

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3992040号  
(P3992040)

(45) 発行日 平成19年10月17日(2007.10.17)

(24) 登録日 平成19年8月3日(2007.8.3)

|                                 |                       |              |
|---------------------------------|-----------------------|--------------|
| (51) Int. Cl.                   | F I                   |              |
| <b>C O 8 J</b> 5/22 (2006.01)   | <b>C O 8 J</b> 5/22   | <b>C E Z</b> |
| <b>C O 8 L</b> 101/02 (2006.01) | <b>C O 8 L</b> 101/02 |              |
| <b>C O 8 K</b> 5/42 (2006.01)   | <b>C O 8 K</b> 5/42   |              |
| <b>H O 1 B</b> 1/06 (2006.01)   | <b>H O 1 B</b> 1/06   | <b>A</b>     |
| <b>H O 1 B</b> 13/00 (2006.01)  | <b>H O 1 B</b> 13/00  | <b>Z</b>     |
| 請求項の数 13 (全 20 頁) 最終頁に続く        |                       |              |

|               |                              |           |                     |
|---------------|------------------------------|-----------|---------------------|
| (21) 出願番号     | 特願2004-515508 (P2004-515508) | (73) 特許権者 | 000000206           |
| (86) (22) 出願日 | 平成15年6月18日(2003.6.18)        |           | 宇部興産株式会社            |
| (86) 国際出願番号   | PCT/JP2003/007740            |           | 山口県宇部市大字小串1978番地の96 |
| (87) 国際公開番号   | W02004/001771                | (74) 代理人  | 100076532           |
| (87) 国際公開日    | 平成15年12月31日(2003.12.31)      |           | 弁理士 羽鳥 修            |
| 審査請求日         | 平成17年9月15日(2005.9.15)        | (72) 発明者  | 木内 政行               |
| (31) 優先権主張番号  | 特願2002-177965 (P2002-177965) |           | 山口県宇部市大字小串1978番地の96 |
| (32) 優先日      | 平成14年6月19日(2002.6.19)        |           | 宇部興産株式会             |
| (33) 優先権主張国   | 日本国(JP)                      |           | 社 宇部研究所内            |
| (31) 優先権主張番号  | 特願2002-207804 (P2002-207804) | (72) 発明者  | 平野 徹治               |
| (32) 優先日      | 平成14年7月17日(2002.7.17)        |           | 山口県宇部市大字小串1978番地の96 |
| (33) 優先権主張国   | 日本国(JP)                      |           | 宇部興産株式会             |
| (31) 優先権主張番号  | 特願2002-221156 (P2002-221156) |           | 社 宇部研究所内            |
| (32) 優先日      | 平成14年7月30日(2002.7.30)        |           |                     |
| (33) 優先権主張国   | 日本国(JP)                      |           |                     |
| 最終頁に続く        |                              |           |                     |

(54) 【発明の名称】 高分子電解質膜およびその製造法

(57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

両面に貫通した細孔を有する高分子微多孔質膜に、重量比1/99～99/1の範囲の高分子と熔融塩との混合物を含有させてなる高分子電解質膜であって、上記高分子微多孔質膜が、ガラス転移温度を100未満に持たない芳香族系耐熱性高分子からなり、平均孔径が0.01～50μmであり、上記高分子が、スルホン酸基、カルボン酸基あるいはホスホン酸基を有する陽イオン交換基含有高分子であり、上記熔融塩が、融点100以下であることを特徴とする高分子電解質膜。

## 【請求項2】

両面に貫通した細孔を有する高分子微多孔質膜の孔内に熔融塩を含有させ、かつ、重量比1/99～99/1の範囲の高分子と熔融塩との混合物からなる層を、上記高分子微多孔質膜の両面に覆層させてなる高分子電解質膜であって、上記高分子微多孔質膜が、ガラス転移温度を100未満に持たない芳香族系耐熱性高分子からなり、平均孔径が0.01～50μmであり、上記高分子が、スルホン酸基、カルボン酸基あるいはホスホン酸基を有する陽イオン交換基含有高分子であり、上記熔融塩が、融点100以下であることを特徴とする高分子電解質膜。

## 【請求項3】

上記高分子微多孔質膜が、ポリイミド微多孔質膜である請求項1又は2記載の高分子電解質膜。

## 【請求項4】

10

20

上記ポリイミド微多孔質膜を構成するポリイミドのジアミン成分のうち、1モル%以上が3,3'-ジヒドロキシ-4,4'-ジアミノビフェニルである請求項3記載の高分子電解質膜。

【請求項5】

上記高分子微多孔質膜の空孔率が10～90体積%である請求項1又は2記載の高分子電解質膜。

【請求項6】

上記陽イオン交換基含有高分子のイオン交換容量が0.3ミリ当量/g～7ミリ当量/gである請求項1又は2記載の高分子電解質膜。

【請求項7】

上記溶融塩が、カチオン成分としてアンモニウムイオンを有する請求項1又は2記載の高分子電解質膜。

【請求項8】

上記の高分子と溶融塩との混合物の含有割合が1～99重量%である請求項1又は2記載の高分子電解質膜。

【請求項9】

上記溶融塩の含有割合が1～90体積%である請求項2記載の高分子電解質膜。

【請求項10】

請求項1記載の高分子電解質膜を製造する方法であって、上記高分子微多孔質膜を溶解しない溶媒に、上記の高分子と溶融塩との混合物を溶解した溶液に、上記高分子微多孔質膜を浸漬し、上記高分子微多孔質膜に上記溶液を含浸させた後、上記溶媒を乾燥除去することによって、上記高分子微多孔質膜に上記の高分子と溶融塩との混合物を保持させることを特徴とする高分子と溶融塩との混合物を含有する高分子電解質膜の製造法。

【請求項11】

減圧脱気および/または加圧しながら、上記高分子微多孔質膜に上記溶液を含浸させる請求項10記載の高分子電解質膜の製造法。

【請求項12】

請求項2記載の高分子電解質膜を製造する方法であって、上記高分子微多孔質膜を上記溶融塩に浸漬し、上記高分子微多孔質膜の孔内に上記溶融塩を含浸させた後、上記高分子微多孔質膜の両面に、該高分子微多孔質膜を溶解しない溶媒に上記の高分子と溶融塩との混合物を溶解した溶液を塗布し、上記溶媒を乾燥除去することによって、上記高分子微多孔質膜の両面に、上記の高分子と溶融塩との混合物からなる層を覆層することを特徴とする高分子電解質膜の製造法。

【請求項13】

減圧脱気および/または加圧しながら、上記高分子微多孔質膜の孔内に上記溶融塩を含浸させる請求項12記載の高分子電解質膜の製造法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、高分子電解質膜に関するものであり、詳しくは、燃料電池、二次電池、電気二重層キャパシタ、電解コンデンサなどに利用することができる高分子電解質膜に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、リチウムイオン電池などの二次電池では、正極と負極の間に電解質液を含浸させた高分子多孔質膜がセパレータとして用いられているが、電解質液には揮発性、引火性のものが用いられており、漏液したときの安全性が問題となっている。

【0003】

一方、イミダゾリウム塩、ピリジウム塩などのアンモニウム塩のあるものは、100以下、特に室温付近で液体の溶融塩となり、水あるいは有機溶媒を用いなくても、200

10

20

30

40

50

以下の比較的低温で高いイオン伝導性を示すことが知られている。これらは、不揮発性という特徴的な性質から、電池などの電解質としての応用が検討されている。しかし、液状であることから取扱いに問題があり、このような溶融塩の取扱いを容易とするために高分子化合物で固体化させた高分子電解質が、これまでに幾つか提案されている。

#### 【0004】

例えば、特開平8-245828号公報では、有機カルボン酸の脂肪族4級アンモニウム塩とポリ塩化ビニル、ポリアクリロニトリル、脂肪族ポリエーテルなどの高分子との組成物が開示されている。また、特開平7-118480号公報では、アルキル4級アンモニウム塩構造を有するビニルモノマーの重合体と室温溶融塩との組み合わせが開示されている。また、特開平10-83821号公報、特開2000-3620号公報および特開2000-11753号公報では、イミダゾリウム化合物と酸あるいは酸モノマーから合成される脂肪族溶融塩型ポリマーが開示されている。また、A. Noda ら, *Electrochim Acta*, Vol.45, 1265 (2000) および特開平11-86632号公報にはビニル系ポリマーと溶融塩との組成物、特開平10-265673号公報には非フッ素系の高分子化合物でイオン性液体を固体化させた高分子化合物複合体がそれぞれ開示されている。しかし、これらの組成物では、主鎖が炭化水素系脂肪族基を主とするポリマーを用いているため、耐酸化劣化性など耐久性に問題があった。

10

#### 【0005】

例えば、特開平11-306858号公報には、フッ化ビニリデン系高分子とイミダゾリウム塩の組成物が開示されている。また、*J. Electrochem. Soc.*, Vol.147, 34 (2000)、*Electrochimica Acta*, Vol.46, 1703 (2001)および特開平11-86632号公報などには、酸基を有するパーフルオロ系ポリマーと溶融塩との組成物が示されている。しかし、フッ素系のポリマーを用いた場合、耐久性は良いことが予想されるが、コストおよびフッ素系ポリマー製造時の環境負荷が大きい問題がある。従って、安価で耐久性の良い炭化水素系ポリマーを用いたものが求められていた。

20

#### 【0006】

一方、高分子多孔質膜と溶融塩の利用として、特開平11-86632号公報には、多孔性高分子固体または高分子薄膜に負電荷を導入したポリアニオン樹脂に、イミダゾリウム塩誘導体を含浸させた溶融塩型高分子電解質が開示されているが、具体的には、多孔性のテフロン膜に液体アンモニアとナトリウムを用いてカルボン酸基を導入したり、ポリメタクリル酸ナトリウムの膜に $\gamma$ 線を照射して多孔化したりするなど、後処理が必要であった。また、フッ素系の高分子はガラス転移温度が室温より低く、高温での機械的強度に問題があり、脂肪族高分子は、耐溶剤性や耐酸化劣化性などの耐久性に劣る場合がある。さらに、多孔性高分子固体の孔径については何らの記載もない。

30

#### 【0007】

また、特開平11-306858号公報には、フッ素系高分子化合物のマトリクス中にイミダゾリウム塩とリチウム塩とを含有する高分子固体電解質が提案されているが、実質的にゲル状であるため、外部からの圧力などに対して変形しやすく、強度が問題となる場合がある。また、フッ素系高分子はガラス転移温度が室温より低いので、高温使用での力学的強度に問題があった。

40

#### 【発明の開示】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0008】

本発明の目的は、微細孔からなる構造を明確に有し、安価で耐久性があり、機械的強度に優れ、高温でも構造保持性に優れ、高分子微多孔質膜に溶融塩を安定に保持でき、水あるいは溶媒がなくても高いイオン伝導性を示す高分子電解質膜およびその製造法を提供することである。

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0009】

本発明は、上記目的を、下記の高分子電解質膜およびその製造法を提供することにより

50

達成したものである。

【0010】

「両面に貫通した細孔を有する高分子微多孔質膜に、重量比1/99～99/1の範囲の高分子と熔融塩との混合物を含有させてなる高分子電解質膜であって、上記高分子微多孔質膜が、ガラス転移温度を100未満に持たない芳香族系耐熱性高分子からなり、平均孔径が0.01～50μmであり、上記高分子が、スルホン酸基、カルボン酸基あるいはホスホン酸基を有する陽イオン交換基含有高分子であり、上記熔融塩が、融点100以下であることを特徴とする高分子電解質膜。」

【0011】

「両面に貫通した細孔を有する高分子微多孔質膜の孔内に熔融塩を含有させ、かつ、重量比1/99～99/1の範囲の高分子と熔融塩との混合物からなる層を、上記高分子微多孔質膜の両面に覆層させてなる高分子電解質膜であって、上記高分子微多孔質膜が、ガラス転移温度を100未満に持たない芳香族系耐熱性高分子からなり、平均孔径が0.01～50μmであり、上記高分子が、スルホン酸基、カルボン酸基あるいはホスホン酸基を有する陽イオン交換基含有高分子であり、上記熔融塩が、融点100以下であることを特徴とする高分子電解質膜。」

10

【0012】

「上記の本発明の高分子電解質膜を製造する方法であって、上記高分子微多孔質膜を溶解しない溶媒に、上記の高分子と熔融塩との混合物を溶解した溶液に、上記高分子微多孔質膜を浸漬し、上記高分子微多孔質膜に上記溶液を含浸させた後、上記溶媒を乾燥除去することによって、上記高分子微多孔質膜に上記の高分子と熔融塩との混合物を保持させることを特徴とする高分子と熔融塩との混合物を含有する高分子電解質膜の製造法。」

20

【0013】

「上記の本発明の高分子電解質膜を製造する方法であって、上記高分子微多孔質膜を上記熔融塩に浸漬し、上記高分子微多孔質膜の孔内に上記熔融塩を含浸させた後、上記高分子微多孔質膜の両面に、該高分子微多孔質膜を溶解しない溶媒に上記の高分子と熔融塩との混合物を溶解した溶液を塗布し、上記溶媒を乾燥除去することによって、上記高分子微多孔質膜の両面に、上記の高分子と熔融塩との混合物からなる層を覆層することを特徴とする高分子電解質膜の製造法。」

【図面の簡単な説明】

30

【0014】

図1は、後記実施例1および後記実施例2における高分子電解質膜のイオン伝導度の温度依存性を示すグラフである。

図2は、後記実施例3における高分子電解質膜のイオン伝導度の温度依存性を示すグラフである。

図3は、後記実施例4における高分子電解質膜のイオン伝導度の温度依存性を示すグラフである。

【発明を実施するための最良の形態】

【0015】

本発明に用いられる高分子微多孔質膜は、両面に貫通した細孔を有する高分子微多孔質膜であり、含有させる熔融塩に溶解しないものが好ましい。また、溶媒を用いる場合は、該溶媒に溶解しないものが好ましい。両面に貫通する細孔は、直線性であっても、非直線性であってもよい。

40

【0016】

上記高分子微多孔質膜としては、芳香族ポリイミド、芳香族ポリエーテルイミド、芳香族ポリスルホン、芳香族ポリエーテルスルホン、ポリフェニレンオキシド、ポリフェニレンスルフィド、芳香族ポリエーテルケトン、芳香族ポリエーテルエーテルケトン、芳香族ポリエーテルエーテルケトンケトン、ポリベンズイミダゾール、ポリキノキサリン、ポリフェニルキノキサリンなどの芳香族高分子からなる芳香族高分子微多孔質膜などを用いることができる。

50

## 【 0 0 1 7 】

上記高分子微多孔質膜を構成する高分子は、その融点が高くても、ガラス転移温度が低いと高温使用時に機械的強度が劣る恐れがある。本発明においては、高温使用時の耐熱性や、線膨張係数が小さいことによる多孔質構造保持性の観点から、ガラス転移温度を 1 0 0 未満に持たない芳香族系耐熱性高分子からなる高分子微多孔質膜が用いられ、さらに好ましくはガラス転移温度を 1 2 0 未満に持たない、特に好ましくはガラス転移温度を 1 5 0 未満に持たない芳香族系耐熱性高分子からなる高分子微多孔質膜が用いられる。

そのような芳香族系耐熱性高分子からなる高分子微多孔質膜としては、上記の芳香族高分子からなる芳香族高分子微多孔質膜を好ましく挙げることができる。

## 【 0 0 1 8 】

10

また、ガラス転移温度が非常に高く、熱分解が先に進行してガラス転移温度を容易には測定できないような芳香族系耐熱性高分子からなる高分子微多孔質膜を用いてもよく、斯かる芳香族系耐熱性高分子としては、古川淳二、「先端高分子材料シリーズ2 高性能芳香族系高分子材料」、丸善株式会社、東京、p 5 2 ( 1 9 9 0 ) に記載されているようなポリ( p - フェニレン)、ポリベンゾチアゾール、ポリ( p - フェニレンピロメリットイミド)などを挙げることができる。

## 【 0 0 1 9 】

本発明に用いられる高分子微多孔質膜は、溶媒流延法、押出法、熔融法、延伸法などの公知の方法で製造することができ、市販のものを用いてもよい。

例えば、芳香族ポリエーテルスルホンからなる芳香族高分子微多孔質膜は、一般的な溶媒流延法により製造される。即ち、芳香族ポリエーテルスルホンを水と混和する溶媒に所定濃度に溶解し、ガラス板状に流延し、これを水中に浸漬してポリマーを析出させ、乾燥することによって、芳香族ポリエーテルスルホンからなる芳香族高分子微多孔質膜を得ることができる。また、市販のものを入手して用いることもできる。芳香族ポリエーテルスルホンは、公知の方法で合成でき、市販のものを入手して用いることもできる。

20

## 【 0 0 2 0 】

本発明においては、耐熱性、寸法安定性、特に高温時の寸法安定性、耐溶剤性、薄膜時の機械的強度が優れることから、ポリイミドからなる高分子微多孔質膜が特に好ましく用いられる。

## 【 0 0 2 1 】

30

両面に貫通した細孔を有するポリイミド微多孔質膜は、例えば特開平 1 1 - 3 1 0 6 5 8 号公報および特開 2 0 0 0 - 3 0 6 5 6 8 号公報に開示されている。即ち、ポリイミド前駆体 0 . 3 ~ 6 0 重量%と溶媒 9 9 . 7 ~ 4 0 重量%とからなる溶液を調製し、該溶液をフィルム状に流延した後、上記溶媒の置換速度を調整するためにポリオレフィンなどの微多孔質膜で流延物の表面を覆い、凝固溶媒に接触させることによってポリイミド前駆体を析出、微多孔質化させる。その後、該ポリイミド前駆体微多孔質膜を熱処理あるいは化学処理することでポリイミド前駆体をイミド化することにより、両面に貫通した細孔を有するポリイミド微多孔質膜を得ることができる。

## 【 0 0 2 2 】

上記のポリイミド前駆体とは、テトラカルボン酸成分とジアミン成分のモノマー、好ましくは芳香族化合物に属するモノマーを、重合して得られたポリアミック酸あるいはその部分イミド化物であり、熱処理あるいは化学処理することで閉環してポリイミド樹脂とすることができる。ここで、ポリイミド樹脂とは、イミド化率が約 5 0 % 以上の耐熱性ポリマーである。

40

## 【 0 0 2 3 】

上記のポリイミド前駆体の溶液の調製に用いられる溶媒としては、パラクロロフェノール、N - メチル - 2 - ピロリドン ( N M P )、ピリジン、N , N - ジメチルアセトアミド、N , N - ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、テトラメチル尿素、フェノール、クレゾールなどの有機溶媒が挙げられる。

上記のポリイミド前駆体は、テトラカルボン酸成分とジアミン成分とを、上記のポリイ

50

ミド前駆体の溶液の調製に用いられる溶媒と同様な有機溶媒中に大略等モル溶解し、重合することにより得られる。上記のポリイミド前駆体は、対数粘度（30、濃度；0.5 g / 100 mL NMP）が0.3以上、特に0.5～7であることが好ましい。また、上記重合を約80以上の温度で行った場合に、部分的に閉環してイミド化したポリイミド前駆体を得られる。

#### 【0024】

上記ジアミン成分としては、p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、3,3'-ジエトキシ-4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、3,3'-ジヒドロキシ-4,4'-ジアミノビフェニルなどが挙げられる。また、2,6-ジアミノピリジン、3,6-ジアミノピリジン、2,5-ジアミノピリジン、3,4-ジアミノピリジンなどのジアミノピリジン化合物が挙げられる。これらのジアミン成分は、2種類以上を混合して用いてもよい。特に、上記ジアミン成分中の1モル%以上が3,3'-ジヒドロキシ-4,4'-ジアミノビフェニルであることが好ましい。1モル%以上の3,3'-ジヒドロキシ-4,4'-ジアミノビフェニルを用いることにより、高分子と溶融塩との混合物を含浸させやすい高分子微多孔質膜を製造できる効果がある。

10

#### 【0025】

上記テトラカルボン酸成分としては、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2,3,3',4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物が好ましいが、2,3,3',4'-または3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸、あるいは2,3,3',4'-または3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸の塩またはそれらのエステル化誘導体であってもよい。これらのビフェニルテトラカルボン酸類は、2種類以上を混合して用いてもよい。

20

#### 【0026】

また、上記テトラカルボン酸成分は、上記のビフェニルテトラカルボン酸類のほかに、ピロメリット酸、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸、2,2-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)プロパン、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)スルホン、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)エーテル、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)チオエーテル、ブタンテトラカルボン酸、あるいはそれらの酸無水物、塩またはエステル化誘導体などのテトラカルボン酸類を、全テトラカルボン酸成分に対して10

30

#### 【0027】

本発明に用いられる高分子微多孔質膜は、その平均孔径が、0.01～50 μmであり、さらに好ましくは0.05～10 μmである。平均孔径が小さすぎると、高分子と溶融塩との混合物の含浸や溶融塩の含浸が困難となり、大きすぎると、高分子微多孔質膜の機械的強度が低下したり、高分子と溶融塩との混合物や溶融塩を安定に保持できなくなるので好ましくない。

#### 【0028】

本発明に用いられる高分子微多孔質膜は、その空孔率が、好ましくは10～90体積%であり、さらに好ましくは20～80体積%である。空孔率が小さすぎると、保持できる高分子と溶融塩との混合物の量や溶融塩の量が少なくなり、イオン伝導度が低下するので好ましくない。一方、大きすぎると、高分子微多孔質膜の機械的強度が低下したり、高分子と溶融塩との混合物や溶融塩を安定に保持できなくなるので好ましくない。

40

#### 【0029】

また、本発明に用いられる高分子微多孔質膜は、その線膨張係数が、 $0.5 \sim 10 \times 10^{-5} /$  のものが好ましい。ガーレイ値は、10～1000 sec / 100 cc であるのが好適である。膜厚は、用途によって設定でき、例えば、リチウム電池用の場合は10～50 μmとするとよく、燃料電池用の場合は10～250 μmとするとよい。

#### 【0030】

本発明において上記高分子微多孔質膜に含有させる高分子と溶融塩との混合物における

50

高分子は、溶融塩とともに含有させることができるものである。例えば、ビニル系高分子として、ポリアクリル酸メチル、ポリアクリル酸エチル、ポリメタクリル酸メチル、ポリメタクリル酸エチルなどのポリアクリル酸エステルまたはポリメタクリル酸エステル系高分子、ポリ塩化ビニルやポリフッ化ビニリデンなどのハロゲン系高分子、ポリスチレン、ポリ(α-メチルスチレン)などのポリスチレン系高分子、ポリアクリロニトリル、ポリ酢酸ビニルなど、主鎖が脂肪族系の高分子が挙げられる。また、芳香族ポリエーテルスルホン、芳香族ポリスルホン、芳香族ポリエーテルケトン、芳香族ポリエーテルエーテルケトン、芳香族ポリエーテルケトンケトン、芳香族ポリイミド、ポリフェニレンオキシドなどの芳香族系高分子を挙げることができる。

#### 【0031】

上記高分子は、陽イオン交換基含有高分子である必要がある。該陽イオン交換基は、スルホン酸基、カルボン酸基またはホスホン酸基である。

そのような陽イオン交換基含有高分子としては、例えば、ポリスチレンスルホン酸、ポリビニルベンジルスルホン酸、特表2002-509152号公報およびEuropean Polymer Journal, Vol.36, 61 (2001)に記載されているようなスルホン酸基を含有するスチレン-(エチレン-ブチレン)-スチレントリブロック共重合体やスチレン-(エチレン-プロピレン)ブロック共重合体、Macromolecules, Vol.28, 8702 (1995)やEuropean Polymer Journal, Vol.36, 61 (2001)に記載されているようなカルボン酸基を含有するスチレン-(エチレン-ブチレン)-スチレントリブロック共重合体やスチレン-(エチレン-プロピレン)ブロック共重合体、特開2000-117555号公報に記載されているようなホスホン酸基を含有するポリスチレンなどの陽イオン交換基含有ポリスチレン系高分子、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリビニルスルホン酸などの陽イオン交換基含有ビニル系高分子、ナフィオン(登録商標)、アシブレックス(登録商標)、フレミオン(登録商標)などのスルホン酸基またはカルボン酸基を含有するパーフルオロ系高分子など、主鎖が脂肪族系の高分子を挙げることができる。

#### 【0032】

また、陽イオン交換基を含有する芳香族ポリエーテルスルホン、芳香族ポリスルホン、芳香族ポリエーテルケトン、芳香族ポリエーテルエーテルケトン、芳香族ポリエーテルケトンケトン、芳香族ポリイミド、ポリフェニレンオキシドなどの芳香族系高分子を挙げることができる。例えば、特開昭61-43630号公報、J. Membr. Sci., Vol.83, 211 (1993)、J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem., Vol.34, 2421 (1996)、J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem., Vol.31, 853 (1993)およびUSP2001/0021764A1に記載されているようなスルホン酸基を含有する芳香族ポリエーテルスルホン、Polymer, Vol.27, 1626 (1986)、Polymer, Vol.42, 5973 (2001)およびPolymer, Vol.34, 2836 (1993)に記載されているようなカルボン酸基を含有する芳香族ポリエーテルスルホン、特開昭57-25328号公報、特開昭57-25328号公報、特開平6-93114号公報、J. Membr. Sci., Vol.199, 167 (2002)、J. Membr. Sci., Vol.173, 17 (2000)、Polymer, Vol.28, 1009 (1987)、Solid State Ionics, Vol.106, 219 (1998)、Br. Polym. J., Vol.17, 4 (1985)およびPolym. Int., Vol.50, 812 (2001)に記載されているようなスルホン酸基を含有する芳香族ポリエーテルケトン、Macromolecules, Vol.26, 5295 (1993)に記載されているようなカルボン酸基を含有する芳香族ポリエーテルケトン、高分子学会予稿集, Vol.51, 744-746 (2002)に記載されているようなスルホン酸基を含有するポリイミド、J. Appl. Polym. Sci., Vol.51, 1399 (1994)、J. Appl. Polym. Sci., Vol.29, 4017 (1984)、J. Appl. Polym. Sci., Vol.29, 4029 (1984)およびJ. Membr. Sci., Vol.146, 263 (1998)に記載されているようなスルホン酸基を含有するポリフェニレンオキシドなどを挙げることができる。

これらの高分子は共重合体であってもよく、該共重合体は、ランダム共重合体であっても、ブロック共重合体であっても、グラフト共重合体であってもよい。

#### 【0033】

上記陽イオン交換基は、イオン交換容量が、0.3~7ミリ当量/gであることが好ま

10

20

30

40

50

しく、0.5～7ミリ当量/gであることがより好ましい。イオン交換容量が上記下限より低いと、熔融塩がブリードアウトし、保持できなくなる恐れがあるので好ましくない。

【0034】

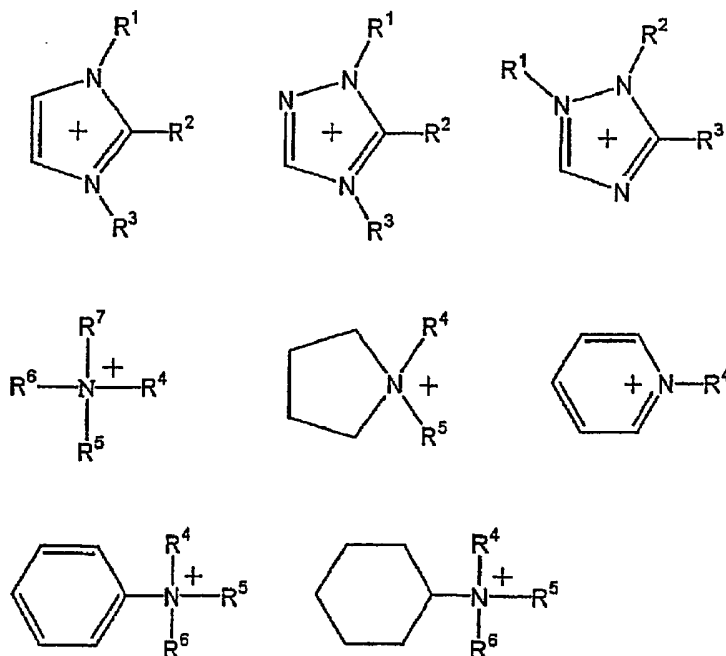
本発明において上記高分子微多孔質膜に含有させる高分子と熔融塩との混合物における熔融塩としては、融点が、100以下、より好ましくは80以下、さらに好ましくは60以下のものであり、公知のものを使用することができる。上記熔融塩は、カチオン成分とアニオン成分とから構成され、室温で液状のもの、常温熔融塩、イオン性液体などが好ましく用いられる。

【0035】

上記熔融塩を構成するカチオン成分は、熔融塩の安定性などの点から、アンモニウムイオンであることが好ましく、次のような構造のカチオンを挙げることができる。

【0036】

【化1】



【0037】

[ここで、 $R^1 \sim R^7$ は、各々独立に、水素原子、炭素数1～10のアルキル基を示す。また、環構造を有するものは、その環を構成する炭素原子に水素原子以外の置換基が結合していても良い。]

【0038】

上記カチオン成分としては、例えば、環構造を有するものでは、イミダゾール環、トリアゾール環、ピロリジン環、ピリジン環、シクロヘキサン環、ベンゼン環およびこれらに置換基を有するものが好ましく用いられ、直鎖または分岐アルキル基を有するものでは、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、ペンチル、ヘキシルなどの炭素数1～10のアルキル基を有するものが好ましく用いられる。これらの中でも、イミダゾリウムカチオン、トリアゾリウムカチオン、テトラアルキルアンモニウムカチオン、ピロリジニウムカチオン、ピリジニウムカチオンなどが好ましい。

【0039】

上記熔融塩を構成するアニオン成分は、例えば、スルホン酸、スルホン酸化合物、カルボン酸、無機酸などが好ましい。具体的には、 $(CF_3SO_2)_3C^-$ 、 $(CF_3SO_2)_2N^-$ 、 $CF_3SO_3^-$ 、 $C_4F_9SO_3^-$ 、 $CF_3CO_2^-$ 、 $C_3F_7CO_2^-$ 、 $BF_4^-$ 、 $PF_6^-$ 、 $ClO_4^-$ 、 $CH_3SO_3^-$ 、 $CH_3CO_2^-$ 、 $NO_3^-$ 、 $NO_2^-$ 、 $HSO_3^-$ 、ハロゲンイオンなどを挙げることができる。

20

30

40

50

## 【 0 0 4 0 】

上記のアニオン成分およびカチオン成分から構成される溶融塩の合成法は、公知であり、例えば、大野弘幸、「リチウム二次電池の技術革新と将来展望」、エヌ・ティー・エス、東京、p.79 (2001)、R.Hagiwaraら、J. Fluorine Chem., Vol.105, 221 (2000)、J. Sunら、Electrochimica Acta, Vol.46, 1703 (2001)、P.Bonhote ら、Inorg. Chem., Vol. 35, 1168 (1996)、D.R. McFarlaneら、Electrochim. Acta, Vol.45, 1271 (2000)、特開 2 0 0 0 - 3 6 2 0 号公報、特開 2 0 0 0 - 1 1 7 5 3 号公報などに記載されている方法を用いて合成される。

具体的には、塩基性窒素含有化合物および/またはそのハロゲンとの塩と、酸および/またはその金属塩とを反応させることによって得られる。

10

## 【 0 0 4 1 】

上記溶融塩としては、具体的には下記のもの好ましく挙げられる。

1, 3 - ジメチルイミダゾリウムトリフルオロメタンスルホネート、1, 3 - ジエチルイミダゾリウムトリフルオロメタンスルホネート、1, 2 - ジメチルイミダゾリウムトリフルオロメタンスルホネート、1, 2 - ジエチルイミダゾリウムトリフルオロメタンスルホネート、1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウムトリフルオロメタンスルホネート、1 - メチル - 3 - プロピルイミダゾリウムトリフルオロメタンスルホネート、2 - エチル - 1 - メチルイミダゾリウムトリフルオロメタンスルホネート、1 - エチル - 2 - メチルイミダゾリウムトリフルオロメタンスルホネート、1, 2, 3 - トリメチルイミダゾリウムトリフルオロメタンスルホネート、1, 2 - ジメチル - 3 - プロピルイミダゾリウムトリフルオロメタンスルホネート、1 - メチルイミダゾリウムトリフルオロメタンスルホネート、1 - エチルイミダゾリウムトリフルオロメタンスルホネート、1 - ビニルイミダゾリウムトリフルオロメタンスルホネート、2 - メチルイミダゾリウムトリフルオロメタンスルホネートなどのトリフルオロメタンスルホネート類。

20

## 【 0 0 4 2 】

1, 3 - ジメチルイミダゾリウムトリフルオロアセテート、1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウムトリフルオロアセテートなどのトリフルオロアセテート類。

## 【 0 0 4 3 】

1, 3 - ジメチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート、1, 3 - ジエチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート、1, 2 - ジメチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート、1, 2 - ジエチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート、1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート、1 - メチル - 3 - プロピルイミダゾリウムテトラフルオロボレート、2 - エチル - 1 - メチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート、1 - エチル - 2 - メチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート、1, 2, 3 - トリメチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート、1, 2 - ジメチル - 3 - プロピルイミダゾリウムテトラフルオロボレート、1 - メチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート、1 - エチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート、1 - ビニルイミダゾリウムテトラフルオロボレート、2 - メチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート、1 - ブチルピリジニウムテトラフルオロボレートなどのテトラフルオロボレート類。

30

## 【 0 0 4 4 】

1, 3 - ジメチルイミダゾリウムヘキサフルオロホスフェート、1 - ブチル - 3 - メチルイミダゾリウムヘキサフルオロホスフェートなどのヘキサフルオロホスフェート類。

40

## 【 0 0 4 5 】

1, 3 - ジメチルイミダゾリウムトリス(トリフルオロメチルスルホニル)メチド、1, 3 - ジエチルイミダゾリウムトリス(トリフルオロメチルスルホニル)メチド、1, 2 - ジメチルイミダゾリウムトリス(トリフルオロメチルスルホニル)メチド、1, 2 - ジエチルイミダゾリウムトリス(トリフルオロメチルスルホニル)メチド、1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウムトリス(トリフルオロメチルスルホニル)メチド、1 - メチル - 3 - プロピルイミダゾリウムトリス(トリフルオロメチルスルホニル)メチド、2 - エチル - 1 - メチルイミダゾリウムトリス(トリフルオロメチルスルホニル)メチド、1 - エ

50

チル - 2 - メチルイミダゾリウムトリス (トリフルオロメチルスルホニル) メチド、 1 , 2 , 3 - トリメチルイミダゾリウムトリス (トリフルオロメチルスルホニル) メチド、 1 , 2 - ジメチル - 3 - プロピルイミダゾリウムトリス (トリフルオロメチルスルホニル) メチド、 1 - メチルイミダゾリウムトリス (トリフルオロメチルスルホニル) メチド、 2 - メチルイミダゾリウムトリス (トリフルオロメチルスルホニル) メチドなどのトリス (トリフルオロメチルスルホニル) メチド類。

【 0 0 4 6 】

1 , 3 - ジメチルイミダゾリウムメタンスルホネート、 1 - メチルイミダゾリウムメタンスルホネート、 1 - エチルイミダゾリウムメタンスルホネート、 1 - ビニルイミダゾリウムメタンスルホネートなどのメタンスルホネート類。

10

【 0 0 4 7 】

1 , 3 - ジメチルイミダゾリウムアセテート、 1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウムアセテート、 1 - メチルイミダゾリウムアセテート、 1 - エチルイミダゾリウムアセテートなどのアセテート類。

【 0 0 4 8 】

1 , 3 - ジメチルイミダゾリウムナイトレート、 1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウムナイトレート、 1 - メチルイミダゾリウムナイトレート、 1 - エチルイミダゾリウムナイトレート、 1 - ビニルイミダゾリウムナイトレートなどのナイトレート類。

【 0 0 4 9 】

1 , 3 - ジメチルイミダゾリウムナイトライト、 1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウムナイトライトなどのナイトライト類。

20

【 0 0 5 0 】

1 , 3 - ジメチルイミダゾリウムサルファイト、 1 - メチルイミダゾリウムサルファイト、 1 - エチルイミダゾリウムサルファイト、 1 - ビニルイミダゾリウムサルファイトなどのサルファイト類。

【 0 0 5 1 】

1 , 3 - ジメチルイミダゾリウムクロライド、 1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウムクロライド、 1 - メチルイミダゾリウムクロライド、 1 - エチルイミダゾリウムクロライド、 1 - ビニルイミダゾリウムクロライド、 1 , 2 - ジメチル - 1 , 2 , 4 - トリアゾリウムクロライド、 1 - ブチルピリジニウムクロライドなどのクロライド類。

30

【 0 0 5 2 】

1 , 3 - ジメチルイミダゾリウムブロマイド、 1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウムブロマイド、 1 - メチルイミダゾリウムブロマイド、 1 - エチルイミダゾリウムブロマイド、 1 - ビニルイミダゾリウムブロマイド、 1 - ブチルピリジニウムブロマイドなどのブロマイド類。

【 0 0 5 3 】

1 , 3 - ジメチルイミダゾリウムビス (トリフルオロメチルスルホニル) イミド、 1 , 3 - ジエチルイミダゾリウムビス (トリフルオロメチルスルホニル) イミド、 1 , 2 - ジメチルイミダゾリウムビス (トリフルオロメチルスルホニル) イミド、 1 , 2 - ジエチルイミダゾリウムビス (トリフルオロメチルスルホニル) イミド、 1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウムビス (トリフルオロメチルスルホニル) イミド、 1 - メチル - 3 - プロピルイミダゾリウムビス (トリフルオロメチルスルホニル) イミド、 2 - エチル - 1 - メチルイミダゾリウムビス (トリフルオロメチルスルホニル) イミド、 1 - エチル - 2 - メチルイミダゾリウムビス (トリフルオロメチルスルホニル) イミド、 1 , 2 , 3 - トリメチルイミダゾリウムビス (トリフルオロメチルスルホニル) イミド、 1 , 2 - ジメチル - 3 - プロピルイミダゾリウムビス (トリフルオロメチルスルホニル) イミド、 1 - メチルイミダゾリウムビス (トリフルオロメチルスルホニル) イミド、 1 - エチルイミダゾリウムビス (トリフルオロメチルスルホニル) イミド、 1 - ビニルイミダゾリウムビス (トリフルオロメチルスルホニル) イミド、 2 - メチルイミダゾリウムビス (トリフルオロメチルスルホニル) イミドなどのビス (トリフルオロメチルスルホニル) イミド類。

40

50

## 【 0 0 5 4 】

これらの中でも、イミダゾリウム塩類が、室温での粘性が低く、好ましい。粘性が高すぎると、高分子微多孔質膜に熔融塩が含有させにくい。具体的には、1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウムトリフルオロメタンスルホネート、1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート、1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウムビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド、1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウムアセテート、1 - エチルイミダゾリウムトリフルオロメタンスルホネート、1 - エチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート、1 - エチルイミダゾリウムナイトレート、1 - エチルイミダゾリウムビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミドなどが好ましい。

## 【 0 0 5 5 】

10

本発明において上記高分子微多孔質膜に含有させる高分子と熔融塩との混合物における高分子と熔融塩との重量比は、高分子 / 熔融塩 = 1 / 99 ~ 99 / 1 の範囲であり、5 / 95 ~ 95 / 5 の範囲が好ましい。熔融塩の比率が上記下限より小さいと、イオン伝導性が小さくなり、好ましくない。また、熔融塩の比率が上記上限より大きいと、熔融塩が安定に保持できなくなり、好ましくない。

## 【 0 0 5 6 】

また、上記の高分子と熔融塩との混合物の含有割合は、1 ~ 99 重量%であることが好ましく、5 ~ 95 重量%であることがより好ましい。

ここで、上記含有割合は、次式で計算される。式中の  $W_1$  は高分子微多孔質膜の重量、 $W_2$  は高分子と熔融塩との混合物を含有させた後の高分子電解質膜の重量を意味する。

20

$$\text{上記混合物の含有割合(重量\%)} = (W_2 - W_1) / W_2 \times 100$$

上記混合物の含有割合が上記下限より少ないと、イオン伝導性が小さくなり、好ましくない。また、上記混合物の含有割合が上記上限より大きいと、高分子微多孔質膜を用いることによる構造保持性の効果が小さくなり、好ましくない。

## 【 0 0 5 7 】

また、本発明において上記高分子微多孔質膜に単独で含有させる熔融塩としては、上記の高分子と熔融塩との混合物に用いられる熔融塩と同様のものが用いられる。

熔融塩を高分子微多孔質膜に単独で含有させる場合の該熔融塩の含有割合は、1 ~ 90 体積%であることが好ましく、5 ~ 90 体積%であることがさらに好ましい。

ここで、上記熔融塩の含有割合(体積%)は、次式で計算される。式中の  $S$  は高分子微多孔質膜の面積、 $d$  は膜厚、 $a$  は含浸させた熔融塩の重量、 $b$  は熔融塩の密度を意味する。

30

$$\text{上記熔融塩の含有割合(体積\%)} = a / (S \times d \times b) \times 100$$

上記熔融塩の含有割合が上記下限より少ないと、イオン伝導性が小さくなり、好ましくない。

## 【 0 0 5 8 】

本発明の高分子電解質膜の好ましい形態の例を以下に挙げる。

## 【 0 0 5 9 】

高分子と熔融塩との混合物を、上記高分子微多孔質膜の孔内に含有する高分子電解質膜。

40

## 【 0 0 6 0 】

高分子と熔融塩との混合物を、上記高分子微多孔質膜の孔内および両面に含有する高分子電解質膜。

## 【 0 0 6 1 】

上記高分子微多孔質膜の孔内に熔融塩を含有し、かつ、高分子と熔融塩との混合物からなる層が、上記高分子微多孔質膜の両面に覆層されている高分子電解質膜。

## 【 0 0 6 2 】

本発明において、上記高分子微多孔質膜の孔内に熔融塩を含有する高分子電解質膜の製造は、上記高分子微多孔質膜を上記熔融塩に浸漬することによって、上記高分子微多孔質膜の孔内に上記熔融塩を含浸、保持させることによって達成できる。必要ならば、減圧脱

50

気および／または加圧しながら、熔融塩を透過させ、上記高分子微多孔質膜の孔内の気体と熔融塩を置換し、上記高分子微多孔質膜の孔内に上記熔融塩を含浸させてもよい。

また、上記熔融塩は、上記高分子微多孔質膜を溶解しない溶媒の溶液として含浸させてもよく、その場合、後から加熱乾燥することにより該溶媒のみを除去すればよい。

【 0 0 6 3 】

上記熔融塩の溶液の調製に用いられる溶媒としては、上記高分子微多孔質膜を実質的に溶解しないものであれば特に制限はなく、例えば、アミド系、スルホン系、アルコール系、エーテル系、ケトン系溶剤などが挙げられる。具体的には、水、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、1，3 - ジメチル - 2 - イミダゾリジノン、ジメチルスルホキシド、スルホラン、ジフェニルスルホン、テトラヒドロフラン、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジエチルエーテル、アセトンなどが好適に用いられる。

10

【 0 0 6 4 】

上記高分子微多孔質膜に上記の熔融塩または熔融塩の溶液を含浸させる温度は、熔融塩および溶媒の融点以上の温度から溶媒の沸点以下の温度で、高分子微多孔質膜が熔融あるいは分解するまでの温度または熔融塩の分解するまでの温度の範囲であれば特に限定されない。例えば、0 ~ 3 0 0 の温度で行なうことができる。

【 0 0 6 5 】

また、本発明において、高分子と熔融塩との混合物を含有する高分子電解質膜の製造は、上記高分子微多孔質膜を溶解しない溶媒に、上記の高分子と熔融塩との混合物を溶解した溶液に、上記高分子微多孔質膜を浸漬し、上記高分子微多孔質膜に上記溶液を含浸させた後、上記溶媒を乾燥除去することによって達成できる。必要ならば、減圧脱気および／または加圧しながら、上記混合物の溶液を透過させ、上記高分子微多孔質膜の孔内の気体と上記溶液を置換し、上記高分子微多孔質膜の孔内に上記溶液を含浸させてもよい。

20

【 0 0 6 6 】

上記の高分子と熔融塩との混合物を溶解する溶媒としては、上記高分子微多孔質膜を実質的に溶解しないものであれば特に制限はなく、上記熔融塩の溶液の調製に用いられる上記溶媒と同様の溶媒が用いられる。

【 0 0 6 7 】

上記高分子微多孔質膜に上記混合物の溶液を含浸させる温度は、熔融塩および溶媒の融点以上の温度から溶媒の沸点以下の温度で、高分子微多孔質膜が熔融あるいは分解するまでの温度または熔融塩の分解するまでの温度の範囲であれば特に限定されない。例えば、0 ~ 3 0 0 の温度で行なうことができる。

30

【 0 0 6 8 】

また、本発明において、上記高分子微多孔質膜の孔内に熔融塩を含有し、かつ、高分子と熔融塩との混合物からなる層が、上記高分子微多孔質膜の両面に覆層されている高分子電解質膜の製造は、上記高分子微多孔質膜を上記熔融塩に浸漬し、上記高分子微多孔質膜の孔内に上記熔融塩を含浸させた後、上記高分子微多孔質膜の両面に、該高分子微多孔質膜を溶解しない溶媒に上記の高分子と熔融塩との混合物を溶解した溶液を塗布し、上記溶媒を乾燥除去することによって、上記高分子微多孔質膜の両面に、上記の高分子と熔融塩との混合物からなる層を覆層することにより達成できる。必要ならば、減圧脱気および／または加圧しながら、熔融塩を透過させ、上記高分子微多孔質膜の孔内の気体と熔融塩を置換し、上記高分子微多孔質膜の孔内に上記熔融塩を含浸させてもよい。

40

また、上記熔融塩は、上記高分子微多孔質膜を溶解しない溶媒の溶液として含浸させてもよく、その場合、後から加熱乾燥することにより溶媒のみを除去すればよい。

【 0 0 6 9 】

上記熔融塩の溶液の調製に用いられる溶媒および上記混合物の溶液の調製に用いられる溶媒としては、高分子微多孔質膜を実質的に溶解しないものであれば特に制限はなく、上記の熔融塩を含有する高分子電解質膜の製造において熔融塩の溶液の調製に用いられる溶

50

媒と同様の溶媒が用いられる。

【0070】

上記高分子微多孔質膜に、上記溶融塩を含浸させる温度および上記混合物の溶液を塗布する温度は、溶融塩および溶媒の融点以上の温度から溶媒の沸点以下の温度で、高分子微多孔質膜が溶融あるいは分解するまでの温度または溶融塩の分解するまでの温度の範囲であれば特に限定されない。例えば、0～300の温度で行なうことができる。

【0071】

上記の本発明の高分子電解質膜の製造においては、高分子微多孔質膜への溶融塩の含浸および高分子微多孔質膜への高分子と溶融塩との混合物の溶液の含浸を容易にするために、界面活性剤を用いてもよい。さらに、必要ならば、リン酸、次亜リン酸、硫酸などの無機酸あるいはそれらの塩、炭素数1～14のパーフルオロアルキルスルホン酸あるいはそれらの塩、炭素数1～14のパーフルオロアルキルカルボン酸あるいはそれらの塩、イミダゾール、ピリジン、脂肪族第3級アミンなどの第3アミン化合物、リチウムなどのアルカリ金属塩を保持させることもできる。

【0072】

本発明によれば、例えば、100において、 $10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ 以上のイオン伝導度を有する高分子電解質膜を適宜得ることができる。

【実施例】

【0073】

以下、実施例および比較例により本発明の効果を具体的に説明する。尚、実施例および比較例中に示した測定値は以下の方法で測定した。また、実施例1および実施例2は参考例である。

【0074】

1) イオン伝導度

60、16時間真空乾燥した膜の両面を半径0.65cmのステンレス板で挟み、密閉された容器に入れ、恒温器中、所定の温度下で、Princeton Applied Research社製FRD 1025とPotentiostat/Galvanostat 283を用いて、複素インピーダンス測定によりイオン伝導度を求めた。

【0075】

2) 融点

パーキン-エルマー社製DSC-7を用いて、ヘリウム気流下、10/分の昇温速度で測定した。

【0076】

3) 膜厚

接触式厚み計により測定した。

【0077】

4) 空孔率

所定の大きさに切取った高分子微多孔質膜の膜厚および重量を測定し、目付重量から空孔率を次式によって求めた。式中のSは高分子微多孔質膜の面積、dは膜厚、wは測定した重量、Dはポリイミドの密度を意味し、ポリイミドの密度は1.34とした。

$$\text{空孔率} = (1 - w / (S \times d \times D)) \times 100$$

【0078】

5) 平均孔径

ユアサイオニクス(株)製オートスキャン-60+500ポロシメータを用いて、水銀圧入法により、細孔直径3.4nm～400μmの測定範囲において、3.4nm～1μmの範囲の平均値を求めた。

【0079】

6) 線膨張係数

島津製作所製TMA-50を用いて、窒素雰囲気下、20/分で50～200まで昇温したときの線膨張係数を求めた。

10

20

30

40

50

【 0 0 8 0 】

7) T g

レオメトリック社製 R S A I I を用いて、引張りモードにて、周波数 5 H z、ひずみ 0 . 1 %、3 / 分で - 5 0 ~ 5 0 0 まで昇温したときの動的粘弾性および損失正接の温度分散プロファイルより算出した。

【 0 0 8 1 】

8)  $\eta_{sp/c}$  ( 溶液粘度 )

N - メチル - 2 - ピロリドン を溶媒として、0 . 5 g / d L の濃度でポリマーを溶解し、ウベローデ粘度計を用いて 2 5 の温度で測定し、次式 ( 1 ) を用いて計算した。

【 0 0 8 2 】

【 数 1 】

$$\eta_{sp/c} = \frac{t_s - t_0}{t_0} \cdot \frac{1}{c}$$

【 0 0 8 3 】

ここで、 $t_s$  は溶液の測定時間、 $t_0$  は溶媒の測定時間、 $c$  は溶液濃度を示す。

【 0 0 8 4 】

9) イオン交換容量

試料を 0 . 0 1 N の水酸化ナトリウム水溶液中で 1 6 時間、室温で攪拌後、ろ別した。ろ液を 0 . 0 1 N の塩酸水溶液で滴定することによって、消費された水酸化ナトリウム量を求め、イオン交換容量を算出した。

【 0 0 8 5 】

1 0) 透過型電子顕微鏡観察

膜を厚み方向に切った薄片を作製し、日本電子 ( 株 ) J E M - 2 0 0 C X を用いて、9 0 0 0 0 倍で観察を行った。

【 0 0 8 6 】

( 合成例 1 )

攪拌器、窒素導入管および排気管を備えた四つ口セパラブルフラスコ中に、溶媒として N , N - ジメチルアセトアミドおよびジアミン成分として 4 , 4 ' - ジアミノジフェニルエーテルを入れ、窒素雰囲気下、4 0 にて攪拌、溶解させた。次いで、3 , 3 ' , 4 , 4 ' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物をジアミン成分に対して等モルまで順次数段階に分けて添加し、4 0 で約 1 2 時間攪拌反応させることで、固形成分の重量比が 9 . 1 重量 % の粘稠なポリアミック酸溶液を得た。この溶液を、鏡面研磨した S U S 板上に流延し、その後、溶媒の置換速度を調整するために、ポリオレフィン製微多孔質膜 ( 宇部興産社製 ; U P - 3 0 2 5 ) で表面を覆い、該積層物をメタノール中に、続けて水中に浸漬することでポリアミック酸微多孔質膜を得た。この膜の周囲をピンテナーで固定した後、大気中にて 3 2 0 で熱処理を行うことで、次の特性を持つポリイミド微多孔質膜 P I - 1 を得た。

T g 2 7 5

平均孔径 0 . 1 8  $\mu$  m

空孔率 3 5 %

ガーレイ値 1 5 0 s e c / 1 0 0 c c

膜厚 3 1  $\mu$  m線膨張係数 3 . 8 3 0  $\times 10^{-5}$  /

【 0 0 8 7 】

( 合成例 2 )

攪拌器、窒素導入管および排気管を備えた四つ口セパラブルフラスコ中に、溶媒として N , N - ジメチルアセトアミドおよびジアミン成分として 4 , 4 ' - ジアミノジフェニルエーテルと 3 , 3 ' - ジヒドロキシ - 4 , 4 ' - ジアミノビフェニルとをモル比が 6 / 4

10

20

30

40

50

になるように仕込み、窒素雰囲気下、40℃にて攪拌、溶解させた。次いで、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物をジアミン成分に対して等モルまで順次数段階に分けて添加し、40℃で約12時間攪拌反応させることで、固形成分の重量比が9.0重量%の粘稠なポリアミック酸溶液を得た。この溶液を、鏡面研磨したSUS板上に流延し、その後、溶媒の置換速度を調整するために、ポリオレフィン製微多孔質膜（宇部興産社製；UP-3025）で表面を覆い、該積層物をメタノール中に、続けて水中に浸漬することでポリアミック酸微多孔質膜を得た。この膜の周囲をピンテンターで固定した後、大気中にて320℃で熱処理を行うことで、次の特性を持つポリイミド微多孔質膜PI-2を得た。

Tg 290

平均孔径 0.12 μm

空孔率 68%

ガーレイ値 66 sec / 100 cc

膜厚 76 μm

線膨張係数  $4.634 \times 10^{-5} /$

#### 【0088】

（合成例3）

N-エチルイミダゾール16gをエタノール20mLに溶解した溶液に、トリフルオロメタンスルホン酸25gを0℃で滴下した。室温に戻して一晩攪拌後、60℃で16時間真空乾燥し、無色透明な液体状のN-エチルイミダゾール・トリフルオロメタンスルホン酸塩（EtIm+TfS<sup>-</sup>）を得た。得られた塩の融点（文献値；7.8℃）をDSC測定により評価した結果、6.3℃と21.0℃に吸熱ピークが観察された。

#### 【0089】

（合成例4）

ビス（4-フルオロフェニル）スルホン51.4g、ビス（4-ヒドロキシフェニル）スルホン25g、4, 4'-ビフェノール18.9gおよび炭酸カリウム36gを仕込み、N, N-ジメチルアセトアミド300mLとトルエン200mLを添加して、窒素気流下、加熱、攪拌した。発生した水をトルエンと共に除去しながら165℃まで昇温し、その温度で3時間攪拌した。溶液を多量の水に投入し、白色固体を析出させ、ろ別した。得られた固体を熱水中で2回、メタノール中で1回洗浄し、減圧乾燥してコポリマーを得た。得られたコポリマーの溶液粘度 $\eta_{sp/c}$ は、0.55であった。

上記のコポリマー10gを98%硫酸100mLに溶解し、室温で24時間攪拌した。溶液を多量の水に投入し、白色固体を析出させ、ろ別した。得られた固体を熱水中で2回、メタノール中で1回洗浄し、減圧乾燥して、スルホン酸基含有ポリエーテルスルホンを得た。得られたポリマーのイオン交換容量は、1.73 mmol / gであった。また、このポリマーをN, N-ジメチルアセトアミドに溶解後、流延し、乾燥した膜のTEM観察で、相分離構造が観察されなかったことからランダム共重合体であることを確認した。

#### 【0090】

（合成例5）

市販のポリ（オキシ-1, 4-フェニレンオキシ-1, 4-フェニレンカルボニル-1, 4-フェニレン）（重量平均分子量約20, 800、数平均分子量10, 300、融点322℃）10gを98%硫酸100mLに溶解し、そのまま室温で45時間攪拌した。溶液を多量の水に投入し、白色固体を析出させ、ろ別した。得られた固体を洗浄水が中性になるまで多量の水で洗浄し、減圧乾燥してスルホン酸基含有ポリエーテルエーテルケトンを得た。得られたポリマーのイオン交換容量は、1.54 mmol / gであった。

#### 【0091】

（合成例6）

攪拌機、水分定量器、温度計および窒素導入管の付いた4つ口フラスコ中に、ビス（4-フルオロフェニル）スルホン51.4g、ビス（4-ヒドロキシフェニル）スルホン50gおよび炭酸カリウム36gを仕込み、N, N-ジメチルアセトアミド300mLとト

10

20

30

40

50

ルエン 200 mL を添加して、窒素気流下、加熱、攪拌した。発生した水をトルエンと共に除去しながら 165 °C まで昇温し、その温度で 3 時間攪拌した。溶液を多量の水に投入し、白色固体を析出させ、ろ別した。得られた固体を熱水中で 2 回、メタノール中で 1 回洗浄し、減圧乾燥して疎水性セグメントプレポリマー a を得た。得られたポリマー a の溶液粘度  $\eta_{sp}/c$  は、0.42 であった。

#### 【0092】

ビス(4-フルオロフェニル)スルホン 25.7 g、4,4'-ビフェノール 18.9 g および炭酸カリウム 18 g を仕込み、N,N-ジメチルアセトアミド 150 mL とトルエン 100 mL を添加して、窒素気流下、加熱、攪拌した。発生した水をトルエンと共に除去しながら 165 °C まで昇温し、その温度で 3 時間攪拌してポリマー b 溶液を調製した。別に、疎水性セグメントプレポリマー a 42.6 g および炭酸カリウム 0.5 g を、N,N-ジメチルアセトアミド 150 mL とトルエン 100 mL の混合物に添加して、窒素気流下、加熱、発生した水をトルエンと共に除去しながら 165 °C まで昇温し、ポリマー a のカリウム塩溶液を調製した。疎水性セグメントプレポリマー a のカリウム塩溶液をポリマー b 溶液に添加し、160 °C で、1 時間攪拌した。溶液を多量の水に投入し、白色固体を析出させ、ろ別した。得られた固体を熱水中で 2 回、メタノール中で 1 回洗浄し、減圧乾燥してコポリマーを得た。得られたコポリマーの溶液粘度  $\eta_{sp}/c$  は、0.63 であった。

#### 【0093】

得られたコポリマー 10 g を 98% 硫酸 100 mL に溶解し、室温で 24 時間攪拌した。溶液を多量の水に投入し、白色固体を析出させ、ろ別した。得られた固体を熱水中で 2 回、メタノール中で 1 回洗浄し、減圧乾燥してスルホン酸基含有ポリエーテルスルホンを得た。得られたポリマーの還元粘度は、0.42 dL/g、イオン交換容量は、1.78 mmol/g であり、<sup>1</sup>H-NMR より求めた親水性セグメントの重量分率は、0.49 であった。また、このスルホン酸基含有ポリエーテルスルホンを N,N-ジメチルアセトアミドに溶解後、流延し、乾燥した膜の TEM 観察で、相分離構造が見られたことから、ブロック共重合体であることを確認した。

#### 【0094】

##### (実施例 1)

合成例 1 で得られたポリイミド微多孔質膜 PI-1 を直径 13 mm のディスク状に切り抜き、試験片とした。合成例 3 で得られた EtIm+TfS<sup>-</sup> を減圧吸引して、このポリイミド微多孔質膜の試験片に含浸させた。両面が濡れたままの状態が減圧吸引を終了した後、両面に溢れている EtIm+TfS<sup>-</sup> を薬包紙で拭き取った。この含浸操作後、試験片は濃色となり、EtIm+TfS<sup>-</sup> が微孔内に保持されたことが示唆された。試験片の重量増加から計算した EtIm+TfS<sup>-</sup> の含有割合は、19 体積% であった。この試験片のイオン伝導度測定結果を表 1 および図 1 に示した。150 °C におけるイオン伝導度は、 $2.5 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$  と高いものであった。イオン伝導度測定後の試験片は、重量、厚みともに変化なく、形状が保持されており、高温でも安定な膜であることがわかった。また、電極側に付着した液もなく、EtIm+TfS<sup>-</sup> の保持性も良好であった。

#### 【0095】

##### (実施例 2)

合成例 2 で得られたポリイミド微多孔質膜 PI-2 を用いた以外は、実施例 1 と同様に行った。EtIm+TfS<sup>-</sup> を含浸後、試験片は濃色となり、EtIm+TfS<sup>-</sup> が微孔内に保持されたことが示唆された。試験片の重量増加から計算した EtIm+TfS<sup>-</sup> の含有割合は、66 体積% であった。この試験片のイオン伝導度測定結果を表 1 および図 1 に示した。150 °C におけるイオン伝導度は、 $2.6 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$  と高いものであった。イオン伝導度測定後の試験片は、重量、厚みともに変化なく、形状が保持されており、高温でも安定な膜であることがわかった。また、電極側に付着した液もなく、EtIm+TfS<sup>-</sup> の保持性も良好であった。

#### 【0096】

【表 1】

| 温 度<br>(℃) | イオン伝導度 (S cm <sup>-1</sup> ) |                      |
|------------|------------------------------|----------------------|
|            | 実施例 1                        | 実施例 2                |
| 5 0        | $5.1 \times 10^{-5}$         | $4.7 \times 10^{-4}$ |
| 8 0        | $1.1 \times 10^{-4}$         | $7.1 \times 10^{-4}$ |
| 1 2 0      | $1.4 \times 10^{-4}$         | $1.6 \times 10^{-3}$ |
| 1 5 0      | $2.5 \times 10^{-4}$         | $2.6 \times 10^{-3}$ |

10

## 【0097】

(比較例 1)

合成例 1 で得られたポリイミド微多孔質膜 P I - 1 に何も含浸させずにそのままイオン伝導度の測定を試みたが、イオン伝導性を示さなかった。

## 【0098】

(比較例 2)

合成例 2 で得られたポリイミド微多孔質膜 P I - 2 に何も含浸させずにそのままイオン伝導度の測定を試みたが、イオン伝導性を示さなかった。

20

## 【0099】

(実施例 3)

合成例 4 で得られたスルホン酸基含有ポリエーテルスルホンと合成例 3 で得られた EtIm + TfS<sup>-</sup> をそれぞれ 6.72 重量%、27.6 重量% (重量比は 20 / 80) の濃度になるように、N, N - ジメチルアセトアミドに溶解した。合成例 2 で得られたポリイミド微多孔質膜 P I - 2 を直径 13 mm のディスク状に切り抜いて試験片とし、上記溶液を減圧吸引しながら含浸させた。両面が濡れたままの状態が減圧吸引を終了し、両面に溢れている溶液を軽く拭き取った後、60 で 2 時間、120 で 12 時間、150 で 2 時間、減圧乾燥し、溶媒を除去した。この含浸操作後、試験片が濃色となり、両面に粘着性があったことから、スルホン酸基含有ポリエーテルスルホンと EtIm + TfS<sup>-</sup> が微孔内および両面に保持されたことが示唆された。試験片の厚みは 75 μm から 108 μm へ増加した。また、重量増加から計算した、この試験片におけるスルホン酸基含有ポリエーテルスルホンと EtIm + TfS<sup>-</sup> の含有割合は、74 重量%であった。この試験片のイオン伝導度測定結果を表 2 および図 2 に示した。148 におけるイオン伝導度は、 $5.3 \times 10^{-3}$  S cm<sup>-1</sup> と高いものであった。イオン伝導度測定後の試験片は、重量、厚みともに変化なく、形状が保持されており、高温でも安定な膜であることがわかった。また、電極側に付着した液もなく、スルホン酸基含有ポリエーテルスルホンと EtIm + TfS<sup>-</sup> の保持性も良好であった。

30

## 【0100】

40

【表 2】

| 温度 (°C) | イオン伝導度 ( $\text{S cm}^{-1}$ ) |
|---------|-------------------------------|
| 50      | $1.2 \times 10^{-3}$          |
| 80      | $2.5 \times 10^{-3}$          |
| 121     | $4.0 \times 10^{-3}$          |
| 148     | $5.3 \times 10^{-3}$          |

10

## 【0101】

## (実施例 4)

合成例 6 で得られたスルホン酸基含有ポリエーテルスルホンと合成例 3 で得られた EtIm + TfS<sup>-</sup> をそれぞれ 12 重量% ずつ (重量比は 50 / 50) の濃度になるように、N, N - ジメチルアセトアミドに溶解した。一方で、合成例 2 で得られたポリイミド微多孔質膜 P I - 2 を直径 13 mm のディスク状に切り抜いて試験片とし、EtIm + TfS<sup>-</sup> を減圧吸引しながら含浸させた。両面が濡れたままの状態が減圧吸引を終了した。試験片が濃色になったことから、EtIm + TfS<sup>-</sup> が保持されたことが示唆された。この試験片の両面に、予め調製したスルホン酸基含有ポリエーテルスルホンと EtIm + TfS<sup>-</sup> の上記溶液を塗布した後、60 で 2 時間、120 で 12 時間、150 で 2 時間、減圧乾燥して溶媒を除去し、スルホン酸基含有ポリエーテルスルホンと EtIm + TfS<sup>-</sup> からなる膜を両面に覆層させた。この試験片の両面には粘着性があった。試験片の厚みは 75  $\mu\text{m}$  から 127  $\mu\text{m}$  へ増加した。また、重量増加から計算した、この試験片におけるスルホン酸基含有ポリエーテルスルホンと EtIm + TfS<sup>-</sup> の含有割合は、79 重量% であった。この試験片のイオン伝導度測定結果を表 3 および図 3 に示した。150 におけるイオン伝導度は、 $2.3 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$  と高いものであった。イオン伝導度測定後の試験片は、重量、厚みともに変化なく、形状が保持されており、高温でも安定な膜であることがわかった。また、電極側に付着した液もなく、スルホン酸基含有ポリエーテルスルホンと EtIm + TfS<sup>-</sup> の保持性も良好であった。

20

30

## 【0102】

## 【表 3】

| 温度 (°C) | イオン伝導度 ( $\text{S cm}^{-1}$ ) |
|---------|-------------------------------|
| 49      | $1.1 \times 10^{-4}$          |
| 79      | $3.6 \times 10^{-4}$          |
| 120     | $1.3 \times 10^{-3}$          |
| 150     | $2.3 \times 10^{-3}$          |

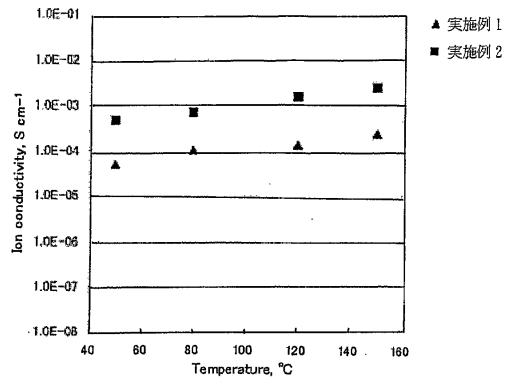
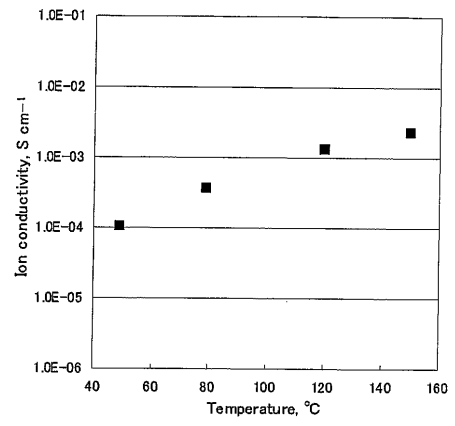
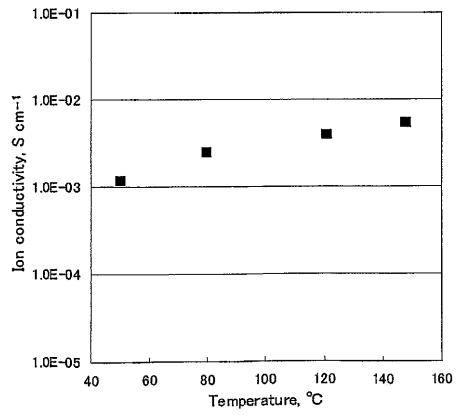
40

## 【産業上の利用可能性】

## 【0103】

本発明によれば、安価で耐久性があり、機械的強度に優れ、高温でも構造保持性に優れ、高分子微多孔質膜に熔融塩を安定に保持でき、耐熱性に優れ、水あるいは溶媒がなくても高いイオン伝導性を示し、燃料電池、二次電池、電気二重層キャパシタ、電解コンデンサなどに利用することができる高分子電解質膜およびその製造法を提供することができる。

50

【 図 1 】  
図 1【 図 3 】  
図 3【 図 2 】  
図 2

## フロントページの続き

(51) Int.Cl. F I  
**H 0 1 M 8/02 (2006.01)** H 0 1 M 8/02 P  
**H 0 1 M 8/10 (2006.01)** H 0 1 M 8/10

(72)発明者 久野 信治  
山口県宇部市大字小串 1 9 7 8 番地の 9 6 宇部興産株式会社 宇部研究  
所内

審査官 大熊 幸治

(56)参考文献 国際公開第 0 1 / 0 8 6 7 4 8 ( W O , A 1 )  
特開平 0 6 - 2 8 7 3 3 6 ( J P , A )  
特開 2 0 0 0 - 1 8 2 6 7 2 ( J P , A )  
特開平 0 7 - 0 3 7 6 0 4 ( J P , A )  
特開 2 0 0 0 - 1 5 4 2 7 3 ( J P , A )  
特開 2 0 0 1 - 3 3 0 9 6 8 ( J P , A )  
特開 2 0 0 2 - 0 0 3 4 7 8 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C08J 5/20- 5/22  
H01B 1/06  
H01B 13/00  
H01M 6/18  
H01M 8/02  
H01M 10/40  
H01G 9/00  
G02F 1/15