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

特許第3581774号

(P3581774)

(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	8/10	H01M	8/10	

請求項の数 6　(全 9 頁)

(21)出願番号　特願平9-106679
(22)出願日　平成9年4月9日(1997.4.9)
(65)公開番号　特開平10-283837
(43)公開日　平成10年10月23日(1998.10.23)
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及びその製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

非プロトン性電解質溶液に親和性を有するオルガノポリシロキサンを含有するポリオレフィン微多孔膜に、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】

ポリオレフィン微多孔膜に、非プロトン性電解質溶液に親和性を有するオルガノポリシロキサンをコーティングし、これに非プロトン性電解質溶液を含浸させて固定化する非プロトン性電解質薄膜の製造方法。

【請求項３】

ポリオレフィン組成物から成るゲル状成形物に非プロトン性電解質溶液に親和性を有するオルガノポリシロキサンを充填して製膜し、これに非プロトン性電解質溶液を含浸させて固定化する非プロトン性電解質薄膜の製造方法。

【請求項４】

前記ゲル状成形物が、ポリオレフィンを溶媒に加熱溶解し、この溶液をシート状に成形し、冷却することにより得、オルガノポリシロキサンを充填する前にゲル状シート中の溶媒を除去することを特徴とする請求項３に記載の非プロトン性電解質薄膜の製造方法。

【請求項５】

オルガノポリシロキサンを充填して得られたオルガノポリシロキサン含有ゲル状シートを延伸することを特徴とする請求項３又は４に記載の非プロトン性電解質薄膜の製造方法。

【請求項６】

請求項１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微多孔膜に、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。

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洩れがなく、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。

【０００３】

$LiClO_4$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} Scm^{-1}は室温より十分高温でないと発揮されない。

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号）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。

【０００４】

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。

【０００５】

【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。

【０００６】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、前記従来技術の問題点を克服するために鋭意研究した結果、ポリオレフィン微多孔膜に含有されたオルガノポリシロキサンの親和性により、非プロトン性電解液を膜に固定化することによって、上記目的を達成できることを見い出した。

【０００７】

すなわち、本発明は、非プロトン性電解質溶液に親和性を有するオルガノポリシロキサンを含有するポリオレフィン微多孔膜に、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である。

また、本発明の非プロトン性電解質薄膜の第１の製造方法は、ポリオレフィン微多孔膜に、非プロトン性電解質溶液に親和性を有するオルガノポリシロキサンをコーティングし、

これに非プロトン性電解質溶液を含浸させて固定化するものである。
さらに、本発明の非プロトン性電解質薄膜の第２の製造方法は、ポリオレフィン組成物からなるゲル状成形物に非プロトン性電解質溶液に親和性を有するオルガノポリシロキサンを充填して製膜し、これに非プロトン性電解質溶液を含浸させて固定化するものである。
【０００８】
【発明の実施の形態】
本発明の非プロトン性電解質薄膜は、非プロトン性電解質溶液に親和性を有するオルガノポリシロキサンを含有するポリオレフィン微多孔膜に、非プロトン性電解質溶液を固定化することにより構成される。以下にその詳細を説明する。
【０００９】
１．原料
ａ．ポリオレフィン
ポリオレフィンとしては、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン－プロピレン共重合体、ポリブテン－１、ポリ４－メチルペンテン－１などが挙げられる。これらの中ではポリエチレンが好ましい。このポリエチレンとしては、超高分子量ポリエチレン、高密度ポリエチレン、中低密度ポリエチレンからなるものを用いることができるが、強度、安全性、製膜性などの観点から超高分子量ポリエチレンまたはその成分を含むものを用いることが好ましい。
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を超えると、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。
【００１０】
ｂ．オルガノポリシロキサン
本発明で用いるオルガノポリシロキサンは、１個のケイ素当たり少なくとも１個以上のケイ素－炭素結合を有し、ケイ素－酸素結合（→Ｓｉ－Ｏ－Ｓｉ←）を繰り返し単位とする高分子化合物である。例えばシリコーンオイル、シリコーン製ゴムとして市販されている重合度が１０以上、好ましくは１０～１００００のものが利用できる。重合度が１０未満では揮発散逸が無視できなくなり好ましくない。一方、重合度が１００を大きく超えると高粘度となり、ゲル状成形物へ均一に充填することが困難となるので、揮発性溶剤で希釈することが好ましい。
【００１１】
オルガノポリシロキサンの具体例としては、有機基がメチル基であるポリジメチルシロキサンを基本として、ポリシロキサン鎖の末端又は内部に水素、ビニル基、ヒドロキシル基、アミノ基、カルボキシル基、エポキシ基、メタクリロキシ基、メルカプト基、長鎖アルキル基、フェニル基、塩素又はフッ素などが結合した変性ポリシロキサン、更に主鎖に非ポリシロキサン部分を持つもの、例えばアルキレンオキシド変性ポリシロキサン、シリコーン変性共重合体、アルコキシシラン変性重合体などが挙げられる。ポリメチルビニルシロキサン、ポリメチルフェニルビニルシロキサン、ポリメチルフルオロビニルシロキサンあるいは末端が水酸基封鎖されたポリジメチルシロキサンなどポリシロキサン鎖の内部又は末端にビニル基あるいは水酸基などを結合した変性ポリシロキサンも用いることができるが、$-(CH_2CH_2O)_n-R$のようなエーテル系基を側鎖に持つ変性ポリシロキサンあるいは$-[(CH_2)_mCOO(CH_2)_n]-R$のようなエステル系基を持つ変性ポリシロキサンは、非プロトン性電解質溶液との親和性だけでなく、リチウムイオンと一種の錯体を形成しイオン伝導促進効果が期待される。
【００１２】
重合度の高いオルガノポリシロキサンを希釈する際の揮発性溶剤としては、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、トルエンなどの炭化水素、塩化メチレン、四塩化炭素などの塩素化炭

化水素、三塩化三フッ化エタンなどのフッ化炭化水素、ジエチルエーテル、ジオキサンなどのエーテル類、その他、メタノール、エタノールなどのアルコール類が挙げられる。
なお、上記のオルガノポリシロキサンまたはその希釈溶液には、必要に応じてオルガノポリシロキサンの架橋剤、例えば有機過酸化物、３個以上の官能基を有する有機ケイ素化合物、アルキルオルソシリケート、金属系触媒あるいは合成シリカなどの補強材、その他の添加剤を少量調合してもよい。

【００１３】

ｃ．電解質溶液

非プロトン性電解質溶液の電解質としては、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、$LiClO_4$、$LiAsF_6$、$LiPF_6$、$LiBF_4$、$LiCF_3SO_3$、ＮａＳＣＮ等が挙げられる。
また、非プロトン性電解質溶液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単独または２種類以上の組み合わせで使用される。

【００１４】

２．製法

本発明の非プロトン性電解質薄膜の製法は、Ａ．ポリオレフィン微多孔膜にオルガノポリシロキサンをコーティングし、電解質溶液を固定化する方法、Ｂ．ポリオレフィン組成物からなるゲル状成形物にオルガノポリシロキサンを充填して製膜し、電解質溶液を固定化する方法、の２通りの製法がある。

【００１５】

Ａ．ポリオレフィン微多孔膜にオルガノポリシロキサンをコーティングし、電解質溶液を固定化する方法

Ａ－ａ．微多孔膜の製法

ポリオレフィン微多孔膜の製造は、特開昭６０－２４２０３５号や特開平３－６４３３４号に記載の方法で行えばよい。例えば次のようにして行うことができる。まず、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整する。この溶媒としてはポリオレフィン組成物を充分に溶解できるものであれば特に限定されず、特開昭６０－２４２０３５号などに記載のものと同じでよいが、デカリン、キシレンなどの易揮発性の溶媒も用いることができる。加熱溶解は、ポリオレフィン組成物が溶媒中で完全に溶解する温度で撹拌しながら行う。その温度は使用する重合体及び溶媒により異なるが、１４０～２５０℃の範囲が好ましい。また、ポリオレフィン組成物溶液の濃度は、１０～５０重量％、好ましくは１０～４０重量％である。
次に、ポリオレフィン組成物の加熱溶液をダイから押し出して成形する。ダイは、通常長方形の口金形状をしたシートダイが用いられるが、２重円筒状の中空糸ダイ、インフレーションダイなども用いることができる。シートダイを用いた場合のダイギャップは通常０．１～５ｍｍであり、押出し成形時には１４０～２５０℃に加熱される。この際の押出し速度は、通常２０～３０ｃｍ／分乃至５～１０ｍ／分である。

【００１６】

このようにしてダイから押し出された溶液は、冷却することによりゲル状物に成形される。冷却速度は少なくともゲル化温度以下までは５０℃／分以上の速度で行うのが好ましい。
次に、このゲル状成形物を延伸する。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合せによって所定の倍率で行う。２軸延伸が好ましく、縦横同時延伸又は逐次延伸のいずれもよいが、特に同時２軸延伸が好ましい。延伸温度は、ポリオレフィン組成物の内、ポリエチレンの融点＋１０℃以下、好ましくは結晶分散温度から結晶融点未満の範囲である。例えば、９０～１４０℃、より好ましくは、１００～１３０℃の範囲である。

さらに、この延伸膜中に含まれる溶媒を塩化メチレンのような揮発性溶剤で抽出除去し、次いで乾燥、熱セットする。
なお、ポリオレフィン微多孔膜には、必要に応じて、酸化防止剤、紫外線吸収剤、滑剤、アンチブロッキング剤、顔料、染料、無機充填剤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】
上記のポリオレフィン微多孔膜は、１～１０００μｍ、好ましくは５～５００μｍの膜厚を有する。厚さが１μｍ未満では、機械的強度及び取扱の観点から実用に供することが難しい。一方、１０００μｍを超える場合には、実効抵抗が大きくなり、非プロトン性電解質薄膜としての体積効率も不利となる。
また、膜の空孔率は、限定的ではないが、３０～９５％、より好ましくは５０～９０％の範囲のものである。空孔率が３０％未満では、非プロトン性電解質溶液の固定化が不十分になる場合があり、一方、空孔率が９５％を超えると、膜の機械的強度が小さくなり実用性に劣る。
【００１８】
Ａ－ｂ．オルガノポリシロキサンのコーティング方法
オルガノポリシロキサンのコーティング方法としては、上記のポリオレフィン微多孔膜に対して非溶媒である有機溶剤に溶解したオルガノポリシロキサンの溶液をポリオレフィン微多孔膜へスプレー、塗布あるいは該膜を液中に浸漬、その他のコーティング操作が挙げられる。有機溶剤を蒸発固化させた膜はさらに架橋を行うことがより好ましい。コーティングの厚さは、複合膜として１～１０００μｍとすることが好ましい。
【００１９】
Ａ－ｃ．電解質溶液の固定化方法
オルガノポリシロキサンを含有するポリオレフィン微多孔膜に非プロトン性電解質溶液を固定化し非プロトン性電解質薄膜とする方法としては、含浸、塗布またはスプレーなどを単独あるいは組み合わせて使用することができる。また、電解質溶液を固定化するのは、電池に組み込む前でもよいし、電池組立途中工程でもよいし、電池組立最終工程でもよい。中でも、電池組立時の取扱性、皺などの混入防止、正負極板表面との密着性などの観点と、従来の電池組立工程をそのまま適用できることから、電池組立途中工程あるいは電池組立最終工程で電解質溶液を固定化する方法が好ましい。
なお、電解質溶液含有率は、オルガノポリシロキサンを含有するポリオレフィン微多孔膜の７０～３５０重量％、好ましくは８０～２５０重量％である。保持率が７０重量％未満では、電解質溶液との界面が少なくなり、電池やコンデンサー及びエレクトロクロミック素子としての応用が実用性の面から制約される。一方、３５０重量％を超えると、膜の機械的強度が不十分となる。
【００２０】
Ｂ．ポリオレフィン組成物から成るゲル状成形物にオルガノポリシロキサンを充填して製膜し、電解質溶液を固定化する方法
Ｂ－ａ．ゲル状成形物の作成
ポリオレフィン組成物から成るゲル状シートは、Ａ－ａに記載の微多孔膜の製法において延伸工程前のゲル状シートと同様にして作成される。即ち、超高分子量ポリオレフィンを溶媒に加熱溶解し、この溶液をシート状に成形し、冷却することによりゲル状シートを得ることができる。
【００２１】
Ｂ－ｂ．オルガノポリシロキサンの充填と製膜
オルガノポリシロキサンを充填するため、まず前記のゲル状シート中の溶媒を除去する。除去方法としては、ゲル状シートの加熱による溶媒の蒸発除去、圧縮による除去、揮発性の溶剤による溶媒の抽出除去、凍結乾燥によりゲル状シートの網状組織を保ったままでの溶媒の除去などが挙げられるが、ゲル状シートの構造を著しく変化させることなく溶媒を除去するためには、揮発性溶剤による抽出除去が好ましい。また、ゲル状シート中の溶媒

は１重量％以下まで除去することが好ましい。
【００２２】
オルガノポリシロキサンの充填は、脱溶媒処理を行ったゲル状シートを、脱溶媒処理の揮発性溶剤の存在下又は不存在下においてオルガノポリシロキサン液もしくはその希釈溶液中に浸漬またはそれをコーティングすることによって行われる。また、脱溶媒処理を施していない未処理のゲル状シートの場合であっても、オルガノポリシロキサン液もしくはその希釈溶液を圧入することによって充填することができる。しかし、脱溶媒処理後の揮発性溶媒存在下でゲル状シートを浸漬する方が容易に充填できるため、より好ましい。
【００２３】
オルガノポリシロキサン希釈溶液の希釈濃度は、ゲル状シート中に充填するオルガノポリシロキサンの量によって異なるが、少なくとも０．０５重量％以上が好ましく、特に０．５重量％以上が好ましい。濃度が０．０５重量％未満ではゲル状シート中に充填されるオルガノポリシロキサンが不足し、延伸時にピンホールが生じやすくなる。また、溶液粘度は、ゲル状シート全体にわたって均一に充填するために、２５℃において５００ｃＳｔ未満が好ましく、特に１００ｃＳｔ未満が好ましい。
ゲル状シートへのオルガノポリシロキサンの充填量は、５～９０重量％が好ましく、特に１０～８０重量％が好ましい。
次に、得られたオルガノポリシロキサン含有ゲル状シートを延伸する。延伸方法はＡ－ａに記載のゲル状成形物の延伸工程と同様に行うことができる。
【００２４】
Ｂ－ｃ．電解質溶液の固定化方法
電解質溶液の固定化方法は、Ａ－ｃに記載した方法と同様にして行うことができる。
【００２５】
【実施例】
本発明を以下の具体的な実施例により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。
（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。
（４）平均孔径：オムニソープ３６０により測定。
【００２６】
実施例１
ポリエチレン微多孔膜（重量平均分子量１１０万、分子量分布２０、膜厚２５μｍ、平均孔径０．０３μｍ、空孔率４３．５％、引張強度１０４９ｋｇ／ｃｍ^2）にキシレンで１５重量％に希釈した２液型室温硬化シリコンゴムコンパウンド〔ＫＥ１０３ＲＴＶ（商品名）、信越化学社製〕を塗布し、室温にて２４時間放置して、硬化したオルガノポリシロキサンの充填量５３重量％の複合膜を得た。
【００２７】
このオルガノポリシロキサンを充填したポリエチレン微多孔膜１０×１０ｍｍ角に２５℃の１モルのＬｉＰＦ$_6$を含むプロピレンカーボネート溶液を少量滴下し、密閉容器の中に１時間放置して、膨潤率（重量増加率）１０５％の非プロトン性電解質薄膜を得た。
得られた非プロトン性電解質薄膜を直径１０ｍｍに打ち抜き、これを白金黒電極に挟み、周波数１ｋＨｚの交流で電気抵抗値を測定し、この値と薄膜の厚み及び面積より算出したイオン導電率は５×１０$^{-3}$ Ｓｃｍ$^{-1}$であった。
【００２８】
実施例２
超高分子量ポリエチレン（重量平均分子量２×１０^6）３重量部、高密度ポリエチレン（重量平均分子量４×１０^5）１４重量部及び流動パラフィン（６４ｃＳｔ／４０℃）８３重量部をからなる混合物１００重量部に、２，６－ジ－ｔ－ブチル－ｐ－クレゾール０．１２５重量部とテトラキス〔メチレン－３－（３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシ

フェニル）プロピオネート〕メタン０．２５重量部を酸化防止剤として加え、２軸押出機で加熱混練した。これを長方形の口金を有するダイから押し出し、３０℃に温調したチルロールで引き取り２ｍｍ厚のシートとした。このシートを多量の塩化メチレン中に６０分間浸漬し、次いでこのシートを乾燥させること無く直ちに、メチルビニルシリコーンオイル（日本ユニカー社製、商品名：ＮＵＣシリコーンガムストックＷ－９６１３）２０重量％の塩化メチレン溶液中に移行し６０分間浸漬した後、四方を固定した状態で塩化メチレンを乾燥除去してメチルビニルシリコーンオイル充填量４９重量％のシートを得た。

【００２９】

このメチルビニルシリコーンオイル充填シートをバッチ式２軸延伸機を用いて１２５℃で５×５倍に同時２軸延伸した。得られた膜の赤外線吸収スペクトルを測定したところ、ビニル基は認められず、また塩化メチレン抽出によるメチルビニルシリコーンオイルの溶出は認められなかった。

このオルガノポリシロキサンを充填したポリエチレン膜を２５℃の１モルの$LiPF_6$を含むプロピレンカーボネート溶液に１時間浸漬し、膜厚２２μｍ、膨潤率（重量増加率）１２６％の非プロトン電解質薄膜を得た。

得られた非プロトン電解質薄膜を直径１０ｍｍに打ち抜き、これを白金黒電極に挟み、周波数１ｋＨｚの交流で電気抵抗値を測定し、この値と薄膜の厚み及び面積より算出したイオン導電率は7×10^{-3} Ｓｃｍ$^{-1}$であった。

【００３０】

実施例３

実施例２において、メチルビニルシリコーンオイルの代わりにジメチルシリコンオイル（日本ユニカー社製、商品名：ＮＵＣシリコーンオイルＬ－４５）を用いて充填量４５重量％のシートを得、実施例２と同様に延伸製膜し、Ｃｏ－６０線源のγ線を５Ｍｒａｄ照射してオルガノポリシロキサンを充填したポリエチレン膜を得た。得られた膜の塩化メチレン抽出によるジメチルシリコンオイルの溶出は認められなかった。

このオルガノポリシロキサンを充填したポリエチレン膜１０×１０ｍｍ角を２５℃の１モルの$LiPF_6$を含むプロピレンカーボネート溶液に１時間浸漬し、膜厚２３μｍ、膨潤率（重量増加率）１０５％の非プロトン電解質薄膜を得た。得られた非プロトン電解質薄膜を直径１０ｍｍに打ち抜き、これを白金黒電極に挟み、周波数１ｋＨｚの交流で電気抵抗値を測定し、この値と薄膜の厚み及び面積より算出したイオン導電率は6×10^{-3} Ｓｃｍ$^{-1}$であった。

【００３１】

比較例１

実施例１において、オルガノポリシロキサンを充填する前のポリエチレン微多孔膜の１０×１０ｍｍ　角を、２５℃の１モルの$LiPF_6$を含むプロピレンカーボネート溶液に１時間浸漬し、膨潤率（重量増加率）７２．５％の非プロトン性電解質薄膜を得た。

得られた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の交流で電気抵抗値を測定し、この値と非プロトン性電解質薄膜の厚み及び面積より算出したイオン導電率は3×10^{-3} Ｓｃｍ$^{-1}$であった。

【００３２】

【発明の効果】

本発明の非プロトン性電解質薄膜は、導入したオルガノポリシロキサンの親和性により電解質溶液を固定化し、ポリオレフィンでできた多孔膜基材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できるとともに、電解液溶媒の蒸発速度を極めて低く保つことができる。

またオルガノポリシロキサンの種類を使い分けることにより、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。

さらにこの非プロトン性電解質薄膜はポリオレフィンでできた骨格により、機械強度が優れており、従来の電池製造工程をほとんど変更することなく適用することができる。また

、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　特開昭６３－１３６４０９（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 8/10