

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5876327号  
(P5876327)

(45) 発行日 平成28年3月2日(2016.3.2)

(24) 登録日 平成28年1月29日(2016.1.29)

(51) Int.Cl.		F I	
HO 1 M	10/0565 (2010.01)	HO 1 M	10/0565
HO 1 M	10/052 (2010.01)	HO 1 M	10/052
HO 1 M	4/58 (2010.01)	HO 1 M	4/58
HO 1 B	1/06 (2006.01)	HO 1 B	1/06 A
CO 8 L	33/14 (2006.01)	CO 8 L	33/14

請求項の数 9 (全 30 頁)

(21) 出願番号	特願2012-46819 (P2012-46819)	(73) 特許権者	000004628 株式会社日本触媒
(22) 出願日	平成24年3月2日(2012.3.2)		大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号
(65) 公開番号	特開2012-199232 (P2012-199232A)	(74) 代理人	110000914 特許業務法人 安富国際特許事務所
(43) 公開日	平成24年10月18日(2012.10.18)	(72) 発明者	橋本 雅司 大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社 日本触媒内
審査請求日	平成26年11月7日(2014.11.7)	(72) 発明者	小黒 あかね 大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社 日本触媒内
(31) 優先権主張番号	特願2011-49429 (P2011-49429)	(72) 発明者	岡田 出穂 大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社 日本触媒内
(32) 優先日	平成23年3月7日(2011.3.7)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		
(出願人による申告)平成21年度、独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構委託研究、産業技術力強化法第19条の適用を受ける特許出願、題目「次世代自動車用高性能蓄電システム技術開発/次世代技術開発/高耐電圧性電解質の設計とその利用による高エネルギー密度を実現可能な電池構成の構築に関する研究開発」			

最終頁に続く

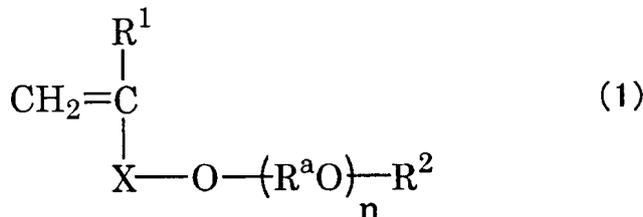
(54) 【発明の名称】 電解質材料並びにそれを用いた電池用材料及び二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

エーテル結合を側鎖に有する重合体及び電解質塩を必須成分とする電解質材料であって、該重合体は、下記一般式(1)；

【化1】



(式中、R<sup>1</sup>は、水素原子又はメチル基を表す。Xは、メチレン基又は直接結合を表す。R<sup>a</sup>は、同一又は異なって、炭素数1～4の直鎖又は分岐鎖を有する炭化水素基を表す。R<sup>2</sup>は、直鎖、分岐鎖又は環状構造を有する炭素数1～18の炭化水素基を表す。nは、R<sup>a</sup>Oで表される基の平均付加モル数を表す。)で表される単量体と、更に、ビニルエーテル基含有(メタ)アクリル酸エステル類とを含む単量体成分から得られ、分子内に架橋性官能基を有し、架橋性官能基を反応させることで得られる架橋した重合体を含み、該電解質材料は、更に、該重合体及び/又は該電解質塩を支持するための支持体を含んで構成されることを特徴とする電解質材料。

【請求項2】

前記電解質塩は、 $R^3SO_2N^+SO_2R^4$  ( $R^3$  及び  $R^4$  は、同一又は異なって、 $F$ 、 $CF_3$ 、 $C_2F_5$  のいずれかを表す。)、 $PF_6^-$ 、 $BF_4^-$ 、 $CF_3SO_3^-$ 、 $[B(CN)_4 - m(R^5)_m]^-$  (式中、 $R^5$  は独立して、水素原子、ハロゲン原子又は原子数 1 ~ 30 の有機置換基を表し、 $m$  は 0 ~ 3 の整数を表す。) からなる群より選択される少なくとも 1 種のアニオンと、アルカリ金属カチオンとからなるイオン性化合物を含むことを特徴とする請求項 1 に記載の電解質材料。

【請求項 3】

前記支持体は、織布、不織布、多孔質膜及びガラス成形体からなる群より選択される少なくとも 1 種からなるものであり、厚さが 1 ~ 200  $\mu m$  であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の電解質材料。

10

【請求項 4】

前記重合体及び前記電解質塩は、前記支持体に含浸及び保持されていることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の電解質材料。

【請求項 5】

前記一般式 (1) における  $R^aO$  で表される基の平均付加モル数を表す  $n$  が、1 ~ 50 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電解質材料。

【請求項 6】

前記電解質材料は、動作温度領域が 0 ~ 30 を含むことを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の電解質材料。

【請求項 7】

請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の電解質材料を用いた電池用材料。

20

【請求項 8】

請求項 7 に記載の電池用材料を用いて構成されることを特徴とする二次電池。

【請求項 9】

正極活物質としてオリビン型リン酸鉄のリチウム塩を用いて構成されることを特徴とする請求項 8 に記載の二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電解質材料に関する。より詳しくは、リチウムイオン電池等の電解質やバインダーとして好適に用いることができる電解質材料に関する。

30

【背景技術】

【0002】

近年、環境問題への関心の高まりを背景に、石油や石炭等の化石燃料からのエネルギー資源の転換が進んでおり、これらに代わるエネルギー源として電池が注目されている。中でも、繰り返し充放電を行うことができる二次電池は、携帯電話やノートパソコン等の電子機器だけでなく、自動車や航空機等、様々な分野においても使用がすすんでおり、各種二次電池や二次電池に用いられる材料について、研究、開発が行われている。特に、容量が大きく、軽量のリチウムイオン電池については、今後の利用の拡大が最も期待される二次電池であり、最も研究、開発が活発に行われている電池である。

40

【0003】

このような二次電池に用いられる材料として、近年では液体の電解質に比べて電極界面での異常反応が起こりにくく安全性の高い固体電解質が種々検討されている。具体的には、例えば、重合体を用いた固体電解質が検討されており、特定の比率のエチレンオキシド、グリシジルエーテル及びアシルグリシジルエーテルからなり、重量平均分子量が特定されたコポリマーにリチウム塩を溶解した高分子固体電解質を不織布に保持した高分子固体電解質膜を備えるリチウムポリマー電池が開示されている (例えば、特許文献 1 参照。)。また、プレポリマー組成物を多孔質膜又は不織布に含浸させて得られる高分子固体電解質シート、正極活物質層及び負極活物質層を配置した後、プレポリマー組成物を熱重合により硬化させて高分子固体電解質に変化させる高分子固体電解質電池の製造方法が開示され

50

ている（例えば、特許文献2参照。）。特許文献2には、プレポリマー組成物として、ポリエチレングリコールジメタクリレート、メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート及びLiClO<sub>4</sub>を含む有機ポリマー溶液を用いることが記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特許第4559587号明細書（第1頁）

【特許文献2】特許第3416375号明細書（第1頁）

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

10

【0005】

ところで、リチウムイオン電池をはじめとする二次電池は、様々な分野への利用が期待されており、使用される条件も様々であることから、室温（常温）付近の温度で高い充放電特性（サイクル特性）を発揮することに加え、室温下だけでなく、温度が0以下の低温領域でも充放電特性を発揮することが求められる。このため、そのような電池に用いられる電解質には、室温及び低温領域で高いイオン伝導性を発揮することが必要とされる。また、電解質を電池に適用するためには、高い安全性だけでなく、電池への搭載に耐え得る機械的強度も求められる。上述のように、二次電池に用いられる電解質について種々の研究がなされているが、従来の技術では、高いイオン伝導性と機械的強度とをともに高いレベルで満足するものは得られていない。例えば、上述した特許文献1に記載の技術は、作動温度として40～100の高温領域を想定したものであり、室温付近やそれ以下の低温領域での使用に耐え得るものとはいえない。また、特許文献2には、該文献に記載の技術により高分子固体電解質層の機械的強度が向上する旨記載されているが、低温領域を含む幅広い温度領域でのイオン伝導性は検討されていない。したがって、電池への搭載に耐え得る機械的強度を有するとともに、室温付近やそれ以下の低温領域でも高いイオン伝導性を発揮できる電解質材料を開発する工夫の余地があった。

20

【0006】

本発明は、上記現状に鑑みてなされたものであり、機械的強度に優れるとともに、室温付近やそれ以下の低温領域でも高いイオン伝導性を発揮し、充放電特性に優れたリチウムイオン電池の材料としても好適に使用できる安定な電解質材料を提供することを目的とする。

30

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者等は、室温以下の温度でも良好なイオン伝導性を発揮する固体電解質として使用できる固体の電解質材料について種々検討したところ、オキシアルキレン構造がエーテル結合を介して炭素同士の二重結合部分と結合した構造を有する単量体を原料として得られた重合体と電解質塩とを組み合わせた電解質材料が、該重合体がオキシアルキレン構造を有することに起因して優れたリチウムイオン伝導性を発揮することを見いだした。また、この電解質材料が更に支持体を含み、該支持体が上記重合体及び/又は上記電解質塩を支持するように構成すると、電解質材料が機械的強度に優れたものとなることを見いだした。更に、この電解質材料が含む電解質塩を特定のイオン性化合物としたり、支持体の材質や厚さを特定することにより、この電解質材料が低温領域でのイオン伝導性や、機械的強度に一層優れたものとなることを見いだした。そして、上記のような電解質材料を搭載した電池が常温及び低温領域において優れた充放電特性を発揮するものとなり、このような電解質材料がリチウムイオン電池をはじめとする電池用の材料として好適に用いることができる材料となることを見だし、上記課題をみごとに解決することができることに想到し、本発明に到達したものである。

40

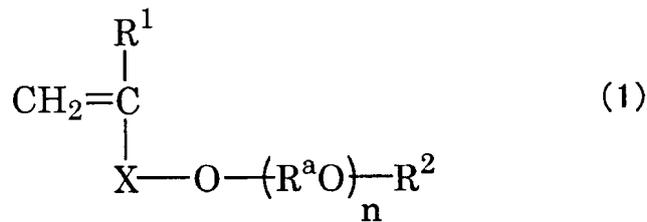
【0008】

すなわち本発明は、エーテル結合を側鎖に有する重合体及び電解質塩を必須成分とする電解質材料であって、上記重合体は、下記一般式（1）；

50

【 0 0 0 9 】

【 化 1 】



【 0 0 1 0 】

(式中、 $\text{R}^1$  は、水素原子又はメチル基を表す。 $\text{X}$  は、メチレン基又は直接結合を表す。 $\text{R}^a$  は、同一又は異なって、炭素数 1 ~ 4 の直鎖又は分岐鎖を有する炭化水素基を表す。 $\text{R}^2$  は、直鎖、分岐鎖又は環状構造を有する炭素数 1 ~ 18 の炭化水素基を表す。 $n$  は、 $\text{R}^a\text{O}$  で表される基の平均付加モル数を表す。) で表される単量体を含む単量体成分から得られる重合体を含み、上記電解質材料は、更に、上記重合体及び/又は上記電解質塩を支持するための支持体を含んで構成されることを特徴とする電解質材料である。

10

以下に本発明を詳述する。

【 0 0 1 1 】

本発明の電解質材料は、エーテル結合を側鎖に有する重合体、電解質塩及び支持体を含んで構成されるものであるが、エーテル結合を側鎖に有する重合体、電解質塩及び支持体を含むものである限り、その他の成分を含んでいてもよい。

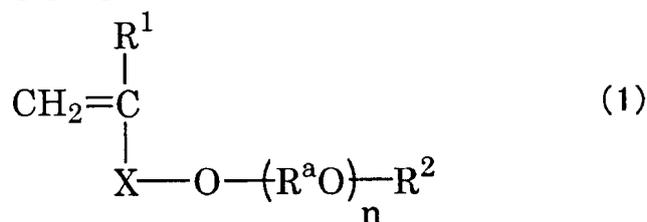
20

【 0 0 1 2 】

上記エーテル結合を側鎖に有する重合体は、下記一般式 ( 1 ) ;

【 0 0 1 3 】

【 化 2 】



30

【 0 0 1 4 】

(式中、 $\text{R}^1$  は、水素原子又はメチル基を表す。 $\text{X}$  は、メチレン基又は直接結合を表す。 $\text{R}^a$  は、同一又は異なって、炭素数 1 ~ 4 の直鎖又は分岐鎖を有する炭化水素基を表す。 $\text{R}^2$  は、直鎖、分岐鎖又は環状構造を有する炭素数 1 ~ 18 の炭化水素基を表す。 $n$  は、 $\text{R}^a\text{O}$  で表される基の平均付加モル数を表す。) で表される単量体を含む単量体成分を重合して得られる重合体を含むものである。このような単量体単位から得られる重合体は、側鎖にエーテル結合を介して結合したオキシアルキレン構造を有するものとなる。このような構造を有する重合体は、オキシアルキレン構造を有することにより、良好なイオン伝導性を発揮することができ、室温以下の低温領域でもイオン伝導性を発揮することができる。また、室温を超える高温領域においても、優れたイオン伝導性を発揮することができる。低温域から高温域に渡る幅広い温度域においてイオン伝導性を発揮することができる。また、重合体が構造中にカルボニル構造を有すると、リチウムとの相互作用が強くなり過ぎ、イオン伝導性が低下する要因となるが、一般式 ( 1 ) の単量体のように、エーテル結合を介してオキシアルキレン構造が結合したエーテル結合性官能基を有するものであると、この相互作用が適度に抑制され、リチウムイオン電池の材料として好適に用いることができるものとなる。

40

本発明の電解質材料が含む重合体を得るための単量体成分は、一般式 ( 1 ) で表される単量体を 1 種含んでいてもよく、2 種以上含んでいてもよい。また、本発明の電解質材料は、一般式 ( 1 ) で表される単量体を含む単量体成分から得られる重合体を含むものである限り、その他の構造を有するエーテル結合を側鎖に有する重合体を含んでいてもよい。

50

上記一般式(1)で表される単量体を含む単量体成分から得られる重合体(以下、重合体(A)ともいう。)の詳細については後述する。

【0015】

本発明の電解質材料はまた、上記重合体(A)及び/又は上記電解質塩を支持するための支持体を含んで構成されるものである。上記支持体によって重合体(A)及び/又は電解質塩を支持することにより、得られる電解質膜の機械的強度を向上させることができ、リチウムイオン電池をはじめとする二次電池に搭載することが可能となる。

上記支持体としては、重合体(A)及び/又は電解質塩を支持することができるものであれば特に限定されないが、織布、不織布、多孔質膜及びガラス成形体からなる群より選択される少なくとも1種からなるものであることが好ましい。支持体がこのような形態であると、重合体(A)及び/又は電解質塩を支持体に含浸させることができるため、得られる電解質膜がイオン伝導性に一層優れたものとなる。

10

【0016】

上記織布及び上記不織布としては、具体的に、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリメチルペンテン等のポリオレフィン系樹脂、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステル系樹脂、ナイロン等のポリアミド系樹脂、ポリパラフェニレンテレフタルアミド等のアラミド系樹脂、アクリル系樹脂、ポリビニルアルコール系樹脂、セルロース系樹脂等の樹脂；アルミナ繊維、セラミックス繊維、ガラス繊維等からなるものを挙げることができる。

上記多孔質膜としては、例えば、ポリプロピレン、ポリエチレン、エチレン-プロピレン共重合体等のポリオレフィン系樹脂、ポリエステル系樹脂、四フッ化エチレン-パーフルオロアルコキシエチレン共重合体等のフッ素樹脂、ポリエーテルエーテルケトン、ポリブチレンテレフタレート、ポリフェニレンサルファイド、ポリアミド系樹脂等の樹脂からなるものを挙げることができる。

20

上記ガラス成形体としては、ガラスクロス等を挙げることができる。

これら支持体としては、更に親水性を向上させるために、界面活性剤を付与する方法、発煙硫酸、クロルスルホン酸等の化学薬品によるスルホン化、フッ素化、グラフト化処理等の方法、又は、コロナ放電やプラズマ放電等による方法によって親水化処理したものをを用いても良い。

なお、使用する支持体としてはこれらに限定されるものではないが、使用する支持体として好ましくは、ポリエステル系樹脂、アラミド系樹脂、ポリビニルアルコール系樹脂、セルロース系樹脂、ガラス繊維からなる織布及び不織布、ポリエステル系樹脂からなる多孔質膜であり、より好ましくは、ポリエステル系樹脂、セルロース系樹脂、ガラス繊維からなる織布及び不織布である。

30

【0017】

上記支持体は保水率が100%以上であることが好ましい。保水率がこのような範囲にあると、上記重合体(A)及び/又は上記電解質塩を支持体に容易に含浸させることができ、また支持体への保持力も高くなるため、得られる電解質膜の機械的強度が一層優れたものとなる。また、このような支持体を用いることで、得られる電解質膜が高い放電容量を維持したまま、より安定的に充放電が可能な良好なサイクル特性を有するものとなる。これらは、本発明の電解質材料が含む重合体とこのような保水率を有する支持体との親和性が高いことを要因とするものであると考えられる。

40

保水率としてより好ましくは150%以上であり、更に好ましくは、200%以上である。特に好ましくは、300%以上である。

支持体の保水率は、一定の大きさに切り取った支持体を一定時間水に浸した後、水切りを行った後の保水重量を測定し、支持体に含まれる水の重量(保水重量-水に浸す前の支持体重量)の、水に浸す前の支持体重量に対する割合から求めることができる。

【0018】

上記支持体はまた、厚みが1~200 $\mu\text{m}$ であることが好ましい。支持体の厚みがこのような範囲にあると、上記重合体(A)及び/又は上記電解質塩を支持体に含浸させた場合に電解質膜におけるそれらの成分の割合を高めることができ、得られる電解質膜のイオン

50

伝導性を一層向上させることができる。

上記支持体の厚みとしてより好ましくは、1 ~ 100 μmであり、更に好ましくは、5 ~ 70 μmであり、特に好ましくは、10 ~ 50 μmである。

【0019】

本発明において用いられる電解質塩は、 $R^3SO_2N^-SO_2R^4$  ( $R^3$  及び  $R^4$  は、同一又は異なって、F、 $CF_3$ 、 $C_2F_5$  のいずれかを表す。)、 $PF_6^-$ 、 $BF_4^-$ 、 $CF_3SO_3^-$ 、 $[B(CN)_{4-m}(R^5)_m]^-$  (式中、 $R^5$  は独立して、水素原子、ハロゲン原子又は原子数1 ~ 30の有機置換基を表し、mは0 ~ 3の整数を表す。) からなる群より選択される少なくとも1種のアニオンと、アルカリ金属カチオンとからなるイオン性化合物を含むものであることが好ましい。

上記電解質塩としては、上記イオン性化合物を1種含んでいてもよく、2種以上含んでいてもよい。また、本発明の電解質材料が上記イオン性化合物以外の、その他の電解質塩を含んでいてもよい。

上記アニオンとしては、 $R^3SO_2N^-SO_2R^4$  ( $R^3$  及び  $R^4$  は、同一又は異なって、F、 $CF_3$ 、 $C_2F_5$  のいずれかを表す。)、 $PF_6^-$ 、及び、 $[B(CN)_{4-m}(R^5)_m]^-$  (式中、 $R^5$  は独立して、水素原子、ハロゲン原子又は原子数1 ~ 30の有機置換基を表し、mは0 ~ 3の整数を表す。) からなる群より選択される少なくとも1種であることがより好ましく、 $R^3'SO_2N^-SO_2R^4'$  ( $R^3'$  及び  $R^4'$  は、同一若しくは異なって、F又は $CF_3$ を表す。)、及び、 $[B(CN)_{4-m}(R^5)_m]^-$  (式中、 $R^5$  は独立して、水素原子、ハロゲン原子又は原子数1 ~ 30の有機置換基を表し、mは0 ~ 3の整数を表す。) からなる群より選択される少なくとも1種であることが更に好ましい。

【0020】

上記アルカリ金属カチオンとしては、リチウムカチオンを用いることが好ましい。イオン性化合物としてこのようなものを用いると、本発明の電解質材料が電解質として更に好適に用いることができるものとなる。上記イオン性化合物の好適な具体例としては、リチウムビストリフルオロメタンスルホニルイミド (LiTFSI)、リチウムジフルオロスルホニルイミド (LiFSI)、リチウムテトラシアノボレート (LiTCB) を挙げるることができる。

【0021】

上記イオン性化合物の含有量は、本発明において用いられるエーテル結合を側鎖に有する重合体100質量%に対して、1 ~ 50質量%であることが好ましい。イオン性化合物の含有量がこのような範囲であると、更に良好なイオン伝導性を発揮する電解質となる。より好ましくは、本発明において用いられるエーテル結合を側鎖に有する重合体100質量%に対して、1 ~ 40質量%であり、更に好ましくは、1 ~ 30質量%である。

【0022】

本発明の電解質材料においては、上記重合体(A)及び/又は上記電解質塩が上記支持体に含浸及び保持されていることが好ましい。これにより、重合体(A)及び/又は電解質塩を支持体内部にも存在させることができるため、支持体内部におけるそれらの成分の割合を高めることができ、得られる電解質膜のイオン伝導性を一層向上させることができる。より好ましくは、上記重合体(A)及び上記電解質塩が上記支持体に含浸及び保持されていることである。

【0023】

以下に、上記重合体(A)の好ましい形態について更に詳述する。

上記一般式(1)中、 $R^a$ の炭素数1 ~ 4の直鎖又は分岐鎖を有する炭化水素基としては、メチレン(- $CH_2$ -)、エチレン(- $CH_2CH_2$ -)、トリメチレン(- $CH_2CH_2CH_2$ -)、テトラメチレン(- $CH_2CH_2CH_2CH_2$ -)等の、直鎖のアルキレン基；エチリデン[- $CH(CH_3)$ -]、プロピレン[- $CH(CH_3)CH_2$ -]、プロピリデン[- $CH(CH_3)CH_2$ -]、イソプロピリデン[- $C(CH_3)_2$ -]、ブチレン[- $CH(CH_3)CH_2$ -]、イソブチレン[- $C(CH_3)_2C$

10

20

30

40

50

$H_2 - ]$ 、ブチリデン [  $-CH(CH_3CH_2CH_2)-$  ]、イソブチリデン [  $-CH(CH(CH_3)_2)-$  ] 等の分岐鎖のアルキレン基等が挙げられる。

これらの中でも、メチレン、エチレン、トリメチレン、テトラメチレン等の直鎖アルキレン基、プロピレン、プロピリデン、ブチレン、ブチリデン等の分岐鎖アルキレン基が好ましい。より好ましくは、エチレン、トリメチレン、テトラメチレン、プロピレン、プロピリデン、ブチレンである。

上記一般式(1)において、 $R^a$  は1種であっても2種以上であってもよい。 $R^a$  が2種以上である場合、 $-(R^aO)-$  で表されるオキシアルキレン基の付加形態は、ブロック状、ランダム状等のいずれの形態であってもよい。

#### 【0024】

上記一般式(1)における $R^aO$ で表される基の平均付加モル数を表す $n$ は、 $R^aO$ で表される基を構成するオキシアルキレン基の種類によっても異なるが、1~50の範囲であることが好ましい。オキシアルキレン構造の平均の繰り返し数が1~50であると、ポリマーの結晶化温度がより低くなり、室温以下の低温領域でのイオン伝導性がより良好に発揮される。繰り返し数が50を超えるとポリエーテル構造の影響が強くなり、結晶化しやすいなどの問題が生じる。 $n$ は、より好ましくは、2~30であり、更に好ましくは、4~30であり、最も好ましくは、6~30である。なお、特に、 $R^aO$ で表される基がオキシエチレン基からなる場合には、 $n$ はより好ましくは、2~30であり、更に好ましくは、4~20であり、最も好ましくは、6~14である。

このように、オキシアルキレン構造の平均の繰り返し数がある程度大きい方が、重合体の室温以下の低温領域でのイオン伝導性は更に良好に発揮されることとなる。この効果は、重合体中のオキシアルキレン構造の平均の繰り返し数が大きくなると、重合体の物性へのオキシアルキレン構造の寄与が大きくなって、低温では凍結してしまう等により性能が低下してしまうことが予想されるところ、却って、更に良好なイオン伝導性を発揮したという点で意外な効果である。

#### 【0025】

上記一般式(1)中、 $R^2$  の、直鎖、分岐鎖又は環状構造を有する炭素数1~18の炭化水素基としては、メチル、エチル、 $n$ -プロピル、イソプロピル、 $n$ -ブチル、 $n$ -ヘキシル、 $n$ -オクチル、イソブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル等の、炭素数1~18の脂肪族又は脂環式アルキル基；フェニル、ナフチル、アントリル、フェナントリル等の、炭素数6~18のアリール基；*o*-、*m*-若しくは*p*-トリル、2,3-若しくは2,4-キシリル、メシチル等の、アルキル基で置換されたアリール基；ピフェニリル等の、(アルキル)フェニル基で置換されたアリール基；ベンジル、フェネチル、ベンズヒドリル、トリチル等の、アリール基で置換されたアルキル基等が挙げられる。

$R^2$  の炭素数が大きすぎると、得られる重合体のガラス転移温度が低くなるものの、疎水性が向上するため好ましくない。これらの中でも、メチル、エチル、 $n$ -プロピル、イソプロピル、 $n$ -ブチル、 $n$ -ヘキシル、 $n$ -オクチル、イソブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル等の炭素数1~8の脂肪族が好ましい。より好ましくは、メチル、エチル、 $n$ -プロピル、イソプロピル、 $n$ -ブチル、 $n$ -ヘキシル、 $n$ -オクチルである。

また、重合体の誘電率を高めるために、 $R^2$  にカーボネート基やエステル基などの極性置換基を含ませることが有効である。

#### 【0026】

上記一般式(1)において、 $X$  が直接結合である場合、一般式(1)で表される単量体は、ビニルエーテル系単量体となり、上記一般式(1)において、 $X$  がメチレン基である場合、一般式(1)で表される単量体は、(メタ)アリル系単量体となる。これらいずれの構造のものも、上記特性を発揮し、電解質材料に用いられる重合体の単量体成分として好適に用いることができる。すなわち、一般式(1)における $X$  が直接結合であることは、本発明の好適な実施形態の1つである。更に、一般式(1)における $X$  がメチレン基であることもまた、本発明の好適な実施形態の1つである。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 2 7 】

上記一般式(1)で表される単量体の製造方法は特に制限されないが、ビニルエーテル基や(メタ)アリル基を含むハロゲン化物と、ポリエーテルジオールの片末端の水酸基の水素を炭化水素基で置換した化合物とを塩基性化合物の存在下、脱塩反応させる方法等が挙げられる。また、上記一般式(1)でXが直接結合である単量体の製造方法としてポリエーテルジオールの片末端の水酸基の水素を炭化水素基で置換した化合物を塩基性触媒の存在下で分子内脱水させる方法等が挙げられる。その他、上記一般式(1)におけるnの数が大きい、すなわち、オキシアルキレン構造の繰り返し数の大きい単量体を製造する場合には、オキシアルキレン構造の繰り返し数の小さいポリエーテルジオールの片末端の水酸基の水素をビニルエーテル基や(メタ)アリル基に置換した構造を有する化合物に、付加反応触媒の存在下でアルキレンオキシドを付加し、得られた付加物とハロゲン化アルキルとを塩基性化合物の存在下、脱塩反応させる方法等が挙げられる。

10

## 【 0 0 2 8 】

脱塩反応させる塩基性化合物としては、特に限定されるものではないが、具体的には、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化セシウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム等のアルカリ(土類)金属水酸化物等が挙げられ、分子内脱水させる際に用いる塩基性触媒としては、上記アルカリ(土類)金属水酸化物の他、炭酸水素リチウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素セシウム、炭酸水素マグネシウム、炭酸水素カルシウム、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸セシウム、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム等のアルカリ(土類)金属炭酸塩；酢酸リチウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸セシウム、酢酸マグネシウム、酢酸カルシウム等のアルカリ(土類)金属カルボン酸塩；ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、ナトリウムブトキシド、カリウムメトキシド、カリウムエトキシド、カリウムブトキシド等のアルカリ(土類)金属アルコキシド；アンモニア、メチルアミン、エチルアミン、ブチルアミン、エタノールアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジブチルアミン、ジエタノールアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン、トリス(2-エチルヘキシル)アミン、トリエタノールアミン、エチレンジアミン、テトラメチルエチレンジアミン、トレン、1,4-ジアザビシクロ[2,2,2]オクタン、アニリン、メチルアニリン、ジメチルアニリン、ピリジン、ピペリジン、ピコリン、N,N-ジメチル-p-トルイジン、ルチジン、キノリン、イソキノリン、コリジン等のアミン類；等

20

30

また、上記付加反応触媒としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、水酸化マグネシウム等の金属水酸化物、水素化ナトリウム、水素化カリウム等の金属水素化物、ブチルリチウム、メチルリチウム、フェニルリチウム等の有機金属化合物、三フッ化ホウ素、四塩化チタン等のルイス酸、ナトリウムメトキシド、カリウムメトキシド等の金属アルコキシド等を用いることができる。

塩基性化合物、塩基性触媒、付加反応触媒の使用量は、反応原料の量等に応じて適宜設定することができる。

## 【 0 0 2 9 】

本発明において用いられる重合体は、上記一般式(1)で表される単量体を含む単量体成分から得られるものであるが、単量体成分は、一般式(1)で表される単量体と共重合可能な他の単量体を含んでいてもよく、上記一般式(1)で表される単量体がビニルエーテル系単量体である場合には、他の単量体を含むことが好ましい。

40

他の単量体としては、ラジカル共重合可能な重合性化合物として(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸フェニル、(メタ)アクリル酸ベンジル、(メタ)アクリル酸ジシクロペンタニル、(メタ)アクリル酸イソボルニル、(メタ)アクリル酸2-(アセトアセトキシ)エチル、(メタ)アクリル酸等の(メタ)アクリル酸エステル類；(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシプロピル、

50

(メタ)アクリル酸4-ヒドロキシブチル、メチル( -ヒドロキシメチル)アクリレート、エチル( -ヒドロキシメチル)アクリレート、カプロラクトン変性ヒドロキシ(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸4-ヒドロキシメチルシクロヘキシルメチル等の水酸基含有(メタ)アクリル酸エステル類；アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、クロトン酸、イタコン酸、無水マレイン酸、カルボキシル基末端カプロラクトン変性(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸スルホエチル、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルアシッドホスフェート等の酸性官能基含有重合性単量体類；スチレン、  
 -メチルスチレン、ビニルトルエン、ジビニルベンゼン、酢酸ビニル、塩化ビニル、塩化ビニリデン等のビニル化合物類；ビニルトリクロルシラン、ビニルトリス( -メトキシエトキシ)シラン、ビニルトリエトキシシラン等の珪素含有重合性単量体類；(メタ)ア  
 10  
 クリル酸トリフルオロエチル、(メタ)アクリル酸オクタフルオロペンチル、(メタ)アクリル酸ヘプタドデカフルオロデシル、(メタ)アクリル酸パーフロロオクチルエチル等のハロゲン含有(メタ)アクリル酸エステル類；(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、N-イソプロピル(メタ)アクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリル酸N,N'-ジメチルアミノエチル、N-メチル-N-ビニルホルムアミド、N-ビニルピリジン、N-ビニルイミダゾール、N-ビニルピロリドン、N-フェニルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、2-イソプロペニル-2-オキサゾリン等の窒素原子含有重合性単量体類；エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、  
 20  
 トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ビロキシエチル(メタ)アクリレート、ビロキシエトキシエチル(メタ)アクリレート等の多官能性重合性単量体類；(メタ)アクリル酸グリシジル、(メタ)アクリル酸 -メチルグリシジル、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル(メタ)アクリレート等のエポキシ基含有重合性単量体類；2-(メタ)アクリロイルオキシエチルイソシアネート、(メタ)アクリロイルイソシアネート、m-イソプロペニル- , ジメチルベンジルイソシアネート等のイソシアネート基含有重合性単量体類；4-(メタ)アクリロイルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、1-(メタ)アクリロイル-4-シアノ-4-(メタ)アクリロイルアミノ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン等の紫外線安定性重合性単量体類等が挙げられ、これらの1種又は2種以上を用いることができる。

#### 【0030】

また、カチオン共重合可能な重合性化合物としてメチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、2-エチルヘキシルビニルエーテル、n-ノニルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、メトキシエチルビニルエーテル、エトキシエチルビニルエーテル、メトキシエトキシエチルビニルエーテル、エトキシエトキシエチルビニルエーテル、メトキシポリエチレングリコールビニルエーテル、2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、4-ヒドロキシブチルビニルエーテル、ジエチレングリコールモノビニルエーテル、ポリエチレングリコールモノビニルエーテル、  
 40  
 クロルエチルビニルエーテル等の単官能ビニルエーテル類；スチレン、 -メチルスチレン、ビニルトルエン、酢酸アリル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、安息香酸ビニル等の単官能ビニル化合物類；メチルグリシジルエーテル、エチルグリシジルエーテル、ブチルグリシジルエーテル、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル、ラウリルグリシジルエーテル、シクロヘキシルグリシジルエーテル、メトキシエチルグリシジルエーテル、エトキシエチルグリシジルエーテル、メトキシエトキシエチルグリシジルエーテル、エトキシエトキシエチルグリシジルエーテル、メトキシポリエチレングリコールグリシジルエーテル等の単官能エポキシ化合物類；3-メチル-3-ヒドロキシメチルオキセタン、3-エチル-3-ヒドロキシメチルオキセタン、3-メチル-3-フェノキシメチルオキセタン、3-エチル-3-フェノキシメチルオキセタン、3-メチル-3-(2-エチルヘキシ  
 50

ロキシメチル)オキセタン、3-エチル-3-(2-エチルヘキシロキシメチル)オキセタン等の単官能脂環式エーテル化合物類；エチレングリコールジビニルエーテル、ジエチレングリコールジビニルエーテル、ポリエチレングリコールジビニルエーテル、プロピレングリコールジビニルエーテル、ブチレングリコールジビニルエーテル、ヘキサンジオールジビニルエーテル等の多官能ビニルエーテル類；ジビニルベンゼン等の多官能ビニル化合物類；エチレングリコールジグリシジルエーテル、ジエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、等の多官能エポキシ化合物類；ジ[1-メチル(3-オキセタニル)]メチルエーテル、ジ[1-エチル(3-オキセタニル)]メチルエーテル、1,4-ビス{[(3-メチル-3-オキセタニル)メトキシ]メチル}ベンゼン、1,4-ビス{[(3-エチル-3-オキセタニル)メトキシ]メチル}ベンゼン、ビス{4-[(3-メチル-3-オキセタニル)メトキシ]メチル}ベンジルエーテル、ビス{4-[(3-エチル-3-オキセタニル)メトキシ]メチル}ベンジルエーテル等の多官能脂環式エーテル化合物類；エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、テトラヒドロフラン等の環状エーテル類等が挙げられ、これらの1種又は2種以上を用いることができる。

10

#### 【0031】

上記他の単量体の中でも、好ましくは、多官能モノマーである。単量体成分が多官能モノマーを含むものであると、得られる重合体が分子内に架橋性官能基を有するものとなる。このような分子内に架橋性官能基を有する重合体は、そのままでも、電解質材料の成分として好適に用いることができるものであるが、この重合体に架橋構造を形成することで、更に、硬化性や塗膜性等の特性に優れたものとすることができる。

20

すなわち、本発明において用いられる重合体が分子内に架橋性官能基を有する架橋性重合体であることは、本発明の好適な実施形態の1つである。

また、本発明において用いられる重合体の単量体成分として、上記一般式(1)で表される単量体のうちオキシアルキレン構造の平均の繰り返し数が大きいもの、及び、多官能モノマーが用いられると、得られる重合体は、特に良好なイオン伝導性を発揮することができる、室温以下の低温領域でも高いイオン伝導性を発揮することができるものとなる。すなわち、上記重合体が上記一般式(1)で表される単量体を含む単量体成分から得られる重合体を含み、上記一般式(1)におけるnは、6~30であり、上記重合体は、分子内に架橋性官能基を有する架橋性重合体である形態もまた、本発明の好適な実施形態の1つである。

30

#### 【0032】

上記他の単量体の中でも特に好ましくは、ビニロキシエチル(メタ)アクリレート、ビニロキシエトキシエチル(メタ)アクリレート等のビニルエーテル基含有(メタ)アクリル酸エステル類である。最も好ましくは、ビニロキシエトキシエチルアクリレートである。このように、上記架橋性重合体が、更に、ビニルエーテル基含有(メタ)アクリル酸エステル類を含む単量体成分から得られる重合体であることは、本発明の好適な実施形態の1つである。

また、上記重合体が、上記一般式(1)で表される単量体、及び、ビニロキシエトキシエチルアクリレートを含む単量体成分から得られる重合体である形態もまた、本発明の好適な実施形態の1つである。

40

#### 【0033】

本発明の電解質材料が含む重合体は、架橋構造を有するものであることが好ましい。架橋構造を有することにより、上記のように、更に、硬化性や塗膜性等の特性に優れたものとするすることができる。架橋構造を有する重合体としては、架橋構造を有するものである限り特に制限されないが、上記分子内に架橋性官能基を有する重合体において、重合体が有する架橋性官能基を反応させることで架橋構造を形成した重合体が好ましい。

すなわち、本発明の電解質材料が、重合体の分子内にある架橋性官能基を反応させることで得られる架橋した重合体を含むことは、本発明の好適な実施形態の1つである。

50

なお、本発明において「電解質材料」とは、構成成分であるエーテル結合を側鎖に有する重合体が、分子内に架橋性官能基を有する重合体である場合、該重合体の架橋反応が行われる前の分子内に架橋性官能基を有した状態の重合体、該重合体の架橋反応が終了し架橋構造を形成した状態の重合体（架橋体）、いずれを含むものも表しているが、特に、上記重合体の架橋反応が行われる前の分子内に架橋性官能基を有した重合体を含むものを「電解質材料原料組成物」、上記重合体の架橋反応が終了し架橋構造を形成した重合体を含むものを「電解質材料」、とすることで区別することもできる。

【0034】

単量体成分がその他の単量体を含む場合、一般式(1)で表される単量体の割合は、単量体成分全体100質量%に対して、10質量%以上、99.9質量%以下であることが好ましい。一般式(1)で表される単量体の割合がこのような範囲であると、得られる重合体が、イオン伝導性に優れ、また、低温領域においても、イオン伝導性を発揮する材料となる。より好ましくは、30質量%以上、99.9質量%以下であり、更に好ましくは、50質量%以上、99.9質量%以下である。

10

【0035】

また単量体成分が、その他の単量体として多官能モノマーを含む場合、多官能モノマーの割合は、単量体成分全体100質量%に対して、0.1質量%以上、90質量%以下であることが好ましい。多官能モノマーの割合がこのような範囲であると、得られる重合体が、イオン伝導性に優れた材料となる。より好ましくは、0.1質量%以上、70質量%以下であり、更に好ましくは、0.1質量%以上、50質量%以下である。

20

【0036】

本発明における重合体の重量平均分子量は、200万以下であることが好ましい。重合体の重量平均分子量がこのような範囲にあると、取り扱いが容易な粘度となる。より好ましくは、50万以下であり、更に好ましくは、400~20万であり、特に好ましくは、500~10万である。

重量平均分子量は、以下の測定条件下で、GPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）測定により求めることができる。

測定機器：HLC-8120

分子量カラム：G5000HXL、GMHXL-L（いずれも東ソー社製）を直列に接続して使用

30

溶離液：テトラヒドロフラン

検量線用標準物質：ポリスチレン

測定方法：溶離液に測定対象物の固形分が0.3質量%となるように溶解し、フィルターにてろ過したものを測定する。

【0037】

上記重合体は、ガラス転移温度（ $T_g$ ）が20以下、-150以上であることが好ましい。ガラス転移温度がこのような範囲にあると、温度が0以下の低温領域においても、イオン伝導性を発揮することができ、電解質材料を幅広い温度領域でイオン伝導性を発揮するものとすることができる。より好ましくは、-40以下であり、更に好ましくは、-60以下である。

40

重合体のガラス転移温度は、既に得られている知見に基づいて決定されてもよいし、単量体成分の種類や使用割合によって制御されてもよいが、理論上は、以下の計算式より算出され得る。

【0038】

【数1】

$$\frac{1}{T_g'} = \left[ \frac{W_1'}{T_1} + \frac{W_2'}{T_2} + \dots + \frac{W_n'}{T_n} \right]$$

50

## 【0039】

式中、 $T_g'$  は、共重合体の  $T_g$  (絶対温度) である。 $W_1'$ 、 $W_2'$ 、 $\dots$ 、 $W_n'$  は、全単量体成分に対する各単量体の質量分率である。 $T_1$ 、 $T_2$ 、 $\dots$ 、 $T_n$  は、各単量体成分からなるホモポリマー (単独重合体) のガラス転移温度 (絶対温度) である。

## 【0040】

上記重合体の結晶化温度は、重合体の重量平均分子量に依存し、一般式 (1) で表される単量体のオキシアルキレン基の平均付加モル数により調整することができる。また、単量体成分が一般式 (1) で表される単量体以外の他の単量体を含む場合には、その含有割合を増やすことでも調整することができる。上記重合体は非晶質状態であることが最も好ましい。

10

## 【0041】

本発明の電解質材料に含まれるエーテル結合を側鎖に有する重合体が分子内に架橋性官能基を有するものである場合、まず、プレポリマーを製造した後、架橋反応を行うことにより架橋構造を有する重合体を製造することが好ましい。このような製造方法により製造される架橋構造を有する重合体であると、塗膜成形が良い、負極と良好な界面を形成するなど、加工性が向上するという利点がある。

## 【0042】

本発明において用いられる重合体は、以下の重合方法で合成することができる。以下の重合方法は、上記プレポリマーを製造した後に架橋構造を形成させて得られる架橋構造を有する重合体だけでなく、本発明において用いられる重合体の全てについて用いることができる。

20

## (1) ラジカル重合

単量体成分を重合させる際には、重合開始剤を用いることができる。ラジカル重合開始剤としては、例えば、2, 2'-アゾビス-(2-メチルブチロニトリル)、tert-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、ベンゾイルパーオキシド、ジ-tert-ブチルパーオキシドなどが挙げられるが、本発明は、かかる例示のみに限定されるものではない。これらの重合開始剤は、それぞれ単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。重合開始剤の量は、得られるアクリル系重合体の所望する物性などに応じて適宜設定すればよいが、通常、単量体成分100質量%あたり、好ましくは0.01~50質量%、より好ましくは0.05~20質量%である。

30

単量体成分を重合させる際の重合条件は、重合方法に応じて適宜設定すればよく、特に限定されるものではない。重合温度は、好ましくは室温(25℃)~200℃、より好ましくは室温(25℃)~140℃である。反応時間は、単量体成分の重合反応が完結するように適宜設定すればよい。

## 【0043】

## (2) カチオン重合

カチオン重合は、通常用いられる方法で行うことができる。カチオン重合開始剤としては、ヘテロポリ酸、熱潜在カチオン重合開始剤、過塩素酸、硫酸、リン酸、パラトルエンスルホン酸、ピクリルスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、トリクロロ酢酸、トリフルオロ酢酸等のプロトン酸；3弗化ホウ素、臭化アルミニウム、塩化アルミニウム、5塩化アンチモン、塩化第2鉄、4塩化スズ、4塩化チタン、塩化水銀、塩化亜鉛等のルイス酸；その他として、ヨウ素、トリフェニルクロロメタン等を使用することができる。

40

## 【0044】

上記ヘテロポリ酸としては、例えば骨格酸の中心原子がタングステン、モリブデン、バナジウム等が選ばれ、ヘテロ原子がリン、ケイ素、ゲルマニウム、チタン、ジルコニウム、ホウ素、ヒ素、コバルト等から選ばれた原子からなるケギン構造を有するポリ酸であり、例えば、リンタングステン酸、ケイタングステン酸、リンモリブデン酸、ケイモリブデン酸、ホウタングステン酸、ホウモリブデン酸、コバルトモリブデン酸、コバルトタングステン酸、ヒ素タングステン酸、ゲルマニウムタングステン酸、リンモリブドタングステン

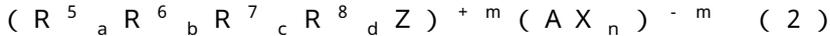
50

酸、ホウモリブドタンゲステン酸等が挙げられる。これらの中でも、リンタンゲステン酸が無着色、溶解性及び重合開始能力の点で特に好ましい。

本発明に用いられるヘテロポリ酸は部分的に中和された塩でも使用できる。これらの部分中和塩としては、例えば、ナトリウム塩、カリウム塩、セシウム塩、有機アミン塩、アンモニウム塩等が挙げられる。ヘテロポリ酸の部分中和塩は調製してから反応系中に添加してもよいが、ビニルエーテル中でヘテロポリ酸と塩基とを反応させることにより生成させてもよい。

#### 【0045】

上記熱潜在性硬化触媒としては、例えば、下記一般式(2)；



(式中、Zは、S、Se、Te、P、As、Sb、Bi、O、N及びハロゲン元素からなる群より選ばれる少なくとも一つの元素を表す。R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>及びR<sup>8</sup>は、同一又は異なって、有機基を表す。a、b、c及びdは、0又は正数であり、a、b、c及びdの合計はZの価数に等しい。カチオン(R<sup>5</sup><sub>a</sub>R<sup>6</sup><sub>b</sub>R<sup>7</sup><sub>c</sub>R<sup>8</sup><sub>d</sub>Z)<sup>+</sup><sup>m</sup>はオニウム塩を表す。Aは、ハロゲン化物錯体の中心原子である金属元素又は半金属元素(metalloid)を表し、B、P、As、Al、Ca、In、Ti、Zn、Sc、V、Cr、Mn、Coからなる群より選ばれる少なくとも一つである。Xは、ハロゲン元素を表す。mは、ハロゲン化物錯体イオンの正味の電荷である。nは、ハロゲン化物錯体イオン中のハロゲン元素の数である。)で表される化合物が好適である。

#### 【0046】

上記一般式(2)の陰イオン(AX<sub>n</sub>)<sup>-</sup><sup>m</sup>の具体例としては、テトラフルオロボレート(BF<sub>4</sub><sup>-</sup>)、ヘキサフルオロホスフェート(PF<sub>6</sub><sup>-</sup>)、ヘキサフルオロアンチモネート(SbF<sub>6</sub><sup>-</sup>)、ヘキサフルオロアルセネート(AsF<sub>6</sub><sup>-</sup>)、ヘキサクロロアンチモネート(SbCl<sub>6</sub><sup>-</sup>)等が挙げられる。更に一般式AX<sub>n</sub>(OH)<sup>-</sup>で表される陰イオンも用いることができる。また、その他の陰イオンとしては、過塩素酸イオン(ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>)、トリフルオロメチル亜硫酸イオン(CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>)、フルオロスルホン酸イオン(FSO<sub>3</sub><sup>-</sup>)、トルエンシルホン酸イオン、トリニトロベンゼンシルホン酸イオン等が挙げられる。

#### 【0047】

上記熱潜在性硬化触媒の具体的な商品としては、例えば、下記の商品等が挙げられる。ジアゾニウム塩タイプ：AMERICUREシリーズ(アメリカン・キャン社製)、ULTRASETシリーズ(アデカ社製)、WPAGシリーズ(和光純薬工業社製)、ヨードニウム塩タイプ：UVEシリーズ(ゼネラル・エレクトリック社製)、FCシリーズ(3M社製)、UV9310C(GE東芝シリコン社製)、Photoinitiator 2074(ローヌプーラン社製)、WPIシリーズ(和光純薬工業社製)、スルホニウム塩タイプ：CYRACUREシリーズ(ユニオンカーバイド社製)、UVIシリーズ(ゼネラル・エレクトリック社製)、FCシリーズ(3M社製)、CDシリーズ(サトマー社製)、オプトマーSPシリーズ・オプトマーCPシリーズ(アデカ社製)、サンエイドSIシリーズ(三新化学工業社製)、CIシリーズ(日本曹達社製)、WPAGシリーズ(和光純薬工業社製)、CPIシリーズ(サンアプロ社製)等が挙げられる。

#### 【0048】

また上記カチオン重合開始剤以外にも、光の作用によりカチオン種を発生し重合を開始させる、いわゆる光カチオン重合開始剤を用いることも可能である。光カチオン重合開始剤としては、トリフェニルホスホニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルホスホニウムヘキサフルオロホスフェート、p-(フェニルチオ)フェニルジフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、4-クロルフェニルジフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、(2,4-シクロペンタジエン-1-イル)[(1-メチルエチル)ベンゼン]-鉄-ヘキサフルオロホスフェート等のルイス酸のオニウム塩等を使用することができる。

#### 【0049】

10

20

30

40

50

上記カチオン重合開始剤および/または光カチオン重合開始剤はそれぞれ単独で、あるいは2種以上併用して使用しても良い。また本発明で開始剤使用量は原料に用いる単量体に対して、1 ppm ~ 30 質量%であり、好ましくは5 ppm ~ 20 質量%、特に好ましくは10 ppm ~ 10 質量%が好ましい。1 ppm未滿の使用量では重合が開始されない場合があり、30 質量%を超える使用量では重合が激しくなりすぎて反応が制御できなくなったり、得られる重合体の分子量が低くなったり、生成物の着色が起こったりする場合がある。

#### 【0050】

上記単量体を重合する際は、バルクで重合を行ってもよく、反応温度や粘度をコントロールするため溶剤を使用してもよい。重合触媒と重合溶媒とを用いて、重合体を製造する際には、単量体組成物を溶媒の中で攪拌しながら重合を行うようにする。このような重合の方法としては、例えば、溶液重合法、分散重合法、懸濁重合法、乳化重合法などが挙げられ、この中でも溶液重合法が生産性に優れているためより好ましい。更には、予め仕込んだ溶媒に原料となる単量体組成物を供給しながら重合を行う溶液重合法が、反応熱を除熱しやすい等の安全性の観点から特に好ましい。

10

#### 【0051】

上記単量体を重合する際に使用する溶媒としては、特に制限はないが、トルエン、キシレンなどの芳香族系溶媒；プロピレングリコールメチルエーテル、ジプロピレングリコールメチルエーテル、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサンなどのエーテル系溶媒；酢酸エチル、酢酸ブチル、セロソルブアセテートなどのエステル系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジアセトンアルコールなどのケトン系溶媒；ジメチルホルムアミドなどのアミド系溶媒；クロロホルム、トリクロロエチレン等のハロゲン化炭化水素；アセトニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル類；ヘキサンやオクタン等の脂肪族炭化水素類；シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等の飽和環状炭化水素などの有機溶媒が挙げられるが、本発明は、かかる例示のみに限定されるものではない。これらの溶媒は、それぞれ単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。溶媒の量は、重合条件、単量体成分の組成、得られるアクリル系重合体の濃度などを考慮して適宜決定すればよい。また、高分子量重合体を得るためには、芳香族炭化水素類、脂肪族炭化水素類、飽和環状炭化水素類、エステル類等の活性水素を含まない溶媒を使用することが好ましい。

20

30

#### 【0052】

上記高分子量重合体を得るには反応系中の水分、アルコール等の不純物は少ないほうが好ましい。本発明において、重合体を重合する温度は特に制限はないが、-70 ~ 120 が好ましい。特に高分子量重合体を得るためには、重合開始温度を-10 ~ 90、重合中の最高温度を20 ~ 80 に、加熱又は冷却により調整することが好ましい。重合温度が120 を超える場合には得られる重合体の分子量が低くなる場合がある。反応圧力は、常圧または加圧の何れでも良いが、通常は常圧で実施する。

#### 【0053】

上記単量体の重合においては、重合反応後は必要に応じ、アンモニアおよびアミン等の有機塩基あるいはNaOHおよびKOH等の無機塩基を加え反応を停止しても良いし、これらを加えなくても良いが、生成物の安定性のためには上記塩基を用いて反応を停止する方が好ましい。

40

#### 【0054】

上記重合体が有する架橋性官能基を反応させて架橋した重合体（架橋体）とする場合は、重合体（プレポリマー）、重合開始剤、イオン性化合物、及び、溶媒（必要であれば）を含む混合物溶液を調製した後に、該混合物溶液を上記支持体に含浸させ、溶媒を用いた場合には乾燥させて溶媒を除去し、その後、UV照射や加熱することで、架橋性官能基を連鎖的に付加反応させる方法等を用いることができる。例えば、膜状の架橋体（重合体の架橋膜）を形成する場合、重合体、イオン性化合物及び重合開始剤を溶媒に溶解した後に、不織布等の支持体に含浸させ、乾燥して得た膜を、UV照射や加熱することで反応を

50

させ、架橋膜を作成させることができる。

重合体の分子内にある架橋性官能基を反応させて架橋体を形成する方法としては、このように重合体が有する架橋性官能基を連鎖的に付加反応させる方法の他、重合体が有する架橋性官能基と反応し得る官能基を2つ以上有する化合物（架橋剤）を加えて架橋構造を形成する方法等が挙げられるが、これらの中でも、重合体が有する架橋性官能基を連鎖的に付加反応させる方法により架橋構造を形成することが好ましい。

#### 【0055】

上記UV照射や加熱することで、架橋性官能基を連鎖的に付加反応させる方法に用いる重合開始剤としては光ラジカル重合開始剤や、熱ラジカル開始剤、アニオン重合開始剤、光アニオン重合開始剤が挙げられる。光ラジカル重合開始剤は、活性エネルギー線の照射により重合開始ラジカルを発生し、熱ラジカル重合開始剤は加熱により重合開始ラジカルを発生し、光アニオン重合開始剤は、活性エネルギー線の照射により重合開始アニオン種を発生する重合反応を開始するのに必要な成分である。また、重合体と有機酸リチウム塩とを混練押出により薄膜に成形した後に、重合体の反応性を活かして架橋反応させることで架橋構造を形成しても良い。

なお、ここでいうアニオン重合開始剤とは、重合開始アニオン種を発生する重合反応を開始する成分であって、光アニオン重合開始剤に該当しないものを意味する。

#### 【0056】

上記光ラジカル重合開始剤としては、特に限定されるものではないが、例えば、ジエトキシアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、ベンジルジメチルケタール、4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル-(2-ヒドロキシ-2-プロピル)ケトン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-メチル-2-ホルリノ(4-チオメチルフェニル)プロパン-1-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-ホルリノフェニル)ブタノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-[4-(1-メチルビニル)フェニル]プロパノンオリゴマー、2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン、1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパン-1-オン、2-ヒドロキシ-1-{4-[4-(2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオニル)ベンジル]フェニル}-2-メチルプロパン-1-オン、2-ジメチルアミノ-2-[4-(4-メチルフェニル)メチル]-1-[4-(4-ホルリル)フェニル]-1-ブタノンなどのアセトフェノン類；ベンゾフェノン、o-ベンゾイル安息香酸メチル、4-フェニルベンゾフェノン、4-ベンゾイル-4'-メチル-ジフェニルサルファイド、3,3',4,4'-テトラ(t-ブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン、2,4,6-トリメチルベンゾフェノン、4-ベンゾイル-N,N-ジメチル-N-[2-(1-オキソ-2-プロペニルオキシ)エチル]ベンゼンメタナミニウムプロミド、(4-ベンゾイルベンジル)トリメチルアンモニウムクロリドなどのベンゾフェノン類；ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル等のベンゾイン類；2-イソプロピルチオキサントン、4-イソプロピルチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、2,4-ジクロロチオキサントン、1-クロロ-4-プロポキシチオキサントン、2-(3-ジメチルアミノ-2-ヒドロキシ)-3,4-ジメチル-9H-チオキサントン-9-オンメソクロリドなどのチオキサントン類；2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)フェニルホスフィンオキシドなどのアシルホスフィンオキシド類；ビス(5-2,4-シクロペンタジエン-1-イル)-ビス(2,6-ジフルオロ-3-(1H-ピロール-1-イル)フェニル)チタニウムなどのチタノセン類；1,2-オクタジオン、1-[4-(フェニルチオ)-,2-(O-ベンゾイルオキシム)]、エタノン、1-[9-エチル-6-(2-メチルベンゾイル)-9H-カルバゾール-3-イル]-,1-(O-アセチルオキシム)などのオキシムエステル類；オキシフェニル酢酸、2-[2-オキソ-2-フェニルアセトキシエトキシ]エチルエステル、オキシフェニル酢酸、2-(2-ヒドロキシエトキシ)エチルエステルなどのオキシフェニル

10

20

30

40

50

酢酸エステル類；等が挙げられる。これらの光重合開始剤は、単独で用いても2種以上を併用してもよい。これらの光重合開始剤のうち、アセトフェノン類、ベンゾフェノン類が好適であり、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、ベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、2-メチル-2-ホルホリノ(4-チオメチルフェニル)プロパン-1オン、1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパン-1-オンが特に好適である。

【0057】

上記熱ラジカル重合開始剤としては、特に限定されるものではないが、例えば、メチルエチルケトンパーオキシド、シクロヘキサノンパーオキシド、メチルシクロヘキサノンパーオキシド、メチルアセトアセテートパーオキシド、アセチルアセテートパーオキシド、1,1-ビス(t-ヘキシルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、1,1-ビス(t-ヘキシルパーオキシ)-シクロヘキサン、1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)-2-メチルシクロヘキサン、1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)-シクロヘキサン、1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)シクロドデカン、1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)ブタン、2,2-ビス(4,4-ジ-t-ブチルパーオキシシクロヘキシル)プロパン、p-メントンヒドロパーオキシド、ジイソプロピルベンゼンヒドロパーオキシド、1,1,3,3-テトラメチルブチルヒドロパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、t-ヘキシルヒドロパーオキシド、t-ブチルヒドロパーオキシド、1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)ジイソプロピルベンゼン、ジクミルパーオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ビス(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン、t-ブチルクミルパーオキシド、ジ-t-ブチルパーオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ビス(t-ブチルパーオキシ)ヘキシン-3、イソブチルパーオキシド、3,5,5-トリメチルヘキサノイルパーオキシド、オクタノイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ステアロイルパーオキシド、スクシン酸パーオキシド、m-トルオイルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、ジ-n-プロピルパーオキシジカーボネート、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ビス(4-t-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート、ジ-2-エトキシエチルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エトキシヘキシルパーオキシジカーボネート、ジ-3-メトキシブチルパーオキシジカーボネート、ジ-s-ブチルパーオキシジカーボネート、ジ(3-メチル-3-メトキシブチル)パーオキシジカーボネート、1,1-ビス(ネオデカノイルパーオキシ)ジイソプロピルベンゼン、クミルパーオキシネオデカノエート、1,1,3,3-テトラメチルブチルパーオキシネオデカノエート、1-シクロヘキシル-1-メチルエチルパーオキシネオデカノエート、t-ヘキシルパーオキシネオデカノエート、t-ブチルパーオキシネオデカノエート、t-ヘキシルパーオキシピバレート、t-ブチルパーオキシピバレート、1,1,3,3-テトラメチルブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、2,5-ジメチル-2,5-ビス(2-エチルヘキサノイウパーオキシ)ヘキサン、1-シクロヘキシル-1-メチルエチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、t-ヘキシルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、t-ヘキシルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、t-ブチルパーオキシイソブチレート、t-ブチルパーオキシマレート、t-ブチルパーオキシ-3,5,5-トリメチルヘキサノエート、t-ブチルパーオキシラウレート、t-ブチルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキシルモノカーボネート、t-ブチルパーオキシアセテート、t-ブチルパーオキシ-m-トルイルベンゾエート、t-ブチルパーオキシベンゾエート、ビス(t-ブチルパーオキシ)イソフタレート、2,5-ジメチル-2,5-ビス(m-トルイルパーオキシ)ヘキサン、t-ヘキシルパーオキシベンゾエート、2,5-ジメチル-2,5-ビス(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン、t-ブチルパーオキシアリルモノカーボネート、t-ブチルトリメチルシリルパーオキシド、3,3',4,4'-テトラ(t-ブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン、2,3-ジメチル-2,3-ジフェニルブタン等の有

10

20

30

40

50

機過氧化物系開始剤；

【0058】

2 - フェニルアゾ - 4 - メトキシ - 2, 4 - ジメチルバレロニトリル、1 - [(1 - シアノ - 1 - メチルエチル)アゾ]ホルムアミド、1, 1' - アゾビス(シクロヘキサン - 1 - カルボニトリル)、2, 2' - アゾビス(2 - メチルブチロニトリル)、2, 2' - アゾビスイソブチロニトリル、2, 2' - アゾビス(2, 4 - ジメチルバレロニトリル)、2, 2' - アゾビス(4 - メトキシ - 2, 4 - ジメチルバレロニトリル)、2, 2' - アゾビス(2 - メチルプロピオンアミジン)ジヒドロクロリド、2, 2' - アゾビス(2 - メチル - N - フェニルプロピオンアミジン)ジヒドロクロリド、2, 2' - アゾビス[N - (4 - クロロフェニル) - 2 - メチルプロピオンアミジン]ジヒドロクロリド、2, 2' - アゾビス[N - (4 - ヒドロフェニル) - 2 - メチルプロピオンアミジン]ジヒドロクロリド、2, 2' - アゾビス[2 - メチル - N - (フェニルメチル)プロピオンアミジン]ジヒドロクロリド、2, 2' - アゾビス[2 - メチル - N - (2 - プロペニル)プロピオンアミジン]ジヒドロクロリド、2, 2' - アゾビス[N - (2 - ヒドロキシエチル) - 2 - メチルプロピオンアミジン]ジヒドロクロリド、2, 2' - アゾビス[2 - (5 - メチル - 2 - イミダゾリン - 2 - イル)プロパン]ジヒドロクロリド、2, 2' - アゾビス[2 - (2 - イミダゾリン - 2 - イル)プロパン]ジヒドロクロリド、2, 2' - アゾビス[2 - (4, 5, 6, 7 - テトラヒドロ - 1H - 1, 3 - ジアゼピン - 2 - イル)プロパン]ジヒドロクロリド、2, 2' - アゾビス[2 - (3, 4, 5, 6 - テトラヒドロピリミジン - 2 - イル)プロパン]ジヒドロクロリド、2, 2' - アゾビス[2 - (5 - ヒドロキシ - 3, 4, 5, 6 - テトラヒドロピリミジン - 2 - イル)プロパン]ジヒドロクロリド、2, 2' - アゾビス{2 - [1 - (2 - ヒドロキシエチル) - 2 - イミダゾリン - 2 - イル]プロパン}ジヒドロクロリド、2, 2' - アゾビス[2 - (2 - イミダゾリン - 2 - イル)プロパン]、2, 2' - アゾビス{2 - メチル - N - [1, 1 - ビス(ヒドロキシメチル) - 2 - ヒドロキシエチル]プロピオンアミド}、2, 2' - アゾビス{2 - メチル - N - [1, 1 - ビス(ヒドロキシメチル)エチル]プロピオンアミド}、2, 2' - アゾビス[2 - メチル - N - (2 - ヒドロキシエチル)プロピオンアミド]、2, 2' - アゾビス(2 - メチルプロピオンアミド)、2, 2' - アゾビス(2, 4, 4 - トリメチルペンタン)、2, 2' - アゾビス(2 - メチルプロパン)、ジメチル2, 2' - アゾビス(2 - メチルプロピオネート)、4, 4' - アゾビス(4 - シアノペンタン酸)、2, 2' - アゾビス[2 - (ヒドロキシメチル)プロピオニトリル]等のアゾ系開始剤；

【0059】

ジエトキシアセトフェノン、2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - フェニルプロパン - 1 - オン、ベンジルジメチルケタール、4 - (2 - ヒドロキシエトキシ)フェニル - (2 - ヒドロキシ - 2 - プロピル)ケトン、1 - ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2 - メチル - 2 - モルホリノ(4 - チオメチルフェニル)プロパン - 1 - オン、2 - ベンジル - 2 - ジメチルアミノ - 1 - (4 - モルホリノフェニル)ブタノン、2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - [4 - (1 - メチルビニル)フェニル]ポロパノンオリゴマー等のアセトフェノン類；ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル等のベンゾイン類；ベンゾフェノン、o - ベンゾイル安息香酸メチル、4 - フェニルベンゾフェノン、4 - ベンゾイル - 4' - メチル - ジフェニルサルファイド、3, 3', 4, 4' - テトラ(t - ブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン、2, 4, 6 - トリメチルベンゾフェノン、4 - ベンゾイル - N, N - ジメチル - N - [2 - (1 - オキソ - 2 - プロペニルオキシ)エチル]ベンゼンメタナミニウムプロミド、(4 - ベンゾイルベンジル)トリメチルアンモニウムクロリド等のベンゾフェノン類；2 - イソプロピルチオキサントン、4 - イソプロピルチオキサントン、2, 4 - ジエチルチオキサントン、2, 4 - ジクロロチオキサントン、1 - クロロ - 4 - プロポキシチオキサントン、2 - (3 - ジメチルアミノ - 2 - ヒドロキシ) - 3, 4 - ジメチル - 9H - チオキサントン - 9 - オンメソクロリド等のチオキ

10

20

30

40

50

サントン類；等が挙げられる。これらの熱ラジカル重合開始剤は、単独で用いても2種以上を併用してもよい。これらの熱ラジカル重合開始剤のうち、有機過酸化物系開始剤、アゾ系開始剤が好ましい。

【0060】

上記アニオン重合開始剤としては、特に限定されるものではないが、例えばナトリウムナフタレン、*n*-ブチルリチウム、*t*-ブチルリチウム等のアルカリ金属と炭素アニオンとを有するアルカリ金属化合物；トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリスプロピルアルミニウム、トリブチルアルミニウム、トリスブチルアルミニウム等の、トリアルキルアルミニウム類；クロロジアルキルアルミニウム、クロロジエチルアルミニウム、クロロジプロピルアルミニウム、クロロジイソプロピルアルミニウム、クロロジブチルアルミニウム、クロロジイソブチルアルミニウム、ビスペンタメチルシクロペンタジエニルサマリウム、メチル-ビスペンタメチルシクロペンタジエニルサマリウム等が挙げられる。

10

【0061】

上記光アニオン重合開始剤としては、特に限定されるものではないが、例えばアルコキシタン、*p*-クロロフェニル-*o*-ニトロベンジルエーテル等が挙げられる。

これらのアニオン重合開始剤および/または光アニオン重合開始剤はそれぞれ単独で、あるいは2種以上併用して使用しても良い。

【0062】

上記ラジカル重合開始剤の配合量は、プレポリマー量に対して、その下限が好ましくは0.01質量%、より好ましくは0.05質量%、さらに好ましくは0.1質量%であり、また、その上限が好ましくは20質量%、より好ましくは15質量%、さらに好ましくは10質量%である。配合量が、0.01質量%未満であると、十分な硬化が得られず、膜の強度が低下することがある。逆に、配合量が20質量%を超えると、膜の特性がさらに向上することはなく、むしろ悪影響を及ぼすうえ、経済性を損なうことがある。

20

また、上記アニオン重合開始剤および/または光アニオン重合開始剤の配合量は、プレポリマー量に対して、通常0.01~30質量%が用いられる。

【0063】

本発明の電解質材料により電解質膜を形成する場合、膜厚(上記支持体も含めた厚さ)が5~300 $\mu$ mとなるように形成することが好ましい。より好ましくは、10~200 $\mu$ mであり、更に好ましくは、20~100 $\mu$ mである。

30

また、本発明の電解質膜における上記支持体を含めた膜厚( )と、支持体の膜厚( )の比率( / )が、1~10となるように形成することが好ましい。支持体を含む電解質の膜厚が、支持体のみと同じ(=電解質成分が支持体中に全て吸収され、電解質成分が表面に出てこない状態)であると、電解質としての性能を十分に発揮できないおそれがある。また、支持体を含む電解質の膜厚が、支持体のみのもので10倍を超えると、機械的強度が不十分となりサイクル特性が低下する。本発明の電解質膜における上記支持体を含めた膜厚( )と、支持体の膜厚( )の比率( / )は、より好ましくは、1~8であり、更に好ましくは、1~5である。

【0064】

40

本発明の電解質材料は、上記エーテル結合を側鎖に有する重合体(重合体(A))、電解質塩及び支持体を含むものであり、機械的強度やイオン伝導性に優れ、また、電池の室温及び低温領域での充放電特性を優れたものとするができることから、電解質の他、導電助剤、正極用バインダー、負極用バインダー、無機固体電解質用バインダーとしても好適に用いることができ、バインダーは電気化学特性を損なうことなく、成形性向上を図ることができる。このような、本発明の電解質材料を用いた電極用バインダーもまた、本発明の1つである。更に、このような電池用の各種材料として好適に用いることができる本発明の電解質材料を用いた電池用材料もまた、本発明の1つである。

【0065】

本発明の電解質材料は、電解質成分(電解質材料から支持体を除いた成分)中に上記重合

50

体(A)及び上記イオン性化合物以外のその他の成分(不純物)を含んでいてもよいが、その含有量は電解質成分100質量%に対して5質量%以下であることが好ましい。不純物の含有量が5質量%より多いと、イオン伝導性が低下したり、電気化学的反応による性能の経時劣化等が起こる。より好ましくは、1質量%以下である。

ここでいう不純物には、本発明におけるエーテル結合を側鎖に有する重合体の製造時に用いられる重合禁止剤、連鎖移動剤、溶媒や未反応の反応原料、反応原料が分解してできる副生成物等が含まれる。

#### 【0066】

本発明の電解質材料は、可塑性や塗膜性、難燃性向上のため有機溶媒を含んでいてもよい。有機溶媒としては、例えば、下記一般式(3)；



(式中、 $R^9$ は、直鎖、分岐鎖又は環状構造を有する炭素数1~18の炭化水素基又はアルキレンカーボネート基のいずれかを表す。Mは、Al、B、Pのいずれかの元素を表し、MがAlの場合は $m=0$ で、アルミン酸エステル類となり、MがBの場合は $m=0$ で、ホウ酸エステル類となり、MがPの場合は $m=1$ で、リン酸エステル類となる)で表される化合物；

#### 【0067】

1,2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、クラウンエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、1,4-ジオキサン、1,3-ジオキサラン、2,6-ジメチルテトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、トリエチレングリコールメチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類；炭酸ジメチル、炭酸エチルメチル、炭酸ジエチル、炭酸ジフェニル、炭酸メチルフェニル等の鎖状炭酸エステル類；炭酸エチレン、炭酸プロピレン、2,3-ジメチル炭酸エチレン、炭酸ブチレン、炭酸ビニレン、2-ビニル炭酸エチレン等の環状炭酸エステル類；蟻酸メチル、酢酸メチル、プロピオン酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、酢酸アミル等の脂肪族カルボン酸エステル類；安息香酸メチル、安息香酸エチル等の芳香族カルボン酸エステル類； $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\gamma$ -バレロラクトン、 $\epsilon$ -バレロラクトン等の環状カルボン酸エステル類；アセトニトリル、プロピオニトリル、メトキシプロピオニトリル、グルタロニトリル、アジポニトリル、2-メチルグルタロニトリル等のニトリル類；ベンゾニトリル、トルニトリル等の芳香族ニトリル類；N-メチルホルムアミド、N-エチルホルムアミド、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-メチルピロリジノン、N-メチルピロリドン、N-ビニルピロリドン等のアミド類；ジメチルスルホン、エチルメチルスルホン、ジエチルスルホン、スルホラン、3-メチルスルホラン、2,4-ジメチルスルホラン、ジメチルスルホキシド、メチルエチルスルホキシド、ジエチルスルホキシド等の硫黄化合物類；エチレングリコール、プロピレングリコール、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等のアルコール類；ニトロメタン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、1,3-ジメチル-3,4,5,6-テトラヒドロ-2(1H)-ピリミジノン、3-メチル-2-オキサゾリジノン等を挙げることができる。これらの中でも、アルミン酸エステル類、ホウ酸エステル類、リン酸エステル類、炭酸エステル類、脂肪族エステル類、環状エステル類、エーテル類が好ましく、アルミン酸エステル類、ホウ酸エステル類、リン酸エステル類、炭酸エステル類や、 $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\epsilon$ -バレロラクトン等の環状エステル類が更に好ましい。

本発明の電解質材料が溶媒を含む場合、その含有量は、電解質成分100質量%に対して、1~500質量%であることが好ましい。より好ましくは、1~100質量%である。

#### 【0068】

上記電解質材料は、25℃における粘度が100~100000cps(0.1~100Pa·s)であることが好ましい。粘度がこのような範囲にあると、バインダー能力や、塗膜作成の作業性が向上する。より好ましくは、300~50000cps(0.3~5

10

20

30

40

50

0 Pa・s)である。

電解質材料の粘度は、例えば、市販のB型粘度計、E型粘度計により測定することができる。

【0069】

上記電解質材料は、25におけるイオン伝導度が $10^{-6}$  S/cm以上であることが好ましい。より好ましくは、 $10^{-5}$  S/cm以上であり、更に好ましくは、 $3 \times 10^{-5}$  S/cm以上である。

【0070】

本発明の電解質材料は、上述したように電解質として優れた特性を発揮するものであり、二次電池を構成する電解質として好適に用いることができるものである。特に室温下だけでなく、現在二次電池の電解質として広く検討されているポリエチレングリコールでは良好な電池性能を発揮することができないような低温領域においても良好な性能を発揮することができるものである。よって本発明の電解質材料は、低温領域において用いられるとその優位性が顕著となるものである。すなわち、電解質材料の動作温度領域が0~30を含むこともまた、本発明の好適な実施形態の1つである。

なお、本発明の電解質材料は、上記0~30の動作温度領域外の幅広い温度範囲においても優れたイオン伝導性を発揮し、使用することが可能である。

【0071】

また、本発明の電解質材料は、上述したように電解質の他、導電助剤、正極用バインダー、負極用バインダー、無機固体電解質用バインダーのような、各種電池用材料としても好適に用いることができる電池用材料でもある。このような本発明の電池用材料を用いて構成される二次電池もまた、本発明の1つである。

【0072】

二次電池は、主に、正極、電解質、負極より構成され、二次電池における正極としては、溶媒、正極活物質、導電助剤、及び、必要に応じてバインダーを含む正極用材料からなるスラリーを基板上に塗布、乾燥させて得られるものを用いることができる。また、負極としては、溶媒、負極活物質、導電助剤、及び、必要に応じてバインダーを含む負極用材料からなるスラリーを基板上に塗布、乾燥させて得られるものを用いることができる。

これらのうち、電解質、導電助剤、バインダーの少なくとも1つとして本発明の電解質材料を用いた二次電池は、本発明の二次電池である。

【0073】

上記正極活物質としては、リチウム-マンガン複合酸化物、コバルト酸リチウム、五酸化バナジウム、オリピン構造を有する化合物、ポリアセチレン、ポリピレン、ポリアニリン、ポリフェニレン、ポリフェニレンサルファイド、ポリフェニレンオキサイド、ポリピロール、ポリフラン、ポリアズレン等を用いることができる。

オリピン構造を有する化合物とは、下記一般式(4)；



(式中、AはCr、Mn、Fe、Co、Ni及びCuからなる群より選択される1種又は2種以上であり、Dは、Mg、Ca、Sr、Ba、Ti、Zn、B、Al、Ga、In、Si、Ge、Sc、Y及び希土類元素の群から選ばれる1種又は2種以上である。x、y及びzは、 $0 < x < 2$ 、 $0 < y < 1.5$ 、 $0 < z < 1.5$ を満たす数である。)で表される構造を有する化合物である。このような正極活物質を用いると、構造内の酸素原子がリンと結合することで $(PO_4)^{3-}$ ポリアニオンを形成しており、酸素が結晶構造中に固定化される為に原理的に燃焼反応が起こらず安全性に優れたものとなることから、中大型電源への用途を考えると好ましい。上記A成分として好ましくはFe、Mn、Niであり、特に好ましくはFeである。上記D成分として好ましくは、Mg、Ca、Ti、Alである。

これらオリピン構造を有する化合物の具体例としては、リン酸鉄リチウムやリン酸マンガンリチウム等であり、正極活物質がこれら化合物を含むことが好ましい。更に好ましくはカーボン被覆したリン酸鉄リチウムである。リン酸鉄リチウムは、安全性や過充電に対す

10

20

30

40

50

る安定性が高く、また、鉄、リン等の豊富な資源を用いるものであることから安価であり、製造コストの面でも好ましい。

正極活物質がオリピン構造を有する化合物を含む割合としては、正極活物質全体100質量%に対して、オリピン構造を有する化合物が70質量%以上であることが好ましい。より好ましくは90質量%以上であり、最も好ましくは正極活物質がオリピン構造を有する化合物のみから成ることである。

このように上記二次電池は、正極活物質としてオリピン型リン酸鉄のリチウム塩を用いて構成されることは、本発明の好適な実施形態の1つである。

#### 【0074】

上記導電助剤としては、本発明の電池用材料の他、主に導電性カーボンが用いられる。導電性カーボンとしては、カーボンブラック、ファイバー状カーボン、黒鉛等がある。これらの中でも本発明の電池用材料、ケッチェンブラック、アセチレンブラック、グラファイト等が好ましい。

10

#### 【0075】

上記溶媒としては、トルエン等の芳香族炭化水素化合物やアセトニトリルやアセトン、テトラヒドロフラン等の活性水素を含まない極性化合物を用いることができる。

上記正極用材料における溶媒の含有量は、正極活物質100質量%に対して、50～300質量%であることが好ましい。溶媒の含有量がこの範囲にあることで、適当な粘度のスラリーを作製することができる。より好ましくは70～200質量%である。

#### 【0076】

20

上記正極用材料は、更に分散剤を用いることが好ましい。分散剤を使用する場合、分散剤としては、特に制限されず、アニオン性、ノニオン性若しくはカチオン性の界面活性剤、又は、高分子分散剤等の種々の分散剤を用いることができる。分散剤により、正極活物質及び導電助剤の微粒子化を促進し分散性を向上させることで、より安定した正極膜の伝導度を達成できる。

分散剤の含有量は、導電助剤100質量%に対して5～20質量%であることが好ましい。分散剤の含有量がこのような範囲であると、正極活物質と導電助剤とを十分に均一に分散させることが可能となる。より好ましくは、導電助剤100質量%に対して6～15質量%である。

#### 【0077】

30

上記負極活物質としては、負極活物質として一般に用いられるものを用いることができ、リチウムイオン電池の場合には、重合体、有機物、ピッチ等を焼成して得られたカーボンや、気相成長炭素、天然黒鉛及び人造黒鉛等の黒鉛材料、グラファイト、コークス、Li金属、或いは、Al、Si、Ge、Sn、Pb、In、Zn及びTiから選ばれる少なくとも1種、或いは各元素を含む合金、或いは各元素を含む酸化物、チタン酸リチウム等のリチウムを可逆的に吸蔵、放出可能な材料等を用いることができる。

負極用材料が含む導電助剤、溶媒、分散剤としては、上述したものと同様のものを用いることができる。

#### 【0078】

上記電解質としては、本発明の電池用材料の他、有機電解液（電解質塩と有機溶媒からなる）、高分子固体電解質、無機固体電解質、熔融塩等を併用することができる。これらの中でも、本発明の電池用材料を用いることが好ましい。

40

#### 【0079】

電極組成物は、更にバインダーを含むことができる。バインダーとしては、本発明の電極用バインダーの他、水添ジエン系重合体にカルボキシル基等の官能基を導入した変性重合体や、フッ素を含有する重合体と、カルボキシル基等の官能基を有するアクリル系重合体とを複合化した複合化重合体の水系分散体等を併用することができる。これらの中でも、本発明の電極用バインダーを用いることが好ましい。

#### 【発明の効果】

#### 【0080】

50

本発明の電解質材料は、上述の構成よりなり、室温において優れたイオン伝導性を発揮するだけでなく、室温以下の低温領域でも良好なイオン伝導性を発揮し、機械的強度にも優れるものであり、更に、電池の充放電特性を優れたものとする事ができる。そして、リチウムイオン電池等の電池の電解質の他、導電助剤や電極用バインダーとしても好適に用いることができる電解質材料である。

【発明を実施するための形態】

【0081】

以下に実施例を掲げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。なお、特に断りのない限り、「部」は「重量部」を、「%」は「質量%」を意味するものとする。

【0082】

測定の際は次の条件で行った。

(重量平均分子量)

以下の測定条件下で、GPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)測定により求めた。

測定機器：HLC-8120

分子量カラム：G5000HXL、GMHXL-L(いずれも東ソー社製)を直列に接続して使用

溶離液：テトラヒドロフラン

検量線用標準物質：ポリスチレン

測定方法：溶離液に測定対象物の固形分が0.3質量%となるように溶解し、フィルターにてろ過したものを測定する。

【0083】

(保水率)

1辺が50mm正方形の支持体試験片の重量を量りこれをM1とした。次いで、試験片を $25 \pm 2$  に保ったイオン交換水を入れた容器に浸した。10分後、試験片を水から取り出し、そのまま温度 $25 \pm 2$ 、湿度 $65 \pm 20\%$ 下で1分間放置した後、乾燥したろ紙で表面に付着した余分な水滴を取り除いて重量を量り、これをM2として、次式により保水率を求めた。

$$\text{保水率}(\%) = (M2 - M1) / M1 \times 100$$

【0084】

(イオン伝導度)

調製した電解質膜のイオン伝導度を、以下の方法にて測定した。

電極面積12のSUS電極間に試料(電解質膜)を挟み、交流インピーダンス法(0.1V,周波数10Hz~10MHz)により抵抗を測定し、イオン伝導度を算出した。測定装置は、インピーダンスアナライザーSI1260(ソーラトロン社製)を用い、測定セルは以下のものを用いた。

電極面積12のSUS電極間に試料(電解質膜)を挟み、交流インピーダンス法(0.1V,周波数10Hz~10MHz)により抵抗を測定し、イオン伝導度を算出した。

【0085】

[単量体の製造]

(合成例1)

温度計、攪拌機、原料導入管及び窒素導入管を備えた1リットルのSUS製オートクレーブ反応容器に、ジエチレングリコールモノビニルエーテル277部、付加反応触媒として水酸化ナトリウム4.1部仕込み、攪拌しながら反応容器内を窒素置換した後100まで昇温した。次いで、安全圧下で100を保持したままエチレンオキシド735部を反応器内に4時間かけて導入し、導入完了後、内温100で0.5時間熟成した。エチレンオキシドは全量反応し、得られた反応生成物はビニルアルコールに平均10モルのエチレンオキシドが付加したデカエチレングリコールビニルエーテルであった。

ついで、攪拌機、滴下ロート、温度計、冷却管及び窒素ガス導入口を備えた1リットルの

10

20

30

40

50

フラスコ内に、得られたデカエチレングリコールビニルエーテル 500 部と水酸化ナトリウム 80 部とを仕込んだ。窒素雰囲気下、攪拌しながら 40 に昇温した後、ヨウ化メチル 287 部を内温 40 以下に保ちながらゆっくりと滴下した。滴下終了後、5 時間熟成を行い、減圧下で蒸留して未反応のヨウ化メチルを除去した。さらに過剰の水酸化ナトリウム及び、反応後生成した水とヨウ化ナトリウムを除去するため吸着剤による吸着処理を行い、デカエチレングリコールメチルビニルエーテルを得た。

このようにして得られたデカエチレングリコールメチルビニルエーテルの純度は 99% 以上であり、原料として使用したジエチレングリコールモノビニルエーテルに対する収率は約 40% であった。

【0086】

[ 重合体の製造 ]

( 合成例 2 )

攪拌機、滴下口、温度計、冷却管及び窒素ガス導入口を備えた 0.5 リットルのフラスコ内に、酢酸ブチル 150 部と、デカエチレングリコールメチルビニルエーテル 40 部を仕込んだ。アセトン - ドライアイスバスで冷却を行いながら 10 分間攪拌することで反応溶液を -5 に冷却した。重合開始剤としてピクリルスルホン酸 0.01 部と酢酸ブチル 1 部の混合物をフラスコ内に投入し、自己発熱によって昇温させた。15 分後、液温上昇がみられなくなったのでトリエチルアミン 0.04 部を投入し中和した後、重合体の不揮発分が 21.0% の溶液を得た。得られた重合体の重量平均分子量は 11000 であった。重合体溶液をロータリーエバポレーターにて濃縮した後、減圧乾燥機にて揮発成分を取り除き、重合体を得た。

【0087】

[ 電解質膜の製造 ]

( 製造例 1 )

攪拌機、滴下口、温度計、冷却管及び窒素ガス導入口を備えた 0.5 リットルのフラスコ内に、酢酸ブチル 150 部と、デカエチレングリコールメチルビニルエーテル 40 部、ビニロキシエトキシエチルアクリレート 0.3 部を仕込んだ。アセトン - ドライアイスバスで冷却を行いながら 10 分間攪拌することで反応溶液を -5 に冷却した。重合開始剤としてピクリルスルホン酸 0.01 部と酢酸ブチル 1 部の混合物をフラスコ内に投入し、自己発熱によって昇温させた。15 分後、液温上昇がみられなくなったのでトリエチルアミン 0.04 部を投入し中和した後、重合体の不揮発分が 21.0% の溶液を得た。得られた重合体の重量平均分子量は 12000 であった。重合体溶液をロータリーエバポレーターにて濃縮した後、減圧乾燥機にて揮発成分を取り除き、得られた重合体 10 部に LiTFSI (リチウムビストリフルオロメタンサルホニルイミド) 2.5 部、光ラジカル重合開始剤 KTO46 (DKSH ジャパン社製) 0.05 部を溶解させ混合物を得た。得られた混合物溶液を、テフロン (登録商標) シート上でアプリケーション 6 mil を用いて支持体としての PET 不織布 A (日本製紙パピリア株式会社製、膜厚: 10 μm) に塗布し、含浸させた。塗布膜に UV を照射し (UV 照射機: ウシオ電機社製、焼付用光源装置 URM-100、UV 照射条件: (出力) 450 W、(照射時間) 80 秒)、重合体組成物からなる 98 μm 厚 (支持体を含む電解質の膜厚) の電解質膜 (1) を得た。なお、PET 不織布 A の保水率は 70.1% であった。

【0088】

( 製造例 2 ~ 6 )

製造例 1 において、使用したアプリケーション、支持体の材質、支持体の厚さ、及び、電解質膜の厚さを表 1 に示すようにしたこと以外は、製造例 1 と同様の方法で電解質膜 (2) ~ (6) を得た。表 1 には、各支持体の保水率の測定結果も示した。

【0089】

( 製造例 7 )

攪拌機、滴下口、温度計、冷却管及び窒素ガス導入口を備えた 0.3 リットルのフラスコ内に、酢酸ブチル 50 部と、デカエチレングリコールメチルビニルエーテル 12.8 部、

10

20

30

40

50

ビニロキシエトキシエチルアクリレート 0.25 部を仕込んだ。アセトン - ドライアイスバスで冷却を行いながら 10 分間攪拌することで反応溶液を - 5 に冷却した。重合開始剤としてピクリルスルホン酸 0.001 部と酢酸エチル 1 部の混合物をフラスコ内に投入し、自己発熱によって昇温させた。15 分後、液温上昇がみられなくなったのでトリエチルアミン 0.03 部を投入し中和した後、重合体の不揮発分が 20.5% の溶液を得た。得られた重合体の重量平均分子量は 10000 であった。重合体溶液をロータリーエバポレーターにて濃縮した後、減圧乾燥機にて揮発成分を取り除き、得られた重合体 10 部に LiTFSI (リチウムビストリフルオロメタンスルホニルイミド) 2.5 部、光ラジカル重合開始剤 KTO46 (DKSH ジャパン社製) 0.05 部を溶解させ混合物を得た。得られた混合物溶液を、テフロン (登録商標) シート上でアプリケーション 2 mil を用いて支持体としての PET 不織布 A (日本製紙パピリア株式会社製、膜厚: 10 μm) に塗布し、含浸させた。塗布膜に UV を照射し (UV 照射機: ウシオ電機社製、焼付用光源装置 URM - 100、UV 照射条件: (出力) 450 W、(照射時間) 80 秒)、重合体組成物からなる 50 μm 厚 (支持体を含む電解質の膜厚) の電解質膜 (7) を得た。

10

【0090】

(製造例 8)

製造例 7 において、使用したアプリケーション、支持体の材質、支持体の厚さ、及び、電解質膜の厚さを表 1 に示すようにしたこと以外は、製造例 7 と同様の方法で電解質膜 (8) を得た。

【0091】

(実施例 1 ~ 8)

正極の作製

密閉容器中に LiTFSI 0.09 部、アセチレンブラック 0.04 部、リン酸鉄リチウム 0.85 部、上記合成例 2 で得られた重合体 0.42 部、アセトニトリル 1.2 部を仕込み、ミキサーで混合及び分散させて得た正極組成物のスラリーを、アルミニウム集電体上にアプリケーション 10 mil で塗工した。次いで、減圧乾燥機で 60 × 30 分間乾燥して正極シートを作製した。

20

【0092】

セル組立て

上記正極シートと、製造例 1 ~ 8 で作製した電解質膜と、金属 Li 箔とをポンチで打ち抜いた。ここで、正極膜は精密天秤にてカソード付き集電体の重量を測定した。層間に空気が入らないように注意しながら、Li 箔 / 電解質膜 / 正極シートの順番で積層させ、コイン電池内に積層物を入れた後、バネで圧着を図りながらかしめ機でかして、実施例 1 ~ 8 のリチウムイオン電池を作製した。

30

【0093】

電池評価 1 (初期放電容量評価)

作製した実施例 1 ~ 8 の電池について、Battery Labo System [BS2501 Series] (株式会社計測器センター製) を用いて、60 又は 30 にて、充放電レートを 1/24 C として 3.7 V まで充電した後、2.5 V まで放電し、支持体を用いた電解質膜の 1 サイクル目の初期放電容量を測定した結果を表 1 に示した。

40

【0094】

電池評価 2 (サイクル特性評価)

実施例 1 ~ 8 の電池について、表 2 に示す評価条件下 (温度及び充放電レート) で充放電サイクル試験を行った。結果を表 2 に示した。

【0095】

(比較例 1)

上記製造例 1 において、重合体混合物溶液を支持体に含浸させずに、テフロン (登録商標) シート上にアプリケーション 2 mil にて塗布し、塗布膜に UV を照射し (UV 照射機: ウシオ電機社製、焼付用光源装置 URM - 100、UV 照射条件: (出力) 450 W、(照射時間) 80 秒)、重合体組成物からなる 50 μm 厚の電解質膜を作成した。そして、

50

該電解質膜をテフロン（登録商標）シートから剥離して実施例 1 と同様に電池の作成を試みたが、電解質膜の強度が弱く電池への搭載が困難であった。

【 0 0 9 6 】

（比較例 2）

上記製造例 1 において、重合体混合物溶液を支持体に含浸させる代わりに、実施例 1 で作製した正極シート上に重合体混合物溶液を、アプリケーター 2 m i l にて直接塗布し、塗布膜に UV を照射し（UV 照射機：ウシオ電機社製、焼付用光源装置 U R M - 1 0 0、UV 照射条件：（出力）4 5 0 W、（照射時間）8 0 秒）、重合体組成物からなる 5 0 μ m 厚の電解質膜を電極上に作成し、複合正極シートを作製した。該複合正極シートと金属 L i 箔とをポンチで打ち抜き、実施例 1 と同様に電池を作製したが、短絡を起こし電池評価が不可能であった。

10

【 0 0 9 7 】

（実施例 9 ~ 1 5）

上記製造例 2 ~ 8 において得られた電解質膜（2）~（8）について、温度を変えてイオン伝導度を測定した。結果を表 3 に示した。

【 0 0 9 8 】

【 表 1 】

	対応製造例	電解質膜	電解質膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	正極材料	負極材料	使用支持体			使用アプリケーション ター(mil)	評価条件		初期放電容量 (mAh/g)
						材質	厚み( $\mu\text{m}$ )	保水率(%)		温度( $^{\circ}\text{C}$ )	レート	
実施例1	1	(1)	98	$\text{LiFePO}_4$	金属Li	PET不織布 A	10	701	6	60	1/24C	150.0
実施例2	2	(2)	47	$\text{LiFePO}_4$	金属Li	PET不織布 A	10	701	2	30	1/24C	126.6
実施例3	3	(3)	49	$\text{LiFePO}_4$	金属Li	PET不織布 B	21	475	2	60	1/24C	154.5
実施例4	4	(4)	79	$\text{LiFePO}_4$	金属Li	PET不織布 C	37	305	3	30	1/24C	121.5
実施例5	5	(5)	71	$\text{LiFePO}_4$	金属Li	ガラス繊維	50	1091	4	60	1/24C	146.8
実施例6	6	(6)	52	$\text{LiFePO}_4$	金属Li	セルロース繊維	25	1651	2.5	60	1/24C	153.5
実施例7	7	(7)	50	$\text{LiFePO}_4$	金属Li	PET不織布A	10	701	2	30	1/24C	142.6
実施例8	8	(8)	55	$\text{LiFePO}_4$	金属Li	セルロース繊維	25	1651	2.5	60	1/24C	158.9
										60	1/24C	150.1
										30	1/24C	150.3
										60	1/24C	128.4
										60	1/24C	151.4

【 0 0 9 9 】

10

20

30

40

【 例 2 】

	対応製造例	電解質膜	電解質膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	正極材料	負極材料	使用支持体		評価条件		充放電試験結果			
						材質	厚み( $\mu\text{m}$ )	保水率(%)	温度( $^{\circ}\text{C}$ )	レート	初期容量 (mAh/g)	サイクル数	容量維持率(%)
実施例1	1	(1)	98	$\text{LiFePO}_4$	金属Li	PET不織布 A	10	701	60	1/8C	151.5	30	95.2
実施例2	2	(2)	47	$\text{LiFePO}_4$	金属Li	PET不織布 A	10	701	30	1/12C	136.8	50	95.1
実施例3	3	(3)	49	$\text{LiFePO}_4$	金属Li	PET不織布 B	21	475	30	1/16C	123.8	30	96.6
実施例4	4	(4)	79	$\text{LiFePO}_4$	金属Li	PET不織布 C	37	305	30	1/16C	127.2	30	98.5
実施例5	5	(5)	71	$\text{LiFePO}_4$	金属Li	ガラス繊維	50	1091	60	1/8C	139.2	10	99.0
実施例6	6	(6)	52	$\text{LiFePO}_4$	金属Li	セルローズ繊維	25	1651	60	1/8C	145.2	40	82.7
実施例7	7	(7)	50	$\text{LiFePO}_4$	金属Li	PET不織布 A	10	701	30	1/16C	120.6	30	83.2
実施例8	8	(8)	55	$\text{LiFePO}_4$	金属Li	セルローズ繊維	25	1651	60	1/8C	147.2	80	98.6

【 0 1 0 0 】

10

20

30

40

50

【 表 3 】

	対応製 造例	電解質 膜	使用支持体			イオン伝導度 (mS/cm)				
			材質	厚み(μm)	保水率(%)	温度(°C)				
						-20	0	25	40	60
実施例9	2	(2)	PET不織布 A	10	701	0.00042	0.0093	0.061	0.18	0.48
実施例10	3	(3)	PET不織布 B	21	475	0.00044	0.0093	0.072	0.17	0.49
実施例11	4	(4)	PET不織布 C	37	305	0.00042	0.0093	0.055	0.22	0.49
実施例12	5	(5)	ガラス繊維	50	1091	0.00017	0.0067	0.051	0.14	0.36
実施例13	6	(6)	セルロース繊維	25	1651	0.00077	0.012	0.053	0.14	0.44
実施例14	7	(7)	PET不織布 A	10	701	0.00056	0.0072	0.051	0.15	0.37
実施例15	8	(8)	セルロース繊維	25	1651	0.00059	0.010	0.055	0.10	0.20

【 0 1 0 1 】

実施例及び比較例の結果から以下のことが分かった。

本発明の一般式(1)で表される単量体を含む単量体成分から得られる重合体、電解質塩及び支持体を含む電解質材料は、電池への搭載に耐え得る十分な機械的強度を有するとともに、-20の低温から60の高温域までの幅広い温度域でイオン伝導性を発揮し、更に、該電解質材料を用いて作成したリチウムイオン電池は室温又はそれ以上の温度領域で良好な充放電特性を発揮することが確認された。

なお、上記実施例においては、特定の重合体を含む電解質材料について評価を行った例が

10

20

30

40

50

示されているが、本願発明の電解質材料が幅広い温度領域において優れたイオン伝導性を示し、また、該電解質材料を用いた電池が幅広い温度領域において優れた充放電特性を示す機構は、本発明の一般式(1)で表される単量体を含む単量体成分から得られる重合体であればすべて同様であることから、上記実施例の結果から、本発明の技術的範囲全般において、また、本明細書において開示した種々の形態において、本発明が適用でき、有利な作用効果を発揮することができるといえる。

---

フロントページの続き

審査官 瀧 恭子

- (56)参考文献 特開平01-135856(JP,A)  
特開2001-189166(JP,A)  
特開2000-057847(JP,A)  
特開2011-142073(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 2/14 - 2/18、4/00 - 4/62、  
10/05 - 10/0587  
C08L 33/14  
H01B 1/06  
H01G 9/00、11/00 - 11/84