

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4361137号

(P4361137)

(45) 発行日 平成21年11月11日(2009.11.11)

(24) 登録日 平成21年8月21日(2009.8.21)

(51) Int.Cl. F I
HO 1 B 1/12 (2006.01) HO 1 B 1/12 Z
HO 1 B 1/06 (2006.01) HO 1 B 1/06 A
GO 2 F 1/15 (2006.01) GO 2 F 1/15 508

請求項の数 34 (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願平10-529517	(73) 特許権者	イドロークベック
(86) (22) 出願日	平成9年12月30日(1997.12.30)		カナダ国アッシュ2ゼッド 1ア4 ケベック, モントリオール, プールヴァール・レーヌールヴェスク・ウエスト 75
(65) 公表番号	特表2000-508114(P2000-508114A)	(73) 特許権者	サントル・ナショナル・ドウ・ラ・ルシエルシュ・シャンティフィック
(43) 公表日	平成12年6月27日(2000.6.27)		フランス共和国75016 パリ, リュー・ミシュル・アンジュ 3
(86) 国際出願番号	PCT/CA1997/001012	(74) 代理人	弁理士 社本 一夫
(87) 国際公開番号	W01998/029877	(74) 代理人	弁理士 今井 庄亮
(87) 国際公開日	平成10年7月9日(1998.7.9)		
審査請求日	平成16年12月22日(2004.12.22)		
(31) 優先権主張番号	2,194,127		
(32) 優先日	平成8年12月30日(1996.12.30)		
(33) 優先権主張国	カナダ(CA)		
(31) 優先権主張番号	2,199,231		
(32) 優先日	平成9年3月5日(1997.3.5)		
(33) 優先権主張国	カナダ(CA)		

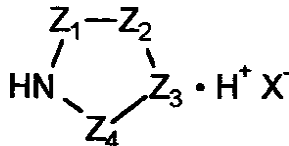
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 液体形態のプロトン伝導体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

成分(a): 式



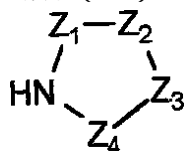
〔式中、

Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、および Z_4 は同一でも異なってもよく、それぞれが基-N=または-C(Y_i)=(式中、 Y_i は、水素原子、1~20個の炭素原子を有する直鎖状アルキル基もしくは枝分かれ鎖状アルキル基、1~20個の炭素原子を有するフルオロアルキル基、または1~20個の炭素原子を有するオキソアルキル基もしくはアザアルキル基である)であり、但しこのとき、基 Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、および Z_4 の少なくとも1つおよび多くとも2つが-N=であり、2つの隣接炭素原子が必要に応じて水素化されており、

X^- は、式 $\text{R}_\text{F}\text{SO}_3\text{H}$ のスルホン酸、式 $(\text{R}_\text{F}\text{SO}_2)(\text{R}'_\text{F}\text{SO}_2)\text{NH}$ のスルホンイミド、および式 $(\text{R}_\text{F}\text{SO}_2)(\text{R}'_\text{F}\text{SO}_2)\text{CH}_2$ もしくは式 $(\text{R}_\text{F}\text{SO}_2)(\text{R}'_\text{F}\text{SO}_2)(\text{R}''_\text{F}\text{SO}_2)\text{CH}$ のメチリドからなる群から選ばれる酸から誘導されるアニオンであって、このとき R_F 、 R'_F 、および R''_F はそれぞれ、基 $\text{F}(\text{CF}_2)_n-$ を表しており、 n は0~6である〕で示される窒素ベース物質の酸付加塩；

および

成分 (b) : 式



〔式中、 Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、および Z_4 は前記の意味を有する〕で示される窒素ベース物質；の混合物を含み、このとき成分 (a) と (b) が 25 未満の融点を有する組成物を形成するような割合にて存在する、液体形態のプロトン伝導体。

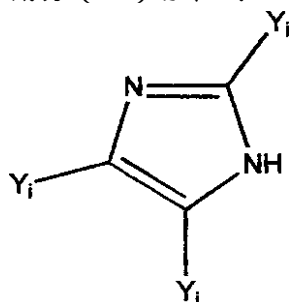
【請求項 2】

成分 (a) と成分 (b) との混合物を含んだ組成物が実質的に共融である、請求項 1 記載のプロトン伝導体。

10

【請求項 3】

成分 (a) が、式

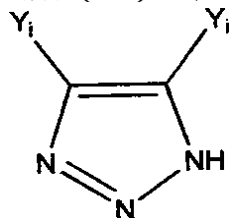


20

(式中、 Y_i は前記の意味を有する)を有するイミダゾールからなる窒素ベース物質の酸付加塩である、請求項 1 記載のプロトン伝導体。

【請求項 4】

成分 (a) が、式

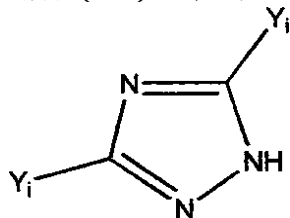


30

(式中、 Y_i は前記の意味を有する)を有する 1, 2, 3 - トリアゾールからなる窒素ベース物質の酸付加塩である、請求項 1 記載のプロトン伝導体。

【請求項 5】

成分 (a) が、式

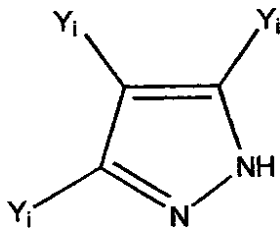


40

(式中、 Y_i は前記の意味を有する)を有する 1, 3, 4 - トリアゾールからなる窒素ベース物質の酸付加塩である、請求項 1 記載のプロトン伝導体。

【請求項 6】

成分 (a) が、式

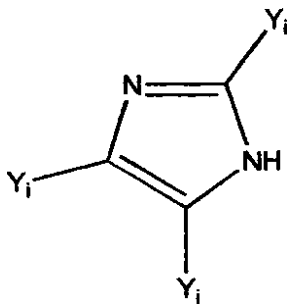


(式中、 Y_i は前記の意味を有する)を有するピラゾールからなる窒素ベース物質の酸付加塩である、請求項1記載のプロトン伝導体。

【請求項7】

成分(a)が、式

10



(式中、 Y_i は前記の意味を有する)を有するイミダゾリンからなる窒素ベース物質の酸付加塩である、請求項1記載のプロトン伝導体。

20

【請求項8】

前記酸が、トリフルオロメタンスルホン酸、ビスフルオロスルホンイミド、ビストリフルオロメタンスルホンイミド、ビストリフルオロメタン - スルホニルメタン、トリストリフルオロメタン - スルホニルメタン、およびトリスフルオロスルホニルメタンからなる群から選ばれる、請求項1～7のいずれか一項に記載のプロトン伝導体。

【請求項9】

成分(a)が、トリフルオロメタンスルホン酸によるイミダゾールの付加塩である、請求項3記載のプロトン伝導体。

【請求項10】

成分(a)が、ビスフルオロスルホンイミドによるイミダゾールの付加塩である、請求項3記載のプロトン伝導体。

30

【請求項11】

成分(a)が、ビストリフルオロメタンスルホンイミドによるイミダゾールの付加塩である、請求項3記載のプロトン伝導体。

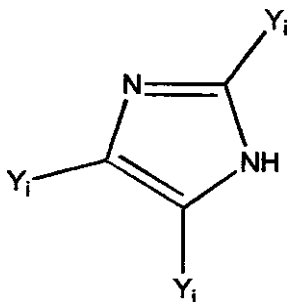
【請求項12】

成分(a)が、トリフルオロメタンスルホン酸による2-ヘキシルイミダゾールの付加塩である、請求項3記載のプロトン伝導体。

【請求項13】

成分(b)が、式

40

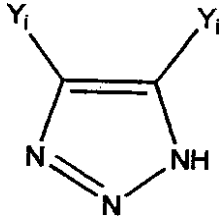


(式中、 Y_i は前記の意味を有する)を有するイミダゾールからなる窒素ベース物質である、請求項1～12のいずれか一項に記載のプロトン伝導体。

【請求項14】

50

成分 (b) が、式

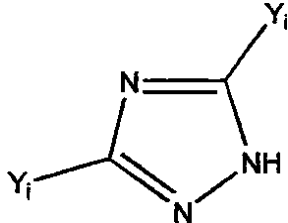


(式中、Y_iは前記の意味を有する)を有する1,2,3-トリアゾールからなる窒素ベース物質である、請求項1~12のいずれか一項に記載のプロトン伝導体。

【請求項15】

10

成分 (b) が、式

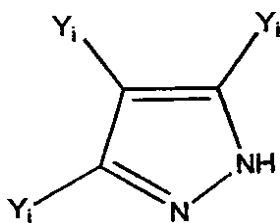


(式中、Y_iは前記の意味を有する)を有する1,3,4-トリアゾールからなる窒素ベース物質である、請求項1~12のいずれか一項に記載のプロトン伝導体。

【請求項16】

20

成分 (b) が、式

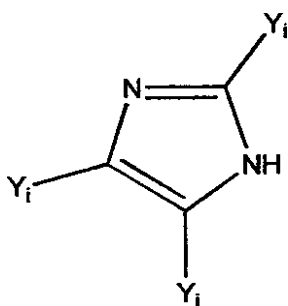


(式中、Y_iは前記の意味を有する)を有するピラゾールからなる窒素ベース物質である、請求項1~12のいずれか一項に記載のプロトン伝導体。

【請求項17】

30

成分 (b) が、式



(式中、Y_iは前記の意味を有する)を有するイミダゾールからなる窒素ベース物質である、請求項1~12のいずれか一項に記載のプロトン伝導体。

【請求項18】

40

成分 (b) がイミダゾールからなる窒素ベース物質である、請求項1~12のいずれか一項に記載のプロトン伝導体。

【請求項19】

成分 (b) が2-ヘキシルイミダゾールからなる窒素ベース物質である、請求項1~12のいずれか一項に記載のプロトン伝導体。

【請求項20】

3モルのイミダゾールと1モルのイミダゾリウムトリフラートとの混合物を含む、請求項1記載のプロトン伝導体。

50

【請求項 2 1】

4 モルのイミダゾールと 1 モルのイミダゾリウムビス(トリフルオロメタンスルホンイミド)との混合物を含む、請求項 1 記載のプロトン伝導体。

【請求項 2 2】

4 モルのイミダゾールと 1 モルのイミダゾリウムビスフルオロスルホンイミドとの混合物を含む、請求項 1 記載のプロトン伝導体。

【請求項 2 3】

3 モルまたは 4 モルの 2 - ヘキシルイミダゾールと 1 モルの 2 - ヘキシルイミダゾリウムとの混合物を含む、請求項 1 記載のプロトン伝導体。

【請求項 2 4】

請求項 1 ~ 23 のいずれか一項に記載のプロトン伝導体からなる液体電解質。

【請求項 2 5】

請求項 1 ~ 23 のいずれか一項に記載のプロトン伝導体を含み、少なくとも 1 種の極性基を含んだポリマー中に溶解されたポリマー電解質。

【請求項 2 6】

前記ポリマーがポリエチレンオキシドである、請求項 25 記載のポリマー電解質。

【請求項 2 7】

ある間隔をあけて互いに対向関係にて配置された 2 つの透明な半導性電極、このとき各電極は、その一方の側が透明支持体に固定されていて、その他方の側にバンドギャップの広い半導性物質の被膜を含む；および

前記電極の間に配置されていて半導性物質の被膜に接触している、請求項 25 または 26 に記載のポリマー電解質；

を含むエレクトロクローム系。

【請求項 2 8】

ある間隔をあけて互いに対向関係にて配置された 2 つの透明な半導性電極、このとき各電極は、その一方の側が透明支持体に固定されている；および

前記電極の間に配置されていて各電極の他方の側に接触しており、そして少なくとも 1 種のレドックス着色剤を含んでいる、請求項 25 または 26 に記載のポリマー電解質；

を含むエレクトロクローム系。

【請求項 2 9】

ある間隔をあけて互いに対向関係にて配置された 2 つの透明な半導性電極、このとき各電極は、その一方の側が透明支持体に固定されており、電極の一方が、その他方の側にバンドギャップの広い半導性物質の被膜を含む；及び

前記電極の間に配置されていて半導性物質の被膜に接触しており、そしてバンドギャップの広い前記半導性物質に対して相補的である少なくとも 1 種のレドックス対を含んでいる、請求項 25 または 26 に記載のポリマー電解質；

を含むエレクトロクローム系。

【請求項 3 0】

アノード、カソード、および前記アノードと前記カソードの間に配置された、請求項 24 ~ 26 のいずれか一項に記載の電解質を含むエレクトロクローム発電体。

【請求項 3 1】

アノード、カソード、および前記アノードと前記カソードの間に配置された、請求項 24 ~ 26 のいずれか一項に記載の電解質を含む電気化学的スーパーコンデンサー。

【請求項 3 2】

請求項 1 ~ 23 のいずれか一項に記載のプロトン伝導体を含むセンサー。

【請求項 3 3】

請求項 1 ~ 23 のいずれか一項に記載のプロトン伝導体からなる無水プロトン性溶媒。

【請求項 3 4】

化学反応、光化学反応、または電気化学反応を起こさせるための、請求項 33 記載の無水プロトン性溶媒の使用。

10

20

30

40

50

【発明の詳細な説明】

発明の分野

本発明は、液体形態の新規プロトン伝導体 (proton conductor)、および前記プロトン伝導体を、種々の電気化学系において液体電解質、ゲル電解質、またはポリマー電解質として使用することに関する。

発明の背景

通常のほとんどのプロトン伝導体は、 HCl や H_2SO_4 等の酸、または KOH や NH_3 等の塩基を水にドーピングすることによって得られている。このように、硫酸の水溶液は $10^{-2} \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ を越える高いプロトン伝導率を有し、また水酸化カリウムの水溶液 (これらの水溶液も極めて伝導性が高い) は、ニッケル - カドミウム系における電解質として広く使用されている。

機能するために水の存在を必要とするプロトン伝導体は一般に、水の蒸発によって使用分野が温度制限を受け、また水の蒸発によってレドックス安定性の場合が限定される。さらに、水の存在は通常、これらの電解質を使用する系中に腐食現象を引き起こす。

あらかじめ知っていれば入手拒絶の因となるようなこれらの問題点 (redhibitory problems) を解消するために、無水のプロトン伝導体を開発すべく多くの研究がなされている。これらの研究開発による種々の種類の物質から、水性溶媒をヒドロキシル基非含有の溶媒和ポリマー (non-hydroxylic solvating polymer) (例えばポリエチレンオキシド、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンイミン、又はポリアミノプロピルシロキサン) で置き換えることにより特殊な無水プロトン伝導体を得られている。

これらのポリマーに酸または塩基をドーピングすることによって無水プロトン伝導体を得られる。例えば、ポリエチレンオキシド (POE) 中にオルトリン酸 H_3PO_4 を溶解することによって酸性のプロトン伝導体を得ることができ、またこの同じポリマー中にスルホンアミド $\text{H}_2\text{NSO}_2\text{NH}_2$ を溶解することによって塩基性プロトン伝導体を得ることができる。

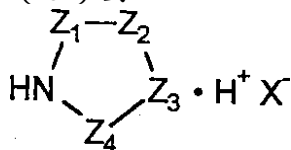
これらの電解質は、電気化学系、特に光変調システム (light-modulating systems) を作製するのに有用であるが、それでもまだ大きな欠点を有している。POE 中に H_3PO_4 を溶解することによって得られるプロトン伝導体は、媒体の酸性が高い ($\text{pK}_a \approx 0$) ために腐食性がある。これとは対照的に、POE 中にスルホンアミドを溶解することによって得られるプロトン伝導体は、塩基性が高い ($\text{pK}_a \approx 11 \sim 12$) ために用途が限定される。実際、金属化学種を含有する多くの電極物質が存在すると、金属カチオンとスルホンアミドが錯形成した形の低品質の伝導体である不動態層が形成される。一方、これらの電解質は低温では低品質の伝導体である。

発明の総括

上記の欠点を解消すべく検討を進め、発明者らは、極めて驚くべきことに、アゾール系列に属する特定の窒素ベース物質 (nitrogen bases) とこれら窒素ベース物質の適切な酸付加塩との二元混合物が、室温より低い融点、低い蒸気圧、および水性媒体において得られるのと類似の伝導率を有するプロトン伝導体を形成する、ということを見いだした。

本発明によれば、

(a) 式



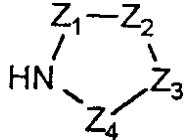
〔式中、

Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、および Z_4 は同一でも異なっていてもよく、それぞれが基 - N = または - $\text{C}(\text{Y}_i)$ = (式中、 Y_i は、水素原子、1 ~ 20個の炭素原子を有する直鎖状アルキル基もしくは枝分かれ鎖状アルキル基、1 ~ 20個の炭素原子を有するフルオロアルキル基、または1 ~ 20個の炭素原子を有するオキソアルキル基もしくはアザアルキル基である) であり、但しこのとき、基 Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、および Z_4 の少なくとも1つおよび多くとも2つが -

N = であり、2つの隣接炭素原子が必要に応じて水素化されており、窒素ベース物質は必要に応じてポリマーネットワークの一部であり、

X⁻は、式 R_FSO_3H のスルホン酸、式 $(R_FSO_2)(R'_FSO_2)NH$ のスルホンアミド、及び式 $(R_FSO_2)(R'_FSO_2)CH_2$ 又は式 $(R_FSO_2)(R'_FSO_2)(R''FSO_2)CH$ のメチリドからなる群から選ばれる酸から誘導されるアニオンであって、このとき R_F 、 R'_F 、および R''_F はそれぞれ基 $F(CF_2)_n-$ を表しており、 n は 0 ~ 6 であり、酸は必要に応じてポリマーネットワークの一部である〕で示される窒素ベース物質の酸付加塩と

(b) 式



10

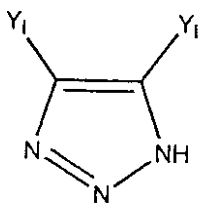
〔式中、 Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、および Z_4 は前記の意味を有し、窒素ベース物質は必要に応じてポリマーネットワークの一部である〕で示される窒素ベース物質との混合物を含み、このとき成分 (a) と (b) が 25 未満の融点を有する組成物を形成するような割合にて存在する、液体形態のプロトン伝導体が提供される。

本発明はさらに、上記にて定義したプロトン伝導体からなる液体電解質に関する。

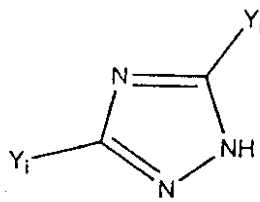
本発明はさらに、上記にて定義したプロトン伝導体を、少なくとも1つの極性基を含んだポリマー中に溶解した状態で含むポリマー電解質に関する。

20

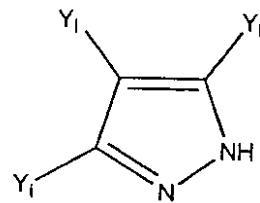
成分 (a) と成分 (B) との混合物を含んだ組成物は実質的に共融であるのが好ましい。窒素ベース物質の例としては、式



1,2,3-トリアゾール

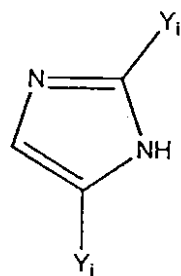


1,3,4-トリアゾール



ピラゾール

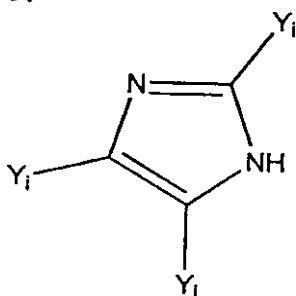
30



イミダゾール

(式中、 Y_i は前記の意味を有する) で示されるアゾールがある。

式



40

(式中、 Y_i は前記の意味を有する) で示されるイミダゾリン等の部分水素化アゾールも使用することができる。

50

窒素ベース物質を適切に選択することにより、本発明によるプロトン伝導体のpHを制御することができる。したがって、トリアゾール/トリアゾリウム二元混合物は2のオーダーの pK_a を有し、イミダゾール/イミダゾリウム二元混合物は7のオーダーの pK_a を有し、そしてイミダゾリン/イミダゾリニウム二元混合物は10のオーダーの pK_a を有する。

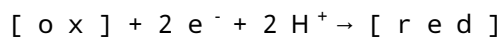
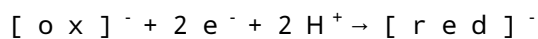
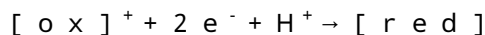
酸の例としては、トリフルオロメタンスルホン酸(triflic acid)、ビスフルオロスルホンイミド、ビストリフルオロメタンスルホンイミド、ビストリフルオロメタンスルホニルメタン、トリストリフルオロメタン-スルホニルメタン、およびトリスフルオロスルホニル-メタンなどがある。

前記成分(a)と(b)とを含んだ二元混合物は、無水のプロトン伝導体である。実際、プロトン化されている窒素ベース物質は、グロットゥスの機構にしたがって、そのプロトンプロトン化されていない窒素ベース物質に移すことができ、これによって媒体中におけるプロトンの移動が可能となる。例えば、共融組成(モル比3:1)を有するイミダゾール/イミダゾリウムトリフラートの二元混合物の場合、本混合物の伝導率は25にて $10^{-3} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以上である。したがってこのような混合物は、高い伝導率を有する中性の無水プロトン伝導体を構成する。

本発明によるプロトン伝導体は、エレクトロクローム(electrochrome)と呼ばれる光変調システム用として特に関心が高い。エレクトロクローム系は一般に、広いバンドギャップを有する半導性物質(例えば、 H_xWO_3 、 IrO_2H_x 、 H_xTiO_2 、 $H_xTa_2O_5$ 、 H_xMnO_2 、 H_xCoO_2 、または H_xNiO_2 ; Xは通常0~0.4である)のフィルムを使用し、このときプロトンと電子の注入と抽出が同時的に起こる結果、可視もしくは赤外スペクトルにおいて光学吸収または反射率が変化する。

他のエレクトロクローム系は、還元によって着色が得られるピオロゲン("Weitz blue")や酸化によって着色が得られる1,4-テトラルキルアリアル-ジアミン("Wurster blue")等の、高度着色ラジカルの可溶性前駆体を使用する。しかしながら、これらの化合物は、着色状態になっているときには安定性に限度があり(特に、光と酸素に関して)、自然光にさらされる窓ガラスやディスプレイ系には使用することができない。

本発明のプロトン伝導体は、以下のような、2つの電子と1つ又は2つのプロトンの注入を含んだ電気化学反応によって着色化学種が可逆的に形成される、という新しい考え方に基づいている:



このときoxからredへの移行は色の変化に相当する。この場合では、着色化学種はラジカルではなく、ラジカル系より大幅に改良された安定性を有する。本発明のプロトン伝導体は、高いプロトン化力(protonation power)とアゾールタイプのヘテロ原子を選択することによって制御されるpHを有しているだけでなく、水性媒体に対してかなり広い操作温度範囲と有機分子への可溶化力(solubilizing power)を有する。

したがって本発明はさらに、ある間隔をあけて互いに対向関係にて配置された2つの透明な半導性電極(各電極は、その一方の側が透明支持体に固定されていて、その他方の側にバンドギャップの広い半導性物質の被膜を含む)および前記にて定義したポリマー電解質(電極間に配置されていて、半導性物質の被膜に接触している)を含むエレクトロクローム系を提供する。

本発明はさらに、ある間隔をあけて互いに対向関係にて配置された2つの透明な半導性電極(各電極は、その一方の側が透明支持体に固定されている)および前記にて定義したポリマー電解質(電極間に配置されていて、各電極の他方の側に接触しており、少なくとも1種のレドックス着色剤を含んでいる)を含むエレクトロクローム系に関する。

本発明によればさらに、ある間隔をあけて互いに対向関係にて配置された2つの透明な半導性電極(各電極は、その一方の側が透明支持体に固定されており、電極の一方が、その他方の側にバンドギャップの広い半導性物質の被膜を含む)および前記にて定義したポリ

10

20

30

40

50

マー電解質（電極間に配置されていて、半導性物質の被膜に接触している）を含むエレクトロクローム系が提供される。ポリマー電解質は少なくとも１種のレドックス対（redox couple）を含み、このレドックス対はバンドギャップの広い半導性物質に対して相補的である。

可逆的な色の变化をうけることのできる分子の例としては以下のようなものがあるが、これらに限定されない。

還元形	酸化形

上記の式において、 $R_1 \sim R_{10}$ は、アルキル鎖または環中に必要に応じてオキサ置換基、アザ置換基、チア置換基、ハロゲン、ニトロ、シアノ、カルボキシレート、スルホネート、またはオニウム基を含有するアルキル、アリール、アリールアルキル、またはアルキルアリール基である。

$R_{11} \sim R_{16}$ は、アルキル鎖または環中に必要に応じてオキサ置換基、アザ置換基、チア置換基、ハロゲン、ニトロ、シアノ、カルボキシレート、スルホネート、またはオニウム基を含有するアリール、アルキルアリール、または複素環基である。

電流を加えることによって色の变化をもたらす着色剤またはレドックス対の例としては次のようなものがある。

- ・ ロイコ（バイオレットクリスタル） $\leftrightarrow$ クリスタルバイオレット（紫色の酸化形）、
- ・ ロイコ（マラカイトグリーン） $\leftrightarrow$ マラカイトグリーン（緑色の酸化形）、

- ・ ロイコ（メチレンブルー） $\leftrightarrow$ メチレンブルー（青色の酸化形）、
- ・ ビス（４－ヒドロキシフェニルアミン） $\leftrightarrow$ インドフェノールのイミダゾリウム塩（赤色の酸化形）、
- ・ ３，４－ジヒドロキシ－９，１０－アントラキノン（アリザリン、赤色の還元形） $\leftrightarrow$ ３，４，９，１０－テトラヒドロキシ－アントラセン、
- ・ ４，４’－ビス（４－ニトロフェニルホルマザン）－３，３’－メトキシ－ビフェニル（青色の還元形） $\leftrightarrow$ テトラニトロテトラゾリウムブルーカチオン、
- ・ トリフェニルホルマザン（青色の還元形） $\leftrightarrow$ ２，３，５－トリフェニル－２Ｈ－テトラゾリウムカチオン、
- ・ １，４－ジアミノフェニル－ヒドラジノ－１－ナフタレン $\leftrightarrow$ １，４－ジアミノフェニル－アゾ－１－ナフタレン（Fat brown RR，栗色の酸化形）

10

レドックス対は相補的な態様にて関連づけることができる。すなわち、試剤の一方が還元によって色の变化を受け、これに対してその相補性物質（complement）が酸化によって色の变化を受ける。したがって、レドックス反応を受けている媒質分子中に色の变化を起こすことなく導入することが可能であり、これによって着色剤の形成反応を単一の電極で起こさせることができる。例えば、二硫化物結合の形成と開裂を含む化合物（例えば、ジメルカプトチアジアゾールやメルカプトメチルテトラゾール、これらの対応するアニオンは本発明の電解質中にて安定である）を挙げることができる。

さらに、上記系列の着色剤と安定なレドックス対を示す有機金属分子（例えば、フェロセンおよびその誘導体）とを結合させることもできるし、あるいはバンドギャップの広い半導性物質（例えば、 H_xWO_3 、 IrO_2H_x 、 H_xTiO_2 、 $H_xTa_2O_5$ 、 H_xMnO_2 、 H_xNiO_2 または H_xCoO_2 ；Xは通常0～0.4である）を付着させたカウンター電極を使用することもできる。

20

本発明のプロトン伝導体はさらに、電気化学的発電体（electrochemical generator）用として、また少なくとも１つの炭素電極、少なくとも１つの金属酸化物電極、もしくはレドックス特性を有する少なくとも１種のポリマーを含んだ電気化学的スーパーコンデンサー用として有望である。本発明のプロトン伝導体は、高い溶媒和力を有する無水のプロトン性溶媒として、そして化学反応、光化学反応、または電気化学反応を起こさせるための溶媒としても使用することができる。

上記のような全ての利点に加えて、本発明のプロトン伝導体は、極性基を含有するポリマー（例えば、ポリエーテル、ポリエステル、ポリエチレンイミン、ポリアクリロニトリル、ビニリデンポリフルオリド、またはポリビニルブチラール）と混合するとポリマー電解質を形成する。このように、優れた機械的性質と高い伝導率を有する膜が得られる。さらに、本発明による液状プロトン伝導体、ゲル状プロトン伝導体、またはポリマープロトン伝導体の伝導率は、揮発性の極めて低い少なくとも１種の極性溶媒（例えば、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、テトラアルキル－スルホアミド、またはグライム）を加えることによって増大させることができる。

30

【図面の簡単な説明】

本発明のさらなる特徴と利点は、添付の図面を参照しつつ、好ましい実施態様についての以下の説明を読めばより一層明らかとなるであろう。

40

図１は、本発明のポリマー電解質を含んだエレクトロクローム系の概略的な部分断面図である。

図２は、本発明のポリマー電解質を含んだ別のエレクトロクローム系の概略的な部分断面図である。

図３は、イミダゾール／イミダゾリウムトリフラートの二元混合物の相図を示している。

図４は、イミダゾール／イミダゾリウムビス（トリフルオロメタン－スルホンイミド）の二元混合物の相図を示している。

図５は、ポリエチレンオキシドまたはポリエチレングリコールが存在する場合としない場合の、イミダゾール／イミダゾリウムトリフラートの二元混合物の相図を示している。

図６は、イミダゾール／イミダゾリウムトリフラートの二元混合物の伝導率の変化を、他

50

の電解質と比較しつつ温度の関数として示している略図である。

図 7 は、トリアゾール/トリアゾリウム - ビスフルオロ - スルホンイミドの二元混合物を含んだ電気化学的発電体を使用して得られる放電曲線を示している。

図 8 は、1, 2, 3 - トリアゾール/1, 2, 3 - トリアゾリウム - ビス(トリフルオロメタンスルホンイミド)の二元混合物をポリエチレンオキシド中に溶解して形成されるポリマー電解質を含んだエレクトロクローム系を使用して得られるサイクル曲線(cycling curve)を示している。

好ましい実施態様の説明

図 1 に示されているエレクトロクローム系は、ある間隔をあけて互いに対向関係にて配置された 2 つの透明な半導性電極 10 を含み、このとき各電極 10 は、その一方の側が透明支持体 12 (例えばガラス)に固定されていて、その他方の側にバンドギャップの広い半導性物質の被膜 14 を含む。本発明のポリマー電解質 16' が電極 10 の間に配置されていて、半導性物質の被膜 14 に接触している。図 2 に示されているエレクトロクローム系は、電極 10 に被膜 14 が設けられていないこと、またポリマー電解質 16' が 2 種の相補性レドックス着色剤を含んでいること以外は、図 1 のエレクトロクローム系と類似している。電極 10 に電圧を加えると、図 1 に示すエレクトロクローム系の場合には被膜 14 の色が変わり、また図 2 に示すエレクトロクローム系の場合には、ポリマープロトン電解質(polymer proton electrolyte) 16' 中に存在するレドックス着色剤の色が変わる。

図 3 は、イミダゾール/イミダゾリウムトリフラートの二元混合物に対する相図である。

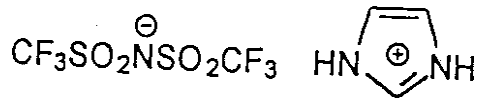
図からわかるように、この二元混合物は、イミダゾール/塩(I/S)のモル比が 3 であるときに共融プラトー(eutectic plateau)を有し、このとき融点は約 12 °C である。一方、図 4 は、イミダゾール/イミダゾリウムビス(トリフルオロメタンスルホンイミド)の二元混合物の相図である。図 4 からわかるように、この二元混合物は、I/S のモル比が 4 であるときに共融プラトーを有し、このとき融点は約 -10 °C である。一般に、イミダゾール/イミダゾリウムビス(トリフルオロメタンスルホンイミド)の二元混合物は、その共融組成(I/S のモル比が 4 である)において -20 °C 未満の融点を有する。置換基の性質も液体伝導体の特性に影響を及ぼす。したがって、2 - ヘキシルイミダゾール/2 - ヘキシルイミダゾリウムトリフラートの二元混合物の場合、I/S のモル比が 3 または 4 であるときの共融プラトーの温度は -10 °C 未満である。

図 5 は、I/S のモル比が 4 であるイミダゾール/イミダゾリウムトリフラートの二元混合物に 20 重量%のポリエチレンオキシドを加えても、系〔このとき系は、薄膜電気化学系(例えば、前記したような光変調システム、発電体、スーパーコンデンサー、およびセンサーなど)を製造するのに特に適したポリマー電解質の皮膜の形態をとっている〕の相図はほとんど変わらないことを示している。図 6 は、このポリマープロトン電解質の伝導率を示しており、その伝導率をプロトン伝導体である他のポリマー電解質〔オルトリン酸とポリエチレンオキシドを混合することによって得られる電解質(PEO/H₃PO₄)、オルトリン酸とポリエチレンイミンを混合することによって得られる電解質(PEI/H₃PO₄)、およびスルファミドとポリエチレンオキシドを混合することによって得られる電解質(PEO/スルファミド)〕の伝導率と比較することができる。したがって、本発明の二元混合物から得られる液体電解質またはポリマー電解質の伝導率は、極めて揮発性の低い極性溶媒(例えば、ジメチルホルムアミドやグライム)を加えることによって増大させることができる。

以下に実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明がこれらの実施例によって限定されることはない。

実施例 1

15ml のエーテル中に 1.36 g (20 ミリモル) のイミダゾールを溶解して得られる溶液に 5.62 g (20 ミリモル) のビス(トリフルオロメタンスルホンイミド)(CF₃SO₂)₂NH (Fluka 社から市販)を加え、本混合物を 1 時間攪拌し、次いで No. 3 の多孔度を有するガラス濾過器によって沈殿物を除去した。乾燥後、式



で示されるビストリフルオロメタンスルホンイミドのイミダゾリウム塩が定量的に回収された。

イミダゾール/イミダゾリウム塩のモル比が4/1である混合物をグローブボックス中で粉碎することにより、室温より低い融点を有する液体伝導体を得ることができた。この液体伝導体は、20℃にて約 $10^{-3}\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ という高いプロトン伝導率を有する。

実施例 2

アルゴン雰囲気グローブボックス中にて、6.81 g (100ミリモル)のイミダゾール、5.62 g (20ミリモル)のビストリフルオロメタンスルホンイミド($(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NH}$ (Fluka社から市販)、および $M_w = 5 \times 10^6$ の質量を有する2.49 gのポリエチレンオキシド(塩を基準として20重量%)を50mlのギ酸メチル中に溶解して得られる溶液を調製した。次いでこの溶液をポリプロピレンフィルム上に広げた。グローブボックス中で24時間後、良好な機械的特性を有するポリマー電解質の透明皮膜が得られた。

実施例 3

アルゴン雰囲気グローブボックス中にて、共融組成(モル比4:1)の二元混合物イミダゾール/イミダゾリウムビストリフルオロメタンスルホンイミドを電解質として使用し、下記の層を重ね合わせることによって、ポリマー技術に基づいて電気化学的膜膜発電体を作製した：

- アナターゼ形二酸化チタン TiO_2 (45容量%)、シャウィニガンブラック (5容量%)、上記の液体電解質 (40容量%)、および $M_w = 3 \times 10^5$ の質量を有するポリエチレンオキシド (10容量%)の混合物によって構成されたアノードで、ステンレス鋼の集電体上に付着させてある；
- アノードの場合と類似の混合物によって構成されたカソードであるが、 TiO_2 の代わりに MnO_2 を使用し、当量のヒドラジンであらかじめ還元され、ステンレス鋼の集電体上に付着させてある；および
- 上記の液体電解質 (80重量%)とポリエチレンオキシド (20重量%)との混合物によって構成された電解質皮膜。

組み立て後、全体をボタン形のバッテリーハウジング中に密閉した。最初は放電状態にあるこの電気化学的発電体を、C/10の荷電/放電速度(a charging/discharging rate)にて1.2Vと500mVの間でサイクルさせた。最初の放電での90%の容量を保持しつつ、100回のサイクルが得られた。本発電体は約100Wh/kgという有用なエネルギー密度を有していた。なおエネルギー密度は、160Ah/kgまたは709Ah/lである電気活性物質のみを考慮することにより算出した。

共融組成の二元混合物であるイミダゾリン/イミダゾリウムビストリフルオロメタンスルホンイミドを使用して電気化学的発電体を作製し、類似の性能が得られた。

実施例 4

無水のチャンバーにて作動するアルゴン雰囲気Warner & Pfilder押出機中に、 $M_w = 3 \times 10^5$ の質量を有する直径2mmのペレット形態のポリエチレンオキシドを一度に全部導入し、次いでイミダゾール、2-ヘキシルイミダゾリウムビストリフルオロメタンスルホンイミド、5μm未満のサイズの粒子に粉碎された水素化フッ化鉄 H_xFeF_3 、シャウィニガンブラック、KETJENBLACK[®]K600 (商標、アクゾ社から市販)、およびシリカ粒子(デグッサ社からAEROSIL R974の商標で市販)の混合物を押出機中に導入した。各成分は、 H_xFeF_3 が総容量の45%を、シャウィニガンブラックが3%を、KETJENBLACK[®]K600が1%を、シリカ粒子が1%を、ポリエチレンオキシドが5%を、そして他の成分が総容量の45%を構成し、イミダゾール/2-ヘキシルイミダゾリウムビストリフルオロメタンスルホンイミドのモル比が4:1となるように導入した。全体を、100℃の温度にて14cmの幅と120μmの厚さを有するバンドの形態で押し出し、このときこのカソード皮膜は、8μmの厚さを有するステンレス鋼のシートに直接付着されている。

プロセス時に、カソード皮膜複合物自体を、 $M_w = 9 \times 10^5$ の質量を有するポリエチレンオキシド（17重量％）、シリカ粒子（AEROSIL R974）、およびイミダゾールと2-ヘキシルイミダゾリウムビストリフルオロメタンスルホンイミドとの混合物（80重量％、モル比4：1）を含んだ混合物を押し出すことによって得られる30 μ mの厚さの皮膜で被覆した。プロセス時に、カソードに付着されている電解質皮膜自体を、カソード皮膜と同じ条件下で得られるアノード皮膜（但し、 $H_x F e F_3$ の代わりにアナターゼ形 TiO_2 を使用）で被覆した。次いで全体を、8 μ mの厚さを有するステンレス鋼のシートで積層した。最初は放電状態にあるこの電気化学的発電体を、C/10の荷電/放電速度にて1.2Vと500mVの間でサイクルさせた。最初の放電にて78%の容量を保持しつつ、1000回のサイクルが得られた。

10

実施例 5

実施例 3 に記載の電気化学的発電体と類似の電気化学的発電体を作製した。但し本実施例では、一方において、電気活性の有機物質（organic electroactive materials）〔アントラヒドロキノン（オキサアントラノール）ベースのアノードおよびテトラクロロキノン（クロラニル）ベースのカソード〕を使用し、また他方において、共融組成を有していてポリエチレンオキシドの代わりにフッ化ポリビニリデン（モンテジソン社から市販）でゲル化させた二元混合物トリアゾール/ビストリフルオロスルホンイミドを使用した。C/30の放電速度にて得られた放電曲線を図 7 に示す。この図面では、発電体の電圧 U（mV で表示）が縦座標で示されており、また電気活性物質の使用割合 X（％で表示）が横座標で示されている。

20

この発電体は120Ah/kgのエネルギー密度（電気活性物質のみを考慮することによって算出）を有する。

実施例 6

二酸化ルテニウム（ RuO_2 ）ベースの電極を使用して電気化学的スーパーコンデンサーを作製した。このタイプのスーパーコンデンサーは、これら酸化物中へのプロトンの偽挿入（pseudo-insertion）という現象を利用している。電極は真空蒸着によって得た。これら電極の2つと、共融組成の二元混合物 1, 3, 4 - トリアゾール/1, 3, 4 - トリアゾリウムトリスフルオロ - スルホニルメチリドで構成される電解質とを使用して、スーパーコンデンサーを組み立てた。

このスーパーコンデンサーを、10Cの荷電/放電速度にて0～1Vにてサイクルさせた。これらの条件下では300000回を超えるサイクルが果たされ、300000回目サイクルでの容量は1回目のサイクルの容量の70%に等しかった。このスーパーコンデンサーは5Wh/kgを越えるエネルギー密度を有し、1kW/kgを越える電力を供給することができる。

30

実施例 7

活性炭をベースとする電極を使用して電気化学的スーパーコンデンサーを作製した。これらの電極は、還元性媒体中での炭素繊維およびアルミニウム繊維から得られる複合材料であった。150 μ mの厚さを有する電極を、40 μ mの厚さの微孔質ポリエチレンのいずれかの側に配置し、共融組成の二元混合物であるピラゾール/ピラゾリウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）メチドを全体に含浸し、次いでグローブボックス中のボタン形のバッテリーハウジング中に密閉した。このスーパーコンデンサーを使用すると優れた性能が得られ、10Wh/l以上のエネルギー密度と1500W/l以上の供給電力をもたらしつつ、0～1の間で200000回を超えるサイクルの荷電/放電が達成された。

40

実施例 8

アルゴン雰囲気グローブボックス中にて、共融組成（モル比4：1）の二元混合物 1, 2, 3 - トリアゾール/1, 2, 3 - トリアゾリウムビストリフルオロメタンスルホンイミドを電解質として使用し、下記の層を重ね合わせるによってエレクトロクローム系を作製した：

- ガラスプレート上に水素化酸化イリジウム H_xIrO_2 の層と酸化錫の伝導性アンダー層を付着させることによって得られる透明電極；
- 上記の液体電解質（80重量％）とポリエチレンオキシド（20重量％）との混合物で構

50

成される透明なポリマー電解質の皮膜；および

- 三酸化タングステンの層と酸化錫の伝導性アンダー層。

このエレクトロクロームにより、無色状態における80%から有色状態における30%までの光学吸収の変化を得ることができる。

10Cの荷電/放電速度にて上記電極を使用して得られるサイクル曲線を図8に示す。この図面では、クーロンキャパシタンス(coulombic capacitance)対第1のサイクルのキャパシタンス〔C(％で表示)〕が縦座標で与えられており、またサイクル数n(数千のオーダーのサイクルで表示)が横座標で与えられている。

実施例9

2種の相補性着色剤を、共融組成の二元混合物イミダゾール/イミダゾリウムビストリフルオロメタンスルホンイミド中に溶解することによって、エレクトロクロームを作製した。グローブボックス中にて、1.75g(5ミリモル)のイミダゾリウムビストリフルオロメタンスルホンイミドと1.36g(20ミリモル)のイミダゾールと一緒に粉碎した。次いで、この二元混合物に、無色の還元状態における16.5mg(50μモル)のロイコ(マラカイトグリーン)と、無色の酸化状態における30.8mg(50μモル)の3-(4,5-ジメチルチアゾリル-2-イル)-2,5-ジフェニル-2H-テトラゾリウム(MTT)ビストリフルオロメタンスルホンイミド(臭化物から水中でのアニオン交換によって得られる)を加えた。次いで8重量%のシリカ粒子(AEROSIL R974)を加えた。こうして得られた粘性液体を、酸化錫インジウム(ITO)の導電性層で被覆された2つのガラスプレート間に附着させた。気密にするために集成体を密閉した後、ポテンシオスタットを取り付けた外面に1300mVの電圧を加えた。すると系が有色となり、ロイコ(緑色マラカイト)の酸化形とMTTの還元形がそれぞれ、可視スペクトルにおいて強い吸収バンドを示した。-500mVの電圧を加えることによって、系の比較的速やかな(60秒以下)変色が観察された。このようなエレクトロクローム系は寿命が長く、ガラスだけでなく適切に処理されたポリマーを透明な伝導性電極として使用する、サイズが大きい(1m²以上)系の場合でも使い方が簡単である。さらに、彩色を保持するのに必要なエネルギーは比較的低い(1W/m²以下)。

実施例10

N,N,N',N'-テトラメチルフェニレンジアミン(無色の還元状態)とジメチルピオロゲンビストリフルオロメタンスルホンイミド(無色の酸化状態)を着色剤として使用して、実施例9に記載のエレクトロクローム系と類似のエレクトロクローム系を作製した。このエレクトロクローム系も、2つの電極に電圧を加えると着色した。驚くべきことに、この系は、着色中にラジカル機構が含まれているにも関わらず高い安定性を示す。この液体電解質は、着色剤を可溶化するだけでなく、ラジカルを安定化させることができる。

実施例11

トリアゾール/トリアゾールビストリフルオロメタンスルホンアミドの二元混合物と酸化ルテニウムRuO₂を使用して、電気化学的スーパーコンデンサーを作製した。

実施例12

イミダゾリウム/イミダゾリウム-トリス(フルオロスルホニル)メチドの二元混合物と活性炭酸化物電極を使用し、グライムを可塑剤として加えることによって電気化学的スーパーコンデンサーを作製した。

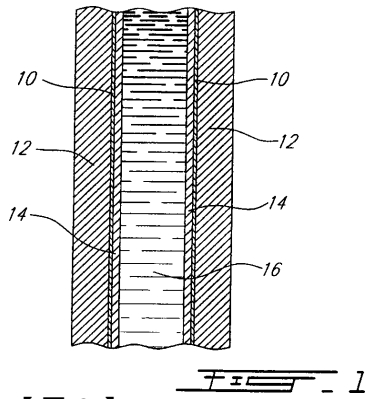
実施例13

トリアゾール/トリアゾリウムトリフラートの二元混合物を使用し、これにポリエチレンオキシドジアクリレート、光増感剤(イルガキュアー)、および架橋剤を加えることによって(すべて紫外線照射下において)、エレクトロクローム系H_xIrO₂/WO₃を作製した。

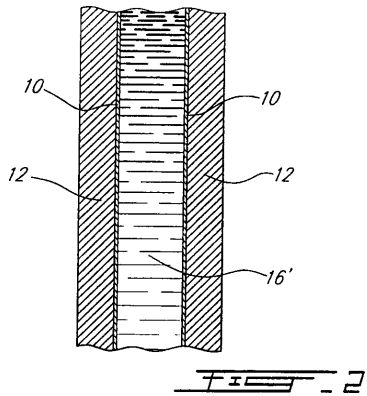
実施例14

2種の相補性染料をトリストリフルオロメタンスルホニルメチドの塩中に溶解した状態で使用して、染料を含んだエレクトロクロームを作製した。

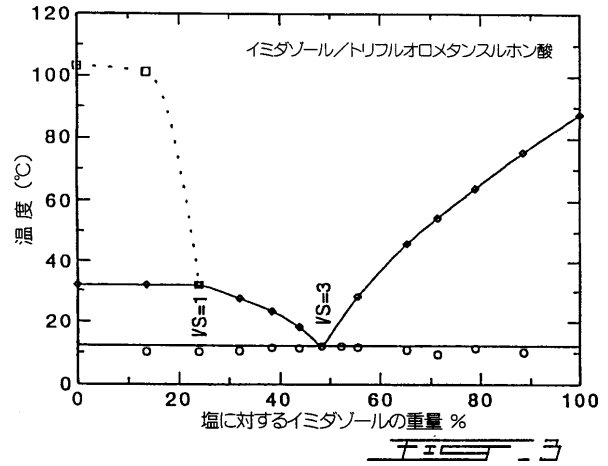
【図 1】



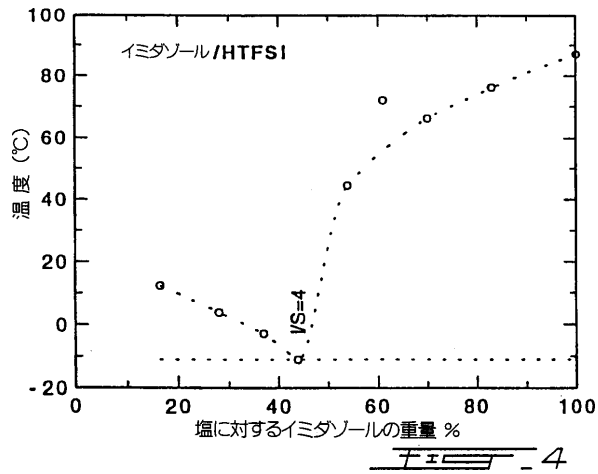
【図 2】



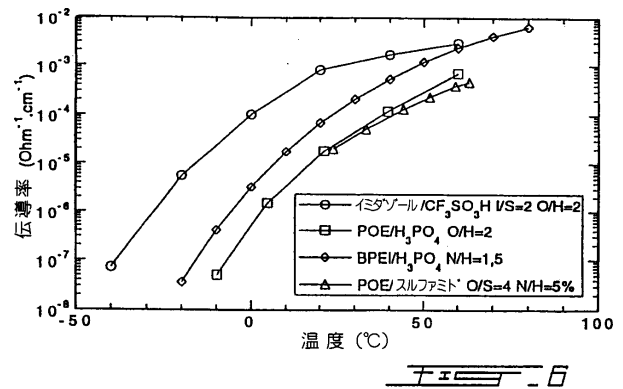
【図 3】



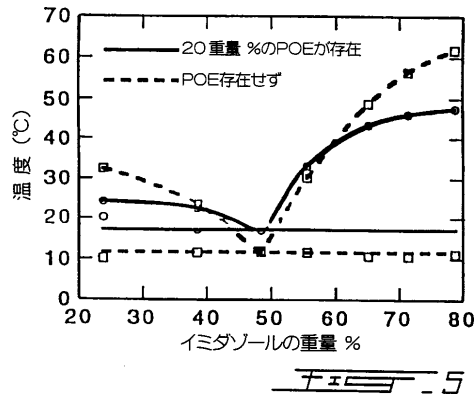
【図 4】

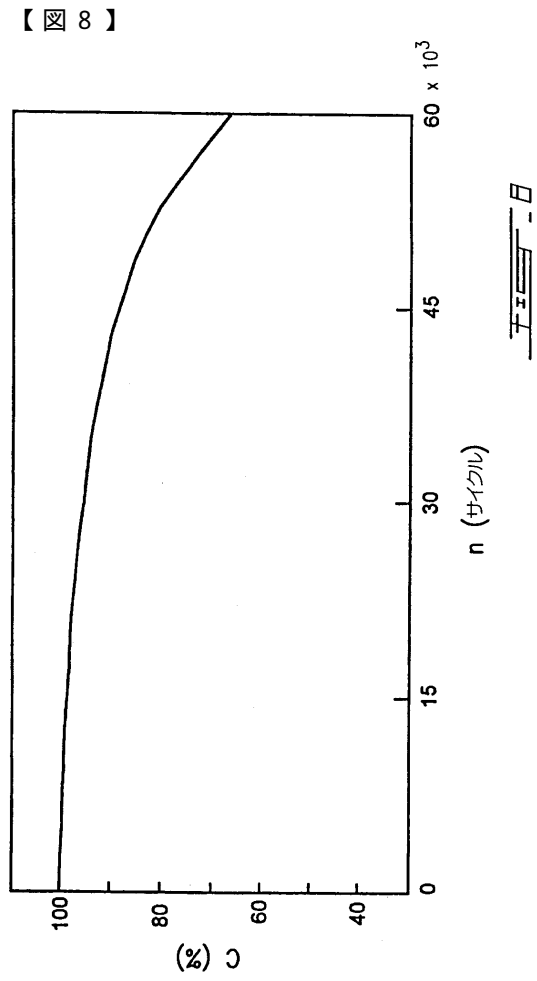
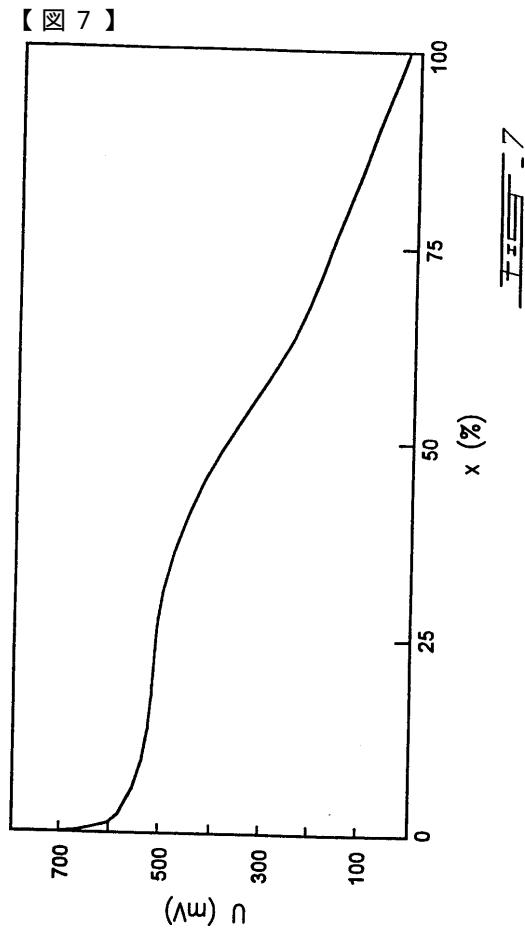


【図 6】



【図 5】





フロントページの続き

(74)代理人

弁理士 増井 忠次

(74)代理人

弁理士 栗田 忠彦

(74)代理人

弁理士 小林 泰

(74)代理人

弁理士 江尻 ひろ子

(72)発明者 アルマン, ミシュル

カナダ国アッシュ３テ １エヌ２ ケベック, モントリオール, リュー・ファンダル ２ ９ ６ ５

(72)発明者 ミショト, クリストフ

フランス共和国 ３ ８ ０ ０ ０ グルノーブル, リュー・ニコラス・コリアー ８

(72)発明者 カプファー, ブルーノ

カナダ国イ４エム １ア８ ケベック, ロングイユ, リュー・ブリュネー １ ７ ５ １

審査官 松岡 徹

(56)参考文献 特表 ２ ０ ０ ０ - ５ １ ７ ４ ６ ２ (Ｊ Ｐ , Ａ)

(58)調査した分野(Int.Cl., Ｄ Ｂ 名)

H01B １/00 - １/24