

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4374980号
(P4374980)

(45) 発行日 平成21年12月2日(2009. 12. 2)

(24) 登録日 平成21年9月18日(2009. 9. 18)

(51) Int.Cl.	F I
HO 1 B 1/06 (2006. 01)	HO 1 B 1/06 A
HO 1 G 9/025 (2006. 01)	HO 1 G 9/00 3 O 1 G
HO 1 G 9/032 (2006. 01)	HO 1 G 9/02 3 2 1
GO 1 N 27/406 (2006. 01)	GO 1 N 27/58 Z
HO 1 M 8/02 (2006. 01)	HO 1 M 8/02 P
請求項の数 31 (全 45 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号	特願2003-355456 (P2003-355456)	(73) 特許権者	000002853
(22) 出願日	平成15年10月15日(2003. 10. 15)		ダイキン工業株式会社
(65) 公開番号	特開2004-349240 (P2004-349240A)		大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号
(43) 公開日	平成16年12月9日(2004. 12. 9)		梅田センタービル
審査請求日	平成17年4月27日(2005. 4. 27)	(74) 代理人	100065226
(31) 優先権主張番号	特願2002-375091 (P2002-375091)		弁理士 朝日奈 宗太
(32) 優先日	平成14年12月25日(2002. 12. 25)	(74) 代理人	100098257
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		弁理士 佐木 啓二
(31) 優先権主張番号	特願2003-124312 (P2003-124312)	(74) 代理人	100117112
(32) 優先日	平成15年4月28日(2003. 4. 28)		弁理士 秋山 文男
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(72) 発明者	荒木 孝之
			大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン 工業株式会社淀川製作所内
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 含フッ素エーテル鎖を含む含フッ素ポリマーからなる固体電解質

(57) 【特許請求の範囲】

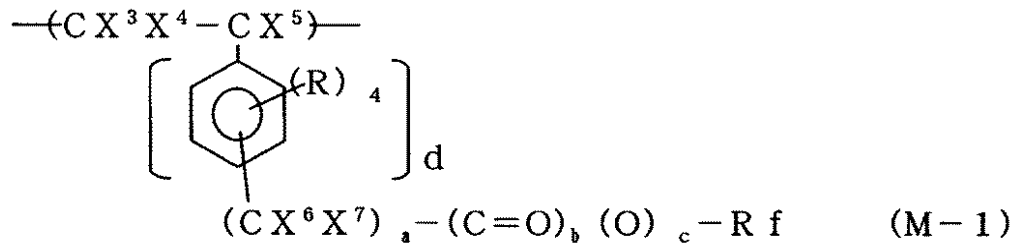
【請求項 1】

(I) 極性の非イオン性の官能基 Y を有する式(1)：

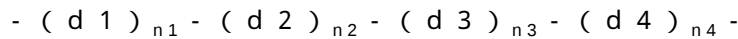
- (M 1) - (A 1) - (A) - (1)

(式中、構造単位 M 1 は含フッ素エーテル由来の式(D)の構造単位を側鎖に有する単量体(m 1)由来の構造単位であって、式(D)の構造単位同士が2個以上連続的に結合しない；構造単位 A 1 は単量体(m 1)と共重合可能な単量体(a 1)由来の構造単位；構造単位 A は単量体(m 1)および(a 1)と共重合可能な単量体(a)由来の構造単位であって、構造単位 M 1 または A 1 の少なくとも一方の少なくとも一部に極性の非イオン性の官能基 Y を有し、構造単位 M 1 が極性の非イオン性の官能基 Y を有する場合は構造単位 A 1 と A は同じであってもよい)で示され、構造単位 M 1 を 1 ~ 1 0 0 モル%、構造単位 A 1 を 0 ~ 9 9 モル%、構造単位 A を 0 ~ 9 9 モル%含む数平均分子量 5 0 0 ~ 1 0 0 0 0 0 0 の非晶性含フッ素ポリマーであって、
構造単位 M 1 が、式(M - 1)：

【化 1】



(式中、 X^3 および X^4 は同じかまたは異なり、HまたはF； X^5 はH、F、 CH_3 または CF_3 ； X^6 および X^7 は同じかまたは異なり、H、Fまたは CF_3 ；R fは含フッ素エーテル由来の式(D)：



(式中、

(d 1)は $\text{---(OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{)---}$ 、

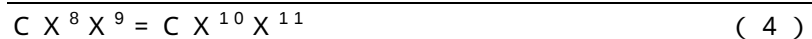
(d 2)は $\text{---(OCFX}^1\text{CF}_2\text{)---}$ または $\text{---(OCF}_2\text{CFX}^1\text{)---}$

(d 3)は $\text{---(OCFX}^2\text{)---}$ 、

(d 4)は $\text{---(OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{)---}$ または $\text{---(OCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{)---}$

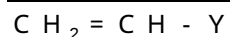
； n_1 、 n_2 、 n_3 、 n_4 は同じかまたは異なり0または1以上の整数で、かつ $n_1 + n_2 + n_3 + n_4$ が1～4の整数； X^1 、 X^2 は同じかまたは異なりFまたは CF_3)で示される構造単位Dを側鎖に1～4個含む炭素数2～1000の1価の含フッ素有機基であって構造単位Dが直鎖状に2個以上結合しておらず、極性の非イオン性官能基Yは有していてもいなくてもよい；Rは同じかまたは異なり、H、F、炭素数1～5の炭化水素基または炭素数1～5の含フッ素アルキル基；aは0～3の整数；b、c、dは同じかまたは異なり、0または1)で示される含フッ素エチレン性単量体に由来する構造単位M-1であり、

極性の非イオン性官能基Yを有さない構造単位A1およびAが、式(4)：



(式中、 X^8 、 X^9 、 X^{10} 、 X^{11} は同じかまたは異なり、H、F、Cl、 CH_3 または CF_3)で示されるフッ素原子を含むかまたは含まないオレフィン類に由来する構造単位であり、

極性の非イオン性官能基Yを有する構造単位A1およびAが、式：



で示されるエチレン性単量体に由来する構造単位

であることを特徴とする非晶性の含フッ素ポリマー、および

(II) 電解質化合物

を含み、交流複素インピーダンス法で測定したイオン伝導性が $2.5 \times 10^{-10} \sim 1.0 \times 10^{-1} \text{ S/cm}$ である含フッ素高分子固体電解質。

【請求項 2】

(I) 極性の非イオン性の官能基Yを有する式(1)：



(式中、構造単位M1は含フッ素エーテル由来の式(D)の構造単位を側鎖に有する単量体(m1)由来の構造単位であって、式(D)の構造単位同士が2個以上連続的に結合しない；構造単位A1は単量体(m1)と共重合可能な単量体(a1)由来の構造単位；構造単位Aは単量体(m1)および(a1)と共重合可能な単量体(a)由来の構造単位であって、構造単位M1またはA1の少なくとも一方の少なくとも一部に極性の非イオン性の官能基Yを有し、構造単位M1が極性の非イオン性の官能基Yを有する場合は構造単位A1とAは同じであってもよい)で示され、構造単位M1を1～100モル%、構造単位A1を0～99モル%、構造単位Aを0～99モル%含む数平均分子量500～1000000の非晶性含フッ素ポリマーであって、

10

20

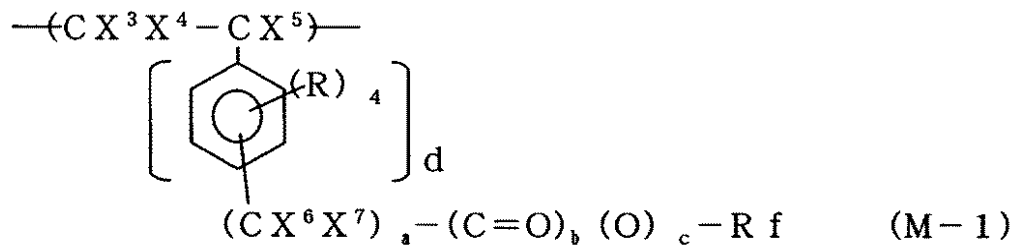
30

40

50

構造単位 M 1 が、式 (M - 1) :

【化 2】



10

(式中、 X^3 および X^4 は同じかまたは異なり、HまたはF； X^5 はH、F、 CH_3 または CF_3 ； X^6 および X^7 は同じかまたは異なり、H、Fまたは CF_3 ；R fは含フッ素エーテル由来の式 (D) :

- (d 1)_{n1} - (d 2)_{n2} - (d 3)_{n3} - (d 4)_{n4} -

(式中、

(d 1)は - (O C F₂ C F₂ C F₂) - 、

(d 2)は - (O C F X¹ C F₂) - または - (O C F₂ C F X¹) -

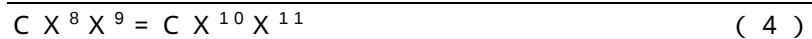
(d 3)は - (O C F X²) - 、

(d 4)は - (O C H₂ C F₂ C F₂) - または - (O C F₂ C F₂ C H₂) -

；n 1、n 2、n 3、n 4は同じかまたは異なり0または1以上の整数で、かつn 1 + n 2 + n 3 + n 4が1～4の整数；X¹、X²は同じかまたは異なりFまたは CF_3)で示される構造単位Dを側鎖に1～4個含む炭素数2～100の1価の含フッ素有機基であって構造単位Dが直鎖状に2個以上結合しておらず、極性の非イオン性官能基Yは有していてもいなくてもよい；Rは同じかまたは異なり、H、F、炭素数1～5の炭化水素基または炭素数1～5の含フッ素アルキル基；aは0～3の整数；b、c、dは同じかまたは異なり、0または1)で示される含フッ素エチレン性単量体に由来する構造単位M - 1であり

20

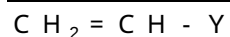
極性の非イオン性官能基Yを有さない構造単位A 1およびA が、式 (4) :



(式中、 X^8 、 X^9 、 X^{10} 、 X^{11} は同じかまたは異なり、H、F、Cl、 CH_3 または CF_3)で示されるフッ素原子を含むかまたは含まないオレフィン類に由来する構造単位であり

30

極性の非イオン性官能基Yを有する構造単位A 1およびA が、式 :



で示されるエチレン性単量体に由来する構造単位

であることを特徴とする非晶性の含フッ素ポリマー、

(I I) 電解質化合物、および

(I I I) 有機溶媒および/または水

を含み、交流複素インピーダンス法で測定したイオン伝導性が25℃で $10^{-10} \sim 10^{-1} \text{ S/cm}$ である含フッ素高分子固体電解質。

40

【請求項 3】

非晶性含フッ素ポリマー (I) が、構造単位 M 1として、少なくとも含フッ素エーテル由来の前記式 (D) の構造単位を側鎖に有し、かつ極性の非イオン性の官能基Yを有する単量体由来の構造単位であって、前記式 (D) の構造単位同士が2個以上連続的に結合しない構造単位 M 1 aを有する非晶性含フッ素ポリマーである請求項 1または2記載の含フッ素高分子固体電解質。

【請求項 4】

非晶性含フッ素ポリマーが、構造単位 M 1 aを50モル%以上含んでいる請求項 3記載の含フッ素高分子固体電解質。

【請求項 5】

50

極性の非イオン性の官能基 Y を有する非晶性含フッ素ポリマー (I) が、式 (2) :



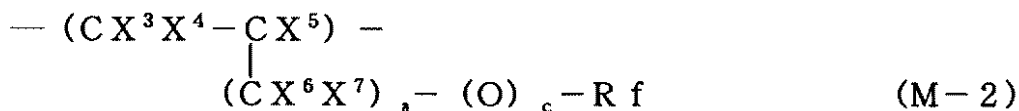
(式中、構造単位 M2 は含フッ素エーテル由来の前記 (D) の構造単位を側鎖に有する単量体 (m2) 由来の構造単位であって、前記式 (D) の構造単位同士が 2 個以上連続的に結合しておらず、かつ極性の非イオン性官能基 Y を有さない；構造単位 A2 は単量体 (m2) と共重合可能であってかつ極性の非イオン性の官能基 Y を有する単量体 (a2) 由来の構造単位；A は単量体 (m2) および (a2) と共重合可能な単量体 (a) 由来の構造単位) であって、構造単位 M2 を 1 ~ 99 モル%、構造単位 A2 を 1 ~ 99 モル%、構造単位 A を 0 ~ 98 モル% 含む数平均分子量 500 ~ 100000 の非晶性含フッ素ポリマーである請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の含フッ素高分子固体電解質。

10

【請求項 6】

構造単位 (M-1) が、式 (M-2) :

【化 3】



(式中、X³、X⁴、X⁵、X⁶、X⁷、Rf、a および c は前記と同じ) で示される含フッ素エチレン性単量体に由来する構造単位 M-2 である請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の含フッ素高分子固体電解質。

20

【請求項 7】

構造単位 (M-2) が、式 (M-2a) :

【化 4】



(式中、Rf は前記と同じ) で示される含フッ素エチレン性単量体に由来する構造単位である請求項 6 記載の含フッ素高分子固体電解質。

【請求項 8】

30

構造単位 (M-1) が、式 (M-3) :

【化 5】



(式中、X³、X⁴、X⁵ および Rf は前記と同じ) で示される含フッ素エチレン性単量体に由来する構造単位 M-3 である請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の含フッ素高分子固体電解質。

40

【請求項 9】

非晶性含フッ素ポリマー (I) が、極性の非イオン性の官能基 Y をポリマー側鎖中に含有する非晶性含フッ素ポリマーである請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の含フッ素高分子固体電解質。

【請求項 10】

非晶性含フッ素ポリマー (I) が、ポリマー側鎖中に式 (D1) :

【化 6】



(式中、R¹ は 2 ~ 4 価の有機基、Y は極性の非イオン性の官能基；n5 は 0 または 1；

50

n 6 は 1 ~ 3 の整数 ; D は前記と同じ) の構造単位を含有する非晶性含フッ素ポリマーである請求項 9 記載の含フッ素高分子固体電解質。

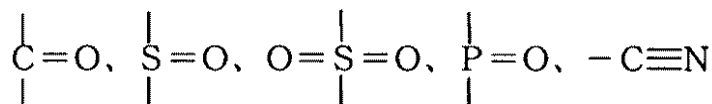
【請求項 1 1】

式 (M - 1)、(M - 2)、(M - 2 a) または (M - 3) における R f が R f¹ (R f¹ は請求項 1 0 記載の構造単位 D 1 を 1 ~ 4 個含む炭素数 2 ~ 1 0 0 の 1 価の含フッ素有機基) である請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の含フッ素高分子固体電解質。

【請求項 1 2】

極性の非イオン性の官能基 Y が、

【化 7】



10

のいずれかの原子団を有する少なくとも 1 種の官能基である請求項 1 ~ 1 1 のいずれかに記載の含フッ素高分子固体電解質。

【請求項 1 3】

極性の非イオン性の官能基 Y が、水酸基、カルボン酸エステル類、スルホン酸エステル類、リン酸エステル類、カルボン酸アミド類、スルホン酸アミド類、リン酸アミド類、カルボン酸イミド類、スルホン酸イミド類、リン酸イミド類、カーボネート類、ニトリル類、アミン類、ヒドロキシルアミン類、アミジン類、ヒドラジン類、オキシム類、カーバメート類、尿素類、イミン類およびアミンオキシド類よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種である請求項 1 ~ 1 1 のいずれかに記載の含フッ素高分子固体電解質。

20

【請求項 1 4】

極性の非イオン性の官能基 Y がヒドロキシル基である請求項 1 ~ 1 1 のいずれかに記載の含フッ素高分子固体電解質。

【請求項 1 5】

電解質化合物 (I I) がイオン性高分子またはその塩 (I I c) から選ばれる少なくとも 1 種である請求項 1 ~ 1 4 のいずれかに記載の含フッ素高分子固体電解質。

【請求項 1 6】

イオン性高分子またはその塩 (I I c) が、 $-\text{SO}_3^-$ または $-\text{COO}^-$ の少なくとも 1 つをもつ含フッ素ポリマーである請求項 1 5 記載の含フッ素高分子固体電解質。

30

【請求項 1 7】

請求項 1 ~ 1 6 のいずれかに記載の含フッ素高分子固体電解質を用いてなる電気化学デバイス。

【請求項 1 8】

請求項 1 ~ 1 6 のいずれかに記載の含フッ素高分子固体電解質を用いてなる電池。

【請求項 1 9】

請求項 1 ~ 1 6 のいずれかに記載の含フッ素高分子固体電解質を用いてなるキャパシタ。

【請求項 2 0】

請求項 1 ~ 1 6 のいずれかに記載の含フッ素高分子固体電解質を用いてなる固体表示素子。

40

【請求項 2 1】

請求項 1 ~ 1 6 のいずれかに記載の含フッ素高分子固体電解質を用いてなるセンサー。

【請求項 2 2】

(I b) 含フッ素エーテル由来の式 (D) :

- (d 1)_{n1} - (d 2)_{n2} - (d 3)_{n3} - (d 4)_{n4} -

(式中、

(d 1) は - (O C F₂ C F₂ C F₂) - 、

(d 2) は - (O C F X¹ C F₂) - または - (O C F₂ C F X¹) -

(d 3) は - (O C F X²) - 、

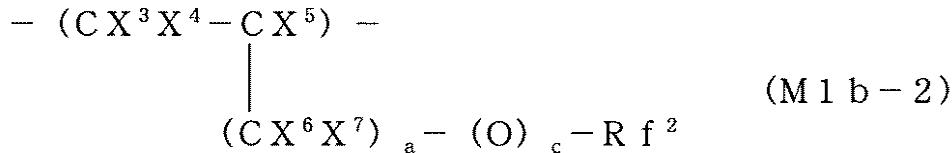
50

(d4) は - (OCH₂CF₂CF₂) - または - (OCF₂CF₂CH₂) -
 ; n₁、n₂、n₃、n₄ は同じかまたは異なり 0 または 1 以上の整数で、かつ n₁ + n₂ + n₃ + n₄ が 1 ~ 4 の整数 ; X¹、X² は同じかまたは異なり F または CF₃ で示される構造単位 D を側鎖に有する繰り返し単位を有する (ただし側鎖中には構造単位 (D) 同士が 2 個以上連続的に結合しない) 非晶性のヒドロキシル基またはスルホン酸アミド基含有含フッ素ポリマーであって、式 (1b) :



(式中、構造単位 M1b は式 (M1b-2) :

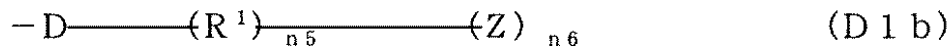
【化 8】



10

(式中、X³およびX⁴は同じかまたは異なり、HまたはF ; X⁵はH、F、CH₃またはCF₃ ; X⁶およびX⁷は同じかまたは異なり、H、FまたはCF₃ ; Rf²は式 (D1b) :

【化 9】

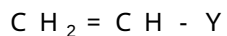


20

(式中、R¹は 2 ~ 4 価の有機基 ; n₅ は 0 または 1 ; n₆ は 1 ~ 3 の整数 ; D は前記式 (D) と同じ ; Z はヒドロキシル基またはスルホン酸アミド基。ただし、構造単位 (D) 同士が 2 個以上連続的に結合しない) を 1 ~ 4 個含む炭素数 2 ~ 100 の 1 価のヒドロキシル基またはスルホン酸アミド基含有含フッ素有機基 ; a は 0 ~ 3 の整数 ; c は 0 または 1) で示されるヒドロキシル基またはスルホン酸アミド基含有含フッ素エチレン性単量体 (m1b) に由来する構造単位 ; 構造単位 A は単量体 (m1b) と共重合可能な単量体 (a) 由来の構造単位であって、ヒドロキシル基およびスルホン酸アミド基を有さない場合は、式 (4) :



(式中、X⁸、X⁹、X¹⁰、X¹¹は同じかまたは異なり、H、F、Cl、CH₃またはCF₃) で示されるフッ素原子を含むかまたは含まないオレフィン類に由来する構造単位であり、ヒドロキシル基またはスルホン酸アミド基を有する場合は、式 :



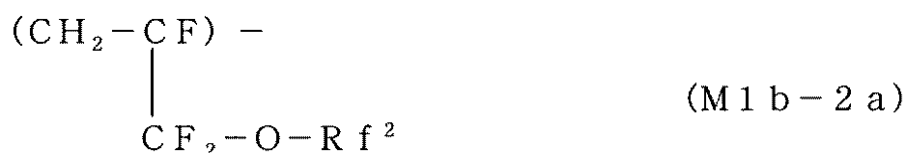
で示されるエチレン性単量体に由来する構造単位) で表わされる構造単位 M1b を 1 ~ 100 モル%、構造単位 A を 0 ~ 99 モル% 含む数平均分子量 500 ~ 1000000 の非晶性ヒドロキシル基またはスルホン酸アミド基含有含フッ素ポリマー、および (IIc) イオン性高分子またはその塩から選ばれる少なくとも 1 種を含み、交流複素インピーダンス法で測定したイオン伝導性が 25 で 10⁻¹⁰ ~ 10⁻¹ S/cm である含フッ素高分子固体電解質。

【請求項 23】

40

ヒドロキシル基またはスルホン酸アミド基含有含フッ素ポリマー (Ib) において、構造単位 M1b が、式 (M1b-2a) :

【化 10】



(式中、Rf²は前記式 (M1b-2) の Rf²と同じ) で示されるヒドロキシル基またはスルホン酸アミド基含有含フッ素エチレン性単量体に由来する構造単位である請求項 22

50

記載の含フッ素高分子固体電解質。

【請求項 2 4】

ヒドロキシル基またはスルホン酸アミド基含有含フッ素ポリマー（I b）が、構造単位 M 1 b を 50 モル % 以上含んでいる請求項 2 2 または 2 3 記載の含フッ素高分子固体電解質。

【請求項 2 5】

ヒドロキシル基またはスルホン酸アミド基含有含フッ素ポリマー（I b）の数平均分子量が 500 ~ 10000 である請求項 2 2 ~ 2 4 のいずれかに記載の含フッ素高分子固体電解質。

【請求項 2 6】

イオン性高分子またはその塩（I I c）が、 $-SO_3^-$ または $-COO^-$ の少なくとも 1 つをもつ含フッ素ポリマーである請求項 2 2 ~ 2 5 のいずれかに記載の含フッ素高分子固体電解質。

【請求項 2 7】

請求項 2 2 ~ 2 6 のいずれかに記載の含フッ素高分子固体電解質を用いてなる電気化学デバイス。

【請求項 2 8】

請求項 2 2 ~ 2 6 のいずれかに記載の含フッ素高分子固体電解質を用いてなる電池。

【請求項 2 9】

請求項 2 2 ~ 2 6 のいずれかに記載の含フッ素高分子固体電解質を用いてなるキャパシタ。

【請求項 3 0】

請求項 2 2 ~ 2 6 のいずれかに記載の含フッ素高分子固体電解質を用いてなる固体表示素子。

【請求項 3 1】

請求項 2 2 ~ 2 6 のいずれかに記載の含フッ素高分子固体電解質を用いてなるセンサー。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、特定の含フッ素エーテル由来の構造単位を持つ側鎖と非イオン性の官能基とを有する非晶性含フッ素高分子ポリマーおよび電解質化合物、要すればさらに溶媒により構成される含フッ素高分子固体電解質に関する。

【0002】

かかる含フッ素高分子固体電解質は、電気化学デバイス、特に各種の電池、キャパシタ、固体表示素子、センサーなどの電解質として有用である。

【背景技術】

【0003】

従来、電池、キャパシタ、センサーなどの電気化学デバイスを構成する電解質として用いられるイオン伝導体は、イオン伝導性が良好な点から溶液またはペースト状のものが用いられてきた。しかし、これらの性状のものは液漏れによる機器の損傷、発火などの安全性からの問題があり、また素子の収容ケース封口時での液の飛散が生ずることから高度な封口技術が必要となったり、さらにまた、電解液を含浸させるセパレータを必要としデバイスの超小型化、薄型化に限界があるなどの問題が指摘されている。

【0004】

これに対し、無機結晶性物質、無機ガラス、有機高分子系物質などの固体電解質が提案されている。無機系の材料としては、 $\beta-Al_2O_3$ などのセラミックスが代表的であるが、これらのセラミックスは 300 以上の高温でのみイオン伝導性を示すため、常温での動作を前提とした電池への適用が不可となるなど、適用する用途が限られている。また、セラミックスは極めてもろく、デバイス組み立て時や使用中に破損したり、成形が困難であるなどの欠点を抱えており、実用的ではない。

10

20

30

40

50

【 0 0 0 5 】

一方、有機系高分子物質は一般に加工性、成形性に優れ、得られる固体電解質が柔軟性、曲げ加工性を有し、応用されるデバイス設計の自由度が高くなることなどの点から、その開発が期待されている。現在、代表的な有機系の固体イオン伝導性高分子としてはポリエチレンオキサイド (P E O) / 無機塩複合体があるが、電解液を含まない場合はイオン伝導性が低く実用的ではない。そのため、アモルファスなポリプロピレンオキサイド (P P O) や側鎖にオリゴエチレンオキシド鎖をもつ P E O 誘導体が検討されているが、未だイオン伝導性は充分ではない (たとえば特許文献 1、特許文献 2、特許文献 3 など)。

【 0 0 0 6 】

また、P E O / 無機塩複合体に有機溶媒などの可塑剤を適量添加することでイオン伝導度を向上させる試みがあるが、混合物が流動性をもち固体状態を維持できないため、デバイス組み立て作業が困難になる、より発火しやすくなる、強度が低いなどの欠点をもつようになる。

【 0 0 0 7 】

含フッ素高分子物質のイオン伝導性材料は、これまで主に側鎖末端に $-SO_3^-$ 、 $-COO^-$ といったアニオン性の官能基をもつ高分子が検討されてきた。これらの含フッ素ポリマーは高分子アニオンとして作用し、カチオンだけを伝導させるシングルイオン伝導体として作用するため、適用用途が限定され、燃料電池用電解質、イオン交換膜の用途で主に検討されてきた (たとえば特許文献 4、非特許文献 1、非特許文献 2 など)。

【 0 0 0 8 】

イオン性の官能基をもたない含フッ素高分子物質を用いたイオン伝導性材料としては、ポリビニリデンフルオライドやポリビニリデンフルオライド - ヘキサフルオロプロペン共重合体 / 電解液の複合体がリチウム電池用のゲル電解質として広く検討されてきた (たとえば非特許文献 3、特許文献 5 など)。ポリビニリデンフルオライドからなるポリマー電池は電気化学的に安定であり、フッ素原子を含むことからポリマー自体は燃えにくい特徴があるが、温度を上げると電解液がポリマーよりにじみでる欠点をもつ。電解液の保持性を改良する目的でビニリデンフルオライド - ヘキサフルオロプロペン共重合体がいられるが、ポリマー自体にはイオン伝導性がないため固体電解質としては使えず、また、ゲル電解質としても充分なイオン伝導性を得るためには電解液を多量に含ませなければならず、その結果、液漏れによる機器の損傷、発火などの安全性の問題、素子の収容ケース封口時での液の飛散、高度な封口技術の必要性などの問題が残る。

【 0 0 0 9 】

一方、P P O のメチル基をトリフルオロメチルにした P P O 誘導体が主にリチウム電池用電解質として検討されてきた (たとえば特許文献 6、特許文献 7、特許文献 8、特許文献 9 など)。しかし、電解液を含まなければイオン伝導性が低い、耐酸化性および耐熱性が充分でない、機械的強度が低いなどのほか、アクリル系の架橋助剤で架橋した架橋体では電気化学的に不安定であるという欠点をもつ。

【 0 0 1 0 】

【特許文献 1】特願平 8 - 1 1 3 4 9 6 号公報

【特許文献 2】特願平 8 - 1 7 3 4 3 5 号公報

【特許文献 3】特願平 8 - 1 8 3 1 8 6 号公報

【特許文献 4】米国特許第 3, 2 8 2, 8 7 5 号明細書

【特許文献 5】米国特許第 5, 2 9 6, 3 1 8 号明細書

【特許文献 6】特願平 6 - 1 0 3 7 6 4 号公報

【特許文献 7】特開平 8 - 2 1 7 8 7 2 号公報

【特許文献 8】特開平 8 - 2 2 2 2 7 0 号公報

【特許文献 9】特開平 9 - 4 8 8 3 2 号公報

【非特許文献 1】ジャーナル・オブ・パワー・ソース (J o u r n a l o f P o w e r S o u r c e s), No. 2 9, p. 3 9 9 (1 9 9 0)

【非特許文献 2】ジャーナル・オブ・エレクトロケミカル・ソサイエティ (J o u r n a

10

20

30

40

50

l of electrochemical Society), No. 135, p. 2209 (1988)

【非特許文献3】ポリマー・ビュルティン(Polymer Bulletin), Vol. 7, p. 271-275 (1982)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

本発明の目的は、高いイオン伝導性を有し、電気化学的にも熱的にも安定であり、かつ安全である固体電解質を提供することにある。さらには、電池、キャパシター、エレクトロクロミック素子などの電気化学デバイスの薄型化、小型化、軽量化に対応可能な強度を有する含フッ素高分子固体電解質を提供することにある。

10

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明者らは鋭意検討の結果、特定の含フッ素エーテル由来の構造単位を側鎖にもち、かつ非イオン性の官能基を含有する特定の含フッ素重合体と電解質化合物とからなる固体電解質、またさらに溶媒を含んでなる固体電解質が、優れたイオン伝導性をもち、耐酸性が高く、かつ電気化学的にも熱的にも安定であり、しかも十分な強度をもち得ることを見出し、本発明を完成した。

【0013】

また、かかる固体電解質はこれらの特性を生かして、各種の電気化学デバイスに適用可能な電解質であることを見出した。

20

【0014】

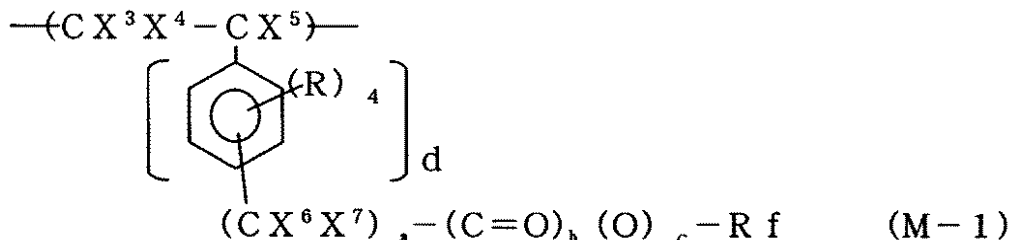
すなわち本発明の第1は、

(I) 極性の非イオン性の官能基Yを有する式(1)：

- (M1) - (A1) - (A) - (1)

(式中、構造単位M1は含フッ素エーテル由来の式(D)の構造単位を側鎖に有する単量体(m1)由来の構造単位であって、式(D)の構造単位同士が2個以上連続的に結合しない；構造単位A1は単量体(m1)と共重合可能な単量体(a1)由来の構造単位；構造単位Aは単量体(m1)および(a1)と共重合可能な単量体(a)由来の構造単位であって、構造単位M1またはA1の少なくとも一方の少なくとも一部に極性の非イオン性の官能基Yを有し、構造単位M1が極性の非イオン性の官能基Yを有する場合は構造単位A1とAは同じであってもよい)で示され、構造単位M1を1~100モル%、構造単位A1を0~99モル%、構造単位Aを0~99モル%含む数平均分子量500~1000000の非晶性含フッ素ポリマーであって、構造単位M1が、式(M-1)：

30



40

(式中、X³およびX⁴は同じかまたは異なり、HまたはF；X⁵はH、F、CH₃またはCF₃；X⁶およびX⁷は同じかまたは異なり、H、FまたはCF₃；Rfは含フッ素エーテル由来の式(D)：

- (d1)_{n1} - (d2)_{n2} - (d3)_{n3} - (d4)_{n4} -

(式中、

(d1)は - (OCF₂CF₂CF₂) - 、

(d2)は - (OCFX¹CF₂) - または - (OCF₂CFX¹) -

50

(d 3) は - (O C F X²) - 、
 (d 4) は - (O C H₂ C F₂ C F₂) - または - (O C F₂ C F₂ C H₂) -
 ; n 1、n 2、n 3、n 4 は同じかまたは異なり 0 または 1 以上の整数で、かつ n 1 + n 2 + n 3 + n 4 が 1 ~ 4 の整数 ; X¹、X² は同じかまたは異なり F または C F₃) で示される構造単位 D を側鎖に 1 ~ 4 個含む炭素数 2 ~ 1 0 0 の 1 価の含フッ素有機基であって構造単位 D が直鎖状に 2 個以上結合しておらず、極性の非イオン性官能基 Y は有していてもいなくてもよい ; R は同じかまたは異なり、H、F、炭素数 1 ~ 5 の炭化水素基または炭素数 1 ~ 5 の含フッ素アルキル基 ; a は 0 ~ 3 の整数 ; b、c、d は同じかまたは異なり、0 または 1) で示される含フッ素エチレン性単量体に由来する構造単位 M - 1 であり

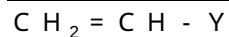
10

極性の非イオン性官能基 Y を有さない構造単位 A 1 および A が、式 (4) :



(式中、X⁸、X⁹、X¹⁰、X¹¹ は同じかまたは異なり、H、F、C l、C H₃ または C F₃) で示されるフッ素原子を含むかまたは含まないオレフィン類に由来する構造単位であり

極性の非イオン性官能基 Y を有する構造単位 A 1 および A が、式 :



で示されるエチレン性単量体に由来する構造単位

であることを特徴とする非晶性の含フッ素ポリマー、および

(II) 電解質化合物

20

を含み、交流複素インピーダンス法で測定したイオン伝導性が 2 5 で 1 0⁻¹⁰ ~ 1 0¹ S / c m である含フッ素高分子固体電解質に関する。

【 0 0 1 5 】

また本発明の第 2 は、

(I) 前記非イオン性官能基を含有する非晶性含フッ素ポリマー、

(II) 電解質化合物、および

(III) 有機溶媒および / または水

を含み、交流複素インピーダンス法で測定したイオン伝導性が 2 5 で 1 0⁻¹⁰ ~ 1 0¹ S / c m である含フッ素高分子固体電解質に関する。

【 0 0 1 6 】

30

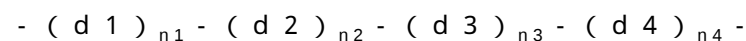
かかる非晶性含フッ素ポリマー (I) において、含フッ素エーテル由来の構造単位 D は側鎖中に存在するが、加えて主鎖中にも存在していてもよい。

【 0 0 1 7 】

本発明の第 3 は、上記含フッ素高分子固体電解質を用いてなる電気化学デバイス、特に各種の電池、キャパシタ、固体表示素子、各種センサーなどにも関する。

【 0 0 1 8 】

本発明の第 4 は、(I b) 含フッ素エーテル由来の式 (D) :



(式中、

(d 1) は - (O C F₂ C F₂ C F₂) - 、

40

(d 2) は - (O C F X¹ C F₂) - または - (O C F₂ C F X¹) -

(d 3) は - (O C F X²) - 、

(d 4) は - (O C H₂ C F₂ C F₂) - または - (O C F₂ C F₂ C H₂) -

; n 1、n 2、n 3、n 4 は同じかまたは異なり 0 または 1 以上の整数で、かつ n 1 + n 2 + n 3 + n 4 が 1 ~ 4 の整数 ; X¹、X² は同じかまたは異なり F または C F₃) で示される構造単位 D を側鎖に有する繰り返し単位を有する (ただし側鎖中には構造単位 (D) 同士が 2 個以上連続的に結合しない) 非晶性のヒドロキシル基またはスルホン酸アミド基

含有含フッ素ポリマーであって、式 (1 b) :

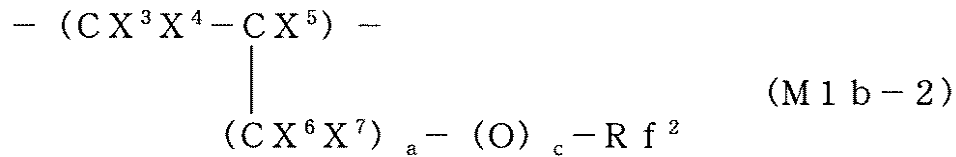


(式中、構造単位 M 1 b は式 (M 1 b - 2) :

50

【 0 0 1 9 】

【 化 1 】



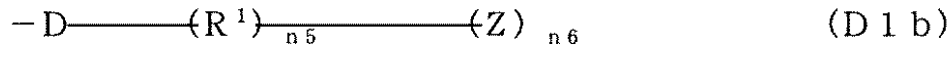
【 0 0 2 0 】

(式中、 X^3 および X^4 は同じかまたは異なり、HまたはF； X^5 はH、F、 CH_3 または CF_3 ； X^6 および X^7 は同じかまたは異なり、H、Fまたは CF_3 ； R f^2 は式(D 1 b)：

10

【 0 0 2 1 】

【 化 2 】



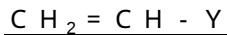
【 0 0 2 2 】

(式中、 R^1 は2～4価の有機基； $n5$ は0または1； $n6$ は1～3の整数；Dは前記式(D)と同じ；Zはヒドロキシル基またはスルホン酸アミド基。ただし、構造単位(D)同士が2個以上連続的に結合しない)を1～4個含む炭素数2～100の1価のヒドロキシル基またはスルホン酸アミド基含有含フッ素有機基；aは0～3の整数；cは0または1)で示されるヒドロキシル基またはスルホン酸アミド基含有含フッ素エチレン性単量体(m 1 b)に由来する構造単位；構造単位Aは単量体(m 1 b)と共重合可能な単量体(a)由来の構造単位であって、ヒドロキシル基およびスルホン酸アミド基を有さない場合は、式(4)：

20



(式中、 X^8 、 X^9 、 X^{10} 、 X^{11} は同じかまたは異なり、H、F、Cl、 CH_3 または CF_3)で示されるフッ素原子を含むかまたは含まないオレフィン類に由来する構造単位であり、ヒドロキシル基またはスルホン酸アミド基を有する場合は、式：



で示されるエチレン性単量体に由来する構造単位)で表わされる構造単位M 1 bを1～100モル%、構造単位Aを0～99モル%含む数平均分子量500～1000000の非晶性ヒドロキシル基またはスルホン酸アミド基含有含フッ素ポリマー、および(I I c)イオン性高分子またはその塩から選ばれる少なくとも1種を含み、交流複素インピーダンス法で測定したイオン伝導性が25℃で $10^{-10} \sim 10^{-1} \text{ S/cm}$ である含フッ素高分子固体電解質に関する。

30

【 0 0 2 3 】

本発明の第5は、上記非晶性ヒドロキシル基含有含フッ素ポリマー(I b)およびイオン性高分子またはその塩から選ばれる少なくとも1種(I I c)からなる含フッ素高分子固体電解質を用いてなる電気化学デバイス、特に各種の電池、キャパシタ、固体表示素子、各種センサーなどにも関する。

40

【 0 0 2 4 】

本発明において「非晶性」とは、DSC(示差走査熱量計)を用いて、1st runを昇温速度10℃/分で200℃まで上げ、200℃で1分間維持したのち降温速度10℃/分で25℃まで冷却し、ついで昇温速度10℃/分で昇温したときに、実質的に融解に基づく吸熱ピークが観測されないか、もしくは融解熱量が1 J/g以下である性質を示す。

【 発明の効果 】

【 0 0 2 5 】

本発明によれば、優れたイオン伝導性をもち、耐酸化性が高く、かつ電気化学的にも熱的にも安定であり、しかも十分な強度をもち得る固体電解質を提供することができる。か

50

かる固体電解質はこれらの特性を生かして、各種の電気化学デバイスに適用可能な電解質である。また、本発明の含フッ素高分子固体電解質はファブ리케이션が容易で大面積化に対応でき、かつ安全であるから、大型のバッテリーやキャパシタにも適用可能な電解質である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0026】

本発明の固体電解質の特徴は、含フッ素ポリマー（I）として、

（d1）は $-(OCF_2CF_2CF_2)_{n1}-$ 、

（d2）は $-(OCFX^1CF_2)_{n2}-$ または $-(OCF_2CFX^1)_{n2}-$

（d3）は $-(OCFX^2)_{n3}-$ 、

（d4）は $-(OCH_2CF_2CF_2)_{n4}-$ または $-(OCF_2CF_2CH_2)_{n4}-$

（ X^1 および X^2 は前記と同じ）

で示される含フッ素エーテル単位を1個または1種または2種以上を2～4連鎖で有する構造単位Dを含む点にある。連鎖が5以上のときは電解質材料（II）との混和性が不充分となったり、機械的特性が低下したりする。

【0027】

連鎖中に含む単位（d1）～（d4）の種類および組合せは特に限定されず、単一の単位の連鎖であってもよいし、2種以上の組合せでもよい。好ましいものとしては、たとえば単位（d1）、（d2）などがあげられるが、これらに限定されるものではない。

【0028】

この構造単位Dを含む含フッ素ポリマー（I）を使用することにより、従来用いられてきたPEOに比べ、イオン伝導性、耐熱、耐酸化性、安全性などの点で向上した特性を有する固体電解質を提供できる。

【0029】

したがって、構造単位Dの含有量が少なくなれば、その効果は限られたものとなる。構造単位Dの好ましい含有量はポリマー（I）の10重量%以上であり、望ましくは50重量%以上である。10重量%より少なくなると上記の優れた特性が不充分となる。

【0030】

また、極性の非イオン性官能基Yはポリマーの主鎖または側鎖のいずれか一方、または両者に結合していてもよいが、イオン伝導性のさらなる向上や電解質材料（II）との分散性が良好な点から側鎖に結合していることが好ましい。

【0031】

つぎに極性の非イオン性官能基Yを有し、かつ構造単位Dを側鎖に有する非晶性含フッ素ポリマー（I）について説明する。

【0032】

構造単位Dを側鎖中に有する非晶性含フッ素ポリマー（I）としては、つぎの式（1）で示されるものが好ましくあげられる。

式（1）：



（式中、構造単位M1は含フッ素エーテル由来の前記式（D）の構造単位を側鎖に有する単量体（m1）由来の構造単位であって、前記式（D）の構造単位同士が2個以上連続的に結合しない；構造単位A1は単量体（m1）と共重合可能な単量体（a1）由来の構造単位；構造単位Aは単量体（m1）および（a1）と共重合可能な単量体（a）由来の構造単位であって、構造単位M1またはA1の少なくとも一方の少なくとも一部に極性の非イオン性の官能基Yを有し、構造単位M1が極性の非イオン性の官能基Yを有する場合は構造単位A1とAは同じであってもよい）であって、構造単位M1を1～100モル%、構造単位A1を0～99モル%、構造単位Aを0～99モル%含む数平均分子量500～1000000の非晶性含フッ素ポリマー。

【0033】

極性の非イオン性官能基Yを構造単位A1にのみ含む場合は、式（2）：

- (M2) - (A2) - (A) - (2)

(式中、構造単位M2は含フッ素エーテル由来の前記(D)の構造単位を側鎖に有する単量体(m2)由来の構造単位であって極性の非イオン性官能基Yを有さない；構造単位A2は単量体(m2)と共重合可能であってかつ極性の非イオン性の官能基Yを有する単量体(a2)由来の構造単位；Aは単量体(m2)および(a2)と共重合可能な単量体(a)由来の構造単位)であって、構造単位M2を1～99モル%、構造単位A2を1～99モル%、構造単位Aを0～98モル%含む数平均分子量500～1000000の非晶性含フッ素ポリマーが好ましい。

【0034】

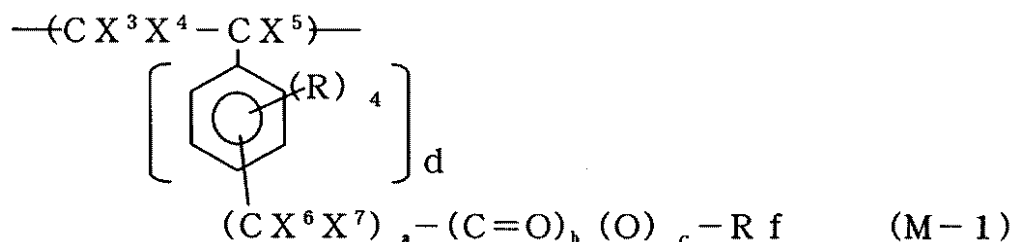
構造単位M1の具体例としては、つぎの式(M-1)で示される構造単位M-1があげられる。なお構造単位M2は、以下の構造単位M-1～M-4のうちでRfが極性の非イオン性官能基Yを有していない構造単位である(以下同様)。

10

式(M-1)：

【0035】

【化3】



20

【0036】

(式中、X³およびX⁴は同じかまたは異なり、HまたはF；X⁵はH、F、CH₃またはCF₃；X⁶およびX⁷は同じかまたは異なり、H、FまたはCF₃；Rfは前記構造単位Dを1～4個含む炭素数2～100の1価の含フッ素有機基であって構造単位Dが直鎖状に2個以上結合しておらず、極性の非イオン性官能基Yは有していてもいなくてもよい；Rは同じかまたは異なり、H、F、炭素数1～5の炭化水素基または炭素数1～5の含フッ素アルキル基；aは0～3の整数；b、c、dは同じかまたは異なり、0または1)で示される含フッ素エチレン性単量体に由来する構造単位。

30

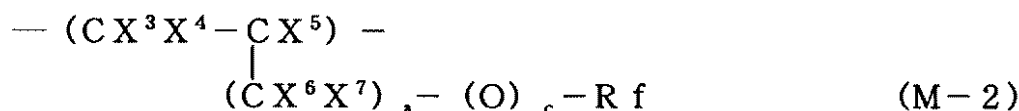
【0037】

構造単位M-1の具体例としては式(M-2)～(M-4)で示される構造単位M-2～M-4が例示できる。

式(M-2)：

【0038】

【化4】



40

【0039】

(式中、X³、X⁴、X⁵、X⁶、X⁷、Rf、aおよびcは前記と同じ)で示される含フッ素エチレン性単量体に由来する構造単位M-2。

【0040】

より具体的には式(M-2a)：

【0041】

【化5】



【0042】

(式中、Rfは前記と同じ)で示される含フッ素エチレン性単量体に由来するエーテル型構造単位M-2aがあげられる。

【0043】

式(M-3):

【0044】

【化6】



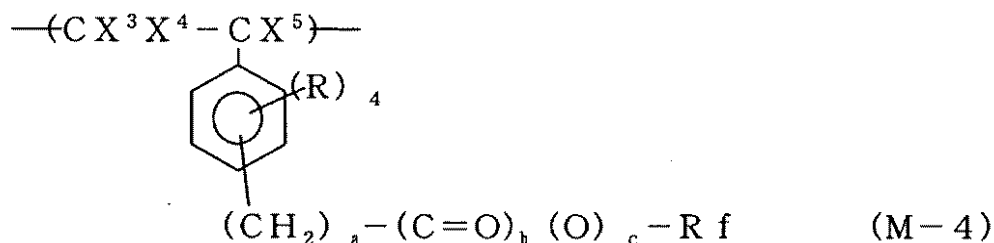
【0045】

(式中、X³、X⁴、X⁵およびRfは前記と同じ)で示される含フッ素エチレン性単量体に由来するエステル型構造単位M-3。

式(M-4):

【0046】

【化7】

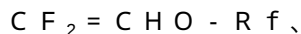
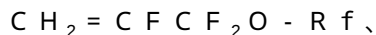
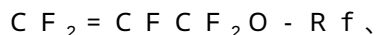
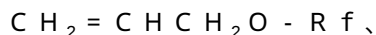
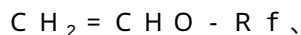


【0047】

(式中、X³、X⁴、X⁵、Rf、R、a、bおよびcは前記と同じ)で示される含フッ素エチレン性単量体に由来する芳香環を含む構造単位M-4。

【0048】

構造単位M-2のうちエーテル型の構造単位を与える単量体(c=1のもの)としては、たとえば含フッ素ビニルエーテル、含フッ素アリルエーテルがあげられ、具体的には、以下の単量体があげられる。以下、Rfは前記と同じである。



(ただし、酸素原子にはRf基中の炭素原子が結合している。)

【0049】

これらの含フッ素アリルエーテル、含フッ素ビニルエーテルを単量体として用いた含フッ素ポリマーは、エチレン性単量体の重合物であるため強度が高く、また、構造単位A1やAを与える単量体としてのテトラフルオロエチレン、フッ化ビニリデン、クロロトリフ

10

20

30

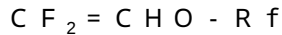
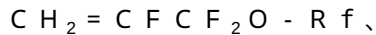
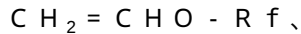
40

50

ルオロエチレンといったフルオロオレフィンと共重合が可能なため、耐酸化性を有し、電気化学的に安定なポリマーとすることができる。特にフッ化ピニリデンを共重合成分として用いた場合、ポリマーの誘電率をあげ、電解質塩のイオン解離性を向上させることができる。

【 0 0 5 0 】

また、とりわけ



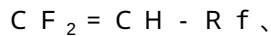
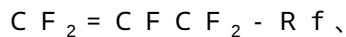
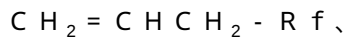
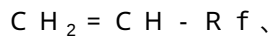
(ただし、酸素原子にはRf基中の炭素原子が結合している。)

10

といった単量体は単独重合も可能であり、特に望ましい。なかでもさらに、 $\text{CH}_2 = \text{CF CF}_2\text{O} - \text{Rf}$ が、単独重合性が高く、誘電率の面でも特に好ましい。

【 0 0 5 1 】

構造単位M - 2においてc = 0の単量体としては、たとえば



(Rfは前記と同じ)

などがあげられる。

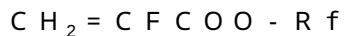
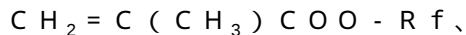
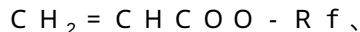
20

【 0 0 5 2 】

これらの単量体を用いた重合体は、前述と同様に強度が高く、耐酸化性に優れるという特性を有する。

【 0 0 5 3 】

エステル型の構造単位M - 3を与える単量体としては、たとえば



(Rfは前記と同じ)が重合性が良好で、得られるポリマーの強度が高く、分極性のカルボニル基を含むため、電解質化合物のイオン解離性を高めることができ、特に望ましい。

30

【 0 0 5 4 】

また芳香環を有する構造単位M - 4を与える単量体としては、スチレン誘導体、 α -メチルスチレン誘導体が重合性良好であり、得られるポリマーの強度が高く、電気化学的、熱的安定性に優れるため特に望ましい。

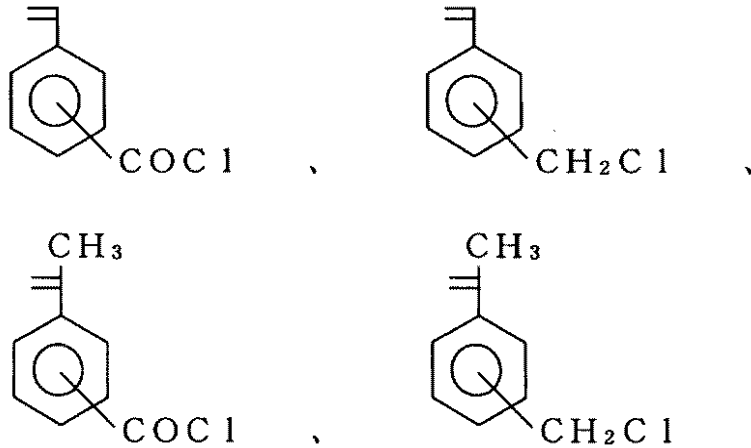
【 0 0 5 5 】

構造単位M - 4の具体的な構造としては、

【 0 0 5 6 】

40

【化 8】



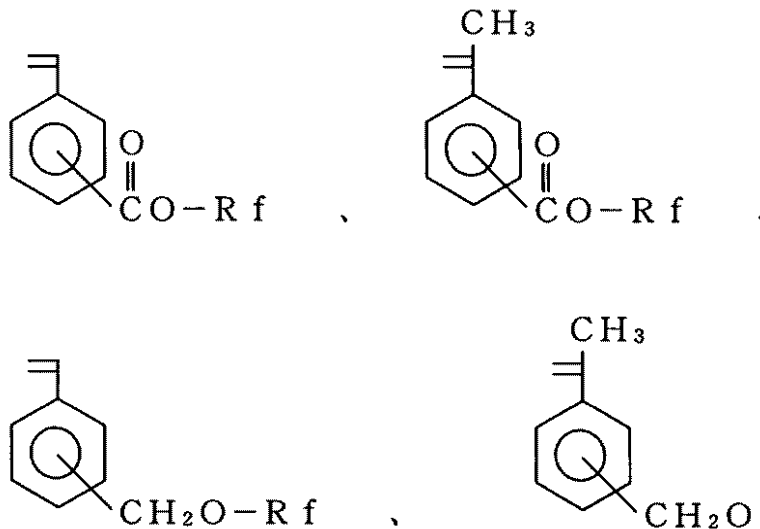
10

【 0 0 5 7 】

などから誘導される

【 0 0 5 8 】

【化 9】



20

【 0 0 5 9 】

(R f は前記と同じ) などがあげられる。

【 0 0 6 0 】

構造単位 M - 3 または M - 4 を与える上記単量体は優れた重合性を示すという点で望ましいものである。

【 0 0 6 1 】

R f は炭素数 2 ~ 100 のエーテル結合を有する含フッ素アルキル基であり、鎖中に構造単位 (D) を含む。極性の非イオン性の官能基は含んでいてもいなくてもよい。

40

【 0 0 6 2 】

R f のうち、好ましくは炭素数が 2 ~ 50、さらには、炭素数が 2 ~ 20 のエーテル結合を有する含フッ素アルキル基であり、鎖中に構造単位 (D) を含むものが望ましい。炭素数が 50 を超えると、電解質材料 (II) との混和性が低下したり機械的特性が低下することがある。

【 0 0 6 3 】

R f に含まれ得る官能基は、極性の非イオン性の官能基 Y である。これらとしては後述のものがあげられる。官能基により効果が異なるので、望む効果により、官能基を選べばよい。

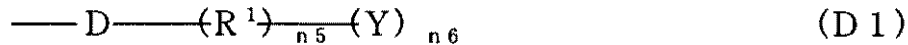
50

【 0 0 6 4 】

構造単位 M 1 が極性の非イオン性官能基 Y を有する場合、官能基 Y は、式 (D 1) :

【 0 0 6 5 】

【 化 1 0 】



【 0 0 6 6 】

(式中、 R^1 は2～4価の有機基、Yは極性の非イオン性の官能基； $n5$ は0または1； $n6$ は1～3の整数；Dは前記と同じ)で示される構造単位 D 1 として側鎖に含まれていることが、イオン伝導性の向上の面で特に好ましい。

10

【 0 0 6 7 】

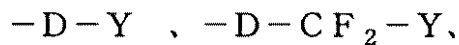
また構造単位 M 1 が上記構造単位 M - 1 ～ M - 4 である場合、 R^f が R^{f1} (R^{f1} は構造単位 D 1 を1～4個含む炭素数2～100の1価の含フッ素有機基)であるものが好ましい。

【 0 0 6 8 】

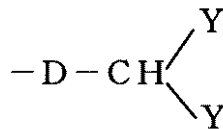
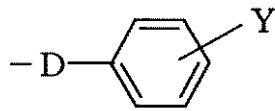
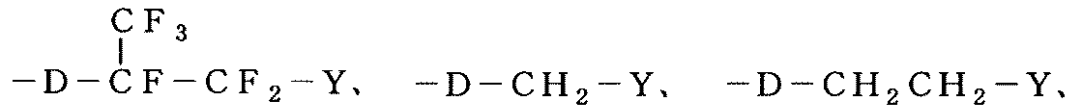
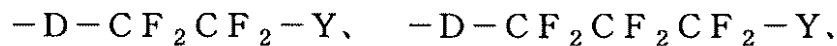
D 1 は、具体的には、

【 0 0 6 9 】

【 化 1 1 】



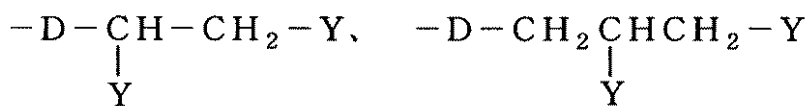
20



30



(n は2～5の整数)、



【 0 0 7 0 】

40

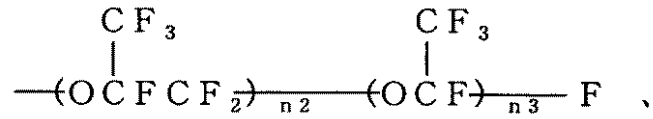
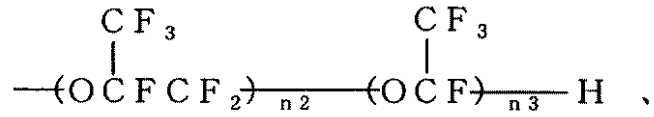
(ただし、Yは同じかまたは異なり、極性の非イオン性の官能基)などがあげられる。

【 0 0 7 1 】

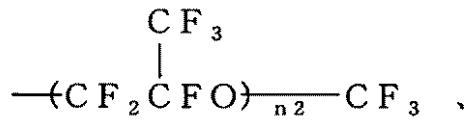
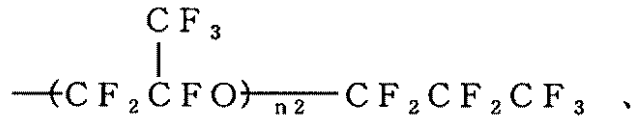
極性の非イオン性の官能基 Y を有さない R^f は、具体的には、

【 0 0 7 2 】

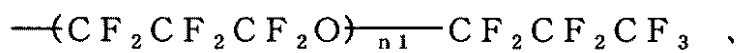
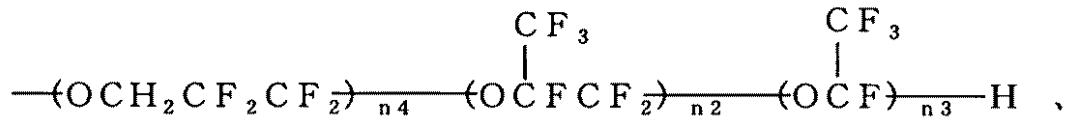
【化 1 2】



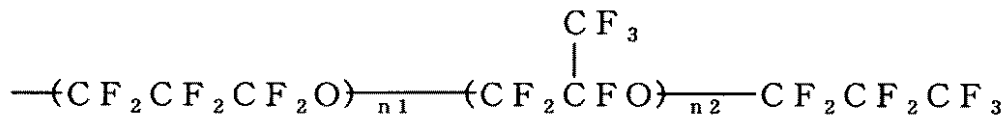
10



20



30



【 0 0 7 3】

(n_1 、 n_2 、 n_3 および n_4 は同じかまたは異なり、1～4の整数であり、かつ $n_1 + n_2 + n_3 + n_4$ は4以下の整数)

などがあげられる。

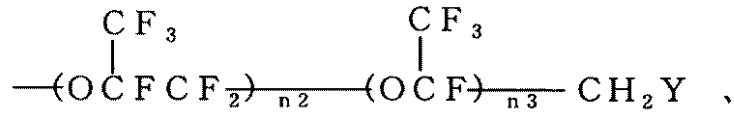
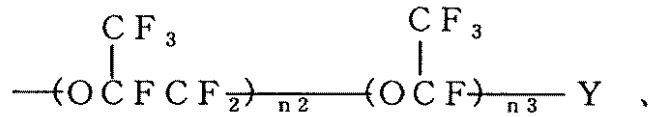
【 0 0 7 4】

R^{f1}は、具体的には、

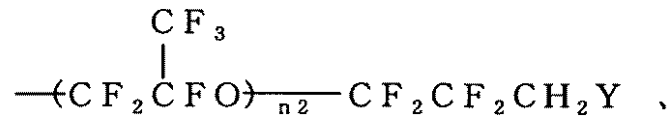
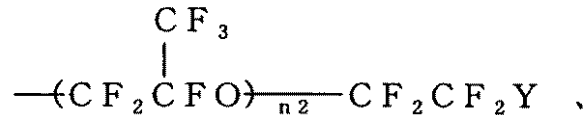
【 0 0 7 5】

40

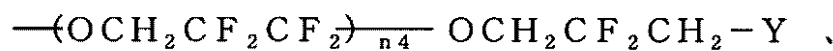
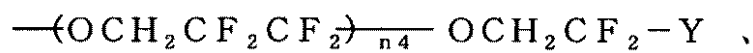
【化 1 3】



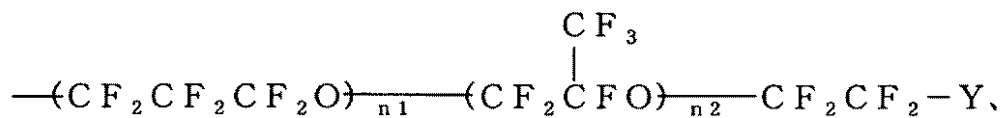
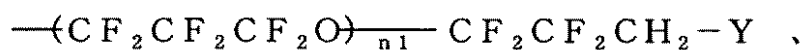
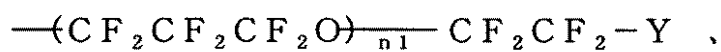
10



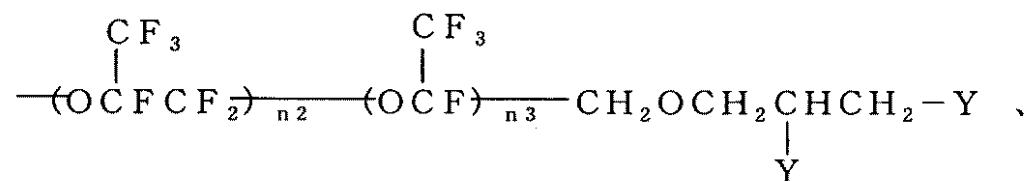
20



30



40



【0076】

($n1$ 、 $n2$ 、 $n3$ および $n4$ は同じかまたは異なり、1～4の整数であり、かつ $n1 + n2 + n3 + n4$ は4以下の整数)

などがあげられ、イオン伝導性の向上、耐酸化性の向上、機械的特性の向上などの点から好ましい。

【0077】

50

ここで本発明で使用する非晶性含フッ素ポリマー（Ⅰ）が有している極性の非イオン性官能基 Y について説明する。

【 0 0 7 8 】

極性の非イオン性官能基 Y は含フッ素ポリマー（Ⅰ）に分極率の高い部位を導入し、電解質塩の安定性向上、電解質塩との親和性向上、イオン伝導性の向上、有機溶媒を用いる場合は有機溶媒の保持性向上、さらには電極との密着性向上など種々の効果を発現させることができる。

【 0 0 7 9 】

極性の非イオン性の官能基 Y とは、本発明の電解質化合物（Ⅱ）、さらに必要に応じて有機溶媒または水を含む組成物としたときの系において、イオン解離を起こさない官能基のことである。つまり、 $-O^- M^+$ といった構造をもたない官能基である。たとえば水酸基、カルボン酸エステル類、スルホン酸エステル類、リン酸エステル類、カルボン酸アミド類、スルホン酸アミド類、リン酸アミド類、カルボン酸イミド類、スルホン酸イミド類、リン酸イミド類、カーボネート類、ニトリル類、アミン類、ヒドロキシルアミン類、アミジン類、ヒドラジン類、オキシム類、カーバメート類、尿素類、イミン類、アミノオキシド類、グリシジル基、エポキシ基、オキセタン基、アルコキシシリル基、ニトロ基、ニトリル基、アミノ基、酸クロライド基、酸フルオライド基、ビニル基、アリル基、メタクリロイル基、 α -フルオロアクリロイル基およびアクリロイル基などが例示できる。

【 0 0 8 0 】

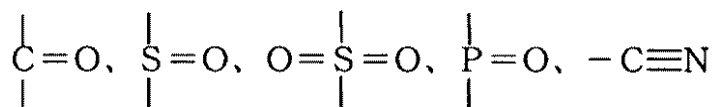
特に、極性の高い非イオン性官能基を用いることによって含フッ素ポリマーの誘電率を高めてイオン解離を促進し、イオン伝導性を高めることができる。

【 0 0 8 1 】

なかでも、極性の非イオン性の官能基 Y が、

【 0 0 8 2 】

【 化 1 4 】



【 0 0 8 3 】

のいずれかの原子団を有する官能基であることが、イオン伝導性の向上、電解質塩の安定性の向上の点から好ましい。

【 0 0 8 4 】

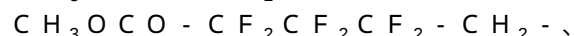
そのような効果をもつ非イオン性官能基の具体例としては、水酸基、カルボン酸エステル類、スルホン酸エステル類、リン酸エステル類、カルボン酸アミド類、スルホン酸アミド類、リン酸アミド類、カルボン酸イミド類、スルホン酸イミド類、リン酸イミド類、カーボネート類、ニトリル類、アミン類、ヒドロキシルアミン類、アミジン類、ヒドラジン類、オキシム類、カーバメート類、尿素類、イミン類、アミノオキシド類、ニトリル基、アミノ基などがあげられる。

【 0 0 8 5 】

とりわけ水酸基、カルボン酸エステル類、スルホン酸エステル類、リン酸エステル類、カルボン酸アミド類、スルホン酸アミド類、リン酸アミド類、カルボン酸イミド類、スルホン酸イミド類、リン酸イミド類、カーボネート類、ニトリル類、アミン類、ヒドロキシルアミン類、アミジン類、ヒドラジン類、オキシム類、カーバメート類、尿素類、イミン類およびアミノオキシド類よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種が好ましい。

【 0 0 8 6 】

極性の非イオン性官能基 Y を含む末端基としては、たとえば



10

20

30

40

50

$\text{CH}_3\text{OCO} - (\text{CF}_2\text{CF}_2)_2 - \text{CH}_2 -$ 、
 $\text{CH}_3\text{COO} - \text{CH}_2\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_5 - \text{O} -$ 、
 $\text{CH}_3\text{COO} - \text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2(\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2)_5 - \text{O} -$ 、
 $\text{CH}_3\text{OCOO} - \text{CF}_2 -$ 、
 $\text{CH}_3\text{OCOO} - \text{CH}_2 -$ 、
 $\text{CH}_3\text{OCOO} - \text{CF}_2\text{CF}_2 - \text{CH}_2 -$ 、
 $\text{CH}_3\text{OCOO} - (\text{CF}_2\text{CF}_2)_2 - \text{CH}_2 -$ 、
 $\text{H}_2\text{N} - \text{CF}_2\text{CF}_2 - \text{CO} -$ 、
 $\text{NC} - \text{CF}_2\text{CF}_2 - \text{CO} -$ 、
 $\text{NC} - (\text{CF}_2\text{CF}_2)_2 - \text{CO} -$ 、
 $\text{H}_2\text{NSO}_2 - \text{CF}_2\text{CF}_2 - \text{O} -$ 、
 $\text{H}_2\text{NSO}_2 - \text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2 - \text{O} -$ 、
 $\text{H}_2\text{NCO} - \text{CH}_2\text{CH}_2 - \text{O} -$ 、
 $\text{H}_2\text{NCO} - \text{CF}_2 - \text{CF}_2 - \text{CH}_2 - \text{O} -$

などが好ましくあげられる。

【0087】

本発明の高分子固体電解質は、シングルイオン伝導体のみを意図していないため、含フッ素ポリマー（Ⅰ）自体はイオン性の官能基を実質的に含まない（式（1）のポリマー）構造であることが望ましい。イオン性官能基の数が増えると高分子アニオンとなり、高分子固体電解質中の電解質化合物（Ⅱ）のイオン伝導性に悪影響が生ずることがある。

【0088】

式（1）の任意の構造単位である構造単位 A 1 は、極性の非イオン性官能基 Y を有する場合は式（2）の必須の構造単位 A 2 と同じであり、極性の非イオン性官能基 Y を有しない場合は任意の構造単位 A と同じである。

【0089】

すなわち、ポリエーテル鎖 D と極性の非イオン性官能基 Y を含有する非晶性含フッ素ポリマー（Ⅰ）としては、

- (M 1) - （極性の非イオン性官能基 Y は構造単位 M 1 が有する）、
- (M 1) - (A 1) - （極性の非イオン性官能基 Y は構造単位 M 1 のみが有する。
A = A 1）、
- (M 1) - (A 1) - （極性の非イオン性官能基 Y は構造単位 M 1 と A 1 が有する。
A 1 = A 2、A = 0）、
- (M 1) - (A 1) - (A) - （極性の非イオン性官能基 Y は構造単位 M 1 と A 1 が有する）、
- (M 2) - (A 2) - （極性の非イオン性官能基 Y は構造単位 A 2 のみが有する。
A = 0）、
- (M 2) - (A 2) - (A) - （極性の非イオン性官能基 Y は構造単位 A 2 のみが有する）

という形を取り得る。

【0090】

本発明の固体電解質の含フッ素ポリマー（Ⅰ）において、構造 D を側鎖に有する構造単位（M 1 または M 2）の合計は、含フッ素ポリマーを構成する全構造単位に対し 5 モル%以上、好ましくは 10 モル%以上、より好ましくは 30 モル%以上、さらには 50 モル%以上の割合で存在することが好ましい。この範囲で構造 D を含むことにより、電解質化合物のイオン伝導性が良好なものとなる。

【0091】

一方、含フッ素ポリマー（Ⅰ）において、非イオン性の官能基 Y を有する構造単位（M 1、A 1、A 2 のうち Y を有するもの）の合計は、含フッ素ポリマーを構成する全構造単位に対し 1 モル%以上、好ましくは 5 モル%以上、より好ましくは 10 モル%以上、さらには 40 モル%以上の割合で存在することが好ましい。この範囲で非イオン性の官能基 Y

10

20

30

40

50

を含むことにより、電解質化合物の安定性やイオン伝導性が良好なものとなる。

【0092】

構造Dを有する構造単位M1のうち極性の官能基Yを有するものをM1aとしたとき、式(1)および式(2)で示される含フッ素ポリマーは、具体的には以下の式(6)～(9)で示される含フッ素ポリマーおよび式(2)で示される含フッ素ポリマーである。

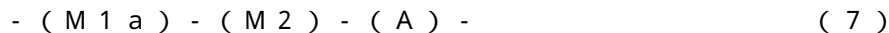
式(6)：



(式中、M1aおよびAは前述と同じ)で示され、構造単位M1aが1～100モル%、構造単位Aが0～99モル%の含フッ素ポリマー。構造単位M1aの含有量は、好ましくは10モル%以上、より好ましくは30モル%以上、さらに好ましくは50モル%以上である。

10

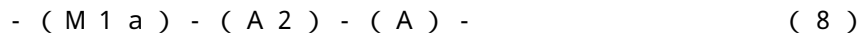
式(7)：



(式中、M1a、M2およびAは前述と同じ)で示され、構造単位M1aが1～99モル%、構造単位M2が1～99モル%、構造単位Aが0～98モル%の含フッ素ポリマー。構造単位M1aの含有量は、好ましくは5モル%以上、より好ましくは10モル%以上、さらに好ましくは40モル%以上であり、構造単位M1aとM2の合計含有量M1a+M2は、好ましくは10モル%以上、より好ましくは30モル%以上、さらに好ましくは50モル%以上である。

20

式(8)：



(式中、M1a、A2およびAは前述と同じ)で示され、構造単位M1aが1～99モル%、構造単位A2が1～99モル%、構造単位Aが0～98モル%の含フッ素ポリマー。構造単位M1aの含有量は、好ましくは5モル%以上、より好ましくは10モル%以上、さらに好ましくは40モル%以上であり、構造単位M1aとA2の合計含有量M1a+A2は、好ましくは10モル%以上、より好ましくは30モル%以上、さらに好ましくは50モル%以上である。

式(9)：



(式中、M1a、M2、A2およびAは前述と同じ)で示され、構造単位M1aが1～98モル%、構造単位M2が1～98モル%、構造単位A2が1～98モル%、構造単位Aが0～97モル%の含フッ素ポリマー。構造単位M1aとM2の合計含有量M1a+M2は、好ましくは10モル%以上、より好ましくは30モル%以上、さらに好ましくは50モル%以上であり、構造単位M1aとA2の合計含有量M1a+A2は、好ましくは5モル%以上、より好ましくは10モル%以上、さらに好ましくは40モル%以上である。

30

式(2)：



(式中、M2、A2およびAは前述と同じ)で示され、構造単位M2が1～99モル%、構造単位A2が1～99モル%、構造単位Aが0～98モル%の含フッ素ポリマー。構造単位M2は、好ましくは10モル%以上、より好ましくは30モル%以上、さらに好ましくは50モル%以上であり、構造単位A2は、好ましくは5モル%以上、より好ましくは10モル%以上、さらに好ましくは40モル%以上である。

40

【0093】

以下、まず極性の非イオン性官能基Yを有する場合の構造単位A1(=A2)を説明し、ついで極性の非イオン性官能基Yを有しない場合の構造単位A1(=A)について説明する。

【0094】

極性の非イオン性官能基Yを有する構造単位A1(=A2)を与える単量体は、構造単位M1(またはM2)を与える単量体と共重合可能な単量体であればよい。

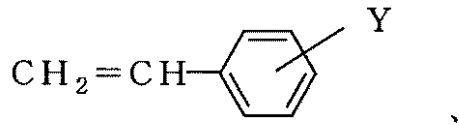
【0095】

50

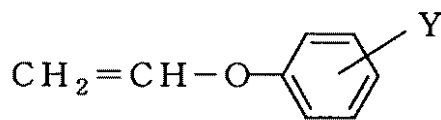
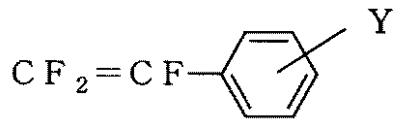
具体的には、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Y}$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{Y}$ 、 $\text{CF}_2=\text{CH}-\text{Y}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CF}-\text{Y}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Rf}-\text{Y}$ (Rf は炭素数1～40の含フッ素アルキレン基)、 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{Rf}-\text{Y}$ (Rf は前記と同じ)、

【0096】

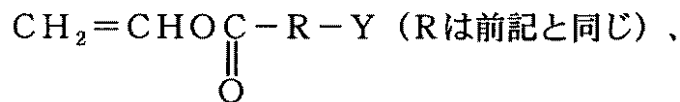
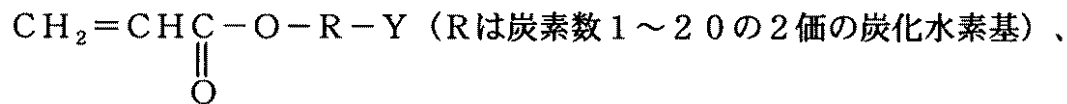
【化15】



10



20



【0097】

などがあげられる。

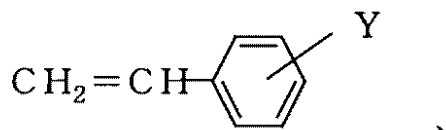
30

【0098】

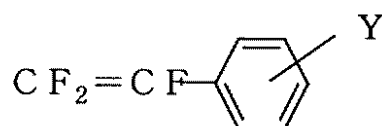
これらのうち、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Y}$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{Y}$ 、 $\text{CF}_2=\text{CH}-\text{Y}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CF}-\text{Y}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Rf}-\text{Y}$ (Rf は前記と同じ)、 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{Rf}-\text{Y}$ (Rf は前記と同じ)、

【0099】

【化16】



40



【0100】

などが、耐酸化性の向上、イオン伝導性の向上といった点から好ましい。

【0101】

極性の非イオン性官能基 Y を有しない構造単位 A1 ($=\text{A}$)を与える単量体は、構造単位 M1 (式(2))においてはさらに M2 および A2)を与える単量体と共重合可能な単量

50

体であればよい。

【0102】

一般的には、つぎの式(4)、(5)で示される単量体が好ましくあげられる。

式(4)：

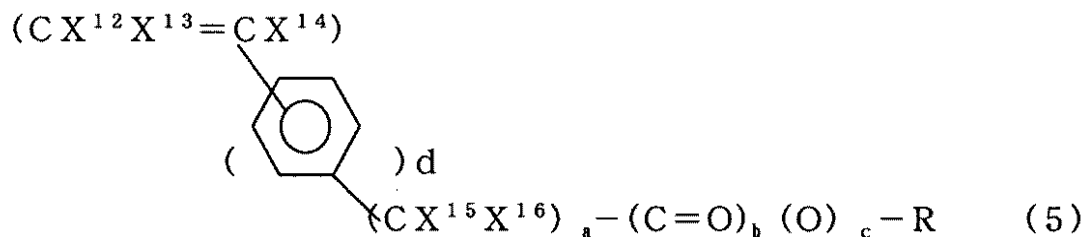


(式中、 X^8 、 X^9 、 X^{10} 、 X^{11} は同じかまたは異なり、H、F、Cl、 CH_3 または CF_3)で示されるフッ素原子を含むかまたは含まないオレフィン類。

式(5)：

【0103】

【化17】



【0104】

(式中、 X^{12} および X^{13} は同じかまたは異なり、HまたはF； X^{14} はH、F、 CH_3 または CF_3 ； X^{15} および X^{16} は同じかまたは異なり、H、Fまたは CF_3 ；Rは一価の有機基であって構造単位D(またはD1)およびイオン性官能基を含まないもの；aは0~3の整数；b、cおよびdは同じかまたは異なり、0または1)で示されるフッ素原子を含むかまたは含まないエチレン性単量体。

【0105】

式(4)で示されるオレフィン類の具体例としては、たとえばエチレン、プロピレン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、モノフルオロビニル、ビニリデンフルオライド、トリフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、クロロトリフルオロエチレンなどがあげられる。

【0106】

この式(4)で示される単量体は、特に構造単位M1(M2)を与える単量体と良好な重合性を示すため、構造単位A1(A)用の単量体として適している。特に、テトラフルオロエチレン、ビニリデンフルオライド、トリフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレンなどの含フッ素オレフィンが好ましい。

【0107】

式(5)で示されるエチレン性単量体は、特に構造単位M1(M2)を与える単量体と良好な重合性を示すため、構造単位A1(A)用の単量体として適している。特に、

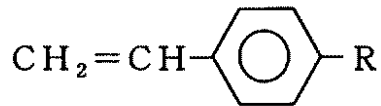
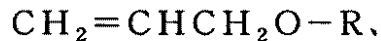
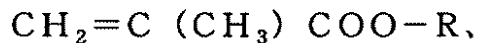
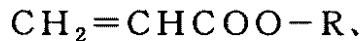
【0108】

10

20

30

【化 18】



10

(Rは後述する)

【0109】

といった、アクリル、メタクリル、アリルエーテル、スチレンの誘導体が好ましい。

【0110】

前記式中、Rは極性の非イオン性官能基Yおよび構造単位D（またはD1）を含まない一価の有機基であり、任意のものでよいが、イオンの伝導性を高める意味においてはエーテル結合を含むアルキル基であることが望ましく、強度を高める意味では、アリール基、シクロヘキシル基、アダマンチル基といったかさ高い基があるほうが望ましい。

20

【0111】

本発明の非晶性含フッ素ポリマー（I）の分子量は、非晶性含フッ素ポリマーの種類や電解質化合物（II）の種類によって異なり適宜選択されるが、たとえば平均重合度において5～10,000の含フッ素ポリマーである。数平均分子量では500以上、好ましくは5,000以上、特に10,000以上で、20,000,000以下、好ましくは5,000,000以下、特に1,000,000以下の範囲から選ばれるものが好ましい。

【0112】

具体的に好ましい分子量は、含フッ素ポリマー（I）と電解質化合物（II）との組成物としたときのイオン伝導性に優れた粘度（粘性）に設定する目的で選択され、一般的に（I）と（II）の組成物の粘度（粘性）を低く設定することが好ましく、500Pa・s以下、さらには100Pa・s以下、特に50Pa・s以下が好ましく、下限は0.01Pa・s、さらには0.05Pa・s、特に0.1Pa・sが好ましい。

30

【0113】

式（1）～（2）で示される含フッ素ポリマー（I）は構造単位M1またはM2を与えるエチレン性単量体と構造単位A、A1またはA2を与えるエチレン性単量体との重合により得られる。重合方法としては、カチオン重合、ラジカル重合、アニオン重合などの公知の手法のうち好適なものを選べばよい。工業的実施の容易性からラジカル重合が望ましい。ラジカル開始剤としては、アゾ化合物、無機過酸化物、有機過酸化物、光、電子、放射線など任意のものが選べ、溶液重合、塊状重合、乳化重合、懸濁重合など、任意の手法で行なうことができる。

40

【0114】

本発明においては、さらに含フッ素ポリマー（I）として構造単位Dを主鎖に有する単位と構造単位Dを側鎖に有する単位の両方を有するポリマーを使用してもよい。また、含フッ素ポリマー（I）は主鎖中に、構造単位Dにおいて $n_1 + n_2 + n_3 + n_4$ が5を超える含フッ素ポリエーテル単位をさらに含んでもよい。

【0115】

本発明の固体電解質は、基本的には含フッ素ポリマー（I）のみで固体状を呈するもの

50

であるが、含フッ素ポリマー（Ⅰ）の強度を高める手段として、他の高強度のポリマーとの複合体にする方法、絶縁性のセラミックスと混合する方法、イオン伝導性の無機化合物と混合する方法などを採用してもよい（特開昭63-102104号公報、特開平8-148163号公報、特開平6-140051号公報、特開平11-35765号公報など）。

【0116】

ただし、セラミックスやイオン伝導性の無機化合物との複合体では、セラミックスや無機塩の粒子を固体電解質中に均一に分散させるために粒子径をそろえる工程が別途必要になる。

【0117】

そのような欠点のないポリマーとの混合が望ましい。混合するポリマーのマトリックスとしては、式：

$$CZ^1Z^2 = CZ^3Z^4$$

（式中、 Z^1 、 Z^2 、 Z^3 、 Z^4 は同じかまたは異なり水素原子、ハロゲン原子、 CH_3 または CF_3 ）で表される単量体を用いて得られる数平均分子量10,000～1,000,000のポリマーが好ましい。

【0118】

さらに具体的には、エチレン、プロピレン、テトラフルオロエチレン、フッ化ビニリデン、クロロトリフルオロエチレン、モノフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレンの単独重合体または共重合体で、数平均分子量10,000～1,000,000のポリマーが望ましい。数平均分子量が10,000未満であれば強度の点で問題があり、1,000,000を超えると成形性がわるくなる。望ましくは50,000～500,000である。また、有孔性（多孔性）であることが、含フッ素ポリマーとの混和性の観点から望ましい。

【0119】

また、特に望ましくは、ポリテトラフルオロエチレン、ポリビニリデンフルオライド、ビニリデンフルオライド-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、またはそれらの多孔体が望ましい。

【0120】

これらのフッ素ポリマーは耐久性に優れている。また、ポリビニリデンフルオライドやビニリデンフルオライド-ヘキサフルオロプロピレン共重合体は誘電率が高く、電解液の保持性に優れるという利点をもつ。

【0121】

含フッ素ポリマーとこれらのマトリックスポリマーとの重量比は、前者が10～99重量部、後者が1～90重量部であることが望ましい。前者が10重量部未満になると、含フッ素ポリマーの特徴が生かせない。また、後者が1重量部未満になると、強度向上の効果が認められなくなる。さらに望ましくは、含フッ素ポリマーが20～80重量部、マトリックスポリマーが20～80重量部である。

【0122】

以上に特定の含フッ素エーテル構造単位を有する非晶性含フッ素ポリマー（Ⅰ）について説明したが、本発明はこれらの含フッ素ポリマー（Ⅰ）と電解質化合物（Ⅱ）とから基本的になる固体電解質に関する。

【0123】

含フッ素ポリマー（Ⅰ）がそれ自体で固体状の場合は、溶媒を使用せずに電解質化合物（Ⅱ）を配合することにより、固体電解質を調製できる（いわゆる全固体電解質）。

【0124】

すなわち本発明の第1は、（Ⅰ）極性の非イオン性官能基と構造単位Dを含む前記非晶性含フッ素ポリマー、および（Ⅱ）電解質化合物を含む固体電解質に関する。

【0125】

ここで本発明において「固体電解質」とは、流動性を有しない状態の電解質のことであ

10

20

30

40

50

り、完全な固化物、ゴム状物、ゲル状物などを含むものである。かかる性状は非晶性含フッ素ポリマーのみでも達成可能であるが、さらに「固体」とするために各種の添加剤（たとえば上記マトリックスポリマーや電解質化合物など）を使用することを含む。

【0126】

また非晶性含フッ素ポリマー（Ⅰ）が固化物やゴム状物の場合、溶媒を混合してゲル状にしてもよいし、非晶性含フッ素ポリマー（Ⅰ）が液状物またはゲル状物の場合、マトリックスポリマーなどの補強または増粘剤を添加してゲル状または固化物としてもよい。

【0127】

電解質化合物（Ⅱ）とは、イオンの解離し、イオン移動を起こし得るものであって、無機酸や有機酸といった酸（Ⅱa）、それらが中和された無機塩や有機塩（Ⅱb）、イオン性高分子またはその塩（高分子アニオン）（Ⅱc）、さらに液状のイオン性化合物（Ⅱd）も含んでいる。酸はそれ自体が高いプロトン移動度を示し、液状イオン性化合物も高いイオン伝導度を示すことから、電解質化合物として利用し得る。

【0128】

電解質化合物（Ⅱ）としては、具体的には以下のものがあげられる。

【0129】

（Ⅱa）酸

テトラフルオロホウ酸、ヘキサフルオロリン酸、過塩素酸、ヘキサフルオロ砒素酸、硝酸、硫酸、リン酸、フッ酸、塩酸、臭化水素酸、ヨウ化水素酸、チオシアン酸などの無機酸；トリフルオロメタンスルホン酸、ペンタフルオロエタンスルホン酸、ヘプタフルオロプロピルスルホン酸、ビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド酸、酢酸、トリフルオロ酢酸、プロピオン酸、ベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸、n-ヘキサンスルホン酸、n-オクチルスルホン酸、セチルスルホン酸、p-クロロベンゼンスルホン酸、フェノールスルホン酸、4-ニトロトルエン-2-スルホン酸、2-スルホ安息香酸、ニトロベンゼンスルホン酸、スルホコハク酸、スルホセバシン酸などの有機酸があげられ、特に好ましくは硝酸、硫酸、塩酸、含フッ素アルキルスルホン酸などの強酸があげられる。

【0130】

（Ⅱb）塩

金属陽イオン、アンモニウムイオン、アミジニウムイオンおよびグアジニウムイオンよりなる群から選ばれる少なくとも1種の陽イオンと、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン、過塩素酸イオン、チオシアン酸イオン、テトラフルオロホウ素イオン、硝酸イオン、炭酸イオン、硫酸イオン、次亜塩素酸イオン、 AsF_6^- 、 PF_6^- 、ステアリルスルホン酸イオン、オクチルスルホン酸イオン、ドデシルベンゼンスルホン酸イオン、ナフタレンスルホン酸イオン、ドデシルナフタレンスルホン酸イオン、 $R^4SO_3^-$ 、 $(R^4SO_2)(R^5SO_2)N^-$ 、 $(R^4SO_2)(R^5SO_2)(R^6SO_2)C^-$ および $(R^4SO_2)(R^5SO_2)TC^-$ 〔ただし、 R^4 、 R^5 、 R^6 はハロゲンで置換されたアルキル基またはアリール基であり、Tは電子吸引性基を示す〕よりなる群から選ばれる陰イオンとからなる化合物が好ましくあげられる。

【0131】

特に、陰イオン中の R^4 、 R^5 、 R^6 としては、同じかまたは異なり、炭素数が1～6のパーフルオロアルキル基またはパーフルオロアリール基であり、電子吸引基Tがニトロ基、ニトロソ基、カルボニル基、カルボキシ基、シアノ基またはトリアルキルアンモニウム塩であるものが好ましい。

【0132】

さらに具体的には、テトラフルオロホウ酸、ヘキサフルオロリン酸、過塩素酸、ヘキサフルオロ砒素酸、硝酸、硫酸、リン酸、フッ酸、塩酸、臭化水素酸、ヨウ化水素酸、チオシアン酸などの無機酸を中和して得られた無機塩；トリフルオロメタンスルホン酸、ペンタフルオロエタンスルホン酸、ヘプタフルオロプロピルスルホン酸、ビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド酸、酢酸、トリフルオロ酢酸、プロピオン酸、ベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸、n-ヘキサンスルホン酸、n-オクチルスルホン酸、セチルスル

10

20

30

40

50

ホン酸、p - クロロベンゼンスルホン酸、フェノールスルホン酸、4 - ニトロトルエン - 2 - スルホン酸、2 - スルホ安息香酸、ニトロベンゼンスルホン酸、スルホコハク酸、スルホセバシン酸などの有機酸を中和して得られた有機塩があげられる。

【0133】

また、陽イオンが、水素イオン、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、セシウムイオン、マグネシウムイオン、カルシウムイオンおよびバリウムイオンよりなる群から選ばれる少なくとも1種であるものも好ましい。

【0134】

(IIc) イオン性高分子またはその塩(高分子アニオン)

また、水素イオン、金属陽イオン、アンモニウムイオン、アミジニウムイオンおよびグアジニウムイオンよりなる群から選ばれる陽イオンと高分子アニオンとからなるものも使用できる。

10

【0135】

つまり、前述の低分子電解質のみならず、イオン性の官能基をもつイオン性高分子とその塩(高分子アニオン)を電解質化合物として用いることができる。

【0136】

つまり側鎖に $-COO^-$ 、 $-SO_3^-$ をもつポリマーを高分子アニオンとして用いることができる。具体的には、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリ燐酸、スルホン化ポリスチレン、スルホン化ポリエチレン、ポリビニルスルホン酸など、特にポリマー中の側鎖末端に $-SO_3^-$ 、 $-COO^-$ といったアニオン性の官能基をもつポリマーが好ましくあげられる。 $-SO_3^-$ 、 $-COO^-$ を有する含フッ素ポリマー、特にパーフルオロ系ポリマーが好ましく、たとえば $TFE / -SO_3^-$ 基含有パーフルオロビニルエーテル類共重合体、 $TFE / -COO^-$ 基含有パーフルオロビニルエーテル類共重合体などが好ましく、市販品としては、デュポン社製のナフィオン(R)やフレミオン(R)等が知られている。

20

【0137】

また、これらの高分子の陽イオンとしては、水素イオン、金属陽イオン、アンモニウムイオン、アミジニウムイオンおよびグアジニウムイオンをあげることができる。

【0138】

(IIId) 液状イオン性化合物

液状イオン性化合物は、流状でも、また、ポリマーと複合することによって固体状になったものでも利用でき、種々の公知のイオン性液体を利用することができる(Nature, 362, 137, (1993)、Journal of Chemical Society Chemical Communication, 929, (1993))。具体的には、環状アミジンまたはピリジンのオニウム塩であることが望ましい。

30

【0139】

これらの電解質化合物(II)は、用途によって好ましい種類が異なる。たとえば、リチウム電池電解質として使用する場合は、 $LiClO_4$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiPF_6$ 、 $LiCF_3SO_3$ 、 $LiC_4F_9SO_3$ 、 $LiN(CF_3SO_2)_2$ 、 $LiN(C_2F_5SO_2)_2$ 、 $LiC(CF_3SO_2)_2$ 、 $LiC(C_2F_5SO_2)_2$ といったものを選ばれる。燃料電池の電解質として用いる場合は、トリフルオロ酢酸、トリフルオロメチルスルホン酸、ペンタフルオロエタンスルホン酸、ヘプタフルオロプロピルスルホン酸、スルホン化スチレン、メチルスルホン酸、エチルスルホン酸、側鎖末端に $-SO_3^-$ 、 $-COO^-$ といったアニオン性の官能基をもつポリマーなどがあげられる。

40

【0140】

また、キャパシタの電解質として使用する場合、水またはプロトン性有機溶媒を用いた電解質を使用する系においては、一般的には強酸、強酸のアルカリ金属塩が適している。これらは、水、プロトン溶媒中でのイオン解離性が優れているので好ましい。この場合の強酸としては、硝酸、硫酸といった無機強酸と有機スルホン酸、特に含フッ素アルキルスルホン酸があげられる。有機スルホン酸として具体的には、トリフルオロメタンスルホン酸、ペンタフルオロエタンスルホン酸、ヘプタフルオロプロピルスルホン酸、ベンゼンス

50

ルホン酸、トルエンスルホン酸、p - クロロベンゼンスルホン酸、ニトロベンゼンスルホン酸があげられる。また、強酸の金属塩としては、上記の酸、および塩酸のリチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩があげられる。

【0141】

また、非プロトン性の有機溶媒を用いた電解質を使用する系においては、一般的には、弱酸の塩、特に弱酸の有機塩を使用することが多い。具体例としてはヨウ素イオン、テトラフルオロホウ素イオン、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2^-)_2\text{C}^-$ 、 $(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2^-)_2\text{C}^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ といったアニオンと、アンモニウムイオン、アミジニウムイオンおよびグアジニウムイオンといったカチオンから構成される塩があげられる。特に、テトラフルオロホウ素イオンのアンモニウム塩がよく用いられる。

10

【0142】

固体表示素子に用いられる電解質化合物としては、キャパシタに用いられる電解質と同様なものがあげられるが、一般的には有機溶媒を用いた電解質を使用するので、上記の弱酸の有機塩を使用することが多い。

【0143】

センサーとして用いられる電解質化合物としても、キャパシタに用いられる電解質と同様なものがあげられる。一般的には水を溶媒として用いることが多いので、強酸の金属塩、特に無機強酸のアルカリ金属塩を用いることが多い。

【0144】

溶媒を使用しない全固体高分子電解質の場合、イオン伝導性は使用する電解質化合物によって大きく変化する。たとえば液状イオン性化合物(11d)や液状の酸などの液状の電解質化合物を用いれば、室温でも十分なイオン伝導性が得られ、また、固体の酸または塩でも、酸性度の高い(pK_a 2 以下)の酸またはイオン解離性が高い塩であれば、イオン伝導性は高まるため好ましいものである。

20

【0145】

しかし、無機塩や有機塩といった塩を用いる場合、一般的には、より実用的なイオン伝導性を得るために、溶媒を加えてゲル状の含フッ素高分子固体電解質とすることが多い。

【0146】

前記溶媒として水またはプロトン性有機溶媒を用いた電解質を使用する系においては、一般的には強酸、強酸のアルカリ金属塩が適している。これらは、水、プロトン性有機溶媒中でのイオン解離性が優れているので好ましい。この場合、無機強酸としては、硝酸、硫酸があげられ、有機強酸としては、有機スルホン酸、特に含フッ素アルキルスルホン酸があげられる。有機強酸として、具体的には、トリフルオロメタンスルホン酸、ペンタフルオロエタンスルホン酸、ヘプタフルオロプロピルスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸、p - クロロベンゼンスルホン酸、ニトロベンゼンスルホン酸があげられる。また、強酸のアルカリ金属塩としては、上記の酸、および塩酸のリチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩があげられる。塩酸は腐食性が強いので、酸として用いられることは少ないが、アルカリ金属塩として用いることは多い。

30

【0147】

また、前記溶媒として非プロトン性の有機溶媒を用いた電解質を使用する系においては、一般的には、プロトンの存在が望ましくない系が多く、酸は使用されない。上記の水、プロトン性有機溶媒中で使用される強酸のアルカリ金属塩は、非プロトン性有機溶媒への溶解性が低く、濃度を高めることができないので、一般的には用いられない。よって、非プロトン性有機溶媒を用いる場合、弱酸の塩を使用する場合が多い。また、特に溶解性に優れた弱酸の有機塩、または有機弱酸の塩を使用することが多い。具体例としてはヨウ素イオン、テトラフルオロホウ素イオン、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2^-)\text{C}$ 、 $(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2^-)\text{C}$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ といったアニオンと、アンモニウムイオン、アミジニウムイオンおよびグアジニウムイオンといったカチオンから構成される塩があげられる。特に、テトラフルオロホウ素イオンのアンモニウム塩がよく用いられる。また、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2^-)\text{C}$ 、 $(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2^-)\text{C}$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $(\text{C}_2\text{F}_5$

40

50

$\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ といった有機弱酸のリチウムやナトリウム塩を用いることもある。

【0148】

この含フッ素ポリマー(I)と電解質化合物(II)の配合比は、(I)100重量部に対し、(II)が0.01~100重量部である。配合比が0.01重量部未満の場合、塩濃度が低すぎイオン伝導性が得られない。また、100重量部を超えると、塩濃度が高すぎ、ポリマーの運動性が著しく阻害されるため、イオン伝導性が得られない。

【0149】

本発明の固体電解質において、極性の非イオン性官能基と構造単位Dを含む前記非晶性含フッ素ポリマー(I)と電解質化合物(II)の組合せは、含フッ素ポリマー(I)中の官能基の種類、含フッ素ポリマー自体のガラス転移温度や粘性、電解質化合物(II)の形態やアニオン種、カチオン種の種類などに従って種々組み合わせることができるが、そのなかでも、特定のヒドロキシル基含有含フッ素ポリマー(Ib)とイオン性高分子またはその塩から選ばれる少なくとも1種の電解質化合物(IIc)を組み合わせるときは、含フッ素ポリマー(I)の構造的分子運動性(フレキシブル性)を高く設定できることから、さらにOH基の導入によりプロトン伝導性に優れる点で、耐酸化性、耐熱性に優れる点で、含フッ素ポリマー(I)と電解質化合物(II)との混和性、ブレンド性に優れる点で顕著な効果が奏される。

【0150】

すなわち本発明は、

(Ib)含フッ素エーテル由来の式(D)：

- (d1)_{n1} - (d2)_{n2} - (d3)_{n3} - (d4)_{n4} -

(式中、

(d1)は - (OCF₂CF₂CF₂) - 、

(d2)は - (OCFX¹CF₂) - または - (OCF₂CFX¹) -

(d3)は - (OCFX²) - 、

(d4)は - (OCH₂CF₂CF₂) - または - (OCF₂CF₂CH₂) -

; n1、n2、n3、n4は同じかまたは異なり0または1以上の整数で、かつn1 + n2 + n3 + n4が1~4の整数; X¹、X²は同じかまたは異なりFまたはCF₃)で示される構造単位Dを側鎖に有する繰り返し単位を有する(ただし側鎖中には構造単位(D)同士が2個以上連続的に結合しない)非晶性のヒドロキシル基含有含フッ素ポリマーであ

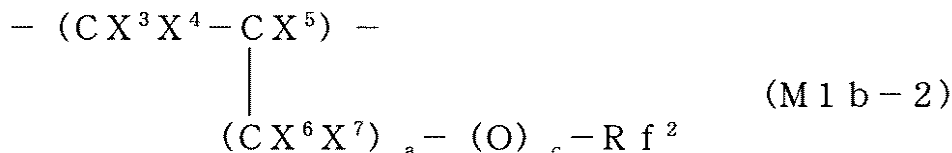
って、式(1b)：

- (M1b) - (A) - (1b)

(式中、構造単位M1bは式(M1b-2)：

【0151】

【化19】

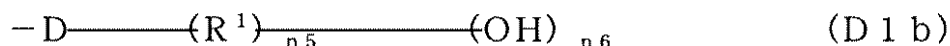


【0152】

(式中、X³およびX⁴は同じかまたは異なり、HまたはF; X⁵はH、F、CH₃またはCF₃; X⁶およびX⁷は同じかまたは異なり、H、FまたはCF₃; Rf²は式(D1b)：

【0153】

【化20】



【0154】

(式中、R¹は2~4価の有機基; n5は0または1; n6は1~3の整数; Dは前記式(D)と同じ。ただし、構造単位(D)同士が2個以上連続的に結合しない)を1~4個

10

20

30

40

50

含む炭素数 2 ~ 100 の 1 価のヒドロキシル基含有含フッ素有機基 ; a は 0 ~ 3 の整数 ; c は 0 または 1) で示されるヒドロキシル基含有含フッ素エチレン性単量体 (m 1 b) に由来する構造単位 ; 構造単位 A は単量体 (m 1 b) と共重合可能な単量体 (a) 由来の構造単位) で表わされる構造単位 M 1 b を 1 ~ 100 モル%、構造単位 A を 0 ~ 99 モル% 含む数平均分子量 500 ~ 1000000 の非晶性ヒドロキシル基含有含フッ素ポリマー、および

(II c) イオン性高分子またはその塩から選ばれる少なくとも 1 種を含み、交流複素インピーダンス法で測定したイオン伝導性が 25°C で $10^{-10} \sim 10^{-1} \text{ S/cm}$ である含フッ素高分子固体電解質 (本発明の第 4) にも関する。

【 0155 】

10

ヒドロキシル基含有含フッ素ポリマー (I b) としては、式 (1 b) において、構造単位 M 1 b が、式 (M 1 b - 2 a) :

【 0156 】

【 化 21 】



【 0157 】

20

(式中、 Rf^2 は前記式 (M 1 b - 2) の Rf^2 と同じ) で示されるヒドロキシル基含有含フッ素エチレン性単量体に由来する構造単位であることが、単独重合性または共重合性が高く、ヒドロキシル基を高濃度で導入でき、その結果、イオン伝導度を向上できる点で好ましい。

【 0158 】

本発明の固体電解質の含フッ素ポリマー (I b) において、構造 D を側鎖に有する構造単位 (M 1 b) は、含フッ素ポリマーを構成する全構造単位に対し 5 モル%以上、好ましくは 10 モル%以上、より好ましくは 30 モル%以上、さらには 50 モル%以上の割合で存在することが好ましい。この範囲で構造 D を含むことにより、電解質化合物のイオン伝導性が良好なものとなる。

30

【 0159 】

また、本発明の非晶性含フッ素ポリマー (I b) の分子量は、たとえば平均重合度において 3 ~ 80,000 の含フッ素ポリマーである。数平均分子量では 500 以上、好ましくは 1,000 以上、特に 2,000 以上で、1,000,000 以下、好ましくは 50,000 以下、特に 10,000 以下、さらには 5,000 以下の範囲から選ばれるものが好ましい。

【 0160 】

式 (D 1 b) で示される末端構造 Rf^2 としては、たとえば

- D - CH_2OH 、- D - $\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{OH}$ 、- D - $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、- D - $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、- D - $\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、- D - $\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$ 、- D - $\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$ 、- D - $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$ などがあげられ、より具体的には、たとえば

- $(\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2)_n - \text{O} - \text{CF}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{OH}$ 、
 - $(\text{OCF}_3\text{CF}(\text{CF}_3))_n - \text{O} - \text{CF}_2\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 、
 - $(\text{OCF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2)_n - \text{O} - \text{CF}_2\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$

40

(n = 0 ~ 3 の整数)

などが例示できる。

【 0161 】

それらのなかでも、- D - CH_2OH 、- D - $\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{OH}$ 、- D - $\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$ が、より具体的には

50

- $(\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2)_n - \text{O} - \text{CF}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{OH}$ 、
 - $(\text{OCF}_3\text{CF}(\text{CF}_3))_n - \text{O} - \text{CF}_2\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$
 ($n = 0 \sim 3$ の整数) が、耐熱性、耐酸化性が良好な点で、イオン伝導性が良好な点で好ましい。

【0162】

式(1b)における構造単位Aとしては、含フッ素ポリマー(I)の式(1)における構造単位Aで例示したものがあげられる。構造単位Aはヒドロキシル基または他の非イオン性官能基を含んでいてもいなくてもよいが、イオン伝導性を改善できる点から非イオン性官能基を有するものの方が好ましい。

【0163】

ヒドロキシル基含有含フッ素ポリマー(Ib)を使用する場合は、電解質化合物(II)としてイオン性高分子またはその塩(IIc)を使用する。

【0164】

イオン性高分子またはその塩(IIc)としては、前述のものが例示できるが、特に $-\text{SO}_3^-$ または $-\text{COO}^-$ の少なくとも1つをもつ含フッ素ポリマーが、耐酸化性が強く、機械的強度、形状安定性を保持できる点で、またさらに酸性度が特に強く、水素イオン(H^+)の濃度を高く設定できる点で好ましい。

【0165】

具体的には、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリ燐酸、スルホン化ポリスチレン、スルホン化ポリエチレン、ポリビニルスルホン酸など、特にポリマー中の側鎖末端に $-\text{SO}_3^-$ 、 $-\text{COO}^-$ といったアニオン性の官能基をもつポリマーが好ましくあげられる。
 $-\text{SO}_3^-$ 、 $-\text{COO}^-$ を有する含フッ素ポリマー、特にパーフルオロ系ポリマーが好ましく、たとえば $\text{TFE} / -\text{SO}_3^-$ 基含有パーフルオロビニルエーテル類共重合体、 $\text{TFE} / -\text{COO}^-$ 基含有パーフルオロビニルエーテル類共重合体などが好ましく、市販品としては、デュポン社製のナフィオン(R)や旭硝子(株)製のフレミオン(R)等が知られている。

【0166】

また、これらの高分子の陽イオンとしては、水素イオン、金属陽イオン、アンモニウムイオン、アミジニウムイオンおよびグアジニウムイオンをあげることができる。

【0167】

このヒドロキシル基含有含フッ素ポリマー(Ib)とイオン性高分子またはその塩(IIc)の配合比は、(Ib)100重量部に対し、(IIc)が0.01~100重量部である。配合比が0.01重量部未満の場合、イオン性高分子またはその塩濃度が低すぎイオン伝導性が得られない。また、100重量部を超えると、イオン性高分子またはその塩濃度が高すぎ、ポリマーの運動性が著しく阻害されるため、イオン伝導性が得られない。

【0168】

つぎに本発明の第2は、(I)極性の非イオン性官能基と構造単位Dを含む前記非晶性含フッ素ポリマー、(II)電解質化合物、および(III)有機溶媒または水などの溶媒を含む固体電解質に関する。

【0169】

本発明の第2の固体電解質においても、非晶性含フッ素ポリマー(I)および電解質化合物(II)は、前述のものが同様に好ましくあげられる。

【0170】

溶媒(III)としては、非プロトン性有機溶媒、プロトン性有機溶媒、水があげられ、用途によって最適な溶媒が選ばれる。たとえばLiイオン電池電解質に用いる場合では非プロトン性有機溶媒が、燃料電池の電解質として用いる場合では、プロトン性有機溶媒または水が選ばれる。一般的には、金属陽イオンを用いる電気化学デバイスでは非プロトン性有機溶媒が、水素イオンを用いる電気化学デバイスではプロトン性有機溶媒または水を用いることが好ましい。

【0171】

非プロトン性有機溶媒としては、化学的に安定なものであれば任意のものを用いることができる。ただ、エーテル、エステル、カーボネート類が誘電率が高く、電解質化合物の解離性、溶解性の面から望ましい。

【0172】

具体的には、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ブチレンカーボネート、 γ -ブチロラクトン、3-メチル-2オキサゾリン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジメトキシエタン、ポリエチレンオキサイド、トリエチレングリコールジメチルエーテルといった非プロトン性有機溶媒が望ましい。

【0173】

プロトン性有機溶媒としては、化学的に安定なものであれば任意のものを用いることができ、アルコール、カルボン酸などがあげられる。

【0174】

具体的には、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、ヘキサノール、フェノール、酢酸、安息香酸、それらの部分フッ素化体があげられる。

【0175】

本発明の固体電解質の調製は、つぎのようにして行なうことができる。

【0176】

たとえば、(I)と(II)とからなる全固体電解質では、(I)と(II)を混練する方法、(I)と(II)を共に溶媒に溶解させ混合した後に溶媒を留去する方法が採用される。また、(I)が溶媒不溶の架橋体の場合、(I)を架橋する前に(II)と混合し架橋する方法、架橋後のフィルムを(II)の溶液に浸漬した後溶媒を留去する方法などがあげられる。

【0177】

(I)と(II)と(III)とからなる固体電解質では、上記の方法において溶媒として(III)成分を使用し、溶媒を適量残存させる方法、上記で得られた(I)と(II)からなる全固体電解質に(III)を浸み込ませる方法も採用できる。

【0178】

本発明の固体電解質は、イオン伝導性、耐久性、安全性、機械的強度などの面で優れており、それらの性質を利用して、大面積薄膜状の固体電解質とすることが容易であり、種々の電気化学デバイスに適用可能である。電気化学デバイスとしては、たとえば燃料電池の電解質、電解キャパシタの電解質、エレクトロルミネッセンスなどの固体表示素子の電解質、電流センサーやガスセンサーなどのセンサーの電解質があげられる。

【0179】

このような応用例として、燃料電池、電解キャパシタ(コンデンサー)について説明する。

【0180】

燃料電池はエネルギー変換効率が高く、硫黄や窒素の酸化物を出さないことから、クリーンで高効率な発電装置として脚光をあびている。この電池の構成としては、正極、負極にガス拡散相および活物質が組み込まれ、その間に電解質があるという構造である。電解質として高分子固体電解質をもつものが主流となっており、この高分子固体電解質に水を含浸させたものが好適に用いられている。これらは高いイオン伝導性を示すが、燃料電池の燃料として炭化水素やアルコールを用いる場合には、副生成物として一酸化炭素が発生し、電極触媒が被毒し特性が低下するという問題がある。このため、有機酸を用いた電解質が提案されたが(特開平8-171923号公報)、100以上の高温での動作が必須となっており、実用性に欠ける。また、マトリックスにポリエーテルオキシドを用いた場合はポリマーの劣化が激しいという問題がある。

【0181】

しかし、電解質を形成するイオン伝導体として、本発明の含フッ素ポリマーを用いた場合、室温での動作が可能であり、かつ劣化が少なく、優れた燃料電池用の固体電解質とな

10

20

30

40

50

る。

【 0 1 8 2 】

電解キャパシタは、アルミニウムのようなバルブメタルを化学的、電気化学的手法を用いてエッチングするか、または粉末の焼成により大比表面積の電極を作成した後に、これらの電極に液体電解質を含浸させて静電容量を示すように構成される。しかし、携帯電話、ノートブックパソコンの電源としての用途が広がる中、一層の小型化、低抵抗化が求められている。イオン伝導性液体電解質を用いる場合、イオン伝導性が低く、そのためゲル状電解質を用いる試みもある（特開 2 0 0 1 - 2 1 7 1 4 9 号公報）が、未だイオン伝導性が充分ではない。

【 0 1 8 3 】

しかし、電解質を形成するイオン伝導体として、本発明の含フッ素ポリマーを用いた場合、十分なイオン伝導性をもち得る。

【 0 1 8 4 】

また、燃料電池を用いた電気駆動システムでは、燃料電池のほかキャパシタも使用されている。本発明の固体電解質はそうしたキャパシタにも有効に使用できる。

【 実施例 】

【 0 1 8 5 】

つぎに本発明を実施例および合成例によって示すが、本発明はこれらの実施例のみに限定されない。

【 0 1 8 6 】

以下の実施例において、物性の評価は次の装置および測定条件を用いて行なった。

(1) NMR : B R U K E R 社製 A C - 3 0 0

^1H - NMR 測定条件 : 3 0 0 M H z (テトラメチルシラン = 0 p p m)

^{19}F - NMR 測定条件 : 3 0 0 M H z (トリクロロフルオロメタン = 0 p p m)

(2) I R 分析 : Perkin Elmer 社製フーリエ変換赤外分光光度計 1 7 6 0 X で室温にて測定する。

(3) G P C : 数平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (G P C) により、東ソー (株) 製の G P C H L C - 8 0 2 0 を用い、S h o d e x 社製のカラム (G P C K F - 8 0 1 を 1 本、G P C K F - 8 0 2 を 1 本、G P C K F - 8 0 6 M を 2 本直列に接続) を使用し、溶媒としてテトラヒドロフラン (T H F) を流速 1 m l / 分で流して測定したデータより算出する。

(4) インピーダンスの測定 : 白金電極で電解質をはさみ、ソーラートロン 1 2 8 0 (東洋テクニカ社製) を用いて室温で 0 . 1 ~ 1 0 k H z の周波数範囲のインピーダンスを測定し、コール・コールプロットを描くことにより、そのプロトン伝導度を算出する。また、イオン伝導度はニッケルのブロッキング電極を用いて測定する。

(5) 引張強度試験 :

引っ張り強度試験は、動的粘弾性測定装置 (R e o m e t r i c s . I n c 社製 R S A - I I) を用いて、J I S K 7 1 1 3 に準じて測定する。引っ張り速度は 5 0 m m / m i n で行う。

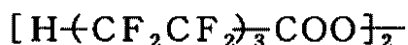
【 0 1 8 7 】

実施例 1 (側鎖に含フッ素エーテル構造体を有するポリマーの合成)

攪拌装置および温度計を備えた 1 0 0 m l のガラス製四ツ口フラスコに、パーフルオロ - (1 , 1 , 9 , 9 - テトラヒドロ - 2 , 5 - ビストリフルオロメチル - 3 , 6 - ジオキサノネノール) を 2 0 . 8 g と

【 0 1 8 8 】

【 化 2 2 】



【 0 1 8 9 】

の 8 . 0 重量 % パーフルオロヘキサノール溶液を 6 . 6 g、H C F C 1 4 1 b 2 0 m l、クロ

10

20

30

40

50

口ホルム 20 ml を入れ、十分に窒素置換を行なったのち、窒素気流下 20 で 24 時間攪拌を行なったところ、高粘度の液体が得られた。

【0190】

得られた粘液をジエチルエーテルに溶解させたものをパーフルオロヘキサンに注ぎ、分離、真空乾燥させ、無色透明な重合体 19.2 g を得た。

【0191】

この重合体を ^{19}F -NMR、 ^1H -NMR 分析、IR 分析により分析したところ、上記含フッ素エーテルの構造単位のみからなり側鎖末端にヒドロキシル基を有する含フッ素重合体であった。また、テトラヒドロフラン (THF) を溶媒に用いる GPC 分析により測定した数平均分子量は 1900、重量平均分子量は 2500 であった。

10

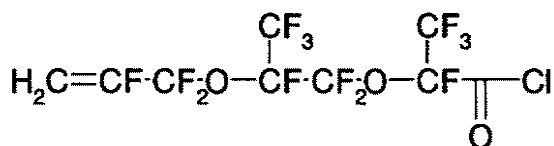
【0192】

合成例 1 (パーフルオロ-(9,9-ジヒドロ-2,5-ビストリフルオロメチル-3,6-ジオキサノネイックアシッド)-ジメチルアミドの合成)

温度計、滴下漏斗を備えた 500 ml 四つ口フラスコに、窒素雰囲気下、脱水 DMF を 150 ml、ジメチルアミンを 19.3 g、トリエチルアミンを 42 g 入れる。氷浴下、攪拌しつつ、パーフルオロ-(9,9-ジヒドロ-2,5-ビストリフルオロメチル-3,6-ジオキサノネイックアシッドクロライド)

【0193】

【化23】



20

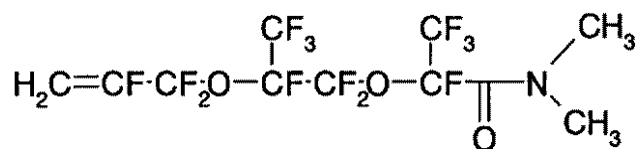
【0194】

176 g をゆっくりと滴下する。滴下後、徐々に室温にもどし、室温下で 1 時間攪拌する。反応液を酸、水で分液し油層をとりだす。油層を硫酸マグネシウムで乾燥後、減圧蒸留することによりパーフルオロ-(9,9-ジヒドロ-2,5-ビストリフルオロメチル-3,6-ジオキサノネイックアシッド)-ジメチルアミド

【0195】

30

【化24】



【0196】

を 157 g 得た。 ^{19}F -NMR、 ^1H -NMR 分析、IR 分析により分析し、当該化合物であることを確認した。

【0197】

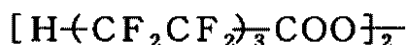
40

実施例 2 (側鎖に含フッ素エーテル構造体を有するポリマーの合成)

攪拌装置および温度計を備えた 100 ml のガラス製四つ口フラスコに、パーフルオロ-(9,9-ジヒドロ-2,5-ビストリフルオロメチル-3,6-ジオキサノネイックアシッド)-ジメチルアミドを 18.2 g と

【0198】

【化25】



【0199】

の 8.0 重量%パーフルオロヘキサン溶液を 6.6 g、HCFCl₄ 141 b 20 ml、クロ

50

口ホルム 20 ml を入れ、十分に窒素置換を行なったのち、窒素気流下 20 で 24 時間攪拌を行なったところ、高粘度の液体が得られた。

【0200】

得られた粘液をジエチルエーテルに溶解させたものをパーフルオロヘキサンに注ぎ、分離、真空乾燥させ、無色透明な重合体 15 . 1 g を得た。

【0201】

この重合体を ^{19}F - NMR、 ^1H - NMR 分析、IR 分析により分析したところ、上記含フッ素エーテルの構造単位のみからなり側鎖末端にジメチルアミド基を有する含フッ素重合体であった。また、テトラヒドロフラン (THF) を溶媒に用いる GPC 分析により測定した数平均分子量は 2300、重量平均分子量は 2800 であった。

10

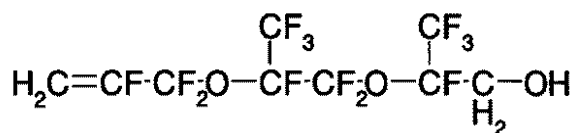
【0202】

合成例 2 (パーフルオロ - (1, 1, 9, 9 - テトラヒドロ - 2, 5 - ビストリフルオロメチル - 3, 6 - ジオキサノネノイル) - メチル - カーボネートの合成)

温度計、滴下漏斗を備えた 500 ml 四つ口フラスコに、窒素雰囲気下、脱水 THF を 150 ml、トリエチルアミンを 42 g、入れる。氷浴下、攪拌しつつ、パーフルオロ - (1, 1, 9, 9 - テトラヒドロ - 2, 5 - ビストリフルオロメチル - 3, 6 - ジオキサノネノール)

【0203】

【化 26】



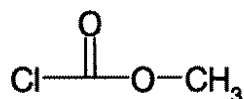
20

【0204】

を 163 g 滴下する。次に、メチルクロロフォーマート

【0205】

【化 27】



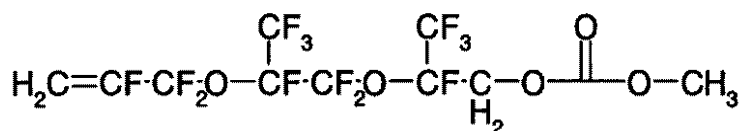
30

【0206】

を 37.6 g 滴下する。滴下後、徐々に室温にもどし、室温下で 1 時間攪拌する。反応液を酸、水で分液し油層を取りだす。油層を硫酸マグネシウムで乾燥後、減圧蒸留することによりパーフルオロ - (1, 1, 9, 9 - テトラヒドロ - 2, 5 - ビストリフルオロメチル - 3, 6 - ジオキサノネノイル) - メチル - カーボネート

【0207】

【化 28】



40

【0208】

を 144 g 得た。 ^{19}F - NMR、 ^1H - NMR 分析、IR 分析により分析し、当該化合物であることを確認した。

【0209】

実施例 3

攪拌装置および温度計を備えた 100 ml のガラス製四つ口フラスコに、パーフルオロ - (1, 1, 9, 9 - テトラヒドロ - 2, 5 - ビストリフルオロメチル - 3, 6 - ジオキサノネノイル) - メチル - カーボネートを 20.0 g と

50

【 0 2 1 0 】

【 化 2 9 】



【 0 2 1 1 】

の 8 . 0 重量 % パーフルオロヘキサン溶液を 6 . 6 g、H C F C 1 4 1 b 2 0 m l を入れ、十分に窒素置換を行なったのち、窒素気流下 2 0 で 2 4 時間撹拌を行なったところ、白色の固体が得られた。

【 0 2 1 2 】

得られた粘液をジエチルエーテルに溶解させたものをパーフルオロヘキサンに注ぎ、分離、真空乾燥させ、無色透明な重合体 1 6 . 7 g を得た。 10

【 0 2 1 3 】

この重合体を ^{19}F - N M R、 1H - N M R 分析、I R 分析により分析したところ、上記含フッ素アリルエーテルの構造単位のみからなり側鎖末端にカーボネート基を有する含フッ素重合体であった。また、テトラヒドロフラン (T H F) を溶媒に用いる G P C 分析により測定した数平均分子量は 3 9 0 0 0、重量平均分子量は 5 5 0 0 0 であった。

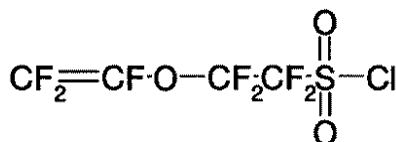
【 0 2 1 4 】

合成例 3 (パーフルオロ - (2 - ビニルオキシ - エタンスルホンニックアシッド) - ジメチルアミドの合成)

温度計、滴下漏斗を備えた 5 0 0 m l 四つ口フラスコに、窒素雰囲気下、脱水 D M F を 1 5 0 m l、ジメチルアミンを 1 9 . 3 g、トリエチルアミンを 4 2 g 入れる。氷浴下、撹拌しつつ、パーフルオロ - (2 - ビニルオキシ - エタンスルホンクロライド) 20

【 0 2 1 5 】

【 化 3 0 】

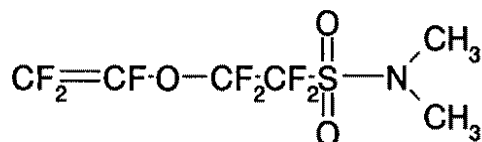


【 0 2 1 6 】

1 1 8 g をゆっくりと滴下する。滴下後、徐々に室温にもどし、室温下で 1 時間撹拌する。反応液を酸、水で分液し油層をとりだす。油層を硫酸マグネシウムで乾燥後、減圧蒸留することによりパーフルオロ - (2 - ビニルオキシ - エタンスルホンニックアシッド) - ジメチルアミド 30

【 0 2 1 7 】

【 化 3 1 】



【 0 2 1 8 】

9 7 g を得た。 ^{19}F - N M R、 1H - N M R 分析、I R 分析により分析し、当該化合物であることを確認した。

【 0 2 1 9 】

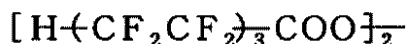
実施例 4 (側鎖に含フッ素エーテル構造体を有するポリマーの合成)

1 0 0 m l オートクレープ中に、パーフルオロ - (2 - ビニルオキシ - エタンスルホンニックアシッド) - ジメチルアミド 7 . 6 g、H C F C 1 4 1 b を 3 0 m l、

【 0 2 2 0 】

40

【化 3 2】



【 0 2 2 1】

の 8 . 0 重量 % パーフルオロヘキサン溶液を 1 6 . 7 g 入れ、真空・窒素置換を 5 回行ったのちに、テトラフルオロエチレンを 5 g 導入した。振とう機で 2 0 、 2 4 時間振とうさせ、得られた溶液を濃縮、ヘキサンで再沈し、無色の粘液を得た。この含フッ素重合体を ^1H - NMR、 ^{19}F - NMR で分析した結果、組成はテトラフルオロエチレン / ジメチルアミド = 6 2 / 3 8 (モル比) であった。また、テトラヒドロフラン (THF) を溶媒に用いる GPC 分析により測定した数平均分子量は 5 3 0 0、重量平均分子量は 6 8 0 0

10

【 0 2 2 2】

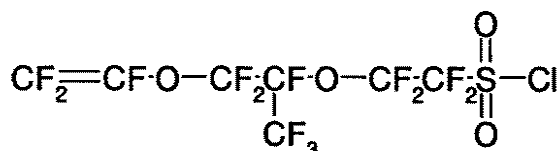
合成例 4 (パーフルオロ - (2 - (1 - メチル - 2 - ビニルオキシ - エトキシ) エタンスルホンニックアシッド) - ジメチルアミドの合成)

温度計、滴下漏斗を備えた 5 0 0 m l 四つ口フラスコに、窒素雰囲気下、脱水 DMF を 1 5 0 m l、ジメチルアミンを 1 9 . 3 g、トリエチルアミンを 4 2 g 入れる。氷浴下、攪拌しつつ、パーフルオロ - (2 - (1 - メチル - 2 - ビニルオキシ - エトキシ) エタンスルホンクロライド)

【 0 2 2 3】

【化 3 3】

20



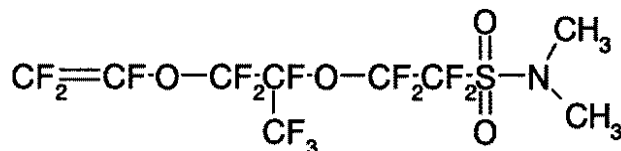
【 0 2 2 4】

1 8 4 g をゆっくりと滴下する。滴下後、徐々に室温にもどし、室温下で 1 時間攪拌する。反応液を酸、水で分液し油層をとりだす。油層を硫酸マグネシウムで乾燥後、減圧蒸留することによりパーフルオロ - (2 - (1 - メチル - 2 - ビニルオキシ - エトキシ) エタンスルホンニックアシッド) - ジメチルアミド

30

【 0 2 2 5】

【化 3 4】



【 0 2 2 6】

1 3 4 g を得た。 ^{19}F - NMR、 ^1H - NMR 分析、IR 分析により分析し、当該化合物であることを確認した。

40

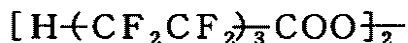
【 0 2 2 7】

実施例 5 (側鎖に含フッ素エーテル構造体を有するポリマーの合成)

1 0 0 m l オートクレープ中に、パーフルオロ - (2 - (1 - メチル - 2 - ビニルオキシ - エトキシ) エタンスルホンニックアシッド) - ジメチルアミド 1 1 . 8 g、H C F C 1 4 1 b を 2 5 m l、

【 0 2 2 8】

【化 3 5】



【 0 2 2 9】

50

の 8.0 重量 % パーフルオロヘキサン溶液を 16.7 g 入れ、真空・窒素置換を 5 回行ったのちに、テトラフルオロエチレンを 5 g 導入した。振とう機で 20、24 時間振とうさせ、得られた溶液を濃縮、ヘキサンで再沈し、無色の粘液を得た。この含フッ素重合体を ^1H -NMR、 ^{19}F -NMR で分析した結果、組成はテトラフルオロエチレン / ジメチルアミド = 58 / 42 (モル比) であった。また、テトラヒドロフラン (THF) を溶媒に用いる GPC 分析により測定した数平均分子量は 4300、重量平均分子量は 6200 であった。

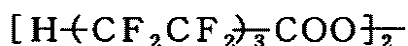
【0230】

実施例 6 (側鎖に含フッ素エーテル構造体を有するポリマーの合成)

100 ml オートクレープ中に、パーフルオロ-(2-(1-メチル-2-ビニルオキシ-エトキシ)エタンスルホンニックアシッド)-ジメチルアミド 11.8 g、HCFCl₄ 141 b を 25 ml、

【0231】

【化36】



【0232】

の 8.0 重量 % パーフルオロヘキサン溶液を 16.7 g 入れ、真空・窒素置換を 5 回行ったのちに、ビニリデンフルオリドを 3.1 g 導入した。振とう機で 20、24 時間振とうさせ、得られた溶液を濃縮、ヘキサンで再沈し、無色の粘液を得た。この含フッ素重合体を ^1H -NMR、 ^{19}F -NMR で分析した結果、組成はビニリデンフルオリド / ジメチルアミド = 52 / 48 (モル比) であった。また、テトラヒドロフラン (THF) を溶媒に用いる GPC 分析により測定した数平均分子量は 7300、重量平均分子量は 9200 であった。

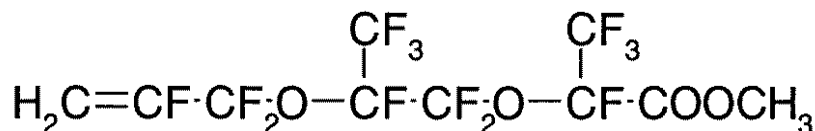
【0233】

合成例 5 (パーフルオロ-(1,1,9,9-テトラハイドロ-2,5-ビストリフルオロメチル-3,6-ジオキサノネノイックアミド)の合成)

温度計、滴下漏斗を備えた 500 ml 四つ口フラスコに、窒素雰囲気下、7 N アンモニア-エタノール溶液を 100 ml 加え、氷浴下、攪拌しつつ、パーフルオロ-(1,1,9,9-テトラハイドロ-2,5-ビストリフルオロメチル-3,6-ジオキサノネノイックアシッド)メチルエステル

【0234】

【化37】

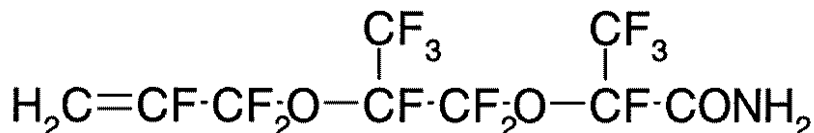


【0235】

を 160 g 滴下した。滴下後、徐々に室温にもどし、室温下で 3 時間攪拌する。反応液を酸、水で分液し油層を取り出した。油層を硫酸マグネシウムで乾燥後、減圧蒸留することにより減圧、固形分を取り出すことによりパーフルオロ-(1,1,9,9-テトラハイドロ-2,5-ビストリフルオロメチル-3,6-ジオキサノネノイックアミド

【0236】

【化38】



【0237】

を 159 g 得た。 ^{19}F -NMR、 ^1H -NMR 分析、IR 分析により分析し、当該化合物

であることを確認した。

【 0 2 3 8 】

実施例 7 (側鎖に含フッ素エーテル構造体を有するポリマーの合成)

攪拌装置および温度計を備えた 1 0 0 m l のガラス製四ツ口フラスコに、合成例 5 で合成したパーフルオロ - (1 , 1 , 9 , 9 - テトラヒドロ - 2 , 5 - ビストリフルオロメチル - 3 , 6 - ジオキサノネノイックアミド) を 2 0 g と

【 0 2 3 9 】

【 化 3 9 】



10

【 0 2 4 0 】

の 8 . 0 重量 % パーフルオロヘキサン溶液を 6 . 6 g、H C F C 1 4 1 b 2 0 m l、テトラヒドロフラン (T H F) 2 0 m l を入れ、十分に窒素置換を行なったのち、窒素気流下 2 0 で 2 4 時間攪拌を行なったところ、高粘度の液体が得られた。

【 0 2 4 1 】

得られた粘液をジエチルエーテルに溶解させたものをヘキサン / H C F C 1 4 1 b (3 5 0 m l / 7 5 m l の混合溶液) に注ぎ、分離、真空乾燥させ、無色透明な重合体 1 6 . 5 g を得た。

【 0 2 4 2 】

この重合体を ^{19}F - N M R、 ^1H - N M R 分析、I R 分析により分析したところ、上記含フッ素エーテルの構造単位のみからなり側鎖末端にアミド基を有する含フッ素重合体であった。また、テトラヒドロフラン (T H F) を溶媒に用いる G P C 分析により測定した数平均分子量は 2 1 0 0、重量平均分子量は 2 7 0 0 であった。

20

【 0 2 4 3 】

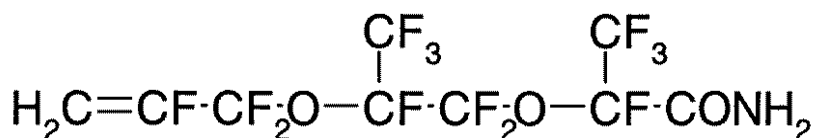
合成例 6 (パーフルオロ - (1 , 1 , 9 , 9 - テトラヒドロ - 2 , 5 - ビストリフルオロメチル - 3 , 6 - ジオキサノネナミンの合成)

温度計、滴下漏斗を備えた 5 0 0 m l 四ツ口フラスコに、窒素雰囲気下、L i A l H 4 を 8 . 9 6 g、脱水 T H F を 1 0 0 m l 加え、攪拌しつつ、パーフルオロ - (1 , 1 , 9 , 9 - テトラヒドロ - 2 , 5 - ビストリフルオロメチル - 3 , 6 - ジオキサノネノイックアミド

30

【 0 2 4 4 】

【 化 4 0 】



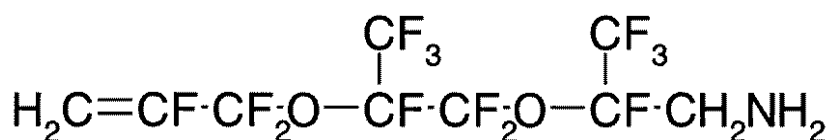
【 0 2 4 5 】

を 1 0 0 g 滴下した。滴下後、徐々に反応温度を 6 0 まであげた。6 0 で 5 時間攪拌し、反応液を酸、水で分液し油層を取り出した。油層を硫酸マグネシウムで乾燥後、減圧蒸留することにより、固形分を取り出すことによりパーフルオロ - (1 , 1 , 9 , 9 - テトラヒドロ - 2 , 5 - ビストリフルオロメチル - 3 , 6 - ジオキサノネナミン

40

【 0 2 4 6 】

【 化 4 1 】



【 0 2 4 7 】

を 8 3 g 得た。 ^{19}F - N M R、 ^1H - N M R 分析、I R 分析により分析し、当該化合物であることを確認した。

50

【 0 2 4 8 】

実施例 8 (側鎖に含フッ素エーテル構造体を有するポリマーの合成)

攪拌装置および温度計を備えた 100 ml のガラス製四ツ口フラスコに、合成例 6 で合成したパーフルオロ - (1 , 1 , 9 , 9 - テトラヒドロ - 2 , 5 - ビストリフルオロメチル - 3 , 6 - ジオキサノネナミン) を 20 g と

【 0 2 4 9 】

【 化 4 2 】



【 0 2 5 0 】

の 8 . 0 重量 % パーフルオロヘキサン溶液を 6 . 6 g、H C F C 1 4 1 b 20 ml、テトラヒドロフラン (T H F) 20 ml を入れ、十分に窒素置換を行なったのち、窒素気流下 20 で 2 4 時間攪拌を行なったところ、高粘度の液体が得られた。

【 0 2 5 1 】

得られた粘液をジエチルエーテルに溶解させたものをヘキサン / H C F C 1 4 1 b (3 50 ml / 75 ml の混合溶液) に注ぎ、分離、真空乾燥させ、無色透明な重合体 15 . 3 g を得た。

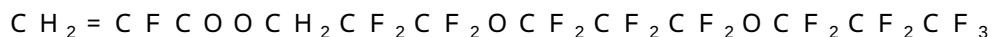
【 0 2 5 2 】

この重合体を ^{19}F - NMR、 ^1H - NMR 分析、IR 分析により分析したところ、上記含フッ素エーテルの構造単位のみからなり側鎖末端にアミン基を有する含フッ素重合体であった。また、テトラヒドロフラン (T H F) を溶媒に用いる G P C 分析により測定した数平均分子量は 2200、重量平均分子量は 2600 であった。

【 0 2 5 3 】

実施例 9 (側鎖に含フッ素エーテル構造体を有するポリマーの合成)

攪拌装置および温度計を備えた 100 ml のガラス製四ツ口フラスコに、含フッ素エーテルを側鎖に含有する α フルオロアクリレート :



5 g、アクリルアミド 0 . 6 g を 20 ml の M I B K 溶液に溶解し、A I B N 0 . 07 g を加え十分に窒素置換を行なったのち、窒素気流下 70 で 8 時間攪拌を行なった。得られた溶液をヘキサンを貧溶媒として再沈、粘液を分離、真空乾燥させ、無色透明な粘液 3 . 5 g を得た。

【 0 2 5 4 】

この重合体を ^{19}F - NMR、 ^1H - NMR 分析、IR 分析により分析したところ、組成は、含フッ素エーテルを側鎖に含有する α フルオロアクリレート / アクリルアミド = 59 / 41 (モル比) であった。また、テトラヒドロフラン (T H F) を溶媒に用いる G P C 分析により測定した数平均分子量は 9300、重量平均分子量は 12000 であった。

【 0 2 5 5 】

実施例 10 (固体電解質の調製)

過塩素酸リチウムを 1 モル / リットルの濃度で溶解させたアセトン溶液 90 重量部に、実施例 3 で得られた含フッ素ポリマーを 30 重量部加え、のちにアセトンを蒸発させ、ゴム状の含フッ素高分子固体電解質を得た。

【 0 2 5 6 】

その後に、測定する試料の両サイドをニッケルのブロッキング電極ではさみ、交流複素インピーダンス法で、25 におけるイオン伝導性を測定した。その結果、イオン伝導度は $2 \times 10^{-5} \text{ S / cm}$ であった。

【 0 2 5 7 】

比較例 1 (固体電解質の調製)

実施例 10 と同様の手法で、重量平均分子量 20 , 000 の P E O を用い高分子固体電解質を調製し、イオン伝導性を調べた結果、イオン伝導度は、 $8 \times 10^{-8} \text{ S / cm}$ であった。

10

20

30

40

50

【0258】

実施例11（固体電解質の調製）

過塩素酸リチウムを1モル/リットルの濃度で溶解させたプロピレンカーボネート溶液30重量部に、実施例3で得られた含フッ素ポリマーを30重量部加えて、含フッ素高分子固体電解質を得た。

【0259】

その後に、測定する試料の両サイドをニッケルのブロッキング電極ではさみ、交流複素インピーダンス法で、25℃におけるイオン伝導性を測定した。イオン伝導度は $2 \times 10^{-3} \text{ S / cm}$ であった。

【0260】

実施例12（固体電解質の調製）

過塩素酸リチウムを1モル/リットルの濃度で溶解させたプロピレンカーボネート溶液30重量部に、重量平均分子量約30万のポリフッ化ビニリデン7重量部を約100℃の温度で充分溶解させた。得られた溶液の温度を50℃まで下げ、その中に実施例3で得られた含フッ素ポリマーを30重量部加えて含フッ素高分子固体電解質を得た。

【0261】

その後に、測定する試料の両サイドをニッケルのブロッキング電極ではさみ、交流複素インピーダンス法で、25℃におけるイオン伝導性を測定した。イオン伝導度は $8 \times 10^{-3} \text{ S / cm}$ であった。

【0262】

この試料を一定の大きさに調整し、引張強度試験機にて、5 cm / 分の低速で引っ張っていき、その試料が切れた時点における荷重を測定した。その結果 8 kg f / cm^2 であった。

【0263】

実施例13（固体電解質の調製）

3.5 gのテトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレート (Et_4NBF_4) を16 gのプロピレンカーボネートに溶解させた。つぎに、実施例2で得られた重合体のフィルム2 gをこの溶液に浸漬させ、80℃で1時間静置した。フィルムを取り出し、100℃で2時間真空乾燥し、固体高分子電解質フィルムを得た。

【0264】

このフィルム試料の両サイドをニッケルのブロッキング電極ではさみ、交流複素インピーダンス法で、25℃におけるイオン伝導性を測定した。イオン伝導度は $7 \times 10^{-3} \text{ S / cm}$ であった。

【0265】

実施例14（固体電解質の調製）

3.5 gのテトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレート (Et_4NBF_4) を16 gのアセトンに溶解させた。ついで実施例3で得られた重合体のフィルム2 gをこの溶液に浸漬させ、30℃で1時間静置した。フィルムを取り出し、アセトンを蒸発させ、固体高分子電解質フィルムを得た。このフィルム状試料の両サイドをニッケルのブロッキング電極ではさみ、交流複素インピーダンス法で、25℃におけるイオン伝導度を測定した。イオン伝導度は $2 \times 10^{-4} \text{ S / cm}$ であった。

【0266】

実施例15（高分子電解質の調製）

実施例1で得られた含フッ素ポリエーテルのフィルム5 gを1 gのペンタフルオロエタンカルボン酸に25℃で1時間浸漬した。100℃で1時間乾燥させたのち、固体状フィルムを取り出し、高分子電解質フィルムを得た。これを白金電極ではさみ、プロトン伝導度を交流複素インピーダンス法を用いて測定したところ、25℃で $2 \times 10^{-2} \text{ S / cm}$ であった。

【0267】

実施例16（高分子電解質の調製）

実施例 1 で得られた含フッ素ポリエーテルのフィルム 5 g を、1 g のヘプタフルオロプロピルスルホン酸を溶解したアセトン 20 g 中に浸漬した。アセトンを蒸発させ、高分子電解質を得た。これを白金電極ではさみ、プロトン伝導度を交流複素インピーダンス法を用いて測定したところ、25 で $3 \times 10^{-1} \text{ S / cm}$ であった。

【0268】

実施例 17 (高分子電解質の調製)

実施例 1 で得られた含フッ素ポリエーテルのフィルム 5 g を、1 g のポリリン酸を溶解したアセトン 20 g 中に浸漬した。アセトンを蒸発させ、高分子電解質を得た。これを白金電極ではさみ、プロトン伝導度を交流複素インピーダンス法を用いて測定したところ、25 で $3 \times 10^{-2} \text{ S / cm}$ であった。

10

【0269】

実施例 18 (高分子電解質の調製)

実施例 4 で得られた含フッ素ポリマーのフィルム 5 g を、1 g のポリリン酸を溶解したアセトン 20 g 中に浸漬した。アセトンを蒸発させ、高分子電解質を得た。これを白金電極ではさみ、プロトン伝導度を交流複素インピーダンス法を用いて測定したところ、25 で $2 \times 10^{-2} \text{ S / cm}$ であった。

【0270】

実施例 19 (高分子電解質の調製)

実施例 5 で得られた含フッ素ポリマーのフィルム 5 g を、1 g のポリリン酸を溶解したアセトン 20 g 中に浸漬した。アセトンを蒸発させ、高分子電解質を得た。これを白金電極ではさみ、プロトン伝導度を交流複素インピーダンス法を用いて測定したところ、25 で $5 \times 10^{-2} \text{ S / cm}$ であった。

20

【0271】

実施例 20 (高分子電解質の調製)

実施例 6 で得られた含フッ素ポリマーのフィルム 5 g を、1 g のポリリン酸を溶解したアセトン 20 g 中に浸漬した。アセトンを蒸発させ、高分子電解質を得た。これを白金電極ではさみ、プロトン伝導度を交流複素インピーダンス法を用いて測定したところ、25 で $2 \times 10^{-2} \text{ S / cm}$ であった。

【0272】

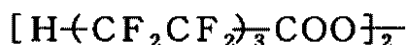
実施例 21 (側鎖に含フッ素エーテル構造体を有するポリマーの合成)

30

攪拌装置および温度計を備えた 100 ml のガラス製四ツ口フラスコに、パーフルオロ-(1, 1, 9, 9-テトラヒドロ-2, 5-ビストリフルオロメチル-3, 6-ジオキサノール)を 20.8 g と

【0273】

【化 43】



【0274】

の 8.0 重量%パーフルオロヘキサン溶液を 22 g、HCFCl₄ 16.20 ml、THF 0.73 g を入れ、十分に窒素置換を行なったのち、窒素気流下 20 で 24 時間攪拌を行なったところ、無色透明の粘稠な液体が得られた。

40

【0275】

得られた粘液をクロロホルムに注ぎ、分離、真空乾燥させ、無色透明な重合体 18.1 g を得た。

【0276】

この重合体を ¹⁹F-NMR、¹H-NMR 分析、IR 分析により分析したところ、上記含フッ素エーテルの構造単位のみからなり側鎖末端にヒドロキシル基を有する含フッ素重合体であった。また、テトラヒドロフラン (THF) を溶媒に用いる GPC 分析により測定した数平均分子量は 2000、重量平均分子量は 2700 であった。

【0277】

50

実施例 22 (高分子電解質の調製)

側鎖にスルホン酸基を有するフッ素系高分子固体電解質(旭硝子(株)製のナフィオン 117。商品名)10gを実施例21で得られた重合体10gに対して120 で浸漬させた。5分間浸漬したのち、得られた複合膜を取り出した。

【0278】

この複合膜を白金電極ではさみ、プロトン伝導度を交流複素インピーダンス法で測定したところ、120 で $9 \times 10^{-3} \text{ S / cm}$ であった。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
H 0 1 M 8/10 (2006.01) H 0 1 M 8/10

(72)発明者 高 明天
大阪府摂津市西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社淀川製作所内

審査官 前田 寛之

(56)参考文献 特開 2 0 0 1 - 0 6 4 4 1 7 (J P , A)
特開平 0 8 - 2 2 2 2 7 0 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
H 0 1 B 1 / 0 6
G 0 1 N 2 7 / 4 0 6
H 0 1 G 9 / 0 2 5
H 0 1 G 9 / 0 3 2
H 0 1 M 8 / 0 2
H 0 1 M 8 / 1 0