面積より薄膜のイオン導電率を算出すると、７×１０$^{-3}$ｓ／ｃｍであった。

【００５４】

比較例１

実施例１において、末端変性ポリプロピレンを用いない以外は実施例１と同様にして得られたポリエチレン微多孔膜１０×１０ｍｍ角を２５℃のＬｉＢＦ$_{4}$を１ｍｏｌ％含むγ－ブチロラクトン溶液に１時間浸漬し、非プロトン性電解質薄膜とした。この非プロトン性電解質薄膜の表面の付着液を除いた後、直ちに膜重量の経時変化を測定し、０秒後に外挿することにより求めた重量増加率は４９％であった。また、２５℃で大気放置した状態で０秒後に外挿した重量を起点とする重量の経時変化を測定した結果、１時間後の重量減少率は２．５％であった。

【００５５】

さらに、この非プロトン性電解質薄膜を直径１０ｍｍに打ち抜き、これを白金黒電極で挟み、周波数１ＫＨｚの交流で薄膜の電気抵抗値を測定し、薄膜の厚み及び面積より薄膜のイオン導電率を算出すると、７×１０$^{-3}$ｓ／ｃｍであった。

【００５６】

【発明の効果】

本発明の非プロトン性電解質薄膜は、末端に官能基を有するリビングポリプロピレンを含有するポリオレフィン多孔薄膜を用いており、末端鎖の官能基により電解質溶液を固定化し、ポリオレフィン多孔薄膜主鎖骨格によりその過度な膨潤を抑えることにより、広い温度範囲で安定的に電解質溶液を保持することが出来るとともに、電解液溶媒の蒸発速度を極めて低く保つことができる。また、官能基の種類と長さを制御することにより、使用目的に併せてイオン伝導度を容易に制御することができる。すなわち、イオン導電性を著し

く低下させることなく、過充電での安全性を向上することが出来る。

【００５７】

特にポリオレフィンとして超高分子量ポリエチレン成分を用いた場合、非プロトン性電解質薄膜は機械的強度および耐久性に優れ、非プロトン系電解液を用いる一次電池、二次電池、コンデンサー、中でもリチウム一次電池、リチウム二次電池に好適に用いられる。

フロントページの続き

審査官　鈴木　正紀

(56)参考文献　特開平０３－０９５８７１（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)

H01B 1/12
C08J 9/00 CES
H01M 6/18
H01M 10/40