



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類6 C07D 213/89, H01M 4/60</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO96/12702 (43) 国際公開日 1996年5月2日 (02.05.96)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP95/02172 (22) 国際出願日 1995年10月20日 (20.10.95)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平6/282491 1994年10月22日 (22.10.94) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) ダイキン工業株式会社(DAIKIN INDUSTRIES, LTD.)(JP/JP) 〒530 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル Osaka, (JP)</p> <p>(72) 発明者: および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 梅本照雄(UMEMOTO, Teruo)(JP/JP) 足達健二(ADACHI, Kenji)(JP/JP) 富澤銀次郎(TOMIZAWA, Ginjiro)(JP/JP) 石原寿美(ISHIHARA, Sumi)(JP/JP) 永芳正之(NAGAYOSHI, Masayuki)(JP/JP) 〒305 茨城県つくば市御幸が丘3番地 ダイキン工業株式会社 MEC研究所内 Ibaraki, (JP)</p>		<p>(74) 代理人 弁理士 朝日奈宗太, 外(ASAHINA, Sohta et al.) 〒540 大阪府大阪市中央区谷町二丁目2番22号 NSビル Osaka, (JP)</p> <p>(81) 指定国 CA, CN, JP, KR, RU, US, 欧州特許(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
<p>(54) Title : CONJUGATED N-FLUOROPYRIDINIUM SALT POLYMER AND USE THEREOF</p> <p>(54) 発明の名称 共役型N-フルオロピリジニウム塩含有重合体およびその用途</p> <p>(57) Abstract</p> <p>A polymer having repeating units of a conjugated N-fluoropyridinium salt, and a positive active material, electrolyte, positive electrode battery material and battery each prepared from the polymer. The battery material and primary and secondary batteries have high electromotive force, energy density and environmental affinity, are reduced in the internal resistance during charge and discharge, and a strong recovery of the electromotive force. The polymer is also useful as a fluorinating agent.</p>		

(57) 要約

共役型 N-フルオロピリジニウム塩の繰返し単位を含有する重合体、および該重合体を用いた正極活物質、電解質、正極電池材料および電池。高起電力、高エネルギー密度および環境受容性が高く、しかも充放電の内部抵抗が低く、そして起電力の回復力が強い電池材料および一次または二次電池を与える。また、フッ素化剤としても有用である。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願をパンフレット第一頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AL	アルバニア	DK	デンマーク	LK	スリランカ	PT	ポルトガル
AM	アルメニア	EE	エストニア	LR	リベリア	RO	ルーマニア
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LS	レソト	RU	ロシア連邦
AU	オーストラリア	FR	フランス	LT	リトアニア	SE	スウェーデン
AZ	アゼルバイジャン	GB	イギリス	LU	ルクセンブルグ	SG	シンガポール
BB	バルバドス	GG	ガイアナ	LV	ラトヴィア	SI	スロベニア
BE	ベルギー	GN	ギニア	MC	モナコ	SK	スロバキア共和国
BG	ブルガリア	GR	ギリシャ	MD	モルドバ	SN	セネガル
BJ	ベナン	HU	ハンガリー	MG	マダガスカル	SZ	スワジランド
BR	ブラジル	IE	アイルランド	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国	TD	チュニジア
BY	ベラルーシ	IS	アイスランド	ML	マリ	TG	トゴ
CA	カナダ	IT	イタリア	MN	モンゴル	TJ	タジキスタン
CC	中央アフリカ共和国	JP	日本	MR	モーリタニア	TM	トルクメニスタン
CH	スイス	KE	ケニア	MX	メキシコ	TR	トルコ
CI	コートジボワール	KG	キルギスタン	NE	ニジェール	TT	トリニダード・トバゴ
CM	カメルーン	KP	朝鮮民主主義人民共和国	NL	オランダ	UG	ウガンダ
CN	中国	KR	大韓民国	NO	ノルウェー	UZ	ウズベキスタン共和国
CZ	チェコ共和国	KZ	カザフスタン	NZ	ニュージーランド	VN	ベトナム
DE	ドイツ	LI	リヒテンシュタイン	PL	ポーランド		

(1)

明 細 書

共役型 N-フルオロピリジニウム塩含有重合体 およびその用途

技術分野

5 本発明は、高起電力、高エネルギー密度、および環境受容性の高い、しかも充放電の内部抵抗の低い、そして、起電力の回復力の強い優れた電池材料に関する。さらに詳しくは電池材料として新規な共役型 N-フルオロピリジニウム塩含有重合体、さらには該共役型 N-フルオロ
10 ピリジニウム塩含有重合体からなる正極活物質または電解質、または正極活物質と電解質とを兼ねた電池材料、さらにはまた、これらの正極活物質または電解質、または正極活物質と電解質とを兼ねた電池材料を用いた電池、あるいはフッ素化剤に関する。

背景技術

15 電池は民生用の簡単な電気エネルギー源としてあるいは高度な機器の重要なエネルギー源として必要不可欠のものとなっており、その種類が要求される性能に応じて多種多様のものが研究されている。最近のコードレス電
20 子機器の普及により、一層の高エネルギー密度の電池が求められると同時に、地球環境の保全から環境受容性の電池が求められている。

高エネルギー密度の電池としては、リチウム電池やリチウムイオン電池の負極側にリチウムやリチウムイオン
25 を用いる電池がよく知られている。これらの電池の実用

(2)

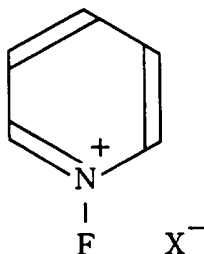
的な正極活物質としては、二酸化マンガン、二酸化コバルト、五酸化バナジウム、リチウム酸化マンガン、リチウム酸化コバルトなどの重金属酸化物やヨウ素、塩化チオニル、フッ化黒鉛などの無機化合物、また、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェンなどの有機ポリマーが知られている。しかしながら、これらの無機化合物は毒性の化合物であったり、地球環境の保全上、好ましくない重金属を用いており、またフッ化黒鉛はイオン伝導性と電子伝導性が全くないため、電池作製上数々の問題点を有し、かつ二次電池にはならないという欠点がある。さらに、前述の有機ポリマーはそのままでは高エネルギー（高起電力）の正極材料となりえず、ドーピングという新たな工程と充電工程が必要である。また、正極材料としてのポリマーの合成には電解重合法が用いられるのが一般的であるが、この重合法は電極上にしか形成されないため、電池用正極材料を製造するうえで大きな制約を受ける。

なお、特開平1-178517号公報に線状ポリ(2,5-ピリジンジイル)が、電池の活物質になりうるとの記載があるが、上述の従来の有機ポリマー材料と同じく、線状ポリ(2,5-ピリジンジイル)そのものでは高起電力の正極活物質とはなりえず、ドーピングという新たな工程と充電工程が必要となる。

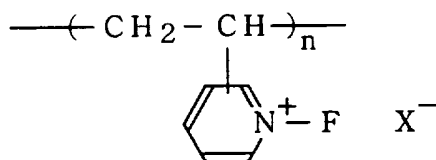
このように、従来の高起電力および高エネルギーの正極活物質はいずれもいくつかの欠点を有しており、製造が容易で、取り扱いやすくかつ高起電力、高エネルギー密度をもつ環境受容性の高い正極活物質が必要とされている。

(3)

このような正極活物質として次式に示す N-フルオロピリジニウム塩



およびペンダント型の N-フルオロピリジニウム塩重合体



5

が優れた材料となることが判明した（式中、 X^- はブレンステッド酸の共役塩基）。しかしながら、詳細に調べた結果、内部抵抗がやや大きいこと、また負荷をかけた後の起電力の回復力が充分でないという欠点があることが判明した（比較例 1～2 および実施例 25 参照）。さらにまた、充放電のできる二次電池として用いたところ、充電時の高い内部抵抗のため充電電流が大きくないことが判明した（実施例 26 と比較例 1 の電池参照）。充電電流が大きくなければ充電に長い時間を必要とする。したがって、N-フルオロピリジニウム塩やペンダント型の N-フルオロピリジニウム塩重合体を用いた一次あるいは二次電池の性能をさらに高めた正極活物質の開発が急務である。

15

一方、化合物をフッ素化する化合物、いわゆるフッ素化剤は、有用な含フッ素化合物を製造するうえで重要な

20

(4)

物質である。しかしながら、有用なフッ素化剤として知られている前記 N-フルオロピリジニウム塩およびペンダント型の N-フルオロピリジニウム塩重合体は、フッ素化力またはフッ素化効率において不満足であった。

5 本発明者らは、これらの問題点を解決するために、2個以上の N-フルオロピリジニウム塩骨格を連結するという新しい着想をもとに鋭意研究を重ねた結果、 π 電子が共役する共役型 N-フルオロピリジニウム塩を含有する重合体の合成に成功し、この重合体が前記の欠点を解
10 決することを見出し本発明を完成させたものである。

発明の開示

本発明は高起電力、高エネルギー密度、および環境受容性の高い、しかも充放電の内部抵抗の低い、そして起電力の回復力の強い優れた正極側電池材料である共役型
15 N-フルオロピリジニウム塩含有重合体、これを用いた一次または二次電池、およびフッ素化剤に関する。

図面の簡単な説明

図 1 は、実施例 20 ~ 23 で作製した本発明の電池の概略部分断面図である。

20 図 2 は、実施例 24 で作製した本発明の電池の概略部分断面図である。

図 3 は、実施例 25 で測定した実施例 20 の電池の起電力の回復力を示すグラフである。

25 図 4 は、実施例 25 で測定した実施例 21 の電池の起電力の回復力を示すグラフである。

図 5 は、実施例 25 で測定した実施例 22 の電池の起

(5)

電力の回復力を示すグラフである。

図6は、実施例25で測定した実施例23の電池の起電力の回復力を示すグラフである。

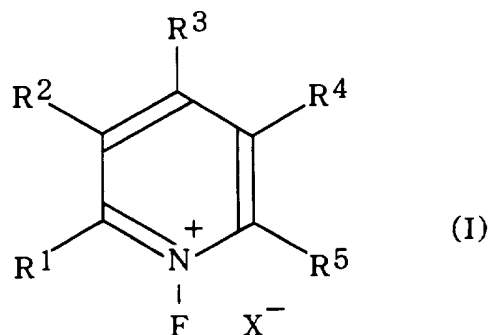
図7は、実施例25で測定した比較例1の電池の起電力の回復力を示すグラフである。

図8は、実施例25で測定した比較例2の電池の起電力の回復力を示すグラフである。

図9は、実施例26で測定した充放電の1サイクルにおける電池電圧および充電電流の変化を示すグラフである。

発明を実施するための最良の形態

本発明の共役型N-フルオロピリジニウム塩含有重合体の1つは、繰返し単位として一般式(I)：



15 (式中、隣接するR¹とR²、R²とR³、R³とR⁴またはR⁴とR⁵は互いに結合して-CR⁶=CR⁷-CR⁸=CR⁹-を形成してもよく、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸およびR⁹のうちの2つは単結合であり、残りは同じかまたは異なり、いずれも水素原子、ハロゲン原子、
20 アルキル基、ハロアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリーロキシ基、アルコシカルボニル基、アリー

(6)

ルオキシカルボニル基、シアノ基、ニトロ基またはアシル基であり、 X^- はブレンステッド酸の共役塩基である)で示されるものを含んでいる。

- 一般式 (I) で示される繰り返し単位において、 $R^1 \sim$
- 5 R^9 は前記のとおりであり、とくに、ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子であり、そのなかでもフッ素原子、塩素原子、臭素原子が好ましく、またアルキル基としては、炭素数 1 ~ 15 のアルキル基または該アルキル基を水酸基、炭素数 1 ~
- 10 5 のアルコキシ基、炭素数 6 ~ 10 のアリアルオキシ基、炭素数 1 ~ 5 のアシル基、炭素数 1 ~ 5 のアシルオキシ基もしくは炭素数 6 ~ 10 のアリアル基で置換した基；ハロアルキル基としては、炭素数 1 ~ 15 のアルキル基をハロゲン原子で置換した基；
- 15 アリアル基としては、炭素数 6 ~ 15 のアリアル基または該アリアル基をハロゲン原子もしくは炭素数 1 ~ 5 のアルキル基で置換した基；
- アルコキシ基としては、炭素数 1 ~ 15 のアルコキシ基または該アルコキシ基をハロゲン原子もしくは炭素数 6
- 20 ~ 10 のアリアル基で置換した基；
- アリアルオキシ基としては、炭素数 6 ~ 15 のアリアルオキシ基または該アリアルオキシ基をハロゲン原子もしくは炭素数 1 ~ 5 のアルキル基で置換した基；
- アルコキシカルボニル基としては、炭素数 2 ~ 15 のア
- 25 ルコキシカルボニル基または該アルコキシカルボニル基をハロゲン原子もしくは炭素数 6 ~ 10 のアリアル基で置換した基；
- アリアルオキシカルボニル基としては、炭素数 7 ~ 15

(7)

のアリールオキシカルボニル基または該アリールオキシカルボニル基をハロゲン原子または炭素数 1 ~ 5 のアルキル基で置換した基；

アシル基としては、炭素数 1 ~ 15 のアシル基または該アシル基をハロゲン原子で置換した基が好ましい。

また、共役塩基を生成するブレンステッド酸としては、たとえば硫酸、モノメチル硫酸、モノエチル硫酸などの硫酸とそのモノエステル；メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、クロロスルホン酸、フルオロスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸、ニトロベンゼンスルホン酸、ジニトロベンゼンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、トリクロロメタンスルホン酸、パーフルオロブタンスルホン酸、トリフルオロエタンスルホン酸などのスルホン酸；トリフルオロ酢酸、トリクロロ酢酸などのカルボン酸； HBF_4 、 HPF_6 、 HSbF_4 、 HSbF_6 、 HASF_6 、 HBCl_4 、 HBCl_3F 、 HSbCl_6 、 HSbCl_5F などのルイス酸とハロゲン化水素との化合物などの強い酸性度のブレンステッド酸を例示することができる。

一般式 (I) で示される繰返し単位は同種のものでも異種のものでもよい。

本発明の共役型 N-フルオロピリジニウム塩含有重合体は、前記一般式 (I) で示される N-フルオロピリジニウム塩を繰返し単位として含有するものであり、その含有量は、約 50 モル% 以上、好ましくは 60 ~ 100 モル%、とくに約 70 ~ 100 モル% が高電気容量 (高エネルギー密度)、低内部抵抗 (高起電力) の点から望ましい。

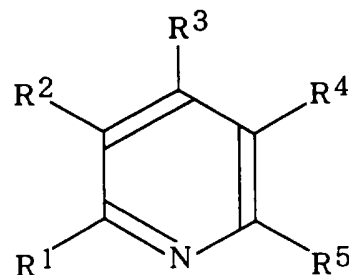
(8)

他の繰返し単位としては、たとえば一般式 (I I) :
 A_r (式中、 A_r は少なくとも 1 個のアルキル基で置換
 されているかもしくは置換されていない、または少なく
 とも 1 個のハロゲン原子で置換されているかまたは置換
 5 されていないフェニレン基、ナフタレンジイル基、チオ
 フェンジイル基、ピロールジイル基またはフランジイル
 基である) で示される芳香族化合物単位などがあげられ
 る。

一般式 (I I) で示される芳香族化合物単位の含有量
 10 が約 50 モル% 以下であれば、共役型 N-フルオロピリ
 ジニウム塩含有重合体の電池性能を低下させない。

本発明の重合体は、数平均分子量が 500,000 以
 下、好ましくは 200,000 以下のものが好ましい。

本発明の一般式 (I) で示される繰返し単位を含む共
 15 役型 N-フルオロピリジニウム塩含有重合体は、酸およ
 び/または塩たとえばブレンステッド酸および/または
 ブレンステッド酸塩および/またはルイス酸の存在下、
 一般式 (I I I) :



(III)

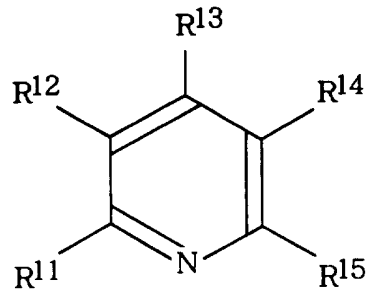
20 (式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 および R^5 は前記と同じ) で
 示される繰返し単位を含むピリジン含有重合体とフッ素
 とを反応させることによって製造できる。

本反応の出発原料の一つとして用いられる前記一般式

(9)

(I I I) の繰返し単位を含有するピリジン含有重合体は工業的に入手容易な化合物、あるいは、公知の方法により容易に合成できる化合物である。

たとえば一般式 (I V) :



(IV)

(式中、隣接する R¹¹と R¹²、R¹²と R¹³、R¹³と R¹⁴または R¹⁴と R¹⁵は互いに結合して -C R¹⁶=C R¹⁷-C R¹⁸=C R¹⁹- を形成していてもよく、R¹¹、R¹²、R¹³、R¹⁴、R¹⁵、R¹⁶、R¹⁷、R¹⁸および R¹⁹のうち
 の2つは同じかまたは異なるハロゲン原子、残りは同じかまたは異なり、いずれも水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、ハロアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、シアノ基、ニトロ基またはアシル基である) で示されるジハロピリジン化合物の1種または2種以上を重合するか、またはこれらと共重合可能な単量体と共重合することによって製造することができる。

前記一般式 (I V) のジハロピリジン化合物としては、たとえば、2, 6-ジクロロピリジン、2, 5-ジクロロピリジン、2, 4-ジクロロピリジン、3, 5-ジクロロピリジン、2, 6-ジブromoピリジン、3, 5-ジブromoピリジン、2, 5-ジブromoピリジン、2, 6-ジヨードピリジン、2-クロロ-5-ブromoピリジン、

(10)

2-クロロ-6-ヨードピリジン、トリクロロピリジン、
テトラクロロピリジン、ペンタクロロピリジン、クロロ
テトラフルオロピリジン、ジクロロトリフルオロピリジ
ン、ジクロロ(メチル)ピリジン、ジブロム(メチル)
5 ピリジン、ジブロム(ジメチル)ピリジン、ジブロム(ヘ
キシル)ピリジン、ジクロロ(トリフルオロメチル)ピ
リジン、ジブロム(メトキシ)ピリジン、ジブロム(フ
ェニル)ピリジン、ジブロム(フェノキシ)ピリジン、
ジブロム(メトキシカルボニル)ピリジン、5, 8-ジ
10 ブロモキノリン、5, 8-ジクロロキノリン、4, 7-
ジブロモキノリン、1, 4-ジブロモイソキノリン、1,
4-ジクロロイソキノリンなどを例示することができる。

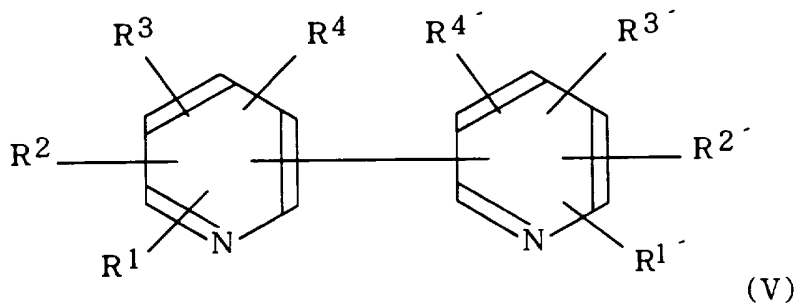
共重合可能な単量体としては、前記一般式(II)で
示される芳香族化合物繰返し単位を生ずる一般式(IIa):
15 Ar^1 (式中、 Ar^1 は少なくとも1個のアルキル基で置
換されていてもよく、ハロゲン原子を少なくとも2個も
つベンゼン、ナフタレン、ピロール、チオフェンまたは
フラン)で示されるハロゲン置換芳香族化合物があげら
れる。ハロゲン置換の芳香族化合物としては、たとえば、
20 ジブロモベンゼン、ジクロロベンゼン、ジヨードベンゼ
ン、ジブロモトルエン、ジクロロトルエン、ジブロムキ
シレン、ジクロロナフタレン、ジブロムナフタレン、ジ
ブロモピロール、ジブロモチオファン、ジブロモフラン
などを例示することができる。

25 これらの重合または共重合は、当業者に公知の方法で
行なうことができる(たとえば *Macromolecules*,
27, 756 (1994)、*J. Am. Chem. Soc.*,
116, 4832 (1994)、有機合成化学協会誌、

(11)

5 1, 795 (1993)、Synth. Mct., 53,
 1214 (1993)、J. Chem. Soc., Parkin
 Trans., 2, 679 (1992)、Chem.
 Lett., 1951 (1992)、Macromolecules,
 5 24, 5883 (1991)、Chem. Lett.,
 153 (1988)、J. Polym. Sci., Polym.
 Chem. Ed, 21, 2907 (1983)、繊維高
 分子材料研究所研究報告, 137, 23 (1983)、
 Bull. Chem. Soc. Jpn., 51, 2091
 10 (1978) 参照)。

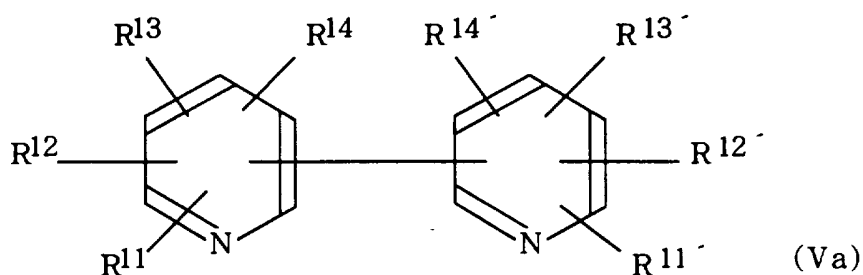
また、前記一般式 (III) で示される繰返し単位を
 含むピリジン含有重合体のうち、一般式 (V) :



(式中、R¹とR²、R²とR³またはR³とR⁴は結合して
 15 -CR⁵=CR⁶-CR⁷=CR⁸-を形成してもよく、ま
 た、R^{1'}とR^{2'}、R^{2'}とR^{3'}またはR^{3'}とR^{4'}は
 結合して- CR^{5'}=CR^{6'}-CR^{7'}=CR^{8'}-を形
 成してもよく、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷およ
 びR⁸のうち1つとR^{1'}、R^{2'}、R^{3'}、R^{4'}、R^{5'}、
 20 R^{6'}、R^{7'}およびR^{8'}のうち1つはそれぞれ単結合で
 あり、残りは同じかまたは異なり、いずれも水素原子、
 ハロゲン原子、アルキル基、ハロアルキル基、アリール
 基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルコキシカル

(12)

ポニル基、アリアルオキシカルボニル基、シアノ基、ニトロ基またはアシル基である)で示される繰返し単位を含むビピリジル含有重合体は、たとえば、一般式(Va)：



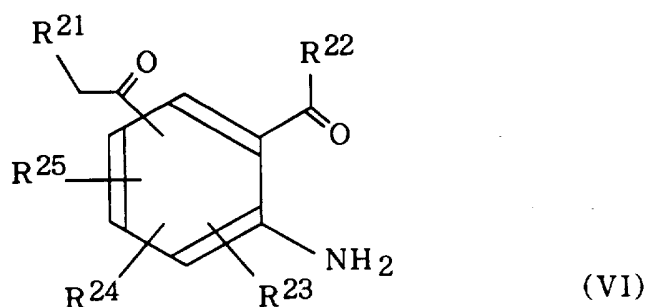
- 5 (式中、 R^{11} と R^{12} 、 R^{12} と R^{13} または R^{13} と R^{14} は結合して $-CR^{15}=CR^{16}-CR^{17}=CR^{18}-$ を形成してもよく、また、 $R^{11'}$ と $R^{12'}$ 、 $R^{12'}$ と $R^{13'}$ または $R^{13'}$ と $R^{14'}$ は結合して $-CR^{15'}=CR^{16'}-CR^{17'}=CR^{18'}-$ を形成してもよく、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} および R^{18} のうちの少なくとも1つはハロゲン原子であり、また $R^{11'}$ 、 $R^{12'}$ 、 $R^{13'}$ 、 $R^{14'}$ 、 $R^{15'}$ 、 $R^{16'}$ 、 $R^{17'}$ および $R^{18'}$ のうちの少なくとも1つはハロゲン原子であり、残りは同じかまたは異なり、いずれも水素原子、ハロゲン原子、
- 10 アルキル基、ハロアルキル基、アリアル基、アルコキシ基、アリアルオキシ基、アルコキシカルボニル基、アリアルオキシカルボニル基、シアノ基、ニトロ基またはアシル基である)で示されるハロゲン置換ビピリジル化合物の1種または2種以上を重合させる。あるいは、該ハロ
- 20 ゲン置換ビピリジル化合物の少なくとも1種を前記他の共重合可能な少なくとも1種の単量体と共重合させることにより製造することができる。

前記一般式(Va)のハロゲン置換ビピリジル化合物

(13)

としては、たとえば 5, 5'-ジクロロ-2, 2'-ビ
 ピリジル、5, 5'-ジブromo-2, 2'-ビピリジル、
 2, 2'-ジクロロ-6, 6'-ビピリジル、2, 2'-
 ジブromo-6, 6'-ビピリジル、ジブromo (メチル)
 5 ビピリジル、ジブromoジメチルビピリジル、ジブromo (ヘ
 キシル) ビピリジル、ジブromoジヘキシルビピリジル、
 ジブromoビス (トリフルオロメチル) ビピリジル、ジブ
 10 ろmozフェニルビピリジル、4, 4'-ジブromo-2,
 2'-ビキノリル、6, 6'-ジブromo-2, 2'-ビ
 10 キノリル、4, 4'-ブromo-1, 1'-ビイソキノリ
 ルなどを例示することができる。

また、前記一般式 (III) で示される繰返し単位を
 含むピリジン含有重合体のうち、 R^1 と R^2 、 R^2 と R^3 、
 R^3 と R^4 または R^4 と R^5 が結合して $-CR^6=C R^7-C R^8$
 15 $=C R^9-$ であるピリジン含有重合体は、また、一般式 (VI) :



(式中、 R^{21} と R^{22} は同じかまたは異なり、いずれも水
 素原子、アルキル基、ハロアルキル基またはアリアル基、
 また R^{23} 、 R^{24} および R^{25} は同じかまたは異なり、い
 20 ずれも水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、ハロアルキ
 ル基、アリアル基、アルコキシ基、またはアリアルオキ
 シ基である) で示されるアニリン誘導体の 1 種または 2

(14)

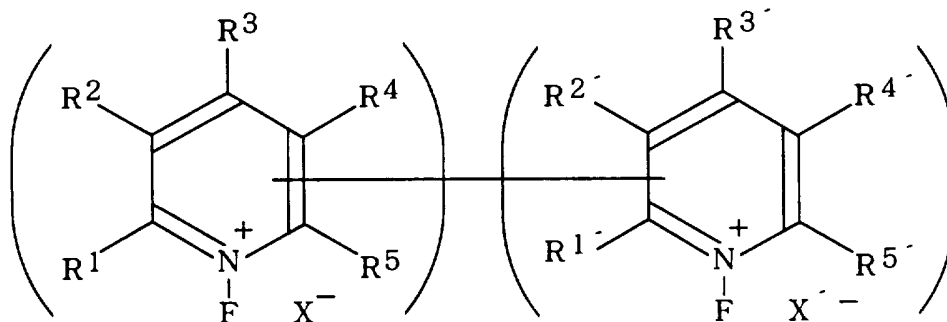
種以上を重合させることにより製造することができる。
重合はそれ自体公知の方法を用いて行なうことができる
[マクロモレキュールズ (Macromolecules)、
14、870 (1981) 参照]。

- 5 本発明の一般式 (I) で示される繰返し単位を含む重
合体の末端は多くのばあい、一般式 (III) で示され
る繰返し単位を含むピリジン含有重合体や (V) で示さ
れる繰返し単位を含むビピリジル含有重合体の製造の条
件に依存する。たとえば、ジハロピリジン化合物を重合
10 させた原料を用いて合成した一般式 (I) の繰返し単位
を含む重合体の末端基は、通常、水素原子またはハロゲ
ン原子である。また、ジハロピリジン化合物を共重合可
能なジハロ芳香族化合物と共重合させた原料を用いて合
成した一般式 (I) の繰返し単位を含む重合体の末端基
15 は、通常、水素原子またはハロゲン原子の他に、芳香族
基またはハロ芳香族基も含まれる。また一般式 (VI)
のアニン誘導体を縮重合させた原料を用いて合成した
一般式 (I) の繰返し単位を含む重合体の末端基はアシ
ル基やアミノ基またはこれらの官能基が種々変換した基
20 が含まれる。これらの重合反応に触媒などを用いたばあ
い、用いた触媒などの分子が末端基になることもある。
さらにまた、一般式 (III) の繰返し単位を含むピリ
ジン含有重合体や (V) の繰返し単位を含むビピリジル
含有重合体を、ブレンステッド酸および/またはブレン
25 ステッド酸塩および/またはルイス酸の存在下にフッ素
(F₂) と反応せしめて本発明の一般式 (I) で示される
繰返し単位を含む重合体を製造するのであるが、フッ素
は本来、非常に反応性の高いものであるので、フッ素の

(15)

高い反応性に起因したフッ素化などの副反応が起こる可能性が高い。このため、末端基ばかりでなく重合体の主鎖をなすピリジン骨格にも、また、ピリジン骨格の置換基にも、あるいはまた、繰返し単位として含まれる前述の芳香族化合物単位にも、フッ素化によるフッ素原子が置換または付加されうる。

さらに、また、本発明の共役型 N-フルオロピリジニウム塩含有重合体は、最小重合体である一般式 (VII) :

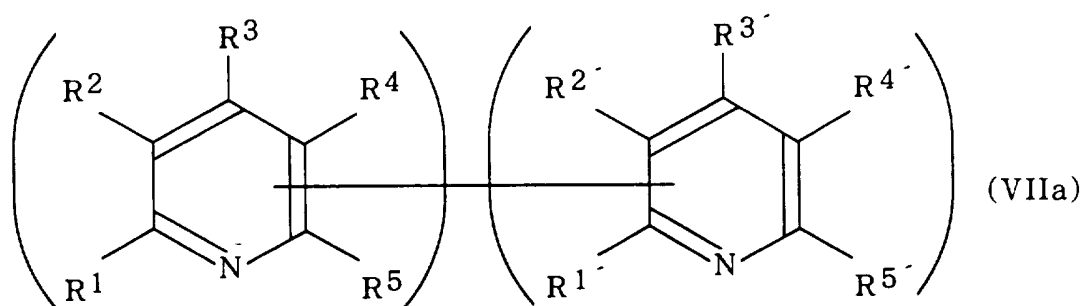


(VII)

- 10 (式中、 R^1 と R^2 、 R^2 と R^3 、 R^3 と R^4 または R^4 と R^5 は結合して $-CR^6=CR^7-CR^8=CR^9-$ を形成しているもよく、また $R^{1'}$ と $R^{2'}$ 、 $R^{2'}$ と $R^{3'}$ 、 $R^{3'}$ と $R^{4'}$ または $R^{4'}$ と $R^{5'}$ は結合して $-CR^{6'}=CR^{7'}-CR^{8'}=CR^{9'}-$ を形成しているもよく、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 および R^9 のうちの1つは、 $R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ 、 $R^{3'}$ 、 $R^{4'}$ 、 $R^{5'}$ 、 $R^{6'}$ 、 $R^{7'}$ 、 $R^{8'}$ または $R^{9'}$ の1つと単結合で結合し、残りの R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 $R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ 、 $R^{3'}$ 、 $R^{4'}$ 、 $R^{5'}$ 、 $R^{6'}$ 、 $R^{7'}$ 、 $R^{8'}$ および $R^{9'}$ は同じかまたは異なり、いずれも水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、ハロアルキル基、アリアル基、
- 15
- 20

(16)

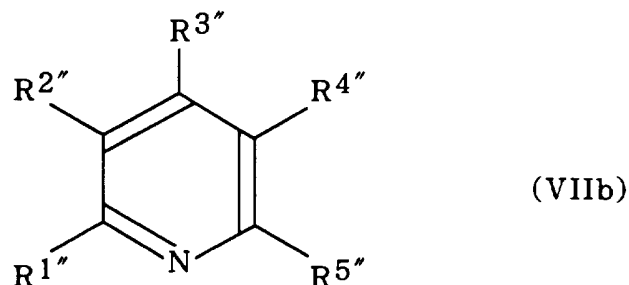
- アルコキシ基、アリアルオキシ基、アルコキシカルボニル基、アリアルオキシカルボニル基、シアノ基、ニトロ基またはアシル基であり、 X^- および X'^- は同じかまたは異なり、いずれもブレンステッド酸の共役塩基である)
- 5 5で示される共役型N-フルオロピリジニウム塩含有重合体であってもよい。この重合体の製造のための出発原料である一般式(VIIa)；



- (式中、 R^1 と R^2 、 R^2 と R^3 、 R^3 と R^4 または R^4 と R^5 は結合して $-CR^6=C R^7-C R^8=C R^9-$ を形成して
- 10 いてもよく、また $R^{1'}$ と $R^{2'}$ 、 $R^{2'}$ と $R^{3'}$ 、 $R^{3'}$ と $R^{4'}$ または $R^{4'}$ と $R^{5'}$ は結合して $-C R^{6'}=C R^{7'}-C R^{8'}=C R^{9'}-$ を形成していてもよく、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 および R^9 のうちの1つは、
- 15 $R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ 、 $R^{3'}$ 、 $R^{4'}$ 、 $R^{5'}$ 、 $R^{6'}$ 、 $R^{7'}$ 、 $R^{8'}$ または $R^{9'}$ の1つと単結合で結合し、残りの R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 $R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ 、 $R^{3'}$ 、 $R^{4'}$ 、 $R^{5'}$ 、 $R^{6'}$ 、 $R^{7'}$ 、 $R^{8'}$ および $R^{9'}$ は同じかまたは異なり、いずれも水素原子、ハロ
- 20 ゲン原子、アルキル基、ハロアルキル基、アリアル基、アルコキシ基、アリアルオキシ基、アルコキシカルボニル基、アリアルオキシカルボニル基、シアノ基、ニトロ

(17)

基またはアシル基である)で示されるビピリジル化合物は、たとえば、一般式(VIIb)：



(式中、 $R^{1''}$ と $R^{2''}$ 、 $R^{2''}$ と $R^{3''}$ 、 $R^{3''}$ と $R^{4''}$ または $R^{4''}$ と $R^{5''}$ は結合して $-C R^{6''} = C R^{7''} - C R^{8''} = C R^{9''} -$ を形成していてもよく、 $R^{1''}$ 、 $R^{2''}$ 、 $R^{3''}$ 、 $R^{4''}$ 、 $R^{5''}$ 、 $R^{6''}$ 、 $R^{7''}$ 、 $R^{8''}$ および $R^{9''}$ のうちの少なくとも1つは、水素原子またはハロゲン原子であり、残りは同じかまたは異なり、いずれも水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、ハロアルキル基、アリー

5

10

15

ル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、シアノ基、ニトロ基またはアシル基である)で示されるピリジン化合物の1種または2種を二量化させることにより製造することができる。

二量化の方法はそれ自体公知の方法を用いて行なうことができる(たとえば *Synthesis*, 736 (1984)、*Comprehensive Heterocyclic Chemistry*, 1, 189、*Comprehensive Heterocyclic Chemistry*, 2, 514 参照)。

20

また、一般式(III)や(V)で示される繰返し単位を含む重合体を、または(VIIa)で示されるビピ

(18)

リジル化合物を公知の有機化学の方法を用いて、たとえばハロゲン化、アルキル化、酸化、ニトロ化、アシル化、アルコキシ化、アリアルオキシ化、アルコキシカルボニル化、アリアルオキシカルボニル化することにより、一般式 (I I I) や (V) で示される別の繰返し単位を含む重合体に、または (V I I a) の別のピピリジル化合物に誘導することができ、あるいは、また一般式 (I I I) や (V) で示される繰返し単位の置換基を、または (V I I a) の置換基を通常の化学反応による変換を行なうことにより、他の置換基に導くことができる (たとえば Synthetic Comm. , 9, 497 (1979)、J. Am. Chem. Soc. , 80, 2745 (1958)、J. Pharm. Soc. Jpn. , 75, 731 (1955)、J. Pharm. Soc. Jpn. , 75, 733 (1955) 参照)。

前記一般式 (V I I) の共役型 N - フルオロピリジニウム塩含有重合体は、酸および / または塩、たとえばブレンステッド酸および / またはブレンステッド酸塩および / またはルイス酸の存在下に前記一般式 (V I I a) のピピリジル化合物をフッ素と反応させることによって製造できる。

前記一般式 (I) の繰返し単位を含む共役型 N - フルオロピリジニウム塩含有重合体、または前記一般式 (V I I) の共役型 N - フルオロピリジニウム塩含有重合体の製法で使用するフッ素は希釈せずに用いることもできるが、一般に、激しい反応を制御するために不活性ガスを用いて不活性ガスの容量が 99.9 ~ 50% となるように希釈したフッ素ガスを使用するのが好ましい。不活性ガスとしては、窒素、ヘリウム、アルゴン、テトラフルオロ

(19)

メタン、六フッ化イオウなどを例示することができる。

また、前記一般式 (I) の繰返し単位を含む共役型 N-フルオロピリジニウム塩含有重合体または前記一般式 (V I I) の共役型 N-フルオロピリジニウム塩含有重合体の製法で使用するブレンステッド酸としては、たとえば硫酸、モノメチル硫酸、モノエチル硫酸などの硫酸とそのモノエステル；メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、クロルスルホン酸、フルオロスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸、ニトロベンゼンスルホン酸、ジニトロベンゼンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、トリクロロメタンスルホン酸、パーフルオロブタンスルホン酸、トリフルオロエタンスルホン酸などのスルホン酸；トリフルオロ酢酸、トリクロロ酢酸などのカルボン酸； HBF_4 、 HPF_6 、 HSbF_4 、 HSbF_6 、 HASF_6 、 HBCl_4 、 HBCl_3F 、 HSbCl_6 、 HSbCl_5F などのルイス酸とハロゲン化水素との化合物などの強い酸性度のブレンステッド酸を例示することができる。これらのブレンステッド酸はエーテル、スルフィド、アルコール、水、ニトリル、カルボン酸などとの錯化合物の形で使用することもできる。

また、この方法で使用するブレンステッド酸塩としては、前記ブレンステッド酸の各種の金属塩や各種のアンモニウム塩、ホスホニウム塩があげられるが、経済性と反応の収率の点から、ナトリウム塩、リチウム塩、カリウム塩などのアルカリ金属塩やアンモニウム塩、メチルアンモニウム塩、ジメチルアンモニウム塩、トリメチルアンモニウム塩、エチルアンモニウム塩、トリエチルアンモニウム塩、テトラメチルアンモニウム塩、テトラエ

(20)

チルアンモニウム塩、ブチルアンモニウム塩、テトラブチルアンモニウム塩、ベンジルトリメチルアンモニウム塩などの種々のアンモニウム塩が好ましい。

また、前記一般式 (I) の繰返し単位を含む共役型 N
5 -フルオロピリジニウム塩含有重合体または前記一般式
(V I I) の共役型 N -フルオロピリジニウム塩含有重
合体の製法で用いられるルイス酸としては、 $B F_3$ 、 $B C l_3$ 、
 $A l C l_3$ 、 $A l F_3$ 、 $P F_3$ 、 $P F_5$ 、 $S b F_3$ 、 $S b F_5$ 、
 $S b C l_5$ 、 $A s F_3$ 、 $A s C l_3$ 、 $A s F_5$ 、 $A s C l_5$ 、
10 $S O_3$ などが好適に用いられ、あるいはまたこれらルイス
酸は、エーテル、スルフィド、アルコール、水、ニトリル、
カルボン酸などとの錯化合物の形としても用いるこ
とができる。

この製造方法では、用いるブレンステッド酸、ブレン
15 ステッド酸塩またはルイス酸が気化しやすい液体であれ
ば、あるいは気化しやすい液状状態にすることができれ
ば、それに溶媒を兼ねさせることができるので、必ずし
も溶媒を必要としないが、一般に、温和な条件下に収率
よく目的物を製造するためには、溶媒を用いるのが好ま
20 しい。用いる溶媒としては、たとえばアセトニトリル、
プロピオニトリルなどのニトリル類；トリフルオロエタ
ノール、テトラフルオロプロパノール、ヘキサフルオロ
イソプロパノール、ノナフルオロ-*t*-ブタノールなど
のフルオロアルコール類；ギ酸、酢酸、プロピオン酸な
25 どのカルボン酸；トリフルオロ酢酸、ペンタフルオロ
プロピオン酸などのフルオロカルボン酸類；フッ化水素；
水など、またはこれらの混合物を例示することができる。

ブレンステッド酸、ブレンステッド酸塩およびルイス

(21)

酸の使用量は、前記一般式 (I I I) の繰返し単位中の、
または (V I I a) のピリジン骨格のチッ素原子 1 個当
たり、一般に酸または塩分子 0 . 5 個以上で選定できる
が、収率よく反応を進行させるためには、0 . 8 個以上
5 で選定するのが好ましく、さらに経済性よく製造するた
めには、0 . 8 ~ 1 . 5 個の範囲で選定するのが好まし
い。なお、ブレンステッド酸、ブレンステッド酸塩、ル
イス酸の種々の組合せで使用するばあいは、その合計の
分子数は、前記と同一である。

10 フッ素の使用量は、一般に、前記一般式 (I I I) の
繰返し単位中の、または (V I I a) のピリジン骨格の
チッ素原子 1 個当たり、フッ素分子 1 個またはそれ以上
とするのが好都合であるが、その最適量は、フッ素の反
応器への導入方法、反応温度、反応溶媒の種類、反応装
15 置などの条件に応じて、基質がフッ素と反応して消失す
るのを目安に適宜決定することができる。

本発明の前記一般式 (I) で示される繰り返し単位を
含む共役型 N - フルオロピリジニウム塩含有重合体また
は前記一般式 (V I I) の共役型 N - フルオロピリジニ
20 ウム塩含有重合体を高純度、高収率および高効率で製造
する方法としては、炭素数 2 ~ 5 の脂肪族ニトリルおよ
び炭素数 1 ~ 5 の脂肪族カルボン酸からなる混合溶媒中、
酸および / または塩の存在下にフッ素と前記一般式 (I I I)
の繰返し単位を含むピリジン含有重合体または前記一般
25 式 (V I I a) のビピリジル化合物とを反応させること
が好ましい。

炭素数 2 ~ 5 の脂肪族ニトリルとしては、たとえばア
セ、ニトリル、プロピオニトリル、ブチロニトリル、バ

(22)

レロニトリル、イソバレロニトリルなどが例示できる。
特にアセトニトリルが好ましい。

炭素数 1 ~ 5 の脂肪族カルボン酸としては、たとえば
ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、イソ酪酸、バレリア
5 ン酸、トリメチル酢酸、クロロ酢酸、ジクロロ酢酸、ト
リクロロ酢酸、トリフルオロ酢酸などが例示できる。こ
れらのうち、ギ酸または酢酸が特に好ましい。

脂肪族ニトリルと脂肪族カルボン酸との混合体積比（脂
肪族ニトリル / 脂肪族カルボン酸）は 99.9 / 0.1
10 ~ 80 / 20 とするのが好ましいが、特に 99.5 / 0.
5 ~ 85 / 15 が好ましい。

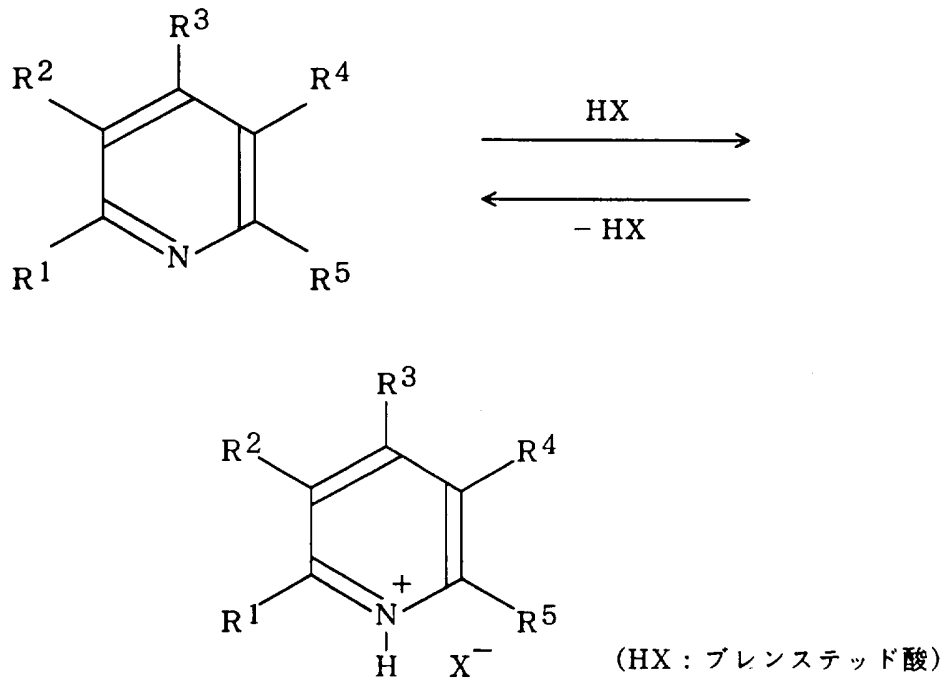
また、酸または塩としては、前記ブレンステッド酸お
よびその塩またはルイス酸があげられる。特にブレンス
テッド酸またはルイス酸が好ましい。酸または塩の使用
15 量は、前記一般式 (I I I) の繰返し単位中のまたは
前記一般式 (V I I a) のピリジン骨格のチッ素原子 1
個当たり酸または塩分子 0.8 ~ 1.2 個、特に 0.9
~ 1.1 個、とりわけ 0.95 ~ 1.0 個とするのが好
ましい。酸と塩の組み合わせで使用するばあいは、その
20 合計の分子数は前記と同じである。

反応温度としては、-80℃ ~ +40℃ の範囲で選定
することができるが、-60℃ ~ +30℃ の範囲が収率
を良好にするうえで好ましい。さらに好ましくは -30
℃ ~ 室温の範囲である。

25 なお、該製造方法において、たとえば前記一般式 (I I I)
の繰返し単位を含むピリジン含有重合体をブレンステッ
ド酸と共存させるとブレンステッド酸 (H X) は該ピリ
ジン核の塩基性質に応じて、次式に示すごとく、完全に、

(23)

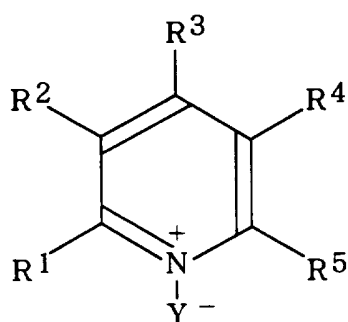
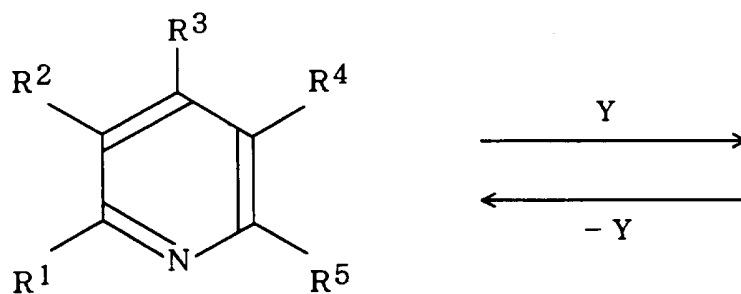
または部分的に酸塩基反応を起こして、N-ヒドロピリジニウム塩を生成する。



また、同様に前記一般式 (I I I) の繰返し単位を含む
 5 むピリジン含有重合体をルイス酸と共存させると、ルイス酸 (Y) は該ピリジン核の塩基性質に応じて、次式に示すごとく、完全にまたは部分的に酸塩基反応を起こしてピリジン-ルイス酸錯体を生成する。

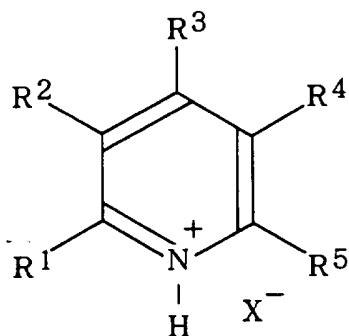
[以下余白]

(24)



(Y: ルイス酸)

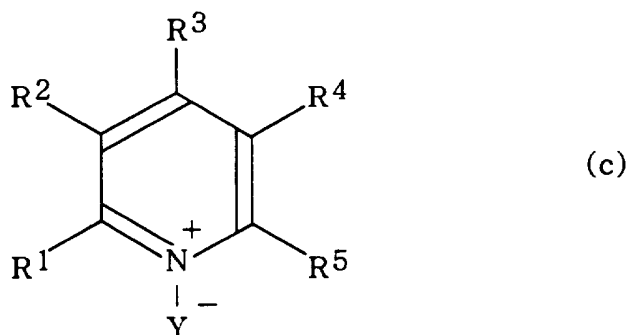
したがって、前記一般式 (I) の繰返し単位を含む共
 役型 N-フルオロピリジニウム塩含有重合体は、一般式
 (III) の繰返し単位を含むピリジン含有重合体をブ
 レンステッド酸および／またはブレンステッド酸塩およ
 5 び／またはルイス酸の存在下に、フッ素 (F₂) と反応せ
 しめることによって製造されるものであるが、この際に、
 反応が不完全なときは、前記式 (III) で示される繰
 返し単位の他に、つぎの式 (b) :



(b)

(25)

で示される単位が、また、ルイス酸 (Y) を使用したば
 あいは、一般式 (I I I) で示される繰返し単位の他に、
 式 (b) および / または式 (c) :



5 で示される単位が含まれている。

本発明はまた、前記一般式 (I) で示される繰返し単
 位を含む共役型 N - フルオロピリジニウム塩含有重合体
 または前記一般式 (V I I) の共役型 N - フルオロピリ
 ジニウム塩含有重合体を用いる電池に関する。本発明の
 10 前記一般式 (I) の繰返し単位を含む共役型 N - フルオ
 ロピリジニウム塩含有重合体または前記一般式 (V I I)
 の共役型 N - フルオロピリジニウム塩含有重合体は、高
 起電力、高エネルギー密度、および環境受容性の高い、
 しかも充放電の内部抵抗の低い、そして起電力の回復力
 15 の強い優れた正極活物質である。また本発明の重合体は
 塩構造を有しているので電解質としても有用である。し
 たがって、また、正極活物質と電解質とを兼ねた電池材
 料としても有用である。

また、本発明の重合体を正極活物質として使用する際、
 20 リチウム、亜鉛、マグネシウムなどの負極と反応して、
 その界面に金属フッ化物からなる保護皮膜が形成する。
 この皮膜により電池として短絡はもちろん、ほとんど自

(26)

己放電することなく長期安定的に保存できる。したがって、セパレーターを用いなくてもよい。さらに、本発明の重合体は塩構造を有し、かつ負極活物質（金属）と電気化学反応を起こすと、金属イオンが本発明の重合体中に拡散してイオン電導性の金属化合物を形成するので、前記電気化学反応が進行しても、イオン電導性は維持される。したがって、本発明の重合体は優れた固体電解質としても利用できる。

つぎに、本発明の前記一般式（I）の繰返し単位を含む共役型N-フルオロピリジニウム塩含有重合体または前記一般式（VII）の共役型N-フルオロピリジニウム塩含有重合体を用いた好ましい電池構造を説明するが、これらのみに限られるものではない。

（1）本発明の共役型N-フルオロピリジニウム塩含有重合体を正極活物質に用いる電池のばあい

[正極の作製]

本発明の重合体が粉末状であるばあいは、プレス機などで所望の形状に成形するか、または、必要ならばたとえばバインダーや導電剤などと混合し、集電体とともにプレス機などで所望の形に成形する。バインダーとしては、たとえばポリテトラフルオロエチレン粉末、カルボキシメチルセルロース、ポリビニルアルコールなどの通常のバインダーが、導電剤としては、たとえばニッケル粉末、白金粉末などの金属粉末や各種の金属細繊維および天然黒鉛、人造黒鉛、キッシュ黒鉛などの各種の黒鉛、石墨などのグラファイト、アセチレンブラックなどのカーボンブラック、炭素繊維、ピッチ、タールなどの炭素系材料が好ましく用いられる。正極集電体としては、たと

(27)

えば天然黒鉛、人造黒鉛、キッシュ黒鉛などの各種の黒鉛、石墨などのグラファイト、アセチレンブラックなどのカーボンブラック、炭素繊維、ピッチ、タールなどの炭素系材料、白金、金、ニッケル、ステンレススチール、鉄、銅などのネット、パンチングメタル（発泡メタル）、金属繊維網などが好ましく用いられる。高起電力をもつ安価な電池を作製するには、前記炭素系材料が特に好ましい。

本発明の重合体が膜状に成形可能なばあい、あるいはフィルム形成剤により膜形成可能な材料となるばあいは、そのままフィルム化するか、または必要ならばバインダーや導電剤もしくは後述の添加剤などを配合してフィルム状とし、集電体と組合せて正極を作製する。フィルム形成剤としてはたとえばポリエチレンオキシド、ポリエチレン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリビニルアセテート、ポリアクリロニトリル、ポリメチルアクリレートなどの高分子材料、またはゼラチンなどが好ましい。

また、他の公知の正極活物質と混合使用してもよい。

[電解質]

電解質としては通常使用されているものが液体、固体の別なく使用できる。好ましい液体電解質としては、たとえば過塩素酸リチウム、過塩素酸テトラブチルアンモニウム、リチウムテトラフルオロボラート、リチウムヘキサフルオロアルセナート、リチウムヘキサフルオロアンチモナート、リチウムヘキサフルオロホスファート、リチウムトリフルオロメタンスルホナートなどを溶解したエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、スルホラン、メチルスルホラン、ジメチルスルホラン、 γ

(28)

ーブチロラクトン、1,3-ジオキソラン、2-メチル
テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、テトラヒドロ
フラン、ジメトキシエタン、アセトニトリルや高イオン
伝導性非水溶性電解液ゲルなどの高分子電解質などがあ
げられ、固体電解質としてはたとえばリチウムトリフル
5 オロメタンスルホナートなどがあげられる。

なお、一般に電池に液体電解質を使用するばあいは、
電解液電池と呼ばれ、特に電解液に有機溶媒を用いると
きは、非水電解液電池と呼ばれる。また固体電解質を使
10 用するばあいは、固体電解質電池と呼ばれる。

[負極]

負極としては従来より使用されているリチウム、アル
ミニウム、亜鉛、リチウム合金、マグネシウム、銅など
が使用できる。

15 [セパレータ]

セパレータを使用するばあいは、たとえばポリアミド
系、ポリプロピレン系などの織布、不織布など従来より
通常使用されているものが採用できる。

以上の構成材料を通常の方法で電池に組立てればよい。

20 (2) 本発明の共役型N-フルオロピリジニウム塩含有
重合体を固体電解質として用いる電池のばあい

[電解質]

前記(1)の正極の作製法において、導電剤、集電体
を使用しないほかは同様にして種々の形態の固体電解質
25 を作製できる。

[正極]

通常の前極活物質が使用できる。具体例としては、た
とえば MnO_2 、 Ag_2CrO_4 、 SO_2 、 AgO 、 PbO_2 、

(29)

NiOOH、CuO₂、V₂O₅などの酸化物、Cl₂、Br₂などの単体、SOCl₂、SO₂Cl₂などのハロゲン化物などがあげられる。正極の作製は常法による。

[負極]

5 前記(1)と同じ。

[セパレータ]

原則として不要であるが、用いる本発明の電池材料の成形体の強度が不十分なばあい、あるいは長期の安定性に不安があるなどのばあいは前記(1)にあげたものを使用すればよい。

電池の組立ては、前記正極、負極および固体電解質を、要すればセパレータを用いて通常の方法によって組み立てればよい。

(3) 本発明の共役型N-フルオロピリジニウム塩含有重合体を正極活物質と電解質とを兼用した正極として使用する電池のばあい

[正極活物質と電解質を兼用した正極の作製]

正極活物質と電解質とに同一の本発明の重合体を使用するばあいは、前記(1)の正極の作製方法に従って作製すればよい。このばあいにも導電剤を使用してもよい。正極集電体も前記(1)の正極の作製方法で記述したものと同様である。正極活物質と電解質とに、異種の共役型N-フルオロピリジニウム塩含有重合体を使用するばあいは前記(1)または(2)の方法によって作製すればよい。

[負極]

前記(1)と同じ。

[セパレータ]

(30)

本発明の電解質と負極の界面は前記のとおり、保護膜形成により短絡状態とならないので、原則として不要である。要すれば、前記(1)にあげたものを使用すればよい。

- 5 電池の組立ては、正極活物質と電解質を兼用した正極として、同一の本発明の重合体を使用するばあいは、負極との間にセパレータを介在させることなく通常の方法により組み立てればよいが、要すればセパレータを用いてもよい。正極活物質に用いたものとは異なる本発明の
10 重合体を電解質として用いるばあいは前記(2)の方法を採用すればよい。

前記(1)、(2)、(3)のいずれのばあいも全固体型電池とすることができるので、多くのばあい、たとえば100℃以上でも漏液なく使用できる。

- 15 共役型N-フルオロピリジニウム塩含有重合体に加えて極性化合物を1種または2種以上混合してもよい。極性化合物は重合体重量に対して、0.1~60重量%、好ましくは0.5~50重量%、より好ましくは1~40重量%混入させることにより、内部抵抗のより低い電池
20 にすることもできる。添加される極性化合物の添加量が少ないか、その融点が高いばあいは全固体電池の特性を保った電池として使用可能である。前記極性化合物としてはジメチルスルホン、炭酸ジメチル、ジフェニルスルホン、メチルフェニルスルホン、1,3-ジオキソラン、
25 γ-ブチロラクトン、スルホラン、エチレンカーボネート、炭酸プロピレン、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、トリ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、ジメトキシエ

(31)

タン、エチレングリコール、エタノール、メタノール、
ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、2-メチルテ
トラヒドロフラン、ニトロメタン、ニトロエタン、ニト
5 クロロジニトロベンゼン、フルオロジニトロベンゼン、
アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリル、
ピリジニウムトリフルオロメタンスルホナート、ピリジ
ニウムテトラフルオロボラート、ピリジニウムヘキサフ
ルオロホスホナート、ピリジニウムヘキサフルオロアル
10 セナート、ピリジニウムヘキサフルオロアンチモナート、
2, 6-ジクロロピリジニウムテトラフルオロボラート、
3, 5-ジクロロピリジニウムテトラフルオロボラート、
2, 4, 5-トリメチルピリジニウムテトラフルオロボ
ラート、メタンスルホン酸リチウム、ベンゼンスルホン
15 酸リチウム、トルエンスルホン酸リチウム、メタンスル
ホン酸ナトリウム、メタンスルホン酸カリウム、ポリビ
ニルスルホン酸リチウム、ポリスチレンスルホン酸リチ
ウム、ギ酸リチウム、酢酸リチウム、ポリアクリル酸リ
チウムなどの極性有機化合物、ならびにリチウムトリフ
20 ルオロメタンスルホナート、リチウムテトラフルオロボ
ラート、リチウムヘキサフルオロホスファート、リチウ
ムヘキサフルオロアルセナート、リチウムヘキサフルオ
ロアンチモナート、過塩素酸リチウム、塩素酸リチウム、
過臭素酸リチウム、過ヨウ素酸リチウム、硫酸リチウム、
25 硫酸水素リチウム、トリクロロ酢酸リチウム、トリフル
オロ酢酸リチウム、リン酸リチウム、硝酸リチウム、炭
酸リチウム、炭酸水素リチウム、リチウムテトラクロロ
アルミナート、リチウムシリケート、過塩素酸ナトリウ

(32)

- ム、過塩素酸カリウム、アンモニウムトリフルオロメタン
スルホナート、アンモニウムテトラフルオロボラート、
アンモニウムクロリド、ナトリウムトリフルオロメタン
スルホナート、カリウムトリフルオロメタンスルホナ
5 ト、亜鉛トリフルオロメタンスルホナート、亜鉛テトラ
フルオロボラート、マグネシウムトリフルオロメタン
スルホナート、マグネシウムテトラフルオロボラート、水
などの極性無機化合物、またはこれらの混合物を例示す
ることができる。
- 10 本発明はまた、本発明の共役型N-フルオロピリジニ
ウム塩含有重合体をフッ素化剤として用いることに関す
る。フッ素化される化合物は無機化合物でも有機化合物
でもよいが、有機化合物が好ましい。有機化合物として
はたとえば飽和脂肪族有機化合物、不飽和脂肪族有機化
15 合物、芳香族有機化合物、縮合芳香族化合物、ヘテロ飽
和脂肪族有機化合物、ヘテロ不飽和脂肪族有機化合物、
ヘテロ芳香族有機化合物、有機金属化合物、有機高分子
化合物などあらゆる種類のものを例示することができ、
なかでも求核性を有する有機化合物が特に好ましい。
- 20 つぎに、本発明を実施例に基づいて説明するが、本発
明はかかる実施例のみに限られるものではない。

実施例 1

- 2, 2'-ビピリジル 937 mg (6 ミリモル)、テ
トラフルオロボロン酸エーテル錯体 (85% $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$)
25 208 ml (12 ミリモル) およびアセトニトリル 100 ml
の混合液を、 -20°C の浴で冷却した後、よく攪拌しな
がら、その混合液に 10% F_2 / 90% N_2 (容量%) の
混合ガスを 50 ml / 分の流速で導入した。フッ素 (F_2)

(33)

の導入量が43.7ミリモルとなったところでフッ素ガスの導入を止めて窒素ガスのみを流して、残ったフッ素ガスを除去した。その後室温にもどした。濃縮後析出した結晶を濾別し、N,N'-ジフルオロ-2,2'-ビ
5 ピリジニウムビス(テトラフルオロボラート)1.99g
(収率:90%)をえた。これをアセトニトリル-エーテルより再結晶して精製したところ、1.50g(収率68%)の結晶がえられた。結果と生成物の物性値をそれぞれ表1と表2に示す。

10 実施例2~13

表1に示す共役型ピリジン含有重合体、ブレンステッド酸、ブレンステッド酸塩、ルイス酸、溶媒およびフッ素を用い、操作は実施例1と同様に行なって、種々の共役型N-フルオロピリジニウム塩含有重合体をえた。な
15 お、反応の後処理工程において、生成物が反応溶液中に析出しないばあいは、常法に従い、反応溶媒を減圧下に濃縮、または乾固して、また必要ならば結晶化などの操作を行なって生成物をえた。反応条件と結果を表1に、生成物の物性値を表2に示した。

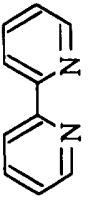
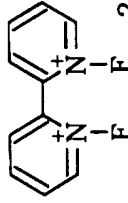
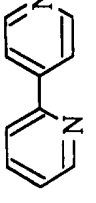
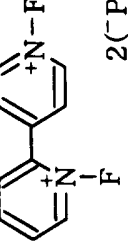
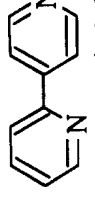
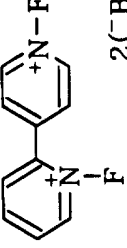
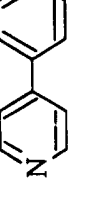
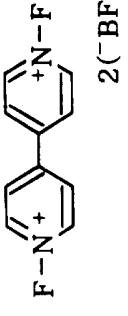
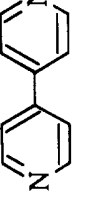
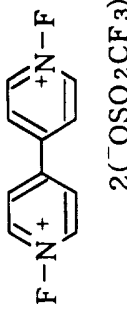
20 なお、実施例13で用いた原料の共役型ピリジン含有重合体であるポリ(2,5-ピリジル)は、2,5-ジブロモピリジンから文献[Chem. Lett., 153(1988)]の方法に従って合成したものであり、この原料の末端基は水素原子または臭素原子である。

25

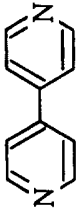
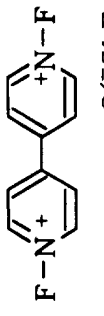
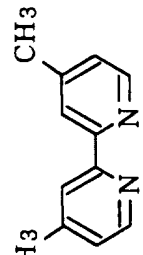
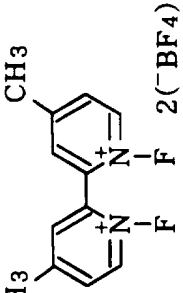
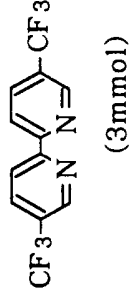
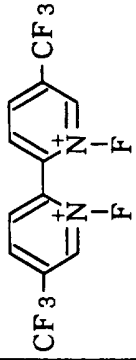
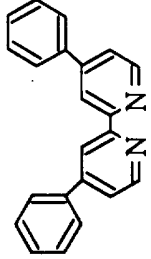
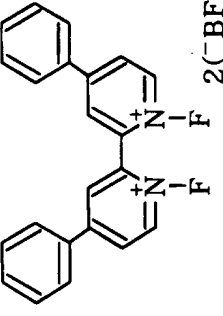
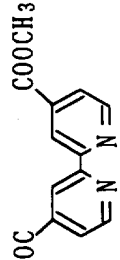
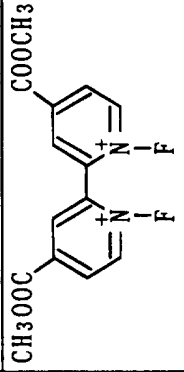
[以下余白]

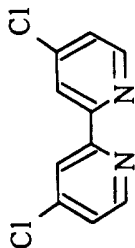
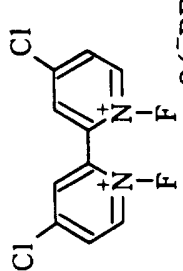
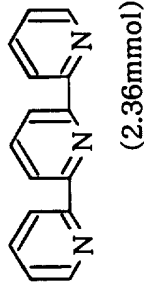
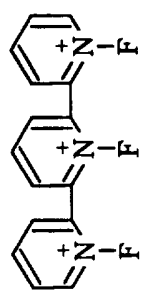
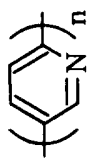
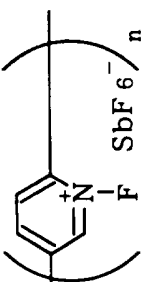
(34)

表 1

実施例	共役型ピリジン含有重合体	F ₂ /N ₂	ブレンステッド酸、その塩および/またはルイス酸	反応溶媒	反応温度	共役型N-フルオロピリジニウム塩含有重合体	収率 (%)
1	 (937mg, 6mmol)	10%F ₂ /N ₂ F ₂ :43.7mmol	HBF ₄ · Et ₂ O (12mmol)	CH ₃ CN (100ml)	-20 °C	 2(-BF ₄)	90
2	 (2.1mmol)	10%F ₂ /N ₂ F ₂ :12.4mmol	HPF ₆ (2mmol)	CH ₃ CN (30ml)	-20 °C	 2(-PF ₆)	64
3	 (10.3mmol)	10%F ₂ /N ₂ F ₂ :61.8mmol	CH ₃ CN · BF ₃ (20.2mmol)	CH ₃ CN (40ml)	-20 °C	 2(-BF ₄)	86
4	 (937mg, 6mmol)	10%F ₂ /N ₂ F ₂ :45mmol	HBF ₄ · Et ₂ O (6mmol) NaBF ₄ (6mmol)	CH ₃ CN (200ml)	-20 °C	 2(-BF ₄)	72
5	 (5mmol)	10%F ₂ /N ₂ F ₂ :30mmol	CF ₃ SO ₃ H (9.7mmol)	CH ₃ CN (20ml)	-20 °C	 2(-OSO ₂ CF ₃)	89

(35)

6	 (9.18mmol)	10%F ₂ /N ₂ F ₂ :55mmol	SbF ₅ (17.9mmol)	CH ₃ CN (40ml)	- 20 °C	 2(-SbF ₆)	91
7	 (6mmol)	10%F ₂ /N ₂ F ₂ :37mmol	CH ₃ CN · BF ₃ (11.4mmol)	CH ₃ CN (24ml)	- 20 °C	 2(-BF ₄)	73
8	 (3mmol)	10%F ₂ /N ₂ F ₂ :18mmol	CF ₃ SO ₃ H (5.9mmol)	CH ₃ CN (15ml)	- 20 °C	 2(-OSO ₂ CF ₃)	72
9	 (3.2mmol)	10%F ₂ /N ₂ F ₂ :9.6mmol	CH ₃ CN · BF ₃ (6.24mmol)	CH ₃ CN (12ml)	- 20 °C	 2(-BF ₄)	64
10	 (0.88mmol)	10%F ₂ /N ₂ F ₂ :5.3mmol	SbF ₅ (1.76mmol)	CH ₃ CN (1.8ml)	- 20 °C	 2(-SbF ₆)	97

11	 <p>Cl Cl (1.09mmol)</p>	<p>10%F₂/N₂ F₂:6.5mmol</p>	<p>CH₃CN · BF₃ (2.19mmol)</p>	<p>CH₃CN (2.2ml)</p>	<p>- 20 °C</p>	 <p>2(-BF₄)</p>	79
12	 <p>(2.36mmol)</p>	<p>10%F₂/N₂ F₂:21.3mol</p>	<p>SbF₅ (6.97mmol)</p>	<p>CH₃CN (30ml)</p>	<p>- 20 °C</p>	 <p>3(-SbF₆)</p>	定量的
13	 <p>(344mg) (n = 16~25)</p>	<p>10%F₂/N₂ F₂:22.5mmol</p>	<p>SbF₅ (4.47mmol)</p>	<p>CH₃CN (50ml)</p>	<p>- 20 °C</p>	 <p>n n = 16~25</p>	定量的

(37)

表 2

実施例	融点	¹⁹ F - NMR (ppm) (CFCl ₃ 内部標準)	¹ H - NMR (δ, ppm)	IR (cm ⁻¹ , スジヨール法)
1	166.6~167.7℃	CD ₃ CN 中 43.6 (2F, m) - 150 (8F)	CD ₃ CN 中 9.65 (2H, ddd, J = 16.7, 1Hz) 9.01 (2H, dt, J = 1.8Hz) 8.74~8.58 (4H, m)	3126, 1592, 1488, 1281, 1202, 1057
2	150~159℃ 分解しながらとける	CD ₃ CN 中 52.8 (1F, brs, N - F) 38.3 (1F, brs, N - F) - 71.4 (12F, d, J = 703Hz, PF ₆)	CD ₃ CN 中 9.4~9.6 (3H, m) 8.90 (1H, m) 8.63 (2H, m) 8.42~8.55 (2H, m)	3121, 1445, 1376, 1251, 1207, 1061, 833
3	189~191℃ 分解しながらとける	CD ₃ CN 中 52.6 (1F, brs, N - F) 38.3 (1F, brs, N - F) - 149.8 (8F, s, BF ₄)	CD ₃ CN 中 9.4~9.6 (3H, m) 8.90 (1H, m) 8.66 (2H, m) 8.42~8.57 (2H, m)	3114, 1604, 1580, 1484, 1455, 1432, 1377, 1271, 1256, 1196, 1062, 862
4	178.8~180.5℃	CD ₃ CN 中 49.3 (2F, m) - 149.7 (8F)	CD ₃ CN 中 9.45 (4H, m) 8.61 (4H, m)	3113, 1604, 1307, 1256, 1197, 1059, 1028
5	205~212℃ 分解しながらとける	CD ₃ CN 中 49.5 (2F, brs, N - F) - 78.1 (6F, s, CF ₃)	CD ₃ CN 中 9.47 (4H, m) 8.63 (4H, m)	1493, 1461, 1376, 1255, 1143, 1031, 855
6	230~255℃ 分解しながらとける	CD ₃ CN 中 49.5 (2F, brs, N - F) - 122 (12F, m, SbF ₆)	CD ₃ CN 中 9.44 (4H, m) 8.58 (4H, m)	3118, 1439, 1257, 854

(38)

7	153~160℃ 分解しながらとける	CD ₃ CN 中 35.7 (2F, brs, N - F) - 149.8 (8F, s, BF ₄)	CD ₃ CN 中 2.84 (6H, s) 8.37 (2H, dm, J = 7Hz) 8.46 (2H, dd, J = 6, 3Hz) 9.41 (2H, dd, J = 16, 7Hz)	3065、1600、1488、 1293、1208、1078、 1055、1028、837、 760
8	177~183℃ 分解しながらとける	CD ₃ CN 中 48.1 (2F, brs, N - F) - 61.8 (6F, s, CF ₃) - 77.9 (6F, s, CF ₃ SO ₂)	CD ₃ CN 中 9.08 (2H, dd, J = 8, 3Hz) 9.40 (2H, dm, J = 8Hz) 10.42 (2H, dm, J = 15Hz)	-
9	127~133℃ 分解しながらとける	CD ₃ CN 中 33.9 (2F, brs, N - F) - 149.9 (8F, s, BF ₄)	CD ₃ CN 中 7.68~7.83 (6H, m) 8.02~8.12 (4H, dm, J = 8Hz) 8.78 (2H, dm, J = 8Hz) 8.94 (2H, dd, J = 6, 3Hz) 9.60 (2H, dd, J = 15, 8Hz)	1590、1292、1208、 1071、1040、765
10	81℃ (軟化点)	CD ₃ CN 中 47.7 (2F, brs) - 110~133 (12F, m)	CD ₃ CN 中 9.87 (2H, dd, J = 14.8, 7.1Hz) 9.09 (2H, dd, J = 5.7, 2.6Hz) 9.03 (2H, m) 4.11 (6H, s)	1750、1303、1205、 1143、1018
11	125℃から変色 136~140℃	CD ₃ CN 中 39.3 (2F, s) - 150.7 (8F, s)	CD ₃ CN 中 9.62 (2H, dd, J = 14.7, 7.5Hz) 8.71 (2H, dd, J = 5.3, 2.8Hz) 8.66 (2H, dd, J = 7.5, 2.8, 1.5Hz)	3094、1584、1280、 1212、1150、1052

12	85~88℃ (軟化点)	<p>CD₃CN 中</p> <p>44.71 (2F, brs)</p> <p>40.07 (1F, brs)</p> <p>- 122 (18F, m)</p>	<p>CD₃CN 中</p> <p>9.73 (2H, ddd, J = 16, 7, 1Hz)</p> <p>9.38 (1H, t, J = 8Hz)</p> <p>9.07 (4H, m)、8.81 (2H, m)</p> <p>8.73 (2H, m)</p>	3112、1575、1498、 1278
13	125℃ (分解点)	<p>D₂SO₄ 中</p> <p>39.17 (s, N - F)</p> <p>- 114 ~ - 128 (m, SbF₆)</p>	<p>D₂SO₄ 中</p> <p>9.24 ~ 9.00 (2H, m)</p> <p>8.47 (1H, m)</p>	3648、1017、841、 722

(40)

実施例 1 4

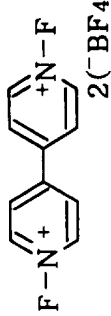
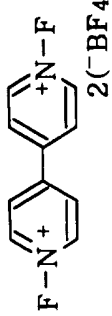
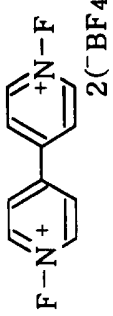
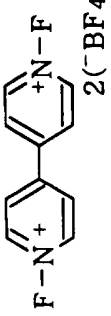
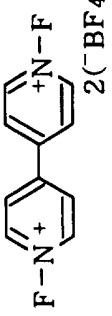
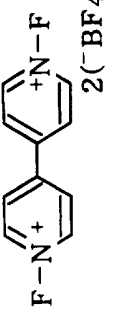
混合溶媒アセトニトリル／ギ酸（体積比 9 8 / 2）7 .
4 m l に、三フッ化ホウ素・アセトニトリル錯体（ $\text{CH}_3\text{CN} \cdot$
 BF_3 ）7 . 2 3 m m o l を加えたのち、4 , 4 ' - ビピ
5 リジル 3 . 7 1 m m o l を加えた。この反応混合液を 0
°C の浴で冷却したのち、よく攪拌しながら、その混合液
に 1 0 % F_2 / 9 0 % N_2 （容量%）の混合ガスを 3 0 m l
／分の流速で導入した。フッ素（ F_2 ）の導入量が 2 3 m m o l
となったところでフッ素ガスの導入を止めて窒素ガスの
10 みを流して、残ったフッ素ガスを除去した。その後室温
にもどした。反応液から減圧により溶媒を留去し、減圧
で乾燥して純度 9 9 % 以上の N , N ' - ジフルオロ - 4 ,
4 ' - ビピリジニウムビス（テトラフルオロボラート）
を収率 9 6 % でえた。痕跡量の不純物は N , N ' - ジヒ
15 ドロ - 4 , 4 ' - ビピリジニウムビス（テトラフルオロ
ボラート）であった。同定ならびに純度の決定は標準サ
ンプルとのスペクトルの比較により行なった。結果を表
3 に示す。

実施例 1 5 ~ 1 9

20 表 3 に示す共役型ピリジン含有重合体、酸、フッ素お
よび混合溶媒を用い、操作は実施例 1 4 と同様に行なっ
た。なお、反応液から溶媒を留去してえられた結晶は酢
酸エチルで洗浄したのち、減圧で乾燥した。反応条件と
結果を表 3 に示す。なお、生成物の純度が 1 0 0 % 未満
25 のばあいには、含まれる不純物は N , N ' - ジヒドロ - 4 ,
4 ' - ビピリジニウムビス（テトラフルオロボラート）
であった。

(41)

表 3

実施	共役型ピリジン含有重合体	酸	N原子1個当たりの酸分子の数	F ₂ /N ₂	混合溶媒(体積比)	反応温度	生成物	
							構造式	収率 純度
14	4,4'-ビピリジル 3.71mmol	CH ₃ CN·BF ₃ 7.23mmol	0.975	10%F ₂ /N ₂ F ₂ :23mmol	CH ₃ CN/HCOOH (98/2) 7.4ml	0 °C		96% >99%
15	4,4'-ビピリジル 3.54mmol	CH ₃ CN·BF ₃ 6.91mmol	0.975	10%F ₂ /N ₂ F ₂ :28mmol	CH ₃ CN/HCOOH (90/10) 7.1ml	0 °C		98% 98%
16	4,4'-ビピリジル 4.26mmol	CH ₃ CN·BF ₃ 8.30mmol	0.975	10%F ₂ /N ₂ F ₂ :34mmol	CH ₃ CN/HCOOH (98/2) 8.6ml	0 °C		95% 100%
17	4,4'-ビピリジル 3.33mmol	CH ₃ CN·BF ₃ 6.49mmol	0.975	10%F ₂ /N ₂ F ₂ :27mmol	CH ₃ CN/HCOOH (99/1) 6.7ml	0 °C		90% 100%
18	4,4'-ビピリジル 3.20mmol	CH ₃ CN·BF ₃ 6.08mmol	0.95	10%F ₂ /N ₂ F ₂ :26mmol	CH ₃ CN/HCOOH (98/2) 6.5ml	0 °C		92% 100%
19	4,4'-ビピリジル 3.41mmol	CH ₃ CN·BF ₃ 6.82mmol	1.00	10%F ₂ /N ₂ F ₂ :27mmol	CH ₃ CN/HCOOH (98/2) 6.8ml	0 °C		90% 89%

(42)

実施例 20 ~ 23

(共役型 N-フルオロピリジニウム塩含有重合体を正極活物質として用いた電池の作製)

表 4 に示した電池の各構成成分を負極側集電体として
5 ニッケル網を用いて、通常の方法に従ってボタン型リチウム電池を作製した。当該電池の概略部分断面図を図 1 に示す。作製した電池の起電力、内部抵抗および電気容量を表 4 に示す。

図 1 において、1 は負極端子 (ステンレススチール製)、
10 2 はリチウム (負極活物質)、3 はニッケル網、4 は絶縁パッキング、5 はセパレータと電解液、6 は正極缶 (ステンレススチール製)、7 はカーボン板、8 は正極材料である。なお、カーボン板 7 と正極缶 6 の間に高い導電性を確保するためにニッケル網 3 (直径 12 mm × 厚さ
15 0.03 mm) を入れた。

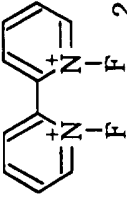
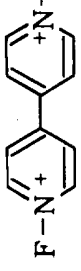
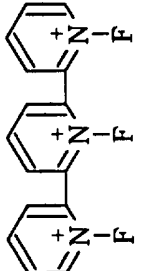
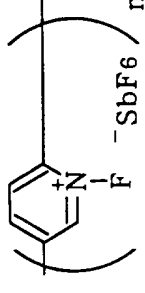
比較例 1 ~ 2

単量体の N-フルオロピリジニウム塩またはペンダント型 N-フルオロピリジニウム塩含有重合体を用いた電池を表 4 に示す電池の各構成成分と負極側集電体として
20 ニッケル網を用いて、実施例 20 と同様にして、ボタン型リチウム電池を作製した。電池の起電力、内部抵抗および電気容量を表 4 に合わせて示す。

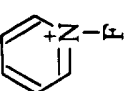
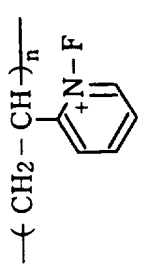
[以下余白]

(43)

表 4

実施例	電池構成									
	正極材料		添加物	正極集電体	負極活物質	電解液	セパレーター	起電力 (V)	内部抵抗 (kΩ)	電気容量 (mAh/g)
	共役型N-フルオロピリジニウム塩含有重合体	正極材料								
20		2(-BF ₄) (24.5mg)	LiBF ₄ (12.5mg) アセチレン ブラック (37mg)	カーボン φ 16mm × 0.1mm	リチウム φ 15mm × 0.38mm	LiBF ₄ / DME (1モル/ ℓ)	ろ紙	3.54	0.67	149 (2.6V以上) 406 (1.4V以上)
21		2(-BF ₄) (29.1mg)	LiBF ₄ (14.9mg) アセチレン ブラック (44mg)	カーボン φ 16mm × 0.1mm	リチウム φ 15mm × 0.38mm	LiBF ₄ / DME (1モル/ ℓ)	ろ紙	3.8	0.64	195 (2.9V以上) 303 (1.5V以上)
22		3(-SbF ₆) (30.8mg)	LiBF ₄ (8.7mg) アセチレン ブラック (39.5mg)	カーボン φ 16mm × 0.1mm	リチウム φ 15mm × 0.38mm	LiBF ₄ / DME (1モル/ ℓ)	ろ紙	4.06	1.16	227 (2.0V以上) 486 (1.5V以上)
23		n (32.4mg) (n = 16~25)	LiBF ₄ (9.1mg) アセチレン ブラック (41.5mg)	カーボン φ 16mm × 0.1mm	リチウム φ 15mm × 0.38mm	LiBF ₄ / DME (1モル/ ℓ)	ろ紙	3.71	1.38	137 (2.0V以上) 373 (1.5V以上)

(44)

比較例 1	 BF_4^- (19.3mg)	LiBF ₄ (19.3mg) アセチレン ブラック (29mg)	ニッケル φ 16mm × 0.01mm	リチウム φ 15mm × 0.38mm	LiBF ₄ / DME (1モル/ ℓ)	ろ紙	3.66	1.42	177 (2.5V以上)
比較例 2	 $\text{OSO}_2\text{CF}_3^-$ (57.3mg)	LiOSO ₂ CF ₃ (32.7mg) アセチレン ブラック (10mg)	カーボン φ 16mm × 0.1mm	リチウム φ 15mm × 0.38mm	LiBF ₄ / DME (1モル/ ℓ)	ろ紙	3.62	3.54	--

(45)

実施例 20 ~ 23 と比較例 1 ~ 2 との比較から共役型 N-フルオロピリジニウム塩含有重合体は単量体の N-フルオロピリジニウム塩やペンダント型の N-フルオロピリジニウム塩重合体であるポリ [2-ビニル (N-フルオロピリジニウム塩)] に比べ、内部抵抗のより低い電池となることがわかる。

実施例 24

(共役型 N-フルオロピリジニウム塩含有重合体からなる正極活物質と固体電解質とを兼ねた電池材料を用いた電池の作製)

実施例 4 で合成した N, N'-ジフルオロ-4, 4'-ビピリジニウムビス(テトラフルオロボラート)と LiBF_4 と 3-メチルスルホラン(重量比 6.6 : 3.4 : 1) との均一の混合物 100 mg をプレス機を用いて ($1 \text{ t} / \text{cm}^2$)、直径 16 mm の錠剤をつくった。これを正極電池材料とし、正極側集電体としてカーボン(直径 14 mm \times 0.1 mm)、負極としてはリチウム(直径 15 mm \times 0.38 mm)、そして負極側集電体としてニッケル網(直径 12 mm \times 0.03 mm) とともに用いて、常法に従いボタン型電池を作製した。作製した電池の起電力は 3.58 V であり、電池の内部抵抗は 26 k Ω であった。当該電池の概略部分断面図を図 2 に示す。

図 2 において、1 は負極端子(ステンレススチール製)、2 はリチウム(負極活物質)、3 はニッケル網、4 は絶縁パッキング、6 は正極缶(ステンレススチール製)、7 はカーボン板、9 は正極電池材料である。なお、カーボン板 7 と正極缶 6 の間に高い導電性を確保するためにニッケル網 3 (直径 12 mm \times 0.03 mm) を入れた。

(46)

実施例 2 5

(起電力の回復力の比較)

図 3 ~ 8 に示すように、実施例 2 0 ~ 2 3 で作製した電池を用いて、開回路（起電力）を測定してから、1 0 k
5 Ω の負荷で 1 分間放電した後（図 3 ~ 8 の A）、再び開回路にして（図 3 ~ 8 の B）、約 2 秒ごとに電圧の変化を追跡した。比較例 1 および 2 で作製した電池も同様に試験した。これらの結果をグラフ（図 3 ~ 8）に示す。

図 3 ~ 8 から明らかかなように、共役型 N - フルオロピ
10 リジニウム塩含有重合体は単量体の N - フルオロピリジニウム塩およびペンダント型 N - フルオロピリジニウム塩重合体と比べ、放電後の起電力の回復力が著しく改善されている。

実施例 2 6

15 実施例 2 1 と比較例 1 の電池を用いて、充放電試験を行なった。1 1 0 k Ω の定抵抗で 5 時間放電し、それぞれ 4 . 3 V と 4 . 5 V の定電圧充電（ただし、4 . 3 V または 4 . 5 V までは 1 4 0 μ A の定電流で充電）を繰返し行なった。図 9 にその 1 サイクルを示す。

20 実施例 2 1 の電池と比較例 1 の電池の充放電曲線の比較から、共役型 N - フルオロピリジニウム塩含有重合体である N , N - ジフルオロ - 4 , 4 ' - ビピリジニウムビス（テトラフルオロボラート）は、単量体の N - フルオロピリジニウムテトラフルオロボラートに比べ、低い
25 充電電圧でしかも充電量が多いことがわかる。高い充電電圧は電解液の分解などを惹き起こして二次電池としての寿命を著しく短かくする。したがって、本発明の共役型 N - フルオロピリジニウム塩含有重合体は単量体の N

(47)

フルオロピリジニウム塩に比べ優れた二次電池となる。

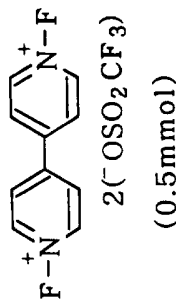
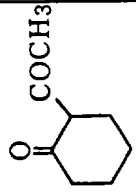
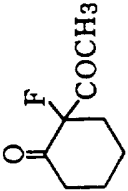
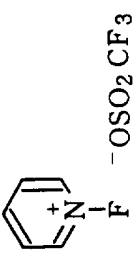
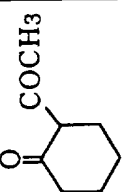
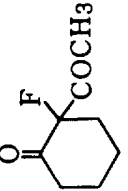
実施例 27 および 比較例 3

表 5 に示すフッ素化剤を用い同表に示す化合物を同表
の反応条件でフッ素化した。えられたフッ素化生成物の
5 収率と ^{19}F -NMR (CD_3CN 中 CFCl_3 内部標準)
のケミカルシフト値を表 5 に示す。

[以下余白]

(48)

表 5

	フッ素化剤 (使用量)	化合物 (使用量)	溶媒 (使用量)	反応温度	反応時間	フッ素化 生成物	収率	生成物の ^{19}F - NMR (ppm)
実施例 27	 2 ⁻ (OSO ₂ CF ₃) (0.5mmol)	 (1mmol)	CH ₃ CN (2ml)	還流温度	4時間		87%	- 157.3 (s)
比較例 3	 ⁻ OSO ₂ CF ₃ (1mmol)	 (1mmol)	CH ₃ CN (2ml)	還流温度	8.3時間		79%	- 157.3 (s)

(49)

表 5 から明らかかなように、本発明のフッ素化剤は比較例 3 に比して短時間の反応で高収率でフッ素化することができ、フッ素化力およびフッ素化収率において優れている。

5

産業上の利用可能性

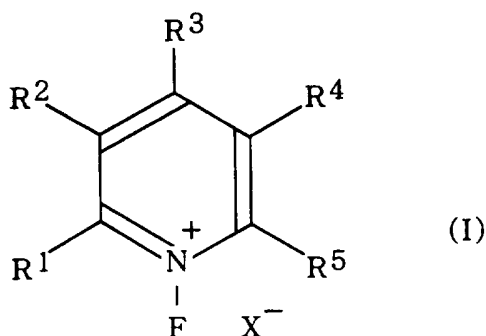
本発明の共役型 N-フルオロピリジニウム塩含有重合体は、高起電力、高エネルギー密度および環境受容性の高い、しかも充放電の内部抵抗の低い、そして起電力の回復力の強い優れた電池材料および一次または二次電池、さらには優れたフッ素化剤を提供することができる。

10

(50)

請求の範囲

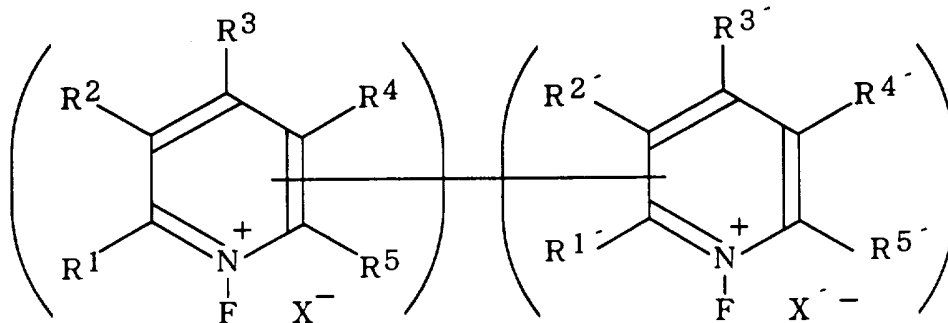
1. 一般式 (I) :



(式中、隣接する R^1 と R^2 、 R^2 と R^3 、 R^3 と R^4 または R^4 と R^5 はたがいに結合して $-CR^6=CR^7-CR^8=CR^9-$ を形成していてもよく、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 および R^9 のうちの 2 つは単結合であり、残りは同じかまたは異なり、いずれも水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、ハロアルキル基、アリアル基、アルコキシ基、アリアルオキシ基、アルコシカルボニル基、アリアルオキシカルボニル基、シアノ基、ニトロ基またはアシル基であり、 X^- はブレンステッド酸の共役塩基である) で示される繰返し単位を含む共役型 N-フルオロピリジニウム塩含有重合体、または一般式 (V I I) :

[以下余白]

(51)

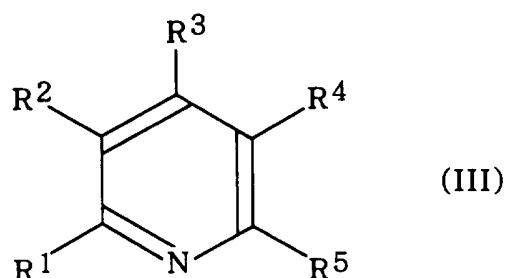


(VII)

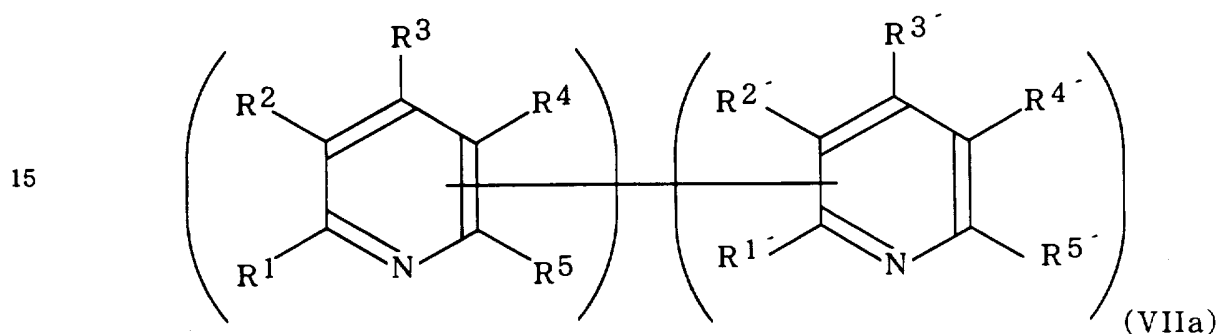
- (式中、 R^1 と R^2 、 R^2 と R^3 、 R^3 と R^4 または R^4 と R^5 は結合して $-CR^6=CR^7-CR^8=CR^9-$ を形成していてもよく、また $R^{1'}$ と $R^{2'}$ 、 $R^{2'}$ と $R^{3'}$ 、 $R^{3'}$ と $R^{4'}$ または $R^{4'}$ と $R^{5'}$ は結合して $-CR^{6'}=CR^{7'}-CR^{8'}=CR^{9'}-$ を形成していてもよく、
- 5 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 および R^9 のうちの一つは、 $R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ 、 $R^{3'}$ 、 $R^{4'}$ 、 $R^{5'}$ 、 $R^{6'}$ 、 $R^{7'}$ 、 $R^{8'}$ または $R^{9'}$ の一つと単結合で結合し、残りの R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 $R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ 、 $R^{3'}$ 、 $R^{4'}$ 、 $R^{5'}$ 、 $R^{6'}$ 、 $R^{7'}$ 、 $R^{8'}$ および $R^{9'}$ は同じかまたは異なり、いずれも水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、ハロアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、シアノ基、ニトロ基またはアシル基であり、 X^- および X'^- は同じかまたは異なり、いずれもブレンステッド酸の共役塩基である)で示される共役型N-フルオロピリジニウム塩含有重合体。
- 15
- 20 2. 数平均分子量が500,000以下の請求の範囲第1項記載の重合体。

(52)

3. 炭素数 2 ~ 5 の脂肪族ニトリルおよび炭素数 1 ~ 5 の脂肪族カルボン酸からなる混合溶媒中、酸および／または塩の存在下にフッ素と一般式 (III) :



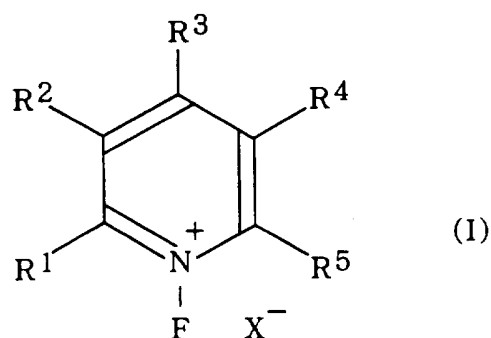
- 5 (式中、隣接する R¹と R²、R²と R³、R³と R⁴または R⁴と R⁵はたがいに結合して -C R⁶=C R⁷-C R⁸=C R⁹- を形成していてもよく、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸および R⁹のうちの 2 つは単結合であり、残りは同じかまたは異なり、いずれも水素原子、
- 10 ハロゲン原子、アルキル基、ハロアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルコシカルボニル基、アリールオシカルボニル基、シアノ基、ニトロ基またはアシル基である) で示される繰返し単位を含むピリジン含有重合体、または一般式 (VIIa) :



- 15 (式中、R¹と R²、R²と R³、R³と R⁴または R⁴と R⁵は結合して -C R⁶=C R⁷-C R⁸=C R⁹- を形成し

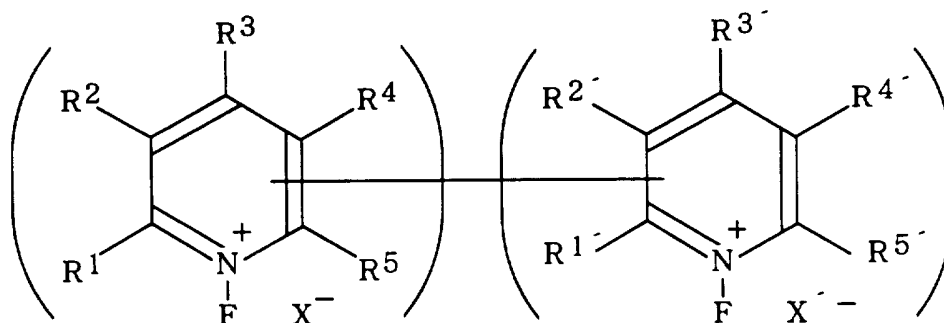
(53)

ていてもよく、また R^1 と R^2 、 R^2 と R^3 、
 R^3 と R^4 または R^4 と R^5 は結合して $-CR^6$
 $= CR^7 - CR^8 = CR^9 -$ を形成していてもよく、
 5 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 および R^9 の
 うちの 1 つは、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、
 R^6 、 R^7 、 R^8 または R^9 の 1 つと単結合で結
 合し、残りの R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、
 R^9 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、
 R^7 、 R^8 および R^9 は同じかまたは異なり、いず
 10 れも水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、ハロアル
 キル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ
 基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボ
 ニル基、シアノ基、ニトロ基またはアシル基である)
 で示されるピピリジル化合物を反応させることを特徴
 15 とする一般式 (I) :



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 および R^5 は前記と同じ。
 X^- はブレンステッド酸の共役塩基である) で示される
 繰返し単位を含む共役型 N-フルオロピリジニウム塩
 20 含有重合体、または一般式 (VII) :

(54)



(VII)

- (式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 $R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ 、 $R^{3'}$ 、 $R^{4'}$ 、 $R^{5'}$ 、 $R^{6'}$ 、 $R^{7'}$ 、 $R^{8'}$ 、 $R^{9'}$ は前記と同じ。 X^- および X'^- は
- 5 同じかまたは異なり、いずれもブレンステッド酸の共役塩基である)で示される共役型N-フルオロピリジニウム塩含有重合体の製造方法。
4. 前記脂肪族ニトリルと脂肪族カルボン酸との混合体積比(ニトリル/カルボン酸)が99.9/0.1～
- 10 80/20である請求の範囲第3項記載の製造方法。
5. ピリジン骨格のチッ素原子1個に対し0.8～1.2個の酸または塩の分子を反応させる請求の範囲第3項または第4項記載の製造方法。
6. 請求の範囲第1項または第2項記載の共役型N-フルオロピリジニウム塩含有重合体を含む正極活物質。
- 15 7. さらに極性化合物を添加してなる請求の範囲第6項記載の正極活物質。
8. 請求の範囲第1項または第2項記載の共役型N-フルオロピリジニウム塩含有重合体を含む電解質。
- 20 9. さらに極性化合物を添加してなる請求の範囲第8項記載の電解質。

(55)

10. 請求の範囲第1項または第2項記載の共役型N-フルオロピリジニウム塩含有重合体を含む正極活物質と電解質を兼ねた電池材料。
11. さらに極性化合物を添加してなる請求の範囲第10
5 項記載の電池材料。
12. 請求の範囲第6項もしくは第7項記載の正極活物質、請求の範囲第8項もしくは第9項記載の電解質または請求の範囲第10項もしくは第11項記載の電池材料を用いた一次または二次電池。
- 10 13. 請求の範囲第1項または第2項記載の共役型N-フルオロピリジニウム塩含有重合体からなるフッ素化剤。
14. 請求の範囲第13項記載のフッ素化剤を用いて化合物をフッ素化する方法。
- 15 15. フッ素化される化合物が有機化合物である請求の範囲第14項記載の方法。
16. 有機化合物が求核性有機化合物である請求の範囲第15項記載の方法。

FIG. 1

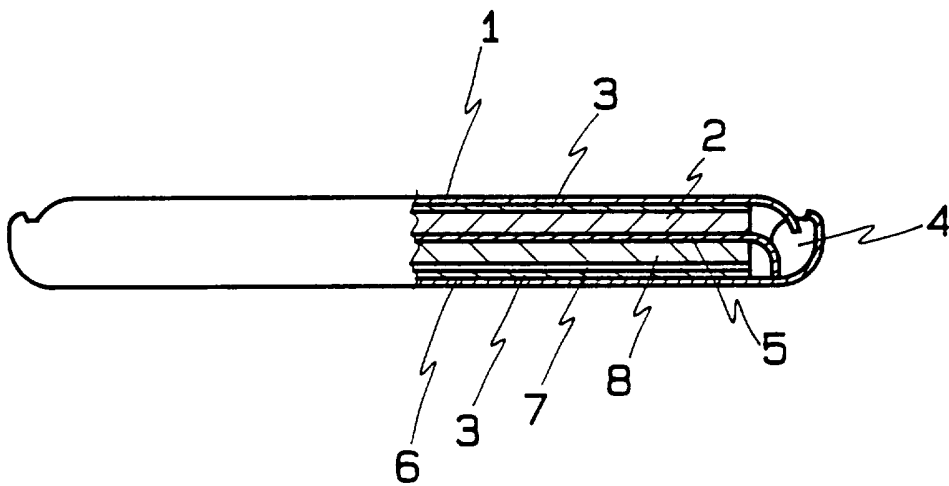


FIG. 2

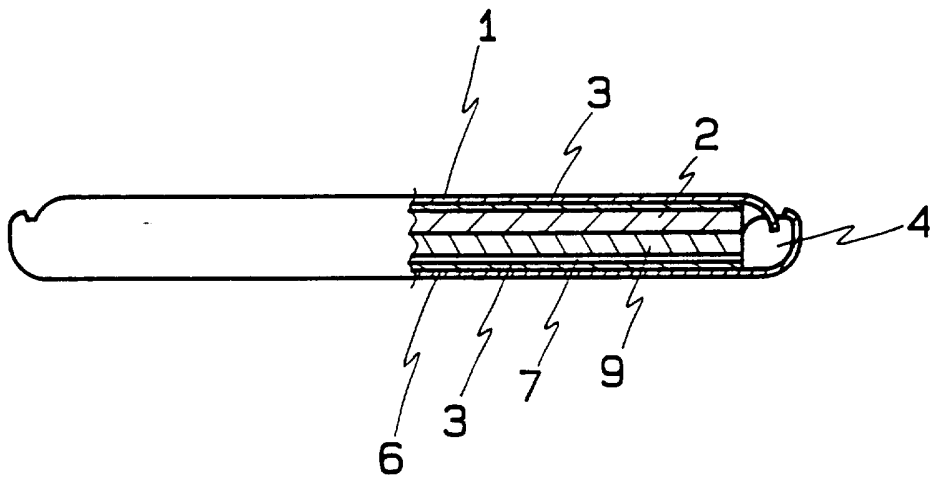


FIG. 3

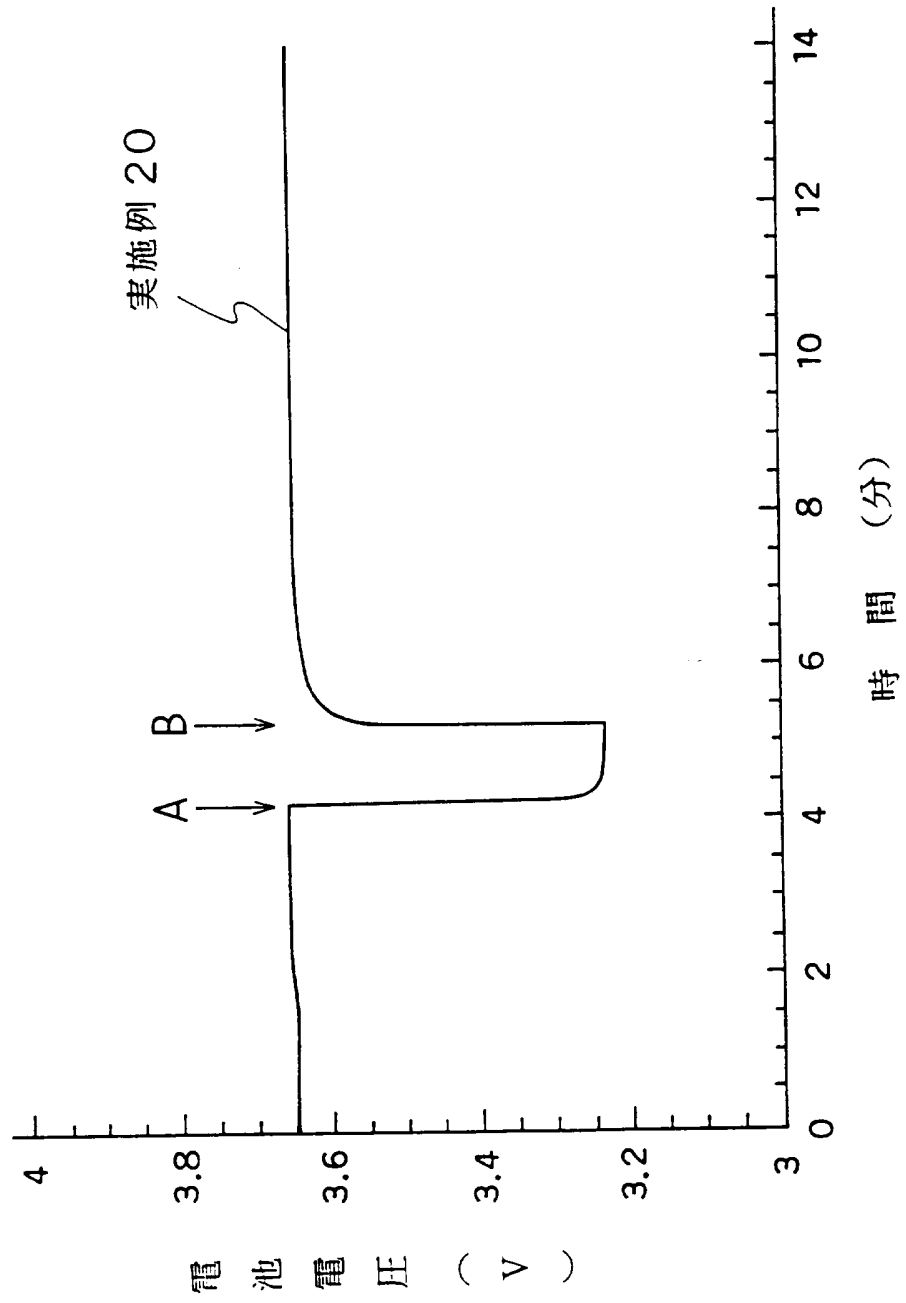


FIG. 4

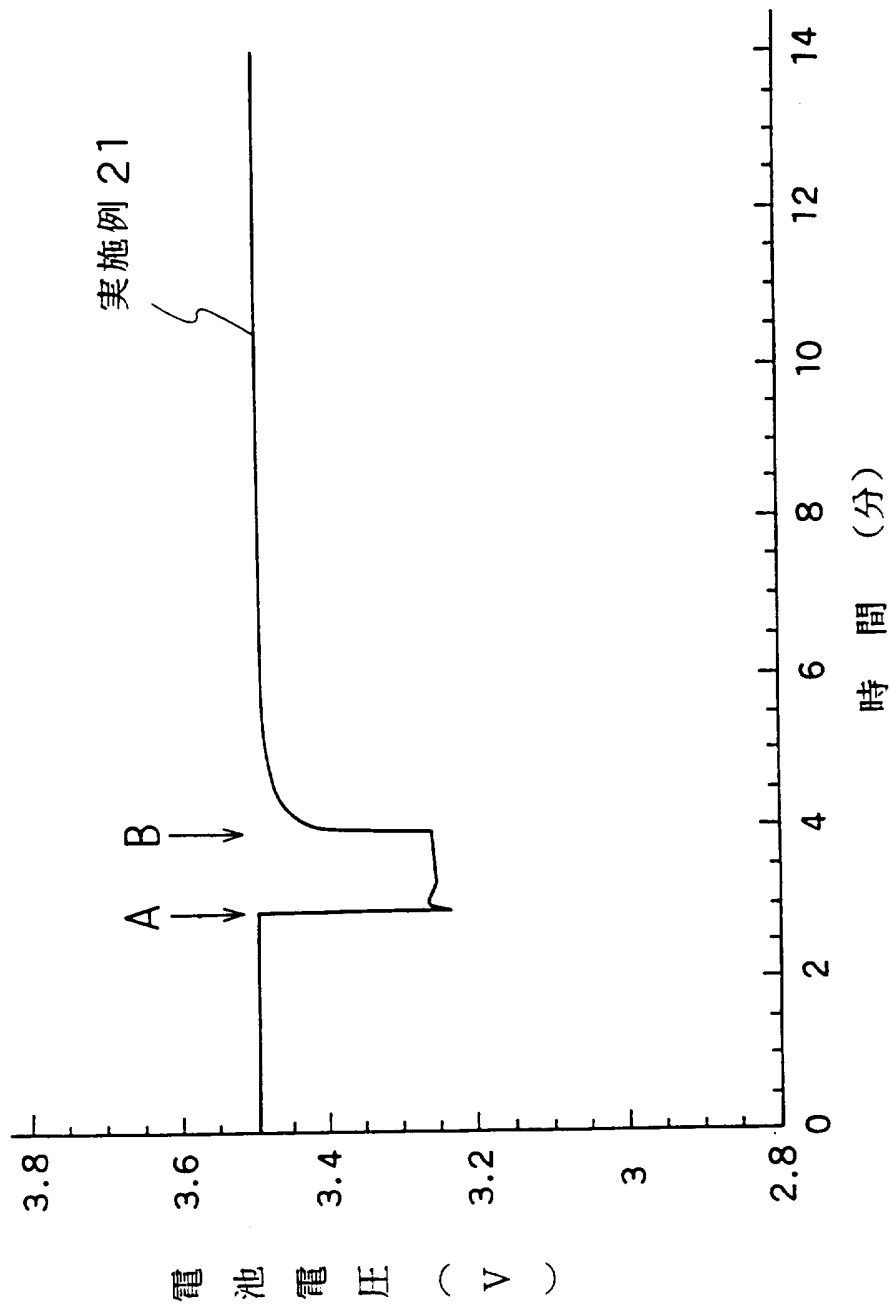


FIG. 5

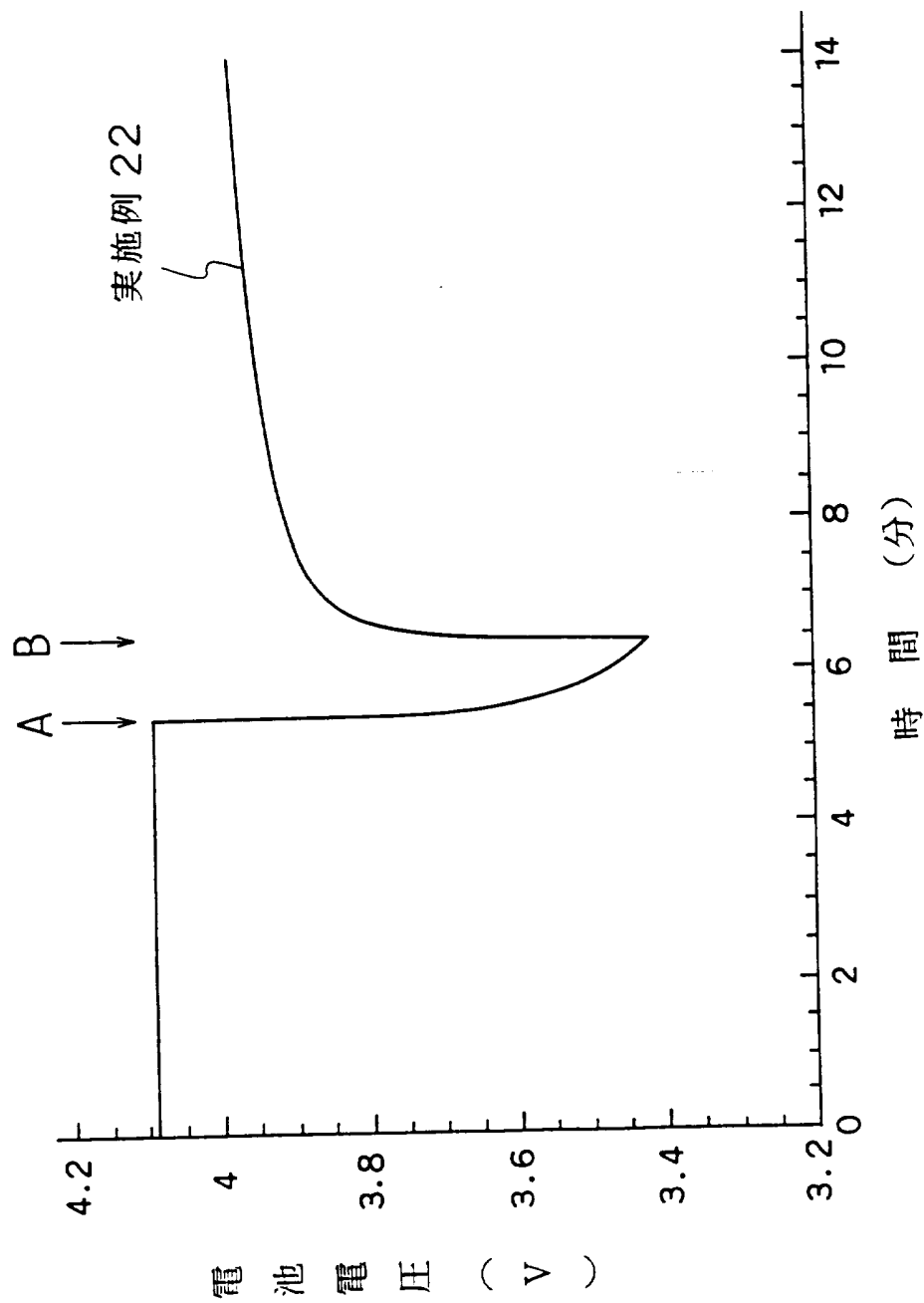


FIG. 6

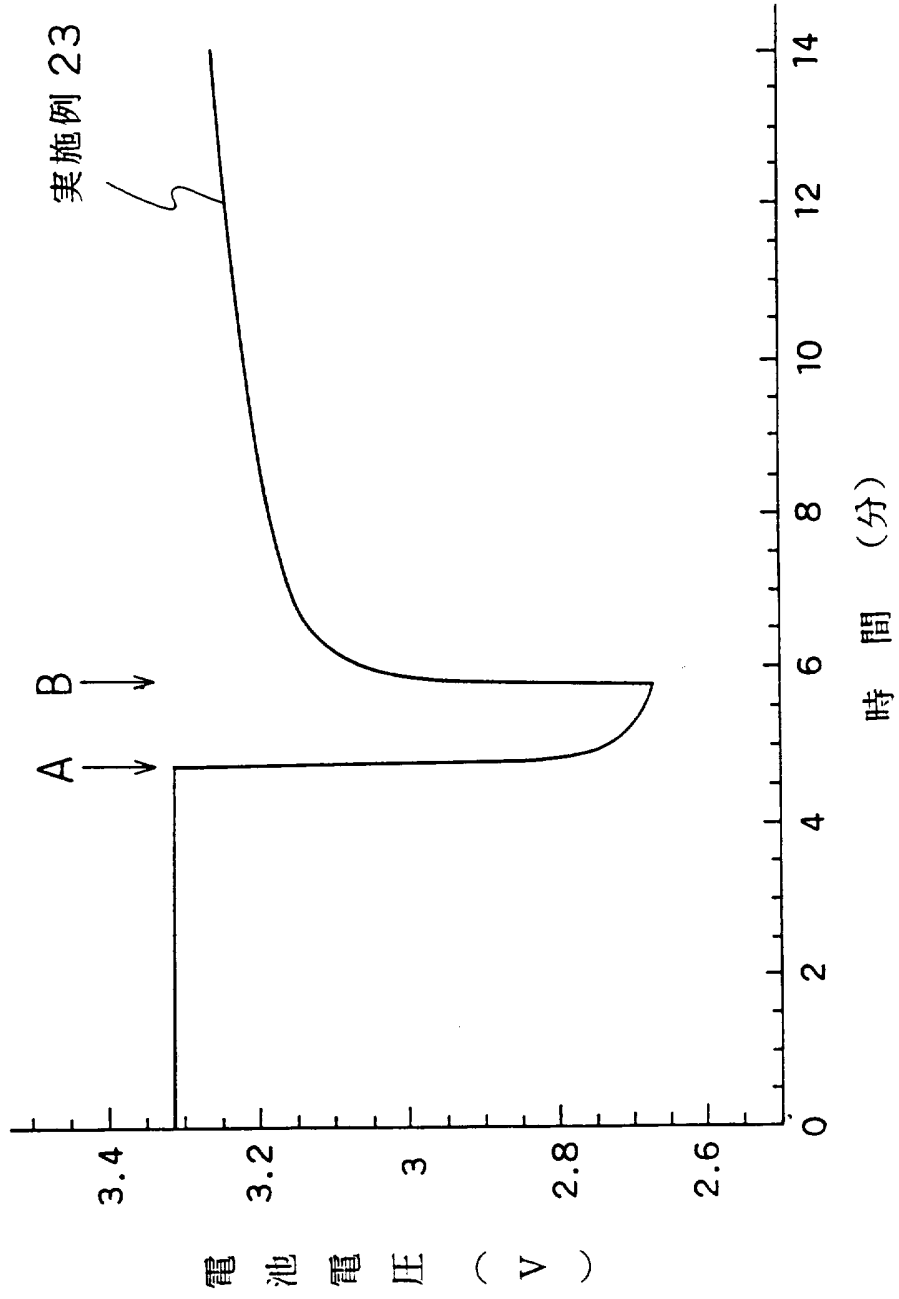


FIG. 7

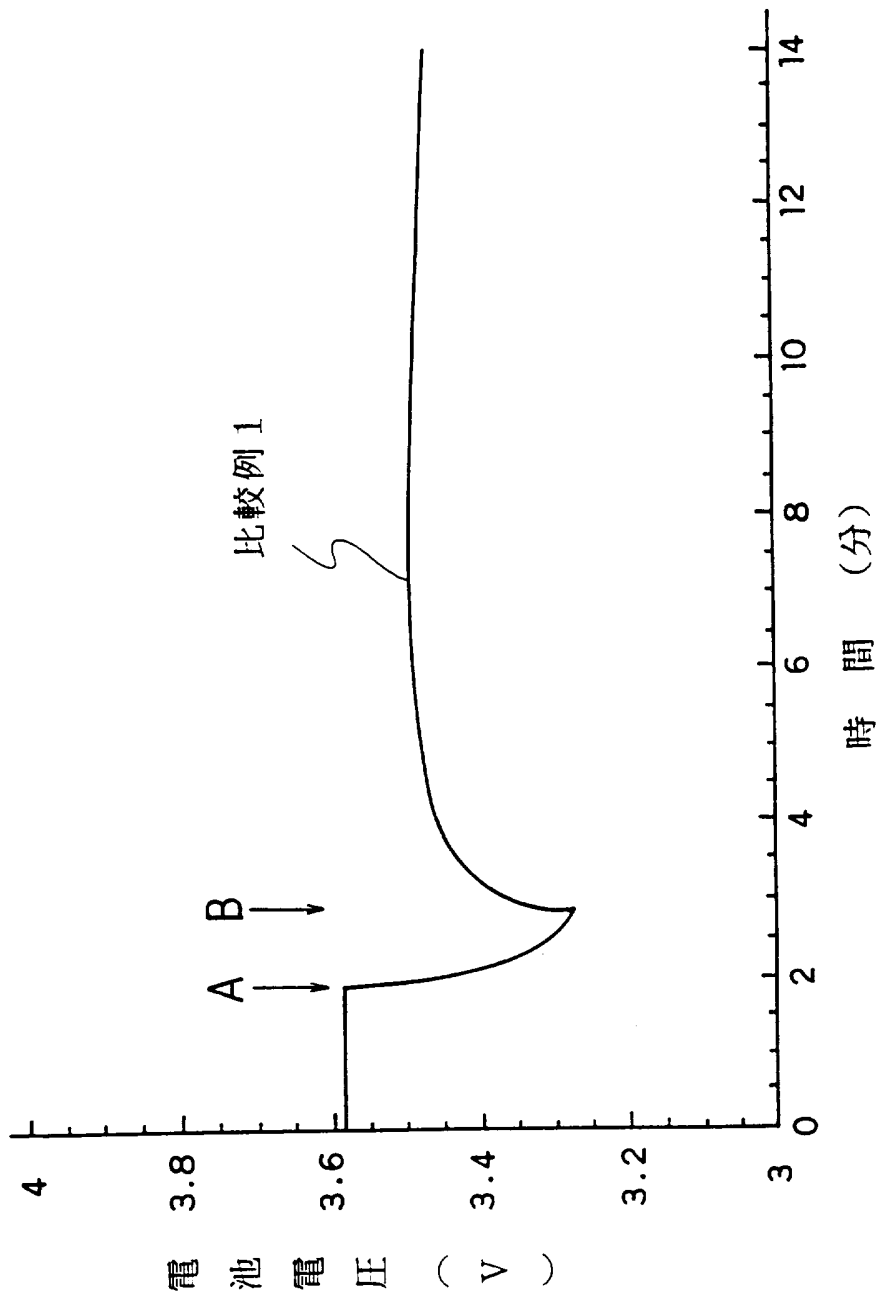


FIG. 8

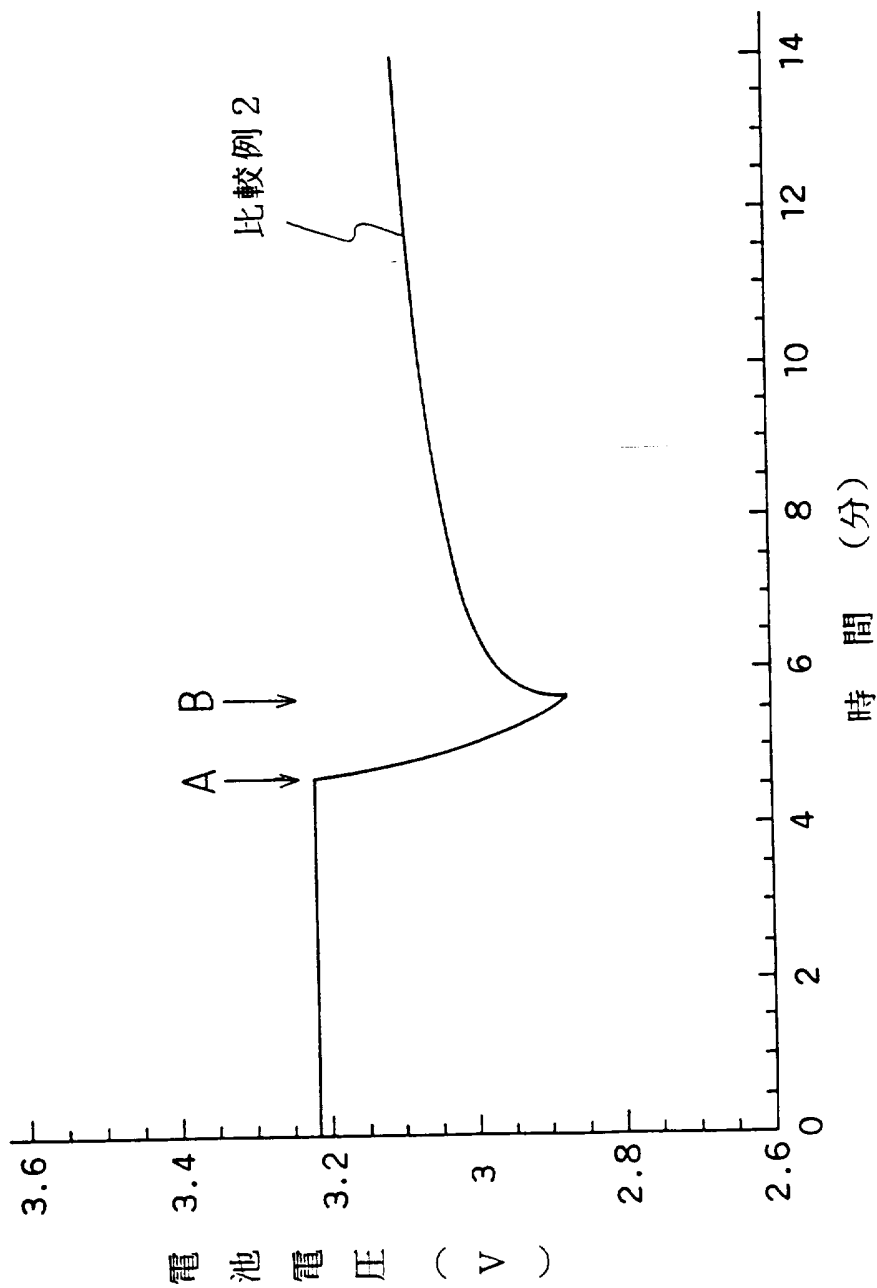
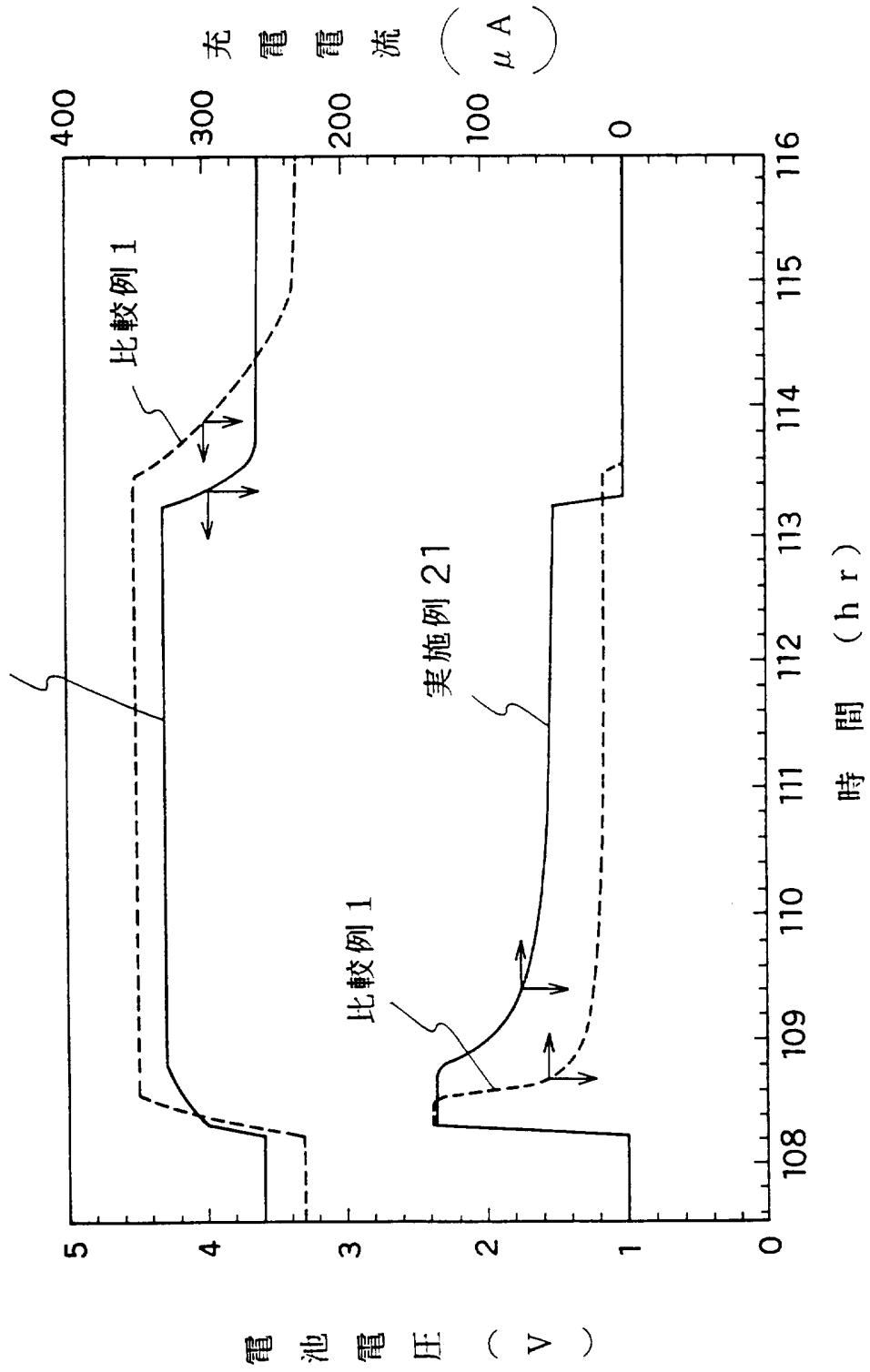


FIG. 9

実施例 21



電池電圧 (V)

充電電流 (μA)

時間 (hr)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP95/02172

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl⁶ C07D213/89, H01M4/60

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl⁶ C07D213/00-89, H01M4/00-60

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAS ONLINE

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	JP, 7-6756, A (Daikin Industries, Ltd.), January 10, 1995 (10. 01. 95) & WO, 94-24712, A1	1 - 16
Y	JP, 4-235969, A (Onoda Cement Co., Ltd.), August 25, 1992 (25. 08. 92) & EP, 494770, A1	1 - 5
Y	JP, 49-13796, B1 (Tokyo Kasei K.K.), April 3, 1974 (03. 04. 74) (Family: none)	1 - 5
Y	JP, 48-14672, A (Imperial Chemical Industries Ltd.), February 23, 1973 (23. 02. 73) & US, 3804845, A	1 - 5

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

December 15, 1995 (15. 12. 95)

Date of mailing of the international search report

January 16, 1996 (16. 01. 96)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl. ⁸ C07D213/89, H01M4/60		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl. ⁸ C07D213/00-89, H01M4/00-60		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
CAS ONLINE		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
PX	JP, 7-6756, A (ダイキン工業株式会社), 10. 1月. 1995 (10. 01. 95) & WO, 94-24712, A1	1-16
Y	JP, 4-235969, A (小野田セメント株式会社), 25. 8月. 1992 (25. 08. 92) & EP, 494770, A1	1-5
Y	JP, 49-13796, B1 (東京化成株式会社),	1-5
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列举されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日	
15. 12. 95	16.01.96	
名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 星野 紹 英 ⑤	4 0 9 1 6 4
	電話番号 03-3581-1101 内線	3 4 5 2

C (続き) 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	3. 4月. 1974 (03. 04. 74) (ファミリーなし) JP, 48-14672, A (イムペリアル・ケミカル・ インダストリス・リミテッド), 23. 2月. 1973 (23. 02. 73) & US, 3804845, A	1-5