

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)公開番号
特開2024-76888
(P2024-76888A)

(43)公開日 令和6年6月6日(2024.6.6)

(51)国際特許分類	F I	テーマコード (参考)
H O 1 M 10/0565(2010.01)	H O 1 M 10/0565	5 G 3 0 1
H O 1 M 4/62 (2006.01)	H O 1 M 4/62	Z 5 H 0 2 9
H O 1 M 4/13 (2010.01)	H O 1 M 4/13	5 H 0 5 0
H O 1 M 10/052(2010.01)	H O 1 M 10/052	
H O 1 B 1/06 (2006.01)	H O 1 B 1/06	A
審査請求 未請求 請求項の数 11 O L (全53頁)		

(21)出願番号	特願2022-188705(P2022-188705)	(71)出願人	000001007
(22)出願日	令和4年11月25日(2022.11.25)		キャノン株式会社
			東京都大田区下丸子3丁目30番2号
		(74)代理人	110002860
			弁理士法人秀和特許事務所
		(72)発明者	山田 真樹
			東京都大田区下丸子3丁目30番2号
			キャノン株式会社内
		(72)発明者	小松 宏彰
			東京都大田区下丸子3丁目30番2号
			キャノン株式会社内
		(72)発明者	有村 秀哉
			東京都大田区下丸子3丁目30番2号
			キャノン株式会社内
		(72)発明者	松永 賢太
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ポリマー電解質及び二次電池

(57)【要約】

【課題】高温域でも強度低下が少なく、液体電解質を含まずとも常温から低温で高いイオン導電率を有するポリマー電解質。

【解決手段】ポリマー電解質であって、該ポリマー電解質は、特定の末端フリーのポリエーテル構造と、特定のポリエーテルによる架橋構造と、特定の含窒素芳香族カチオン性基と、を有するポリマーを含有し、該ポリマー電解質はさらにリチウム塩を含有し、該ポリマー電解質のメチルエチルケトン浸漬法による体積膨潤率が、40～120%である。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ポリマー電解質であって、

該ポリマー電解質は、

下記式（１）で示される構造と、

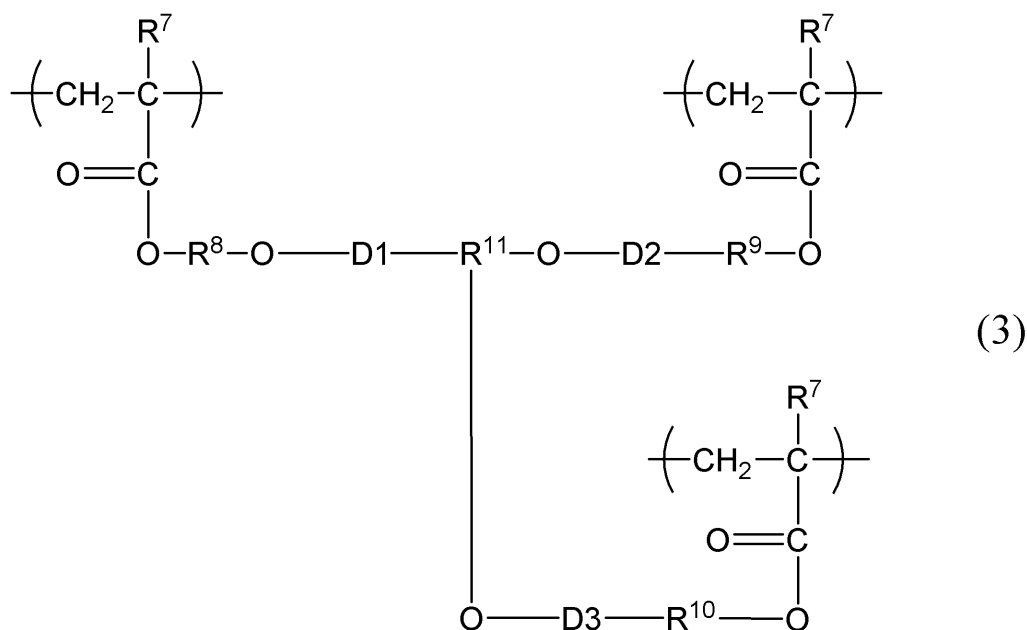
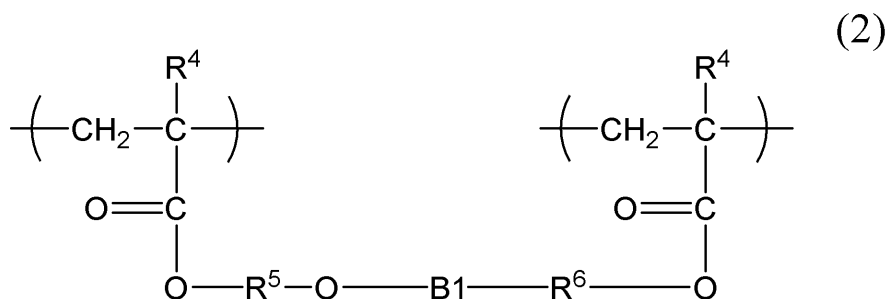
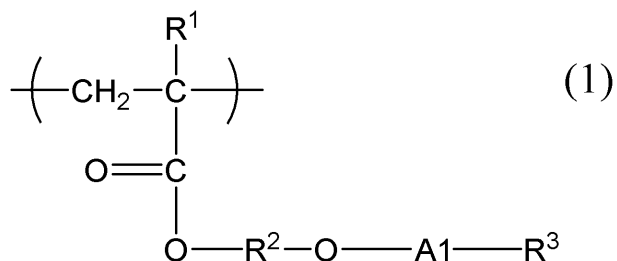
下記式（２）で示される構造及び下記式（３）で示される構造からなる群から選択される少なくとも一の構造と、

下記式（４）で示される構造及び下記式（５）で示される構造からなる群から選択される少なくとも一の構造と、

を有するポリマーを含有し、

該ポリマー電解質は、さらにリチウム塩を含有し、

該ポリマー電解質のメチルエチルケトン浸漬法による体積膨潤率が、４０～１２０％である、ことを特徴とするポリマー電解質：

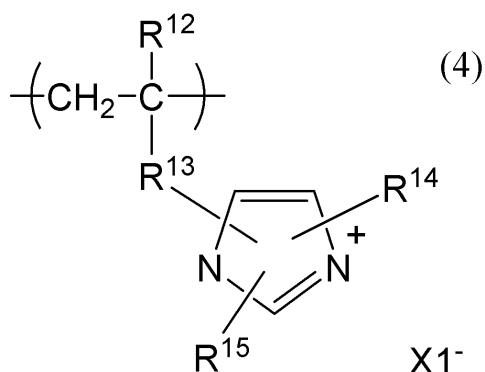


（式（１）において、 R^1 は水素原子又はメチル基を表す。 R^2 は炭素数 １～６ の直鎖又は分岐を有するアルキレン基を表す。 R^3 は炭素数 １～６ のアルキル基を表す。

式(2)において、 R^4 はそれぞれ独立して水素原子又はメチル基を表す。 R^5 、 R^6 はそれぞれ独立して炭素数1～6の直鎖又は分岐を有するアルキレン基を表す。

式(3)において、 R^7 はそれぞれ独立して水素原子又はメチル基を表す。 R^8 、 R^9 、 R^{10} はそれぞれ独立して炭素数1～6の直鎖又は分岐を有するアルキレン基を表す。 R^{11} は炭素数1～6の3価の有機基を表す。

式(1)～(3)におけるA1、B1、D1、D2及びD3は各々独立に、少なくとも(—CH₂CH₂—O—)で示されるエチレンオキシド構造を有する連結基である。)

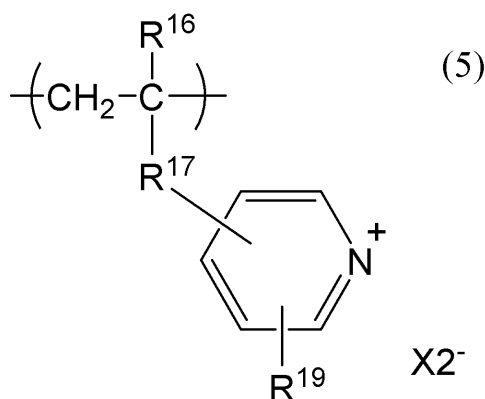


10

(式(4)において、 R^{12} は水素原子又はメチル基を表す。

R^{13} は2価の連結基を表す。 R^{14} は炭素数1～4のアルキル基を表す。 R^{15} は水素原子又は炭素数1～4のアルキル基を表す。 $R^{13} \sim R^{15}$ の各々はイミダゾリウム環構造を構成する2つの窒素原子及び3つの炭素原子からなる群から選択される3つの元素に結合している。但し、 $R^{13} \sim R^{15}$ のうちの1つは、イミダゾリウム環構造中のカチオン性窒素原子に結合している。 $X1^-$ はアニオンを表す。)

20



30

(式(5)において、 R^{16} は水素原子又はメチル基を表す。 R^{17} は2価の連結基を表す。 R^{19} は水素原子又は炭素数1～4のアルキル基を表す。 R^{17} 及び R^{19} のいずれか一方はピリジニウム環構造を構成する窒素原子に結合し、他方はピリジニウム環構造を構成する5つの炭素原子のいずれかに結合している。 $X2^-$ はアニオンを表す。)

40

【請求項2】

前記ポリマーにおける(メタ)アクリロイル残基1モルに対する前記エチレンオキシド構造の平均付加モル数Meoが2.5モル以上である、請求項1に記載のポリマー電解質。

【請求項3】

前記A1、B1、D1、D2及びD3は各々独立に(—CH₂CH(CH₃)—O—)で示されるプロピレンオキシド構造を更に有する、請求項1に記載のポリマー電解質。

【請求項4】

前記ポリマーにおいて、(メタ)アクリロイル残基1モルに対する前記プロピレンオキシド構造の平均付加モル数Mpoが、(メタ)アクリロイル残基1モルに対する前記エチ

50

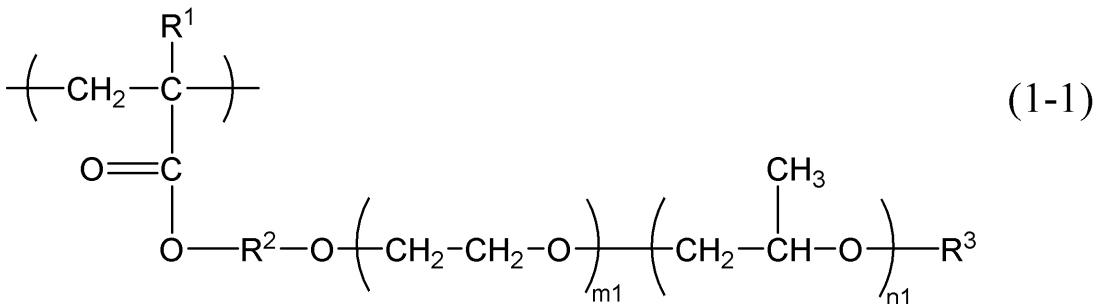
レンオキシド構造の平均付加モル数 M_{eo} の 5 ～ 25 % である、請求項 3 に記載のポリマー電解質。

【請求項 5】

前記ポリマー電解質に含まれる前記ポリマーにおける前記式 (1) で示される構造の質量基準の含有率を A とし、前記式 (2) で示される構造及び前記式 (3) で示される構造の質量基準の合計の含有率を B としたとき、質量比 A : B が、70 : 30 ～ 98 : 2 である、請求項 1 に記載のポリマー電解質。

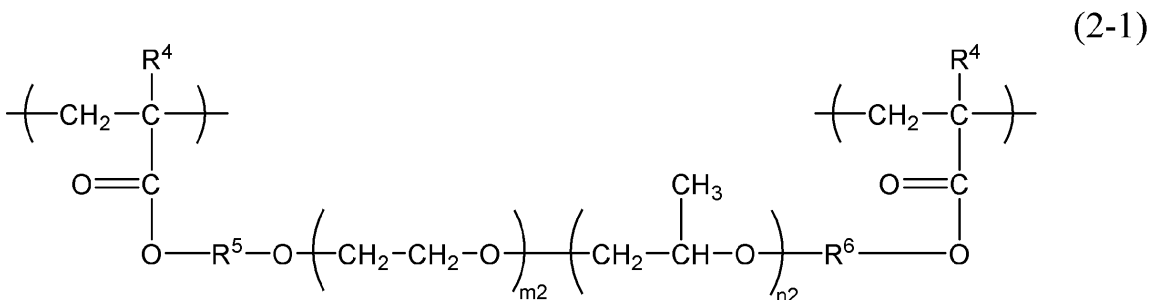
【請求項 6】

前記式 (1) で示される構造が、下記式 (1-1) で示される構造であり、
前記式 (2) で示される構造が、下記式 (2-1) で示される構造であり、
前記式 (3) で示される構造が、下記式 (3-1) で示される構造である、
請求項 1 に記載のポリマー電解質：



(式 (1-1) において、 R^1 は水素原子又はメチル基を表す。 R^2 は炭素数 1 ～ 6 の直鎖又は分岐を有するアルキレン基を表す。 R^3 は炭素数 1 ～ 6 のアルキル基を表す。 $m1$ 及び $n1$ は、平均付加モル数であり、 $m1$ は 1 以上の整数を、 $n1$ は 0 以上の整数を表す。)

($-\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O}-$) で表されるエチレンオキシド構造及び ($-\text{CH}_2 - \text{CH}(\text{CH}_3) - \text{O}-$) で表されるプロピレンオキシド構造の配列は、ブロック共重合でもよいし、ランダム共重合でもよい。)



(式 (2-1) において、 R^4 はそれぞれ独立して水素原子又はメチル基を表す。 R^5 、 R^6 はそれぞれ独立して炭素数 1 ～ 6 の直鎖又は分岐を有するアルキレン基を表す。 $m2$ 及び $n2$ は、平均付加モル数であり、 $m2$ は 1 以上の整数を、 $n2$ は 0 以上の整数を表す。($-\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O}-$) で表されるエチレンオキシド構造及び ($-\text{CH}_2 - \text{CH}(\text{CH}_3) - \text{O}-$) で表されるプロピレンオキシド構造の配列は、ブロック共重合でもよいし、ランダム共重合でもよい。2つの $-\text{COO}-$ で挟まれる鎖はさらに炭素数 1 ～ 6 のジオール構造を含んでもよい。)

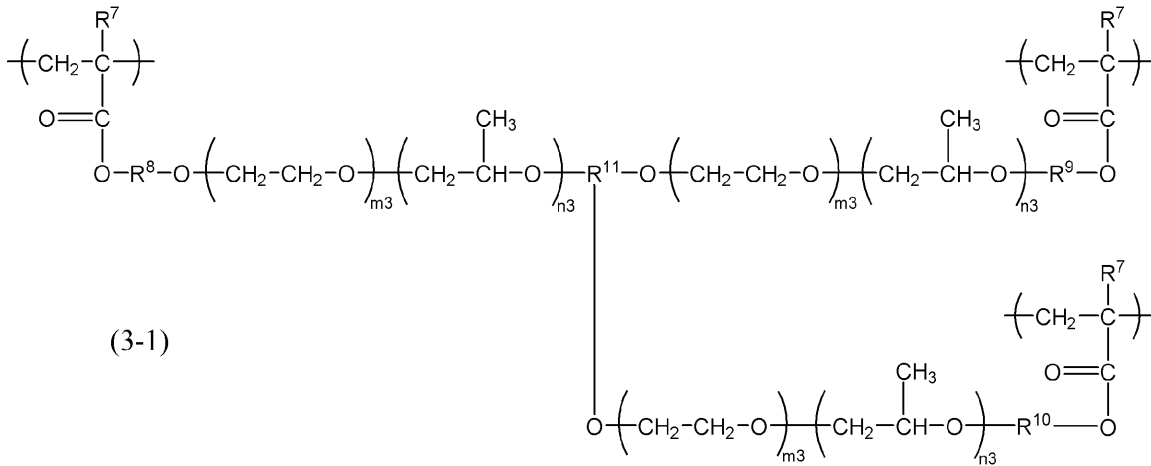
10

20

30

40

50



10

20

(式(3-1)において、 R^7 はそれぞれ独立して水素原子又はメチル基を表す。 R^8 、 R^9 、 R^{10} はそれぞれ独立して炭素数1～6の直鎖又は分岐を有するアルキレン基を表す。 R^{11} は炭素数1～6の3価の有機基を表す。 $m3$ 及び $n3$ は、平均付加モル数であり、 $m3$ はそれぞれ独立して1以上の整数を、 $n3$ はそれぞれ独立して0以上の整数を表す。(−CH₂−CH₂−O−)で表されるエチレンオキシド構造及び(−CH₂−CH(CH₃)−O−)で表されるプロピレンオキシド構造の配列は、ブロック共重合でもよいし、ランダム共重合でもよい。−COO−と R^{11} とで挟まれる鎖はさらに炭素数1～6のジオール構造を含んでいてもよい。)

【請求項7】

前記ポリマー電解質において、前記式(1-1)における $m1+n1$ が、14～58であり、

(2-1)における $m2+n2$ 及び／又は式(3-1)における $m3+n3$ が、14～58である請求項6に記載のポリマー電解質。

【請求項8】

前記ポリマー電解質において、

前記式(1-1)の $m1:n1$ が、80:20～95:5であり、

前記式(2-1)の $m2:n2$ 及び／又は前記式(3)の $m3:n3$ が、80:20～95:5である請求項6に記載のポリマー電解質。

【請求項9】

前記ポリマー電解質が、ドライポリマー電解質である、請求項1に記載のポリマー電解質。

【請求項10】

正極、バルク電解質及び負極を具備する二次電池であって、

該正極、該バルク電解質及び該負極からなる群から選択される少なくとも一つが、請求項1～9のいずれか一項に記載のポリマー電解質を含有することを特徴とする二次電池。

【請求項11】

正極、バルク電解質及び負極を具備する二次電池であって、

該二次電池は以下の(i)～(iii)の少なくともいずれかを満たすことを特徴とする二次電池。

(i) 該正極が正極活物質及び該正極活物質を固定する正極活物質バインダーを有し、該正極活物質バインダーが請求項1～9のいずれか一項に記載のポリマー電解質である。

(ii) 該バルク電解質が請求項1～9のいずれか一項に記載のポリマー電解質である。

(iii) 該負極が負極活物質及び該負極活物質を固定する負極活物質バインダーを有し、該負極活物質バインダーが請求項1～9のいずれか一項に記載のポリマー電解質である。

。

【発明の詳細な説明】

30

40

50

【技術分野】

【0001】

本開示は、ポリマー電解質及び二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、タブレット端末、スマートフォンなどのポータブル機器、電気自動車の発展に伴い、その電源としての二次電池の需要が拡大している。一般に二次電池は電極（正極や負極）及び電解質で構成され、電極間で電解質を介したイオンの移動が生じることで充電や放電を行う。このような二次電池は、携帯電話などの小型機器から電気自動車などの大型機器まで、幅広い用途で使用されている。そのため、高い安全性と、性能のさらなる向上が求められている。

【0003】

二次電池の発火による災害を防ぎ安全性を向上させるために、従来の可燃性電解液を固体電解質に置き換えた固体二次電池の開発が進められている。固体電解質としては硫化物系、酸化物系、ポリマー系の材料が広く検討されている。

二次電池の充放電特性を高めるためには、一般的に電極中の活物質と電解質との界面を大きくすることが重要である。ここで、活物質とは、電気を生じさせる反応に関与する物質のことである。硫化物系、酸化物系の固体電解質はイオン導電率に優れる半面、活物質との界面を大きくすることが難しく、また耐衝撃性が十分でない場合があるため、電解液とポリマーを組み合わせたゲル電解質を用いることが提案されている。

【0004】

特許文献1には、ポリエーテルとイオン液体を含むゲル電解質が記載されている。また、特許文献2には、第4級アンモニウム塩基を主鎖に組み込むことで電解液との親和性を向上させたゲル電解質が記載されている。さらに特許文献3には、高分子架橋体と直鎖状高分子を含むポリマー電解質が記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開2017-090677号公報

【特許文献2】国際公開第2004/027789号

【特許文献3】特開2015-173017号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

近年、リチウムイオン二次電池には、高い安全性に加え、より高い充放電特性が求められている。電解質として、特許文献1及び2のようなポリマーゲルを用いた場合や、特許文献3のように直鎖状高分子を用いたポリマー電解質は、高温での強度が低下し、衝撃による短絡のリスクが生じる場合がある。一方、高温での安全性を高めるため、3次元架橋したポリマーゲルから液体の電解質を除くと、イオン導電性が低下する場合がある。そのため、高温でも耐衝撃性の低下や短絡リスクが抑制され、かつイオン導電率に優れたポリマー電解質が望まれている。

本開示は、高温域でも強度低下が少なく、液体電解質に頼らずとも常温から低温で高いイオン導電率を有するポリマー電解質に向けたものである。また、本開示の他の態様は、安全性が高く、かつ高品位な特性を有する二次電池の提供に向けたものである。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本開示の少なくとも一つの態様によれば、ポリマー電解質であって、

該ポリマー電解質は、

下記式（1）で示される構造と、

10

20

30

40

50

下記式（２）で示される構造及び下記式（３）で示される構造からなる群から選択される少なくとも一の構造と、

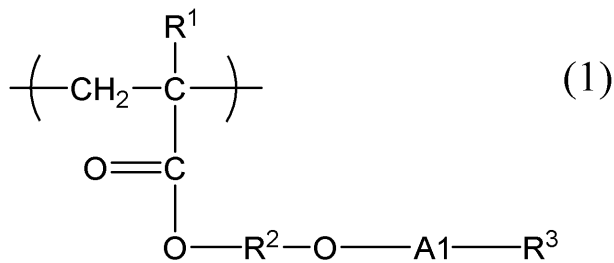
下記式（４）で示される構造及び下記式（５）で示される構造からなる群から選択される少なくとも一の構造と、

を有するポリマーを含有し、

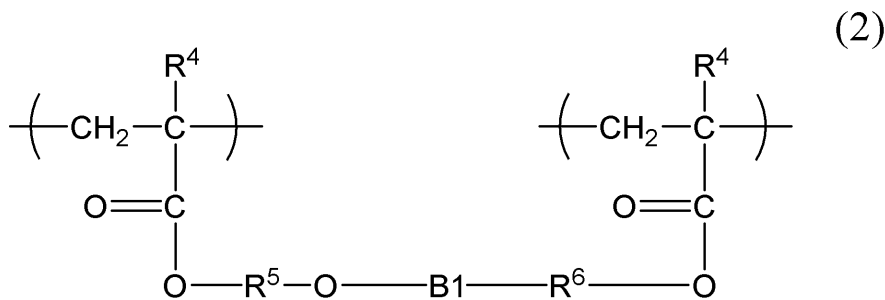
該ポリマー電解質は、さらにリチウム塩を含有し、

該ポリマー電解質のメチルエチルケトン浸漬法による体積膨潤率が、４０～１２０％である、ポリマー電解質が提供される：

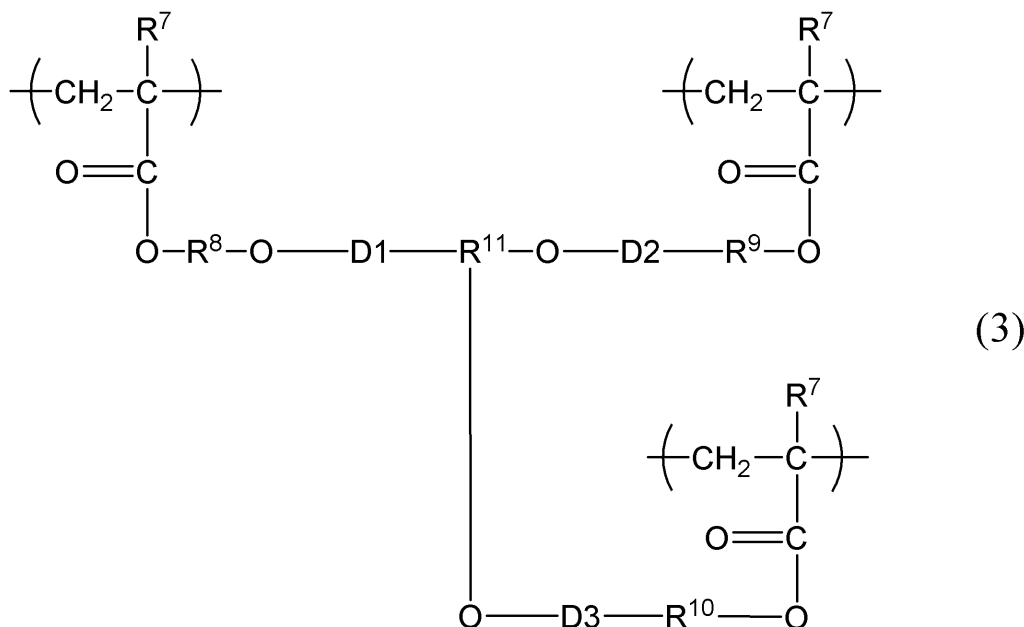
【化１】



10



20



30

40

（式（１）において、 R^1 は水素原子又はメチル基を表す。 R^2 は炭素数１～６の直鎖又は分岐を有するアルキレン基を表す。 R^3 は炭素数１～６のアルキル基を表す。

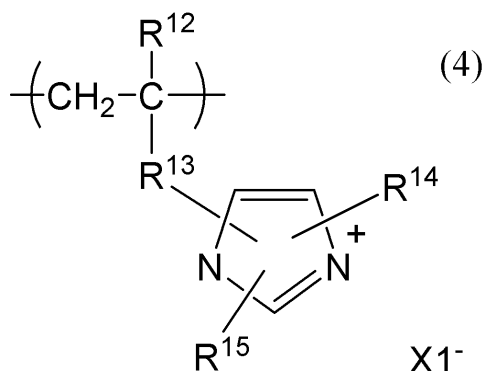
式（２）において、 R^4 はそれぞれ独立して水素原子又はメチル基を表す。 R^5 、 R^6 はそれぞれ独立して炭素数１～６の直鎖又は分岐を有するアルキレン基を表す。

式（３）において、 R^7 はそれぞれ独立して水素原子又はメチル基を表す。 R^8 、 R^9 、 R^{10} はそれぞれ独立して炭素数１～６の直鎖又は分岐を有するアルキレン基を表す。 R^{11} は炭素数１～６の３価の有機基を表す。

50

式(1)～(3)におけるA1、B1、D1、D2及びD3は各々独立に、少なくとも(—CH₂CH₂—O—)で示されるエチレンオキシド構造を有する連結基である。)

【化2】

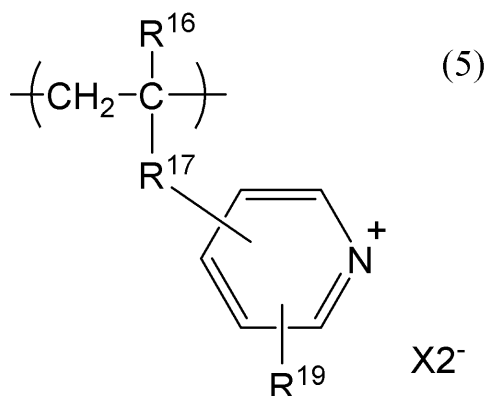


10

(式(4)において、R¹²は水素原子又はメチル基を表す。R¹³は2価の連結基を表す。R¹⁴は炭素数1～4のアルキル基を表す。R¹⁵は水素原子又は炭素数1～4のアルキル基を表す。R¹³～R¹⁵の各々はイミダゾリウム環構造を構成する2つの窒素原子及び3つの炭素原子からなる群から選択される3つの元素に結合している。但し、R¹³～R¹⁵のうちの1つは、イミダゾリウム環構造中のカチオン性窒素原子に結合している。X¹⁻はアニオンを表す。)

20

【化3】



30

(式(5)において、R¹⁶は水素原子又はメチル基を表す。R¹⁷は2価の連結基を表す。R¹⁹は水素原子又は炭素数1～4のアルキル基を表す。R¹⁷及びR¹⁹のいずれか一方はピリジニウム環構造を構成する窒素原子に結合し、他方はピリジニウム環構造を構成する5つの炭素原子のいずれかに結合している。X²⁻はアニオンを表す。)

【0008】

さらに、本開示の少なくとも一つの態様によれば、正極、バルク電解質及び負極を具備する二次電池であって、

40

該正極、該バルク電解質及び該負極の少なくとも一つが、上記ポリマー電解質を含有する二次電池が提供される。

【発明の効果】

【0009】

本開示の一態様によれば、高温域でも強度低下が少なく、液体電解質に頼らずとも常温から低温で高いイオン導電率を有するポリマー電解質が得られる。また本開示の他の態様によれば、安全性が高く、かつ高品位な特性を有する二次電池が得られる。

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1】本開示のポリマー電解質をバルク電解質として用いた二次電池の概略断面図

50

【図 2】本開示のポリマー電解質を正極活物質バインダーとして用いた二次電池の概略断面図

【図 3】本開示のポリマー電解質を正極活物質バインダー、バルク電解質、負極活物質バインダーとして用いた二次電池の概略断面図

【発明を実施するための形態】

【0011】

本開示において、数値範囲を表す「XX 以上 YY 以下」や「XX～YY」の記載は、特に断りのない限り、端点である下限及び上限を含む数値範囲を意味する。また、数値範囲が段階的に記載されている場合、各数値範囲の上限及び下限は任意に組み合わせることができる。

10

【0012】

本発明者らは、前記目的を達成すべく鋭意検討を重ねた。まず本発明者らは、液体電解質によるリチウムイオンの移動促進が期待できないドライポリマー系において特殊な 3 次元架橋形態をとるポリエーテルアクリル樹脂を用いることで、イオン導電率を高めることが可能であることを見出した。

【0013】

さらに検討を重ねた結果、分子中に含窒素複素環構造を有するカチオン性基とアニオンを有する場合のみ、低温においても高いイオン導電率が維持されることを見出し、上記ポリマー電解質に至った。すなわち本開示のポリマー電解質は、以下の条件を満たす。

- ・ポリマーの 3 次元架橋構造中に、片末端がポリマー鎖と結合していない末端フリー鎖を多く有し、非常に低い架橋密度である
- ・ポリマーの 3 次元架橋構造中に、含窒素芳香族構造を有するカチオン性基とアニオンとを有する

20

【0014】

本開示に係るポリマー電解質が、液体電解質に頼らずとも高いイオン導電率を有するという予期せぬ効果を奏する理由について、本発明者らは以下のように推測している。液体電解質によるリチウムイオンの安定化が望めないドライポリマー系において、リチウムイオンは分子運動するポリマー鎖の間を移動することになる。そのため、高温域での膜の変形による短絡リスクを抑制するために 3 次元架橋したポリマー系では液体系に比べより立

30

【0015】

本開示で使用するポリマーは、3 次元架橋構造（式（2）、（3）の構造）を有し、高温でも変形しにくい。その一方で、構造中に片方の末端が他のポリマー鎖と結合してない多くの末端フリー鎖（式（1）の構造）を有する。これによりポリマーが密な網目構造をとることなく、強度を維持しつつリチウムイオンの移動を阻害しにくくなっていると考えられる。

【0016】

またポリマー構造中に結合されている含窒素芳香族カチオン構造とアニオン（式（4）、（5）の構造）が、含まれる支持電解質であるリチウム塩とポリマーとの極性差を小さくして、リチウム塩を析出させず、溶解できる含有量を増加させることができる。とくに含窒素芳香族構造を有するカチオンはカチオンとしての安定性が高いため、リチウム塩のアニオンと相互作用することで、リチウム塩の解離率をも向上させていると考えられる。

40

【0017】

さらに上記のポリマー構造中に結合されている含窒素芳香族カチオン構造は、立体的な規則性を抑制しポリマーの結晶性を低下させるため、低温でのイオン導電率の低下も抑制されているものと考えられる。

【0018】

ポリマーの 3 次元架橋構造中に、片末端がポリマー鎖と結合していない末端フリー鎖を多く有し、非常に低い架橋密度であることは、ポリマー電解質のメチルエチルケトン浸漬法による体積膨潤率として顕著に表される。具体的には、メチルエチルケトン（MEK）

50

を用いたポリマー電解質の体積膨潤率は、40～120%となる。

【0019】

体積膨潤率は、3次元架橋ポリマーを、特定の溶媒に浸漬し、溶媒による膨潤が飽和した前後の体積の比を表す。体積膨潤率は以下の式で算出されるが、空気中の重量と水中での重量から試験体の体積を算出する。具体的な測定手段は後述する。

体積膨潤率(%) = (溶媒浸漬し膨潤により体積が飽和した時の体積) / (溶媒浸漬する前の体積) × 100

【0020】

ポリマー電解質の体積膨潤率が40%未満であることは、末端フリー鎖(式(1)の構造)が少なく、3次元架橋構造が多いことを示していると考えられる。そのためイオン導電率が低く、二次電池のレート特性も低くなりやすい。一方、ポリマー電解質の体積膨潤率が120%を超えることは、3次元架橋構造が不足していることを示しており、そのため、高温での耐衝撃性の低下など強度低下が起こりやすい。

ポリマー電解質の体積膨潤率は、60～110%であることが好ましく、70～105%であることがより好ましい。

【0021】

以下に、本開示の好ましい実施形態を、図面を用いて詳細に説明する。これらの実施形態に記載されている構成部材、材料、形状、その相対配置などは、本開示の範囲を限定するものではない。

【0022】

(1) 二次電池の形態

二次電池は、正極、バルク電解質及び負極を具備し、該正極、該バルク電解質及び該負極の少なくとも一つが、本開示のポリマー電解質を含有する。例えばバルク電解質がポリマー電解質である。

本開示のポリマー電解質を用いた二次電池の一例を図1～図3に示す。図1に示す二次電池1はポリマー電解質をバルク電解質7として用いた二次電池の概略構成の例を表す。正極集電体2上に設けられた正極活物質3が正極活物質バインダー4により固定され、正極6を形成している。正極6は導電助材5を含んでいてもよい。

【0023】

負極集電体9上に設けられた負極活物質8が、負極10を形成している。図1において負極活物質は金属リチウム、インジウム等を表す。正極6と負極10の間にはバルク電解質7が設けられている。

【0024】

図2に示す二次電池1はポリマー電解質を正極活物質バインダー4として用いた二次電池の概略構成の例を表す。図2の態様では、正極6が、ポリマー電解質を含有する。例えば、正極6が正極活物質3及び該正極活物質を固定する正極活物質バインダー4を有し、正極活物質バインダー4が本開示のポリマー電解質である。図2の構成において、バルク電解質7は酸化物系、硫化物系の無機固体電解質を表す。その他の構成は図1と同様である。

【0025】

図3に示す二次電池1はポリマー電解質を正極活物質バインダー4、バルク電解質7、負極活物質バインダー11として用いた二次電池の概略構成の例を表す。図3の態様では、正極、バルク電解質及び負極がポリマー電解質を含有する。すなわち、正極6が正極活物質3及び該正極活物質を固定する正極活物質バインダー4を有し、正極活物質バインダー4が本開示のポリマー電解質である。また、バルク電解質7が本開示のポリマー電解質である。また、負極10が負極活物質8及び該負極活物質8を固定する負極活物質バインダー11を有し、負極活物質バインダー11が本開示のポリマー電解質である。図3の構成において、負極活物質8はグラファイト等の炭素材料を表す。その他の構成は図1と同様である。

【0026】

本開示に係る効果をより効果的に奏するためには、図 1 及び図 3 に示すように、バルク電解質 7 がポリマー電解質であり、正極活物質 3、及び負極活物質 8 に浸入し、接触面積を多くすることが好ましい。

【0027】

(固体二次電池の作製方法)

固体二次電池は、ラミネートセル型、コインセル型、加圧セル型等の既知のセル化手法により作成することができる。以下にラミネートセル型を例に説明する。

【0028】

正極、バルク電解質、及び負極が、正極集電体と負極集電体間に配置された積層体を得る。正極、負極集電体には、電極タブが溶接されている。正極集電体、正極、バルク電解質、負極、負極集電体がこの順に積層された積層体をアルミラミネートフィルムで包み、真空包装機で減圧しながら密封する。電極タブは端部がラミネートフィルム外に出され、タブとアルミラミネートフィルムが熱圧着により接着された状態で密封される。密封後に、必要であれば、等方圧加圧装置等による加圧をしてもよい。バルク電解質は、固体電解質やポリマー電解質が挙げられるが、両者を用いて積層してもよい。アルミラミネートフィルム内には上記積層体以外にも、強度や成形等の目的で弾性材料や樹脂材料など他の層を積層してもよい。また、積層体が複数積層されたバイポーラー型としてもよい。

【0029】

(正極集電体)

正極集電体としては、たとえば金属箔などが挙げられる。金属として、例えば、アルミニウム、スレンス鋼、銅、銀、金、白金、ニッケル、パラジウムが挙げられる。金属は 1 種を単独で又は 2 種以上を組み合わせ使用してもよい。

【0030】

(正極活物質)

正極活物質としては、例えば、リチウムイオン二次電池などの二次電池で常用されるものを使用できる。例えば、 $(CF)_m$ 、 $(C_2F)_m$ 、 MnO_2 、 TiS_2 、 MoS_2 、 FeS_2 、 Li_xACoO_2 、 Li_xANiO_2 、 Li_xAMnO_2 、 $Li_xACo_yNi_{1-y}O_2$ 、 $Li_xACo_yM_{1-y}O_z$ 、 $Li_xANi_{1-y}MyO_z$ 、 $Li_xBMn_2O_4$ 、 $Li_xBMn_{2-y}MyO_4$ (前記各式中、MはNa、Mg、Sc、Y、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Al、Cr、Pb、Sb及びBよりなる群から選ばれる少なくとも 1 つを示す。 $x A = 0 \sim 1.2$ 、 $x B = 0 \sim 2.0$ 、 $y = 0 \sim 0.9$ 、 $z = 2.0 \sim 2.3$ である)、バナジウム酸化物及びそのリチウム化合物、ニオブ酸化物及びそのリチウム化合物、有機導電性物質を用いた共役系ポリマー、オリビン系化合物などが挙げられる。

なお、上記の各組成式における $x A$ 値及び $x B$ 値は、充放電開始前の値であり、充放電により増減する。正極活物質は、1 種を単独で又は 2 種以上を組み合わせ使用できる。

【0031】

(導電助材)

導電助材としても、例えばリチウムイオン二次電池などの二次電池で常用されるものを使用できる。例えば、天然黒鉛、人造黒鉛などのグラファイト類、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、チャンネルブラック、ファーンズブラック、ランプブラック、サーマルブラックなどのカーボンブラック類、炭素繊維、金属繊維などの導電性繊維類、アルミニウム粉などの金属粉末類、酸化亜鉛ウイスキー、チタン酸カリウムウイスキーなどの導電性ウイスキー類、酸化チタンなどの導電性金属酸化物、フェニレン誘導体などの有機導電性材料などが挙げられる。導電助材は 1 種を単独でまたは 2 種以上を併用して使用できる。

【0032】

(活物質バインダー)

活物質バインダーとしては、例えばリチウムイオン二次電池などの二次電池で常用されるものを使用できる。例えば、ポリフッ化ビニリデン (PVDF)、ポリテトラフルオロ

10

20

30

40

50

エチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、アラミド樹脂、ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリアクリルニトリル、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸メチル、ポリアクリル酸エチル、ポリアクリル酸ヘキシル、ポリメタクリル酸、ポリメタクリル酸メチル、ポリメタクリル酸エチル、ポリメタクリル酸ヘキシル、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルピロリドン、ポリエーテル、ポリエーテルサルフォン、ヘキサフルオロポリプロピレン、スチレンブタジエンゴム、カルボキシメチルセルロースなどが挙げられる。

【0033】

本開示のポリマー電解質を、バルク電解質として用いてもよいし、正極活物質バインダーとして用いてもよいし、負極活物質バインダーとして用いてもよいし、バルク電解質、正極活物質バインダー及び負極活物質バインダーとして用いてもよい。

10

すなわち、二次電池は以下の(i)～(iii)の少なくともいずれかを満たすことが好ましい。

(i) 正極6が正極活物質3及び該正極活物質を固定する正極活物質バインダー4を有し、正極活物質バインダー4が本開示のポリマー電解質である。

(ii) バルク電解質7が本開示のポリマー電解質である。

(iii) 負極10が負極活物質8及び該負極活物質8を固定する負極活物質バインダー11を有し、負極活物質バインダー11が本開示のポリマー電解質である。

【0034】

正極活物質バインダーとして本開示のポリマー電解質を用いた場合、正極6において表面から深部に至るまでリチウムイオンが容易に到達できるため特に好ましい。活物質バインダーは1種を単独で又は2種以上を組み合わせ使用してもよい。

20

【0035】

正極6は、例えば、正極集電体2の表面に正極合剤を圧着するか、または正極合剤スラリーを塗布し、乾燥させ、さらに必要に応じて圧延して正極6を形成することにより作製できる。また、正極活物質、導電助材及び正極活物質バインダーを混練することにより調製することもできる。正極合剤スラリーは、例えば、正極活物質、導電助材および活物質バインダーを、脱水N-メチル-2-ピロリドン、アセトニトリル、メチルエチルケトン、エチレングリコールエーテル類などの媒体中に溶解または分散させることにより調製することもできる。

【0036】

30

(負極集電体)

負極集電体としては、例えば金属箔などが挙げられる。金属として、例えば、アルミニウム、ステンレス鋼、銅、銀、金、白金、ニッケル、パラジウムが挙げられる。金属は1種を単独でまたは2種以上を組み合わせ使用してもよい。

【0037】

(負極活物質)

負極活物質としては、例えば、金属、金属繊維、炭素材料、酸化物、窒化物、珪素、珪素化合物、錫、錫化合物、各種合金材料などが挙げられる。なかでも、容量密度の観点から、金属、酸化物、炭素材料、珪素、珪素化合物、錫、錫化合物などが好ましい。

金属としては、例えば、金属LiやIn-Li、酸化物としては、例えば、 $Li_4Ti_5O_{12}$ (LTO: チタン酸リチウム) などが挙げられる。炭素材料としては、例えば、各種天然黒鉛(グラファイト)、コークス、黒鉛化途上炭素、炭素繊維、球状炭素、各種人造黒鉛、非晶質炭素などが挙げられる。珪素化合物としては、例えば、珪素含有合金、珪素含有無機化合物、珪素含有有機化合物、固溶体などが挙げられる。錫化合物としては、例えば、 SnO_B ($0 < B < 2$)、 SnO_2 、 $SnSiO_3$ 、 Ni_2Sn_4 、 Mg_2Sn などが挙げられる。

40

【0038】

また、上記負極材料は、導電助材を含んでもよい。導電助材としては、例えば、天然黒鉛、人造黒鉛などのグラファイト、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、チャンネルブラック、ファーネスブラック、ランプブラック、サーマルブラックなどのカーボ

50

ンブラックが挙げられる。ポリマー電解質をバルク電解質として使用する場合、負極活物質としてグラファイトも特に好適に用いることができる。

【0039】

導電助材は、炭素繊維、カーボンナノチューブ、金属繊維などの導電性繊維、フッ化カーボン、アルミニウムなどの金属粉末、酸化亜鉛などの導電性ウィスカー、酸化チタンなどの導電性金属酸化物、フェニレン誘電体などの有機導電性材料などが挙げられる。

【0040】

(固体電解質)

固体電解質は、二次電池において、正極と負極の間にリチウムイオン移動層として配置され、またセパレータとしても機能するバルク電解質として用いられる場合がある。さらに正極、負極の活物質層に混合することによってリチウムイオンの導電性を補助する助剤としても用いることができる。

【0041】

本開示のポリマー電解質は、バルク電解質及び助材のいずれの場合も好適に用いることができる。これによりバルク電解質と、正極、負極活物質との接触界面を大きくすることができ、さらに正極、負極活物質の膨張、収縮にも追従する柔軟性を有するため、二次電池の特性向上を図ることができる。

【0042】

バルク電解質及び助材には、ポリマー電解質以外の固体電解質を用いてもよい。ポリマー電解質以外の固体電解質としては、例えば、酸化物系固体電解質、硫化物系固体電解質、錯体水素化物系固体電解質などが挙げられる。

酸化物系固体電解質は、 $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ や $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ などのナシコン型化合物、 $\text{Li}_{6.25}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{Al}_{0.25}\text{O}_{12}$ などのガーネット型化合物が挙げられる。また、酸化物系固体電解質は、 $\text{Li}_{0.33}\text{Li}_{0.55}\text{TiO}_3$ などのペロブスカイト型化合物、が挙げられる。また、酸化物系固体電解質は、 $\text{Li}_{14}\text{Zn}(\text{GeO}_4)_4$ などのリシコン型化合物、 Li_3PO_4 や Li_4SiO_4 、 Li_3BO_3 などの酸化合物が挙げられる。硫化物系固体電解質の具体例としては、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 、 $\text{LiI}-\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 、 $\text{LiI}-\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{LiI}-\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{LiI}-\text{Li}_3\text{PO}_4-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 等が挙げられる。

また、固体電解質は、結晶質であっても非晶質であってもよく、ガラスセラミックスであってもよい。なお、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ などの記載は、 Li_2S 及び P_2S_5 を含む原料を用いて成る硫化物系固体電解質を意味する。

【0043】

本開示のポリマー電解質は、バルク電解質、正極活物質バインダー、負極活物質バインダーとして用いることが可能である。以下、本開示の一実施形態に係るポリマー電解質の構成を詳細に説明する。

【0044】

本開示のポリマー電解質は、例えばドライポリマー電解質、ゲル電解質などの固体電解質又は半固体電解質であることが好ましい。すなわち、非液体電解質が好ましい。より好ましくはドライポリマー電解質である。ポリマー電解質は実質的に液体電解質など液体成分を含有しないことが好ましい。

【0045】

<ポリマー電解質>

本開示の一実施形態に係るポリマー電解質は、以下の構造を有するポリマーを有する。ポリマーは、例えばビニルポリマーである。ポリマー電解質は、例えば、以下の構造を有する3次元架橋構造を有するポリエーテルアクリル樹脂である。

・式(1)で示される構造

・式(2)で示される構造及び式(3)で示される構造からなる群から選択される少なくとも一の構造

10

20

30

40

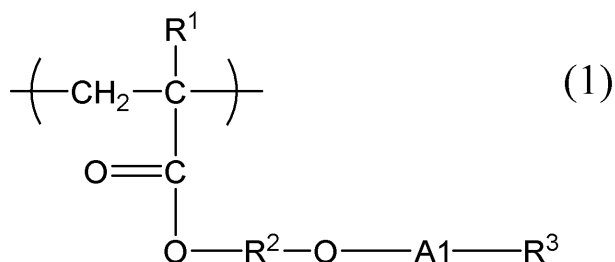
50

・式（４）で示される構造及び式（５）で示される構造からなる群から選択される少なくとも一の構造

【００４６】

ポリマー電解質は、下記式（１）で示される構造を有する。

【化４】



10

【００４７】

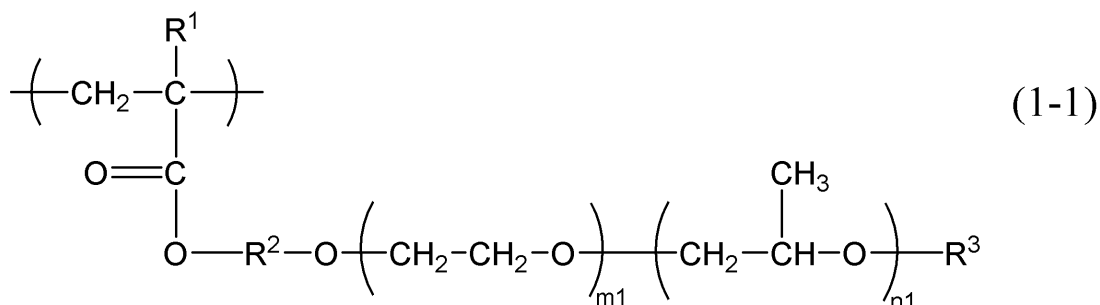
式（１）において、 R^1 は水素原子又はメチル基を表す。 R^2 は炭素数１～６（好ましくは１～４、より好ましくは２～４）の直鎖又は分岐を有するアルキレン基を表す。 R^3 は炭素数１～６（好ましくは１～４、より好ましくは１）のアルキル基を表す。

式（１）におけるＡ１は、少なくとも（－ＣＨ_２ＣＨ_２－Ｏ－）で示されるエチレンオキシド構造を有する連結基である。

【００４８】

式（１）で示される構造は、下記式（１－１）で示される構造であることが好ましい。

【化５】



30

【００４９】

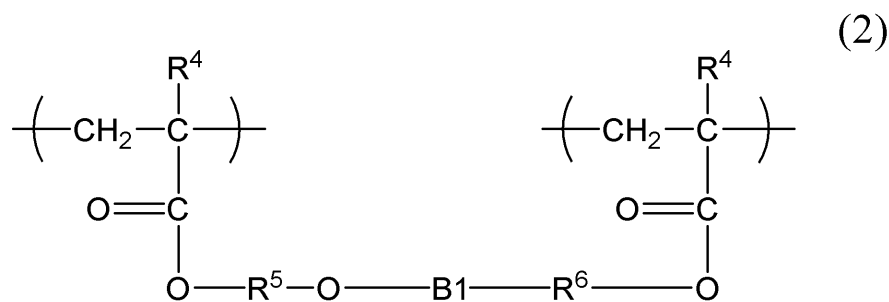
式（１－１）において、 R^1 は水素原子又はメチル基を表す。 R^2 は炭素数１～６（好ましくは１～４、より好ましくは２～４）の直鎖又は分岐を有するアルキレン基を表す。 R^3 は炭素数１～６（好ましくは１～４、より好ましくは１）のアルキル基を表す。 $m1$ 及び $n1$ は、平均付加モル数であり、 $m1$ は１以上の整数（好ましくは１～１１０、より好ましくは１３～４６）を、 $n1$ は０以上の整数（好ましくは $m1$ の５％～２５％、より好ましくは $m1$ の１１％～２５％）を表す。

【００５０】

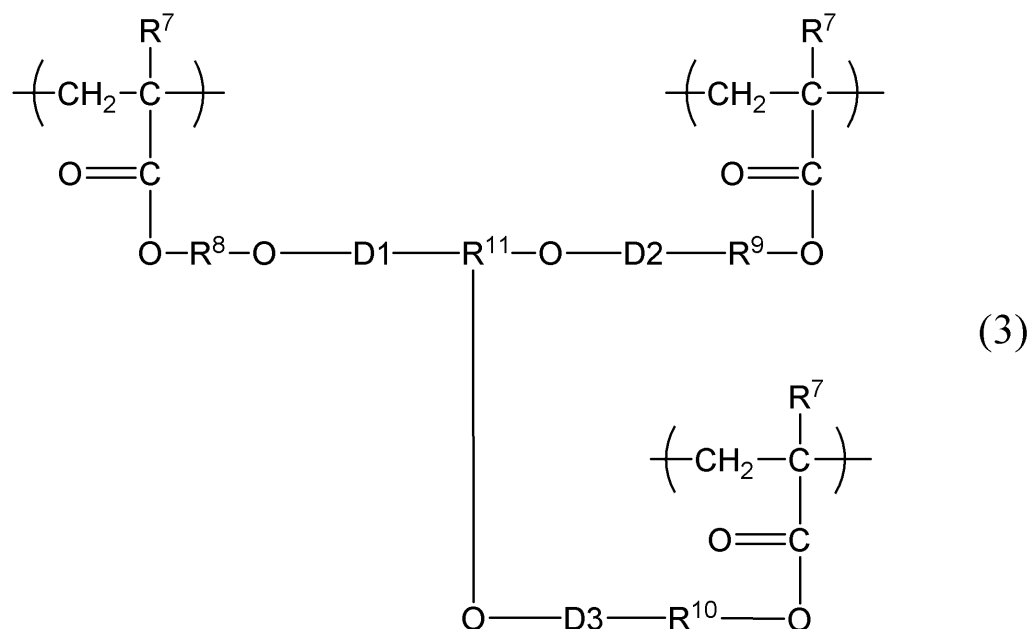
ポリマー電解質は、下記式（２）で示される構造及び下記式（３）で示される構造からなる群から選択される少なくとも一の構造を有する。式（２）で示される構造及び式（３）で示される構造からなる群から選択される少なくとも一の構造は、式（２）で示される構造であってもよい。当該構造により、３次元架橋構造を形成しうる。

40

【化 6】



10



20

【0051】

式(2)において、 R^4 はそれぞれ独立して水素原子又はメチル基を表す。 R^5 、 R^6 はそれぞれ独立して炭素数1～6（好ましくは1～4、より好ましくは2～4）の直鎖又は分岐を有するアルキレン基を表す。

30

式(3)において、 R^7 はそれぞれ独立して水素原子又はメチル基を表す。 R^8 、 R^9 、 R^{10} はそれぞれ独立して炭素数1～6（好ましくは1～4、より好ましくは2～4）の直鎖又は分岐を有するアルキレン基を表す。 R^{11} は炭素数1～6（好ましくは1～3、より好ましくは1）の3価の有機基を表す。

【0052】

式(2)、(3)におけるB1、D1、D2及びD3は各々独立に、少なくとも(—CH₂CH₂—O—)で示されるエチレンオキシド構造を有する連結基である。

式(1)～(3)において、A1、B1、D1、D2及びD3は各々独立に(—CH₂CH(CH₃)—O—)で示されるプロピレンオキシド構造をさらに有することが好ましい。エチレンオキシド構造及びプロピレンオキシド構造の配列は、ブロック共重合でもよいし、ランダム共重合でもよい。好ましくはランダム共重合である。

40

また、本開示の効果を損なわない程度に、A1、B1、D1、D2及びD3は各々独立に、さらに炭素数1～6（好ましくは4～6）のジオール構造を含んでもよい。ジオール構造は、—O—R^x—O—で表され、R^xは炭素数1～6（好ましくは4～6）のアルキレン基である。

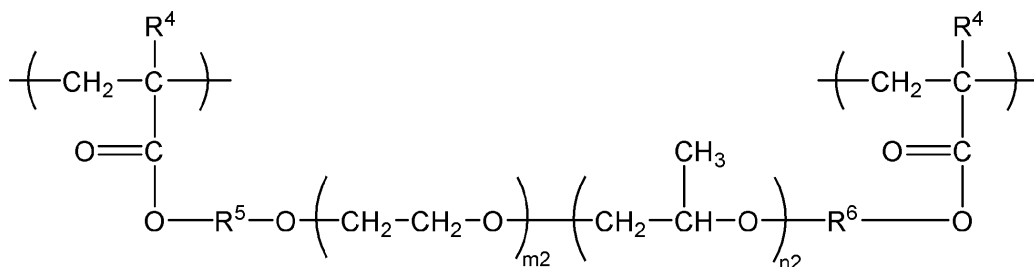
【0053】

式(2)で示される構造は、下記式(2-1)で示される構造であることが好ましい。

50

【化 7】

(2-1)



10

【0054】

式（2-1）において、 R^4 はそれぞれ独立して水素原子又はメチル基を表す。 R^5 、 R^6 はそれぞれ独立して炭素数 1～6（好ましくは 1～4、より好ましくは 2～4）の直鎖又は分岐を有するアルキレン基を表す。 $m2$ 及び $n2$ は、平均付加モル数であり、 $m2$ は 1 以上の整数（好ましくは 1～110、より好ましくは 13～46）を、 $n2$ は 0 以上の整数（好ましくは $m2$ の 5%～25%、より好ましくは $m2$ の 11%～25%）を表す。

【0055】

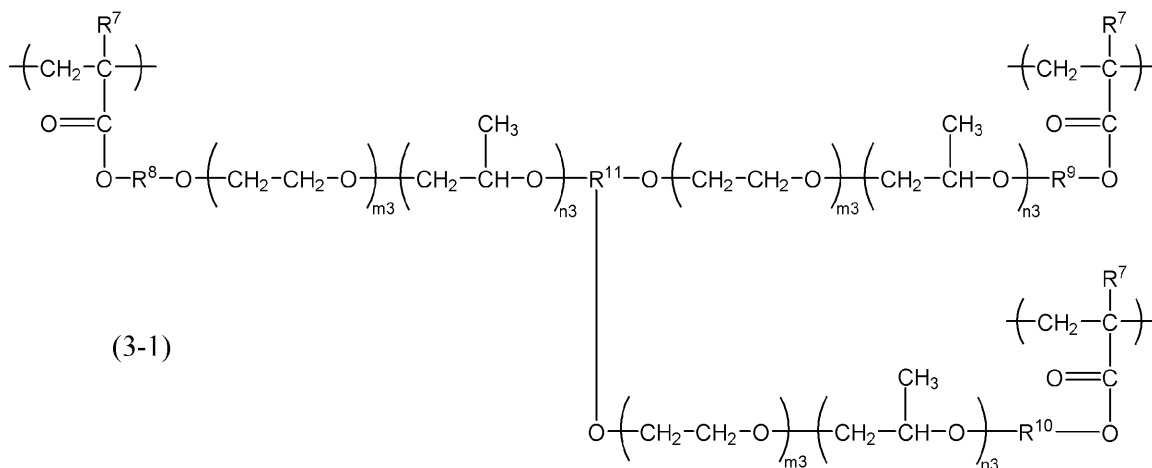
本開示の効果を損なわない程度に、2つの $-\text{COO}-$ で挟まれる鎖はさらに炭素数 1～6（好ましくは 4～6）のジオール構造を含んでいてもよい。例えばエチレンオキシド構造及びプロピレンオキシド構造の間にジオール構造を含んでいてもよい。ジオール構造は、 $-\text{O}-\text{R}^x-\text{O}-$ で表され、 R^x は炭素数 1～6（好ましくは 4～6）のアルキレン基である。

20

【0056】

式（3）で示される構造は、下記式（3-1）で示される構造であることが好ましい。

【化 8】



30

【0057】

式（3-1）において、 R^7 はそれぞれ独立して水素原子又はメチル基を表す。 R^8 、 R^9 、 R^{10} はそれぞれ独立して炭素数 1～6（好ましくは 1～4、より好ましくは 2～4）の直鎖又は分岐を有するアルキレン基を表す。 R^{11} は炭素数 1～6（好ましくは 1～3、より好ましくは 1）の 3 価の有機基（好ましくは炭化水素基）を表す。 $m3$ 及び $n3$ は、平均付加モル数であり、 $m3$ はそれぞれ独立して 1 以上の整数（好ましくは 1～110、より好ましくは 13～46）を、 $n3$ はそれぞれ独立して 0 以上の整数（好ましくは $m3$ の 5%～25%、より好ましくは $m3$ の 11%～25%）を表す。

40

【0058】

本開示の効果を損なわない程度に、 $-\text{COO}-$ と R^{11} とで挟まれる鎖はさらに炭素数 1～6（好ましくは 4～6）のジオール構造を含んでいてもよい。例えばエチレンオキシ

50

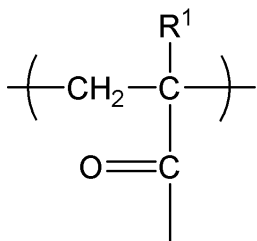
ド構造及びプロピレンオキシド構造の間にジオール構造を含んでいてもよい。ジオール構造は、 $-O-R^x-O-$ で表され、 R^x は炭素数1～6（好ましくは4～6）のアルキレン基である。

【0059】

ポリマー電解質に含まれるポリマーにおける（メタ）アクリロイル残基1モルに対するエチレンオキシド構造の平均付加モル数 Meo が2.5モル以上であることが好ましい。 Meo はより好ましくは13～46である。上記範囲であることでポリマー主鎖の架橋密度がより適正となるため、高温での強度を維持しつつ、高いリチウムイオン導電率が得られる。（メタ）アクリロイル残基とは（メタ）アクリロイル基が付加重合した形態であり、例えば式（1）においては下記の構造で表される。

10

【化9】



【0060】

また、ポリマー電解質に含まれるポリマーにおいて、（メタ）アクリロイル残基1モルに対するプロピレンオキシド構造の平均付加モル数 Mpo が、（メタ）アクリロイル残基1モルに対するエチレンオキシド構造の平均付加モル数 Meo の5～25%であることが好ましく、11～25%であることがより好ましい。上記範囲であることで、架橋点間の分子量が大きくてもポリマー主鎖の結晶性が抑制され、特に低温でのリチウムイオンの移動障害をより抑制しやすくなる。

20

【0061】

平均付加モル数 Meo 及び Mpo は、熱分解GC/MSを用いてポリマー電解質を分解し、（メタ）アクリロイル残基由来のフラグメント、エチレンオキシド構造由来のフラグメント、プロピレンオキシド構造由来のフラグメントを、それぞれ検量線を作成して定量

30

【0062】

本開示のポリマー電解質において、ポリマーの3次元架橋構造は、前述のとおり非常に低い架橋密度となっており、ポリマー鎖は、片方の末端が他のポリマー鎖などに結合していないフリー鎖を多く有する。このような架橋構造は、例えば以下の材料を反応させることにより得られる。

- ・ ポリエーテルモノ（メタ）アクリレート
- ・ ポリエーテルジ（メタ）アクリレート、及びポリエーテルトリ（メタ）アクリレートからなる群から選択される少なくとも一
- ・ 不飽和反応性官能基を有するイミダゾリウム系イオン化合物及び不飽和反応性官能基を有するピリジニウム系イオン化合物からなる群から選択される少なくとも一

40

【0063】

（ポリエーテルモノ（メタ）アクリレート）

ポリエーテルモノ（メタ）アクリレートは式（1）（好ましくは式（1-1））で示される構造を形成しうる。ポリエーテルモノ（メタ）アクリレートとしては、例えば、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコール-プロピレングリコール共重合体のモノ（メタ）アクリレートからなる群から選択される少なくとも一を用いることができる。ポリエチレングリコール-プロピレングリコール共重合体のモノ（メタ）アクリレートを用いる場合、エチレングリコール構造：プロピレングリコール構造のモル比は、100：0～50：50であることが好ましく、80：20～95：5であ

50

ることがより好ましい。

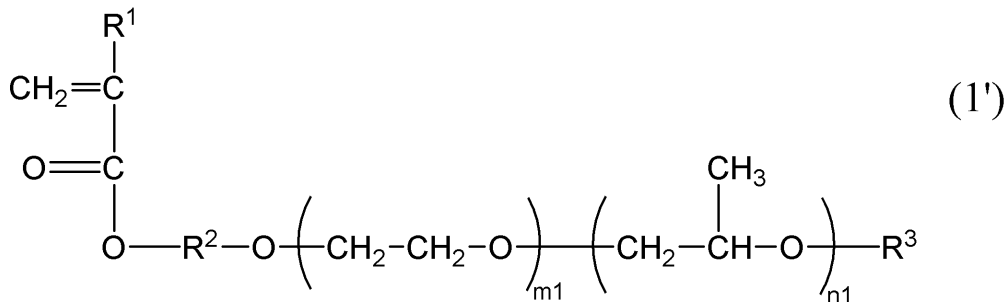
【0064】

エチレングリコール構造：プロピレングリコール構造のモル比がこの範囲にある場合、ポリエチレングリコールによるリチウムイオンの輸送性を高いレベルで維持でき、かつ式（４）及び／又は式（５）の構造と組合せにより、ポリマーの結晶化によるリチウムイオンの移動障害をより抑制しやすくなる。

【0065】

ポリエーテルモノ（メタ）アクリレートは、例えば、下記式（１'）で示される。

【化１０】



式（１'）において、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 $m1$ 及び $n1$ は、式（１－１）と同様である。

【0066】

（ポリエーテルジ（メタ）アクリレート）

ポリエーテルジ（メタ）アクリレートは式（２）（好ましくは式（２－１））で示される構造を形成する。ポリエーテルジ（メタ）アクリレートとしては、例えば、ポ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－プロピレングリコール共重合体のジ（メタ）アクリレートからなる群から選択される少なくとも一を用いることができる。ポリエチレングリコール－プロピレングリコール共重合体のジ（メタ）アクリレートを用いる場合、エチレングリコール構造：プロピレングリコール構造のモル比は、１００：０～５０：５０であることが好ましく、８０：２０～９５：５であることがより好ましい。

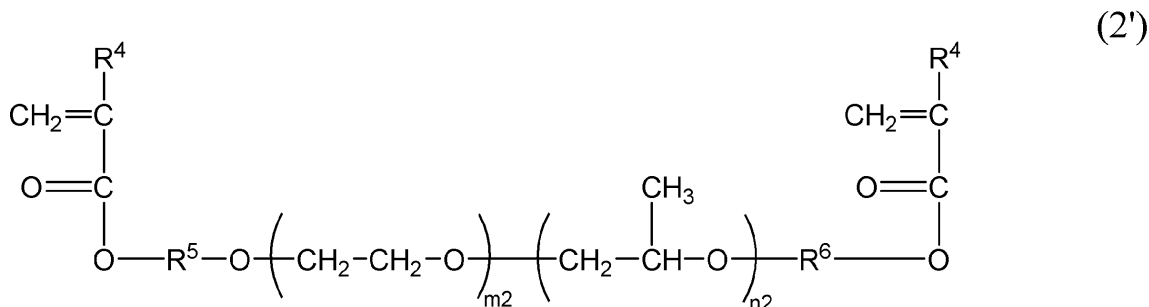
【0067】

エチレングリコール構造：プロピレングリコール構造のモル比がこの範囲にある場合、ポリエチレングリコールによるリチウムイオンの輸送性を高いレベルで維持でき、かつ式（４）及び／又は式（５）の構造と組合せにより、ポリマーの結晶化によるリチウムイオンの移動障害をより抑制しやすくなる。

【0068】

ポリエーテルジ（メタ）アクリレートは、例えば、下記式（２'）で示される。

【化１１】



式（２'）において、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 $m2$ 及び $n2$ は、式（２－１）と同様である。

本開示の効果を損なわない程度に、２つの－ＣＯＯ－で挟まれる鎖はさらに炭素数１～

10

20

30

【化 1 2】



50

ある。

【0073】

ポリマー電解質に含まれるポリマーにおける式(1)で示される構造の質量基準の含有率をAとする。また、ポリマーにおける式(2)で示される構造及び式(3)で示される構造の質量基準の合計の含有率(好ましくは式(2)で示される構造の含有率)をBとする。AとBの質量比A:Bは、70:30~98:2であることが好ましい。より好ましくは88:12~96:4であり、さらに好ましくは90:10~95:5である。

【0074】

質量比A:Bは、具体的にはポリエーテルモノ(メタ)アクリレートと、ポリエーテルジ(メタ)アクリレート及び／又はトリ(メタ)アクリレートと、の比率により調整することができる。

質量比A:Bが上記範囲の場合、ポリマーが過度に密な網目構造をとることなく、強度を維持しつつ、よりリチウムイオンの移動を阻害しにくくなるため、特に好ましい。

【0075】

ポリマー電解質において、式(1-1)における $m_1 + n_1$ が、1~110(より好ましくは14~58)であり、かつ式(2-1)における $m_2 + n_2$ 及び／又は式(3-1)における $m_3 + n_3$ (好ましくは $m_2 + n_2$ 及び $m_3 + n_3$)が、1~110(より好ましくは14~58)であることが好ましい。上記範囲であることで、ポリマー主鎖の架橋密度が適正となるため、高温での強度を維持しつつ、ポリマー電解質のイオン導電率がより高く、二次電池のレート特性もより良好になる。

【0076】

ポリマー電解質において、式(1-1)における $m_1 : n_1$ が、80:20~95:5(より好ましくは80:20~90:10)であり、式(2-1)における $m_2 : n_2$ 及び／又は式(3-1)における $m_3 : n_3$ (好ましくは式(2-1)における $m_2 : n_2$ 及び式(3-1)における $m_3 : n_3$)が、80:20~95:5(より好ましくは85:15~95:5)であることが好ましい。

上記範囲であることで、架橋点間の分子量が大きくてもポリマー主鎖の結晶性が抑制され、特に低温でのリチウムイオンの移動阻害をより抑制しやすくなる。

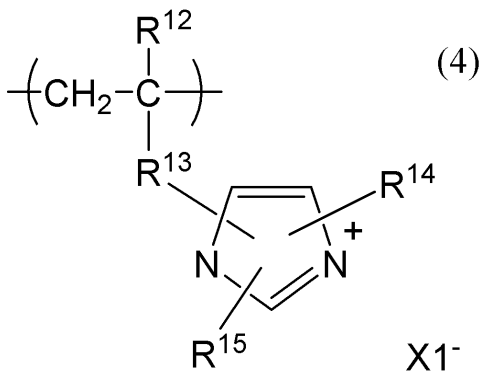
【0077】

<含窒素芳香族カチオン性基>

ポリマー電解質におけるポリマーは、下記式(4)で示される構造及び下記式(5)で示される構造からなる群から選択される少なくとも一の構造とを有する。

例えば、下記式(4)で示される構造は、不飽和反応性官能基を有するイミダゾリウム系イオン化合物の反応物が挙げられる。

【化13】



【0078】

式(4)において、 R^{12} は水素原子又はメチル基を表す。

R^{13} は2価の連結基を表す。 R^{14} は炭素数1~4(好ましくは1~3、より好ましくは1又は2、さらに好ましくは1)のアルキル基を表す。 R^{15} は水素原子又は炭素数

1～4（好ましくは1～3、より好ましくは1又は2、さらに好ましくは1）のアルキル基を表す。

式（4）において、 $R^{13} \sim R^{15}$ の各々はイミダゾリウム環構造を構成する2つの窒素原子及び3つの炭素原子からなる群から選択される3つの元素に結合している。但し、 $R^{13} \sim R^{15}$ のうちの1つは、イミダゾリウム環構造中のカチオン性窒素原子に結合している。 X^{1-} はアニオンを表す。好ましくは R^{13} はイミダゾリウム環構造を構成するカチオン性窒素原子に結合している。また、好ましくは R^{14} はイミダゾリウム環構造を構成する窒素原子に結合している。

【0079】

連結基となる R^{13} は、具体的には、炭素数1～6（好ましくは1～4、より好ましくは1又は2、さらに好ましくは1）の直鎖又は分岐を有するアルキレン基、又はエステル結合を含む2価の有機基を表す。エステル結合を含む2価の有機基は、好ましくはエステル結合（ $-COO-$ ）又はアルキレンの炭素数1～6（好ましくは1～4、より好ましくは1又は2、さらに好ましくは1）のカルボニルオキシアルキレンである。好ましくは、エステル結合を含む2価の有機基におけるカルボニル基が R^{12} が結合する炭素に結合している。

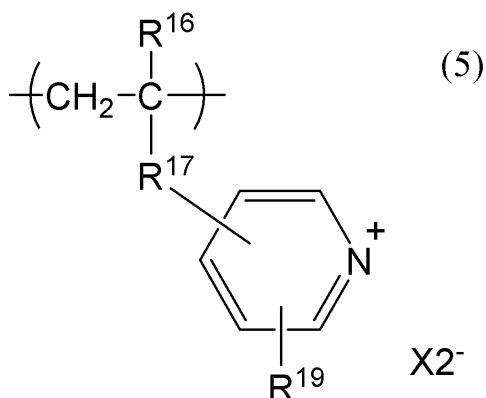
【0080】

また、イミダゾリウム環構造中にアルキル基、（ハロゲンなどにより置換された）置換アルキル基、ハロゲンのごとき置換基を有していてもよい。

【0081】

例えば、下記式（5）で示される構造は、不飽和反応性官能基を有するピリジニウム系イオン化合物の反応物が挙げられる。

【化14】



【0082】

式（5）において、 R^{16} は水素原子又はメチル基を表す。

R^{17} は2価の連結基を表す。 R^{19} は水素原子又は炭素数1～4（好ましくは1～3、より好ましくは1又は2、さらに好ましくは1）のアルキル基を表す。

式（5）において、 R^{17} 及び R^{19} のいずれか一方はピリジニウム環構造を構成する窒素原子に結合し、他方はピリジニウム環構造を構成する5つの炭素原子のいずれかに結合していることを表す。 X^{2-} はアニオンを表す。好ましくは R^{17} はピリジニウム環構造を構成するカチオン性窒素原子に結合している。

【0083】

連結基となる R^{17} は、具体的には、炭素数1～6（好ましくは1～4、より好ましくは1又は2、さらに好ましくは1）の直鎖又は分岐を有するアルキレン基、又はエステル結合を含む2価の有機基を表す。エステル結合を含む2価の有機基は、好ましくはエステル結合（ $-COO-$ ）又はアルキレンの炭素数1～6（好ましくは1～4、より好ましくは1又は2、さらに好ましくは1）のカルボニルオキシアルキレンである。好ましくは、エステル結合を含む2価の有機基におけるカルボニル基が R^{16} が結合する炭素に結合し

ている。

【0084】

ピリジニウム環構造中にアルキル基、（ハロゲンなどにより置換された）置換アルキル基、ハロゲンのごとき置換基を有していてもよい。

【0085】

ポリマーの主成分であるポリエーテル（メタ）アクリレート類のポリエーテル組成は、リチウムイオンの輸送性の点ではポリエチレングリコールが好ましい。しかしポリエチレングリコールは結晶性が高く、特に低温域での結晶化を抑制するため、リチウムイオンの輸送性に劣るプロピレングリコール構造を一定の比率で共重合する手段がある。結果として式（1）～（3）の構造によるポリエーテル組成のみで高いイオン導電率を発現することは困難である。

10

【0086】

一方、式（4）、式（5）の構造は比較的大きい分子サイズで、かつ平面構造を有するカチオン構造であるため、ポリマー構造中に導入することにより結晶性を低下させることができる。したがって、式（4）、式（5）の構造を用いることにより、ポリエーテル組成において、リチウムイオンの輸送性に劣るプロピレングリコールユニットを低くしながら低温域での結晶化を抑制することができる。その結果、低温域においても高いイオン導電性を維持することが可能となる。

【0087】

また、ポリマー構造中に式（4）、式（5）の構造を導入することにより、ポリマー自体がイオン性を有するようになり、式（4）、式（5）の構造を持たない場合に比べ、リチウム塩との親和性が向上し、より多くのリチウム塩を析出させずに溶解することが可能になる。

20

【0088】

さらに式（4）で表されるイミダゾリウム基と、式（5）で表されるピリジニウム基は、カチオンとしての安定性が高く、アニオンとの解離率が高い。そのため、イミダゾリウム基又はピリジニウム基は、支持電解質として含まれるリチウム塩のアニオンに相互作用し、リチウム塩の解離を促進することで、イオン導電率を向上させているものと考えられる。

【0089】

ポリマー構造中における式（4）で示される構造及び式（5）で示される構造の合計の含有量は、式（1）、（2）及び（3）で示される構造の合計100質量部に対して、1～15質量部とすることが好ましく、2～5質量部とすることがより好ましい。

30

式（4）、式（5）の含有量がこの範囲であると、支持電解質との相溶性向上と結晶性低下によるイオン導電率の向上をより高いレベルで両立できる。

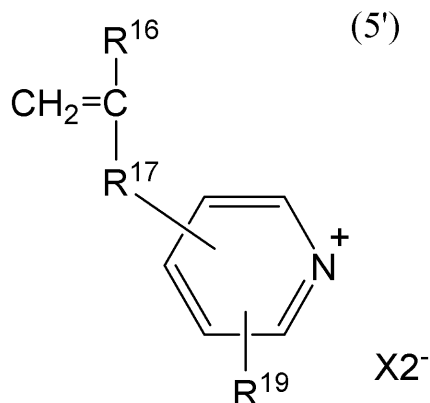
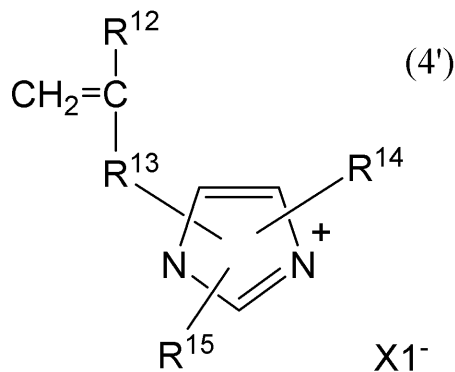
【0090】

これらの反応後の状態は、例えば、熱分解GC／MS、FT-IR、NMR等による公知の手段で分析することにより確認することができる。

式（4）で示される構造を形成しうる不飽和反応性官能基を有するイミダゾリウム系イオン化合物は、例えば下記式（4'）で表される。また、式（5）で示される構造を形成しうる不飽和反応性官能基を有するピリジニウム系イオン化合物は、例えば下記式（5'）で表される。

40

【化 1 5】



10

式 (4') 及び式 (5') における、 $R^{12} \sim R^{19}$ 、 $X1^-$ 、 $X2^-$ については、式 (4)、(5) で説明したものと同様である。

【0091】

<アニオン>

式 (4)、式 (5) に示されるアニオン $X1^-$ 、 $X2^-$ としては、例えばフルオロアルキルスルホニルイミドアニオン、フルオロスルホニルイミドアニオン、フルオロアルキルスルホネートアニオン、フルオロスルホネートアニオン、フルオロアルキルカルボン酸アニオン、フルオロアルキルメチドアニオン、フルオロホウ酸アニオン、フルオロリン酸アニオン、ジシアナミドアニオン、チオシアネートアニオン、ビスオキサトホウ酸アニオン、過塩素酸アニオン、及びこれらの誘導体が挙げられる。

20

【0092】

フルオロアルキルスルホニルイミドアニオンとしては、具体的には、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドアニオン、ビス(ペンタフルオロエタンスルホニルイミドアニオン、ビス(ヘプタフルオロプロパンスルホニル)イミドアニオン、ビス(ノナフルオロブタンスルホニル)イミドアニオン、ビス(ドデカフルオロペンタンスルホニル)イミドアニオン、ビス(パーフルオロヘキサンスルホニル)イミドアニオンの如き、炭素数 1 以上 6 以下のフルオロアルキル基を有するフルオロアルキルスルホニルイミドアニオン、及び、N, N-ヘキサフルオロプロパン-1, 3-ジスルホニルイミドの如き環状のフルオロアルキルスルホニルイミドアニオンが挙げられる。

30

【0093】

フルオロスルホニルイミドアニオンとしては、具体的には、ビス(フルオロスルホニル)イミドアニオンが挙げられる。

フルオロアルキルスルホネートアニオンとしては、具体的には、トリフルオロメタンスルホン酸アニオン、フルオロメタンスルホン酸アニオン、パーフルオロエタンスルホン酸アニオン、パーフルオロプロパンスルホン酸アニオン、パーフルオロブタンスルホン酸アニオン、パーフルオロペンタンスルホン酸アニオン、パーフルオロヘキサンスルホン酸アニオン、パーフルオロオクタンスルホン酸アニオンが挙げられる。

40

【0094】

フルオロアルキルカルボン酸アニオンとしては、具体的には、トリフルオロ酢酸アニオン、パーフルオロプロピオン酸アニオン、パーフルオロ酪酸アニオン、パーフルオロ吉草酸アニオン、パーフルオロカプロン酸アニオンが挙げられる。

フルオロアルキルメチドアニオンとしては、具体的には、トリス(トリフルオロメタンスルホニル)メチドアニオン、トリス(パーフルオロエタンスルホニル)メチドアニオン、トリス(パーフルオロプロパンスルホニル)メチドアニオン、トリス(パーフルオロブタンスルホニル)メチドアニオン、トリス(パーフルオロペンタンスルホニル)メチドアニオン、トリス(パーフルオロヘキサンスルホニル)メチドアニオン、トリス(パーフルオロオクタンスルホニル)メチドアニオン等のフッ化アルキルスルホニルメチドアニオン

50

が挙げられる。

【0095】

フルオロホウ酸アニオンとしては、具体的には、例えばテトラフルオロホウ酸アニオンが挙げられる。

フルオロリン酸アニオンとしては、具体的には、例えばヘキサフルオロリン酸アニオンが挙げられる。

【0096】

これらのアニオンの中でも、フルオロアルキルスルホニルイミドアニオン、フルオロスルホニルイミドアニオン、フルオロホウ酸アニオン、ジシアナミドアニオン、チオシアネートアニオンからなる群から選択される少なくとも一は、低温環境下における導電性の低下がより少ないため、特に好ましい。

10

【0097】

より具体的には、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドアニオン、ビス(フルオロスルホニル)イミドアニオン、トリフルオロメタンスルホン酸アニオン(CF_3SO_3^-)、ヘキサフルオロリン酸アニオン(PF_6^-)、フルオロホウ酸アニオン(BF_4^-)、ジシアナミドアニオン($\text{N}(\text{CN})_2^-$)、チオシアネートアニオン(SCN^-)からなる群から選択される少なくとも一のアニオンが好ましい。

【0098】

<リチウム塩>

ポリマー電解質は、リチウム塩を含有する。リチウム塩は、好ましくはリチウムイオン二次電池において支持電解質として含まれる。リチウム塩としては、例えば、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 LiAlCl_4 、 LiSBF_6 、 LiSCN 、 LiCF_3SO_3 、 LiAsF_6 、 LiClO_4 、 $\text{LiN}(\text{CN})_2$ 、低級脂肪族カルボン酸リチウム、 LiCl 、 LiBR 、 LiI からなる群から選択される少なくとも一が挙げられる。

20

これらの中で、リチウム系の正極活物質に対する化学的な安定性から、リチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド($\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$)、リチウムビス(フルオロスルホニル)イミド($\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$)、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ からなる群から選択される少なくとも一が好ましい。リチウム塩は1種を単独で、または2種以上を組み合わせ使用してもよい。

30

【0099】

リチウム塩の含有量は、ポリマー電解質におけるポリマー100質量部に対して、5～40質量部であることが好ましく、7～20質量部であることがより好ましい。リチウム塩の含有量がこの範囲であると、ポリマーとよく相溶して析出することなく、かつ高いイオン導電率が得られる。

【0100】

ポリマー電解質は電解質溶液の硬化物であることが好ましい。

電解質溶液は、例えば以下の材料の混合物が挙げられる。

・ポリエーテルモノ(メタ)アクリレート

・ポリエーテルジ(メタ)アクリレート、及びポリエーテルトリ(メタ)アクリレートからなる群から選択される少なくとも一

40

・不飽和反応性官能基を有するイミダゾリウム系イオン化合物及び不飽和反応性官能基を有するピリジニウム系イオン化合物からなる群から選択される少なくとも一

・リチウム塩

必要に応じて、電解質溶液は公知の重合開始剤を含有していてもよい。重合開始剤としては、例えば光重合開始剤が挙げられる。

【0101】

<液体電解質>

ポリマー電解質は、本開示の効果を損なわず、かつ高温域での安全性を損なわない範囲で、液体電解質を含んでもよい。液体電解質としてはイオン液体、非水系電解液が挙げら

50

れる。

イオン液体の具体例としては、例えば以下のカチオンとアニオンとの組み合わせが挙げられる。

カチオンは、4級アンモニウム、イミダゾリウム、ピリジニウム、ピロリジニウム、ペリジニウムからなる群から選択される少なくとも一が挙げられる。

アニオンは、フルオロアルキルスルホニルイミドアニオン、フルオロスルホニルイミドアニオン、フルオロアルキルスルホネートアニオン、フルオロスルホネートアニオン、フルオロアルキルカルボン酸アニオン、フルオロアルキルメチドアニオン、フルオロホウ酸アニオン、フルオロリン酸アニオン、ジシアナミドアニオン、チオシアネートアニオン、ビスオキサトホウ酸アニオン、過塩素酸アニオン、及びこれらの誘導体からなる群から選択される少なくとも一が挙げられる。

10

【0102】

非水系電解液は、非水溶媒にリチウム塩を1モル程度溶解させた液体である。非水溶媒としては、例えばエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネートなどが挙げられる。リチウム塩としては、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 などが挙げられる。

【0103】

液体電解質を含むことでイオン導電率が向上する場合はあるが、高温での機械的強度低下を避けるためには、液体電解質はポリマー電解質に含まれるポリマー100質量部に対して、例えば、10質量部以下、5質量部以下、1質量部以下、0.5質量部以下とすることが好ましい。

20

【0104】

ポリマー電解質は、必要に応じてシリカ、石英粉末、酸化チタン、酸化亜鉛及び炭酸カルシウムなどの非導電性充填剤を含有してもよい。これらの非導電性充填剤は、電解質層形成用塗料に添加することにより、電解質層の形成工程において該塗料をコーティングする際に、成膜助剤としての機能を発揮する。かかる非導電性充填剤の含有率は、電解質層を形成するポリマー100質量部に対して、0.1質量部以上10質量部以下であることが好ましい。

【0105】

また、ポリマー電解質は、必要に応じて、本開示の効果を妨げない範囲で、導電性充填剤を含有してもよい。導電性充填剤としては、カーボンブラック、酸化亜鉛、酸化錫、酸化チタンなどの導電性の微粒子を用いることができる。

30

特にポリマー電解質を正極又は負極活物質バインダーとして用いる場合、ポリマー電解質が導電性充填剤を含むことで、二次電池の内部抵抗を低下させることができる。導電性充填剤の含有量は、ポリマー電解質に含まれるポリマー100質量部に対して、0.5質量部以上5質量部以下であることが好ましい。

【0106】

(ポリマー電解質層の形成方法)

ポリマー電解質層の形成方法としては、特に限定されるものではない。例えば、上述したポリマー電解質の材料を用いて、これらを公知の方法で混合し、ポリマー電解質層を形成するための電解質溶液を得る。電解質溶液を、バーコート塗工、スピンコート塗工、又はロールコート法など公知の塗布法で塗布した後、電解質溶液に含まれるポリマー材料をUVなど公知の手段でポリマー化して、ポリマー電解質層を形成する。ポリマー電解質層は、正極上や負極上など所望の位置に形成することができる。

40

バルク電解質としてのポリマー電解質層の厚さは、5.0 μm 以上100.0 μm 以下であることが好ましい。

【実施例】

【0107】

以下に本開示に係る具体的な実施例及び比較例について示す。しかし、本開示は以下の実施例及び比較例に制限されるものではない。

50

【0108】

まず、式(1)、式(2)で示される構造を形成するポリエーテルアクリレート類を合成した。式(1)で示される構造を形成しうるポリエーテルモノアクリレートの合成例を示す。

<ポリエーテルモノアクリレートの合成>

(ポリエーテルモノアクリレートA-1)

1-ヘキサノール(東京化成工業社製) 15.5質量部、水酸化カリウム(高純度化学研究所社製) 2質量部をオートクレーブに投入し、120℃で減圧攪拌し、溶解と脱水を行った。次に、100℃で系内を-0.1MPaに減圧し、エチレンオキシド/プロピレンオキシド=8:2のモル分率で混合したガス 1041質量部を、容器内圧約0.5MPaに維持しながら連続的に260分かけて導入した。温度を100℃に維持したまま、容器内圧が0.2MPa以下となるまで180分反応させた。その後30分かけて130℃まで昇温し、容器内圧変化が0.01MPa/30分となるまで攪拌した。得られた重合体に、純水を20質量部加え、90℃で30分攪拌した後、アルカリ吸着剤 キョーワード600(協和化学工業社製)を50g加え、さらに30分攪拌した。次にアルカリ吸着剤を濾過により取り除き、130℃で減圧乾燥を行い、Mn6000のポリエーテルモノオールを得た。

10

【0109】

次に得られたポリエーテルモノオール 100質量部、アクリル酸(日本触媒社製) 1.26質量部、パラトルエンスルホン酸(東京化成工業社製) 2.02質量部、ハイドロキノン(東京化成工業社製) 0.08質量部、及びトルエン250mlを、攪拌装置を備えたディーン・スターク反応装置に投入した。115℃で加熱攪拌し、反応により生成する水を系外に除去しつつ、5時間反応させた。

20

次いで反応液温度を室温まで下げ、5%水酸化ナトリウム水溶液120gで2回洗浄し、さらに純水120gで3回洗浄した。洗浄後の反応液から有機相を分取し、減圧下溶剤を留去してポリエーテルモノアクリレートA-1を得た。

【0110】

(ポリエーテルモノアクリレートA-2)

1-ヘキサノール(東京化成工業社製) 18.6質量部、水酸化カリウム(高純度化学研究所社製) 2質量部をオートクレーブに投入し、120℃で減圧攪拌し、溶解と脱水を行った。次に、100℃で系内を-0.1MPaに減圧し、エチレンオキシド/プロピレンオキシド=95:5のモル分率で混合したガス 976質量部を、容器内圧約0.5MPaに維持しながら連続的に240分かけて導入した。温度を100℃に維持したまま、容器内圧が0.2MPa以下となるまで180分反応させた。その後30分かけて130℃まで昇温し、容器内圧変化が0.01MPa/30分となるまで攪拌した。得られた重合体に、純水を20質量部加え、90℃で30分攪拌した後、アルカリ吸着剤 キョーワード600(協和化学工業社製)を50g加え、さらに30分攪拌した。次にアルカリ吸着剤を濾過により取り除き、130℃で減圧乾燥を行い、Mn5000のポリエーテルモノオールを得た。

30

【0111】

次に得られたポリエーテルモノオール 100質量部、アクリル酸(日本触媒社製) 1.51質量部、パラトルエンスルホン酸(東京化成工業社製) 2.42質量部、ハイドロキノン(東京化成工業社製) 0.08質量部、及びトルエン250mlを、攪拌装置を備えたディーン・スターク反応装置に投入した。115℃で加熱攪拌し、反応により生成する水を系外に除去しつつ、5時間反応させた。

40

次いで反応液温度を室温まで下げ、5%水酸化ナトリウム水溶液120gで2回洗浄し、さらに純水120gで3回洗浄した。洗浄後の反応液から有機相を分取し、減圧下溶剤を留去してポリエーテルモノアクリレートA-2を得た。

【0112】

(ポリエーテルモノアクリレートA-3)

50

エチレンオキシド／プロピレンオキシド混合ガスのモル分率を 8 : 2 に変更した以外はポリエーテルモノアクリレート A-2 と同様にして、ポリエーテルモノアクリレート A-3 を得た。

【0113】

(ポリエーテルモノアクリレート A-4)

1-ブタノール（東京化成工業社製）33.7 質量部、水酸化カリウム（高純度化学研究所社製）2 質量部をオートクレーブに投入し、120℃で減圧攪拌し、溶解と脱水を行った。次に、100℃で系内を-0.1 MPa に減圧し、エチレンオキシド／プロピレンオキシド=8 : 2 のモル分率で混合したガス 984 質量部を、容器内圧約 0.5 MPa に維持しながら連続的に 240 分かけて導入した。温度を 100℃に維持したまま、容器内圧が 0.2 MPa 以下となるまで 150 分反応させた。その後 30 分かけて 130℃まで昇温し、容器内圧変化が 0.01 MPa / 30 分となるまで攪拌した。得られた重合体に、純水を 20 質量部加え、90℃で 30 分攪拌した後、アルカリ吸着剤 キョーワード 600（協和化学工業社製）を 50 g 加え、さらに 30 分攪拌した。次にアルカリ吸着剤を濾過により取り除き、130℃で減圧乾燥を行い、Mn 2000 のポリエーテルモノオールを得た。

10

【0114】

次に得られたポリエーテルモノオール 100 質量部、アクリル酸（日本触媒社製）3.78 質量部、パラトルエンスルホン酸（東京化成工業社製）6.05 質量部、ハイドロキノン（東京化成工業社製）0.11 質量部、及びトルエン 250 ml を、攪拌装置を備えたディーン・スターク反応装置に投入した。115℃で加熱攪拌し、反応により生成する水を系外に除去しつつ、6 時間反応させた。

20

次いで反応液温度を室温まで下げ、5%水酸化ナトリウム水溶液 120 g で 2 回洗浄し、さらに純水 120 g で 3 回洗浄した。洗浄後の反応液から有機相を分取し、減圧下溶剤を留去してポリエーテルモノアクリレート A-4 を得た。

【0115】

(ポリエーテルモノアクリレート A-5)

1-ブタノール（東京化成工業社製）67.4 質量部、水酸化カリウム（高純度化学研究所社製）2 質量部をオートクレーブに投入し、120℃で減圧攪拌し、溶解と脱水を行った。次に、100℃で系内を-0.1 MPa に減圧し、エチレンオキシド／プロピレンオキシド=8 : 2 のモル分率で混合したガス 946 質量部を、容器内圧約 0.5 MPa に維持しながら連続的に 240 分かけて導入した。温度を 100℃に維持したまま、容器内圧が 0.2 MPa 以下となるまで 130 分反応させた。その後 30 分かけて 130℃まで昇温し、容器内圧変化が 0.01 MPa / 30 分となるまで攪拌した。得られた重合体に、純水を 20 質量部加え、90℃で 30 分攪拌した後、アルカリ吸着剤 キョーワード 600（協和化学工業社製）を 50 g 加え、さらに 30 分攪拌した。次にアルカリ吸着剤を濾過により取り除き、130℃で減圧乾燥を行い、Mn 1000 のポリエーテルモノオールを得た。

30

【0116】

次に得られたポリエーテルモノオール 100 質量部、アクリル酸（日本触媒社製）7.56 質量部、パラトルエンスルホン酸（東京化成工業社製）12.1 質量部、ハイドロキノン（東京化成工業社製）0.11 質量部、及びトルエン 250 ml を、攪拌装置を備えたディーン・スターク反応装置に投入した。115℃で加熱攪拌し、反応により生成する水を系外に除去しつつ、6 時間反応させた。

40

次いで反応液温度を室温まで下げ、5%水酸化ナトリウム水溶液 120 g で 2 回洗浄し、さらに純水 120 g で 3 回洗浄した。洗浄後の反応液から有機相を分取し、減圧下溶剤を留去してポリエーテルモノアクリレート A-5 を得た。

【0117】

(ポリエーテルモノアクリレート A-6)

1-ブタノール（東京化成工業社製）112 質量部、水酸化カリウム（高純度化学研究

50

所社製) 5 質量部をオートクレーブに投入し、120℃で減圧攪拌し、溶解と脱水を行った。次に、100℃で系内を-0.1 MPaに減圧し、エチレンオキシド／プロピレンオキシド=8:2のモル分率で混合したガス 937 質量部を、容器内圧約0.5 MPaに維持しながら連続的に240分かけて導入した。温度を100℃に維持したまま、容器内圧が0.2 MPa以下となるまで120分反応させた。その後30分かけて130℃まで昇温し、容器内圧変化が0.01 MPa／30分となるまで攪拌した。得られた重合体に、純水を20 質量部加え、90℃で30分攪拌した後、アルカリ吸着剤 キョーワード 600 (協和化学工業社製) を50 g 加え、さらに30分攪拌した。次にアルカリ吸着剤を濾過により取り除き、130℃で減圧乾燥を行い、Mn 600 のポリエーテルモノオールを得た。

10

【0118】

次に得られたポリエーテルモノオール 100 質量部、アクリル酸 (日本触媒社製) 12.6 質量部、パラトルエンスルホン酸 (東京化成工業社製) 20.2 質量部、ハイドロキノン (東京化成工業社製) 0.11 質量部、及びトルエン250 ml を、攪拌装置を備えたディーン・スターク反応装置に投入した。115℃で加熱攪拌し、反応により生成する水を系外に除去しつつ、6時間反応させた。

次いで反応液温度を室温まで下げ、5%水酸化ナトリウム水溶液120 gで2回洗浄し、さらに純水120 gで3回洗浄した。洗浄後の反応液から有機相を分取し、減圧下溶剤を留去してポリエーテルモノアクリレートA-6を得た。

20

【0119】

(ポリエーテルモノアクリレートA-7)

1-ブタノール (東京化成工業社製) 169 質量部、水酸化カリウム (高純度化学研究所社製) 8 質量部をオートクレーブに投入し、120℃で減圧攪拌し、溶解と脱水を行った。次に、100℃で系内を-0.1 MPaに減圧し、エチレンオキシド／プロピレンオキシド=8:2のモル分率で混合したガス 927 質量部を、容器内圧約0.5 MPaに維持しながら連続的に220分かけて導入した。温度を100℃に維持したまま、容器内圧が0.2 MPa以下となるまで120分反応させた。その後30分かけて130℃まで昇温し、容器内圧変化が0.01 MPa／30分となるまで攪拌した。得られた重合体に、純水を20 質量部加え、90℃で30分攪拌した後、アルカリ吸着剤 キョーワード 600 (協和化学工業社製) を50 g 加え、さらに30分攪拌した。次にアルカリ吸着剤を濾過により取り除き、130℃で減圧乾燥を行い、Mn 400 のポリエーテルモノオールを得た。

30

【0120】

次に得られたポリエーテルモノオール 100 質量部、アクリル酸 (日本触媒社製) 18.9 質量部、パラトルエンスルホン酸 (東京化成工業社製) 24.2 質量部、ハイドロキノン (東京化成工業社製) 0.11 質量部、及びトルエン250 ml を、攪拌装置を備えたディーン・スターク反応装置に投入した。115℃で加熱攪拌し、反応により生成する水を系外に除去しつつ、6時間反応させた。

次いで反応液温度を室温まで下げ、5%水酸化ナトリウム水溶液120 gで2回洗浄し、さらに純水120 gで3回洗浄した。洗浄後の反応液から有機相を分取し、減圧下溶剤を留去してポリエーテルモノアクリレートA-7を得た。

40

【0121】

(ポリエーテルモノアクリレートA-8)

エチレンオキシド／プロピレンオキシド混合ガスのモル分率を9:1に変更した以外はポリエーテルモノアクリレートA-5と同様にして、ポリエーテルモノアクリレートA-8を得た。

【0122】

(ポリエーテルモノアクリレートA-9)

エチレンオキシド／プロピレンオキシド混合ガスのモル分率を5:5に変更した以外はポリエーテルモノアクリレートA-5と同様にして、ポリエーテルモノアクリレートA-

50

9を得た。

【0123】

(ポリエーテルモノアクリレートA-10)

エチレンオキシド／プロピレンオキシド混合ガスのモル分率を5：5に変更した以外はポリエーテルモノアクリレートA-6と同様にして、Mn600のポリエーテルモノオールを得た。

【0124】

次に得られたポリエーテルモノオール 100質量部、メタクリル酸（三菱ガス化学社製）15.0質量部、パラトルエンスルホン酸（東京化成工業社製）20.2質量部、ハイドロキノン（東京化成工業社製）0.11質量部、およびトルエン250mlを、攪拌装置を備えたディーン・スターク反応装置に投入した。115℃で加熱攪拌し、反応により生成する水を系外に除去しつつ、6時間反応させた。

次いで反応液温度を室温まで下げ、5%水酸化ナトリウム水溶液120gで2回洗浄し、さらに純水120gで3回洗浄した。洗浄後の反応液から有機相を分取し、減圧下溶剤を留去してポリエーテルモノメタクリレートA-10を得た。

【0125】

(ポリエーテルモノアクリレートA-11)

エチレンオキシド／プロピレンオキシド混合ガスのモル分率を5：5に変更した以外はポリエーテルモノアクリレートA-7と同様にして、Mn400のポリエーテルモノオールを得た。

【0126】

次に得られたポリエーテルモノオール 100質量部、メタクリル酸（三菱ガス化学社製）22.6質量部、パラトルエンスルホン酸（東京化成工業社製）24.2質量部、ハイドロキノン（東京化成工業社製）0.11質量部、及びトルエン250mlを、攪拌装置を備えたディーン・スターク反応装置に投入した。115℃で加熱攪拌し、反応により生成する水を系外に除去しつつ、6時間反応させた。

次いで反応液温度を室温まで下げ、5%水酸化ナトリウム水溶液120gで2回洗浄し、さらに純水120gで3回洗浄した。洗浄後の反応液から有機相を分取し、減圧下溶剤を留去してポリエーテルモノメタクリレートA-11を得た。

得られたポリエーテルモノ（メタ）アクリレート類を表1に示す。

【0127】

次に、式（2）で示される構造を形成しうるポリエーテルジアクリレートの合成例を示す。

<ポリエーテルジアクリレートの合成>

(ポリエーテルジアクリレートB-1)

1,4-ブタンジオール（東京化成工業社製）13.7質量部、水酸化カリウム（高純度化学研究所社製）2質量部をオートクレーブに投入し、120℃で減圧攪拌し、溶解と脱水を行った。次に、100℃で系内を-0.1MPaに減圧し、エチレンオキシド／プロピレンオキシド=8：2のモル分率で混合したガス 1041質量部を、容器内圧約0.5MPaに維持しながら連続的に280分かけて導入した。温度を100℃に維持したまま、容器内圧が0.2MPa以下となるまで170分反応させた。その後30分かけて130℃まで昇温し、容器内圧変化が0.01MPa／30分となるまで攪拌した。得られた重合体に、純水を20質量部加え、90℃で30分攪拌した後、アルカリ吸着剤 キョーワード600（協和化学工業社製）を50g加え、さらに30分攪拌した。次にアルカリ吸着剤を濾過により取り除き、130℃で減圧乾燥を行い、Mn6000のポリエーテルジオールを得た。

【0128】

次に得られたポリエーテルジオール 100質量部、アクリル酸（日本触媒社製）2.52質量部、パラトルエンスルホン酸（東京化成工業社製）2.02質量部、ハイドロキノン（東京化成工業社製）0.08質量部、及びトルエン250mlを、攪拌装置を備え

10

20

30

40

50

たディーン・スターク反応装置に投入した。115℃で加熱攪拌し、反応により生成する水を系外に除去しつつ、5時間反応させた。

次いで反応液温度を室温まで下げ、5%水酸化ナトリウム水溶液120gで2回洗浄し、さらに純水120gで3回洗浄した。洗浄後の反応液から有機相を分取し、減圧下溶剤を留去してポリエテルジアクリレートB-1を得た。

【0129】

(ポリエテルジアクリレートB-2)

1,4-ブタンジオール(東京化成工業社製)の量を16.4質量部に変更した以外は、ポリエテルジアクリレートB-1と同様にしてMn5000のポリエテルジオールを得た。

【0130】

次に得られたポリエテルジオール100質量部、アクリル酸(日本触媒社製)3.02質量部、パラトルエンスルホン酸(東京化成工業社製)2.42質量部、ハイドロキノノン(東京化成工業社製)0.08質量部、及びトルエン250mlを、攪拌装置を備えたディーン・スターク反応装置に投入した。115℃で加熱攪拌し、反応により生成する水を系外に除去しつつ、5時間反応させた。

次いで反応液温度を室温まで下げ、5%水酸化ナトリウム水溶液120gで2回洗浄し、さらに純水120gで3回洗浄した。洗浄後の反応液から有機相を分取し、減圧下溶剤を留去してポリエテルジアクリレートB-2を得た。

【0131】

(ポリエテルジアクリレートB-3)

1,4-ブタンジオール(東京化成工業社製)41.0質量部、水酸化カリウム(高純度化学研究所社製)2質量部をオートクレーブに投入し、120℃で減圧攪拌し、溶解と脱水を行った。次に、100℃で系内を-0.1MPaに減圧し、エチレンオキシド/プロピレンオキシド=9:1のモル分率で混合したガス955質量部を、容器内圧約0.5MPaに維持しながら連続的に220分かけて導入した。温度を100℃に維持したまま、容器内圧が0.2MPa以下となるまで150分反応させた。その後30分かけて130℃まで昇温し、容器内圧変化が0.01MPa/30分となるまで攪拌した。得られた重合体に、純水を20質量部加え、90℃で30分攪拌した後、アルカリ吸着剤キョーワード600(協和化学工業社製)を50g加え、さらに30分攪拌した。次にアルカリ吸着剤を濾過により取り除き、130℃で減圧乾燥を行い、Mn2000のポリエテルジオールを得た。

【0132】

次に得られたポリエテルジオール100質量部、アクリル酸(日本触媒社製)7.56質量部、パラトルエンスルホン酸(東京化成工業社製)6.05質量部、ハイドロキノノン(東京化成工業社製)0.11質量部、及びトルエン250mlを、攪拌装置を備えたディーン・スターク反応装置に投入した。115℃で加熱攪拌し、反応により生成する水を系外に除去しつつ、5時間反応させた。

次いで反応液温度を室温まで下げ、5%水酸化ナトリウム水溶液120gで2回洗浄し、さらに純水120gで3回洗浄した。洗浄後の反応液から有機相を分取し、減圧下溶剤を留去してポリエテルジアクリレートB-3を得た。

【0133】

(ポリエテルジアクリレートB-4)

1,4-ブタンジオール(東京化成工業社製)205質量部、水酸化カリウム(高純度化学研究所社製)2質量部をオートクレーブに投入し、120℃で減圧攪拌し、溶解と脱水を行った。次に、100℃で系内を-0.1MPaに減圧し、エチレンオキシド/プロピレンオキシド=9:1のモル分率で混合したガス899質量部を、容器内圧約0.5MPaに維持しながら連続的に210分かけて導入した。温度を100℃に維持したまま、容器内圧が0.2MPa以下となるまで110分反応させた。その後30分かけて130℃まで昇温し、容器内圧変化が0.01MPa/30分となるまで攪拌した。得られた

10

20

30

40

50

重合物に、純水を 20 質量部加え、90℃で 30 分攪拌した後、アルカリ吸着剤 キョーワード 600（協和化学工業社製）を 50 g 加え、さらに 30 分攪拌した。次にアルカリ吸着剤を濾過により取り除き、130℃で減圧乾燥を行い、Mn 400 のポリエーテルジオールを得た。

【0134】

次に得られたポリエーテルジオール 100 質量部、アクリル酸（日本触媒社製）37.8 質量部、パラトルエンスルホン酸（東京化成工業社製）24.2 質量部、ハイドロキノン（東京化成工業社製）0.11 質量部、及びトルエン 250 ml を、攪拌装置を備えたディーン・スターク反応装置に投入した。115℃で加熱攪拌し、反応により生成する水を系外に除去しつつ、6 時間反応させた。

10

次いで反応液温度を室温まで下げ、5%水酸化ナトリウム水溶液 120 g で 2 回洗浄し、さらに純水 120 g で 3 回洗浄した。洗浄後の反応液から有機相を分取し、減圧下溶剤を留去してポリエーテルジアクリレート B-4 を得た。

【0135】

（ポリエーテルジアクリレート B-5）

1, 4-ブタンジオール（東京化成工業社製）137 質量部に変更した以外は、ポリエーテルジアクリレート B-4 と同様にして Mn 600 のポリエーテルジオールを得た。

次に得られたポリエーテルジオール 100 質量部、アクリル酸（日本触媒社製）25.2 質量部、パラトルエンスルホン酸（東京化成工業社製）20.2 質量部、ハイドロキノン（東京化成工業社製）0.11 質量部、及びトルエン 250 ml を、攪拌装置を備えたディーン・スターク反応装置に投入した。115℃で加熱攪拌し、反応により生成する水を系外に除去しつつ、6 時間反応させた。

20

次いで反応液温度を室温まで下げ、5%水酸化ナトリウム水溶液 120 g で 2 回洗浄し、さらに純水 120 g で 3 回洗浄した。洗浄後の反応液から有機相を分取し、減圧下溶剤を留去してポリエーテルジアクリレート B-5 を得た。

【0136】

（ポリエーテルジアクリレート B-6）

1, 4-ブタンジオール（東京化成工業社製）82.0 質量部に変更した以外は、ポリエーテルジアクリレート B-3 と同様にして Mn 1000 のポリエーテルジオールを得た。

30

次に得られたポリエーテルジオール 100 質量部、アクリル酸（日本触媒社製）15.1 質量部、パラトルエンスルホン酸（東京化成工業社製）12.1 質量部、ハイドロキノン（東京化成工業社製）0.11 質量部、及びトルエン 250 ml を、攪拌装置を備えたディーン・スターク反応装置に投入した。115℃で加熱攪拌し、反応により生成する水を系外に除去しつつ、6 時間反応させた。

次いで反応液温度を室温まで下げ、5%水酸化ナトリウム水溶液 120 g で 2 回洗浄し、さらに純水 120 g で 3 回洗浄した。洗浄後の反応液から有機相を分取し、減圧下溶剤を留去してポリエーテルジアクリレート B-6 を得た。

【0137】

（ポリエーテルジアクリレート B-7）

エチレンオキシド／プロピレンオキシド混合ガスのモル分率を 9：1 に変更した以外はポリエーテルジアクリレート B-2 と同様にして、ポリエーテルジアクリレート B-7 を得た。

40

【0138】

（ポリエーテルジアクリレート B-8）

エチレンオキシド／プロピレンオキシド混合ガスのモル分率を 5：5 に変更した以外はポリエーテルジアクリレート B-6 と同様にして、Mn 1000 のポリエーテルジオールを得た。

次に得られたポリエーテルジオール 100 質量部、メタクリル酸（三菱ガス化学社製）18.1 質量部、パラトルエンスルホン酸（東京化成工業社製）12.1 質量部、ハイ

50

ドロキノン（東京化成工業社製）0.11質量部、及びトルエン250mlを、攪拌装置を備えたディーン・スターク反応装置に投入した。115℃で加熱攪拌し、反応により生成する水を系外に除去しつつ、6時間反応させた。以下ポリエテルジアクリレートB-6と同様にして、ポリエテルジアクリレートB-8を得た。

【0139】

（ポリエテルジアクリレートB-9）

エチレンオキシド／プロピレンオキシド混合ガスのモル分率を5：5に変更した以外はポリエテルジアクリレートB-5と同様にして、Mn600のポリエテルジオールを得た。

次に得られたポリエテルジオール100質量部、メタクリル酸（三菱ガス化学社製）30.0質量部、パラトルエンスルホン酸（東京化成工業社製）20.2質量部、ハイドロキノン（東京化成工業社製）0.11質量部、及びトルエン250mlを、攪拌装置を備えたディーン・スターク反応装置に投入した。115℃で加熱攪拌し、反応により生成する水を系外に除去しつつ、5時間反応させた。以下ポリエテルジアクリレートB-6と同様にして、ポリエテルジアクリレートB-9を得た。

【0140】

得られたポリエテルジ（メタ）アクリレート類を表2に示す。

【表1】

表1

	分子構造	ポリエテル組成比		ポリエテル	分子量	炭素数		平均付加モル数	
		EO	PO	出発物質		R2	R3	m1	n1
A-1	モノアクリレート	80	20	1-ヘキサノール	6000	2 or 3	6	108	20
A-2		95	5		5000	2 or 3	6	106	4
A-3		80	20		5000	2 or 3	6	89	17
A-4		80	20	1-ブタノール	2000	2 or 3	4	35	7
A-5		80	20		1000	2 or 3	4	17	3
A-6		80	20		600	2 or 3	4	10	2
A-7		80	20		400	2 or 3	4	6	1
A-8		90	10		1000	2 or 3	4	19	2
A-9		50	50		1000	2 or 3	4	11	8
A-10	モノメタクリレート	50	50		600	2 or 3	4	6	5
A-11		50	50		400	2 or 3	4	4	3

ポリエテル組成比は、モル分率を示す。EOはエチレンオキシドを示し、POはプロピレンオキシドを示す。

【0141】

10

20

30

40

50

【表 2】
表 2

	分子構造	ポリエーテル組成比		ポリエーテル 出発物質	分子量	炭素数		平均付加モル 数	
		EO	PO			R5	R6	m2	n2
B-1	ジアクリレート	80	20	1,4-ブタンジオール	6000	2or3	2or3	109	21
B-2		80	20		5000	2or3	2or3	91	17
B-3		90	10		2000	2or3	2or3	41	3
B-4		90	10		400	2or3	2or3	8	1
B-5		90	10		600	2or3	2or3	12	1
B-6		90	10		1000	2or3	2or3	20	2
B-7		90	10		5000	2or3	2or3	102	9
B-8	ジメタクリレート	50	50		1000	2or3	2or3	11	9
B-9		50	50		600	2or3	2or3	7	5

ポリエーテル組成比は、モル分率を示す。EOはエチレンオキシドを示し、POはプロピレンオキシドを示す。

【0142】

＜反応性イオン化合物類の合成＞

（イオン化合物C-1）

1-アリル-3-メチルイミダゾリウムビス（トリフロオロメタンスルホニル）イミド（東京化成工業社製）をイオン化合物C-1として用いた。

【0143】

（イオン化合物C-2の合成）

1-メチルイミダゾール（東京化成工業社製）15.0g（0.18mol）、アリルブロミド（東京化成工業社製）27.1g（0.20mol）を、アセトニトリル35.0gに溶解させた。反応混合物を30℃で24時間加熱撹拌した後、室温まで冷却し、ジエチルエーテル100mlで3回洗浄し、次いで活性炭2gとエタノール20mlを加え、室温下で1時間撹拌後、活性炭をろ過し、減圧下で溶媒を留去した。

【0144】

得られた生成物を純水160mlに溶解し、アニオン原料として、リチウムビス（フルオロスルホニル）イミド（関東化学社製）33.7g（0.18mol）を加え、室温下で4時間撹拌した。次に、反応溶液を、酢酸エチル100.0gを用いて2回抽出した。次に、分液した酢酸エチル層を、イオン交換水60gを用いて3回洗浄した。続いて、減圧下で酢酸エチルを留去して、イオン化合物C-2を得た。

【0145】

（イオン化合物C-3の合成）

1-methyl-5-(Prop-2-en-1-yl)-1H-imidazole（AURORA Fine Chemicals Ltd. 製）15.0g（0.12mol）を、テトラヒドロフランに溶解させた。次に、反応系を窒素雰囲気下とし、氷冷した。続いて、テトラヒドロフラン30.0gに溶解させたヨウ化メチル（東京化成工業社製）19.2g（0.14mol）を30分かけて滴下した。反応溶液を12時間加熱還流した後、水100mlを加え、減圧下で溶媒を留去した。残渣にエタノール100mlを加え、室温で撹拌し、不溶物をセライトろ過により除いた後、再び減圧下で溶媒を留去した。

【0146】

得られた生成物を、純水160mlに溶解し、アニオン原料としてヘキサフルオロりん酸リチウム（富士フィルム和光純薬社製）18.7g（0.12mol）を加え、室温下で1時間撹拌した。次に、反応溶液を、酢酸エチル80.0gを用いて2回抽出した。次に、分液した酢酸エチル層を、イオン交換水60gを用いて3回洗浄した。続いて、減圧下で酢酸エチルを留去して、イオン化合物C-3を得た。

【0147】

(イオン化合物C-4の合成)

1-ブチルイミダゾール（東京化成工業社製）15.0 g（0.12 mol）を、テトラヒドロフラン30.0 gに溶解させた。次に、反応系を窒素雰囲気下とし、氷冷した。続いて、テトラヒドロフラン80.0 gに溶解させた8-ブロモ-1-オクテン（東京化成工業社製）24.1 g（0.13 mol）を30分かけて滴下した。反応溶液を12時間加熱還流した後、水100 mlを加え、減圧下で溶媒を留去した。残渣にエタノール100 mlを加え、室温で攪拌し、不溶物をセライトろ過により除いた後、再び減圧下で溶媒を留去した。

【0148】

得られた生成物を、純水160 mlに溶解し、アニオン原料としてリチウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド（商品名：EF-N115、三菱マテリアル電子化成社製）34.7 g（0.12 mol）を加え、室温下で1時間攪拌した。次に、反応溶液を、酢酸エチル100.0 gを用いて2回抽出した。次に、分液した酢酸エチル層を、イオン交換水60 gを用いて3回洗浄した。続いて、減圧下で酢酸エチルを留去して、イオン化合物C-4を得た。

【0149】

(イオン化合物C-5の合成)

1H-Imidazole, 1-Butyl-5-methyl-（Hong Kong Chemhere Co., Ltd. 製）15.0 g（0.11 mol）を、テトラヒドロフラン30.0 gに溶解させた。次に、反応系を窒素雰囲気下とし、氷冷した。続いて、テトラヒドロフラン60.0 gに溶解させた6-ブロモ-1-ヘキセン（東京化成工業社製）19.5 g（0.12 mol）を30分かけて滴下した。反応溶液を9時間加熱還流した後、水100 mlを加え、減圧下で溶媒を留去した。残渣にエタノール100 mlを加え、室温で攪拌し、不溶物をセライトろ過により除いた後、再び減圧下で溶媒を留去した。

【0150】

得られた生成物を純水160 mlに溶解し、アニオン原料としてナトリウムジシアナミド（東京化成工業社製）9.79 g（0.11 mol）を加え、室温下で1時間攪拌した。次に、反応溶液を、酢酸エチル100.0 gを用いて2回抽出した。次に、分液した酢酸エチル層を、イオン交換水60 gを用いて3回洗浄した。続いて、減圧下で酢酸エチルを留去して、イオン化合物C-5を得た。

【0151】

(イオン化合物C-6の合成)

1-メチルイミダゾール（東京化成工業社製）15.0 g（0.18 mol）を、テトラヒドロフラン35.0 gに溶解させた。次に反応系を窒素雰囲気下とし、続いてテトラヒドロフラン80.0 gに溶解させた2-Bromoethyl Acrylate（メルク社製）32.2 g（0.18 mol）を30分かけて滴下した。反応溶液を6時間加熱還流した後、水100 mlを加え、減圧下で溶媒を留去した。残渣にエタノール100 mlを加え、室温で攪拌し、不溶物をセライトろ過により除いた後、再び減圧下で溶媒を留去した。

【0152】

得られた生成物を、純水160 mlに溶解し、アニオン原料として、リチウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド（商品名：EF-N115、三菱マテリアル電子化成社製）51.7 g（0.18 mol）を加え、室温下で1時間攪拌した。次に、反応溶液を、酢酸エチル100.0 gを用いて2回抽出した。次に、分液した酢酸エチル層を、イオン交換水60 gを用いて3回洗浄した。続いて、減圧下で酢酸エチルを留去して、イオン化合物C-6を得た。

【0153】

(イオン化合物C-7の合成)

10

20

30

40

50

1-メチルイミダゾール（東京化成工業社製）15.0 g（0.18 mol）を、テトラヒドロフラン35.0 gに溶解させた。次に、反応系を窒素雰囲気下とし、続いて、テトラヒドロフラン40.0 gに溶解させた4-Bromobutyl methacrylate（Hong Kong Chemhere Co., Ltd. 製）39.8 g（0.18 mol）を30分かけて滴下した。反応溶液を6時間加熱還流した後、水100 mlを加え、減圧下で溶媒を留去した。残渣にエタノール100 mlを加え、室温で攪拌し、不溶物をセライトろ過により除いた後、再び減圧下で溶媒を留去した。

【0154】

得られた生成物を、純水160 mlに溶解し、アニオン原料として、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム（商品名：EF-15、三菱マテリアル電子化成社製）28.1 g（0.18 mol）を加え、室温下で3時間攪拌した。次に、反応溶液を、酢酸エチル100.0 gを用いて2回抽出した。次に、分液した酢酸エチル層を、イオン交換水60 gを用いて3回洗浄した。続いて、減圧下で酢酸エチルを留去して、イオン化合物C-7を得た。

10

【0155】

（イオン化合物C-8の合成）

ピリジン（東京化成工業社製）15.0 g（0.19 mol）と、アシルブロミド（東京化成工業社製）26.9 g（0.20 mol）をアセトニトリル35.0 gに溶解させた。反応混合物を30℃で24時間加熱攪拌した後、室温まで冷却し、ジエチルエーテル100 mlで3回洗浄し、次いで活性炭2 gとエタノール20 mlを加え、室温下で1時間攪拌後、活性炭をろ過し、減圧下で溶媒を留去した。

20

【0156】

得られた生成物を、純水160 mlに溶解し、アニオン原料として、トリフルオロメタンスルホン酸イミド（商品名：EF-N115、三菱マテリアル電子化成社製）54.5 g（0.19 mol）を加え、室温下で1時間攪拌した。次に、反応溶液を、酢酸エチル100.0 gを用いて2回抽出した。次に、分液した酢酸エチル層を、イオン交換水60 gを用いて3回洗浄した。続いて、減圧下で酢酸エチルを留去して、イオン化合物C-8を得た。

【0157】

（イオン化合物C-9の合成）

アニオン原料を、リチウムビス（フルオロスルホン酸）イミド（関東化学社製）35.5 g（0.19 mol）としたこと以外はイオン化合物C-8と同様にしてイオン化合物C-9を得た。

30

【0158】

（イオン化合物C-10の合成）

4-Allylpyridine（Arch Bioscience Company 製）15.0 g（0.13 mol）に、反応系を窒素雰囲気下とし、続いて、テトラヒドロフラン80.0 gに溶解させたヨウ化メチル（東京化成工業社製）19.7 g（0.14 mol）を30分かけて滴下した。反応溶液を9時間加熱還流した後、水100 mlを加え、減圧下で溶媒を留去した。残渣にエタノール100 mlを加え、室温で攪拌し、不溶物をセライトろ過により除いた後、再び減圧下で溶媒を留去した。

40

【0159】

得られた生成物を、純水160 mlに溶解し、アニオン原料として、テトラフルオロホウ酸ナトリウム（東京化成工業社製）14.3 g（0.13 mol）を加え、室温下で3時間攪拌した。次に、反応溶液を、酢酸エチル100.0 gを用いて2回抽出した。次に、分液した酢酸エチル層を、イオン交換水60 gを用いて3回洗浄した。続いて、減圧下で酢酸エチルを留去して、イオン化合物C-10を得た。

【0160】

（イオン化合物C-11の合成）

4-メチルピリジン（東京化成工業社製）15.0 g（0.16 mol）に、テトラヒ

50

ドロフラン 80.0 g に溶解させた 8-ブロモ-1-オクテン（東京化成工業社製）30.8 g（0.16 mol）を 30 分かけて滴下した。反応溶液を 10 時間加熱還流した後、水 100 ml を加え、減圧下で溶媒を留去した。残渣にエタノール 80 ml を加え、室温で攪拌し、不溶物をセライトろ過により除いた後、再び減圧下で溶媒を留去した。

【0161】

得られた生成物を、純水 160 ml に溶解し、アニオン原料として、リチウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド（商品名：EF-N115、三菱マテリアル電子化成社製）45.9 g（0.16 mol）を加え、室温下で 1 時間攪拌した。次に、反応溶液を、酢酸エチル 100.0 g を用いて 2 回抽出した。次に、分液した酢酸エチル層を、イオン交換水 60 g を用いて 3 回洗浄した。続いて、減圧下で酢酸エチルを留去して、イオン化合物 C-11 を得た。

10

【0162】

（イオン化合物 C-12 の合成）

METHACRYLIC ACID 2-PYRIDIN-3-YLETHYL ESTER（Hong Kong Chemhere Co., Ltd. 製）15.0 g（0.079 mol）に、テトラヒドロフラン 80.0 g に溶解させたヨウ化メチル（東京化成工業社製）12.3 g（0.086 mol）を 30 分かけて滴下した。反応溶液を 5 時間加熱還流した後、水 100 ml を加え、減圧下で溶媒を留去した。残渣にエタノール 100 ml を加え、室温で攪拌し、不溶物をセライトろ過により除いた後、再び減圧下で溶媒を留去した。

20

【0163】

得られた生成物を、純水 160 ml に溶解し、アニオン原料として、リチウムビス（フルオロスルホニル）イミド（関東化学社製）14.8 g（0.079 mol）を加え、室温下で 1 時間攪拌した。次に、反応溶液を、酢酸エチル 40.0 g を用いて 2 回抽出した。次に、分液した酢酸エチル層を、イオン交換水 30 g を用いて 3 回洗浄した。続いて、減圧下で酢酸エチルを留去して、イオン化合物 C-12 を得た。

【0164】

（イオン化合物 C-13 の合成）

ピリジン（東京化成工業社製）15.0 g（0.19 mol）と、4-BromoButyl methacrylate（Hong Kong Chemhere Co., Ltd. 製）42.0 g（0.19 mol）をアセトニトリル 60.0 g に溶解させた。反応混合物を 60℃で 12 時間加熱攪拌した後、室温まで冷却し、ジエチルエーテル 100 ml で 3 回洗浄し、次いで活性炭 2 g とエタノール 20 ml を加え、室温下で 1 時間攪拌後、活性炭をろ過し、減圧下で溶媒を留去した。

30

【0165】

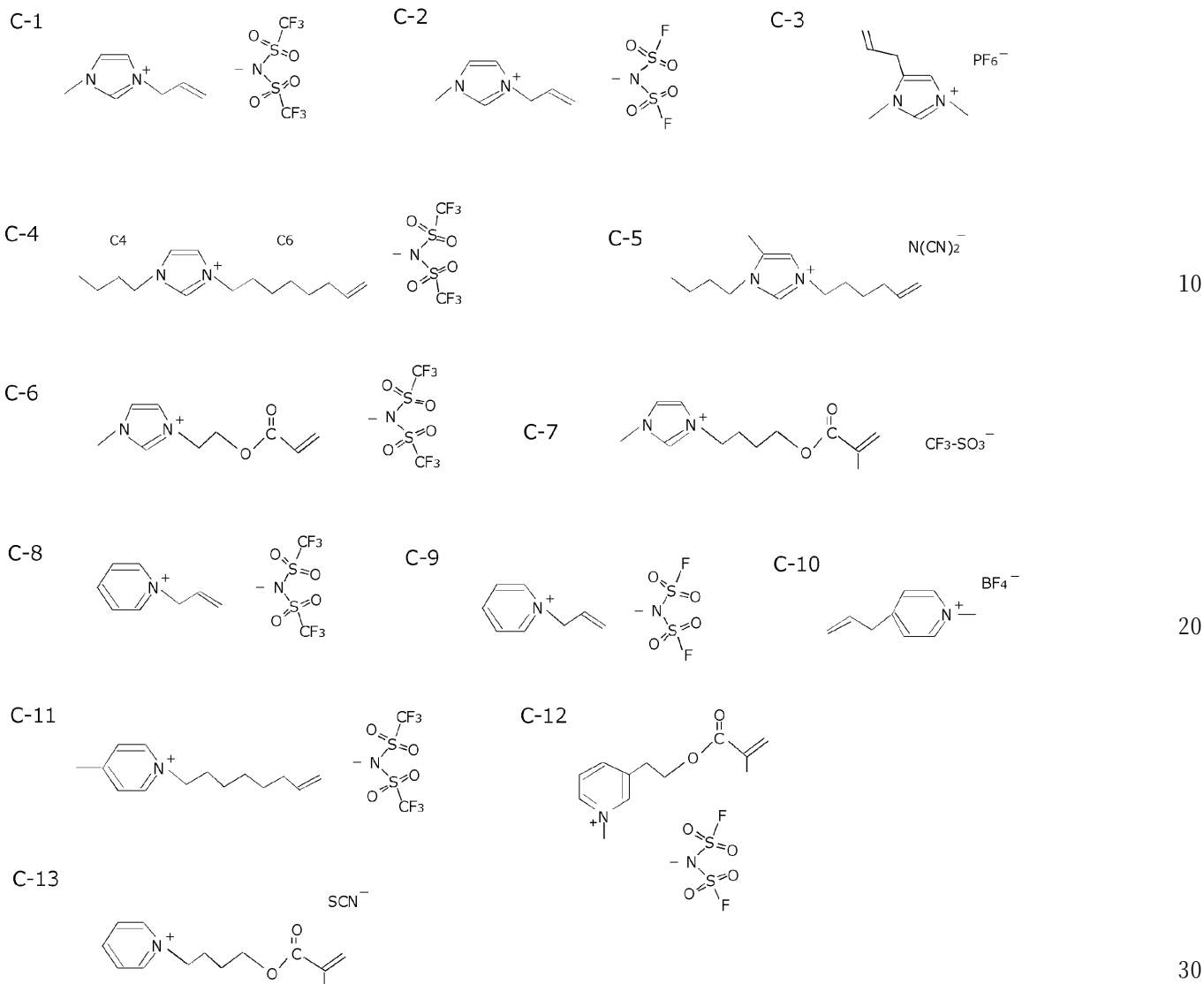
得られた生成物を、純水 160 ml に溶解し、アニオン原料として、チオシアン酸ナトリウム（富士フイルム和光純薬社製）15.4 g（0.19 mol）を加え、室温下で 1 時間攪拌した。次に、反応溶液を、酢酸エチル 100.0 g を用いて 2 回抽出した。次に、分液した酢酸エチル層を、イオン交換水 60 g を用いて 3 回洗浄した。続いて、減圧下で酢酸エチルを留去して、イオン化合物 C-13 を得た。

40

【0166】

得られた反応性イオン化合物 C-1～C-13 の化学構造を以下に示す。

【化 1 6】



10

20

30

40

50

【0 1 6 7】

＜ポリマー電解質の電解質溶液の作製＞

【実施例 1】

ポリマー電解質の材料として、下記材料を混合し、攪拌した。

・ポリエーテルモノアクリレート NKエステル M-230G（新中村化学社製）：50.0質量部

・ポリエーテルジアクリレートB-1：50.0質量部

・イオン化合物C-3：2.0質量部

・リチウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド（Li・TFSI）（キシダ化学製）：10.0質量部

・開始剤Omni-rad184（IGM RESINS B.V.製）：2.0質量部

次に、総固形分比が60質量%となるようにメチルエチルケトン（以下MEKと称す）を加えた後、モーター攪拌にて混合し、電解質溶液を調製した。

【0 1 6 8】

（MEK浸漬法による体積膨潤率の測定）

MEK浸漬法による体積膨潤率の試験片は、各実施例の電解質溶液を用い、以下のように作製した。表面にフッ素樹脂コートをしたアルミ型に、各実施例の表面層形成用分散液を膜厚200μmになる所定量加えた。次にサンフラワー架台に載せ、膜の表面が流動しない程度に粘度が上昇するまで乾燥させた後、水平台に載せて60℃で2時間乾燥させ

た。

次に高圧水銀UV照射装置（商品名：ハンディ1000、マリオネットワーク社製）を用いて大気雰囲気にて積算光量 5000 mJ/cm^2 となるように膜表面にUV光を照射し、ポリマー電解質を架橋硬化させた。

硬化後 23°C 、 40% RH環境下に24時間放置し、電解質の膜をアルミ型からはがし、膜厚 $200\text{ }\mu\text{m}$ のシートを作製した。得られたポリマー電解質のシートを $50\text{ mm}\times 50\text{ mm}$ にカットし、 23°C 、 40% RH環境下に24時間放置したものを試験片とした。

【0169】

始めに空気中での初期重量（W1）と、水中での初期重量（W2）を、 23°C 、 40% 環境下で測定した。次に初期重量測定後の試験片をMEKに 23°C で48時間浸漬した。試験片をMEKから取り出してすぐに、不織布で表面のMEKを拭き取り、あらかじめ秤量しておいた秤量ビンに入れ空気中での浸漬後重量（W3）と、水中での浸漬後重量（W4）を測定した。MEK浸漬後の体積膨潤率は下記の式により算出した。

体積膨潤率（%）＝（（W3－W4）－（W1－W2））／（W1－W2）×100

W1：空気中での初期重量

W2：水中での初期重量

W3：空気中での浸漬後重量

W4：水中での浸漬後重量

【0170】

（常温（ 25°C ）でのイオン導電率測定）

厚み $100\text{ }\mu\text{m}$ のアルミ板にバーコーターを用いて実施例1で得られた電解質溶液を塗布し、 60°C で30分間乾燥した。次に高圧水銀UV照射装置（商品名：ハンディ1000、マリオネットワーク社製）を用い、積算光量 5000 mJ/cm^2 となるように膜表面にUV光を照射し、実施例1に係るポリマー電解質膜を架橋硬化させた。硬化後の膜厚は $60\text{ }\mu\text{m}$ であった。

【0171】

得られたポリマー電解質膜をアルミ基板ごと直径 50 mm に打抜き、 80°C で48時間真空乾燥した。その後ポリマー電解質膜をアルゴン置換したグローブボックス内（温度 25°C 、露点 -70°C ）に投入し、インピーダンスアナライザーE4990A（KEYSIGHT社製）を用い、印加電圧 10 mV 、周波数 $100\text{ MHz}\sim 1\text{ Hz}$ の範囲で電極間の交流インピーダンスを測定し、得られた cole-cole プロットの実数インピーダンス切片からバルク抵抗値 R_B （ Ω ）を求め、次式よりイオン導電率を求めた。

$$\sigma = L / R_B \times S$$

（ σ ：イオン伝導率（ $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ）、L：試料の厚さ（ cm ）、S：試料面積（ cm^2 ））

【0172】

（低温（ 5°C ）でのイオン導電率測定）

常温でのイオン導電率測定と同様にしてアルミ板上に形成されてポリマー電解質膜を得た。その後ポリマー電解質膜をアルゴン置換したグローブボックス内（温度 25°C 、露点 -70°C ）に投入し、全固体電池評価セル（宝泉製）に組み込んだ。

ポリマー電解質膜を組み込んだ評価セルを、低温環境試験機に投入し、 5°C で1時間放置した。その後上記測定と同様にして、低温でのイオン導電率を求めた。

【0173】

<二次電池の作製>

1．バルク電解質として本開示のポリマー電解質を用いた構成

（負極の作製）

$20\text{ mm}\times 20\text{ mm}$ 、厚さ $60\text{ }\mu\text{m}$ のリチウム箔（本城金属社製）を、 $20\text{ mm}\times 30\text{ mm}$ 、厚さ $20\text{ }\mu\text{m}$ の銅箔上に、片側 10 mm の非積層端部を残すように積層し、圧着して負極を作製した。作製した負極の厚みは全体で $70\text{ }\mu\text{m}$ であった。負極には片側非積層端部にニッケルメッキを施した幅 5 mm の銅製タブを接合した。

【0174】

(正極の作製)

コバルト酸リチウム（富士フィルム和光純薬工業社製）100質量部に、活物質バインダーとしてクレハKHポリマーL # 1120（クレハ社製）を7質量部と、導電助材としてデンカブラックLi-100（デンカ社製）5質量部とを混合し、N-メチルピロリドン40質量部を加えて混合攪拌した。次に得られたスラリーを、15mm×25mm、厚さ20μmの圧延アルミ箔に片側10mmの非塗布端部を残してコーティングし、100℃で30分乾燥、およびプレスを行い正極を得た。正極の厚さは80μmであった。正極には片側非塗布端部に幅5mmのアルミ製タブを接合した。

【0175】

(ポリマー電解質層の形成)

得られた正極の活物質塗布面全面に、バーコーターを用いて電解質溶液を塗布し、23℃で10分間風乾し、その後60℃で30分間乾燥した。次に高圧水銀UV照射装置（商品名：ハンディ1000、マリオネットワーク社製）を用い、積算光量5000mJ/cm²となるように膜表面にUV光を照射し硬化を行った。硬化後の膜厚は60μmであった。

【0176】

(バルク電解質としてポリマー電解質を用いた二次電池の作製)

ポリマー電解質を塗布した正極を80℃で48時間真空乾燥した。その後ポリマー電解質膜をアルゴン置換したグローブボックス内（温度25℃、露点-70℃）に投入し、正極表面の外周部分を覆うよう窓枠型に打ち抜いたポリイミドシートを張り付けて、短絡防止層を形成した。次にポリマー電解質を塗布した正極のポリマー電解質層と負極のリチウム層が対応するように積層した。積層体をアルミラミネートフィルムで挟み、真空パックすることで実施例1に係る二次電池を得た。

【0177】

<電池特性評価>

(レート特性)

正極に含まれるコバルト酸リチウムの総質量から理論容量を求めた。試作した二次電池について充放電装置BCS-805（バイオロジック社製）を用い、25℃で充放電試験を行った。

正極に含まれるコバルト酸リチウムの総質量から理論容量を求め、1サイクル目は、充電レート0.05Cの定電流充電、カットオフ値3.9Vで2時間充電し、放電レート0.05Cの定電流放電、カットオフ値2.0Vで1時間放電を行った。次に充電、放電レートを0.05Cずつ上げて同様の充放電を行ない、カットオフ値を越えずに充放電できたレートをレート特性とした。

【0178】

(高温での強度評価)

試作した二次電池を25℃の環境下で、薄膜用衝撃試験機QC-633（Cometech Testing Machines社製）を用い、衝撃先端直径Φ38.1mm、荷重120g、高さ150mm、くり返し回数1回で衝撃を与えた後、テスターを用いて電池の短絡試験を行った。電池は各実施例につき5個ずつ試作し、計5回の衝撃試験を行い、短絡の発生した電池数をカウントした。

次に衝撃試験機と二次電池を60℃に設定した環境試験機内に投入し、2時間放置した後同様の試験を行い、高温下の試験で短絡の発生した電池数をカウントした。

【0179】

[実施例2～34]

ポリエーテルモノ（メタ）アクリレート、ポリエーテルジ（メタ）アクリレート、イオン化合物、及び支持電解質の種類と配合量を表3に記載の通りに変更した以外は実施例1と同様にして、実施例2～34に係るポリマー電解質と二次電池を作製した。

【0180】

【表 3】
表 3

	ポリエーテルモノ(メタ)アクリレート		ポリエーテルジ(メタ)アクリレート またはトリ(メタ)アクリレート		反応性イオン		支持電解質	
	No.	質量部	No.	質量部	No.	質量部	No.	質量部
実施例 1	M-230G	50	B-1	50	C-3	2	Li・TFSI	10
実施例 2	A-1	50	14G	50	C-3	2	Li・TFSI	10
実施例 3	A-2	70	B-2	30	C-4	5	Li・TFSI	10
実施例 4	AM-130G	70	B-2	30	C-4	5	Li・TFSI	10
実施例 5	A-3	90	A-1000PER	10	C-8	5	Li・TFSI	10
実施例 6	MEMA-4000	90	A-1000PER	10	C-8	5	Li・TFSI	10
実施例 7	A-4	90	A-1000PER	10	C-8	5	Li・TFSI	10
実施例 8	A-5	90	A-1000PER	10	C-8	5	Li・TFSI	10
実施例 9	A-6	90	A-1000PER	10	C-8	5	Li・TFSI	10
実施例 10	A-7	90	A-1000PER	10	C-8	5	Li・TFSI	10
実施例 11	A-4	95	B-3	5	C-1	2	Li・TFSI	20
実施例 12	AM-230G	95	A-1000PER	5	C-2	2	Li・TFSI	20
実施例 13	A-8	95	A-1000PER	5	C-2	2	Li・TFSI	20
実施例 14	A-5	95	A-1000PER	5	C-2	2	Li・TFSI	20
実施例 15	A-9	95	A-1000PER	5	C-2	2	Li・TFSI	20
実施例 16	A-5	95	B-4	5	C-1	2	Li・TFSI	20
実施例 17	A-5	95	B-5	5	C-1	2	Li・TFSI	20
実施例 18	A-5	95	B-6	5	C-1	2	Li・TFSI	20
実施例 19	A-5	95	B-3	5	C-1	2	Li・TFSI	20
実施例 20	A-5	95	B-7	5	C-1	2	Li・TFSI	20
実施例 21	A-5	95	A-1000	5	C-1	2	Li・TFSI	20
実施例 22	A-5	95	B-8	5	C-1	2	Li・TFSI	20
実施例 23	AM-90G	98	A-400	2	C-6	10	Li・FSI	10
実施例 24	AM-130G	98	A-600	2	C-6	10	Li・FSI	10
実施例 25	A-5	98	A-1000	2	C-6	10	Li・FSI	10
実施例 26	M-450G	98	PEGDA 4000	2	C-6	10	Li・FSI	10
実施例 27	A-10	70	B-9	30	C-5	1	Li・FSI	10
実施例 28	A-10	70	B-9	30	C-7	1	Li・FSI	10
実施例 29	A-10	70	B-9	30	C-10	1	Li・FSI	10
実施例 30	A-10	70	B-9	30	C-11	1	Li・FSI	10
実施例 31	A-10	70	B-9	30	C-12	1	Li・FSI	10
実施例 32	A-10	70	B-9	30	C-13	1	Li・BF4	10
実施例 33	A-11	98	9G	2	C-9	15	Li・PF6	10
実施例 34	A-9	98	A-GLY-20E	2	C-9	15	Li・N(CN)2	10

使用した材料がポリマー化したときの構造などは以下の通りである。

M-230G (メトキシポリエチレングルコールメタクリレート、式(1-1)における R^1 :メチル基、 R^2 :エチレン基- $(CH_2)_2$ -, R^3 :メチル基、 $m1:23$ 、 $n1:0$)

AM-130G (メトキシポリエチレングリコール#600アクリレート、式(1-1)における R^1 :水素原子、 R^2 :エチレン基、 R^3 :メチル基、 $m1:13$ 、 $n1:0$)

AM-230G (メトキシポリエチレングリコール#1000アクリレート、式(1-1)における R^1 :水素原子、 R^2 :エチレン基、 R^3 :メチル基、 $m1:23$ 、 $n1:0$)

AM-90G (メトキシポリエチレングリコール#400アクリレート、式(1-1)における R^1 :水素原子、 R^2 :エチレン基、 R^3 :メチル基、 $m1:9$ 、 $n1:0$)

M-450G (メトキシポリエチレングルコールメタクリレート、式(1-1)における R^1 :メチル基、 R^2 :エチレン基、 R^3 :メチル基、 $m1:45$ 、 $n1:0$)

A-1000PER (式(2-1)における R^4 :水素原子、 R^5 :エチレン基またはプロピレン基、 R^6 :エチレン基またはプロピレン基、 $m2:17$ 、 $n2:4$)

A-1000 (ポリエチレングリコール#1000ジアクリレート、式(2-1)における R^4 :水素原子、 R^5 :エチレン基、 R^6 :エチレン基、 m_2 :23、 n_2 :0)

A-400 (ポリエチレングリコール#400ジアクリレート、式(2-1)における R^4 :水素原子、 R^5 :エチレン基、 R^6 :エチレン基、 m_2 :9、 n_2 :0)

A-600 (ポリエチレングリコール#600ジアクリレート、式(2-1)における R^4 :水素原子、 R^5 :エチレン基、 R^6 :エチレン基、 m_2 :14、 n_2 :0)

A-GLY-20E (エトキシ化グリセリントリアクリレート、式(3-1)における R^7 :水素原子、 R^8 :エチレン基、 R^9 :エチレン基、 R^{10} :エチレン基、 R^{11} : $-CH_2(CH-)-CH_2-$ 、 m_3 :式(3-1)の合計として20、 n_3 :0)

9G:ポリエチレングリコール#400ジメタクリレート(式(2-1)における R^4 :メチル基、 R^5 :エチレン基、 R^6 :エチレン基、 m_2 :9、 n_2 :0)

14G:ポリエチレングリコール#600ジメタクリレート(式(2-1)における R^4 :メチル基、 R^5 :エチレン基、 R^6 :エチレン基、 m_2 :14、 n_2 :0)

以上、いずれも新中村化学社製

MEMA-4000: (ポリエチレングリコール#4000ジメタクリレート(式(2-1)における R^4 :メチル基、 R^5 :エチレン基、 R^6 :エチレン基、 m_2 :90、 n_2 :0)) 東邦化学社製

PEGDA-4000: (ポリエチレングリコールジアクリレート、式(2-1)における R^4 :水素原子、 R^5 :エチレン基、 R^6 :エチレン基、 m_2 :90、 n_2 :0) テクノケミカル社製

Li・FSIは、リチウムビス(フルオロスルホニル)イミドを示す。

【0181】

2. 正極活物質バインダーとして本開示のポリマー電解質を用いた構成

【実施例35】

(負極の作製)

20mm×20mm、厚さ60 μ mのリチウム箔(本城金属社製)を、20mm×30mm、厚さ20 μ mの銅箔上に、片側10mmの非積層端部を残すように積層し、圧着して負極を作製した。作製した負極の厚みは全体で70 μ mであった。負極には片側非積層端部にニッケルメッキを施した幅5mmの銅製タブを接合した。

【0182】

(固体電解質)

LICG (オハラ製) 20mm×20mm、厚さ0.18mmシートを用いた。

【0183】

(正極の作製)

コバルト酸リチウム(富士フイルム和光純薬工業社製)100質量部に、活物質バインダーとして実施例1の電解質溶液(固形分60%)を18質量部と、導電助材としてデンカブラックLi-100(デンカ社製)5質量部とを混合し、N-メチルピロリドン40質量部を加えて混合攪拌した。次に得られたスラリーを15mm×25mm、厚さ20 μ mの圧延アルミ箔に片側10mmの非塗布端部を残してコーティングし、100℃で30分乾燥後、高圧水銀UV照射装置(商品名:ハンディ1000、マリオネットワーク社製)を用い、積算光量7000mJ/cm²となるように膜表面にUV光を照射し硬化を行った。硬化後にプレスを行い、厚さ80 μ mの正極を得た。正極には片側非塗布端部に幅5mmのアルミ製タブを接合した。

【0184】

(正極活物質バインダーとしてポリマー電解質を用いた二次電池の作製)

ポリマー電解質を活物質バインダーとした正極を80℃で48時間真空乾燥した。その後ポリマー電解質膜をアルゴン置換したグローブボックス内(温度25℃、露点-70℃)に投入し、正極/固体電解質/負極の順に積層した。積層体をアルミラミネートフィルムで挟み、真空パックすることで、実施例35に係る正極活物質バインダーとして本開示のポリマー電解質を用いた二次電池を得た。

10

20

30

40

50

【0185】

〔実施例36～39〕

電解質溶液（ポリマー電解質）を表7に記載の通りに変更した以外は実施例35と同様にして、実施例36～39に係る二次電池を作製した。レート特性など評価結果を表7に示す。

【0186】

3. バルク電解質、正極活物質バインダー及び負極活物質バインダーとして本開示のポリマー電解質を用いた構成

〔実施例40〕

（負極の作製）

グラファイト粉末（富士フイルム和光純薬社製）100質量部に、活物質バインダーとして実施例1の電解質溶液（固形分60%）を20質量部と、導電助材としてデンカブラックLi-100（デンカ社製）5質量部とを混合し、N-メチルピロリドン80質量部を加えて混合攪拌した。次に得られたスラリーを20mm×30mm、厚さ20μmの銅箔上に、片側10mmの非塗布端部を残してコーティングし、100℃で30分乾燥後、高圧水銀UV照射装置（商品名：ハンディ1000、マリオネットワーク社製）を用い、積算光量8000mJ/cm²となるように膜表面にUV光を照射し硬化を行った。硬化後にプレスを行い、厚さは80μmの負極を得た。両端部にはいずれの面にも負極活物質が塗布されていない負極活物質非塗布部を設け、一方の負極活物質非塗布部に、幅5mmのニッケルメッキを施した幅5mmの銅製集電タブを接合した。

【0187】

（正極の作製）

コバルト酸リチウム（富士フイルム和光純薬工業社製）100質量部に、活物質バインダーとして実施例1の電解質溶液（固形分60%）を18質量部と、導電助材としてデンカブラックLi-100（デンカ社製）5質量部とを混合し、N-メチルピロリドン40質量部を加えて混合攪拌した。次に得られたスラリーを厚さ20μmの圧延アルミ箔にコーティングし、60℃で30分乾燥後、高圧水銀UV照射装置（商品名：ハンディ1000、マリオネットワーク社製）を用い、積算光量7000mJ/cm²となるように膜表面にUV光を照射し硬化を行った。硬化後にプレスを行い、厚さは80μmの正極を得た。両端部にはいずれの面にも正極活物質が塗布されていない正極活物質非塗布部を設け、一方の正極活物質非塗布部に、幅5mmのアルミ製集電タブを接合した。

【0188】

（ポリマー電解質層の形成）

得られた正極にバーコーターを用いて実施例1の電解質溶液を塗布し、23℃で10分間風乾し、その後60℃で30分間乾燥した。次に高圧水銀UV照射装置（商品名：ハンディ1000、マリオネットワーク社製）を用い、積算光量5000mJ/cm²となるように膜表面にUV光を照射し硬化を行った。硬化後の膜厚は60μmであった。

【0189】

（バルク電解質、正極活物質バインダー及び負極活物質バインダーとしてポリマー電解質を用いた二次電池の作製）

ポリマー電解質を塗布した上記正極と上記負極を80℃で48時間真空乾燥した。その後ポリマー電解質膜をアルゴン置換したグローブボックス内（温度25℃、露点-70℃）に投入し、正極表面の外周部分を覆うよう窓枠型に打ち抜いたポリイミドシートを張り付けて、短絡防止層を形成した。次にポリマー電解質を塗布した正極のポリマー電解質層と負極の活物質層が対応するように積層した。積層体をアルミラミネートフィルムで挟み、真空パックすることで実施例40に係るバルク電解質、正極活物質バインダー及び負極活物質バインダーとして本開示のポリマー電解質を用いた二次電池を得た。

【0190】

〔実施例41～44〕

電解質溶液（ポリマー電解質）を表7に記載の通りに変更した以外は実施例40と同様

にして、実施例 4 1 ～ 4 4 に係る二次電池を作製した。レート特性など評価結果を表 7 に示す。

【 0 1 9 1 】

< 比較例 >

[比較例 1]

ポリマー電解質の材料として、下記材料を混合し、攪拌した。

- ・ ポリエーテルモノメタクリレート NK-エステル M-40G（新中村化学社製）：70 質量部
- ・ ポリエーテルジメタクリレート 4G（新中村化学社製）：30 質量部
- ・ リチウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド（キシダ化学製：5.0 質量部
- ・ 開始剤 Omnirad 184（IGM RESINS B.V. 製）：2.0 質量部

次に、総固形分比が 60 質量%となるようにメチルエチルケトンを加えた後、モーター攪拌にて混合し、電解質溶液を調製した。

以下実施例 1 と同様にして、比較例 1 に係るポリマー電解質と二次電池を作製した。

【 0 1 9 2 】

[比較例 2 ～ 6]

ポリエーテルモノ（メタ）アクリレート、ポリエーテルジ（メタ）アクリレート、イオン化合物、及び支持電解質の種類と配合量を表 4 に記載の通りに変更した以外は実施例 1 と同様にして、比較例 2 ～ 6 に係るポリマー電解質と二次電池を作製した。

【 0 1 9 3 】

比較例 1 ～ 比較例 6 の二次電池は、ポリマー電解質をバルク電解質として用いた構成である。レート特性など評価結果を表 6 に示す。

【 0 1 9 4 】

【表 4】

表 4

	ポリエーテルモノ(メタ)アクリレート		ポリエーテルジ(メタ)アクリレート またはトリ(メタ)アクリレート		反応性イオン		支持電解質	
	No.	質量部	No.	質量部	No.	質量部	No.	質量部
比較例 1	M-40G	70	4G	30	—	—	LiTFSI	5
比較例 2	—	—	4G	100	C-1	5	LiTFSI	10
比較例 3	M-40G	30	4G	70	C-1	5	LiTFSI	10
比較例 4	AM-130G	99	A-600	1	C-2	5	LiTFSI	10
比較例 5	AM-90G	100	—	—	C-2	5	LiTFSI	10
比較例 6	PA-500	70	APG-400	30	C-2	5	LiTFSI	10

使用した材料がポリマー化したときの構造などは以下の通りである。

M-40G：メトキシテトラエチレングリコールメタクリレート（式（1-1）における R¹：メチル基、R²：エチレン基、R³：メチル基、m1：3、n1：0

4G：ポリエチレングリコール#200ジメタクリレート（式（2-1）における R⁴：メチル基、R⁵：エチレン基、R⁶：エチレン基、m2：4、n2：0）

APG-400：ポリプロピレングリコール#400ジアクリレート（式（2-1）における R⁴：水素原子、R⁵：プロピレン基、R⁶：プロピレン基、m2：0、n2：7）

AM-90G、AM-130G、及び A-600 は上述の通りである。

以上、いずれも新中村化学社製

PA-500：ヒドロキシポリプロピレングリコールモノアクリレート（式（1-1）における R¹：水素原子、R²：プロピレン基、R³：水酸基、m1：0、n1：5）東邦化学社製

【 0 1 9 5 】

[比較例 7]

正極活物質バインダーをクレハKHポリマーL#1120（クレハ社製）を7質量部と

した以外は実施例 35 と同様にして、比較例 7 に係る二次電池を作製した。

【0196】

[比較例 8 ～ 10]

使用するポリマー電解質を表 8 に記載の通りに変更した以外は実施例 35 と同様にして、比較例 8 ～ 10 に係る二次電池を作製した。

比較例 7 ～ 比較例 10 の二次電池は、ポリマー電解質を正極活物質バインダーとして用いた構成である。レート特性など評価結果を表 8 に示す。

【0197】

[比較例 11 ～ 14]

使用するポリマー電解質を表 8 に記載の通りに変更した以外は実施例 40 と同様にして、比較例 11 ～ 14 に係る二次電池を作製した。

比較例 11 ～ 比較例 14 の二次電池は、ポリマー電解質を正極活物質バインダー、バルク電解質、負極活物質バインダーとして用いた構成である。レート特性など評価結果を表 8 に示す。

【0198】

得られた実施例 2 ～ 44 及び比較例 1 ～ 14 に係るポリマー電解質と二次電池について、実施例 1 と同様の評価を行った。評価結果を表 5、表 6、表 7、表 8 に示す。

10

20

30

40

50

【表 5】
表 5

	体積 膨潤率 (%)	平均付加モル数			イオン導電率(S/cm)		レート特性		耐衝撃性試験 二次電池の短絡発生数	
		Meo	Mpo	Mpo%	25℃	5℃	充電時	放電時	25℃	60℃
実施例 1	43	44	7	16	4.55×10^{-6}	7.08×10^{-7}	0.15C	0.15C	0/5	0/5
実施例 2	40	41	7	16	4.43×10^{-5}	7.67×10^{-6}	0.20C	0.20C	0/5	1/5
実施例 3	68	78	6	8	3.53×10^{-5}	6.00×10^{-6}	0.20C	0.15C	0/5	0/5
実施例 4	64	28	4	14	3.66×10^{-5}	6.72×10^{-6}	0.20C	0.20C	0/5	0/5
実施例 5	84	74	14	19	4.80×10^{-5}	7.77×10^{-6}	0.20C	0.20C	0/5	0/5
実施例 6	80	76	0	0	3.33×10^{-5}	5.09×10^{-6}	0.20C	0.20C	0/5	0/5
実施例 7	81	30	6	20	4.68×10^{-4}	1.17×10^{-4}	0.40C	0.40C	0/5	0/5
実施例 8	74	16	3	18	4.59×10^{-4}	1.61×10^{-4}	0.40C	0.40C	0/5	0/5
実施例 9	78	10	2	19	3.96×10^{-5}	7.05×10^{-6}	0.20C	0.20C	0/5	0/5
実施例 10	71	7	1	17	3.18×10^{-5}	6.99×10^{-6}	0.20C	0.20C	0/5	0/5
実施例 11	107	34	6	19	7.76×10^{-4}	4.44×10^{-4}	0.50C	0.50C	0/5	0/5
実施例 12	96	21	0	1	3.33×10^{-5}	7.77×10^{-6}	0.20C	0.20C	0/5	0/5
実施例 13	92	18	2	11	4.44×10^{-4}	2.07×10^{-4}	0.40C	0.40C	0/5	0/5
実施例 14	92	16	3	18	4.44×10^{-4}	1.11×10^{-4}	0.40C	0.40C	0/5	0/5
実施例 15	104	11	7	68	5.93×10^{-5}	7.77×10^{-6}	0.20C	0.20C	0/5	0/5
実施例 16	91	16	3	18	6.77×10^{-5}	6.99×10^{-6}	0.20C	0.25C	0/5	0/5
実施例 17	93	16	3	17	3.73×10^{-5}	8.05×10^{-6}	0.25C	0.20C	0/5	0/5
実施例 18	101	16	3	17	4.44×10^{-4}	1.19×10^{-4}	0.40C	0.40C	0/5	0/5
実施例 19	104	17	3	16	7.77×10^{-4}	4.37×10^{-4}	0.50C	0.50C	0/5	0/5
実施例 20	113	20	3	16	5.34×10^{-5}	7.05×10^{-6}	0.20C	0.20C	0/5	0/5
実施例 21	92	16	3	16	6.03×10^{-5}	4.77×10^{-6}	0.20C	0.20C	0/5	0/5
実施例 22	97	16	3	20	5.93×10^{-5}	6.99×10^{-6}	0.20C	0.20C	0/5	0/5
実施例 23	114	9	0	0	4.34×10^{-5}	5.75×10^{-6}	0.20C	0.20C	0/5	0/5
実施例 24	115	13	0	0	6.09×10^{-5}	7.77×10^{-6}	0.20C	0.20C	0/5	0/5
実施例 25	110	17	3	17	5.55×10^{-5}	6.99×10^{-6}	0.20C	0.20C	0/5	0/5
実施例 26	109	45	0	0	5.91×10^{-5}	7.77×10^{-6}	0.20C	0.20C	0/5	0/5
実施例 27	49	5	4	79	5.02×10^{-5}	7.57×10^{-6}	0.20C	0.20C	0/5	0/5
実施例 28	57	5	4	79	3.29×10^{-5}	6.66×10^{-6}	0.20C	0.20C	0/5	0/5
実施例 29	55	5	4	79	3.98×10^{-5}	7.05×10^{-6}	0.20C	0.20C	0/5	0/5
実施例 30	46	5	4	79	7.73×10^{-5}	7.22×10^{-6}	0.20C	0.20C	0/5	0/5
実施例 31	60	5	4	79	3.33×10^{-5}	7.77×10^{-6}	0.20C	0.20C	0/5	0/5
実施例 32	58	5	4	79	8.02×10^{-5}	4.47×10^{-6}	0.20C	0.20C	0/5	0/5
実施例 33	118	4	3	72	4.96×10^{-6}	7.70×10^{-7}	0.15C	0.15C	0/5	1/5
実施例 34	110	11	8	72	3.09×10^{-5}	7.84×10^{-6}	0.15C	0.20C	0/5	1/5

表 5，6 中、M p o % は、平均付加モル数 M e o に対する平均付加モル数 M p o の割合である。

【0199】

【表 6】

表 6

	体積 膨潤率 (%)	平均付加モル数			イオン導電率(S/cm)		レート特性		耐衝撃性試験 二次電池の 短絡発生数	
		Meo	Mpo	Mpo%	25℃	5℃	充電時	放電時	25℃	60℃
比較例 1	57	3	0	0	7.89×10^{-7}	9.48×10^{-8}	0.05C >	－	0/5	0/5
比較例 2	28	3	0	0	9.91×10^{-7}	8.18×10^{-8}	0.05C >	－	0/5	0/5
比較例 3	35	3	0	0	7.06×10^{-7}	7.79×10^{-8}	0.05C	0.05C	0/5	0/5
比較例 4	141	13	0	0	5.41×10^{-5}	1.16×10^{-6}	0.20C	0.20C	0/5	4/5
比較例 5	－ (溶解)	9	0	0	4.59×10^{-5}	2.66×10^{-6}	0.20C	0.20C	0/5	5/5
比較例 6	62	0	6	-	2.27×10^{-6}	1.08×10^{-7}	0.05C >	－	0/5	0/5

実施例 1～34 に係るポリマー電解質は、ポリマー構造中に式 (1) の構造と、式 (2) 及び (3) の少なくともいずれかの構造に加え、式 (4) 及び (5) の少なくともいずれかの構造を有し、体積膨潤率が 40～120% である。そのため、25℃、5℃ともに高いイオン導電率を示している。また実施例 1～34 に係るポリマー電解質をバルク電解質として用いた二次電池は高いレート特性と、高温での高い耐衝撃性を兼ね備えている。

【0200】

さらに、ポリマー構造中における式 (1) の構造の含有率 A と、式 (2) の構造の含有率 B との質量比 A : B が 70 : 30～98 : 2 であり、式 (1-1) の $m_1 + n_1$ が 14～58 であり、かつ式 (2-1) の $m_2 + n_2$ が 14～58 である実施例 7、8、11、13、14、18、19 は、特に高いイオン導電率を示し、二次電池のレート特性も良好となった。

【0201】

一方、ポリマー構造中に式 (4) 又は式 (5) の構造を持たない比較例 1、式 (1) の構造を持たない比較例 2、6、及び体積膨潤率が 40% 未満の比較例 3 に係るポリマー電解質はイオン導電率が低く、二次電池のレート特性も非常に低い結果となった。

また体積膨潤率が 120% を超えるか、または 3 次元架橋を持たない比較例 4～5 に係るポリマー電解質を用いた二次電池は高温での耐衝撃性に著しい低下が認められた。

【0202】

【表 7】

表 7

	ポリマー電解質	ポリマー電解質の使用部位	レート特性		耐衝撃性試験 二次電池の短絡発生数	
			充電時	放電時	25℃	60℃
実施例 35	実施例1と同じ	正極活物質バインダー	0.20C	0.20C	0/5	0/5
実施例 36	実施例7と同じ		0.20C	0.20C	0/5	0/5
実施例 37	実施例11と同じ		0.50C	0.50C	0/5	0/5
実施例 38	実施例14と同じ		0.20C	0.20C	0/5	0/5
実施例 39	実施例19と同じ		0.50C	0.50C	0/5	0/5
実施例 40	実施例1と同じ	バルク電解質 正極活物質バインダー 負極活物質バインダー	0.20C	0.20C	0/5	0/5
実施例 41	実施例7と同じ		0.20C	0.20C	0/5	0/5
実施例 42	実施例11と同じ		0.55C	0.55C	0/5	0/5
実施例 43	実施例14と同じ		0.20C	0.20C	0/5	0/5
実施例 44	実施例19と同じ		0.55C	0.50C	0/5	0/5

【0203】

【表 8】

表 8

	ポリマー電解質	ポリマー電解質の使用部位	レート特性		耐衝撃性試験 二次電池の短絡発生数	
			充電時	放電時	25℃	60℃
比較例 7	— (KHポリマー-L#1120)	正極活物質バインダー	0.05C >	—	0/5	0/5
比較例 8	比較例1と同じ		0.05C	0.05C	0/5	0/5
比較例 9	比較例2と同じ		0.05C	0.05C	0/5	0/5
比較例 10	比較例6と同じ		0.05C	0.05C	0/5	0/5
比較例 11	比較例1と同じ	バルク電解質 正極活物質バインダー 負極活物質バインダー	0.05C >	—	0/5	0/5
比較例 12	比較例3と同じ		0.05C >	—	0/5	0/5
比較例 13	比較例4と同じ		0.25C	0.25C	0/5	5/5
比較例 14	比較例5と同じ		0.20C	0.20C	0/5	5/5

本開示のポリマー電解質を正極活物質バインダーとして用いた実施例 35～39 に係る

二次電池、及びポリマー電解質を正極活物質バインダー、バルク電解質、負極活物質バインダーとして用いた実施例 40～44 に係る二次電池は、バルク電解質として用いた場合と同様に高いレート特性と、高温での高い耐衝撃性を兼ね備えている。

【0204】

一方、ポリマー構造中に式(4)又は式(5)の構造を持たない比較例 8、11、式(1)の構造を持たない比較例 9、10、及び体積膨潤率が 40%未満の比較例 12 に係る二次電池のレート特性は低い結果となった。また体積膨潤率が 120%を超えるか、または 3次元架橋を持たない比較例 13、14 に係る二次電池は高温での耐衝撃性に著しい低下が認められた。

【符号の説明】

10

【0205】

1：二次電池、 2：正極集電体、 3：正極活物質、 4：正極活物質バインダー、
5：導電助材、 6：正極、 7：バルク電解質、 8：負極活物質、 9：負極集電体、
10：負極、 11：負極活物質バインダー

【0206】

本開示は以下の構成を有する。

(構成 1)

ポリマー電解質であって、

該ポリマー電解質は、

下記式(1)で示される構造と、

20

下記式(2)で示される構造及び下記式(3)で示される構造からなる群から選択される少なくとも一の構造と、

下記式(4)で示される構造及び下記式(5)で示される構造からなる群から選択される少なくとも一の構造と、

を有するポリマーを含有し、

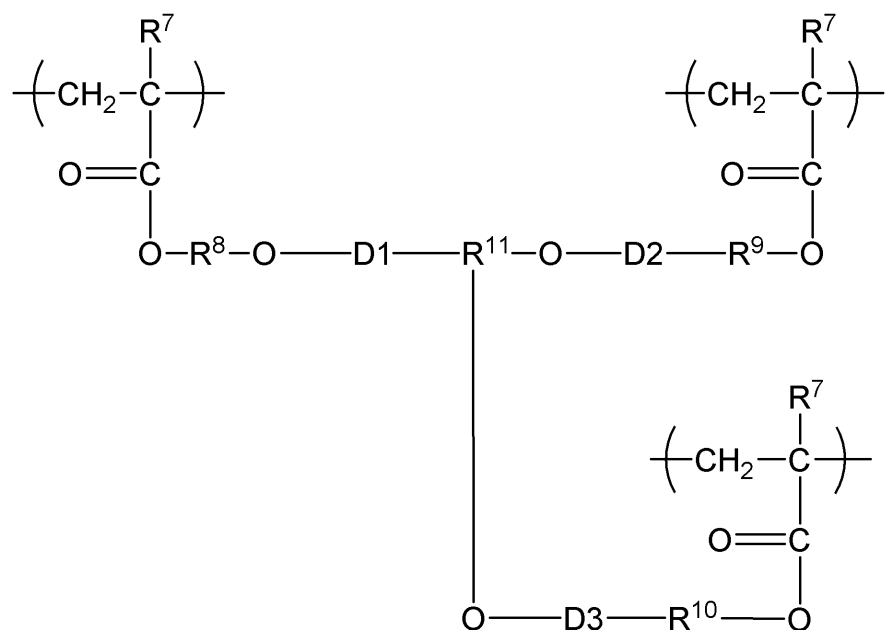
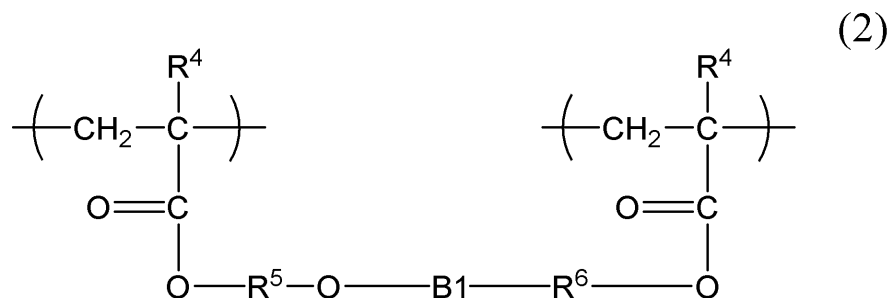
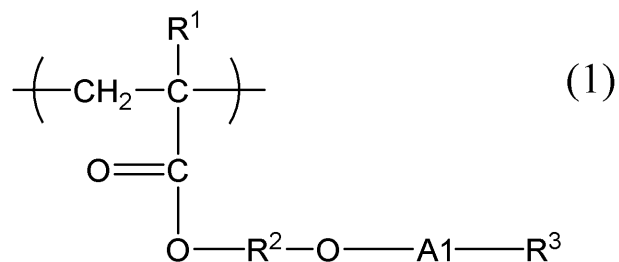
該ポリマー電解質は、さらにリチウム塩を含有し、

該ポリマー電解質のメチルエチルケトン浸漬法による体積膨潤率が、40～120%である、ことを特徴とするポリマー電解質：

30

40

50



(式(1)において、 R^1 は水素原子又はメチル基を表す。 R^2 は炭素数1～6の直鎖又は分岐を有するアルキレン基を表す。 R^3 は炭素数1～6のアルキル基を表す。

式(2)において、 R^4 はそれぞれ独立して水素原子又はメチル基を表す。 R^5 、 R^6 はそれぞれ独立して炭素数1～6の直鎖又は分岐を有するアルキレン基を表す。

式(3)において、 R^7 はそれぞれ独立して水素原子又はメチル基を表す。 R^8 、 R^9 、 R^{10} はそれぞれ独立して炭素数1～6の直鎖又は分岐を有するアルキレン基を表す。 R^{11} は炭素数1～6の3価の有機基を表す。

式(1)～(3)におけるA1、B1、D1、D2及びD3は各々独立に、少なくとも(—CH₂CH₂—O—)で示されるエチレンオキシド構造を有する連結基である。)

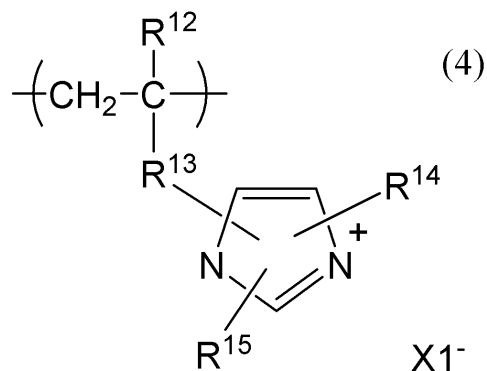
10

20

30

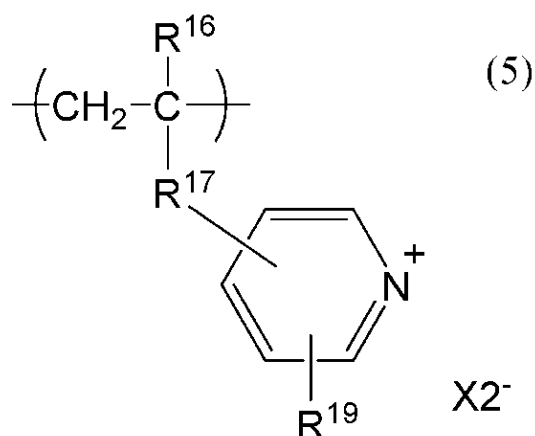
40

50



10

(式(4)において、 R^{12} は水素原子又はメチル基を表す。 R^{13} は2価の連結基を表す。 R^{14} は炭素数1～4のアルキル基を表す。 R^{15} は水素原子又は炭素数1～4のアルキル基を表す。 $\text{R}^{13} \sim \text{R}^{15}$ の各々はイミダゾリウム環構造を構成する2つの窒素原子及び3つの炭素原子からなる群から選択される3つの元素に結合している。但し、 $\text{R}^{13} \sim \text{R}^{15}$ のうちの1つは、イミダゾリウム環構造中のカチオン性窒素原子に結合している。 X1^- はアニオンを表す。)



20

(式(5)において、 R^{16} は水素原子又はメチル基を表す。 R^{17} は2価の連結基を表す。 R^{19} は水素原子又は炭素数1～4のアルキル基を表す。 R^{17} 及び R^{19} のいずれか一方はピリジニウム環構造を構成する窒素原子に結合し、他方はピリジニウム環構造を構成する5つの炭素原子のいずれかに結合している。 X2^- はアニオンを表す。)

30

(構成2)

前記ポリマーにおける(メタ)アクリロイル残基1モルに対する前記エチレンオキシド構造の平均付加モル数Meoが2.5モル以上である、構成1に記載のポリマー電解質。

(構成3)

前記A1、B1、D1、D2及びD3は各々独立に $(-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}-)$ で示されるプロピレンオキシド構造を更に有する、構成1又は2に記載のポリマー電解質。

40

(構成4)

前記ポリマーにおいて、(メタ)アクリロイル残基1モルに対する前記プロピレンオキシド構造の平均付加モル数Mpoが、(メタ)アクリロイル残基1モルに対する前記エチレンオキシド構造の平均付加モル数Meoの5～25%である、構成3に記載のポリマー電解質。

(構成5)

前記ポリマー電解質に含まれる前記ポリマーにおける前記式(1)で示される構造の質量基準の含有率をAとし、前記式(2)で示される構造及び前記式(3)で示される構造の質量基準の合計の含有率をBとしたとき、質量比A:Bが、70:30～98:2である

50

、構成 1 ～ 4 のいずれかに記載のポリマー電解質。

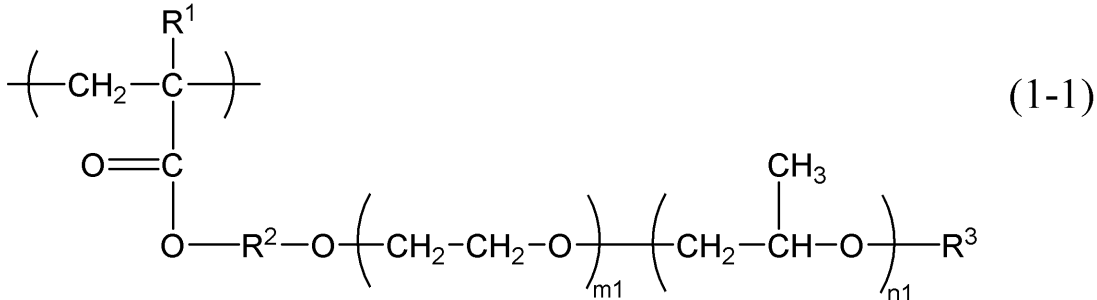
(構成 6)

前記式 (1) で示される構造が、下記式 (1-1) で示される構造であり、

前記式 (2) で示される構造が、下記式 (2-1) で示される構造であり、

前記式 (3) で示される構造が、下記式 (3-1) で示される構造である、

構成 1 ～ 5 のいずれかに記載のポリマー電解質：

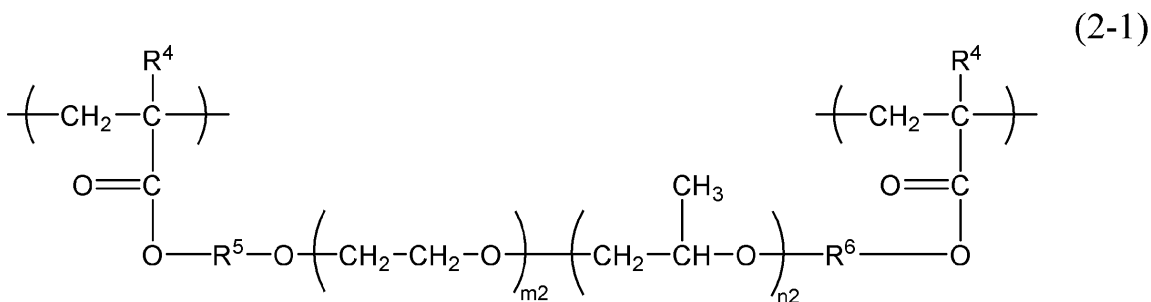


10

(式 (1-1) において、 R^1 は水素原子又はメチル基を表す。 R^2 は炭素数 1 ～ 6 の直鎖又は分岐を有するアルキレン基を表す。 R^3 は炭素数 1 ～ 6 のアルキル基を表す。 $m1$ 及び $n1$ は、平均付加モル数であり、 $m1$ は 1 以上の整数を、 $n1$ は 0 以上の整数を表す。

20

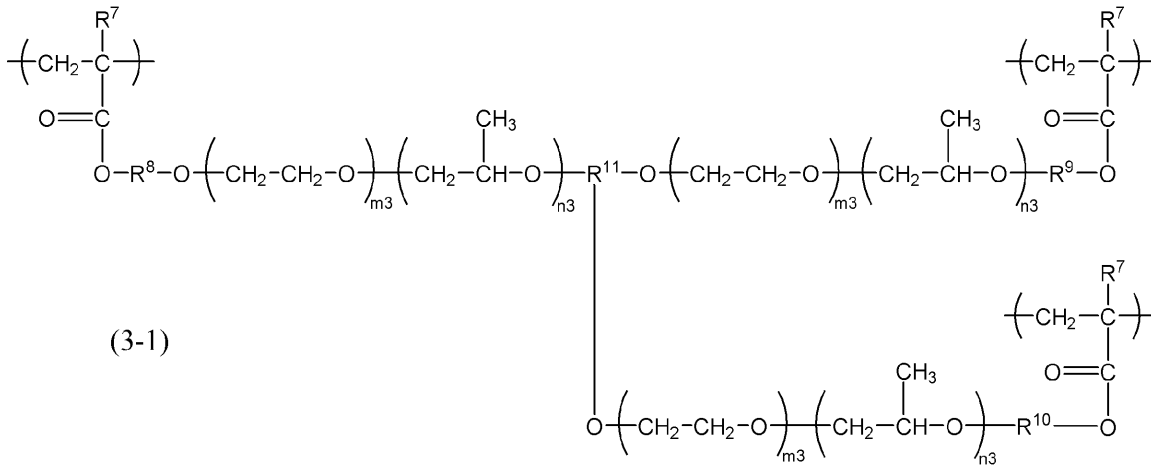
($-\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O}-$) で表されるエチレンオキシド構造及び ($-\text{CH}_2 - \text{CH}(\text{CH}_3) - \text{O}-$) で表されるプロピレンオキシド構造の配列は、ブロック共重合でもよいし、ランダム共重合でもよい。)



30

(式 (2-1) において、 R^4 はそれぞれ独立して水素原子又はメチル基を表す。 R^5 、 R^6 はそれぞれ独立して炭素数 1 ～ 6 の直鎖又は分岐を有するアルキレン基を表す。 $m2$ 及び $n2$ は、平均付加モル数であり、 $m2$ は 1 以上の整数を、 $n2$ は 0 以上の整数を表す。($-\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O}-$) で表されるエチレンオキシド構造及び ($-\text{CH}_2 - \text{CH}(\text{CH}_3) - \text{O}-$) で表されるプロピレンオキシド構造の配列は、ブロック共重合でもよいし、ランダム共重合でもよい。2つの $-\text{COO}-$ で挟まれる鎖はさらに炭素数 1 ～ 6 のジオール構造を含んでいてもよい。)

40



10

(式(3-1)において、 R^7 はそれぞれ独立して水素原子又はメチル基を表す。 R^8 、 R^9 、 R^{10} はそれぞれ独立して炭素数1～6の直鎖又は分岐を有するアルキレン基を表す。 R^{11} は炭素数1～6の3価の有機基を表す。 $m3$ 及び $n3$ は、平均付加モル数であり、 $m3$ はそれぞれ独立して1以上の整数を、 $n3$ はそれぞれ独立して0以上の整数を表す。(— $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}$ —)で表されるエチレンオキシド構造及び(— $\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}$ —)で表されるプロピレンオキシド構造の配列は、ブロック共重合でもよいし、ランダム共重合でもよい。— COO —と R^{11} とで挟まれる鎖はさらに炭素数1～6のジオール構造を含んでいてもよい。)

20

(構成7)

前記ポリマー電解質において、前記式(1-1)における $m1+n1$ が、14～58であり、

(2-1)における $m2+n2$ 及び／又は式(3-1)における $m3+n3$ が、14～58である構成6に記載のポリマー電解質。

(構成8)

前記ポリマー電解質において、

前記式(1-1)の $m1:n1$ が、80:20～95:5であり、

前記式(2-1)の $m2:n2$ 及び／又は前記式(3)の $m3:n3$ が、80:20～95:5である構成6又は7に記載のポリマー電解質。

30

(構成9)

前記ポリマー電解質が、ドライポリマー電解質である、構成1～8のいずれかに記載のポリマー電解質。

(構成10)

正極、バルク電解質及び負極を具備する二次電池であって、

該正極、該バルク電解質及び該負極からなる群から選択される少なくとも一つが、構成1～9のいずれかに記載のポリマー電解質を含有することを特徴とする二次電池。

(構成11)

正極、バルク電解質及び負極を具備する二次電池であって、

該二次電池は以下の(i)～(iii)の少なくともいずれかを満たすことを特徴とする二次電池。

40

(i) 該正極が正極活物質及び該正極活物質を固定する正極活物質バインダーを有し、該正極活物質バインダーが構成1～9のいずれかに記載のポリマー電解質である。

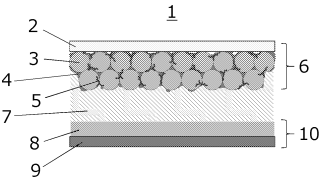
(ii) 該バルク電解質が構成1～9のいずれかに記載のポリマー電解質である。

(iii) 該負極が負極活物質及び該負極活物質を固定する負極活物質バインダーを有し、該負極活物質バインダーが構成1～9のいずれかに記載のポリマー電解質である。

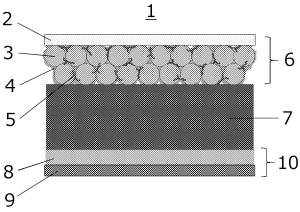
50

【図面】

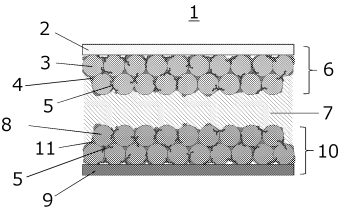
【図 1】



【図 2】



【図 3】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
(72)発明者 山根 聡矢
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
Fターム(参考) 5G301 CA16 CD01
5H029 AJ02 AJ06 AK01 AK02 AK03 AL02 AL03 AL06 AL07 AL08
AL11 AL12 AM16 HJ02
5H050 AA05 AA06 AA12 BA16 BA17 CA01 CA02 CA08 CA09 CA20
CB02 CB03 CB07 CB08 CB09 CB11 CB12 DA13 EA23 HA02