

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2017-103071

(P2017-103071A)

(43) 公開日 平成29年6月8日(2017.6.8)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H O 1 B 1/06 (2006.01)	H O 1 B 1/06 A	4 H O 5 0
H O 1 M 10/0565 (2010.01)	H O 1 M 10/0565	5 E O 7 8
H O 1 M 8/02 (2016.01)	H O 1 M 8/02 P	5 G 3 0 1
C O 7 F 9/40 (2006.01)	C O 7 F 9/40 Z	5 H O 2 6
C O 7 F 9/655 (2006.01)	C O 7 F 9/655	5 H O 2 9
審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 19 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2015-234409 (P2015-234409)
 (22) 出願日 平成27年12月1日 (2015.12.1)

(71) 出願人 000003067
 T D K株式会社
 東京都港区芝浦三丁目9番1号
 (72) 発明者 門田 敦志
 東京都港区芝浦三丁目9番1号 T D K株式
 会社内
 Fターム(参考) 4H050 AA03 AB91 AB99 AC20 AC40
 BE12 BE50 WA15 WA23
 5E078 AA03 DA11
 5G301 CA16 CA19 CD01
 5H026 AA06 EE18
 5H029 AJ06 AM12 HJ02
 5H126 AA05 BB06 GG18

(54) 【発明の名称】 イオン導電性固体電解質

(57) 【要約】

【課題】良好なイオン導電性を有するイオン導電性固体電解質を提供する。

【解決手段】本発明にかかるイオン導電性固体電解質は、化学式(1)で示される化合物を含有することを特徴とする。化学式(1)の化合物は、L i イオンの近傍にアルキル基やエチレンオキシドを有する基が存在することでそれら置換基へのL i イオンの溶解性が向上し、効果的にホスホン酸基からL i イオンを引き離すことができる。その結果、L i イオンの動きが良くなり、より低い温度での導電性発現が実現できる。

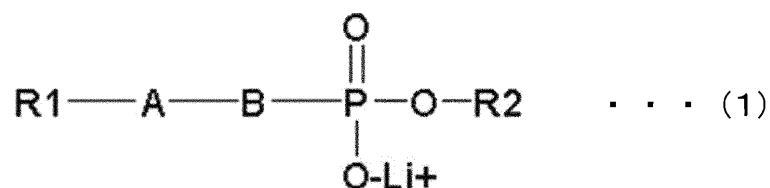
【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

化学式（１）で示される化合物を含有することを特徴とするイオン導電性固体電解質。

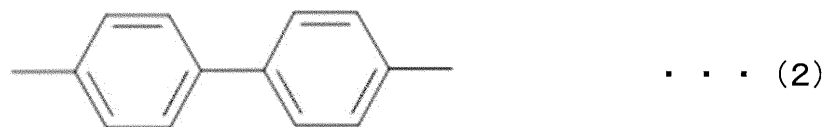
【化 1】



10

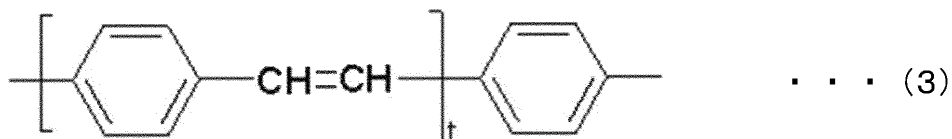
〔化学式（１）において、R 1 は、炭素数 6 ～ 2 0 のアルキル基、アルコキシ基、 $\text{CH}_3 - (\text{C}_2\text{H}_4 - \text{O})_1 -$ （式中、1 は 1 ～ 9 の整数を示す。）から選ばれる基を示す。R 2 は、炭素数 1 ～ 2 0 のアルキル基、 $-(\text{O} - \text{C}_2\text{H}_4)_m - \text{CH}_3$ （式中、m は 1 ～ 9 の整数を示す。）から選ばれる基を示す。B は $-\text{O} - (\text{CH}_2)_n -$ 又は $-(\text{CH}_2)_n -$ （式中、n は 1 ～ 2 0 の整数を示す。）から選ばれる基を示す。A は化学式（２）～（５）から選ばれる基を示す。化学式（３）中の t は 1 または 2 の整数を示す。〕

【化 2】

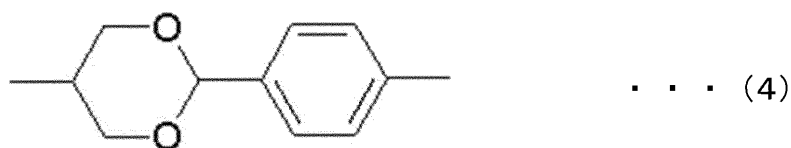


20

【化 3】

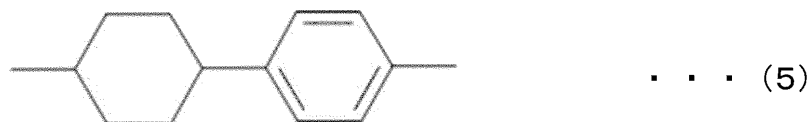


【化 4】



30

【化 5】



40

【請求項 2】

前記 R 2 が、 $-(\text{O} - \text{C}_2\text{H}_4)_m - \text{CH}_3$ （式中、m は 1 ～ 9 の整数を示す。）から選ばれる基であることを特徴とする請求項 1 に記載のイオン導電性固体電解質。

【請求項 3】

さらに Li 塩を含有することを特徴とする、請求項 1 または 2 に記載のイオン導電性固体電解質。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、イオン導電性固体電解質に関する。

50

【背景技術】

【0002】

従来から知られているイオン導電性材料としては、無機材料を用いた無機固体電解質、有機高分子を用いた高分子固体電解質、水または非水溶媒を用いた液状電解質が挙げられる。

【0003】

また、固体と液体の中間的性質を有する液晶材料を用い、液晶材料が有する配向性等の特性を利用した固体電解質が提案されている（特許文献1参照）。固体電解質は形状が液体ではないので、部外への漏れがなく、耐熱性、信頼性、デバイスの小型化に対して液状電解質に比べ有利である。

10

【0004】

この液晶材料を用いた固体電解質は、電池などの蓄電デバイスへの応用が期待されているものの、現状ではまだ高温下においてイオン導電性が得られているにすぎない。実際の使用を考慮した場合には、より低温でイオン導電性を示す固体電解質が望まれている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開2012-116770号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

20

【0006】

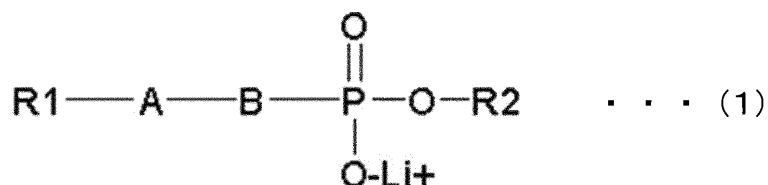
本発明は、前記課題に鑑みてなされたものであり、良好なイオン導電性を有するイオン導電性固体電解質を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明にかかるイオン導電性固体電解質は、化学式（1）で示される化合物を含有することを特徴とする。

【化1】

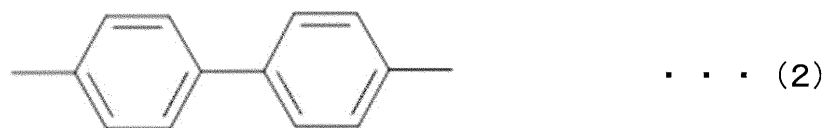


30

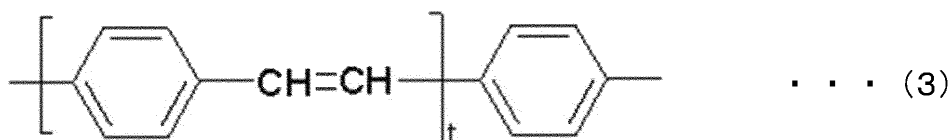
〔化学式（1）において、R1は、炭素数6～20のアルキル基、アルコキシ基、 $\text{CH}_3 - (\text{C}_2\text{H}_4 - \text{O})_1 -$ （式中、1は1～9の整数を示す。）から選ばれる基を示す。R2は、炭素数1～20のアルキル基、 $-(\text{O} - \text{C}_2\text{H}_4)_m - \text{CH}_3$ （式中、mは1～9の整数を示す。）から選ばれる基を示す。Bは $-\text{O} - (\text{CH}_2)_n -$ 又は $-(\text{CH}_2)_n -$ （式中、nは1～20の整数を示す。）から選ばれる基を示す。Aは化学式（2）～（5）から選ばれる基を示す。化学式（3）中のtは1または2の整数を示す。〕

40

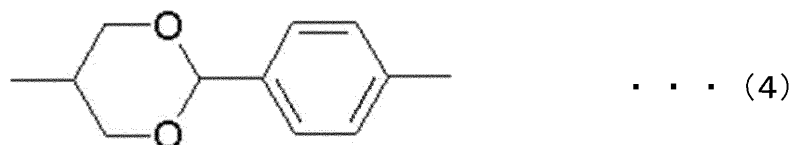
【化2】



【化 3】

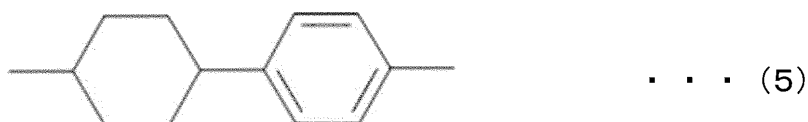


【化 4】



10

【化 5】



【0008】

L i イオンの近傍にアルキル基やエチレンオキシドを有する基が存在することでそれら置換基への L i イオンの溶解性が向上し、効果的にホスホン酸基から L i イオンが引き離されることで解離度が向上するものと推測される。その結果、特許文献に示された化合物に比べ、より低い温度での導電性発現が実現できるものと推測される。

20

【0009】

本発明にかかるイオン導電性固体電解質は、化学式(1)中の R₂ が、 $-(O-C_2H_4)_m-CH_3$ (式中、m は 1～9 の整数を示す。)から選ばれる基であることを特徴とする。

【0010】

エチレンオキシドの酸素原子は L i イオンと配位しやすく、そのため、より効果的にホスホン酸基から L i イオンが引き離されることで解離度が向上するものと推測される。

30

【0011】

本発明にかかるイオン導電性固体電解質は、さらに L i 塩を含有することを特徴とする。

【0012】

イオン導電性の向上を図るには、全体に占めるイオン量を増やすことも重要である。そのため、さらに L i 塩を含有することで L i イオン量を増やすことが可能となり、導電性が向上する。

【発明の効果】

【0013】

本発明によれば、良好なイオン導電性を有するイオン導電性固体電解質を提供することができる。

40

【発明を実施するための形態】

【0014】

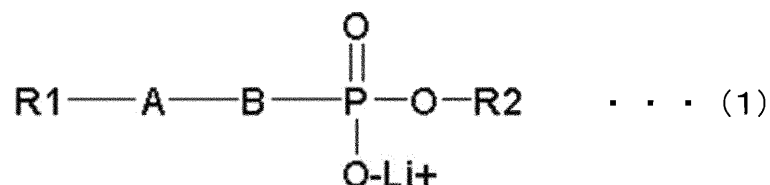
以下、本実施形態の好適な実施形態について説明する。ただし、本発明にかかるイオン導電性固体電解質は、以下の実施形態に限定されるものではない。

【0015】

本発明にかかるイオン導電性固体電解質は、化学式(1)で示される化合物を含む。

【0016】

【化 6】



【0017】

式中の R 1 は、炭素数 6 ～ 20 のアルキル基、アルコキシ基、 $\text{CH}_3 - (\text{C}_2\text{H}_4 - \text{O})_1 -$ （式中、1 は 1 ～ 9 の整数を示す。）から選ばれる基を示す。分岐状であっても直鎖状であっても良い。また、炭素数が 6 以上であれば Li イオンを輸送するために必要な適度な分子運動を得ることが出来て好ましく、炭素数が 20 以下であれば、分子全体に占める Li イオンの濃度を過度に下げることがないためより好ましい。

10

【0018】

式中の R 2 は、炭素数 1 ～ 20 のアルキル基、 $-(\text{O} - \text{C}_2\text{H}_4)_m - \text{CH}_3$ （式中、m は 1 ～ 9 の整数を示す。）から選ばれる基を示す。分岐状であっても直鎖状であっても良い。また、炭素数が 1 以上であれば Li イオンをホスホン酸基から効果的に解離させることが出来て好ましく、炭素数が 20 以下であれば、分子全体に占める Li イオンの濃度を過度に下げることがないためより好ましい。

20

【0019】

式中の R 2 が、 $-(\text{O} - \text{C}_2\text{H}_4)_m - \text{CH}_3$ （式中、m は 1 ～ 9 の整数を示す。）から選ばれる基であるとさらに好ましい。エチレンオキシドの酸素原子は Li イオンと配位しやすく、そのため、より効果的にホスホン酸基から Li イオンが引き離されることで解離度が向上するものと推測される。

【0020】

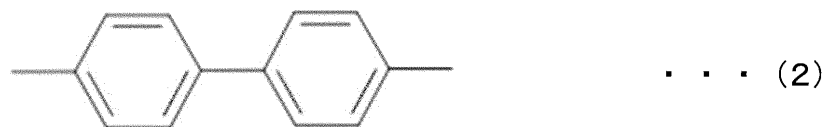
式中の B は、 $-\text{O} - (\text{CH}_2)_n -$ 又は $-(\text{CH}_2)_n -$ （式中、n は 1 ～ 20 の整数を示す。）から選ばれる基を示す。 (CH_2) ユニットが 1 以上であれば Li イオンを輸送するために必要な適度な分子運動を得ることが出来て好ましく、 (CH_2) ユニットが 20 以下であれば、分子全体に占める Li イオンの濃度を過度に下げることがないためより好ましい。

30

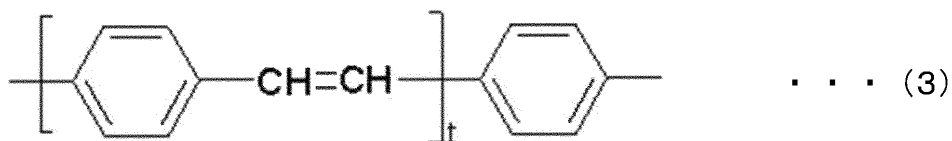
【0021】

式中の A は化学式 (2) ～ (5) から選ばれる基を示す。化学式 (3) 中の t は 1 または 2 の整数を示す。

【化 7】

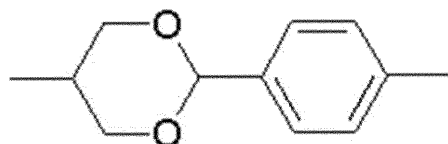


【化 8】



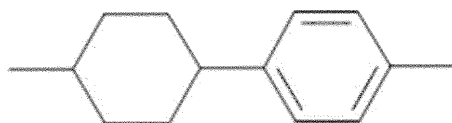
40

【化 9】



・ ・ ・ (4)

【化 10】



・ ・ ・ (5)

10

【0022】

化学式(2)から化学式(5)で示される基はいずれも平面性が高く、ベンゼン環あるいは $\text{CH}=\text{CH}$ 基の π 電子系により強い分子間力が生じる。そのため、分子が配向し、 $-\text{P}(=\text{O})(\text{OR}_2)(\text{O}^-\text{Li}^+)$ 基も配向するものと推測される。

【0023】

特許文献に示された化合物に比べ、より低い温度での導電性発現を実現するためには、 Li イオンの解離度をさらに高める必要がある。スルホン酸基やホスホン酸基はカルボン酸基に比べて解離度の点で有利であるが、更なる改善のため化学式(1)の化合物のように、ホスホン酸モノエステル基を導入したところ、より低い温度での導電性発現を実現した。恐らく、 Li イオンの近傍にアルキル基やエチレンオキシドを有する基が存在することでそれら置換基への Li イオンの溶解性が向上し、効果的にホスホン酸基から Li イオンが引き離されることで解離度が向上するものと推測される。その結果、特許文献に示された化合物に比べ、より低い温度での導電性発現が実現できるものと推測される。

20

【0024】

本発明にかかるイオン導電性固体電解質は、上述した化合物以外に、 Li 塩を含んでもよい。イオン導電性の向上を図るには、全体に占めるイオン量を増やすことも重要である。そのため、さらに Li 塩を含有することで Li イオン量を増やすことが可能となり、導電性が向上する。

30

【0025】

Li 塩としては従来のイオン導電性固体電解質に用いられているものが使用可能であり、 Li 塩のアニオンとしては、 Br^- 、 I^- 、 SCN^- 、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 ClO_4^- 、 CF_3SO_3^- 、 $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2^-$ 、 $\text{N}(\text{FSO}_2)_2^-$ などが挙げられる。イオン導電性を向上させるには、 Li とアニオンの解離度が高い方がより好ましく、その観点から、アニオンとしては $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2^-$ や $\text{N}(\text{FSO}_2)_2^-$ が好ましい。

【0026】

前記 Li 塩と、前記化学式(1)で示される化合物との混合モル比は、 $[\text{Li塩}] / [\text{化学式(1)で示される化合物}] = 0.01 \sim 2.0$ の範囲にあればよい。0.01以上だと所望のイオン導電率を得ることが出来て好ましい。2.0以下だと、固体電解質中に解離しきれない金属塩が残留することがなく好ましい。

40

【0027】

本発明にかかるイオン導電性固体電解質は、上述した化合物、 Li 塩以外に、ゲル化剤、ポリエチレンオキサイドなどのその他の成分を含んでもよい。その他の成分の含有率は、0.2モル%以下とすることが好ましい。

【0028】

本発明にかかるイオン導電性固体電解質は、リチウムイオン電池、燃料電池などの各種デバイスへの適用が可能である。これらデバイスでは、不揮発性のイオン導電性固体電解質が求められているが、本発明にかかるイオン導電性固体電解質は十分に要求特性を満た

50

することができる。

【0029】

以下、実施例及び比較例を挙げて本発明について更に詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されない。

【実施例】

【0030】

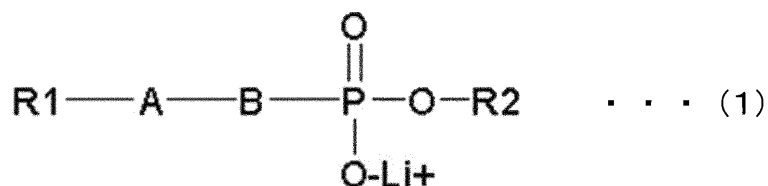
以下に示す手順により、実施例1～100および比較例1～5のイオン導電性測定用サンプルを作製し、イオン導電性評価を行った。

【0031】

なお、実施例に用いた化合物について、表1～4に示した。具体的には、化合物No.と 10
、化学式(1)のR1、A、BおよびR2にそれぞれ該当する構造式を記載した。

【0032】

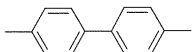
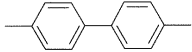
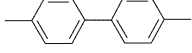
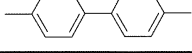
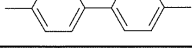
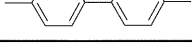
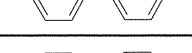
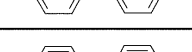
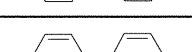
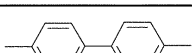
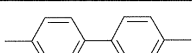
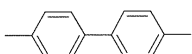
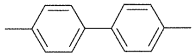
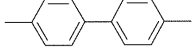
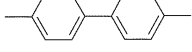
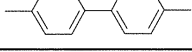
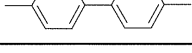
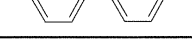
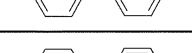
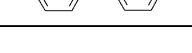
【化11】



〔化学式(1)において、R1は、炭素数6～20のアルキル基、アルコキシ基、CH₃ 20
- (C₂H₄-O)₁- (式中、1は1～9の整数を示す。)から選ばれる基を示す。R
2は、炭素数1～20のアルキル基、-(O-C₂H₄)_m-CH₃ (式中、mは1～9
の整数を示す。)から選ばれる基を示す。Bは-O-(CH₂)_n-又は-(CH₂)_n
- (式中、nは1～20の整数を示す。)から選ばれる基を示す。Aは化学式(2)～(5)から選ばれる基を示す。化学式(3)中のtは1または2の整数を示す。〕

【0033】

【表 1】

化合物No.	R1	A	B	R2
1	$C_6H_{13}O-$		$-O-(CH_2)_3-$	$-C_{11}H_{23}$
2	$C_8H_{17}O-$		$-(CH_2)_{20}-$	$-CH_3$
3	$C_9H_{19}O-$		$-(CH_2)_5-$	$-C_5H_{11}$
4	$C_{10}H_{21}O-$		$-O-(CH_2)_3-$	$-C_2H_5$
5	$C_{10}H_{21}O-$		$-O-(CH_2)_3-$	$-C_7H_{15}$
6	$C_{10}H_{21}-$		$-O-(CH_2)_{18}-$	$-C_5H_{11}$
7	$C_{12}H_{25}O-$		$-(CH_2)_4-$	$-C_{20}H_{41}$
8	$C_{12}H_{25}-$		$-O-(CH_2)_9-$	$-C_4H_9$
9	$C_{14}H_{29}-$		$-O-(CH_2)_{11}-$	$-C_2H_5$
10	$C_{16}H_{33}-$		$-O-(CH_2)_7-$	$-C_{10}H_{21}$
11	$C_{18}H_{37}O-$		$-O-(CH_2)_3-$	$-C_2H_5$
12	$H_3C-(C_2H_4-O)_6-$		$-O-(CH_2)_2-$	$-C_4H_9$
13	$H_3C-(C_2H_4-O)_1-$		$-O-(CH_2)_3-$	$-C_8H_{17}$
14	$H_3C-(C_2H_4-O)_7-$		$-O-(CH_2)_3-$	$-C_2H_5$
15	$C_6H_{13}O-$		$-O-(CH_2)_3-$	$-(C_2H_4-O)_5-CH_3$
16	$C_6H_{13}-$		$-(CH_2)_{12}-$	$-(C_2H_4-O)_7-CH_3$
17	$C_8H_{17}-$		$-O-(CH_2)_3-$	$-(C_2H_4-O)_9-CH_3$
18	$C_{10}H_{21}O-$		$-O-(CH_2)_3-$	$-(C_2H_4-O)_3-CH_3$
19	$C_{14}H_{29}O-$		$-O-(CH_2)_5-$	$-(C_2H_4-O)_1-CH_3$
20	$C_{16}H_{33}O-$		$-(CH_2)_1-$	$-(C_2H_4-O)_2-CH_3$
21	$C_{20}H_{41}O-$		$-O-(CH_2)_3-$	$-(C_2H_4-O)_4-CH_3$
22	$H_3C-(C_2H_4-O)_3-$		$-O-(CH_2)_3-$	$-(C_2H_4-O)_4-CH_3$
23	$H_3C-(C_2H_4-O)_9-$		$-O-(CH_2)_3-$	$-(C_2H_4-O)_3-CH_3$

【0034】

10

20

30

40

50

【表 2】

化合物No.	R1	A	B	R2
24	$C_6H_{13}O-$	$\left[\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{CH} \right]_1 \text{C}_6\text{H}_4-$	$-O-(\text{CH}_2)_3-$	$-C_{11}H_{23}$
25	$C_8H_{17}O-$	$\left[\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{CH} \right]_2 \text{C}_6\text{H}_4-$	$-(\text{CH}_2)_{20}-$	$-\text{CH}_3$
26	$C_9H_{19}O-$	$\left[\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{CH} \right]_1 \text{C}_6\text{H}_4-$	$-(\text{CH}_2)_5-$	$-C_5H_{11}$
27	$C_{10}H_{21}O-$	$\left[\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{CH} \right]_2 \text{C}_6\text{H}_4-$	$-O-(\text{CH}_2)_3-$	$-C_2H_5$
28	$C_{10}H_{21}O-$	$\left[\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{CH} \right]_1 \text{C}_6\text{H}_4-$	$-O-(\text{CH}_2)_3-$	$-C_7H_{15}$
29	$C_{10}H_{21}-$	$\left[\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{CH} \right]_2 \text{C}_6\text{H}_4-$	$-O-(\text{CH}_2)_{18}-$	$-C_5H_{11}$
30	$C_{12}H_{25}O-$	$\left[\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{CH} \right]_1 \text{C}_6\text{H}_4-$	$-(\text{CH}_2)_4-$	$-C_{20}H_{41}$
31	$C_{12}H_{25}-$	$\left[\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{CH} \right]_2 \text{C}_6\text{H}_4-$	$-O-(\text{CH}_2)_9-$	$-C_4H_9$
32	$C_{14}H_{29}-$	$\left[\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{CH} \right]_1 \text{C}_6\text{H}_4-$	$-O-(\text{CH}_2)_{11}-$	$-C_2H_5$
33	$C_{16}H_{33}-$	$\left[\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{CH} \right]_2 \text{C}_6\text{H}_4-$	$-O-(\text{CH}_2)_7-$	$-C_{10}H_{21}$
34	$C_{18}H_{37}O-$	$\left[\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{CH} \right]_1 \text{C}_6\text{H}_4-$	$-O-(\text{CH}_2)_3-$	$-C_2H_5$
35	$H_3C-(C_2H_4-O)_6-$	$\left[\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{CH} \right]_2 \text{C}_6\text{H}_4-$	$-O-(\text{CH}_2)_2-$	$-C_4H_9$
36	$H_3C-(C_2H_4-O)_1-$	$\left[\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{CH} \right]_1 \text{C}_6\text{H}_4-$	$-O-(\text{CH}_2)_3-$	$-C_8H_{17}$
37	$H_3C-(C_2H_4-O)_7-$	$\left[\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{CH} \right]_2 \text{C}_6\text{H}_4-$	$-O-(\text{CH}_2)_3-$	$-C_2H_5$
38	$C_6H_{13}O-$	$\left[\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{CH} \right]_1 \text{C}_6\text{H}_4-$	$-O-(\text{CH}_2)_3-$	$-(C_2H_4-O)_5-CH_3$
39	$C_6H_{13}-$	$\left[\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{CH} \right]_2 \text{C}_6\text{H}_4-$	$-(\text{CH}_2)_{12}-$	$-(C_2H_4-O)_7-CH_3$
40	$C_8H_{17}-$	$\left[\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{CH} \right]_1 \text{C}_6\text{H}_4-$	$-O-(\text{CH}_2)_3-$	$-(C_2H_4-O)_9-CH_3$
41	$C_{10}H_{21}O-$	$\left[\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{CH} \right]_2 \text{C}_6\text{H}_4-$	$-O-(\text{CH}_2)_3-$	$-(C_2H_4-O)_3-CH_3$
42	$C_{14}H_{29}O-$	$\left[\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{CH} \right]_1 \text{C}_6\text{H}_4-$	$-O-(\text{CH}_2)_5-$	$-(C_2H_4-O)_1-CH_3$
43	$C_{16}H_{33}O-$	$\left[\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{CH} \right]_2 \text{C}_6\text{H}_4-$	$-(\text{CH}_2)_1-$	$-(C_2H_4-O)_2-CH_3$
44	$C_{20}H_{41}O-$	$\left[\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{CH} \right]_1 \text{C}_6\text{H}_4-$	$-O-(\text{CH}_2)_3-$	$-(C_2H_4-O)_4-CH_3$
45	$H_3C-(C_2H_4-O)_3-$	$\left[\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{CH} \right]_2 \text{C}_6\text{H}_4-$	$-O-(\text{CH}_2)_3-$	$-(C_2H_4-O)_4-CH_3$
46	$H_3C-(C_2H_4-O)_9-$	$\left[\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{CH} \right]_1 \text{C}_6\text{H}_4-$	$-O-(\text{CH}_2)_3-$	$-(C_2H_4-O)_3-CH_3$

【 0 0 3 5 】

10

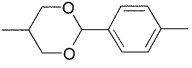
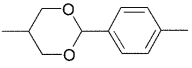
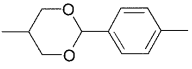
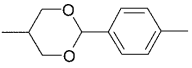
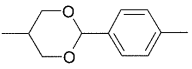
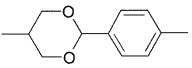
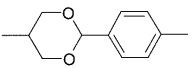
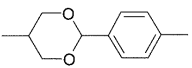
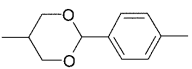
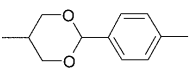
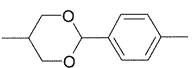
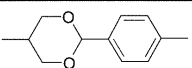
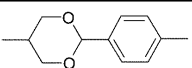
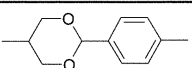
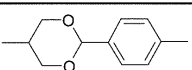
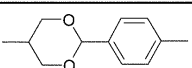
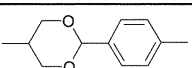
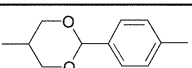
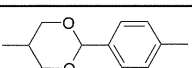
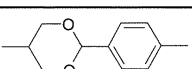
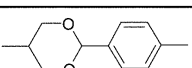
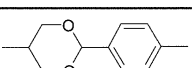
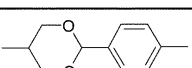
20

30

40

50

【表 3】

化合物No.	R1	A	B	R2
47	$C_6H_{13}O-$		$-O-(CH_2)_3-$	$-C_{11}H_{23}$
48	$C_8H_{17}O-$		$-(CH_2)_{20}-$	$-CH_3$
49	$C_9H_{19}O-$		$-(CH_2)_5-$	$-C_5H_{11}$
50	$C_{10}H_{21}O-$		$-O-(CH_2)_3-$	$-C_2H_5$
51	$C_{10}H_{21}O-$		$-O-(CH_2)_3-$	$-C_7H_{15}$
52	$C_{10}H_{21}-$		$-O-(CH_2)_{18}-$	$-C_5H_{11}$
53	$C_{12}H_{25}O-$		$-(CH_2)_4-$	$-C_{20}H_{41}$
54	$C_{12}H_{25}-$		$-O-(CH_2)_9-$	$-C_4H_9$
55	$C_{14}H_{29}-$		$-O-(CH_2)_{11}-$	$-C_2H_5$
56	$C_{16}H_{33}-$		$-O-(CH_2)_7-$	$-C_{10}H_{21}$
57	$C_{18}H_{37}O-$		$-O-(CH_2)_3-$	$-C_2H_5$
58	$H_3C-(C_2H_4-O)_6-$		$-O-(CH_2)_2-$	$-C_4H_9$
59	$H_3C-(C_2H_4-O)_1-$		$-O-(CH_2)_3-$	$-C_8H_{17}$
60	$H_3C-(C_2H_4-O)_7-$		$-O-(CH_2)_3-$	$-C_2H_5$
61	$C_6H_{13}O-$		$-O-(CH_2)_3-$	$-(C_2H_4-O)_5-CH_3$
62	$C_6H_{13}-$		$-(CH_2)_{12}-$	$-(C_2H_4-O)_7-CH_3$
63	$C_8H_{17}-$		$-O-(CH_2)_3-$	$-(C_2H_4-O)_9-CH_3$
64	$C_{10}H_{21}O-$		$-O-(CH_2)_3-$	$-(C_2H_4-O)_3-CH_3$
65	$C_{14}H_{29}O-$		$-O-(CH_2)_5-$	$-(C_2H_4-O)_1-CH_3$
66	$C_{16}H_{33}O-$		$-(CH_2)_1-$	$-(C_2H_4-O)_2-CH_3$
67	$C_{20}H_{41}O-$		$-O-(CH_2)_3-$	$-(C_2H_4-O)_4-CH_3$
68	$H_3C-(C_2H_4-O)_3-$		$-O-(CH_2)_3-$	$-(C_2H_4-O)_4-CH_3$
69	$H_3C-(C_2H_4-O)_9-$		$-O-(CH_2)_3-$	$-(C_2H_4-O)_3-CH_3$

【 0 0 3 6 】

10

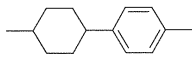
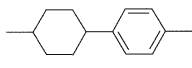
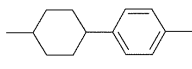
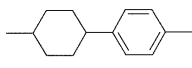
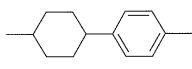
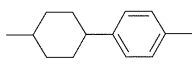
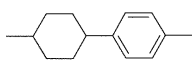
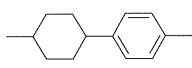
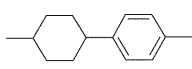
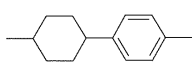
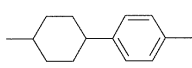
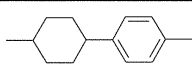
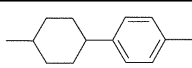
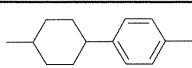
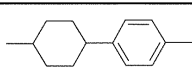
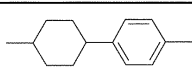
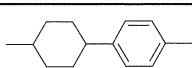
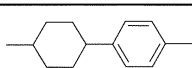
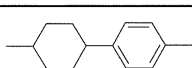
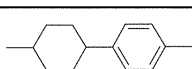
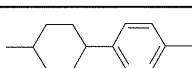
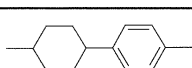
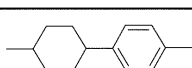
20

30

40

50

【表 4】

化合物No.	R1	A	B	R2
70	$C_6H_{13}O-$		$-O-(CH_2)_3-$	$-C_{11}H_{23}$
71	$C_8H_{17}O-$		$-(CH_2)_{20}-$	$-CH_3$
72	$C_9H_{19}O-$		$-(CH_2)_5-$	$-C_5H_{11}$
73	$C_{10}H_{21}O-$		$-O-(CH_2)_3-$	$-C_2H_5$
74	$C_{10}H_{21}O-$		$-O-(CH_2)_3-$	$-C_7H_{15}$
75	$C_{10}H_{21}-$		$-O-(CH_2)_{18}-$	$-C_5H_{11}$
76	$C_{12}H_{25}O-$		$-(CH_2)_4-$	$-C_{20}H_{41}$
77	$C_{12}H_{25}-$		$-O-(CH_2)_9-$	$-C_4H_9$
78	$C_{14}H_{29}-$		$-O-(CH_2)_{11}-$	$-C_2H_5$
79	$C_{16}H_{33}-$		$-O-(CH_2)_7-$	$-C_{10}H_{21}$
80	$C_{18}H_{37}O-$		$-O-(CH_2)_3-$	$-C_2H_5$
81	$H_3C-(C_2H_4-O)_6-$		$-O-(CH_2)_2-$	$-C_4H_9$
82	$H_3C-(C_2H_4-O)_1-$		$-O-(CH_2)_3-$	$-C_8H_{17}$
83	$H_3C-(C_2H_4-O)_7-$		$-O-(CH_2)_3-$	$-C_2H_5$
84	$C_6H_{13}O-$		$-O-(CH_2)_3-$	$-(C_2H_4-O)_5-CH_3$
85	$C_6H_{13}-$		$-(CH_2)_{12}-$	$-(C_2H_4-O)_7-CH_3$
86	$C_8H_{17}-$		$-O-(CH_2)_3-$	$-(C_2H_4-O)_9-CH_3$
87	$C_{10}H_{21}O-$		$-O-(CH_2)_3-$	$-(C_2H_4-O)_3-CH_3$
88	$C_{14}H_{29}O-$		$-O-(CH_2)_5-$	$-(C_2H_4-O)_1-CH_3$
89	$C_{16}H_{33}O-$		$-(CH_2)_1-$	$-(C_2H_4-O)_2-CH_3$
90	$C_{20}H_{41}O-$		$-O-(CH_2)_3-$	$-(C_2H_4-O)_4-CH_3$
91	$H_3C-(C_2H_4-O)_3-$		$-O-(CH_2)_3-$	$-(C_2H_4-O)_4-CH_3$
92	$H_3C-(C_2H_4-O)_9-$		$-O-(CH_2)_3-$	$-(C_2H_4-O)_3-CH_3$

【0037】

10

20

30

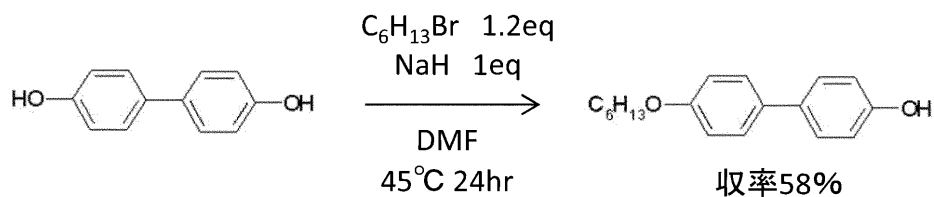
40

50

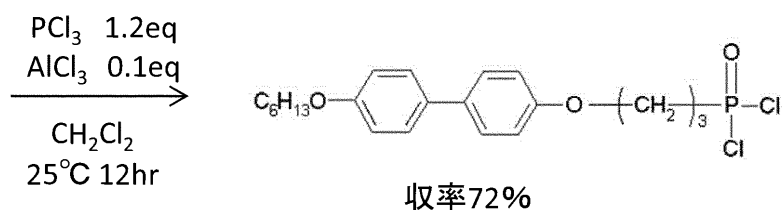
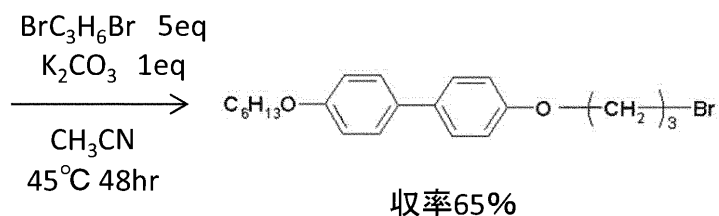
化合物 N o . 1 および N o . 1 6 の合成方法を合成例 1 および合成例 2 に示す。その他の化合物も同様の方法で合成した。

(合成例 1)

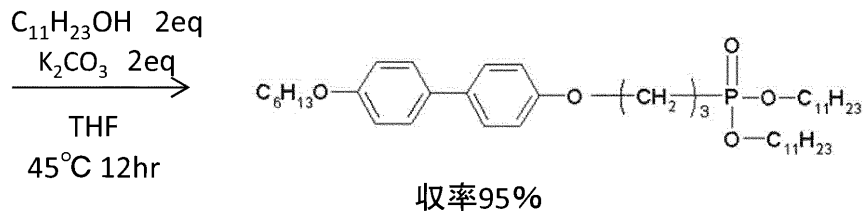
【化 1 2】



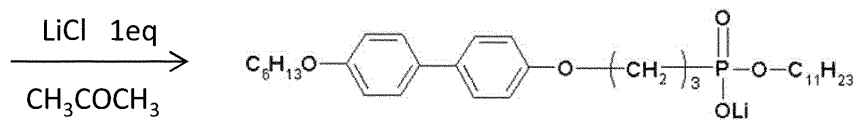
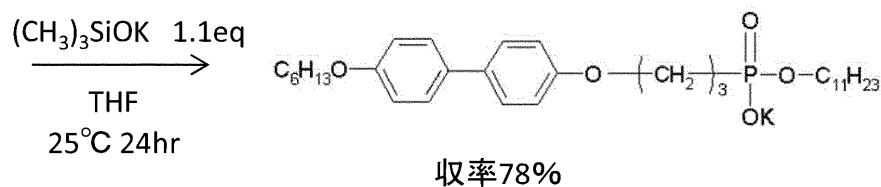
10



20



30



40

No.1

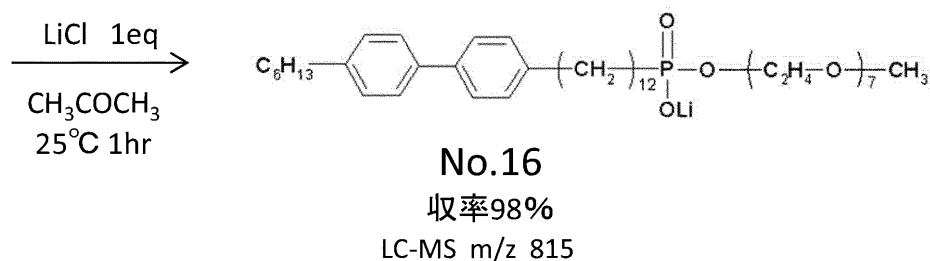
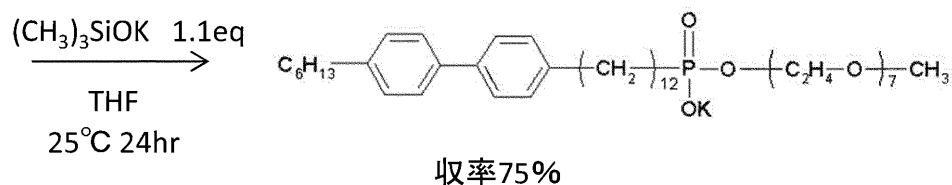
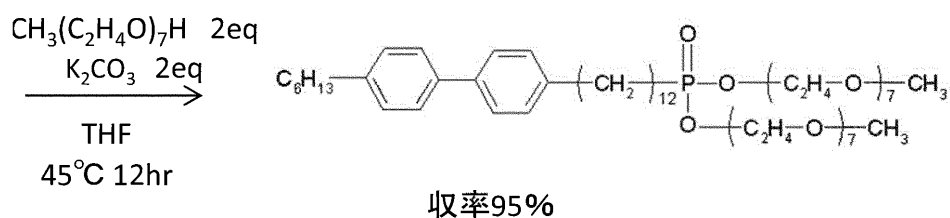
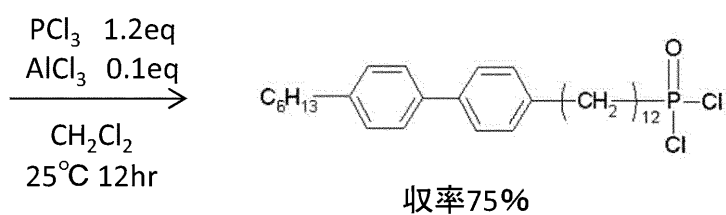
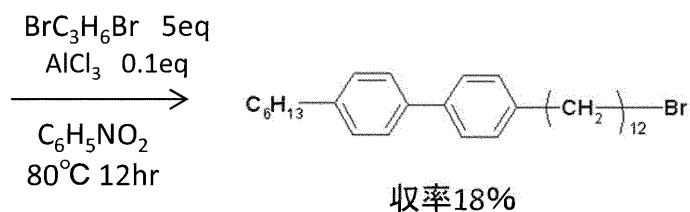
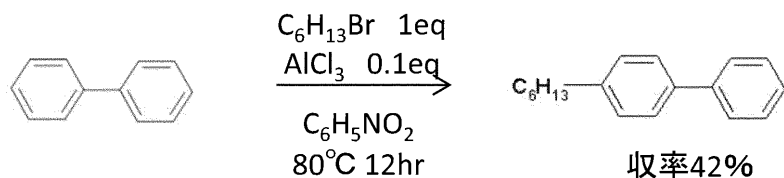
収率98%

LC-MS m/z 552

【 0 0 3 8】

(合成例 2)

【化 1 3】



【0039】

なお、比較例に用いた化合物は、特許文献1に記載の方法に準じて合成した。

【0040】

(実施例1)

まず、グローブボックス内でイオン導電性固体電解質の溶液を作製した。化合物No. 1の化合物0.05gを2mlのアセトニトリルに溶解させた。

【0041】

次に、イオン導電性測定用のサンプルを作製した。楕形ITO電極を備えた基板（電極：縦1cm、横1cm、ランド：10μm、スペース：10μm、EHC社製）に、縦1cm、横1cmの四角穴を設けた厚さ70μmのマスキングテープを、電極部分以外がマスキングされるように貼り、当該四角穴に、前記溶液を100μL滴下した。自然乾燥させてアセトニトリルを揮発させた後、マスキングテープを剥がし、80℃で12時間真空乾燥した。

【0042】

このように準備したイオン導電性測定用セルに対して、昇温させながら交流電圧を印加し、その時の電流値をモニターした。直流電圧ではなく交流電圧を印加したのは、電極界面でのイオンの焼き付きを防ぐためである。具体的には、任意波形ファンクションジェネレータ（AFG-2000、GW INSTEK社製）により、電圧6Vpp、方形波duty50、周波数1KHzの条件で交流電圧を印加し電流測定を行った。電流値が0.1mAを示した時の温度を「電流の立ち上がり温度（℃）」とし、最大到達電流値を「到達電流値（mA）」とした。その結果を表5に示す。

10

【0043】

（実施例2～23）

化合物No. 1の化合物をNo. 2～23の化合物にそれぞれ変更する以外は、実施例1と同様にしてイオン導電性測定を行った。結果を表5に示す。

【0044】

20

（実施例24～46）

化合物No. 1の化合物をNo. 24～46の化合物にそれぞれ変更する以外は、実施例1と同様にしてイオン導電性測定を行った。結果を表6に示す。

【0045】

（実施例47～69）

化合物No. 1の化合物をNo. 47～69の化合物にそれぞれ変更する以外は、実施例1と同様にしてイオン導電性測定を行った。結果を表7に示す。

【0046】

（実施例70～92）

化合物No. 1の化合物をNo. 70～92の化合物にそれぞれ変更する以外は、実施例1と同様にしてイオン導電性測定を行った。結果を表8に示す。

30

【0047】

（実施例93）

化合物No. 1の化合物0.05gと等モルのLiN(CF₃SO₂)₂を3mlのアセトニトリルに溶解させること以外は、実施例1と同様にしてイオン導電性測定を行った。結果を表9に示す。

【0048】

（実施例94～100）

化合物No. 1の化合物をNo. 24、47、70、23、46、69、92の化合物にそれぞれ変更する以外は、実施例93と同様にしてイオン導電性測定を行った。結果を表9に示す。

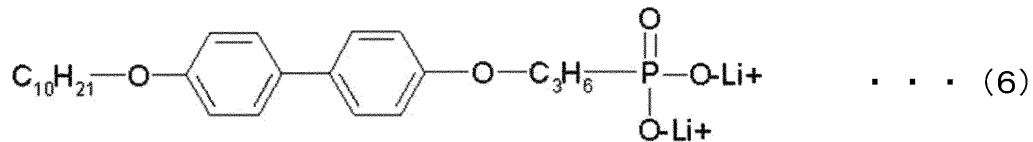
40

【0049】

（比較例1）

化合物No. 1の化合物を化学式(6)の化合物に変更する以外は、実施例1と同様にしてイオン導電性測定を行った。結果を表10に示す。

【化 1 4】



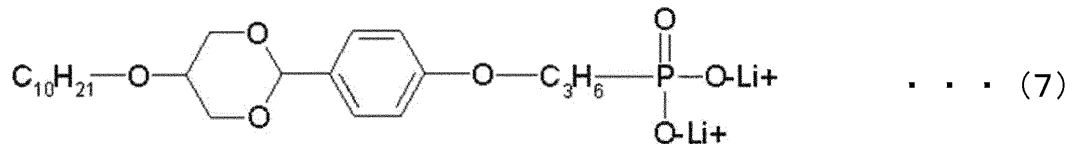
【0 0 5 0】

(比較例 2)

化合物 N o. 1 の化合物を化学式 (7) の化合物に変更する以外は、実施例 1 と同様に
してイオン導電性測定を行った。結果を表 1 0 に示す。

10

【化 1 5】



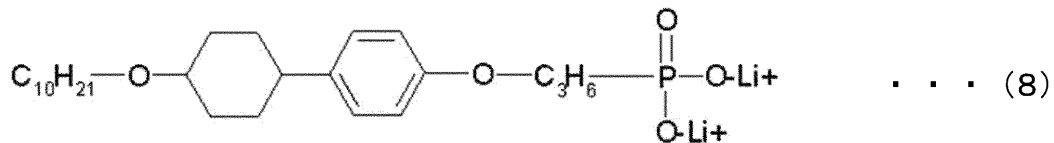
【0 0 5 1】

(比較例 3)

化合物 N o. 1 の化合物を化学式 (8) の化合物に変更する以外は、実施例 1 と同様に
してイオン導電性測定を行った。結果を表 1 0 に示す。

20

【化 1 6】



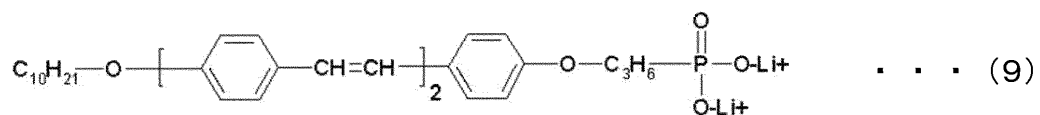
【0 0 5 2】

(比較例 4)

化合物 N o. 1 の化合物を化学式 (9) の化合物に変更する以外は、実施例 1 と同様に
してイオン導電性測定を行った。結果を表 1 0 に示す。

30

【化 1 7】



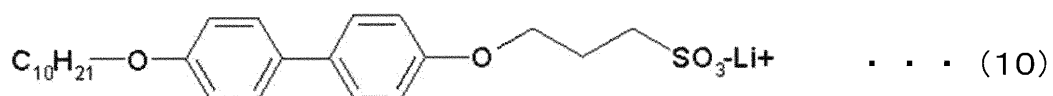
【0 0 5 3】

(比較例 5)

化合物 N o. 1 の化合物を化学式 (10) の化合物に変更する以外は、実施例 1 と同様
にしてイオン導電性測定を行った。結果を表 1 0 に示す。

【化 1 8】

40



【0 0 5 4】

実施例 1 ～ 1 0 0 と比較例 1 ～ 5 との比較より、イオン導電性固体電解質が化学式 (1)
で示される化合物を含むことで、より低温でのイオン導電性と優れた電流値が確認された
。

【0 0 5 5】

【表 5】

	化合物No.	電流の立ち上がり温度 (°C)	到達電流値(mA)
実施例1	1	215	23.0
実施例2	2	260	22.0
実施例3	3	240	21.0
実施例4	4	236	21.6
実施例5	5	220	22.5
実施例6	6	248	22.2
実施例7	7	221	23.2
実施例8	8	242	21.8
実施例9	9	248	22.7
実施例10	10	222	23.1
実施例11	11	235	21.5
実施例12	12	205	22.8
実施例13	13	210	23.3
実施例14	14	208	22.5
実施例15	15	181	24.3
実施例16	16	174	24.0
実施例17	17	170	24.2
実施例18	18	193	24.0
実施例19	19	202	23.3
実施例20	20	198	23.5
実施例21	21	192	24.0
実施例22	22	172	24.5
実施例23	23	168	24.1

10

20

30

【0056】

【表 6】

	化合物No.	電流の立ち上がり温度 (°C)	到達電流値(mA)
実施例24	24	220	22.5
実施例25	25	268	21.5
実施例26	26	246	20.5
実施例27	27	244	21.1
実施例28	28	225	21.9
実施例29	29	256	21.7
実施例30	30	226	22.6
実施例31	31	250	21.3
実施例32	32	254	22.1
実施例33	33	229	22.4
実施例34	34	240	21.0
実施例35	35	211	22.1
実施例36	36	215	22.7
実施例37	37	215	22.0
実施例38	38	185	23.7
実施例39	39	179	23.4
実施例40	40	173	23.6
実施例41	41	199	23.4
実施例42	42	206	22.7
実施例43	43	204	23.0
実施例44	44	196	23.5
実施例45	45	177	23.9
実施例46	46	171	23.5

10

20

【0057】

【表 7】

	化合物No.	電流の立ち上がり温度 (°C)	到達電流値(mA)
実施例47	47	230	23.4
実施例48	48	269	22.4
実施例49	49	256	21.2
実施例50	50	242	22.1
実施例51	51	235	22.9
実施例52	52	254	22.7
実施例53	53	236	23.7
実施例54	54	258	22.3
実施例55	55	259	23.1
実施例56	56	237	23.5
実施例57	57	250	22.1
実施例58	58	220	23.2
実施例59	59	225	23.6
実施例60	60	223	23.0
実施例61	61	195	24.7
実施例62	62	188	24.5
実施例63	63	184	24.7
実施例64	64	205	24.5
実施例65	65	209	23.9
実施例66	66	211	24.0
実施例67	67	204	24.5
実施例68	68	186	24.9
実施例69	69	182	24.7

30

40

【0058】

【表 8】

	化合物No.	電流の立ち上がり温度 (°C)	到達電流値(mA)
実施例70	70	230	23.6
実施例71	71	267	22.5
実施例72	72	257	21.6
実施例73	73	253	22.2
実施例74	74	235	23.0
実施例75	75	265	22.8
実施例76	76	236	23.8
実施例77	77	259	22.4
実施例78	78	265	23.3
実施例79	79	237	23.7
実施例80	80	251	22.1
実施例81	81	219	23.4
実施例82	82	225	23.7
実施例83	83	222	23.1
実施例84	84	194	24.9
実施例85	85	186	24.6
実施例86	86	182	24.8
実施例87	87	206	24.6
実施例88	88	210	23.9
実施例89	89	206	24.1
実施例90	90	205	24.6
実施例91	91	184	25.1
実施例92	92	180	24.8

10

20

【0059】

【表 9】

	化合物No.	電流の立ち上がり温度 (°C)	到達電流値(mA)
実施例93	1	183	27.0
実施例94	24	187	26.5
実施例95	47	194	27.5
実施例96	70	195	27.7
実施例97	23	142	28.3
実施例98	46	145	27.5
実施例99	69	155	29.0
実施例100	92	151	29.1

30

【0060】

【表 10】

	化合物	電流の立ち上がり温度 (°C)	到達電流値(mA)
比較例1	化学式(6)	294	18.7
比較例2	化学式(7)	300	19.0
比較例3	化学式(8)	316	19.3
比較例4	化学式(9)	304	18.2
比較例5	化学式(10)	280	19.0

40

フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I		テーマコード (参考)
H 0 1 G	11/56	(2013.01)	H 0 1 G	11/56	5 H 1 2 6
H 0 1 M	8/10	(2016.01)	H 0 1 M	8/10	