(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3928027号
(P3928027)
(45)発行日　平成19年6月13日(2007.6.13)　(24)登録日　平成19年3月16日(2007.3.16)

(51)Int.Cl.		F I		
H01B 1/12	(2006.01)	H01B	1/12	Z
H01M 6/18	(2006.01)	H01M	6/18	A
H01M 10/40	(2006.01)	H01M	10/40	B
C08G 65/32	(2006.01)	C08G	65/32	
C08G 75/04	(2006.01)	C08G	75/04	

請求項の数 4　(全 14 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願平8-533366
(86)(22)出願日　平成8年4月24日(1996.4.24)
(65)公表番号　特表平11-506561
(43)公表日　平成11年6月8日(1999.6.8)
(86)国際出願番号　PCT/US1996/005723
(87)国際公開番号　WO1996/035238
(87)国際公開日　平成8年11月7日(1996.11.7)
審査請求日　平成15年4月16日(2003.4.16)
(31)優先権主張番号　08/435,110
(32)優先日　平成7年5月1日(1995.5.1)
(33)優先権主張国　米国(US)

(73)特許権者
スリーエム　カンパニー
アメリカ合衆国，　ミネソタ　５５１４４－１０００，　セント　ポール，　スリーエム　センター
(74)代理人
弁理士　石田　敬
(74)代理人
弁理士　吉田　維夫
(74)代理人
弁理士　戸田　利雄
(74)代理人
弁理士　西山　雅也

最終頁に続く

(54)【発明の名称】チオール－エン化学に基づくポリマー電解質組成物

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

（ａ）ジエン官能性のアルキレンオキシド、（ｂ）二官能性のチオール、および（ｃ）多－エン－官能性反応体、多官能性チオール、あるいはそれらを組み合わせた物を含む、２より大きい官能価を持つ多官能性反応体、の反応生成物を含む母材中に塩を含有する電解質組成物であり、

前記アルキレンオキシド、前記チオール、および２より大きい官能価を持つ前記多官能性反応体の相対的な量が、（ａ）成形した時に前記の組成物が操作条件の下で前記の形を保つのに十分な機械的結着性を持ち、（ｂ）25℃で溶媒の不在下において測定された前記の組成物のイオンの導電率が少なくとも１×10^{-6}Ｓ／cmを示すように選択されることを特徴とする電解質組成物。

【請求項２】

多－エン－官能性アルキレンオキシドと多官能性チオールの架橋反応生成物を含む母材中に塩を含む電解質組成物であり、

前記のアルキレンオキシドと前記のチオールの相対的な量は、（ａ）成形した時に前記の組成物が操作条件の下でその形を保つのに十分な機械的結着性を持ち、（ｂ）25℃で溶媒の不在下において測定された前記組成物のイオン導電率が少なくとも１×10^{-6}Ｓ／cmを示すように選択されることを特徴とする電解質組成物。

【請求項３】

電解質組成物をフィルム状に製造する方法であり、（ａ）多－エン－官能性アルキレンオ

キシド、多官能性のチオールおよび電解質塩を含む、無溶媒性重合性モノマーか、あるいはプレポリマーのシロップを用意するステップと；（ｂ）前記のシロップを、基材上に塗布するステップと；（ｃ）前記のシロップを重合させるために、シロップに放射線を照射し、母材中に電解質塩を含有する電解質組成物とするステップと、を含有し、
前記のアルキレンオキシド、および前記のチオールの相対的な量は、（ａ）成形した時に前記の母材が周囲条件の下で前記の形を保つのに十分な機械的結着性を持ち、（ｂ）25℃で溶媒の不在下において測定された前記組成物のイオン導電率が少なくとも１×10^{-6}Ｓ／cmを示すように選択されることを特徴とする電解質組成物をフィルム状に製造する方法。
【請求項４】
陽極、陰極、および多－エン－官能性アルキレンオキシドと多官能性のチオールの架橋反応生成物を含む母材中に塩を含む電解質組成物を含む電気化学的電池であり、
前記のアルキレンオキシドと前記のチオールの相対的な量が、（ａ）成形した時に前記組成物が操作条件の下で前記の形を保つのに十分な機械的結着性を持ち、（ｂ）25℃で溶媒の不在下において測定された前記組成物のイオン導電率が少なくとも１×10^{-6}Ｓ／cmを示すように選択されることを特徴とする電気化学的電池。
【発明の詳細な説明】
発明の背景
本発明は電解質組成物に関する。
ポリエチレンオキシド（PEO）ポリマーは蓄電池や他の用途において電解質組成物としての使用が提案されている。
このようなポリマーの利点には軽量の固体（あるいはゲル化）フィルムを形成する能力があげられる。しかしながら、このような材料における問題の一つは、このPEOポリマーが持つ比較的高度の結晶性により、イオン輸送（したがってイオン導電率）が抑制されることである。PEOポリマーの利点を持つが、周囲条件の下でより高い導電率を持つ電解質組成物を提供することが望ましい。
発明の大要
一つの局面において、本発明は母材中に塩を含有する電解質組成物を特徴とする。さらにこの母材は(a)ジエン官能性のアルキレンオキシド、(b)二官能性のチオール、および(c)多－エン－官能性反応体、多官能性チオール、あるいはそれらを組み合わせた物を含む、２より大きい官能性を持つ多官能性反応体、の反応生成物を含み、ここで、アルキレンオキシド、チオール、および２より大きい官能性を持つ反応体の相対的な量は、（ａ）成形した時にその組成物が操作条件の下でその形を保つのに十分な機械的結着性を持ち、（ｂ）２５℃で溶媒の不在下において測定された組成物のイオンの導電率が少なくとも１ｘ１０$^{-6}$Ｓ／cmを示ように選択される。
望ましい実施例において、本電解質組成物は、２５℃で溶媒の不在下で測定した時に少なくとも５ｘ１０$^{-6}$Ｓ／cm、より好ましくは少なくとも１ｘ１０$^{-5}$S/cmのイオン導電率を持つ。
好ましい二官能性のチオール類には１，８－ジメルカプト－３，６－ジオキソオクタンがある。２官能性を持つメルカプト－シロキサン類（例えば、テトラメチルビス（３－メルカプトプロピル）ジシロキサン）もまた好ましい。
好ましいジエン－官能性アルキレンオキシド類にはトリエチレングリコールジビニルエーテル、トリエチレングリコールジアリルエーテル、テトラエチレングリコールジアリルエーテル、ポリエチレングリコールジアリルエーテル類のようなポリアルキレンオキシドジビニルあるいはジアリルエーテル、およびそれらを組み合わせた物が含まれる。テトラエチレングリコールジ（メタ）アクリレートのようなポリアルキレンオキシドジ（メタ）アクリレート類もまた好ましい。
２より大きい官能性を持つ多官能性の反応体の量は、好ましくは約０．１から約２０当量パーセント、より好ましくは約０．１から約１０当量パーセント、さらにより好ましくは約０．１から約５当量パーセントの範囲である。
２より大きい官能性を持つ多－エン－官能性反応体の好ましい例はトリアリルシアヌレー

トである。２より大きい官能性を持つ多官能性のチオール反応体の好ましい例としては式Ｚ［ＯＣＯ（ＣＨ$_2$）$_n$ＳＨ］$_m$を持つ反応体があげられる。ここで、Ｚは多価の有機部分であり、これはＣＨ$_{0-3}$基を含有する、グリセリンあるいはペンタエリトリトール型の三価あるいは四価のアルコールの核であり、ｍは３あるいは４、ｎは１から５までの整数である。この式で表されるチオール反応体にはトリメチロールプロパントリス（３－メルカプトプロピオネート）、ペンタエリトリトールテトラ（３－メルカプトプロピオネート）およびそれらを組み合わせた物が含まれる。２より大きい官能性を持つメルカプト－シロキサン類（例えば、ポリ（３－メルカプトプロピルメチルシロキサン））もまた好ましい反応体である。

本組成物はさらに電解質溶媒を含んでもよい。

第二の局面において、本発明は多－エン－官能性アルキレンオキシドと多官能性のチオールの架橋反応生成物を含む母材中に塩を含む電解質組成物を特徴とする。アルキレンオキシドとチオールの相対的量は、（ａ）成形した時にその組成物が操作条件の下でその形を保つのに十分な機械的結着性を持ち、（ｂ）２５℃で溶媒の不在下において測定された組成物のイオン導電率が少なくとも１ｘ１０$^{-6}$Ｓ／cmを示すように選択される。

第三の局面において、本発明は上記の電解質組成物をフィルム状に製造する方法を特徴とする。この方法は、（ａ）多－エン－官能性アルキレンオキシド、多官能性のチオールおよび電解質塩を含む、無溶媒性重合性モノマーか、あるいはプレポリマーのシロップを用意するステップと；（ｂ）このシロップを、基材上に塗布するステップと；（ｃ）このシロップを重合させるために、シロップに放射線を照射し、本電解質組成物を製造するステップと、を含有する。好ましい反応混合物としては、（ａ）ジエン－官能性アルキレンオキシド、（ｂ）二官能性チオール、そして（ｃ）多－エン－官能性の反応体、多官能性のチオール、あるいはそれらを組み合わせたものを含む２より大きい官能性を持つ多官能性の反応体があげられる。

好ましくは、シロップに紫外線、熱線あるいは電子線の照射を行い、シロップを重合させる。さらに、このシロップは好ましくは電極上に塗布される。

本発明はさらに、陽極、陰極、および上記の電解質組成物を持つ電気化学的電池を特徴とする。

本出願全体を通じて：

「ポリアルキレンオキシド」とは２つ以上のアルキレンオキシドユニットを含むポリマーあるいはオリゴマーのことである。

「エン」とは重合可能な炭素間二重結合を持つ反応体のことである。

「多－エン－官能性の反応体」とは２つ以上の重合可能な炭素間二重結合を持つ反応体のことである。

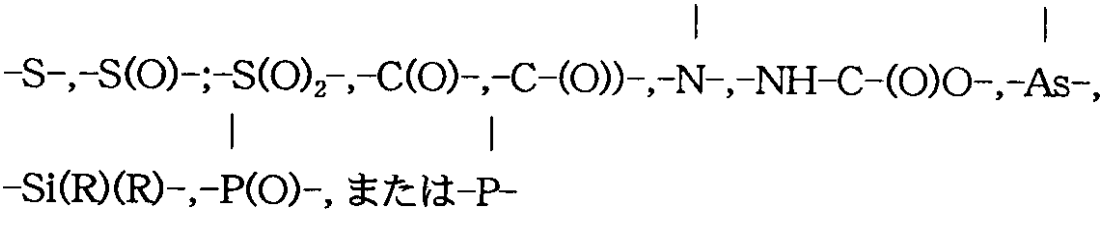
「多－エン－官能性アルキレンオキシド」とは２つ以上のエン－官能基を持つアルキレンオキシド反応体のことである。ジエン－官能性アルキレンオキシドとは２つのエン－官能基を含むものである。このエン－官能基は、重合反応に参加できる限り、末端基、側基、あるいはそれらを組み合わせた形のいずれであってもよい。

「多官能性のチオール」とは２以上のチオール－官能基を持つ反応体のことである。二官能性のチオールには２つのチオール－官能基が含まれる。アルキレンオキシド反応体の場合と同様に、チオール－官能基は、重合反応に参加できる限り、末端基、側基、あるいはそれらを組み合わせた形のいずれであってもよい。

「母材」とはイオン伝導性の電解質組成物を形成するために１つ以上の電解質塩が溶けている、あるいは分散している固体あるいはゲル媒体を指す。

２より大きい官能性を持つ多－エン－官能性反応体の場合の「当量パーセント」とは前記のエン反応体の等量数をチオール反応体の全当量数で割ったものと等しい。２より大きい官能性を持つ多官能性のチオール反応体の場合、「当量パーセント」は前記のチオール反応体の当量数をエン反応体の全等量数で割ったものに等しい。２より大きい官能性を持つ多官能性のチオール反応体と２より大きい官能性を持つ多－エン－官能性反応体とを組み合わせて使用する場合、「当量パーセント」とは前記のエンおよびチオール反応体の合計

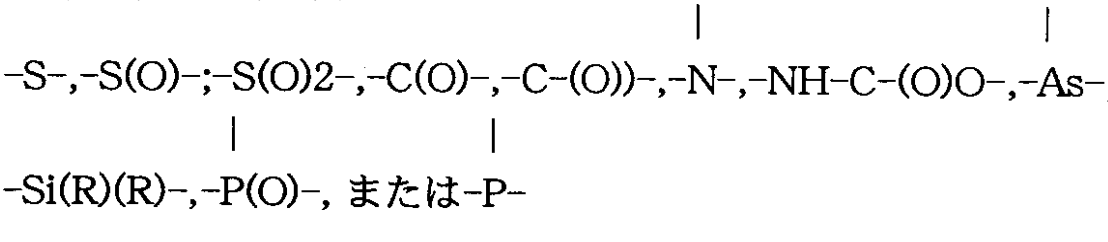
を反応混合物中のすべてのエンとチオール反応体の全当量数で割ったものである。
本発明は、組成物を基材に塗布するに際し、その形を保つに十分な機械的結着性を持ち、（溶媒が存在しなくても）比較的高いイオン導電率を持つ、軽量の電解質組成物を提供する。したがって本組成物はPEOベースの電解質組成物の利点を提供すると共に、PEOに比較し相対的に結晶性の低いチオール－エンポリマーによるより高い電導率という利点も備えている。このチオール－エン母材ポリマーは、またその中に含む特定の型の電解質に対しては相対的に感度が低いため、使用に適した電解質塩の種類が拡大する。
さらなる利点は、本電解質組成物が空気中あるいは不活性雰囲気中で行われる無溶媒重合工程によって容易に製造されることである。この工程が無溶媒工程であるため、本発明は環境的見地から有利となる。さらに、重合と電解質塩の混合とが一工程で達成される。
本発明の他の特徴と利点は本発明の好ましい実施例についての下記の説明およびクレームから明白であろう。
【図面の簡単な説明】
図１は種々の電解質組成物の導電率を（酸素および硫黄）に対するリチウムの比の関数として示すアレニウスプロットである。
図２は種々の電解質組成物の導電率をリチウム塩の種類の関数として示すアレニウスプロットである。
図３は種々の電解質組成物の導電率を架橋レベルの関数として示すアレニウスプロットである。
図４は本発明のリチウム－ポリピロールバッテリーの第１番目と第５番目のサイクルに対する充放電カーブである。
好ましい実施例の説明
本発明の電解質組成物は１つ以上の電解質塩を含有するポリマー母材を含む。このポリマー母材は好ましくは１つ以上の二官能性のチオール類、１つ以上のジエン－官能性アルキレンオキシド類およびそれぞれ２より大きい官能性を持つ１つ以上の多－エン－官能性反応体、多官能性のチオール類、あるいはそれらを組み合わせた物を反応させてなる反応生成物である。しかし、多官能性反応体の官能基間の分子量が比較的大きい場合、このポリマー母材はまた（ａ）２より大きい官能性を持つ多官能性のチオール、およびジエン－官能性アルキレンオキシド、(b)二官能性のチオール、および２より大きい官能性を持つ多－エン－官能性アルキレンオキシド、あるいは（ｃ）２より大きい官能性を持つ多官能性のチオール、および２より大きい官能性を持つ多－エン－官能性アルキレンオキシドの反応生成物であってもよい。
これらの反応体は、本電解質組成物がその形（例えば、フィルム状に形成されている場合）を保つために十分な機械的結着性を持ち、実質的に電解質中のイオン輸送（電解質組成物の導電率によって測定される）が妨げられないように選択される。一般に、本電解質組成物のイオン導電率（下記に記述されるように、溶媒の不在下で２５℃で測定される）は少なくとも１ｘ１０$^{-6}$Ｓ／ｃｍ、より好ましくは、少なくとも５ｘ１０$^{-6}$Ｓ／ｃｍ、最も好ましくは少なくとも１ｘ１０$^{-5}$Ｓ／ｃｍである。さらに、この電解質が塗布される電極などの基材とこの電解質間に十分な接着力が生じるように、これらの反応体は特定の粘着レベルを持つように調整されてもよい。
二官能性のチオールとして適しているものは、１，８－ジメルカプト－３，６－ジオキソオクタン、ビス－（２－メルカプトエチル）エーテル、ビス－（２－メルカプトエチル）スルフィド、エタンジチオール、およびエチレングリコールビス（メルカプトアセテート）（ｎ＝１）とエチレングリコールビス（メルカプトプロピオネート）（ｎ＝２）などの式HS-(CH)$_n$-C(O)-O-CH$_2$-CH$_2$-O-(O)C-(CH)$_n$-SHで表されるジチオールなどである。２官能性のメルカプト-シロキサン（例えば、テトラメチルビス（３－メルカプトプロピル）ジシロキサンおよびより高次の同族体）もまた好ましい。このチオールはまた、



をはじめとする様々な官能基やこれらを組み合わせたものを含んでいてもよい。

ジエン－官能性アルキレンオキシドとして適しているものは、式［（CHR^1）$_n$（CHR^2O）$_m$］$_x$（ここでR^1とR^2は、独立して、HあるいはC_1－C_3アルキル基、mとnは、独立して、１－４である）で表される、２つのエン－官能基を持つアルキレンオキシド、あるいはそのコポリマーなどである。エン－官能基として適しているものは、アリル基、（メタ）アクリレート基、（メタ）アクリルアミド基、ビニルシラン基、ビニルエーテル基、フマレート基、マレエート基、スチリル基、ノルボルネニル基およびそれらを組み合わせた物などである。特に好ましいのは、一般式CH_2=CH-O-(CH_2-CH_2-O)$_n$-CH_2=CH_2で表される、ポリエチレングリコールをベースにしたジビニルエーテル類、一般式CH_2=CH-CH_2-O-(CH_2-CH_2-O)$_n$-CH_2-CH=CH_2で表される、ポリエチレングリコールをベースにしたジアリルエーテル類、およびポリエチレングリコールをベースにしたジ（メタ）アクリレート類である。特に例をあげると、トリエチレングリコールジビニルエーテル、テトラエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジアリルエーテル、テトラエチレングリコールジアリルエーテル、ポリエチレングリコールジアリルエーテルおよびペンシルバニア州フィーストヴィルにあるモノマー－ポリマー・アンド・ダジャック・ラボラトリーズ（Monomer－Polymer & Dajac Laboratories）から市販されている９４６０のような、アリル－官能性オリゴマー類などがある。

このアルキレンオキシドは



をはじめとする様々な官能基、およびそれらを組み合わせた物をさらに含んでいても良い。

一般に、２より大きい官能性を持つ多官能性の反応体の量は、約０．１から約２０当量パーセント、好ましくは約０．１から約１０当量パーセント、さらに好ましくは約０．１から約５当量パーセントの範囲であり、官能性の高い反応体の量はこの範囲の下限に当たる。

２より大きい官能性を持つ多官能性チオール類として適しているのは、一般式Z［OCO（CH_2）$_n$SH］$_m$で表されるものであり、ここで、Zは多価の有機部分であり、これはCH_{0-3}基を含有する、グリセリンあるいはペンタエリトリトール型の三価または四価のアルコールの核であり、mが３あるいは４、nが１から５までの整数である。特に例をあげると、トリメチロールプロパントリス（３－メルカプトプロピオネート）、ペンタエリトリトールテトラ（３－メルカプトプロピオネート）およびそれらを組み合わせたものがあげられる。またメルカプト－官能性シロキサン（例えば、ポリ（３－メルカプトプロピルメチルシロキサン）、あるいはそのオリゴマーやコポリマー類、ユナイテッド・ケミカル・テクノロジーズ社(United Chemical Technologies Inc.)社から「PS４０５」の商品名で市販されているものを初めとするシロキサン類、およびそれらを組み合わせた物も有用である。さらにヘンケル社（Henkel Corp.）から「Copure TM ３－８００」の商品名で市販されているものなどの３官能性チオール類や、モートン・インターナショナル(Morton International)から市販されている「リキッド・ポリスルフィド・ポリマー・シリーズ」もまた使用できる。

２より大きい官能性を持つエン類として適しているのは、アリルエーテル類、ビニルエーテル類および（メタ）アクリレート類である。
アリル類の具体的な例としてはトリアリルイソシアヌレート、アリル－官能性ウレタンオリゴマー類およびアリル－官能性シロキサン類があげられる。アクリレート類とメタアクリレート類としてはトリメチルプロパントリアクリレートおよびペンタエリトリトールテトラアクリレートがあげられる。ビニルエーテル類としては、トリメタノールプロパントリビニルエーテルがあげられる。
上述のチオール－エン母材材料の結果として、多種多様な電解質塩が本発明の電解質組成物に使用できる。これらは公知の塩であり、アルカリ金属、アルカリ土類金属、IIIB属金属（例えば、アルミニウム）のBF_4-;PF_6-;AsF_6-;ClO_4-;SbF_6-;R_fSO_3-（ここでR_fは、１から１２個の炭素原子を持つパーフルオロアルキル基である）などのアニオン、ビス-スルホンアミドアニオン、(R_f-SO_2-N--SO_2-R_f′）（ここでR_fおよびR_f′は、独立して１から１２個の炭素原子を持つ、パーフルオロアルキル基）;ビス－スルホンアミドアニオン(R_f-SO_2-C-(R)－SO_2－R_f′）（ここでR_fおよびR_f′は、独立して１から１２個の炭素原子を持つパーフルオロアルキル基、そしてＲはＨ、Ｂｒ、Cl、Ｉ、１から１２個の炭素原子を持つアルキル基、アリール、あるいはアルキルアリール基）、およびトリス－スルホニルメチドアニオン(-C(SO2R_f)SO2R_f′(SO2R_f″))(ここでR_fおよびR_f″は、独立して１から１２個の炭素原子を持つパーフルオロアルキル基である)との塩などが例としてあげられる。このような塩としては、米国特許第4,387,222号(コシャール（Koshar）)に記載されているような環状のパーフルオロ脂肪族ジスルホンイミド塩や、J. Fluor. Chem.45, 24(1989)にデスマルトー（DesMarteau）らによって記載されているもののような酸の金属塩もある。
適当な塩の代表的な例としては$LiBF_4$、$LiAsF_6$、$LiClO_4$、$LiPF_6$、CF_3SO_3Li、$C_2F_5SO_3Li$、$C_{10}F_{21}SO_3Li$、$(CF_3SO_2)_2NLi$、$(CF_3SO_2)_2NNa$、$[(CF_3SO_2)_2N]_3Al$、$(CF_3SO_2)_2C(H)Li$)、シクロ－$(CF_3SO_2)_2NLi$、シクロ－$(CF_2SO_2)_2C(H)Li$、$(CF_3SO_2)_3CLi$およびそれらを混合した物があげられる。
チオール－エンポリマー中の酸素と硫黄原子の総数の塩の陽イオンの数に対する比率は好ましくは、約５から約４０であるが、１０と２０の間の比率が最も好ましい。
本発明の電解質組成物はマーテンズ(Martens)らによって米国特許第４，１８１，７５２号に記述されている技法に従い、光バルク重合法によって好ましく製造される。反応体、電解質塩および光重合開始剤は溶媒の不在下で混合され、好ましくは約10cpsから約50,000cpsの範囲の粘度を持つように部分重合して、塗布可能なシロップを製造する。
得られた組成物は、例えばWO95/29811に記載されている技法にしたがって、電極などの基材上に塗布される。異なるスペクトル出力を持つ、低輝度紫外線ランプが市販されており、好ましく使用されるが、高輝度紫外線ランプを使用することも可能である。ランプは、ランプ最大出力が開始剤の最大吸収の近くになるように、選択するべきである。各ランプバンクの輝度が約０．２５から１０mW／cm^2の範囲（より好ましくは約０．５から５mW／cm^2の範囲）にある螢光ランプ（例えば、マサチューセッツ州デンバーのオスラムシルバニア(Osram Sylvania)から市販されている、Ｆ４０TI２－３５０BLランプ）はこの用途に適している。前記の反応体が曝される放射線全量は好ましくは約１００から１５００mJ／cm^2の範囲である。この特定の放射線強度および全照射エネルギーの要求条件は開始剤と反応体に応じて異なるであろう。
反応体１００部に対し、光開始剤の量は一般に約０．０１から約１０部の範囲である。重合開始剤として適当なものには、ベンゾインエーテル類、ベンゾインメチルエーテルあるいはベンゾインイソプロピルエーテルのような置換ベンゾインエーテル類、２，２－ジエトキシ－アセトフェノンおよび２，２－ジメトキシ－２－フェニル－アセトフェノンなどの置換アセトフェノン類、２－メチル－２－ヒドロキシプロピオフェノンなどの置換アルファ－ケトール類、２－ナフタレンスルホニルクロライドなどの芳香族スルホニルクロライド類、および１－フェニル－１，１－プロパンジオール－２（Ｏ－エトキシカルボニル）オキシムなどの光活性オキシム類などがある。その他の適当な開始剤としては、２，４

－ビストリクロロ－メチル－６－置換－Ｓ－トリアジン、およびベンゾフェノンとアミン（例えば、ベンゾフェノンとｐ－Ｎ、Ｎ－ジエチルアミノ）エチルベンゾエート）などがある。フェナントレンなどの増感剤をこれらの開始剤と共に用いてもよい。
重合はまた熱放射（その場合熱開始剤が含まれる）あるいは電子線放射（この場合開始剤は必要とされない）に曝すことによって行うこともできる。電子線放射は充填剤入り電極のような非－紫外／可視、透明基材と共に使用できるという利点を持つ。したがって、同一材料を電解質組成物と一方（または両方）の電極に使用する事ができ、それによってイオン輸送を妨げ得る電解質と電極間のインタフェースを除くことができる。
重合に続いて、本電解質組成物は（所望により）溶媒で膨潤させてもよい。非プロトン性の液体が好ましい。このような液体は一般に乾燥している（例えば約100ppm、より好ましくは約50ppm以下の水分を含有する）。非プロトン性の液体として適しているのは、ジエチルエーテルや１，２－ジメトキシエタンのような直鎖エーテル類と、テトラヒドロフラン、２－メチルテトラヒドロフラン、ジオキサン、ジオキソランおよび４－メチルジオキソランなどの環状エーテル類、メチルホルメート、エチルホルメート、メチルアセテート、ジエチルカーボネート、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、およびブチロラクトン類などのエステル類、アセトニトリルおよびベンゾニトリルなどの亜硝酸エステル、ニトロメタンあるいはニトロベンゼンなどのニトロ化合物、Ｎ、Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ、Ｎ－ジエチルホルムアミド、およびＮ－メチルピロリドンなどのアミド類、ジメチルスルホキシドなどのスルホキシド類、ジメチルスルホン、テトラメチレンスルホンなどのスルホン類、およびその他のスルホラン類、Ｎ－メチル－２－オキサゾリドンなどのオキサゾリドン類、およびそれらの混合物などである。
上述したように、本発明の電解質組成物は一般に２５℃において少なくとも約１ｘ１０$^{-6}$Ｓ／ｃｍの（溶媒不在下で測定された）導電率を持つ。したがってこれらの組成物は一次電池、二次電池（例えば、リチウム電池）、センサー、コンデンサーおよびエレクトロクロミック装置（例えば、光シャッター、あるいはディスプレイ）をはじめとする、幅広い分野で使用される。
本発明を下記の実施例によりさらに詳しく記述する。
実施例
実施例１
トリエチレングリコールジビニルエーテル（６．０６８グラム、３０mmol、ウイスコンシン州ミルウォーキーのオールドリッチ・ケミカルズ(Aldrich Chemicals)製）テトラメチルビス（３－メルカプトプロピル）ジシロキサン（７．１９８グラム、２７mmol、ペンシルバニア州、ブリストルのユナイテッド・ケミカルズ・テクノロジーズ（United Chemicals Technologies）製）、トリメチルプロパントリ（２－メルカプトアセテート）（０．７９７グラム、２mmol、ウイスコンシン州ミルウォーキーのオールドリッチ・ケミカルズ(Aldrich Chemicals)製）、ベンゾフェノン（１２０ミリグラム、ウィスコンシン州ミルウォーキーのオールドリッチ・ケミカルズ(Aldrich Chemicals)製）およびリチウムトリフルオロメタンスルホニルイミド（１．４３５グラム、５mmol、ミネソタ州セントポールのスリーエム製）の混合物をガラスビンに封入し、全固体が溶解するまで、周囲条件の下で振りまぜた（およそ２時間）。生じた溶液に不可視光線（λ_{max}nm）を２０秒以下の時間照射し、塗布可能なプレポリマーシロップを得た。シリコーン処理ポリエステル剥離ライナーに、ナイフコーターを使用して、得られたシロップを０．０１２７mmの厚さに塗布し、第二のシリコーン処理剥離ライナーをこのシロップの上に重ね、積層物を２本の螢光ランプ（マサチューセッツ州デンバーズのオスラム・シルバニア（Osram Sylvania）から市販されているF４０TI２－３５０BLランプ）バンクの間を全滞留時間約３．５分で通過させ、このシロップを重合した。UVIMAPモデル＃UMD365H－S光度計（バージニア州スターリングのEITレクトロニック・インストルメンテーション・テクノロジー社（EIT Electronic Instrumentation Technology,Inc.）製）で測定した紫外光のプロフィールはそれぞれ上部光と下部光が３３０mJ、1.5mWおよび300mJ、１．３mWであった。得られたポリマー電解質フィルムは透明で、わずかに粘着性のフィルムであり、剥離ライナーから簡単に剥

がすことができた。２つの亜鉛ホイル片（約２２cmｘ２５cm）の間にこのフィルムの試料を積層し、コンピュータ制御PARC２７３AポテンシオスタットにリンクしたシュランベルガーFRA１２６０インピーダンス／ゲインフェーズアナライザを用いてそのacインピーダンスを測ることによって、この電解質フィルムの導電率を測ったところ$3.3x10^{-5}$Ｓ／ｃｍであった。

実施例２

トリエチレングリコールジビニルエーテル（４．０４５グラム、２０mmol）、テトラメチルビス（３－メルカプトプロピル）ジシロキサン（５．０６６グラム、１９mmol）、ポリ（３－メルカプトプロピル）メチルジシロキサン（０．３２０グラム、２mmol、ユナイテッド・ケミカルズ・テクノロジーズ社(United Chemicals Technologies,Inc.)製）、ジメトキシベンジル（ＫＢ－１、２０ミリグラム、ペンシルバニア州、エクストンのサルトマー・ケミカル(Sartomer Chemical)製）およびリチウムトリフルオロメタンスルホニルイミド（１．４３５グラム、５mmol）からなる反応混合物を使用する以外は、実施例１の手順にしたがってポリマー電解質フィルムを作成した。（ポリ（３－メルカプトプロピル）メチルジシロキサンのモル当量は繰り返し単位OSi(Me)CH2CH2CH2SHに基づいたものである。）得られたポリマー電解質フィルムの導電率は$2.0x10^{-5}$Ｓ／cmであった。

実施例３

トリエチレングリコールジビニルエーテル（２．０２２グラム、１０mmol）、１，８－ジメルカプト－４，６－ジオキソオクタン（１．７３２グラム、９．５mmol、日本の東京にある、ニッソ・マルゼン・ケミカル(Nisso Maruzen Chemical)製）、ポリ（３－メルカプトプロピル）メチルジシロキサン（０．０９０グラム、０．５６mmol）、ジメトキシベンジル（ＫＢ－１、１２ミリグラム）およびリチウムトリフルオロメタンスルホニルイミド（２．２９６グラム、８mmol）からなる反応混合物を使用する以外は、実施例１の手順にしたがってポリマー電解質フィルムを作成した。得られたポリマー電解質フィルムの導電率は$1.7x10^{-5}$Ｓ／cmであった。

実施例４

トリエチレングリコールジビニルエーテル（２．１８８グラム、９．５mmol）、１，８－ジメルカプト－４，６－ジオキソオクタン（１．７３２グラム、９．５mmol）、トリアリルシアヌレート（０．０２５グラム、０．１mmol、ウィスコンシン州ミルウォーキーのオールドリッチ・ケミカルズ(Aldrich Chemicals)製）、ベンゾフェノン（BP２０ミリグラム）、およびリチウムトリフルオロメタンスフホニルイミド（２．２９６グラム、８mmol）からなる反応混合物を使用する以外は、実施例１の手順にしたがってポリマー電解質フィルムを作成した。得られたポリマー電解質フィルムの導電率は$2.1x10^{-5}$Ｓ／cmであった。

実施例５

トリエチレングリコールジアリルエーテル（２．１８８グラム、９．５mmol、下記に記載したように製造）、1,8－ジメルカプト－4,6－ジオキソオクタン(1.823グラム,10mmol),ペンタエリスリトールテトラ－アリルエーテル(0.148グラム,0.5mmol,ペンシルバニア州、フィースターヴィルのモノマー－ポリマー・アンド・ダジャック・ラブズ（Monomer－Polymer & Dajac Labs）製),ジメトキシベンジル(KB－１、８mg)およびリチウムトリフルオロメタンスルホニルイミド（２．２９６グラム、８mmol）からなる反応混合物を使用する以外は、実施例１の手順にしたがってポリマー電解質フィルムを作成した。トリエチレングリコールジアリルエーテルは、トリエチレングリコール（３０．３４グラム、０．２mol）と水酸化ナトリウム（１０．０グラム、０．２５mol）の混合物にアリルブロマイド（４８．０グラム、０．４mol）を滴下し、得られた混合物を４時間還流することによって製造した。反応混合物は、室温まで冷却し、エーテル（１００mL）で希釈して、沈殿物を濾過によって除去した。濾液は５％のHCI（１００mL）、飽和炭酸水素ナトリウム（１００mL）で洗浄し、そして無水硫酸ナトリウムで乾燥した。硫酸ナトリウムをろ過によって除去し、エーテルをロータリーエバポレータにより除去して得られた粗生成物を真空下で蒸留した。蒸留生成物の構造をNMR分析によって確認した。得られたポリマー電解質フ

ィルムの導電率は$2.9x10^{-5}$Ｓ／cmであった。

実施例６

テトラエチレングリコールジアリルエーテル（２．６０５グラム、４９．５mmol、これはトリエチレングリコールの代わりに適当なモル量のテトラエチレングリコール使用する以外は、実施例５に記載のトリエチレングリコールの製造方法にしたがい製造した）、１，８－ジメルカプト－４，６－ジオキソオクタン（１．８２３グラム、１０mmol）、ペンタエリトリトールテトラ－アリルエーテル（０．１４８グラム、０．５mmol）、ジメトキシベンジル（ＫＢ－１、８ミリグラム）およびリチウムトリフルオロメタンスルホニルイミド（２．５８３グラム、９mmol）からなる反応混合物を使用する以外は、実施例１の手順にしたがってポリマー電解質フィルムを作成した。得られたポリマー電解質フィルムの導電率は$5.1x10^{-5}$Ｓ／cmであった。

実施例７

ポリエチレングリコール４００ジアリルエーテル（４．５９８グラム、９．５のmmol（トリエチレングリコールの代わりに適当なモル量のポリエチレングリコール４００を使用して製造した））、１，８－メルカプト－４，６－ジオキソオクタン（１．８２３グラム、１０mmol）、ペンタエリトリトールテトラ－アリルエーテル（０．１４８グラム、０．５mmol）、ジメトキシベンジル（ＫＢ－１、８ミリグラム）およびリチウムトリフルオロメタンスフホニルイミド（４．０２０グラム、１４mmol）からなる反応混合物を使用する以外は、実施例１の手順にしたがってポリマー電解質フィルムを作成した。得られたポリマー電解質フィルムの導電率は$3.9x10^{-5}$Ｓ／cmであった。

実施例８

テトラエチレングリコールジアクリレート（３．０２３グラム、１０mmol、ウィスコンシン州ミルウォーキーのオールドリッチ・ケミカルズ(Aldrich Chemicals)製）、１，８－ジメルカプト－３，６－ジオキソオクタン（１．７３２グラム、９．５mmol、日本の東京にある、ニッソ・マルゼン・ケミカル(Nisso Maruzen Chemical)製）、ポリ（３－メルカプトプロピル）メチルジシロキサン〈０．０６７グラム、０．５０mmol）、ジメトキシベンジル（ＫＢ－１、１５ミリグラム）およびリチウムトリフルオロメタンスルホニルイミド（２．５８３グラム、９mmol）からなる反応混合物を使用する以外は、実施例１の手順にしたがってポリマー電解質フィルムを作成した。得られたポリマー電解質フィルムの導電率は$2.8x10^{-5}$Ｓ／cmであった。

実施例９

４つの試料すべてのポリマー母材がトリエチレングリコールジビニルエーテル（DVE－３、１．９８０グラム、９．８５mmol）、１，８－ジメルカプト－３，６－ジオキソオクタン（１．８２３グラム、１０．０mmol）、トリアリルシアヌレート（０．０２５グラム、０．１mmol）およびジメトキシベンジル（ＫＢ－１、４ミリグラム）からなる反応混合物に基づいていた以外は、実施例１の手順にしたがって一連の４つのポリマー電解質フィルムを作成した。表１に示したＬｉ／（Ｏ＋Ｓ）の比率が得られるように、リチウムトリフルオロメタンスルホネート（ミネソタ州セントポールのスリーエム製）の濃度を、同じく表１で示した範囲にわたり、系統的に増加させた。各ポリマー電解質フィルムは、２枚の磨かれたステンレス・スチール円形電極の間にラミネートし、このようにして作ったセルを、バネ付きのアルミニウム缶の中にマウントし、缶を密封した。

表１

Ｌｉ／（Ｏ＋Ｓ）比の分数としての導電率

試料	$LiN(SO_2CF_3)_2$ グラム	$LiN(SO_2CF_3)_2$ Mmol	Li/O+S 比
9a	2.870	10	1/8
9b	2.296	8	1/10
9c	1.148	4	1/20
9d	0.574	2	1/40

（セルの製造工程、セルを缶の中にマウントする工程、および缶を密封する工程は不活性化したドライボックス中で行われた。）缶を温度制御されたオーブンに入れ、各フィルムの導電率を２３－８０℃の温度範囲で求めた。これらの研究から得られたデータの図１に示すアレニウスプロット（ここで曲線Ａは試料９aに、曲線Ｂが試料９bに、曲線Ｃが試料９cに、そして曲線Ｄが試料９dにそれぞれ対応している）は、本発明のポリマー電解質フィルムが幅広いＬｉ／（Ｏ＋Ｓ）比の範囲にわたって優れた電導率を持っていることを示している。

実施例１０

Ｌｉ／（Ｏ＋Ｓ）比を１/２０の一定値に保ち、４つの異なるＬｉ塩を、表２に示すように、ポリマー電解質の配合に加えた以外は、実施例９の手順にしたがって一連のポリマー電解質フィルムを作成した。

表2

Ｌｉ塩のタイプの関数としての導電率

試料	Ｌｉ塩	塩 グラム	塩 Ｍｍｏｌ
１０a	$LiN(SO_2CCF_3)_2$[1]	1.148	4
１０ｂ	LiO_3SCF_3[1]	0.624	4
１０ｃ	$LiO_3SC_4F_9$[1]	1.224	4
１０ｄ	$LiClO_4$[2]	0.425	4

１．スリーエム製。

２．オールドリッチ・ケミカル製。

これらの研究から得たデータの図２に示すアレニウスプロット（ここで曲線Ｅは試料１０aに対応し、曲線Ｆは試料１０bに、曲線Ｇは試料１０cに、そして曲線Ｈは試料１０dに対応する）によりこの範囲の塩を含有する本発明のポリマー電解質フィルムは良い導電率を持ち、これらの塩の内のいくつかはポリマー電解質に対する可塑化作用を持たないことがわかる。

実施例１１

Ｌｉ／（○＋Ｓ）比を１/２０で一定に保ち、架橋剤レベル（（トリアリルシアヌレートミリ当量／ジチオールミリ当量）Ｘ１００％と定義した）を０．６％から６．０％まで系統的に変化させた以外は、実施例９の手順にしたがって一連のポリマー電解質フィルムを作成した。これらは実施例９に記載の製造方法において架橋剤レベルをＸとして製造された。種々の試料で使用したトリアリルシアヌレートの実重量およびモル当量を表３に示す。

表３

架橋密度の関数としての導電率

試料	DVE-3 グラム	DVE-3 ミリ当量	トリアリルシアヌレート グラム	トリアリルシアヌレート Mmol	架橋剤レベル X（%）
11a	16.128	79.76	19.942	0.06	0.6
11b	16.080	79.52	39.8844	0.12	1.2
11c	16.032	79.28	59.824	0.18	1.8
11d	15.984	79.04	79.768	0.24	2.4
11e	15.936	79.80	99.708	0.30	3.0
11f	15.816	79.24	149.564	0.45	4.5
11g	15.696	77.60	199.416	0.60	6.0

これらの研究から得られたデータの図３に示すアレニウスプロット（ここで、曲線Ｉは試料１１aに対応し、曲線Ｊは試料１１bに、曲線Ｋは試料１１cに、曲線Ｌは試料１１dに、曲線Ｍは試料１１eに、曲線Ｎは試料１１fに、そして曲線Ｏは試料１１gに対応する）により、研究された架橋剤の範囲において架橋剤レベルが低いと本発明のポリマー電解質においてより高い導電率を生じることが示された。

実施例１２

オサカ（Osaka）等によってJ.Electrochem.Soc., 141, (1994),pp 1994-1998に記載された方法にしたがい、厚さ１２７ミクロンの試料１０dを、厚さ１５２ミクロンのリチウムホイルとプラチナホイル上に付着させたポリピロールフィルムの間にラミネートすることによって、５．９cm^2のＬｉ／ポリピロールバッテリーセルを組み立てた。このポリピロールフィルムは0.2M$LiClO_4$、および0.2Mピロールを含有するプロピレンカーボネート中で、４２ボルトでLi/Li^+に対して電気酸化重合法を行いプラチナホイル上に形成された。０．５Ｃ／cm^2の電荷を流した後、重合を終了した。ポリピロールフィルムは0.2Mの$LiClO_4$で２度洗浄し、真空中８０℃で一晩乾燥した。実施例９で記載したようにセルをアルミニウム缶に入れ、マッカー２０００バッテリーテストシステム（オクラホマ州、タルサのMaccor社製）を用いて７８℃で充放電サイクリングを行った。電流密度０．０１７that／cm

^{2}で得られたこのセルの第一番目と第５番目のサイクルの充放電曲線を図４に示す。

【図１】

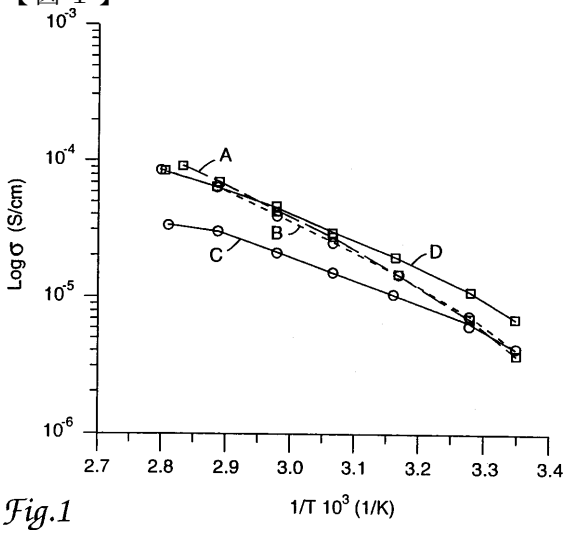


Fig.1

【図２】

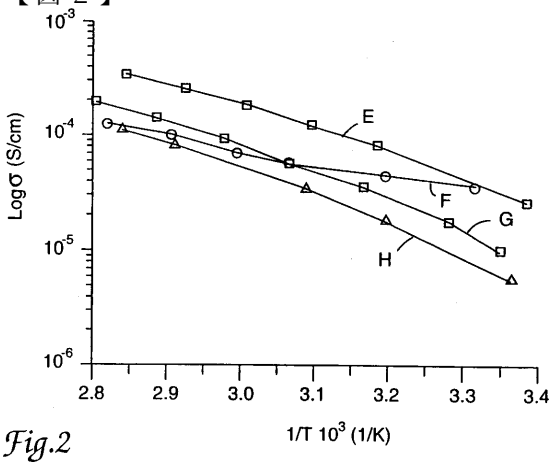


Fig.2

【図３】

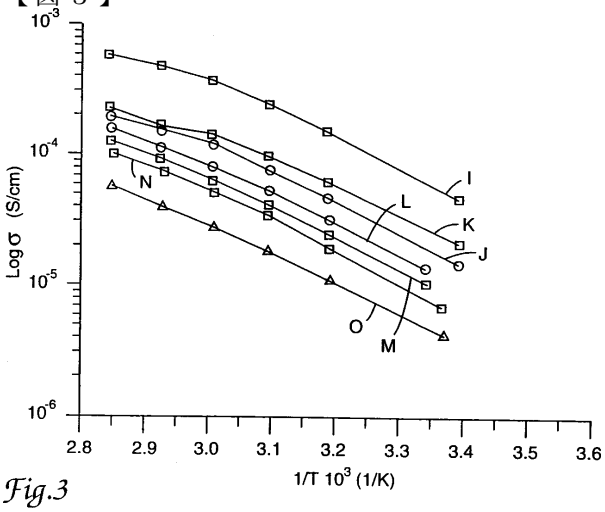


Fig.3

【図４】

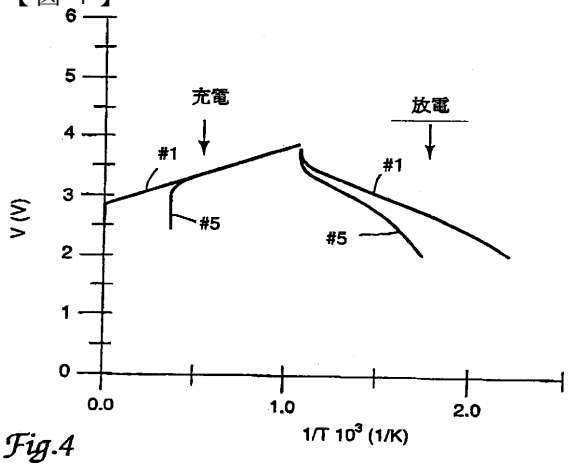


Fig.4

フロントページの続き

(51)Int.Cl.			FI	
C08G	***75/12***	***(2006.01)***	C08G	75/12
C08K	***3/00***	***(2006.01)***	C08K	3/00
C08L	***81/02***	***(2006.01)***	C08L	81/02

(72)発明者 チェン，ケジャン
アメリカ合衆国，ミネソタ ５５１３３－３４２７，セントポール，ポスト オフィス ボックス ３３４２７
(72)発明者 ファン，ハイタオ
アメリカ合衆国，ミネソタ ５５１３３－３４２７，セントポール，ポスト オフィス ボックス ３３４２７

審査官 服部 智

(56)参考文献 特開平５－２０５５１５（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
H01B 1/00 - 1/24
H01M 6/18
H01M 10/40