

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5610468号
(P5610468)

(45) 発行日 平成26年10月22日 (2014. 10. 22)

(24) 登録日 平成26年9月12日 (2014. 9. 12)

(51) Int. Cl.	F I	
HO 1 B 1/06 (2006. 01)	HO 1 B 1/06	A
CO 8 L 69/00 (2006. 01)	CO 8 L 69/00	
CO 8 K 3/00 (2006. 01)	CO 8 K 3/00	
CO 8 J 5/22 (2006. 01)	CO 8 J 5/22	1 O 1
HO 1 B 13/00 (2006. 01)	CO 8 J 5/22	C F D
請求項の数 4 (全 17 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2010-72749 (P2010-72749)
 (22) 出願日 平成22年3月26日 (2010. 3. 26)
 (65) 公開番号 特開2010-287563 (P2010-287563A)
 (43) 公開日 平成22年12月24日 (2010. 12. 24)
 審査請求日 平成25年3月15日 (2013. 3. 15)
 (31) 優先権主張番号 特願2009-114398 (P2009-114398)
 (32) 優先日 平成21年5月11日 (2009. 5. 11)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 504132881
 国立大学法人東京農工大学
 東京都府中市晴見町 3-8-1
 (74) 代理人 100118201
 弁理士 千田 武
 (74) 代理人 100104880
 弁理士 古部 次郎
 (72) 発明者 富永 洋一
 東京都府中市晴見町 3-8-1 国立大学
 法人東京農工大学内
 審査官 赤樫 祐樹

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 固体高分子電解質、固体高分子電解質フィルム及び固体高分子電解質フィルムの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

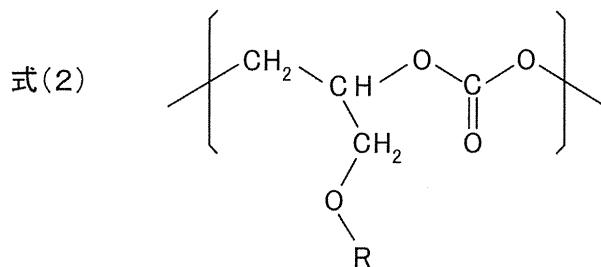
エーテル結合を介して置換基が結合した構造を有する側鎖を備えた脂肪族ポリカーボネートと、

電解質塩化合物と、

を含有し、

前記脂肪族ポリカーボネートは、グリシジルエーテル化合物と二酸化炭素との交互共重合体であって、下記式(2)で表される構成単位を有することを特徴とする固体高分子電解質。

【化 1】



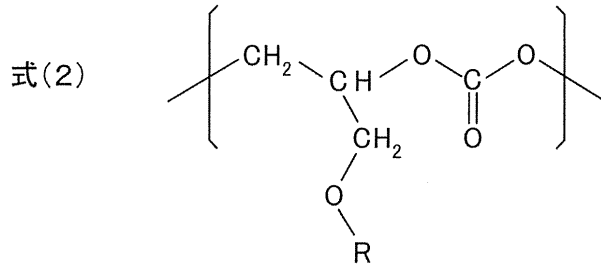
(式(2)の R が、エチル基、イソプロピル基及びメトキシエチル基の中から選ばれるい

ずれかを表す。)

【請求項 2】

下記式(2)で表される構成単位からなる脂肪族ポリカーボネートと、
電解質塩化合物と、
を含むことを特徴とする固体高分子電解質フィルム。

【化 2】



10

(式(2)のRが、エチル基、イソプロピル基及びメトキシエチル基の中から選ばれるいずれかを表す。)

【請求項 3】

30におけるイオン伝導度が $1 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ 以上であることを特徴とする請求項2に記載の固体高分子電解質フィルム。

20

【請求項 4】

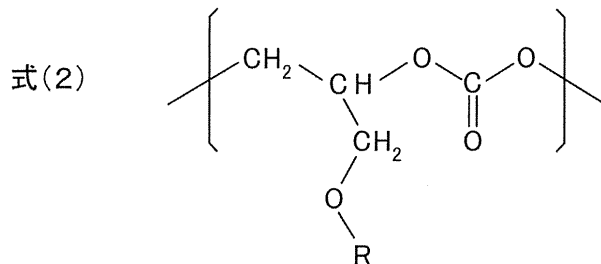
下記式(2)で表される構成単位からなる脂肪族ポリカーボネートと電解質塩化合物とを共通の溶媒に溶解して高分子電解質溶液を調製し、

前記高分子電解質溶液を基板上に拡げて高分子電解質溶液膜を調製し、

前記高分子電解質溶液膜中の前記溶媒を除去する

ことを特徴とする固体高分子電解質フィルムの製造方法。

【化 3】



30

(式(2)のRが、エチル基、イソプロピル基及びメトキシエチル基の中から選ばれるいずれかを表す。)

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

40

【0001】

本発明は、固体高分子電解質、固体高分子電解質フィルム、固体高分子電解質フィルムの製造方法及び脂肪族ポリカーボネートに関する。

【背景技術】

【0002】

固体高分子電解質(SPE)は、固体高分子中に塩を溶解し、解離イオンを輸送できることから、新しい電解質材料として注目されている。例えば、非特許文献1には、ポリエチレンオキシド(PEO)-金属塩複合体のイオニクス材料が記載されている。

また、特許文献1には、PEO等のポリエーテル結合を有する高分子に1種又は2種以上のアルカリ金属塩を配合したイオン伝導性高分子組成物が記載されている。特許文献2

50

と特許文献3には、ポリアルキレンカーボネートユニットを主鎖に有する有機高分子のユニットを有する有機高分子、金属塩並びにこれら有機高分子及び金属塩と相溶性の有機溶媒を含有してなる高分子固体電解質が記載されている。特許文献4には、例えば、エポキシ化合物と二酸化炭素の重合体とスルホン酸化合物からなるプロトン伝導性高分子固体電解質が記載されている。さらに、特許文献5には、希土類金属化合物及び還元性化合物の存在下、プロピレンオキシドを除く置換エポキシドと二酸化炭素を共重合するポリカーボネートの製法が記載されている。

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0003】

【非特許文献1】ライト(Wright)、“ブリティッシュポリマージャーナル(British Polymer Journal)”、英国、1975年、第7号、第319頁

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開2004-352757号公報

【特許文献2】特開平08-217868号公報

【特許文献3】特開平08-217869号公報

【特許文献4】特開2000-235812号公報

【特許文献5】特開2001-011170号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

ところで、ポリエチレンオキシド系材料(以下、「PEO系材料」と称することがある。)は、吸湿性や結晶性を有することから固体高分子電解質に用いる材料としては多くの改善点が残されている。例えば、材料としてスルホン酸化合物等を用いると吸湿性が低下しない傾向がある。また、固体電解質として用いる場合、有機溶媒が含まれるのは好ましくない。

このような背景の下、本発明者は、エポキシド化合物と二酸化炭素(CO₂)との共重合反応により得られる脂肪族ポリカーボネートに注目した。この脂肪族ポリカーボネートは、PEO系材料と比べ、結晶性の発現によるイオン導電率の低下等の問題が解消される。さらに、二酸化炭素の有効利用の観点からも期待される。

本発明の目的は、脂肪族ポリカーボネートを含む固体高分子電解質等を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明によれば、下記請求項に係る固体高分子電解質及び固体高分子電解質フィルムが提供される。

請求項1に係る発明は、エーテル結合を介して置換基が結合した構造を有する側鎖を備えた脂肪族ポリカーボネートと、電解質塩化合物と、を含有し、前記脂肪族ポリカーボネートは、グリシジルエーテル化合物と二酸化炭素との交互共重合体であって、下記式(2)で表される構成単位を有することを特徴とする固体高分子電解質である。

【0007】

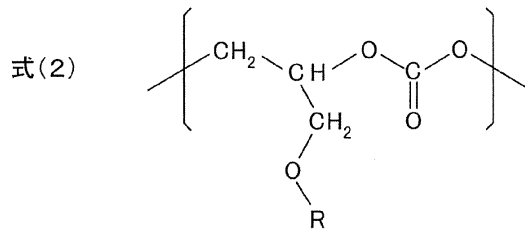
10

20

30

40

【化1】



10

【0008】

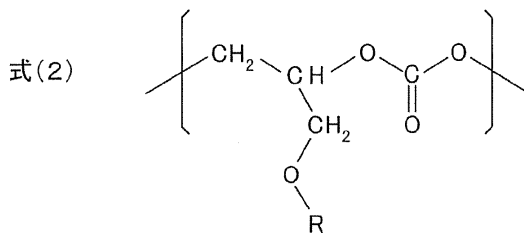
(式(2)のRが、エチル基、イソプロピル基及びメトキシエチル基の中から選ばれるいずれかを表す。)

【0009】

請求項2に係る発明は、下記式(2)で表される構成単位からなる脂肪族ポリカーボネートと、電解質塩化合物と、を含むことを特徴とする固体高分子電解質フィルムである。

【0010】

【化2】



20

【0011】

(式(2)のRが、エチル基、イソプロピル基及びメトキシエチル基の中から選ばれるいずれかを表す。)

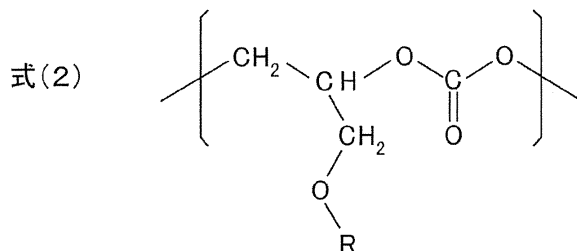
【0012】

請求項3に係る発明は、30におけるイオン伝導度が $1 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ 以上であることを特徴とする請求項2に記載の固体高分子電解質フィルムである。

請求項4に係る発明は、下記式(2)で表される構成単位からなる脂肪族ポリカーボネートと電解質塩化合物とを共通の溶媒に溶解して高分子電解質溶液を調製し、前記高分子電解質溶液を基板上に拡げて高分子電解質溶液膜を調製し、前記高分子電解質溶液膜中の前記溶媒を除去することを特徴とする固体高分子電解質フィルムの製造方法である。

【0013】

【化3】



40

【0014】

(式(2)のRが、エチル基、イソプロピル基及びメトキシエチル基の中から選ばれるいずれかを表す。)

【発明の効果】

50

【 0 0 1 8 】

請求項 1 に係る発明によれば、PEO系材料を用いる固体高分子電解質と比較して、固体高分子電解質材料における吸湿性や結晶性の発現によるイオン導電率の低下等の問題が解消する。

【 0 0 2 1 】

請求項 2 または 3 に係る発明によれば、固体高分子電解質フィルムが、リチウム二次電池等の電池に応用が可能となる。

【 0 0 2 2 】

請求項 4 に係る発明によれば、本構成を有しない場合と比較して、PEO系材料とは異なる分子構造を有する脂肪族ポリカーボネートを含む固体高分子電解質フィルムが容易に得られる。

10

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 2 4 】

【 図 1 】 ポリ (n - ブチルグリシジルエーテル / 二酸化炭素) 共重合体 (P (n B G E)) の ^1H - NMR スペクトル、 ^{13}C - NMR スペクトルである。

【 図 2 】 ポリ (t - ブチルグリシジルエーテル / 二酸化炭素) 共重合体 (P (t B G E)) の ^1H - NMR スペクトル、 ^{13}C - NMR スペクトルである。

【 図 3 】 ポリ (フェニルグリシジルエーテル / 二酸化炭素) 共重合体 (P (P G E)) の ^1H - NMR スペクトル、 ^{13}C - NMR スペクトルである。

【 図 4 】 ポリ (i - プロピルグリシジルエーテル / 二酸化炭素) 共重合体 (P (i P r G E)) の ^1H - NMR スペクトル、 ^{13}C - NMR スペクトルである。

20

【 図 5 】 ポリ (エチルグリシジルエーテル / 二酸化炭素) 共重合体 (P (E G E)) の ^1H - NMR スペクトル、 ^{13}C - NMR スペクトルである。

【 図 6 】 ポリ (メトキシエチルグリシジルエーテル / 二酸化炭素) 共重合体 (P (M e E t - G E)) の ^1H - NMR スペクトル、 ^{13}C - NMR スペクトルである。

【 図 7 】 実施例で使用した固体高分子電解質フィルムについて求めたイオン伝導度 () のアレニウスプロットである。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 2 5 】

以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。尚、本発明は、以下の実施の形態に限定されるものではなく、その要旨の範囲内で種々変形して実施することが出来る。

30

【 0 0 2 6 】

< 固体高分子電解質 >

本実施の形態が適用される固体高分子電解質は、成分として、(a) エーテル結合を介して置換基が結合した構造を有する側鎖を備えた脂肪族ポリカーボネートと、(b) 電解質塩化合物と、を含有する。以下、各成分について説明する。

【 0 0 2 7 】

< 脂肪族ポリカーボネート >

成分 (a) としての脂肪族ポリカーボネートは、主鎖にカーボネート基を有し、エーテル結合を介して置換基が結合した構造を有する側鎖を備えている。脂肪族ポリカーボネートの分子量は、特に限定されず、本実施の形態では、数平均分子量として $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^6$ の範囲が好ましい。

40

【 0 0 2 8 】

本実施の形態で使用する脂肪族ポリカーボネートの側鎖の構造は、下記式 (1) で表されることが好ましい。



式 (1) 中、R は、置換基を表し、脂肪族ポリカーボネートの主鎖とエーテル結合を介して結合している。置換基としては、例えば、脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基等が挙げられる。脂肪族炭化水素基としては、炭素数 1 ~ 22 の脂肪族炭化水素基が好ましい。具体的には、メチル基、エチル基、アリル基、n - ブチル基、t - ブチル基、オクチル

50

基、セチル基、ステアリル基、i - プロキル基、メトキシエチル基等が挙げられる。芳香族炭化水素基としては、炭素数 6 ~ 10 の芳香族炭化水素基が好ましい。具体的には、フェニル基、m - トリル基、o - トリル基、p - トリル基、 - ナフチル基、 - ナフチル基等が挙げられる。

これらの置換基の中でも、脂肪族炭化水素基が好ましく、特に、メトキシエチル基が好ましい。

【0029】

本実施の形態において、上記式(1)で表される構造を有する側鎖を備える脂肪族ポリカーボネートとしては、重合触媒の存在下、グリシジルエーテル化合物と二酸化炭素との共重合反応により得られる共重合体であることが好ましい。

ここで、グリシジルエーテル化合物としては、置換基として炭化水素基、芳香族炭化水素基を有するグリシジルエーテル化合物が挙げられる。置換基として炭化水素基を有するグリシジルエーテル化合物としては、例えば、メチルグリシジルエーテル、エチルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、n - ブチルグリシジルエーテル、t - ブチルグリシジルエーテル、オクチルグリシジルエーテル、セチルグリシジルエーテル、ステアリルグリシジルエーテル等が挙げられる。

また、置換基として芳香族炭化水素基を有するグリシジルエーテル化合物としては、例えば、フェニルグリシジルエーテル、グリシジル - m - トリルエーテル、グリシジル - o - トリルエーテル、グリシジル - p - トリルエーテル、グリシジル - - ナフチルエーテル、グリシジル - - ナフチルエーテル等が挙げられる。

グリシジルエーテル化合物は、1種又は2種以上を併用して用いることができる。

【0030】

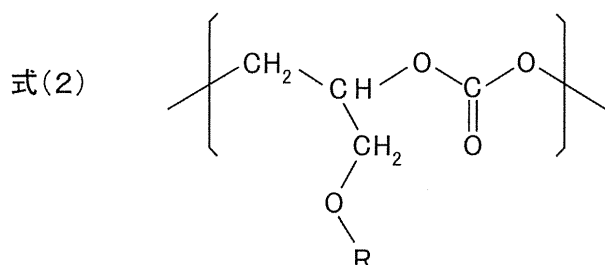
また、本実施の形態では、上記グリシジルエーテル化合物以外に、エチレンオキシド、又は、置換エポキシドを併用することができる。置換エポキシドとしては、例えば、プロピレンオキシド、エピクロロヒドリン、スチレンオキシド等が挙げられる。尚、本実施の形態では、エチレンオキシド又は置換エポキシドの使用量は、共重合反応における全モノマー中の10%以下であることが好ましい。

【0031】

本実施の形態で使用する脂肪族ポリカーボネートは、上述したグリシジルエーテル化合物と二酸化炭素との共重合反応により得られる共重合体の中でも、下記式(2)で表される構成単位(ユニット)を有するグリシジルエーテル化合物/二酸化炭素との交互共重合体であることが好ましい。

【0032】

【化4】



【0033】

ここで、式(2)中、Rは、上述した炭化水素基、芳香族炭化水素基を表す。

【0034】

本実施の形態では、前記式(2)のRが、下記式(3)で表される置換基であることが好ましい。



ここで、式(3)中、R₁は、炭素数1~4の直鎖状のアルキル基を表す。R₂は、当該R₁の1~4位に結合する1~7個の置換基であり、それぞれ独立に、炭素数1~3の

10

20

30

40

50

アルキル基、炭素数 2 又は 3 のアルケニル基、炭素数 2 又は 3 のアルキニル基、炭素数 1 又は 2 のアルコキシ基、炭素数 1 又は 2 のアルキルチオ基、メチルオキシカルボニル基、炭素数 2 又は 3 のアシル基、アセチルオキシ基、メチルカルボニルアミノ基、炭素数 1 又は 2 のスルフィニル基、炭素数 1 又は 2 のアルキルスルホニル基、炭素数 1 又は 2 のアルキルアミノ基、ハロゲン原子及び炭素数 0 ~ 3 のシリル基からなる群から選択される置換基を表す。

【 0 0 3 5 】

また、式 (3) 中、 R_1 が、メチル基又はエチル基であり、 R_2 が、 R_1 の 1 位又は 2 位に結合する 1 個の置換基であり、例えば、メチル基、メトキシ基、メチルチオ基、アセチル基、メチルスルフィニル基、メチルスルホニル基、ジメチルアミノ基、ハロゲン原子、シリル基及びトリメチルシリル基からなる群から選択される置換基であることがより好ましい。

10

【 0 0 3 6 】

さらに、式 (3) 中、 R_1 が、メチル基又はエチル基であり、 R_2 が、当該 R_1 の 1 位又は 2 位に結合するメチル基又はメトキシ基であることがさらに好ましい。

【 0 0 3 7 】

これらの中でも、式 (3) 中、記 R_1 がエチル基であり、 R_2 が、当該 R_1 の 2 位に結合するメトキシ基であることが特に好ましい。

【 0 0 3 8 】

< 重合触媒 >

20

本実施の形態において、上述したグリシジルエーテル化合物と二酸化炭素との共重合反応に使用する重合触媒は特に限定されないが、本実施の形態では、有機溶媒の存在下に酸化亜鉛とジカルボン酸とを接触させて得られる亜鉛系触媒が好ましい。

このような亜鉛系触媒を調製する際に用いるジカルボン酸としては、例えば、シュウ酸、マロン酸、琥珀酸、グルタル酸、アジピン酸、1, 5 - ペンタンジカルボン酸、1, 6 - ヘキサンジカルボン酸、1, 8 - オクタンジカルボン酸、1, 10 - デカンジカルボン酸等の脂肪族ジカルボン酸；フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、1, 2 - ナフタレンジカルボン酸、1, 3 - ナフタレンジカルボン酸、1, 4 - ナフタレンジカルボン酸、1, 5 - ナフタレンジカルボン酸、1, 6 - ナフタレンジカルボン酸、1, 7 - ナフタレンジカルボン酸、1, 8 - ナフタレンジカルボン酸、2, 3 - ナフタレンジカルボン酸、2, 5 - ナフタレンジカルボン酸、2, 6 - ナフタレンジカルボン酸、2, 7 - ナフタレンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸が挙げられる。これらの中でも、脂肪族ジカルボン酸が好ましく、特に、グルタル酸、アジピン酸が好ましい。ジカルボン酸は 1 種又は 2 種以上を混合して用いることができる。

30

【 0 0 3 9 】

また、亜鉛系触媒を調製する際に使用する有機溶媒としては、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、ジオキサン、テトラヒドロフラン、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、オキセタン、メタノール、エタノール、プロパノール、イソブタノール、酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピオン酸メチル、アセトニトリル、プロピオニトリル、ジメチルホルムアミド等が挙げられる。これらの有機溶媒は、1 種又は 2 種以上を混合して用いることができる。

40

グリシジルエーテル化合物と二酸化炭素との共重合反応に使用する重合触媒の使用量は、グリシジルエーテル化合物と重合触媒とのモル比 (グリシジルエーテル化合物 : 重合触媒) として、100 : 0.1 ~ 100 : 10、好ましくは 100 : 3 ~ 100 : 5 の範囲から選択される。

【 0 0 4 0 】

< 重合方法 >

グリシジルエーテル化合物と二酸化炭素との重合方法は特に限定されず、本実施の形態では、例えば、反応容器中にグリシジルエーテル化合物と重合触媒とを導入後、予め定められた圧力で反応容器中に二酸化炭素を導入し、共重合反応を行う方法が挙げられる。

50

【0041】

また、グリシジルエーテル化合物と二酸化炭素との共重合反応に際して、溶媒を用いることも可能である。このような溶媒としては、例えば、ペンタン、ヘキサン、オクタン、デカン、シクロヘキサン等の脂肪族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素；クロロメタン、メチレンジクロリド、クロロホルム、四塩化炭素、1,1-ジクロロエタン、1,2-ジクロロエタン、エチルクロリド、トリクロロエタン、1-クロロプロパン、2-クロロプロパン、1-クロロブタン、2-クロロブタン、1-クロロ-2-メチルプロパン、クロルベンゼン、プロモベンゼン等のハロゲン化炭化水素等が挙げられる。有機溶媒とグリシジルエーテル化合物とは、容積比（溶媒：モノマー）で0：100～99：1、好ましくは50：50～90：10の範囲で用いられることが好ましい。これらの溶媒を1種または2種以上を組み合わせ用いることができる。

10

【0042】

二酸化炭素の圧力は特に限定されないが、本実施の形態では、0.1MPa～20MPa、好ましくは1MPa～10MPaの範囲から選択される。重合温度は、本実施の形態では、-20～100、好ましくは20～80の範囲から選択される。

重合反応の時間は特に限定されないが、本実施の形態では、30分～100時間、好ましくは1～50時間、さらに好ましくは1～300時間の範囲である。

重合反応は、回分式、半連続式、連続式のいずれの方法において行なうことができる。

重合反応終了の後、ろ過等の操作により触媒残渣を反応生成物から除去する。また、例えば、希酸、希アルカリの水溶液による洗浄を行うことによって除去できる。

20

グリシジルエーテル化合物と二酸化炭素との共重合体（脂肪族ポリカーボネート）は、反応溶液から重合溶媒を除去することにより回収する。重合溶媒を除去する方法としては、例えば、フラッシュ乾燥、蒸発乾固等の直接乾燥法；反応溶液を脂肪族ポリカーボネートの貧溶媒中で析出させる析出凝固法等が挙げられる。

【0043】

<電解質塩化合物>

本実施の形態が適用される固体高分子電解質の成分（b）としての電解質塩化合物としては、従来の固体高分子電解質に用いられている金属塩が挙げられる。金属塩としてはリチウム塩が好ましい。具体的には、例えば、LiBr、LiCl、LiI、LiSCN、LiBF₄、LiAsF₆、LiClO₄、CH₃COOLi、CF₃COOLi、LiCF₃SO₃、LiPF₆、LiN(CF₃SO₂)₂、LiC(CF₃SO₂)₃等が挙げられる。

30

これらの中でも、LiN(CF₃SO₂)₂（リチウムビストリフルオロメタンスルホニルイミド：LiTFSI）が好ましい。また、金属塩としては、上述のリチウム塩のアニオンと、リチウム以外のアルカリ金属、例えばカリウム、ナトリウム等との塩を使用することもできる。これらの金属塩は、1種又は2種以上を併用することができる。

【0044】

本実施の形態が適用される固体高分子電解質における成分（b）（電解質塩化合物）の使用量は、金属塩の種類や脂肪族ポリカーボネートの種類等に応じて適宜選択され、特に限定されない。本実施の形態では、成分（b）（電解質塩化合物）の使用量は、成分（a）の脂肪族ポリカーボネートの1ユニット：成分（b）のモル比が、100：1～1：1、好ましくは、20：1～5：1の範囲になるように選択される。

40

【0045】

<固体高分子電解質フィルム>

本実施の形態が適用される固体高分子電解質は、種々の方法により膜の形態に成形され、固体高分子電解質フィルムとして使用することができる。成膜方法としては特に限定されないが、例えば、固体高分子電解質の成分（a）（脂肪族ポリカーボネート）と成分（b）（電解質塩化合物）とを共通の溶媒に溶解した溶液を調製し、この溶液を平坦な基板に広げ、溶媒を蒸発させてフィルムを得るキャスト法；成分（a）と成分（b）とを混練し、押出成形機によりフィルム状の押出す押出成形法等が挙げられる。

50

【実施例】

【0046】

以下に、実施例に基づき本実施の形態をさらに詳細に説明する。尚、本実施の形態は以下の実施例に限定されない。

【0047】

(1) 脂肪族ポリカーボネートの分子量の測定

実施例に使用した脂肪族ポリカーボネートの分子量は、ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)を用いて測定し、標準ポリスチレンの分子量に換算した。溶媒にはクロロホルムを用いた。検出器として、屈折計(RI)を用いた。但し、ポリ(フェニルグリシジルエーテル/二酸化炭素)共重合体についてはUV検出器を用いた。測定条件は、流速1.0 ml/minである。測定は、各種共重合体のクロロホルム溶液を調製し、この溶液をろ過した後、200 μlを注入した。結果を後述する表1に示す。

10

【0048】

(2) 脂肪族ポリカーボネート、固体高分子電解質のガラス転移温度(Tg)の測定

実施例に使用した脂肪族ポリカーボネート、固体高分子電解質のガラス転移温度(Tg)は、示差走査熱量測定(Differential Scanning Calorimetry, DSC)により測定した。試料容器にアルミニウムパンを用い、基準物質は大気(空容器)とした。測定条件は、温度範囲を-100 ~ +200、昇温速度を10 /minとした。結果を後述する表1に示す。

20

【0049】

(3) 各種脂肪族ポリカーボネートのNMR測定

実施例に使用した各種脂肪族ポリカーボネートは、核磁気共鳴分光法(¹H-NMR, ¹³C-NMR, 日本電子株式会社製JEOL EX-400)を用い、その構造を確認した。溶媒には、d-クロロホルム(CDC1₃ wt% TMS)を用いた。

【0050】

(4) 固体高分子電解質フィルムのイオン伝導度()の測定

実施例において使用した固体高分子電解質フィルムのイオン伝導度()は、試料を1対の電極(SUS製:厚さ10 mm×幅15 mm×長さ10 mm)で挟んだ測定セルを作成し、これを用いて複素インピーダンスを測定し、次式に基づきイオン伝導度()を算出した。

30

$$= d / (R \cdot A)$$

(式中、Rはバルク抵抗値、dは試料の厚さ、Aは電極の面積である。)

複素インピーダンスの測定を行うと、電位勾配に沿ったイオンの泳動と同時に、電気二重層の充放電、電極反応などが起こるために、周波数依存性を示す。この周波数依存性を、実数部を横軸、虚数部を縦軸とした平面にプロット(Cole-Coleプロット)し、その軌跡を説明する等価回路の値(抵抗値)を求めた。

測定温度は、30、40、60、80、100である。イオン伝導度()の測定結果を、後述する表1に示す。

また、複素インピーダンスの測定結果から算出したイオン伝導度()を用い、測定温度の逆数(1000/T)を横軸、イオン伝導度の対数(log)を縦軸に取ったアレニウスプロットを作成した。結果を図4に示す。

40

【0051】

(5) 試料の調製

(A) 重合触媒

以下の操作に従い、亜鉛系触媒としてグルタル酸亜鉛(ZnGA)を調製した。

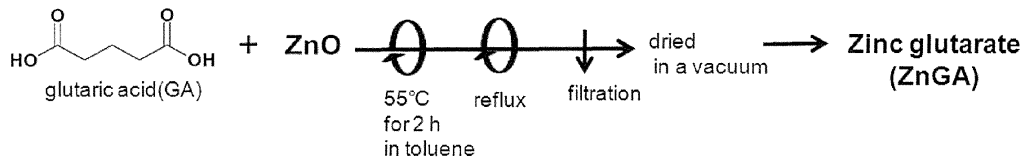
酸化亜鉛(ZnO: 関東化学株式会社製)とグルタル酸(GA: 関東化学株式会社製)を、モル比で1:0.99になるよう秤量した。これらの試薬を200 mlナスフラスコ中で、90 mlのトルエンとともに55 で4時間攪拌し、その後、140 前後で24時間還流を行った。この際、副生物として水が生じるため、反応によって生じる水を回収するDean-Stark管を組み込んだ。

50

反応終了後、反応生成物をアセトンにより数回洗浄し、次いで、ろ集した。続いて、反応生成物を、デシケーター中でダイアフラムポンプを用いて減圧乾燥を行った後、80で真空乾燥を行った。その後、スパチュラを用いて反応生成物を細かく砕き、さらに120で真空乾燥を行って、白色パウダー状のZnGAを得た。以下に、ZnOとグルタル酸との合成スキームを示す。

【0052】

【化5】



10

【0053】

(B) 脂肪族ポリカーボネート

(a) 脂肪族ポリカーボネートの調製

以下の操作に従い、各種脂肪族ポリカーボネートを調製した。

まず、グリシジルエーテル化合物として以下の6種類の化合物を準備した。各化合物は、予め、モレキュラーシーブ(4)により脱水処理を行った。

- ・ n - ブチルグリシジルエーテル (nBGE, 関東化学株式会社製)
- ・ t - ブチルグリシジルエーテル (tBGE, ALDRICH社製)
- ・ フェニルグリシジルエーテル (PGE, 関東化学株式会社製)
- ・ i - プロピルグリシジルエーテル (iPrGE, 東京化成株式会社製)
- ・ エチルグリシジルエーテル (EGE, 東京化成株式会社製)
- ・ メトキシエチルグリシジルエーテル (MeEt-GE)

20

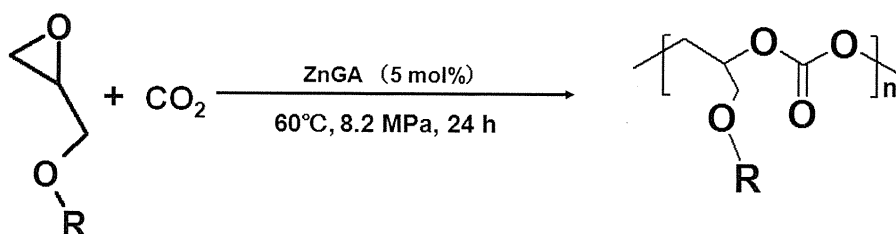
【0054】

次に、グリシジルエーテル化合物と、前述したように予め合成したZnGA(重合触媒)を、モル比で20:1になるよう秤量し、圧力容器内で攪拌した。これらの作業はすべて、アルゴン雰囲気下のグローブボックス内で行った。続いて、圧力容器内をCO₂でパージした後、送液ポンプによりCO₂を圧力容器内に導入し、圧力容器内の圧力を8.2MPaにし、60で24時間、重合反応を行った。以下に、グリシジルエーテル化合物と二酸化炭素との合成スキームを示す。

30

【0055】

【化6】



40

【0056】

反応終了後、圧力容器の内容物にクロロホルムを加えたクロロホルム溶液を調製し、これを吸引ろ過することによりZnGAを取り除いた。次に、ろ液を、ロータリーエバポレーターを用いて濃縮溶液にした後、攪拌しているメタノール中に滴下し、生成物を沈殿させた。

その後、生成物は、デシケーター中でダイアフラムポンプを用いて減圧乾燥を行い、次いで、60で真空乾燥を行って、白色・ゴム状の脂肪族ポリカーボネートをそれぞれ得

50

た。

【0057】

(b) 脂肪族ポリカーボネートの分析結果

図1は、ポリ(n-ブチルグリシジルエーテル/二酸化炭素)共重合体(P(nBGE))の¹H-NMRスペクトル、¹³C-NMRスペクトルである。図2は、ポリ(t-ブチルグリシジルエーテル/二酸化炭素)共重合体(P(tBGE))の¹H-NMRスペクトル、¹³C-NMRスペクトルである。図3は、ポリ(フェニルグリシジルエーテル/二酸化炭素)共重合体(P(PGE))の¹H-NMRスペクトル、¹³C-NMRスペクトルである。図4は、ポリ(i-プロピルグリシジルエーテル/二酸化炭素)共重合体(P(iPrGE))の¹H-NMRスペクトル、¹³C-NMRスペクトルである。図5は、ポリ(エチルグリシジルエーテル/二酸化炭素)共重合体(P(EGE))の¹H-NMRスペクトル、¹³C-NMRスペクトルである。図6は、ポリ(メトキシエチルグリシジルエーテル/二酸化炭素)共重合体(P(MeEt-GE))の¹H-NMRスペクトル、¹³C-NMRスペクトルである。

10

【0058】

図1に示したポリ(n-ブチルグリシジルエーテル/二酸化炭素)共重合体(P(nBGE))の¹H-NMRスペクトル及び¹³C-NMRスペクトルを一例に取り、各ピークの帰属を説明する。

【0059】

<¹H-NMRスペクトル>

- 5.01 ppm (-CH₂-CH-O-COO-)
- 4.27~4.43 ppm (-CH₂-CH-O-COO)
- 3.60~3.79 ppm (-CH₂-O-(CH₂)₃-CH₃)
- 3.39~3.46 ppm (-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃)
- 1.52~1.75 ppm (-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃)
- 1.26~1.36 ppm (-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃)
- 0.89~0.92 ppm (-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃)

20

尚、各種共重合体の¹H-NMRスペクトルにおいて、グリシジルエーテル化合物と二酸化炭素との共重合反応の進行に伴うエポキシ基の開環の影響を受け、グリシジルエーテル化合物の2.5 ppm, 2.8 ppm, 3.15 ppm付近に見られるエポキシ環由来のピークが小さくなっていることが分かる。

30

【0060】

<¹³C-NMRスペクトル>

- 154.13~154.24 ppm (-O-C=O-O)
- 76.69~77.40 ppm (CDCl₃)
- 73.68~74.33 ppm (CH₂-CH-O-COO)
- 70.58~71.84 ppm (-CH₂-O-CH₂- , -CH₂-O-CH₂-)
- 68.21~68.29 ppm (-CH₂-CH-O-COO-)
- 31.49~31.56 ppm (-O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃)
- 19.12~19.19 ppm (-O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃)
- 13.80 ppm (-O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃)

40

尚、各種共重合体の¹³C-NMRスペクトルにおいて、CO₂とエポキシドの共重合によるカーボネート基由来のピークを、154 ppm付近に確認した。

【0061】

(実施例1~実施例6、比較例1,2)

表1に示したグリシジルエーテル化合物(モノマー)と二酸化炭素を用いて得られた脂肪族ポリカーボネート0.1gをクロロホルム20mlに溶解し、クロロホルム溶液(濃度0.5%)を調製した。次に、このクロロホルム溶液に電解質塩化合物としてリチウムビストリフルオロスルホニルイミド(LiTFSI)を添加し、均一に拡散させた。LiTFSIの添加量は、脂肪族ポリカーボネートの1ユニットに対し10mol%である。

50

次に、脂肪族ポリカーボネートとLiTFSIを含むクロロホルム溶液からクロロホルムを除去し、厚さ0.3mm程度のキャストフィルムを調製した。クロロホルムの除去は、ダイヤフラムポンプによる減圧乾燥後、さらに、60℃で真空乾燥を行った。

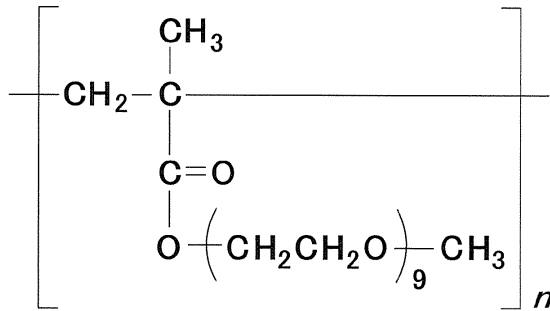
このような操作により調製した固体高分子電解質フィルム（キャストフィルム）について、前述した操作により、ガラス転移温度及び複素インピーダンスを測定した。複素インピーダンスの測定結果から、イオン伝導度()を求めた。結果を表1に示す。

また、図7は、実施例で使用した固体高分子電解質フィルムについて求めたイオン伝導度()のアレニウスプロットである。

尚、比較のため、非晶性のポリエーテル系材料として、ポリエチレングリコールメタクリレート系材料(P(MEO))/LiTFSIを含む固体高分子電解質フィルムと、ポリ(エチレンオキシド-メトキシジエチレングリコールグリシジルエーテル-アシルグリシジルエーテル)共重合体(P(EO/EM2/AGE))/LiTFSIを含む固体高分子電解質フィルムとを調製し、実施例1と同様に複素インピーダンスの測定を行った。ポリエチレングリコールメタクリレート系材料(P(MEO))の構造は以下の通りである。結果を表1に示す。

【0062】

【化7】

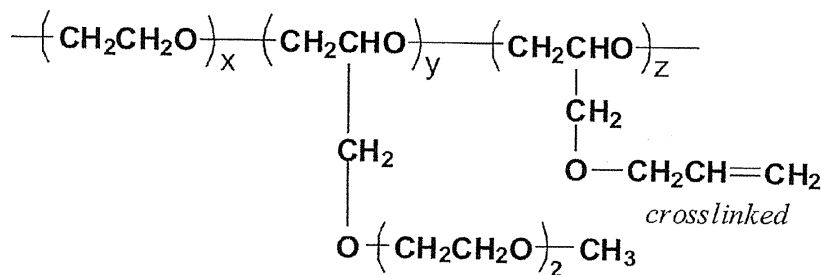


【0063】

また、P(EO/EM2/AGE)の構造は以下の通りである。

【0064】

【化8】



【0065】

10

20

30

40

【表 1】

	脂肪族ポリカーボネート			電解質塩化合物 (10mol%)	固体高分子電解質フィルム			
	モノマー	数平均分子量 (Mw/Mn)	ガラス転移温度 (°C)		ガラス転移温度 (°C)	イオン伝導度 (σ) 30°C (S/cm)	イオン伝導度 (σ) 80°C (S/cm)	
実施例	1	PGE	1.5×10^4 (4.5)	45	LiTFSI	41	-	1.1×10^{-9}
	2	nBGE	1.9×10^5 (2.3)	-24	LiTFSI	-20	5.8×10^{-8}	7.8×10^{-6}
	3	tBGE	4.4×10^4 (1.5)	9	LiTFSI	18	-	3.4×10^{-7}
	4	iPrGE	-	-5	LiTFSI	-22	-	3.2×10^{-5}
	5	EGE	-	-2	LiTFSI	-25	1.9×10^{-7}	3.0×10^{-5}
	6	MeEt-GE	1.7×10^4 (2.1)	-45	LiTFSI	-55	2.2×10^{-6}	1.2×10^{-4}
比較例	1	[P(MEO)]	-	-	LiTFSI	-51	2.4×10^{-5}	4.6×10^{-4}
	2	[P(EO/EM2/AGE)]	-	-69	LiTFSI	-	1.3×10^{-5}	2.7×10^{-4}

10

20

【 0 0 6 6 】

表 1 中、のモノマー、ポリマー及び電解質塩化合物は以下の通りである。

<モノマー等>

P G E : フェニルグリシジルエーテル

n B G E : n - ブチルグリシジルエーテル

t B G E : t - ブチルグリシジルエーテル

i P r G E : i - プロピルグリシジルエーテル

E G E : エチルグリシジルエーテル

M e E t - G E : メトキシエチルグリシジルエーテル

P (M E O) : ポリエーテル系材料

P (E O / E M 2 / A G E) : ポリ(エチレンオキシド - メトキシジエチレングリコールグリシジルエーテル - アリルグリシジルエーテル)

共重合体

<電解質塩化合物>

L i T F S I : リチウムビストリフルオロスルホニルイミド

【 0 0 6 7 】

図 7 に、実施例で使用した固体高分子電解質フィルムについて求めたイオン伝導度 () (表 1) のアレニウスプロットを示した。

40

表 1 に示す結果から、脂肪族ポリカーボネートと L i T F S I を含む固体高分子電解質フィルムは、良好なイオン伝導度 () を示すことが分かる。

特に、図 7 に示すアレニウスプロットの結果から、ポリ(メトキシエチルグリシジルエーテル/二酸化炭素)共重合体 (P (M e E t - G E)) - L i T F S I を含む固体高分子電解質フィルムの場合 (実施例 6)、P (M E O) 系材料を使用した場合 (比較例 1) と同等なイオン伝導度 () を示すことが分かる。表 1 に示すように、80 におけるイオン伝導度 () は $1.2 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ であり、P (M E O) 系材料のイオン伝導度 () は $4.6 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ である。

【 0 0 6 8 】

50

さらに、表 1 に示すように、DSC 測定の結果から、ポリ(i プロピルグリシジルエーテル / 二酸化炭素) 共重合体又はポリ(エチルグリシジルエーテル / 二酸化炭素) 共重合体あるいはポリ(メトキシエチルグリシジルエーテル / 二酸化炭素) 共重合体に L i T F S I を添加すると(実施例 4 , 実施例 5 及び実施例 6 参照)、ポリ(i プロピルグリシジルエーテル / 二酸化炭素) 共重合体のガラス転移温度(- 5) 又はポリ(エチルグリシジルエーテル / 二酸化炭素) 共重合体のガラス転移温度(- 2) あるいはポリ(メトキシエチルグリシジルエーテル / 二酸化炭素) 共重合体のガラス転移温度(- 4 5) より、固体高分子電解質フィルムのガラス転移温度(- 2 2 , - 2 5 , - 5 5) が低下することが分かる。これは、L i T F S I がガラス転移温度を低下させる働きがあるアニオンを含むため、共重合体の可塑化が促進されたと考えられる。

10

【 0 0 6 9 】

以上、詳述したように、本発明で使用する脂肪族ポリカーボネートは、エチレンオキシド構造に依存しない分子設計に基づくものである。そのため、イオン伝導メカニズムが新しい機構に基づき成り立つと考えられ、従来の固体高分子電解質におけるイオン伝導度を超える可能性が期待できる。また、吸湿性や力学強度の問題も克服できることから、イオニクス材料としての応用性が広がり、新しい用途開拓につながる可能性が考えられる。

一方、従来の P E O 系材料を用いる固体高分子電解質は、イオン伝導度の理論的な限界が指摘されており、実用的な数値に達成することが困難であると考えられている。さらに、P E O 系材料は吸湿性が高く、力学的強度も不十分であることから、密封型の電池等に用途が限定され、さらなる用途開拓が難しいとされている。

20

【 0 0 7 0 】

さらに、本発明で使用する脂肪族ポリカーボネートは、二酸化炭素を原料として採用することができる点から、低環境負荷のもとで固体高分子電解質を製造できるメリットがある。現代社会の経済活動から排出される二酸化炭素を有効利用し、高付加価値の新材料が得られれば、社会的・産業的にも注目に値する技術になり得ると考えられる。

またさらに、本発明で使用する脂肪族ポリカーボネートは、主鎖にカーボネート基を有し、炭素、水素、酸素のみから構成されている。このため、生分解性を発現し自然界の微生物により加水分解を受ける可能性が考えられる。これにより、廃棄の際、土壌に埋め立てることが可能な電池の開発が考えられる。

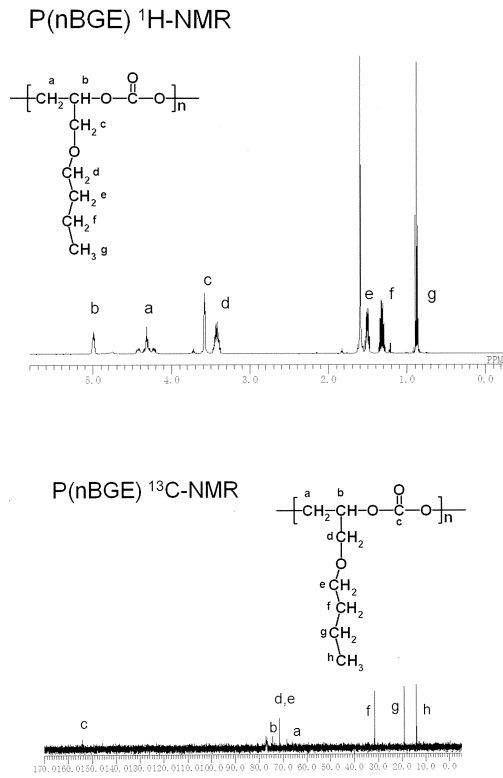
【 産業上の利用可能性 】

30

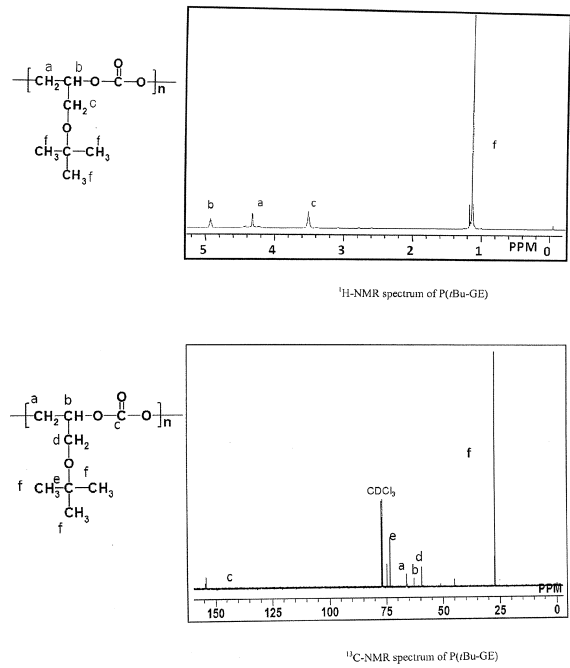
【 0 0 7 1 】

本発明に係る固体高分子電解質、固体高分子電解質フィルムは、リチウム二次電池に代表される電池の電解質材料としての応用が可能である。さらに、フレキシブルディスプレイ、電子ペーパー、ウェアブル電子デバイス等の、軽量化・薄膜化が可能で、且つ、液漏れせずに安全で高機能な次世代エレクトロニクスのための電源として適用が考えられる。またさらに、人工筋肉、帯電防止剤、導電塗料、太陽電池等のイオニクス分野への展開が考えられる。

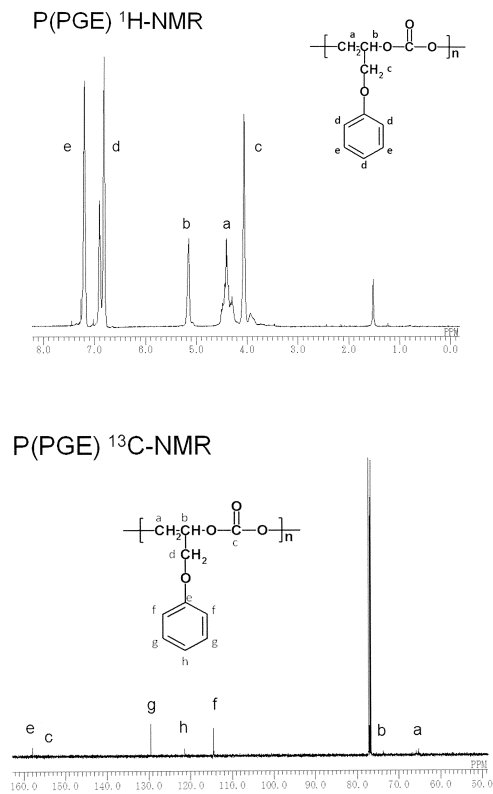
【 図 1 】



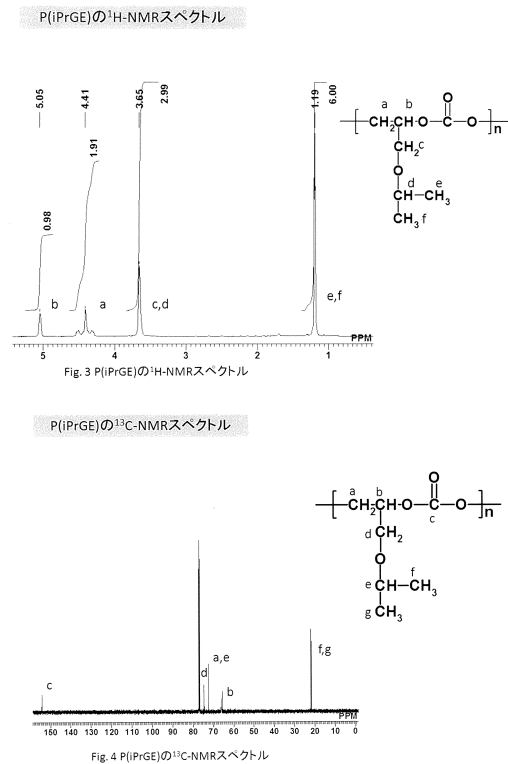
【 図 2 】



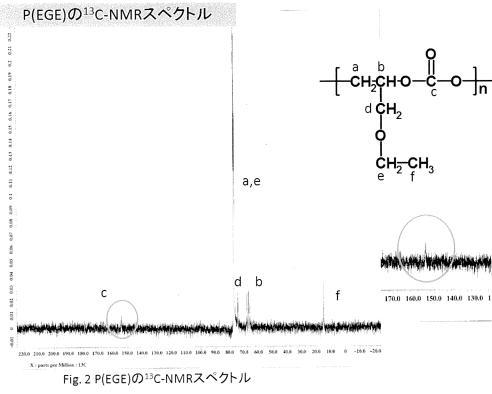
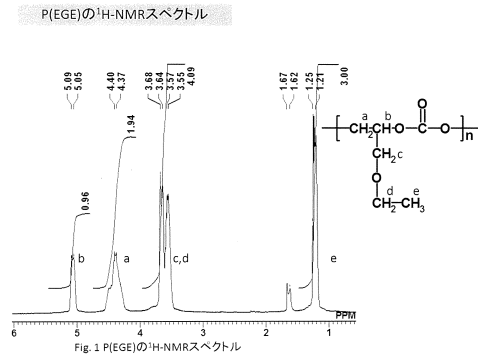
【 図 3 】



【 図 4 】

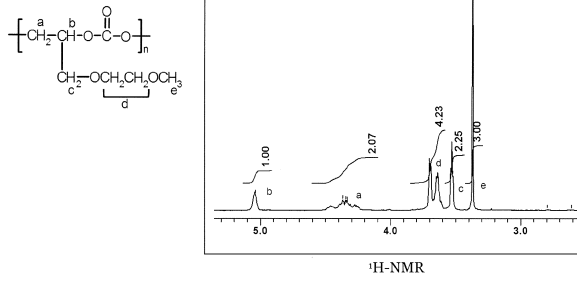


【 図 5 】

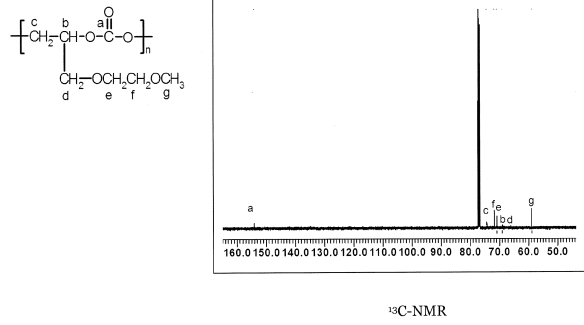


【 図 6 】

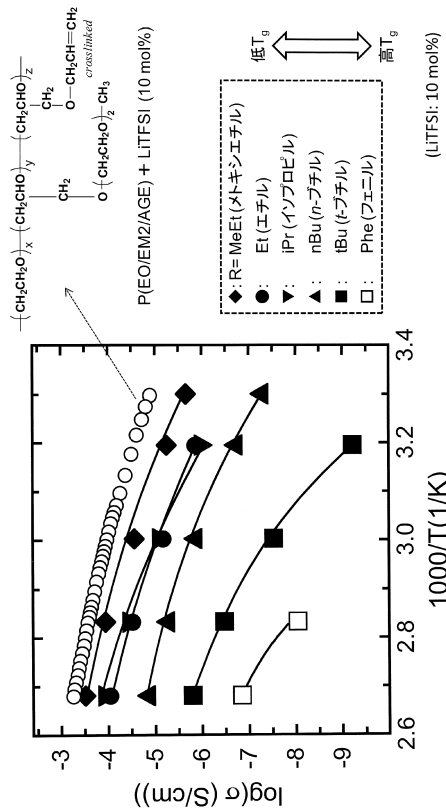
P(MeEt-GE) ¹H-NMR



P(MeEt-GE) ¹³C-NMR



【 図 7 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
H 0 1 M 10/0565 (2010.01) H 0 1 B 13/00 Z
H 0 1 M 10/0565

(56)参考文献 特開2001-011170(JP,A)
特開2002-025335(JP,A)
Jan Lukaszczyk, 外3名, Synthesis and Modification of Functional Polycarbonates with Pe
ndant Allyl Groups, Macromolecular Bioscience, 2001年, 1巻7号, 282-289p

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H 0 1 B 1 / 0 6
H 0 1 M 1 0 / 0 5 - 1 0 / 0 5 8 7