

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2020-102457

(P2020-102457A)

(43) 公開日 令和2年7月2日(2020.7.2)

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
<b>H O 1 M 4/13</b>	<b>(2010.01)</b>	H O 1 M 4/13		4 J O O 2
<b>C O 8 G 65/32</b>	<b>(2006.01)</b>	C O 8 G 65/32		4 J O O 5
<b>C O 8 L 71/00</b>	<b>(2006.01)</b>	C O 8 L 71/00	Z	5 H O 5 0

審査請求 未請求 請求項の数 24 O L (全 56 頁)

(21) 出願番号	特願2020-26527 (P2020-26527)	(71) 出願人	000002853
(22) 出願日	令和2年2月19日 (2020.2.19)		ダイキン工業株式会社
(62) 分割の表示	特願2018-91594 (P2018-91594)		大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号
	の分割		梅田センタービル
原出願日	平成30年5月10日 (2018.5.10)	(74) 代理人	100101454
			弁理士 山田 卓二
		(74) 代理人	100132252
			弁理士 吉田 環
		(72) 発明者	山崎 穰輝
			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 ダイキン工業株式会社
			内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電極および電気化学デバイス

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】使用または保存による機能の低下が抑制された、電気化学デバイスの提供。

【解決手段】下式で例示される、パーフルオロポリエーテル基含有化合物を含む組成物であって、式(A)及び(B)で表される化合物を一定の割合で含む組成物から形成された被覆層を有する電極。



[式中、 $m1 = 18$ 、 $n1 = 20$ 、 $\text{G}^1 = -\text{C}_3\text{H}_6-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{G}^2 = -\text{C}_3\text{H}_6-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ ]

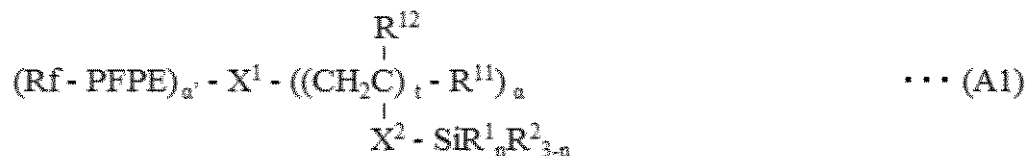
【選択図】なし

## 【特許請求の範囲】

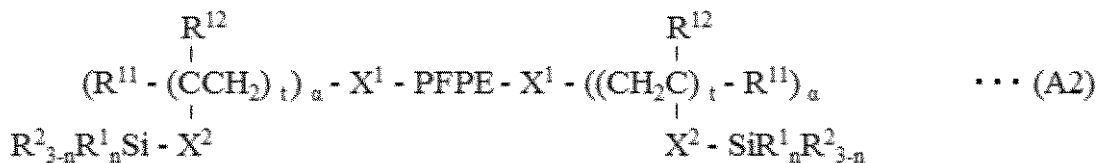
## 【請求項 1】

下記式 (A1)、(A2)、(B1)、(B2)、(C1)、(C2)、(D1)、(D2)、(E1) または (E2) :

## 【化 1】



10



20



30



40



[ 式中 :

R f は、それぞれ独立して、1個またはそれ以上のフッ素原子により置換されていてもよい炭素数 1 ~ 16 のアルキル基を表し ;

P F P E は、それぞれ独立して、 $-(OC_6F_{12})_a - (OC_5F_{10})_b - (OC_4F_8)_c - (OC_3F_6)_d - (OC_2F_4)_e - (OCF_2)_f$  を表し、ここに、a、b、c、d、e および f は、それぞれ独立して 0 以上 200 以下の整数であって、a、b、c、d、e および f の和は少なくとも 1 であり、a、b、c、d、e または f を付

50

して括弧でくくられた各繰り返し単位の存在順序は式中において任意であり；

$R^1$  は、各出現においてそれぞれ独立して、水素原子または炭素数 1 ~ 22 のアルキル基を表し；

$R^2$  は、各出現においてそれぞれ独立して、水酸基または加水分解可能な基を表し；

$R^{11}$  は、各出現においてそれぞれ独立して、水素原子またはハロゲン原子を表し；

$R^{12}$  は、各出現においてそれぞれ独立して、水素原子または低級アルキル基を表し；

$n$  は、 $(-SiR^1_nR^2_3)_n$  単位毎に独立して、0 ~ 3 の整数であり；

ただし、式 (A1)、(A2)、(B1) および (B2) において、少なくとも 1 つの  $R^2$  が存在し；

$X^1$  は、それぞれ独立して、単結合または 2 ~ 10 価の有機基を表し；

10

$X^2$  は、各出現においてそれぞれ独立して、単結合または 2 価の有機基を表し；

$t$  は、各出現においてそれぞれ独立して、1 ~ 10 の整数であり；

$h$  は、それぞれ独立して、1 ~ 9 の整数であり；

$i$  は、1 ~ 9 の整数であり；

$X^5$  は、それぞれ独立して、単結合または 2 ~ 10 価の有機基を表し；

$h$  は、それぞれ独立して、1 ~ 9 の整数であり；

$i$  は、1 ~ 9 の整数であり；

$X^7$  は、それぞれ独立して、単結合または 2 ~ 10 価の有機基を表し；

$h$  は、それぞれ独立して、1 ~ 9 の整数であり；

$i$  は、1 ~ 9 の整数であり；

20

$R^a$  は、各出現においてそれぞれ独立して、 $-Z-SiR^{71}_pR^{72}_qR^{73}_r$  を表し；

$Z$  は、各出現においてそれぞれ独立して、酸素原子または 2 価の有機基を表し；

$R^{71}$  は、各出現においてそれぞれ独立して、 $R^a$  を表し；

$R^a$  は、 $R^a$  と同意義であり；

$R^a$  中、 $Z$  基を介して直鎖状に連結される  $Si$  は最大で 5 個であり；

$R^{72}$  は、各出現においてそれぞれ独立して、水酸基または加水分解可能な基を表し；

$R^{73}$  は、各出現においてそれぞれ独立して、水素原子または低級アルキル基を表し；

$p$  は、各出現においてそれぞれ独立して、0 ~ 3 の整数であり；

$q$  は、各出現においてそれぞれ独立して、0 ~ 3 の整数であり；

30

$r$  は、各出現においてそれぞれ独立して、0 ~ 3 の整数であり；

ただし、 $-Z-SiR^{71}_pR^{72}_qR^{73}_r$  毎において、 $p$ 、 $q$  および  $r$  の和は 3 であり、式 (C1) および (C2) において、少なくとも 1 つの  $R^{72}$  が存在し；

$R^b$  は、各出現においてそれぞれ独立して、水酸基または加水分解可能な基を表し；

$R^c$  は、各出現においてそれぞれ独立して、水素原子または低級アルキル基を表し；

$k$  は、各出現においてそれぞれ独立して、1 ~ 3 の整数であり；

$l$  は、各出現においてそれぞれ独立して、0 ~ 2 の整数であり；

$m$  は、各出現においてそれぞれ独立して、0 ~ 2 の整数であり；

ただし、 $Y$  を付して括弧でくくられた単位において、 $k$ 、 $l$  および  $m$  の和は 3 であり；

$X^9$  は、それぞれ独立して、単結合または 2 ~ 10 価の有機基を表し；

40

$h$  は、それぞれ独立して、1 ~ 9 の整数であり；

$i$  は、1 ~ 9 の整数である。

$R^d$  は、各出現においてそれぞれ独立して、 $-Z'-CR^{81}_pR^{82}_qR^{83}_r$  を表し；

$Z'$  は、各出現においてそれぞれ独立して、酸素原子または 2 価の有機基を表し；

$R^{81}$  は、各出現においてそれぞれ独立して、 $R^d$  を表し；

$R^d$  は、 $R^d$  と同意義であり；

$R^d$  中、 $Z'$  基を介して直鎖状に連結される  $C$  は最大で 5 個であり；

$R^{82}$  は、各出現においてそれぞれ独立して、 $-Y-SiR^{85}_jR^{86}_3R^{87}_j$  を表し；

50

$Y$  は、各出現においてそれぞれ独立して、2 価の有機基を表し；  
 $R^{8\ 5}$  は、各出現においてそれぞれ独立して、水酸基または加水分解可能な基を表し；  
 $R^{8\ 6}$  は、各出現においてそれぞれ独立して、水素原子または低級アルキル基を表し；  
 $j$  は、 $(-Y-SiR^{8\ 5}_jR^{8\ 6}_3-j)$  単位毎に独立して、1～3 の整数を表し；  
 $R^{8\ 3}$  は、各出現においてそれぞれ独立して、水素原子または低級アルキル基を表し；  
 $p'$  は、各出現においてそれぞれ独立して、0～3 の整数であり；  
 $q'$  は、各出現においてそれぞれ独立して、0～3 の整数であり；  
 $r'$  は、各出現においてそれぞれ独立して、0～3 の整数であり；  
 $R^e$  は、各出現においてそれぞれ独立して、 $-Y-SiR^{8\ 5}_jR^{8\ 6}_3-j$  を表し；  
 $R^f$  は、各出現においてそれぞれ独立して、水素原子または低級アルキル基を表し；  
 $k'$  は、各出現においてそれぞれ独立して、0～3 の整数であり；  
 $l'$  は、各出現においてそれぞれ独立して、0～3 の整数であり；  
 $m'$  は、各出現においてそれぞれ独立して、0～3 の整数であり；  
 ただし、式中、少なくとも 1 つの  $q'$  は 2 または 3 であるか、あるいは、少なくとも 1 つの  $l'$  は 2 または 3 であり；  
 $X^3$  は、それぞれ独立して、単結合または 2～10 価の有機基を表し；  
 $h$  は、それぞれ独立して、1～9 の整数であり；  
 $i$  は、1～9 の整数であり；  
 $A$  は、各出現においてそれぞれ独立して、 $-OH$ 、 $-SH$ 、 $-NR_2$ 、 $-COOR$  または  $-SO_3R$  を表し；  
 $R$  は、水素原子またはアルキル基を表す。]

で表されるパーフルオロポリエーテル基含有化合物を含む組成物であって、組成物中、式 (A1)、(B1)、(C1)、(D1) および (E1) で表される化合物と、式 (A2)、(B2)、(C2)、(D2) および (E2) で表される化合物との合計に対して、式 (A2)、(B2)、(C2)、(D2) および (E2) で表される化合物が、0.1 モル% 以上 35 モル% 以下である組成物から形成された被覆層を有する電極。

**【請求項 2】**  
 組成物中に含まれるパーフルオロポリエーテル基含有化合物は、式 (A1) で表される化合物と式 (A2) で表される化合物の組み合わせ、式 (B1) で表される化合物と式 (B2) で表される化合物の組み合わせ、式 (C1) で表される化合物と式 (C2) で表される化合物の組み合わせ、式 (D1) で表される化合物と式 (D2) で表される化合物の組み合わせ、または式 (E1) で表される化合物と式 (E2) で表される化合物の組み合わせである、請求項 1 に記載の電極。

**【請求項 3】**  
 前記組成物は、さらに、式 (3)：
 
$$R^{2\ 1} - (OC_4F_8)_a - (OC_3F_6)_b - (OC_2F_4)_c - (OCF_2)_d - R^{2\ 2} \cdots (3)$$
 [ 式中：
  $R^{2\ 1}$  は、1 個またはそれ以上のフッ素原子により置換されていてもよい炭素数 1～16 のアルキル基を表し；
  $R^{2\ 2}$  は、1 個またはそれ以上のフッ素原子により置換されていてもよい炭素数 1～16 のアルキル基、フッ素原子または水素原子を表し；
  $a'$ 、 $b'$ 、 $c'$  および  $d'$  は、ポリマーの主骨格を構成するパーフルオロ(ポリ)エーテルの 4 種の繰り返し単位数をそれぞれ表し、互いに独立して 0 以上 300 以下の整数であって、 $a'$ 、 $b'$ 、 $c'$  および  $d'$  の和は少なくとも 1 であり、添字  $a'$ 、 $b'$ 、 $c'$  または  $d'$  を付して括弧でくくられた各繰り返し単位の存在順序は、式中において任意である。]
 で表される 1 種またはそれ以上の含フッ素オイルを含有する、請求項 1 または 2 に記載の電極。

**【請求項 4】**

10

20

30

40

50

組成物中、式 (A 1)、(B 1)、(C 1)、(D 1) および (E 1) で表される化合物と、式 (A 2)、(B 2)、(C 2)、(D 2) および (E 2) で表される化合物と、式 (3) で表される化合物との合計に対して、式 (3) で表される化合物が、0.1 モル % 以上 50 モル % 以下である、請求項 3 に記載の電極。

【請求項 5】

、 、 、 、 、 、 、 および は、1 である、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の電極。

【請求項 6】

A は、-OH または -COOR である、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の電極。

【請求項 7】

前記パーフルオロポリエーテル基含有化合物は、式 (A 1)、(A 2)、(B 1)、(B 2)、(C 1)、(C 2)、(D 1)、または (D 2) で表されるパーフルオロポリエーテル化合物から選択される、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の電極。

10

【請求項 8】

前記パーフルオロポリエーテル基含有化合物は、式 (A 1)、(A 2)、(C 1)、(C 2)、(D 1)、または (D 2) で表されるパーフルオロポリエーテル化合物から選択される、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の電極。

【請求項 9】

前記パーフルオロポリエーテル基含有化合物は、少なくとも一方の末端に、水酸基または加水分解可能な基を有する Si 原子を 2 個以上有する、請求項 7 または 8 のいずれか 1

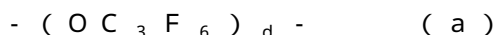
20

【請求項 10】

前記パーフルオロポリエーテル基含有化合物は、少なくとも一方の末端に、加水分解可能な基を有する Si 原子を 2 個以上有する、請求項 7 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の電極。

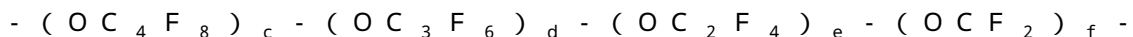
【請求項 11】

P F P E は、各出現において独立して、下記式 (a)、(b) または (c) :



[ 式中、 $OC_3F_6$  は直鎖であり ;

d は 1 ~ 200 の整数である。 ]



30

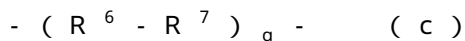
[ 式中、 $OC_2F_4$ 、 $OC_3F_6$ 、および  $OC_4F_8$  は直鎖であり ;

c および d は、それぞれ独立して、0 以上 30 以下の整数であり ;

e および f は、それぞれ独立して、1 以上 200 以下の整数であり ;

c、d、e および f の和は、10 以上 200 以下の整数であり ;

添字 c、d、e または f を付して括弧でくくられた各繰り返し単位の存在順序は、式中において任意である。 ]



[ 式中、 $R^6$  は、 $OCF_2$  または  $OC_2F_4$  であり ;

$R^7$  は、 $OC_2F_4$ 、 $OC_3F_6$ 、 $OC_4F_8$ 、 $OC_5F_{10}$  および  $OC_6F_{12}$  から選択される基であるか、あるいは、これらの基から選択される 2 または 3 つの基の組み合わせであり ;

40

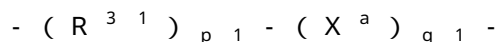
$OC_2F_4$ 、 $OC_3F_6$ 、および  $OC_4F_8$  は直鎖であり ;

q は、2 ~ 100 の整数である。 ]

で表される基である、請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の電極。

【請求項 12】

$X^1$ 、 $X^3$ 、 $X^5$ 、 $X^7$ 、および  $X^9$  は、それぞれ独立して、下記式 :



[ 式中 :

$R^{31}$  は、単結合、 $-(CH_2)_s$ 、- または o-、m- もしくは p- フェニレン基を

50

表し、

$s'$  は、1 ~ 20 の整数であり、

$X^a$  は、 $-(X^b)_1$ 、 $-$ を表し、

$X^b$  は、各出現においてそれぞれ独立して、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $o-$ 、 $m-$ もしくは  $p$ -フェニレン基、 $-C(O)O-$ 、 $-Si(R^{33})_2-$ 、 $-(Si(R^{33})_2O)_m$ 、 $-Si(R^{33})_2-$ 、 $-CONR^{34}-$ 、 $-O-CONR^{34}-$ 、 $-NR^{34}-$ および  $-(CH_2)_n$ 、 $-$ からなる群から選択される基を表し、

$R^{33}$  は、各出現においてそれぞれ独立して、フェニル基、 $C_{1-6}$  アルキル基または  $C_{1-6}$  アルコキシ基を表し、

$R^{34}$  は、各出現においてそれぞれ独立して、水素原子、フェニル基または  $C_{1-6}$  アルキル基を表し、

$m''$  は、各出現において、それぞれ独立して、1 ~ 100 の整数であり、

$n'$  は、各出現において、それぞれ独立して、1 ~ 20 の整数であり、

$l'$  は、1 ~ 10 の整数であり、

$p_1$  は、0 または 1 であり、

$q_1$  は、0 または 1 であり、

ここに、 $p_1$  および  $q_1$  の少なくとも一方は 1 であり、 $p_1$  または  $q_1$  を付して括弧でくくられた各繰り返し単位の存在順序は任意である。]

で表される 2 価の基である、請求項 1 ~ 11 のいずれか 1 項に記載の電極。

#### 【請求項 13】

$X^1$ 、 $X^3$ 、 $X^5$ 、 $X^7$ 、および  $X^9$  は、それぞれ独立して：

単結合

$C_{1-20}$  アルキレン基、

$-(CH_2)_s$ 、 $-X^c$ 、または

$-(CH_2)_s$ 、 $-X^c$ 、 $-(CH_2)_t$ 、

[ 式中、

$X^c$  は、 $-O-$ 、 $-CONR^{34}-$ 、または  $-O-CONR^{34}-$  であり、

$R^{34}$  は、各出現においてそれぞれ独立して、水素原子、フェニル基または  $C_{1-6}$  アルキル基を表し、

$s'$  は、1 ~ 20 の整数であり、

$t'$  は、1 ~ 20 の整数である。]

である、請求項 1 ~ 12 のいずれか 1 項に記載の電極。

#### 【請求項 14】

前記パーフルオロポリエーテル基含有化合物は、式 (A1) で表されるパーフルオロポリエーテル基含有化合物および式 (A2) で表されるパーフルオロポリエーテル基含有化合物である、請求項 1 ~ 13 のいずれか 1 項に記載の電極。

#### 【請求項 15】

前記パーフルオロポリエーテル基含有化合物は、式 (B1) で表されるパーフルオロポリエーテル基含有化合物および式 (B2) で表されるパーフルオロポリエーテル基含有化合物である、請求項 1 ~ 13 のいずれか 1 項に記載の電極。

#### 【請求項 16】

前記パーフルオロポリエーテル基含有化合物は、式 (C1) で表されるパーフルオロポリエーテル基含有化合物および式 (C2) で表されるパーフルオロポリエーテル基含有化合物である、請求項 1 ~ 13 のいずれか 1 項に記載の電極。

#### 【請求項 17】

前記パーフルオロポリエーテル基含有化合物は、式 (D1) で表されるパーフルオロポリエーテル基含有化合物および式 (D2) で表されるパーフルオロポリエーテル基含有化合物である、請求項 1 ~ 13 のいずれか 1 項に記載の電極。

#### 【請求項 18】

前記パーフルオロポリエーテル基含有化合物は、式 (E1) で表されるパーフルオロポリ

10

20

30

40

50

リエーテル基含有化合物および式(E2)で表されるパーフルオロポリエーテル基含有化合物である、請求項1～13のいずれか1項に記載の電極。

【請求項19】

前記パーフルオロポリエーテル基含有シラン化合物は、1,000～30,000の数平均分子量を有する、請求項1～18のいずれか1項に記載の電極。

【請求項20】

請求項1～19のいずれか1項に記載の電極を含んで成る電気化学デバイス。

【請求項21】

電気化学デバイスは、アルカリ金属電池またはアルカリ土類金属電池である、請求項20に記載の電気化学デバイス。

【請求項22】

アルカリ金属電池またはアルカリ土類金属電池の正極のみが、請求項1～19のいずれか1項に記載の電極である、請求項21に記載の電気化学デバイス。

【請求項23】

アルカリ金属電池またはアルカリ土類金属電池の負極のみが、請求項1～19のいずれか1項に記載の電極である、請求項21に記載の電気化学デバイス。

【請求項24】

アルカリ金属電池またはアルカリ土類金属電池の正極および負極が、請求項1～19のいずれか1項に記載の電極である、請求項21に記載の電気化学デバイス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、電極、電気化学デバイス、特にリチウムイオン二次電池等のアルカリ金属イオン電池に関する。

【背景技術】

【0002】

アルカリ金属イオン電池、電気化学キャパシタ等の電気化学デバイスは、小型、高容量、軽量等の特徴を有し得、種々の電子機器において用いられている。特に、リチウムイオン二次電池は、軽量かつ高容量であり、エネルギー密度が高いことから、特に小型の電子機器、例えば、スマートフォン、携帯電話、タブレット型端末、ビデオカメラ、ノートパソコンなどのポータブル機器において広く用いられている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献1】特開2010-44958号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

これらの電気化学デバイスは、典型的には、一对の電極と電解質を有する。電気化学デバイスにおいては、その使用または保存中に、電極の劣化が生じ得、これにより容量が低下する等、電気化学デバイスの機能の劣化が生じ得る。電気化学デバイスの機能の劣化を抑制させる方法として、特許文献1は、パーフルオロポリエーテル基のカルボン酸塩またはスルホン酸塩を電極に含ませることを開示している。しかしながら、上記の方法では電気化学デバイスの機能の劣化を十分に抑制できるとはいえなかった。

【0005】

従って、本開示の目的は、使用または保存による機能の低下が抑制された、電気化学デバイスを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本開示は、以下の態様を含む。

10

20

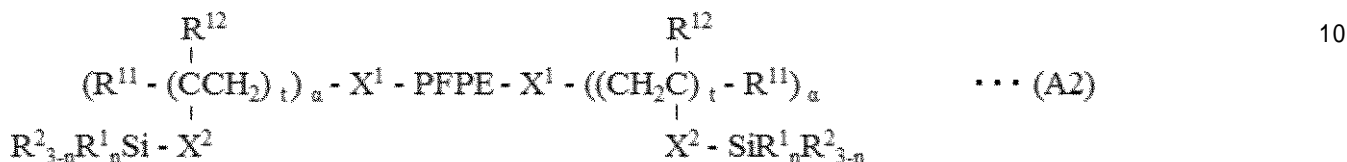
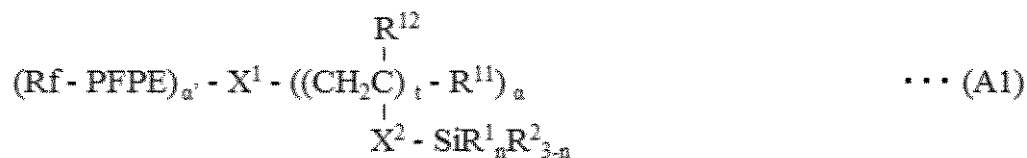
30

40

50

[ 1 ] 下記式 ( A 1 )、( A 2 )、( B 1 )、( B 2 )、( C 1 )、( C 2 )、( D 1 )、( D 2 )、( E 1 )または( E 2 )：

【化 1】



10



20



30



40

[ 式中：

R f は、それぞれ独立して、1個またはそれ以上のフッ素原子により置換されていてもよい炭素数1～16のアルキル基を表し；

P F P E は、それぞれ独立して、 $-(\text{OC}_6\text{F}_{12})_a - (\text{OC}_5\text{F}_{10})_b - (\text{OC}_4\text{F}_8)_c - (\text{OC}_3\text{F}_6)_d - (\text{OC}_2\text{F}_4)_e - (\text{OCF}_2)_f -$ を表し、ここに、a、b、c、d、eおよびfは、それぞれ独立して0以上200以下の整数であって、a、b、c、d、eおよびfの和は少なくとも1であり、a、b、c、d、eまたはfを付して括弧でくくられた各繰り返し単位の存在順序は式中において任意であり；

R<sup>1</sup> は、各出現においてそれぞれ独立して、水素原子または炭素数1～22のアルキル

50



基を表し；

$R^2$  は、各出現においてそれぞれ独立して、水酸基または加水分解可能な基を表し；

$R^{11}$  は、各出現においてそれぞれ独立して、水素原子またはハロゲン原子を表し；

$R^{12}$  は、各出現においてそれぞれ独立して、水素原子または低級アルキル基を表し；

$n$  は、 $(-SiR^1_n R^2_3 - n)$  単位毎に独立して、0～3の整数であり；

ただし、式(A1)、(A2)、(B1)および(B2)において、少なくとも1つの $R^2$ が存在し；

$X^1$  は、それぞれ独立して、単結合または2～10価の有機基を表し；

$X^2$  は、各出現においてそれぞれ独立して、単結合または2価の有機基を表し；

$t$  は、各出現においてそれぞれ独立して、1～10の整数であり；

10

$h$  は、それぞれ独立して、1～9の整数であり；

$i$  は、1～9の整数であり；

$X^5$  は、それぞれ独立して、単結合または2～10価の有機基を表し；

$h$  は、それぞれ独立して、1～9の整数であり；

$i$  は、1～9の整数であり；

$X^7$  は、それぞれ独立して、単結合または2～10価の有機基を表し；

$h$  は、それぞれ独立して、1～9の整数であり；

$i$  は、1～9の整数であり；

$R^a$  は、各出現においてそれぞれ独立して、 $-Z-SiR^{71}_p R^{72}_q R^{73}_r$ を表し；

20

$Z$  は、各出現においてそれぞれ独立して、酸素原子または2価の有機基を表し；

$R^{71}$  は、各出現においてそれぞれ独立して、 $R^a$ を表し；

$R^a$  は、 $R^a$ と同意義であり；

$R^a$  中、 $Z$ 基を介して直鎖状に連結される $Si$ は最大で5個であり；

$R^{72}$  は、各出現においてそれぞれ独立して、水酸基または加水分解可能な基を表し；

$R^{73}$  は、各出現においてそれぞれ独立して、水素原子または低級アルキル基を表し；

$p$  は、各出現においてそれぞれ独立して、0～3の整数であり；

$q$  は、各出現においてそれぞれ独立して、0～3の整数であり；

$r$  は、各出現においてそれぞれ独立して、0～3の整数であり；

ただし、 $-Z-SiR^{71}_p R^{72}_q R^{73}_r$  毎において、 $p$ 、 $q$ および $r$ の和は3であり、式(C1)および(C2)において、少なくとも1つの $R^{72}$ が存在し；

30

$R^b$  は、各出現においてそれぞれ独立して、水酸基または加水分解可能な基を表し；

$R^c$  は、各出現においてそれぞれ独立して、水素原子または低級アルキル基を表し；

$k$  は、各出現においてそれぞれ独立して、1～3の整数であり；

$l$  は、各出現においてそれぞれ独立して、0～2の整数であり；

$m$  は、各出現においてそれぞれ独立して、0～2の整数であり；

ただし、 $h$ を付して括弧でくくられた単位において、 $k$ 、 $l$ および $m$ の和は3であり；

$X^9$  は、それぞれ独立して、単結合または2～10価の有機基を表し；

$h$  は、それぞれ独立して、1～9の整数であり；

$i$  は、1～9の整数である。

40

$R^d$  は、各出現においてそれぞれ独立して、 $-Z'-C R^{81}_p R^{82}_q R^{83}_r$ を表し；

$Z'$  は、各出現においてそれぞれ独立して、酸素原子または2価の有機基を表し；

$R^{81}$  は、各出現においてそれぞれ独立して、 $R^d$ を表し；

$R^d$  は、 $R^d$ と同意義であり；

$R^d$  中、 $Z'$ 基を介して直鎖状に連結される $C$ は最大で5個であり；

$R^{82}$  は、各出現においてそれぞれ独立して、 $-Y-SiR^{85}_j R^{86}_3 - j$ を表し；

$Y$  は、各出現においてそれぞれ独立して、2価の有機基を表し；

$R^{85}$  は、各出現においてそれぞれ独立して、水酸基または加水分解可能な基を表し；

50

$R^{8\ 6}$  は、各出現においてそれぞれ独立して、水素原子または低級アルキル基を表し；  
 $j$  は、 $(-Y-SiR^{8\ 5}_jR^{8\ 6}_3-j)$  単位毎に独立して、1～3の整数を表し；  
 $R^{8\ 3}$  は、各出現においてそれぞれ独立して、水素原子または低級アルキル基を表し；  
 $p'$  は、各出現においてそれぞれ独立して、0～3の整数であり；  
 $q'$  は、各出現においてそれぞれ独立して、0～3の整数であり；  
 $r'$  は、各出現においてそれぞれ独立して、0～3の整数であり；  
 $R^e$  は、各出現においてそれぞれ独立して、 $-Y-SiR^{8\ 5}_jR^{8\ 6}_3-j$  を表し；  
 $R^f$  は、各出現においてそれぞれ独立して、水素原子または低級アルキル基を表し；  
 $k'$  は、各出現においてそれぞれ独立して、0～3の整数であり；  
 $l'$  は、各出現においてそれぞれ独立して、0～3の整数であり；  
 $m'$  は、各出現においてそれぞれ独立して、0～3の整数であり；  
 ただし、式中、少なくとも1つの  $q'$  は2または3であるか、あるいは、少なくとも1  
 つの  $l'$  は2または3であり；  
 $X^3$  は、それぞれ独立して、単結合または2～10価の有機基を表し；  
 $h$  は、それぞれ独立して、1～9の整数であり；  
 $i$  は、1～9の整数であり；

10

$A$  は、各出現においてそれぞれ独立して、 $-OH$ 、 $-SH$ 、 $-NR_2$ 、 $-COOR$  また  
 は  $-SO_3R$  を表し；  
 $R$  は、水素原子またはアルキル基を表す。]

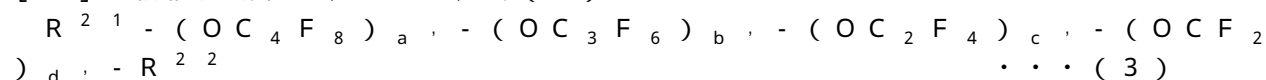
で表されるパーフルオロポリエーテル基含有化合物を含む組成物であって、組成物中、式  
 (A1)、(B1)、(C1)、(D1) および (E1) で表される化合物と、式 (A2)  
 (B2)、(C2)、(D2) および (E2) で表される化合物との合計に対して、  
 式 (A2)、(B2)、(C2)、(D2) および (E2) で表される化合物が、0.1  
 モル%以上35モル%以下である組成物から形成された被覆層を有する電極。

20

[2] 組成物中に含まれるパーフルオロポリエーテル基含有化合物は、式 (A1) で表  
 される化合物と式 (A2) で表される化合物の組み合わせ、式 (B1) で表される化合物  
 と式 (B2) で表される化合物の組み合わせ、式 (C1) で表される化合物と式 (C2)  
 で表される化合物の組み合わせ、式 (D1) で表される化合物と式 (D2) で表される化  
 合物の組み合わせ、または式 (E1) で表される化合物と式 (E2) で表される化合物の  
 組み合わせである、上記 [1] に記載の電極。

30

[3] 前記組成物は、さらに、式 (3)：



[式中：

$R^{2\ 1}$  は、1個またはそれ以上のフッ素原子により置換されていてもよい炭素数1～1  
 6のアルキル基を表し；

$R^{2\ 2}$  は、1個またはそれ以上のフッ素原子により置換されていてもよい炭素数1～1  
 6のアルキル基、フッ素原子または水素原子を表し；

$a'$ 、 $b'$ 、 $c'$  および  $d'$  は、ポリマーの主骨格を構成するパーフルオロ(ポリ)エ  
 ーテルの4種の繰り返し単位数をそれぞれ表し、互いに独立して0以上300以下の整数  
 であって、 $a'$ 、 $b'$ 、 $c'$  および  $d'$  の和は少なくとも1であり、添字  $a'$ 、 $b'$ 、 $c'$   
 または  $d'$  を付して括弧でくくられた各繰り返し単位の存在順序は、式中において任意  
 である。]

40

で表される1種またはそれ以上の含フッ素オイルを含有する、上記 [1] または [2] に  
 記載の電極。

[4] 組成物中、式 (A1)、(B1)、(C1)、(D1) および (E1) で表され  
 る化合物と、式 (A2)、(B2)、(C2)、(D2) および (E2) で表される化合  
 物と、式 (3) で表される化合物との合計に対して、式 (3) で表される化合物が、0.  
 1モル%以上50モル%以下である、上記 [3] に記載の電極。

[5] 、 、 、 、 、 、 、 および は、1である、上記 [1

50

〕～〔 4 〕のいずれか 1 つに記載の電極。

〔 6 〕 A は、 $-OH$ または $-COOR$ である、上記〔 1 〕～〔 5 〕のいずれか 1 つに記載の電極。

〔 7 〕 前記パーフルオロポリエーテル基含有化合物は、式 ( A 1 )、( A 2 )、( B 1 )、( B 2 )、( C 1 )、( C 2 )、( D 1 )、または ( D 2 ) で表されるパーフルオロポリエーテル化合物から選択される、上記〔 1 〕～〔 5 〕のいずれか 1 つに記載の電極。

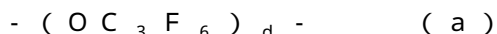
〔 8 〕 前記パーフルオロポリエーテル基含有化合物は、式 ( A 1 )、( A 2 )、( C 1 )、( C 2 )、( D 1 )、または ( D 2 ) で表されるパーフルオロポリエーテル化合物から選択される、上記〔 1 〕～〔 5 〕のいずれか 1 つに記載の電極。

〔 9 〕 前記パーフルオロポリエーテル基含有化合物は、少なくとも一方の末端に、水酸基または加水分解可能な基を有する Si 原子を 2 個以上有する、上記〔 7 〕または〔 8 〕のいずれか 1 つに記載の電極。

10

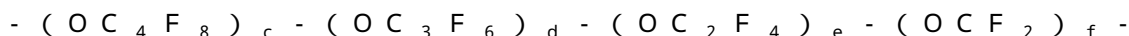
〔 10 〕 前記パーフルオロポリエーテル基含有化合物は、少なくとも一方の末端に、加水分解可能な基を有する Si 原子を 2 個以上有する、上記〔 7 〕～〔 9 〕のいずれか 1 つに記載の電極。

〔 11 〕 P F P E は、各出現において独立して、下記式 ( a )、( b )または ( c )：



〔式中、 $OC_3F_6$  は直鎖であり；

d は 1 ～ 200 の整数である。〕



20

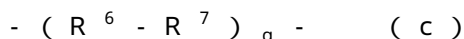
〔式中、 $OC_2F_4$ 、 $OC_3F_6$ 、および $OC_4F_8$  は直鎖であり；

c および d は、それぞれ独立して、0 以上 30 以下の整数であり；

e および f は、それぞれ独立して、1 以上 200 以下の整数であり；

c、d、e および f の和は、10 以上 200 以下の整数であり；

添字 c、d、e または f を付して括弧でくくられた各繰り返し単位の存在順序は、式中において任意である。〕



〔式中、 $R^6$  は、 $OCF_2$  または $OC_2F_4$  であり；

$R^7$  は、 $OC_2F_4$ 、 $OC_3F_6$ 、 $OC_4F_8$ 、 $OC_5F_{10}$  および $OC_6F_{12}$  から選択される基であるか、あるいは、これらの基から選択される 2 または 3 つの基の組み合わせであり；

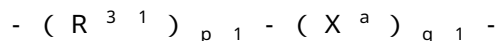
30

$OC_2F_4$ 、 $OC_3F_6$ 、および $OC_4F_8$  は直鎖であり；

q は、2 ～ 100 の整数である。〕

で表される基である、上記〔 1 〕～〔 10 〕のいずれか 1 つに記載の電極。

〔 12 〕  $X^1$ 、 $X^3$ 、 $X^5$ 、 $X^7$ 、および $X^9$  は、それぞれ独立して、下記式：



〔式中：

$R^{31}$  は、単結合、 $-(CH_2)_s$ 、または o -、m - もしくは p - フェニレン基を表し、

40

$s'$  は、1 ～ 20 の整数であり、

$X^a$  は、 $-(X^b)_1$ 、- を表し、

$X^b$  は、各出現においてそれぞれ独立して、 $-O-$ 、 $-S-$ 、o -、m - もしくは p - フェニレン基、 $-C(O)O-$ 、 $-Si(R^{33})_2-$ 、 $-(Si(R^{33})_2O)_m$ 、 $-Si(R^{33})_2-$ 、 $-CONR^{34}-$ 、 $-O-CONR^{34}-$ 、 $-NR^{34}-$  および  $-(CH_2)_n$ 、- からなる群から選択される基を表し、

$R^{33}$  は、各出現においてそれぞれ独立して、フェニル基、 $C_{1-6}$  アルキル基または  $C_{1-6}$  アルコキシ基を表し、

$R^{34}$  は、各出現においてそれぞれ独立して、水素原子、フェニル基または  $C_{1-6}$  アルキル基を表し、

50

$m''$  は、各出現において、それぞれ独立して、 $1 \sim 100$  の整数であり、

$n'$  は、各出現において、それぞれ独立して、 $1 \sim 20$  の整数であり、

$l'$  は、 $1 \sim 10$  の整数であり、

$p_1$  は、 $0$  または  $1$  であり、

$q_1$  は、 $0$  または  $1$  であり、

ここに、 $p_1$  および  $q_1$  の少なくとも一方は  $1$  であり、 $p_1$  または  $q_1$  を付して括弧でくくられた各繰り返し単位の存在順序は任意である。]

で表される 2 価の基である、上記 [1] ~ [11] のいずれか 1 つに記載の電極。

[13]  $X^1$ 、 $X^3$ 、 $X^5$ 、 $X^7$ 、および  $X^9$  は、それぞれ独立して：

単結合

$C_{1-20}$  アルキレン基、

-  $(CH_2)_s$  -、 $X^c$  -、または

-  $(CH_2)_s$  -  $X^c$  -  $(CH_2)_t$  -

[式中、

$X^c$  は、 $-O-$ 、 $-CONR^{34}-$ 、または  $-O-CONR^{34}-$  であり、

$R^{34}$  は、各出現においてそれぞれ独立して、水素原子、フェニル基または  $C_{1-6}$  アルキル基を表し、

$s'$  は、 $1 \sim 20$  の整数であり、

$t'$  は、 $1 \sim 20$  の整数である。]

である、上記 [1] ~ [12] のいずれか 1 つに記載の電極。

[14] 前記パーフルオロポリエーテル基含有化合物は、式 (A1) で表されるパーフルオロポリエーテル基含有化合物および式 (A2) で表されるパーフルオロポリエーテル基含有化合物である、上記 [1] ~ [13] のいずれか 1 つに記載の電極。

[15] 前記パーフルオロポリエーテル基含有化合物は、式 (B1) で表されるパーフルオロポリエーテル基含有化合物および式 (B2) で表されるパーフルオロポリエーテル基含有化合物である、上記 [1] ~ [13] のいずれか 1 つに記載の電極。

[16] 前記パーフルオロポリエーテル基含有化合物は、式 (C1) で表されるパーフルオロポリエーテル基含有化合物および式 (C2) で表されるパーフルオロポリエーテル基含有化合物である、上記 [1] ~ [13] のいずれか 1 つに記載の電極。

[17] 前記パーフルオロポリエーテル基含有化合物は、式 (D1) で表されるパーフルオロポリエーテル基含有化合物および式 (D2) で表されるパーフルオロポリエーテル基含有化合物である、上記 [1] ~ [13] のいずれか 1 つに記載の電極。

[18] 前記パーフルオロポリエーテル基含有化合物は、式 (E1) で表されるパーフルオロポリエーテル基含有化合物および式 (E2) で表されるパーフルオロポリエーテル基含有化合物である、上記 [1] ~ [13] のいずれか 1 つに記載の電極。

[19] 前記パーフルオロポリエーテル基含有シラン化合物は、 $1,000 \sim 30,000$  の数平均分子量を有する、上記 [1] ~ [18] のいずれか 1 つに記載の電極。

[20] 上記 [1] ~ [19] のいずれか 1 つに記載の電極を含んで成る電気化学デバイス。

[21] 電気化学デバイスは、アルカリ金属電池またはアルカリ土類金属電池である、上記 [20] に記載の電気化学デバイス。

[22] アルカリ金属電池またはアルカリ土類金属電池の正極のみが、上記 [1] ~ [19] のいずれか 1 つに記載の電極である、上記 [21] に記載の電気化学デバイス。

[23] アルカリ金属電池またはアルカリ土類金属電池の負極のみが、上記 [1] ~ [19] のいずれか 1 つに記載の電極である、上記 [21] に記載の電気化学デバイス。

[24] アルカリ金属電池またはアルカリ土類金属電池の正極および負極が、上記 [1] ~ [19] のいずれか 1 つに記載の電極である、上記 [21] に記載の電気化学デバイス。

【発明の効果】

【0007】

10

20

30

40

50

本開示によれば、電気化学デバイスにおいて、特定の組成を有する、パーフルオロポリエーテル基含有化合物を含有する組成物で処理した電極を用いることにより、電気化学デバイスの劣化を抑制することができる。

【発明を実施するための形態】

【0008】

< 電極 >

本開示の電極は、パーフルオロポリエーテル基含有化合物を含有する組成物から形成された被覆層を有する。より具体的には、本開示の電極（以下、正極および負極を包含して用いられる）は、電極材（以下、正極材および負極材を包含して用いられる）と、その表面に存在するパーフルオロポリエーテル基含有化合物から形成された被覆層から構成される。

10

【0009】

・パーフルオロポリエーテル基含有化合物

上記したように本開示の電極は、その表面にパーフルオロポリエーテル基含有化合物を含有する組成物から形成された被覆層を有する。

【0010】

上記被覆層は、電極材の表面全体に形成されている必要はなく、電極と電解質との接触面に形成されていればよい。好ましくは、被覆層は、電極材の表面全体に形成される。

【0011】

上記パーフルオロポリエーテル基含有化合物は、電極表面においてパーフルオロポリエーテル基含有化合物の被覆層を形成し得るものであれば特に限定されない。

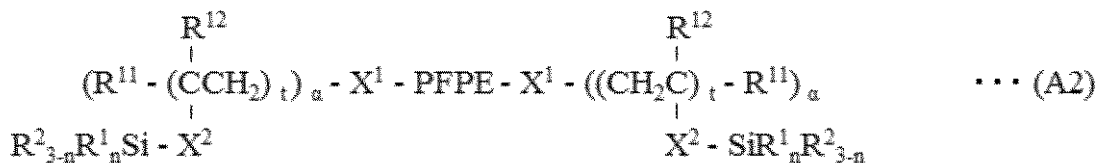
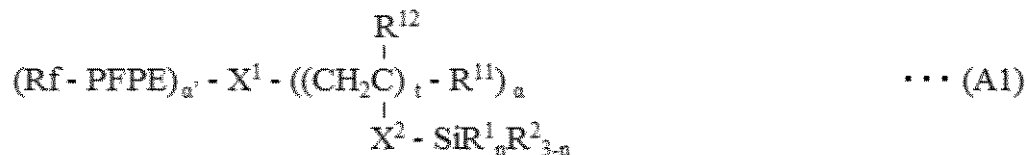
20

【0012】

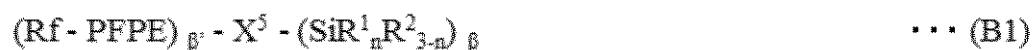
好ましい態様において、パーフルオロポリエーテル基含有化合物は、下記式（A1）、（A2）、（B1）、（B2）、（C1）、（C2）、（D1）、（D2）、（E1）または（E2）で表される化合物であり得る。

【0013】

【化 2】



10



20



30



【0014】

40

上記式中、R f は、それぞれ独立して、1個またはそれ以上のフッ素原子により置換されていてもよい炭素数1～16のアルキル基を表す。

【0015】

上記1個またはそれ以上のフッ素原子により置換されていてもよい炭素数1～16のアルキル基における「炭素数1～16のアルキル基」は、直鎖であっても、分枝鎖であってもよく、好ましくは、直鎖または分枝鎖の炭素数1～6、特に炭素数1～3のアルキル基であり、より好ましくは直鎖の炭素数1～3のアルキル基である。

【0016】

上記R f は、好ましくは、1個またはそれ以上のフッ素原子により置換されている炭素数1～16のアルキル基であり、より好ましくはC F<sub>2</sub>H - C<sub>1-15</sub>フルオロアルキレ

50

ン基または炭素数 1 ~ 16 のパーフルオロアルキル基であり、さらに好ましくは炭素数 1 ~ 16 のパーフルオロアルキル基である。

【0017】

該炭素数 1 ~ 16 のパーフルオロアルキル基は、直鎖であっても、分枝鎖であってもよく、好ましくは、直鎖または分枝鎖の炭素数 1 ~ 6、特に炭素数 1 ~ 3 のパーフルオロアルキル基であり、より好ましくは直鎖の炭素数 1 ~ 3 のパーフルオロアルキル基、具体的には -CF<sub>3</sub>、-CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>、または -CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub> である。

【0018】

上記式中、PFPE は、それぞれ独立して、-(OC<sub>6</sub>F<sub>12</sub>)<sub>a</sub>-(OC<sub>5</sub>F<sub>10</sub>)<sub>b</sub>-(OC<sub>4</sub>F<sub>8</sub>)<sub>c</sub>-(OC<sub>3</sub>F<sub>6</sub>)<sub>d</sub>-(OC<sub>2</sub>F<sub>4</sub>)<sub>e</sub>-(OCF<sub>2</sub>)<sub>f</sub>-を表す。

10

【0019】

式中、a、b、c、d、e および f は、それぞれ独立して 0 以上 200 以下の整数であって、a、b、c、d、e および f の和は少なくとも 1 である。好ましくは、a、b、c、d、e および f は、それぞれ独立して、0 以上 100 以下の整数である。好ましくは、a、b、c、d、e および f の和は 5 以上であり、より好ましくは 10 以上、例えば 10 以上 100 以下である。また、a、b、c、d、e または f を付して括弧でくくられた各繰り返し単位の存在順序は式中において任意である。

【0020】

これら繰り返し単位は、直鎖状であっても、分枝鎖状であってもよいが、好ましくは直鎖状である。例えば、-(OC<sub>6</sub>F<sub>12</sub>)- は、-(OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>)-、-(OCF(CF<sub>3</sub>)CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>)-、-(OCF<sub>2</sub>CF(CF<sub>3</sub>)CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>)-、-(OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF(CF<sub>3</sub>)CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>)-、-(OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF(CF<sub>3</sub>)CF<sub>2</sub>)-、-(OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF(CF<sub>3</sub>))- 等であってもよいが、好ましくは -(OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>)- である。-(OC<sub>5</sub>F<sub>10</sub>)- は、-(OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>)-、-(OCF(CF<sub>3</sub>)CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>)-、-(OCF<sub>2</sub>CF(CF<sub>3</sub>)CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>)-、-(OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF(CF<sub>3</sub>)CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>)-、-(OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF(CF<sub>3</sub>))- 等であってもよいが、好ましくは -(OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>)- である。-(OC<sub>4</sub>F<sub>8</sub>)- は、-(OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>)-、-(OCF(CF<sub>3</sub>)CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>)-、-(OCF<sub>2</sub>CF(CF<sub>3</sub>)CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>)-、-(OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF(CF<sub>3</sub>))-、-(OC(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>)-、-(OCF<sub>2</sub>CF(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)-、-(OCF(CF<sub>3</sub>)CF(CF<sub>3</sub>))-、-(OCF(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)CF<sub>2</sub>)- および -(OCF<sub>2</sub>CF(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>))- のいずれであってもよいが、好ましくは -(OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>)- である。-(OC<sub>3</sub>F<sub>6</sub>)- は、-(OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>)-、-(OCF(CF<sub>3</sub>)CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>)- および -(OCF<sub>2</sub>CF(CF<sub>3</sub>)))- のいずれであってもよいが、好ましくは -(OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>)- である。また、-(OC<sub>2</sub>F<sub>4</sub>)- は、-(OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>)- および -(OCF(CF<sub>3</sub>)))- のいずれであってもよいが、好ましくは -(OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>)- である。

20

30

【0021】

一の態様において、上記 PFPE は、それぞれ独立して、-(OC<sub>3</sub>F<sub>6</sub>)<sub>d</sub>-(式中、d は 1 以上 200 以下、好ましくは 5 以上 200 以下、より好ましくは 10 以上 200 以下の整数である) である。好ましくは、PFPE は、それぞれ独立して、-(OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>)<sub>d</sub>-(式中、d は 1 以上 200 以下、好ましくは 5 以上 200 以下、より好ましくは 10 以上 200 以下の整数である) または -(OCF(CF<sub>3</sub>)CF<sub>2</sub>)<sub>d</sub>-(式中、d は 1 以上 200 以下、好ましくは 5 以上 200 以下、より好ましくは 10 以上 200 以下の整数である) である。より好ましくは、PFPE は、それぞれ独立して、-(OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>)<sub>d</sub>-(式中、d は 1 以上 200 以下、好ましくは 5 以上 200 以下、より好ましくは 10 以上 200 以下の整数である) である。

40

【0022】

50

別の態様において、 $P F P E$ は、それぞれ独立して、 $-(OC_4 F_8)_c - (OC_3 F_6)_d - (OC_2 F_4)_e - (OC F_2)_f -$  (式中、 $c$ および $d$ は、それぞれ独立して0以上30以下の整数であり、 $e$ および $f$ は、それぞれ独立して1以上200以下、好ましくは5以上200以下、より好ましくは10以上200以下の整数であり、添字 $c$ 、 $d$ 、 $e$ または $f$ を付して括弧でくくられた各繰り返し単位の存在順序は、式中において任意である)である。好ましくは、 $P F P E$ は、それぞれ独立して、 $-(OC F_2 C F_2 C F_2 C F_2)_c - (OC F_2 C F_2 C F_2)_d - (OC F_2 C F_2)_e - (OC F_2)_f -$ である。一の態様において、 $P F P E$ は、それぞれ独立して、 $-(OC_2 F_4)_e - (OC F_2)_f -$  (式中、 $e$ および $f$ は、それぞれ独立して1以上200以下、好ましくは5以上200以下、より好ましくは10以上200以下の整数であり、添字 $e$ または $f$ を付して括弧でくくられた各繰り返し単位の存在順序は、式中において任意である)であって

10

### 【0023】

さらに別の態様において、 $P F P E$ は、それぞれ独立して、 $-(R^6 - R^7)_q -$ で表される基である。式中、 $R^6$ は、 $OC F_2$ または $OC_2 F_4$ であり、好ましくは $OC_2 F_4$ である。式中、 $R^7$ は、 $OC_2 F_4$ 、 $OC_3 F_6$ 、 $OC_4 F_8$ 、 $OC_5 F_{10}$ および $OC_6 F_{12}$ から選択される基であるか、あるいは、これらの基から独立して選択される2または3つの基の組み合わせである。好ましくは、 $R^7$ は、 $OC_2 F_4$ 、 $OC_3 F_6$ および $OC_4 F_8$ から選択される基であるか、あるいは、これらの基から独立して選択される2または3つの基の組み合わせである。 $OC_2 F_4$ 、 $OC_3 F_6$ および $OC_4 F_8$ から独立して選択される2または3つの基の組み合わせとしては、特に限定されないが、例えば  
 $-OC_2 F_4 OC_3 F_6 -$ 、 $-OC_2 F_4 OC_4 F_8 -$ 、 $-OC_3 F_6 OC_2 F_4 -$ 、 $-OC_3 F_6 OC_3 F_6 -$ 、 $-OC_3 F_6 OC_4 F_8 -$ 、 $-OC_4 F_8 OC_4 F_8 -$ 、 $-OC_4 F_8 OC_3 F_6 -$ 、 $-OC_4 F_8 OC_2 F_4 -$ 、 $-OC_2 F_4 OC_2 F_4 OC_3 F_6 -$ 、 $-OC_2 F_4 OC_2 F_4 OC_4 F_8 -$ 、 $-OC_2 F_4 OC_3 F_6 OC_2 F_4 -$ 、 $-OC_2 F_4 OC_3 F_6 OC_3 F_6 -$ 、 $-OC_2 F_4 OC_4 F_8 OC_2 F_4 -$ 、 $-OC_3 F_6 OC_2 F_4 OC_2 F_4 -$ 、 $-OC_3 F_6 OC_2 F_4 OC_3 F_6 -$ 、 $-OC_3 F_6 OC_3 F_6 OC_2 F_4 -$ 、および $-OC_4 F_8 OC_2 F_4 OC_2 F_4 -$ 等が挙げられる。上記 $q$ は、2～100の整数、好ましくは2～50の整数である。上記式中、 $OC_2 F_4$ 、 $OC_3 F_6$ 、 $OC_4 F_8$ 、 $OC_5 F_{10}$ および $OC_6 F_{12}$ は、直鎖または分枝鎖のいずれであ

20

30

### 【0024】

好ましい態様において、 $P F P E$ は、各出現において独立して、下記式(a)、(b)または(c)：

$$-(OC_3 F_6)_d - \quad (a)$$

[ 式中、 $OC_3 F_6$ は直鎖であり；  
 $d$ は1～200の整数である。 ]

$$-(OC_4 F_8)_c - (OC_3 F_6)_d - (OC_2 F_4)_e - (OC F_2)_f - \quad (b)$$

40

[ 式中、 $OC_2 F_4$ 、 $OC_3 F_6$ 、および $OC_4 F_8$ は直鎖であり；  
 $c$ および $d$ は、それぞれ独立して、0以上30以下の整数であり；  
 $e$ および $f$ は、それぞれ独立して、1以上200以下の整数であり；  
 $c$ 、 $d$ 、 $e$ および $f$ の和は、10以上200以下の整数であり；

添字 $c$ 、 $d$ 、 $e$ または $f$ を付して括弧でくくられた各繰り返し単位の存在順序は、式中において任意である。 ]

$$-(R^6 - R^7)_q - \quad (c)$$

[ 式中、 $R^6$ は、 $OC F_2$ または $OC_2 F_4$ であり；

$R^7$ は、 $OC_2 F_4$ 、 $OC_3 F_6$ 、 $OC_4 F_8$ 、 $OC_5 F_{10}$ および $OC_6 F_{12}$ から

50



選択される基であるか、あるいは、これらの基から選択される 2 または 3 つの基の組み合わせであり；

$\text{OC}_2\text{F}_4$ 、 $\text{OC}_3\text{F}_6$ 、および  $\text{OC}_4\text{F}_8$  は直鎖であり；

$q$  は、 $2 \sim 100$  の整数である。]

で表される基である。

【0025】

さらに好ましい態様において、 $\text{PFPE}$  は、各出現において独立して、下記式 (a) または (b)：

$-(\text{OC}_3\text{F}_6)_d - \quad (a)$

[ 式中、 $\text{OC}_3\text{F}_6$  は直鎖であり；

$d$  は  $1 \sim 200$  の整数である。]

$-(\text{OC}_4\text{F}_8)_c - (\text{OC}_3\text{F}_6)_d - (\text{OC}_2\text{F}_4)_e - (\text{OCF}_2)_f -$

(b)

[ 式中、 $\text{OC}_2\text{F}_4$ 、 $\text{OC}_3\text{F}_6$ 、および  $\text{OC}_4\text{F}_8$  は直鎖であり；

$c$  および  $d$  は、それぞれ独立して、 $0$  以上  $30$  以下の整数であり；

$e$  および  $f$  は、それぞれ独立して、 $1$  以上  $200$  以下の整数であり；

$c$ 、 $d$ 、 $e$  および  $f$  の和は、 $10$  以上  $200$  以下の整数であり；

添字  $c$ 、 $d$ 、 $e$  または  $f$  を付して括弧でくくられた各繰り返し単位の存在順序は、式中において任意である。]

で表される基である。

【0026】

上記式中、 $\text{R}^1$  は、各出現においてそれぞれ独立して、水素原子または炭素数  $1 \sim 22$  のアルキル基、好ましくは炭素数  $1 \sim 4$  のアルキル基を表す。

【0027】

上記式中、 $\text{R}^2$  は、各出現においてそれぞれ独立して、水酸基または加水分解可能な基を表す。

【0028】

上記「加水分解可能な基」とは、本明細書において用いられる場合、加水分解反応により、化合物の主骨格から脱離し得る基を意味する。加水分解可能な基の例としては、 $-\text{OR}$ 、 $-\text{OCOR}$ 、 $-\text{O}-\text{N}=\text{CR}_2$ 、 $-\text{NR}_2$ 、 $-\text{NHR}$ 、ハロゲン（これら式中、 $\text{R}$  は、置換または非置換の炭素数  $1 \sim 4$  のアルキル基を示す）などが挙げられ、好ましくは  $-\text{OR}$ （即ち、アルコキシ基）である。 $\text{R}$  の例には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 $n$ -ブチル基、イソブチル基などの非置換アルキル基；クロロメチル基などの置換アルキル基が含まれる。それらの中でも、アルキル基、特に非置換アルキル基が好ましく、メチル基またはエチル基がより好ましい。水酸基は、特に限定されないが、加水分解可能な基が加水分解して生じたものであってよい。

【0029】

上記式中、 $\text{R}^{11}$  は、各出現においてそれぞれ独立して、水素原子またはハロゲン原子を表す。ハロゲン原子は、好ましくはヨウ素原子、塩素原子またはフッ素原子であり、より好ましくはフッ素原子である。

【0030】

上記式中、 $\text{R}^{12}$  は、各出現においてそれぞれ独立して、水素原子または低級アルキル基を表す。低級アルキル基は、好ましくは炭素数  $1 \sim 20$  のアルキル基であり、より好ましくは炭素数  $1 \sim 6$  のアルキル基であり、例えばメチル基、エチル基、プロピル基等が挙げられる。

【0031】

上記式中、 $n$  は、 $(-\text{SiR}^1_n\text{R}^2_{3-n})$  単位毎に独立して、 $0 \sim 3$  の整数であり、好ましくは  $0 \sim 2$  の整数であり、より好ましくは  $0$  である。ただし、式中、すべての  $n$  が同時に  $0$  になることはない。換言すれば、式中、少なくとも  $1$  つは  $\text{R}^2$  が存在する。

【0032】

10

20

30

40

50

上記式中、 $t$  は、それぞれ独立して、 $1 \sim 10$  の整数である。好ましい態様において、 $t$  は  $1 \sim 6$  の整数である。別の好ましい態様において、 $t$  は  $2 \sim 10$  の整数であり、好ましくは  $2 \sim 6$  の整数である。

【0033】

上記式中、 $X^2$  は、各出現においてそれぞれ独立して、単結合または2価の有機基を表す。 $X^2$  は、好ましくは、炭素数  $1 \sim 20$  のアルキレン基であり、より好ましくは、 $-(CH_2)_u-$  (式中、 $u$  は、 $0 \sim 2$  の整数である) である。

【0034】

上記式中、 $R^a$  は、各出現においてそれぞれ独立して、 $-Z-SiR^{71}_pR^{72}_qR^{73}_r$  を表す。

10

【0035】

式中、 $Z$  は、各出現においてそれぞれ独立して、酸素原子または2価の有機基を表す。

【0036】

上記 $Z$ は、好ましくは、2価の有機基である。好ましい態様において、上記 $Z$ は、式(C1)または式(C2)における分子主鎖の末端の $Si$ 原子( $R^a$ が結合している $Si$ 原子)とシロキサン結合を形成するものを含まない。

【0037】

上記 $Z$ は、好ましくは、 $C_{1-6}$ アルキレン基、 $-(CH_2)_g-O-(CH_2)_h-$  (式中、 $g$  は、 $1 \sim 6$  の整数であり、 $h$  は、 $1 \sim 6$  の整数である) または、 $-$ フェニレン $-(CH_2)_i-$  (式中、 $i$  は、 $0 \sim 6$  の整数である) であり、より好ましくは  $C_{1-3}$  アルキレン基である。これらの基は、例えば、フッ素原子、 $C_{1-6}$  アルキル基、 $C_{2-6}$  アルケニル基、および  $C_{2-6}$  アルキニル基から選択される1個またはそれ以上の置換基により置換されていてもよい。

20

【0038】

式中、 $R^{71}$  は、各出現においてそれぞれ独立して、 $R^{a'}$  を表す。 $R^{a'}$  は、 $R^a$  と同意義である。

【0039】

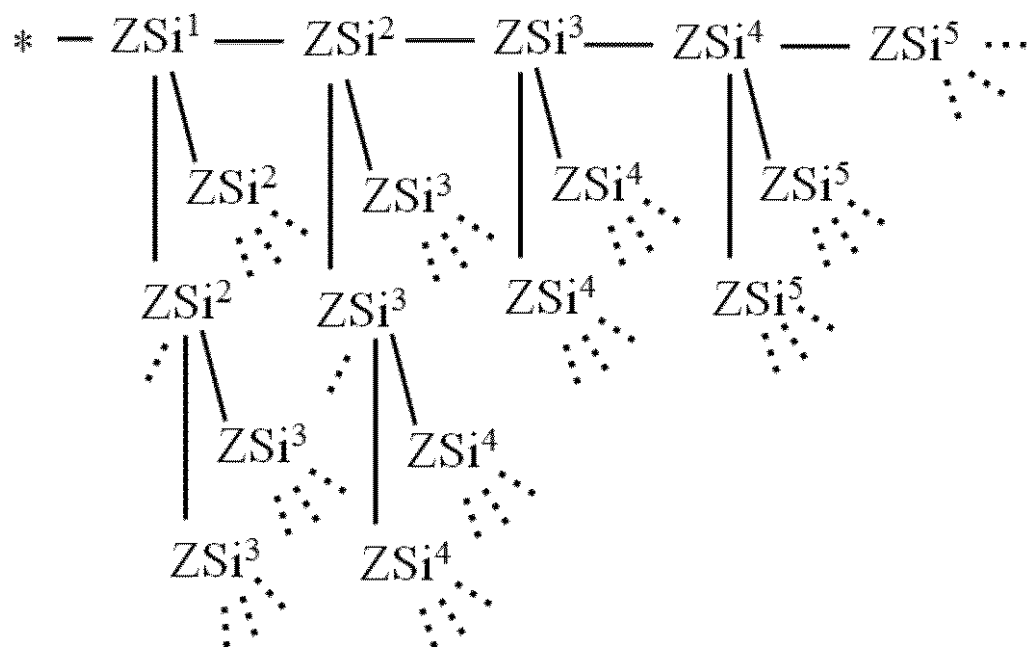
$R^a$  中、 $Z$  基を介して直鎖状に連結される $Si$ は最大で5個である。即ち、上記 $R^a$ において、 $R^{71}$ が少なくとも1つ存在する場合、 $R^a$ 中に $Z$ 基を介して直鎖状に連結される $Si$ 原子が2個以上存在するが、かかる $Z$ 基を介して直鎖状に連結される $Si$ 原子の数は最大で5個である。なお、「 $R^a$ 中の $Z$ 基を介して直鎖状に連結される $Si$ 原子の数」とは、 $R^a$ 中において直鎖状に連結される $-Z-Si-$ の繰り返し数と等しくなる。

30

【0040】

例えば、下記に $R^a$ 中において $Z$ 基を介して $Si$ 原子が連結された一例を示す。

## 【化 3】



10

20

## 【0041】

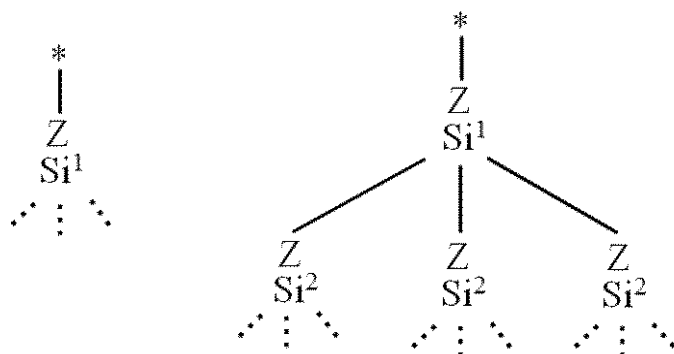
上記式において、\* は、主鎖の Si に結合する部位を意味し、... は、Z Si 以外の所定の基が結合していること、即ち、Si 原子の 3 本の結合手がすべて... である場合、Z Si の繰り返しの終了箇所を意味する。また、Si の右肩の数字は、\* から数えた Z 基を介して直鎖状に連結された Si の出現数を意味する。即ち、Si<sup>2</sup> で Z Si 繰り返しが終了している鎖は「R<sup>a</sup> 中の Z 基を介して直鎖状に連結される Si 原子の数」が 2 個であり、同様に、Si<sup>3</sup>、Si<sup>4</sup> および Si<sup>5</sup> で Z Si 繰り返しが終了している鎖は、それぞれ、「R<sup>a</sup> 中の Z 基を介して直鎖状に連結される Si 原子の数」が 3、4 および 5 個である。なお、上記の式から明らかなように、R<sup>a</sup> 中には、Z Si 鎖が複数存在するが、これらはすべて同じ長さである必要はなく、それぞれ任意の長さであってもよい。

30

## 【0042】

好ましい態様において、下記に示すように、「R<sup>a</sup> 中の Z 基を介して直鎖状に連結される Si 原子の数」は、すべての鎖において、1 個（左式）または 2 個（右式）である。

## 【化 4】



40

## 【0043】

一の態様において、R<sup>a</sup> 中の Z 基を介して直鎖状に連結される Si 原子の数は 1 個または 2 個、好ましくは 1 個である。

## 【0044】

式中、R<sup>7,2</sup> は、各出現においてそれぞれ独立して、水酸基または加水分解可能な基を

50

表す。

【0045】

好ましくは、 $R^{72}$ は、 $-OR$ （式中、 $R$ は、置換または非置換の $C_{1-3}$ アルキル基、より好ましくはメチル基を表す）である。

【0046】

式中、 $R^{73}$ は、各出現においてそれぞれ独立して、水素原子または低級アルキル基を表す。該低級アルキル基は、好ましくは炭素数1～20のアルキル基、より好ましくは炭素数1～6のアルキル基、さらに好ましくはメチル基である。

【0047】

式中、 $p$ は、各出現においてそれぞれ独立して、0～3の整数であり； $q$ は、各出現においてそれぞれ独立して、0～3の整数であり； $r$ は、各出現においてそれぞれ独立して、0～3の整数である。ただし、 $p$ 、 $q$ および $r$ の和は3である。

10

【0048】

好ましい態様において、 $R^a$ 中の末端の $R^a'$ （ $R^a'$ が存在しない場合、 $R^a$ それ自体）において、上記 $q$ は、好ましくは2以上、例えば2または3であり、より好ましくは3である。

【0049】

好ましい態様において、 $R^a$ は、末端部に、少なくとも1つの、 $-Si(-Z-SiR^{72}qR^{73}r)_2$ または $-Si(-Z-SiR^{72}qR^{73}r)_3$ 、好ましくは $-Si(-Z-SiR^{72}qR^{73}r)_3$ を有し得る。式中、 $(-Z-SiR^{72}qR^{73}r)$ の単位は、好ましくは $(-Z-SiR^{72}r)_3$ である。さらに好ましい態様において、 $R^a$ の末端部は、すべて $-Si(-Z-SiR^{72}qR^{73}r)_3$ 、好ましくは $-Si(-Z-SiR^{72}r)_3$ であり得る。

20

【0050】

上記式（C1）および（C2）においては、少なくとも1つの $R^{72}$ が存在する。

【0051】

上記式中、 $R^b$ は、各出現においてそれぞれ独立して、水酸基または加水分解可能な基を表す。

【0052】

上記 $R^b$ は、好ましくは、水酸基、 $-OR$ 、 $-OCOR$ 、 $-O-N=C(R)_2$ 、 $-N(R)_2$ 、 $-NHR$ 、ハロゲン（これら式中、 $R$ は、置換または非置換の炭素数1～4のアルキル基を示す）であり、好ましくは $-OR$ である。 $R$ は、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 $n$ -ブチル基、イソブチル基などの非置換アルキル基；クロロメチル基などの置換アルキル基が含まれる。それらの中でも、アルキル基、特に非置換アルキル基が好ましく、メチル基またはエチル基がより好ましい。水酸基は、特に限定されないが、加水分解可能な基が加水分解して生じたものであってよい。より好ましくは、 $R^c$ は、 $-OR$ （式中、 $R$ は、置換または非置換の $C_{1-3}$ アルキル基、より好ましくはメチル基を表す）である。

30

【0053】

上記式中、 $R^c$ は、各出現においてそれぞれ独立して、水素原子または低級アルキル基を表す。該低級アルキル基は、好ましくは炭素数1～20のアルキル基、より好ましくは炭素数1～6のアルキル基、さらに好ましくはメチル基である。

40

【0054】

式中、 $k$ は、各出現においてそれぞれ独立して、0～3の整数であり； $l$ は、各出現においてそれぞれ独立して、0～3の整数であり； $m$ は、各出現においてそれぞれ独立して、0～3の整数である。ただし、 $k$ 、 $l$ および $m$ の和は、3である。

【0055】

上記式中、 $R^d$ は、各出現においてそれぞれ独立して、 $-Z'$ 、 $-CR^{81}p$ 、 $R^{82}q$ 、 $R^{83}r$ を表す。

【0056】

50

式中、 $Z'$  は、各出現においてそれぞれ独立して、酸素原子または 2 価の有機基を表す。

【0057】

上記  $Z'$  は、好ましくは、 $C_{1-6}$  アルキレン基、 $-(CH_2)_g-O-(CH_2)_h-$  (式中、 $g$  は、0 ~ 6 の整数、例えば 1 ~ 6 の整数であり、 $h$  は、0 ~ 6 の整数、例えば 1 ~ 6 の整数である)、または、 $-$ フェニレン $-(CH_2)_i-$  (式中、 $i$  は、0 ~ 6 の整数である) であり、より好ましくは  $C_{1-3}$  アルキレン基である。これらの基は、例えば、フッ素原子、 $C_{1-6}$  アルキル基、 $C_{2-6}$  アルケニル基、および  $C_{2-6}$  アルキニル基から選択される 1 個またはそれ以上の置換基により置換されていてもよい。

【0058】

式中、 $R^{8'1}$  は、各出現においてそれぞれ独立して、 $R^{d'}$  を表す。 $R^{d'}$  は、 $R^d$  と同意義である。

10

【0059】

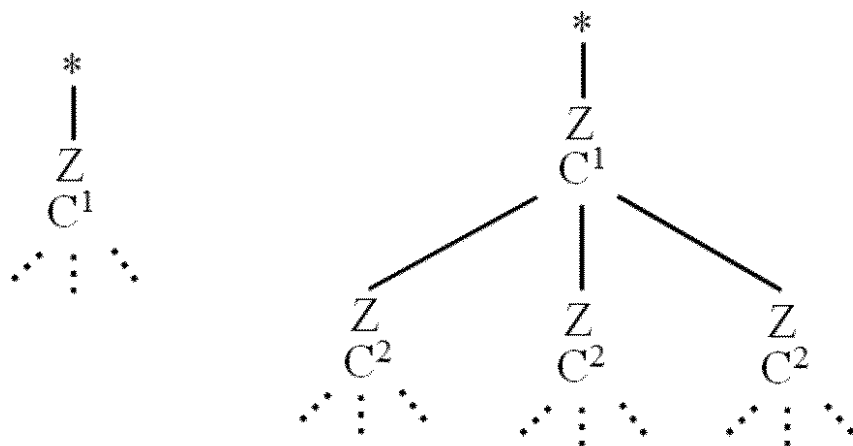
$R^d$  中、 $Z'$  基を介して直鎖状に連結される C は最大で 5 個である。即ち、上記  $R^d$  において、 $R^{8'1}$  が少なくとも 1 つ存在する場合、 $R^d$  中に  $Z'$  基を介して直鎖状に連結される Si 原子が 2 個以上存在するが、かかる  $Z'$  基を介して直鎖状に連結される C 原子の数は最大で 5 個である。なお、「 $R^d$  中の  $Z'$  基を介して直鎖状に連結される C 原子の数」とは、 $R^d$  中において直鎖状に連結される  $-Z'-C-$  の繰り返し数と等しくなる。

【0060】

好ましい態様において、下記に示すように、「 $R^d$  中の  $Z'$  基を介して直鎖状に連結される C 原子の数」は、すべての鎖において、1 個 (左式) または 2 個 (右式) である。

20

【化 5】



30

【0061】

一の態様において、 $R^d$  中の  $Z'$  基を介して直鎖状に連結される C 原子の数は 1 個または 2 個、好ましくは 1 個である。

【0062】

式中、 $R^{8'2}$  は、 $-Y-SiR^{8'5}_jR^{8'6}_3-j$  を表す。

40

【0063】

$Y$  は、各出現においてそれぞれ独立して、2 価の有機基を表す。

【0064】

好ましい態様において、 $Y$  は、 $C_{1-6}$  アルキレン基、 $-(CH_2)_g'-O-(CH_2)_h'-$  (式中、 $g'$  は、0 ~ 6 の整数、例えば 1 ~ 6 の整数であり、 $h'$  は、0 ~ 6 の整数、例えば 1 ~ 6 の整数である) または、 $-$ フェニレン $-(CH_2)_i'-$  (式中、 $i'$  は、0 ~ 6 の整数である) である。これらの基は、例えば、フッ素原子、 $C_{1-6}$  アルキル基、 $C_{2-6}$  アルケニル基、および  $C_{2-6}$  アルキニル基から選択される 1 個またはそれ以上の置換基により置換されていてもよい。

50

## 【0065】

一の態様において、Yは、 $C_{1-6}$ アルキレン基または-フェニレン- $(CH_2)_i$ 、  
-であり得る。Yが上記の基である場合、光耐性、特に紫外線耐性がより高くなり得る。

## 【0066】

上記 $R^{85}$ は、各出現においてそれぞれ独立して、水酸基または加水分解可能な基を表す。上記「加水分解可能な基」としては、上記と同様のものが挙げられる。

## 【0067】

好ましくは、 $R^{85}$ は、-OR（式中、Rは、置換または非置換の $C_{1-3}$ アルキル基、より好ましくはエチル基またはメチル基、特にメチル基を表す）である。

## 【0068】

上記 $R^{86}$ は、各出現においてそれぞれ独立して、水素原子または低級アルキル基を表す。該低級アルキル基は、好ましくは炭素数1～20のアルキル基、より好ましくは炭素数1～6のアルキル基、さらに好ましくはメチル基である。

## 【0069】

jは、 $(-Y-SiR^{85}_jR^{86}_{3-j})$ 単位毎に独立して、1～3の整数を表し、好ましくは2または3、より好ましくは3である。

## 【0070】

上記 $R^{83}$ は、各出現においてそれぞれ独立して、水素原子または低級アルキル基を表す。該低級アルキル基は、好ましくは炭素数1～20のアルキル基、より好ましくは炭素数1～6のアルキル基、さらに好ましくはメチル基である。

## 【0071】

式中、 $p'$ は、各出現においてそれぞれ独立して、0～3の整数であり； $q'$ は、各出現においてそれぞれ独立して、0～3の整数であり； $r'$ は、各出現においてそれぞれ独立して、0～3の整数である。ただし、 $p'$ 、 $q'$ および $r'$ の和は3である。

## 【0072】

好ましい態様において、 $R^d$ 中の末端の $R^d'$ （ $R^d'$ が存在しない場合、 $R^d$ それ自体）において、上記 $q'$ は、好ましくは2以上、例えば2または3であり、より好ましくは3である。

## 【0073】

上記式中、 $R^e$ は、各出現においてそれぞれ独立して、 $-Y-SiR^{85}_jR^{86}_{3-j}$ を表す。ここに、Y、 $R^{85}$ 、 $R^{86}$ およびjは、上記 $R^{82}$ における記載と同意義である。

## 【0074】

上記式中、 $R^f$ は、各出現においてそれぞれ独立して、水素原子または低級アルキル基を表す。該低級アルキル基は、好ましくは炭素数1～20のアルキル基、より好ましくは炭素数1～6のアルキル基、さらに好ましくはメチル基である。

## 【0075】

式中、 $k'$ は、各出現においてそれぞれ独立して、0～3の整数であり； $l'$ は、各出現においてそれぞれ独立して、0～3の整数であり； $m'$ は、各出現においてそれぞれ独立して、0～3の整数である。ただし、 $k'$ 、 $l'$ および $m'$ の和は3である。

## 【0076】

一の態様において、少なくとも1つの $k'$ は2または3であり、好ましくは3である。

## 【0077】

一の態様において、 $k'$ は2または3であり、好ましくは3である。

## 【0078】

一の態様において、 $l'$ は2または3であり、好ましくは3である。

## 【0079】

上記式(D1)および(D2)中、少なくとも1つの $q'$ は2または3であるか、あるいは、少なくとも1つの $l'$ は2または3である。即ち、式中、少なくとも2つの $-Y-SiR^{85}_jR^{86}_{3-j}$ 基が存在する。

10

20

30

40

50

## 【0080】

上記式中、Aは、各出現においてそれぞれ独立して、-OH、-SH、-NH<sub>2</sub>、-COORまたは-SO<sub>3</sub>Rを表す。式中、Rは、水素原子またはアルキル基である。かかるアルキル基は、好ましくは炭素数1～3のアルキル基、より好ましくはメチル基である。Aは、好ましくは、-OHまたは-COORであり得る。

## 【0081】

上記式中、X<sup>1</sup>は、それぞれ独立して、単結合または2～10価の有機基を表す。当該X<sup>1</sup>は、式(A1)および(A2)で表される化合物において、主に撥水性および表面滑り性等を提供するパーフルオロポリエーテル部(即ち、Rf-PFPE部または-PFPE部)と、基材との結合能を提供するシラン部(即ち、 $\text{X}^2\text{-SiR}_n^1\text{R}_{3-n}^2$ を付して括弧でくくられた基)とを連結するリンカーと解される。従って、当該X<sup>1</sup>は、式(A1)および(A2)で表される化合物が安定に存在し得るものであれば、いずれの有機基であってもよい。

10

## 【0082】

上記式中、 $\alpha$ は1～9の整数であり、 $\beta$ は1～9の整数である。これら $\alpha$ および $\beta$ は、X<sup>1</sup>の価数に応じて変化し得る。式(A1)においては、 $\alpha$ および $\beta$ の和は、X<sup>1</sup>の価数と同じである。例えば、X<sup>1</sup>が10価の有機基である場合、 $\alpha$ および $\beta$ の和は10であり、例えば $\alpha$ が9かつ $\beta$ が1、 $\alpha$ が5かつ $\beta$ が5、または $\alpha$ が1かつ $\beta$ が9となり得る。また、X<sup>1</sup>が2価の有機基である場合、 $\alpha$ および $\beta$ は1である。式(A2)においては、 $\alpha$ はX<sup>1</sup>の価数から1を引いた値である。

20

## 【0083】

上記X<sup>1</sup>は、好ましくは2～7価であり、より好ましくは2～4価であり、さらに好ましくは2価の有機基である。

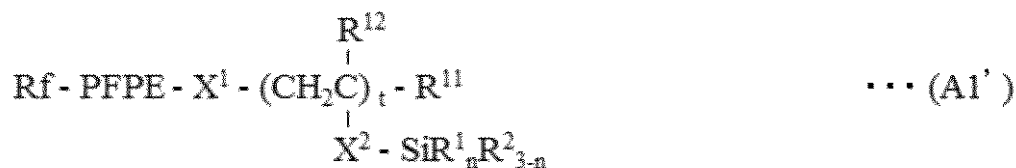
## 【0084】

一の態様において、X<sup>1</sup>は2～4価の有機基であり、 $\alpha$ は1～3であり、 $\beta$ は1である。

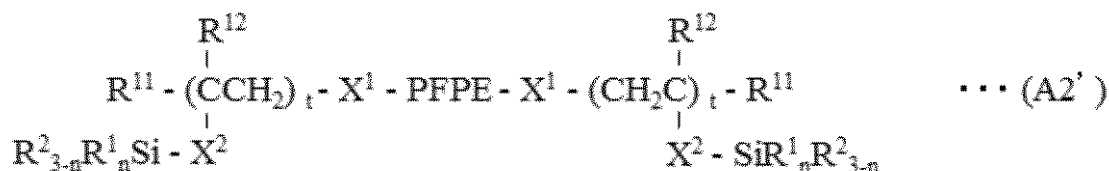
## 【0085】

別の態様において、X<sup>1</sup>は2価の有機基であり、 $\alpha$ は1であり、 $\beta$ は1である。この場合、式(A1)および(A2)は、下記式(A1')および(A2')で表される。

## 【化6】



30



40

## 【0086】

上記式中、X<sup>5</sup>は、それぞれ独立して、単結合または2～10価の有機基を表す。当該X<sup>5</sup>は、式(B1)および(B2)で表される化合物において、主に撥水性および表面滑り性等を提供するパーフルオロポリエーテル部(Rf-PFPE部または-PFPE部)と、基材との結合能を提供するシラン部(具体的には、 $\text{X}^2\text{-SiR}_n^1\text{R}_{3-n}^2$ )とを連結するリンカーと解される。従って、当該X<sup>5</sup>は、式(B1)および(B2)で表される化合物が安定に存在し得るものであれば、いずれの有機基であってもよい。

## 【0087】

上記式中の $\alpha$ は、1～9の整数であり、 $\beta$ は、1～9の整数である。これら $\alpha$ および $\beta$ は、X<sup>5</sup>の価数に応じて決定され、式(B1)において、 $\alpha$ および $\beta$ の和は、X<sup>5</sup>

50

の価数と同じである。例えば、 $X^5$  が 10 価の有機基である場合、 $\alpha$  および  $\beta$  の和は 10 であり、例えば  $\alpha$  が 9 かつ  $\beta$  が 1、 $\alpha$  が 5 かつ  $\beta$  が 5、または  $\alpha$  が 1 かつ  $\beta$  が 9 となり得る。また、 $X^5$  が 2 価の有機基である場合、 $\alpha$  および  $\beta$  は 1 である。式 (B2) において、 $\alpha$  は  $X^5$  の価数の値から 1 を引いた値である。

【0088】

上記  $X^5$  は、好ましくは 2 ~ 7 価、より好ましくは 2 ~ 4 価、さらに好ましくは 2 価の有機基である。

【0089】

一の態様において、 $X^5$  は 2 ~ 4 価の有機基であり、 $\alpha$  は 1 ~ 3 であり、 $\beta$  は 1 である。

10

【0090】

別の態様において、 $X^5$  は 2 価の有機基であり、 $\alpha$  は 1 であり、 $\beta$  は 1 である。この場合、式 (B1) および (B2) は、下記式 (B1') および (B2') で表される。

【化7】



【0091】

上記式中、 $X^7$  は、それぞれ独立して、単結合または 2 ~ 10 価の有機基を表す。当該  $X^7$  は、式 (C1) および (C2) で表される化合物において、主に撥水性および表面滑り性等を提供するパーフルオロポリエーテル部 ( $Rf-PFPE$  部または  $-PFPE-$  部) と、基材との結合能を提供するシラン部 (具体的には、 $-SiR^a_kR^b_lR^c_m$  基) とを連結するリンカーと解される。従って、当該  $X^7$  は、式 (C1) および (C2) で表される化合物が安定に存在し得るものであれば、いずれの有機基であってもよい。

20

【0092】

上記式中、 $\alpha$  は、1 ~ 9 の整数であり、 $\beta$  は、1 ~ 9 の整数である。これら  $\alpha$  および  $\beta$  は、 $X^7$  の価数に応じて決定され、式 (C1) において、 $\alpha$  および  $\beta$  の和は、 $X^7$  の価数と同じである。例えば、 $X^7$  が 10 価の有機基である場合、 $\alpha$  および  $\beta$  の和は 10 であり、例えば  $\alpha$  が 9 かつ  $\beta$  が 1、 $\alpha$  が 5 かつ  $\beta$  が 5、または  $\alpha$  が 1 かつ  $\beta$  が 9 となり得る。また、 $X^7$  が 2 価の有機基である場合、 $\alpha$  および  $\beta$  は 1 である。式 (C2) において、 $\alpha$  は  $X^7$  の価数の値から 1 を引いた値である。

30

【0093】

上記  $X^7$  は、好ましくは 2 ~ 7 価、より好ましくは 2 ~ 4 価、さらに好ましくは 2 価の有機基である。

【0094】

一の態様において、 $X^7$  は 2 ~ 4 価の有機基であり、 $\alpha$  は 1 ~ 3 であり、 $\beta$  は 1 である。

40

【0095】

別の態様において、 $X^7$  は 2 価の有機基であり、 $\alpha$  は 1 であり、 $\beta$  は 1 である。この場合、式 (C1) および (C2) は、下記式 (C1') および (C2') で表される。

【化8】



【0096】

上記式中、 $X^9$  は、それぞれ独立して、単結合または 2 ~ 10 価の有機基を表す。当該

50



$X^9$  は、式 (D1) および (D2) で表される化合物において、主に撥水性および表面滑り性等を提供するパーフルオロポリエーテル部 (即ち、Rf - PFPE 部または - PFPE - 部) と、基材との結合能を提供する部 (即ち、 $\text{---}$  を付して括弧でくくられた基) とを連結するリンカーと解される。従って、当該  $X^9$  は、式 (D1) および (D2) で表される化合物が安定に存在し得るものであれば、いずれの有機基であってもよい。

【0097】

上記式中、 $\text{---}$  は 1 ~ 9 の整数であり、 $\text{'}$  は 1 ~ 9 の整数である。これら  $\text{---}$  および  $\text{'}$  は、 $X^9$  の価数に応じて変化し得る。式 (D1) においては、 $\text{---}$  および  $\text{'}$  の和は、 $X^9$  の価数と同じである。例えば、 $X^9$  が 10 価の有機基である場合、 $\text{---}$  および  $\text{'}$  の和は 10 であり、例えば  $\text{---}$  が 9 かつ  $\text{'}$  が 1、 $\text{---}$  が 5 かつ  $\text{'}$  が 5、または  $\text{---}$  が 1 かつ  $\text{'}$  が 9 となり得る。また、 $X^9$  が 2 価の有機基である場合、 $\text{---}$  および  $\text{'}$  は 1 である。式 (D2) においては、 $\text{---}$  は  $X^9$  の価数から 1 を引いた値である。

10

【0098】

上記  $X^9$  は、好ましくは 2 ~ 7 価、より好ましくは 2 ~ 4 価、さらに好ましくは 2 価の有機基である。

【0099】

一の態様において、 $X^9$  は 2 ~ 4 価の有機基であり、 $\text{---}$  は 1 ~ 3 であり、 $\text{'}$  は 1 である。

【0100】

別の態様において、 $X^9$  は 2 価の有機基であり、 $\text{---}$  は 1 であり、 $\text{'}$  は 1 である。この場合、式 (D1) および (D2) は、下記式 (D1') および (D2') で表される。

20

【化9】



【0101】

上記式中、 $X^3$  は、それぞれ独立して、単結合または 2 ~ 10 価の有機基を表す。当該  $X^3$  は、式 (E1) および (E2) で表される化合物において、主に撥水性および表面滑り性等を提供するパーフルオロポリエーテル部 (即ち、Rf - PFPE 部または - PFPE - 部) と、基材との結合能を提供する部 (即ち、A 基) とを連結するリンカーと解される。従って、当該  $X^3$  は、式 (E1) および (E2) で表される化合物が安定に存在し得るものであれば、いずれの有機基であってもよい。

30

【0102】

上記式中、 $\text{---}$  は 1 ~ 9 の整数であり、 $\text{'}$  は 1 ~ 9 の整数である。これら  $\text{---}$  および  $\text{'}$  は、 $X^3$  の価数に応じて変化し得る。式 (E1) においては、 $\text{---}$  および  $\text{'}$  の和は、 $X^3$  の価数と同じである。例えば、 $X^3$  が 10 価の有機基である場合、 $\text{---}$  および  $\text{'}$  の和は 10 であり、例えば  $\text{---}$  が 9 かつ  $\text{'}$  が 1、 $\text{---}$  が 5 かつ  $\text{'}$  が 5、または  $\text{---}$  が 1 かつ  $\text{'}$  が 9 となり得る。また、 $X^3$  が 2 価の有機基である場合、 $\text{---}$  および  $\text{'}$  は 1 である。式 (E2) においては、 $\text{---}$  は  $X^9$  の価数から 1 を引いた値である。

40

【0103】

上記  $X^3$  は、好ましくは 2 ~ 7 価、より好ましくは 2 ~ 4 価、さらに好ましくは 2 価の有機基である。

【0104】

一の態様において、 $X^3$  は 2 ~ 4 価の有機基であり、 $\text{---}$  は 1 ~ 3 であり、 $\text{'}$  は 1 である。

【0105】

別の態様において、 $X^3$  は 2 価の有機基であり、 $\text{---}$  は 1 であり、 $\text{'}$  は 1 である。この場合、式 (E1) および (E2) は、下記式 (E1') および (E2') で表される。

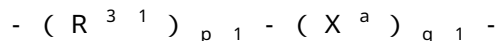
50

## 【化 10】



## 【0106】

好ましい態様において、上記  $X^1$ 、 $X^3$ 、 $X^5$ 、 $X^7$ 、および  $X^9$  は、それぞれ独立して、特に限定するものではないが、例えば、下記式：



10

[式中：

$\text{R}^{31}$  は、単結合、 $-(\text{CH}_2)_s-$ 、または  $o-$ 、 $m-$  もしくは  $p-$  フェニレン基を表し、好ましくは  $-(\text{CH}_2)_s-$  であり、

$s'$  は、1～20の整数、好ましくは1～6の整数、より好ましくは1～3の整数、さらにより好ましくは1または2であり、

$\text{X}^a$  は、 $-(\text{X}^b)_1-$  を表し、

$\text{X}^b$  は、各出現においてそれぞれ独立して、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $o-$ 、 $m-$  もしくは  $p-$  フェニレン基、 $-C(O)O-$ 、 $-\text{Si}(\text{R}^{33})_2-$ 、 $-(\text{Si}(\text{R}^{33})_2\text{O})_m-$ 、 $-\text{Si}(\text{R}^{33})_2-$ 、 $-\text{CONR}^{34}-$ 、 $-O-\text{CONR}^{34}-$ 、 $-\text{NR}^{34}-$  および  $-(\text{CH}_2)_n-$  からなる群から選択される基を表し、

20

$\text{R}^{33}$  は、各出現においてそれぞれ独立して、フェニル基、 $\text{C}_{1-6}$  アルキル基または  $\text{C}_{1-6}$  アルコキシ基を表し、好ましくはフェニル基または  $\text{C}_{1-6}$  アルキル基であり、より好ましくはメチル基であり、

$\text{R}^{34}$  は、各出現においてそれぞれ独立して、水素原子、フェニル基または  $\text{C}_{1-6}$  アルキル基（好ましくはメチル基）を表し、

$m$  は、各出現において、それぞれ独立して、1～100の整数、好ましくは1～20の整数であり、

$n'$  は、各出現において、それぞれ独立して、1～20の整数、好ましくは1～6の整数、より好ましくは1～3の整数であり、

$l'$  は、1～10の整数、好ましくは1～5の整数、より好ましくは1～3の整数であり、

30

$p1$  は、0または1であり、

$q1$  は、0または1であり、

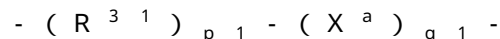
ここに、 $p1$  および  $q1$  の少なくとも一方は1であり、 $p1$  または  $q1$  を付して括弧でくくられた各繰り返し単位の存在順序は任意である]

で表される2価の基であり得る。ここに、 $\text{R}^{31}$  および  $\text{X}^a$ （典型的には  $\text{R}^{31}$  および  $\text{X}^a$  の水素原子）は、フッ素原子、 $\text{C}_{1-3}$  アルキル基および  $\text{C}_{1-3}$  フルオロアルキル基から選択される1個またはそれ以上の置換基により置換されていてもよい。

## 【0107】

一の態様において、上記  $X^1$ 、 $X^3$ 、 $X^5$ 、 $X^7$ 、および  $X^9$  は、それぞれ独立して、

40



[式中：

$\text{R}^{31}$  は、 $-(\text{CH}_2)_s-$  を表し、

$s'$  は、1～20の整数であり、

$\text{X}^a$  は、 $-(\text{X}^b)_1-$  を表し、

$\text{X}^b$  は、各出現においてそれぞれ独立して、 $-O-$ 、 $-\text{CONR}^{34}-$ 、 $-O-\text{CONR}^{34}-$ 、および  $-(\text{CH}_2)_n-$  からなる群から選択される基を表し、

$\text{R}^{34}$  は、各出現においてそれぞれ独立して、水素原子、フェニル基または  $\text{C}_{1-6}$  アルキル基を表し、

$n'$  は、各出現において、それぞれ独立して、1～20の整数であり、

50

$l'$  は、1 ~ 10 の整数であり、

$p_1$  は、0 または 1 であり、

$q_1$  は、0 または 1 であり、

ここに、 $p_1$  および  $q_1$  の少なくとも一方は 1 であり、 $p_1$  または  $q_1$  を付して括弧でくくられた各繰り返し単位の存在順序は任意である。]

で表される 2 価の基であり得る。ここに、 $R^{3'1}$  および  $X^a$  (典型的には  $R^{3'1}$  および  $X^a$  の水素原子) は、フッ素原子、 $C_{1-3}$  アルキル基および  $C_{1-3}$  フルオロアルキル基から選択される 1 個またはそれ以上の置換基により置換されていてもよい。

#### 【0108】

好ましくは、上記  $X^1$ 、 $X^3$ 、 $X^5$ 、 $X^7$ 、および  $X^9$  は、それぞれ独立して、 $-(R^{3'1})_{p_1}-(X^a)_{q_1}-R^{3'2}-$  である。 $R^{3'2}$  は、単結合、 $-(CH_2)_t-$ 、または  $o-$ 、 $m-$ 、もしくは  $p-$  フェニレン基を表し、好ましくは  $-(CH_2)_t-$  である。 $t'$  は、1 ~ 20 の整数、好ましくは 2 ~ 6 の整数、より好ましくは 2 ~ 3 の整数である。ここに、 $R^{3'2}$  (典型的には  $R^{3'2}$  の水素原子) は、フッ素原子、 $C_{1-3}$  アルキル基および  $C_{1-3}$  フルオロアルキル基から選択される 1 個またはそれ以上の置換基により置換されていてもよい。

10

#### 【0109】

好ましくは、上記  $X^1$ 、 $X^3$ 、 $X^5$ 、 $X^7$ 、および  $X^9$  は、それぞれ独立して、単結合

20

$C_{1-20}$  アルキレン基、

$-R^{3'1}-X^c-R^{3'2}-$ 、または

$-X^d-R^{3'2}-$

[式中、 $R^{3'1}$  および  $R^{3'2}$  は、上記と同意義である。]

であり得る。

#### 【0110】

より好ましくは、上記  $X^1$ 、 $X^3$ 、 $X^5$ 、 $X^7$ 、および  $X^9$  は、それぞれ独立して、単結合

30

$C_{1-20}$  アルキレン基、

$-(CH_2)_s-X^c-$ 、

$-(CH_2)_s-X^c-(CH_2)_t-$ 、

$-X^d-$ 、または

$-X^d-(CH_2)_t-$

[式中、 $s'$  および  $t'$  は、上記と同意義である。]

である。

#### 【0111】

上記式中、 $X^c$  は、

$-O-$ 、

$-S-$ 、

$-C(O)O-$ 、

$-CONR^{3'4}-$ 、

40

$-O-CONR^{3'4}-$ 、

$-Si(R^{3'3})_2-$ 、

$-(Si(R^{3'3})_2O)_m-Si(R^{3'3})_2-$ 、

$-O-(CH_2)_u-(Si(R^{3'3})_2O)_m-Si(R^{3'3})_2-$ 、

$-O-(CH_2)_u-Si(R^{3'3})_2-O-Si(R^{3'3})_2-CH_2CH_2-Si(R^{3'3})_2-O-Si(R^{3'3})_2-$ 、

$-O-(CH_2)_u-Si(OCH_3)_2OSi(OCH_3)_2-$ 、

$-CONR^{3'4}-(CH_2)_u-(Si(R^{3'3})_2O)_m-Si(R^{3'3})_2-$ 、

$-CONR^{3'4}-(CH_2)_u-N(R^{3'4})-$ 、または

$-CONR^{3'4}-(o-、m-またはp-フェニレン)-Si(R^{3'3})_2-$

50

[ 式中、 $R^{33}$ 、 $R^{34}$  および  $m''$  は、上記と同意義であり、  
 $u'$  は 1 ~ 20 の整数、好ましくは 2 ~ 6 の整数、より好ましくは 2 ~ 3 の整数である。  
 ] を表す。 $X^c$  は、好ましくは - O - である。

【0112】

上記式中、 $X^d$  は、

- S - 、
- C ( O ) O - 、
- CONR<sup>34</sup> - 、
- CONR<sup>34</sup> - ( CH<sub>2</sub> )<sub>u</sub> , - ( Si ( R<sup>33</sup> )<sub>2</sub> O )<sub>m''</sub> - Si ( R<sup>33</sup> )<sub>2</sub> - 、
- CONR<sup>34</sup> - ( CH<sub>2</sub> )<sub>u</sub> , - N ( R<sup>34</sup> ) - 、または
- CONR<sup>34</sup> - ( o - 、 m - または p - フェニレン ) - Si ( R<sup>33</sup> )<sub>2</sub> -

10

[ 式中、各記号は、上記と同意義である。 ]

を表す。

【0113】

より好ましくは、上記  $X^1$ 、 $X^3$ 、 $X^5$ 、 $X^7$ 、および  $X^9$  は、それぞれ独立して、  
 単結合

$C_{1-20}$  アルキレン基、

- ( CH<sub>2</sub> )<sub>s</sub> , -  $X^c$  - ( CH<sub>2</sub> )<sub>t</sub> , - 、または
- $X^d$  - ( CH<sub>2</sub> )<sub>t</sub> , -

20

[ 式中、各記号は、上記と同意義である。 ]

であり得る。

【0114】

好ましい態様において、上記  $X^1$ 、 $X^3$ 、 $X^5$ 、 $X^7$ 、および  $X^9$  は、それぞれ独立して、  
 単結合

単結合

$C_{1-20}$  アルキレン基、

- ( CH<sub>2</sub> )<sub>s</sub> , -  $X^c$  - 、または
- ( CH<sub>2</sub> )<sub>s</sub> , -  $X^c$  - ( CH<sub>2</sub> )<sub>t</sub> , -

[ 式中、

$X^c$  は、- O - 、- CONR<sup>34</sup> - 、または - O - CONR<sup>34</sup> - であり、

30

$R^{34}$  は、各出現においてそれぞれ独立して、水素原子、フェニル基または  $C_{1-6}$  アルキル基を表し、

$s'$  は、1 ~ 20 の整数であり、

$t'$  は、1 ~ 20 の整数である。 ]

であり得る。

【0115】

一の態様において、上記  $X^1$ 、 $X^3$ 、 $X^5$ 、 $X^7$ 、および  $X^9$  は、それぞれ独立して、  
 単結合

$C_{1-20}$  アルキレン基、

40

- ( CH<sub>2</sub> )<sub>s</sub> , - O - ( CH<sub>2</sub> )<sub>t</sub> , - 、
- ( CH<sub>2</sub> )<sub>s</sub> , - ( Si ( R<sup>33</sup> )<sub>2</sub> O )<sub>m''</sub> - Si ( R<sup>33</sup> )<sub>2</sub> - ( CH<sub>2</sub> )<sub>t</sub> , -
- ( CH<sub>2</sub> )<sub>s</sub> , - O - ( CH<sub>2</sub> )<sub>u</sub> , - ( Si ( R<sup>33</sup> )<sub>2</sub> O )<sub>m''</sub> - Si ( R<sup>33</sup> )<sub>2</sub> - ( CH<sub>2</sub> )<sub>t</sub> , -
- ( CH<sub>2</sub> )<sub>s</sub> , - O - ( CH<sub>2</sub> )<sub>u</sub> , - ( Si ( R<sup>33</sup> )<sub>2</sub> O )<sub>m''</sub> - Si ( R<sup>33</sup> )<sub>2</sub> - ( CH<sub>2</sub> )<sub>t</sub> , -
- ( CH<sub>2</sub> )<sub>s</sub> , - O - ( CH<sub>2</sub> )<sub>t</sub> , - Si ( R<sup>33</sup> )<sub>2</sub> - ( CH<sub>2</sub> )<sub>u</sub> , - Si ( R<sup>33</sup> )<sub>2</sub> - ( C<sub>v</sub>H<sub>2v</sub> ) -

[ 式中、 $R^{33}$ 、 $m''$ 、 $s'$ 、 $t'$  および  $u'$  は、上記と同意義であり、 $v$  は 1 ~ 20 の整数、好ましくは 2 ~ 6 の整数、より好ましくは 2 ~ 3 の整数である。 ]

である。

【0116】

50

上記式中、 $-(C_vH_{2v})-$  は、直鎖であっても、分枝鎖であってもよく、例えば、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2-$ 、 $-CH(CH_3)-$ 、 $-CH(CH_3)CH_2-$  であり得る。

【0117】

上記  $X^1$ 、 $X^3$ 、 $X^5$ 、 $X^7$ 、および  $X^9$  基は、それぞれ独立して、フッ素原子、 $C_1$  -  $C_3$  アルキル基および  $C_1$  -  $C_3$  フルオロアルキル基（好ましくは、 $C_1$  -  $C_3$  パーフルオロアルキル基）から選択される1個またはそれ以上の置換基により置換されていてもよい。

【0118】

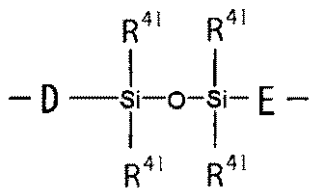
一の態様において、 $X^1$ 、 $X^3$ 、 $X^5$ 、 $X^7$ 、および  $X^9$  基は、それぞれ独立して、 $O-C_1$  -  $C_6$  アルキレン基以外であり得る。

10

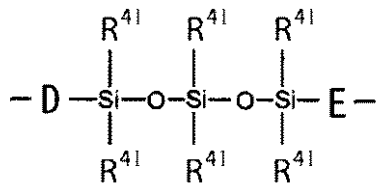
【0119】

別の態様において、 $X^1$ 、 $X^3$ 、 $X^5$ 、 $X^7$ 、および  $X^9$  基としては、例えば下記の基が挙げられる：

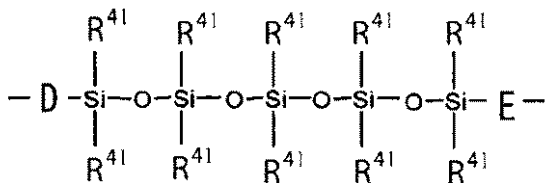
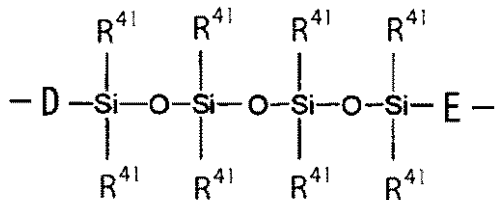
【化11】



20

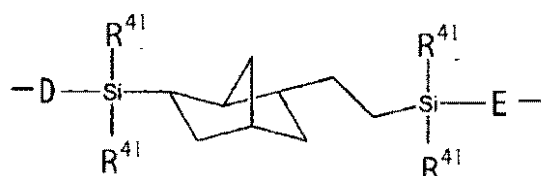
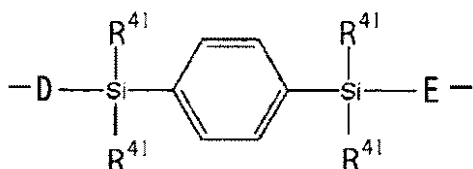
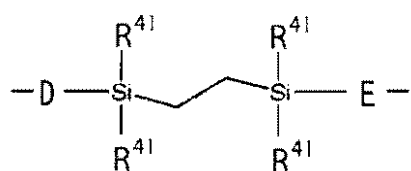


30



40

## 【化 1 2】



10

20

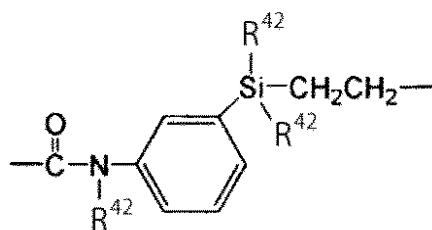
[ 式中、 $\text{R}^{41}$  は、それぞれ独立して、水素原子、フェニル基、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、または  $\text{C}_{1-6}$  アルコキシ基、好ましくはメチル基であり；

D は、

- $\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{---}$ 、
- $\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{---}$ 、
- $\text{CF}_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{---}$ 、
- $(\text{CH}_2)_2\text{---}$ 、
- $(\text{CH}_2)_3\text{---}$ 、
- $(\text{CH}_2)_4\text{---}$ 、
- $\text{CONH}(\text{CH}_2)_3\text{---}$ 、
- $\text{CON}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_3\text{---}$ 、
- $\text{CON}(\text{Ph})(\text{CH}_2)_3\text{---}$  ( 式中、Ph はフェニルを意味する )、および

30

## 【化 1 3】



40

( 式中、 $\text{R}^{42}$  は、それぞれ独立して、水素原子、 $\text{C}_{1-6}$  のアルキル基または  $\text{C}_{1-6}$  のアルコキシ基、好ましくはメチル基またはメトキシ基、より好ましくはメチル基を表す。 )

から選択される基であり、

E は、 $(\text{CH}_2)_n\text{---}$  ( n は 2 ~ 6 の整数 ) であり、

D は、分子主鎖の PFPE に結合し、E は、PFPE と反対の基に結合する。 ]

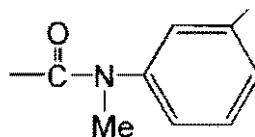
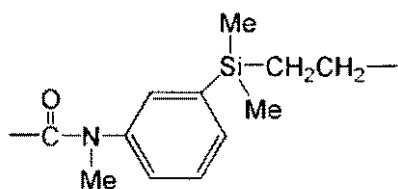
## 【 0 1 2 0】

上記  $\text{X}^1$ 、 $\text{X}^3$ 、 $\text{X}^5$ 、 $\text{X}^7$ 、および  $\text{X}^9$  の具体的な例としては、例えば：

50

- CH<sub>2</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-、
- CH<sub>2</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-、
- CH<sub>2</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-、
- CH<sub>2</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>OSi(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-、
- CH<sub>2</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>OSi(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>OSi(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-、
- CH<sub>2</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-、
- CH<sub>2</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-、
- CH<sub>2</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O)<sub>10</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-、
- CH<sub>2</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O)<sub>20</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-、
- CH<sub>2</sub>OCF<sub>2</sub>CHF<sub>2</sub>OCF<sub>2</sub>-、
- CH<sub>2</sub>OCF<sub>2</sub>CHF<sub>2</sub>OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-、
- CH<sub>2</sub>OCF<sub>2</sub>CHF<sub>2</sub>OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-、
- CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>OCF<sub>2</sub>-、
- CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-、
- CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-、
- CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>OCF<sub>2</sub>(CF<sub>3</sub>)CF<sub>2</sub>OCF<sub>2</sub>-、
- CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>OCF<sub>2</sub>(CF<sub>3</sub>)CF<sub>2</sub>OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-、
- CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>OCF<sub>2</sub>(CF<sub>3</sub>)CF<sub>2</sub>OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-、
- CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CHF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>OCF<sub>2</sub>-、
- CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CHF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-、
- CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CHF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-、
- CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CHF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>OCF<sub>2</sub>(CF<sub>3</sub>)CF<sub>2</sub>OCF<sub>2</sub>-、
- CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CHF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>OCF<sub>2</sub>(CF<sub>3</sub>)CF<sub>2</sub>OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-、
- CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CHF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>OCF<sub>2</sub>(CF<sub>3</sub>)CF<sub>2</sub>OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-
- CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>CH<sub>2</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>OSi(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>OSi(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-、
- CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>OSi(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-、
- CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>OSi(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-、
- CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>OSi(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-、
- CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>OSi(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-、
- (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-、
- (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-、
- (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-、
- (CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>-、
- (CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-、
- CONH-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-、
- CON(CH<sub>3</sub>)-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-、
- CON(Ph)-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-(式中、Phはフェニルを意味する)、
- CONH-(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-、
- CON(CH<sub>3</sub>)-(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-、
- CON(Ph)-(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-(式中、Phはフェニルを意味する)、

- CONH - (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> NH (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub> - 、
  - CONH - (CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub> NH (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub> - 、
  - CH<sub>2</sub> O - CONH - (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub> - 、
  - CH<sub>2</sub> O - CONH - (CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub> - 、
  - S - (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub> - 、
  - (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> S (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub> - 、
  - CONH - (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub> Si (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> O Si (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - 、
  - CONH - (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub> Si (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> O Si (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> O Si (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - 、
  - CONH - (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub> Si (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> O (Si (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> O)<sub>2</sub> Si (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - 、
  - CONH - (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub> Si (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> O (Si (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> O)<sub>3</sub> Si (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - 、
  - CONH - (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub> Si (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> O (Si (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> O)<sub>10</sub> Si (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - 、
  - CONH - (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub> Si (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> O (Si (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> O)<sub>20</sub> Si (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> -
  - C (O) O - (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub> - 、
  - C (O) O - (CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub> - 、
  - CH<sub>2</sub> - O - (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub> - Si (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> - (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - Si (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> - (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - 、
  - CH<sub>2</sub> - O - (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub> - Si (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> - (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - Si (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> - CH (CH<sub>3</sub>) - 、
  - CH<sub>2</sub> - O - (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub> - Si (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> - (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - Si (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> - (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub> - 、
  - CH<sub>2</sub> - O - (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub> - Si (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> - (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - Si (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> - CH (CH<sub>3</sub>) - CH<sub>2</sub> - 、
  - OCH<sub>2</sub> - 、
  - O (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub> - 、
  - OCFHCF<sub>2</sub> - 、
- 【化 1 4】



、

40

などが挙げられる。

【0121】

さらに別の態様において、X<sup>1</sup>、X<sup>3</sup>、X<sup>5</sup>、X<sup>7</sup>、およびX<sup>9</sup>は、それぞれ独立して、式：- (R<sup>16</sup>)<sub>x</sub> - (CFR<sup>17</sup>)<sub>y</sub> - (CH<sub>2</sub>)<sub>z</sub> - で表される基である。式中、x、yおよびzは、それぞれ独立して、0～10の整数であり、x、yおよびzの和は1以上であり、括弧でくくられた各繰り返し単位の存在順序は式中において任意である。

【0122】

上記式中、R<sup>16</sup>は、各出現においてそれぞれ独立して、酸素原子、フェニレン、カルバゾリレン、-NR<sup>26</sup>- (式中、R<sup>26</sup>は、水素原子または有機基を表す) または2価

50



の有機基である。好ましくは、 $R^{16}$  は、酸素原子または 2 価の極性基である。

【0123】

上記「2 価の極性基」としては、特に限定されないが、 $-C(O)-$ 、 $-C(=NR^{27})-$ 、および  $-C(O)NR^{27}-$ （これらの式中、 $R^{27}$  は、水素原子または低級アルキル基を表す）が挙げられる。当該「低級アルキル基」は、例えば、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、例えばメチル、エチル、*n*-プロピルであり、これらは、1 個またはそれ以上のフッ素原子により置換されていてもよい。

【0124】

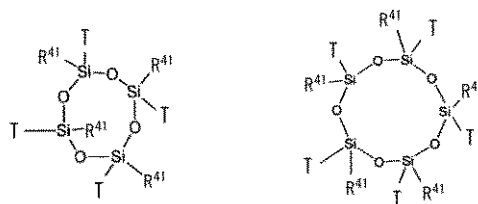
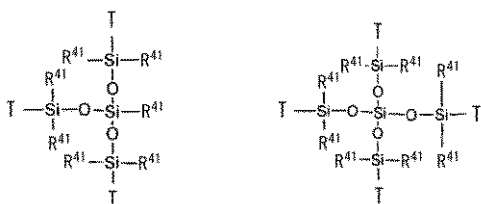
上記式中、 $R^{17}$  は、各出現においてそれぞれ独立して、水素原子、フッ素原子または低級フルオロアルキル基であり、好ましくはフッ素原子である。当該「低級フルオロアルキル基」は、例えば、炭素数 1 ~ 6、好ましくは炭素数 1 ~ 3 のフルオロアルキル基、好ましくは炭素数 1 ~ 3 のパーフルオロアルキル基、より好ましくはトリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、さらに好ましくはトリフルオロメチル基である。

10

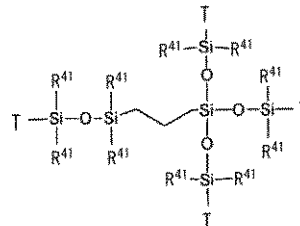
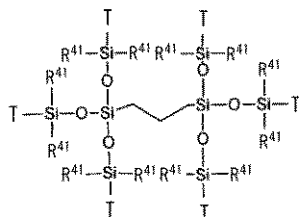
【0125】

さらに別の態様において、 $X^1$ 、 $X^3$ 、 $X^5$ 、 $X^7$ 、および  $X^9$  基の例として、下記の基が挙げられる：

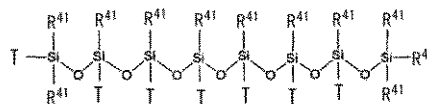
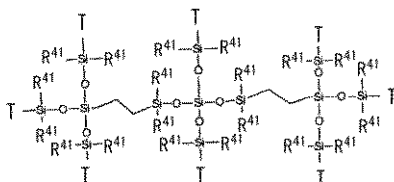
【化15】



20



30



40

[ 式中、

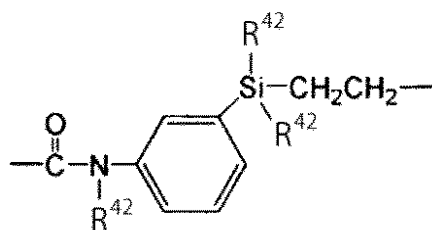
$R^{41}$  は、それぞれ独立して、水素原子、フェニル基、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、または  $C_{1-6}$  アルコキシ基好ましくはメチル基であり；

各  $X^1$  基において、T のうち任意のいくつかは、分子主鎖の PFPE に結合する以下の基：

- $CH_2O(CH_2)_2-$ 、
- $CH_2O(CH_2)_3-$ 、
- $CF_2O(CH_2)_3-$ 、
- $(CH_2)_2-$ 、
- $(CH_2)_3-$ 、

50

- (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub> - 、
  - CONH - (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub> - 、
  - CON(CH<sub>3</sub>) - (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub> - 、
  - CON(Ph) - (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub> - (式中、Phはフェニルを意味する)、または
- 【化16】



10

[ 式中、R<sup>42</sup> は、それぞれ独立して、水素原子、C<sub>1</sub> - 6 のアルキル基または C<sub>1</sub> - 6 のアルコキシ基、好ましくはメチル基またはメトキシ基、より好ましくはメチル基を表す。 ]

であり、別の T のいくつかは、分子主鎖の PFPE と反対の基 ( 即ち、式 ( A 1 ) 、 ( A 2 ) 、 ( D 1 ) および ( D 2 ) においては炭素原子、また、下記する式 ( B 1 ) 、 ( B 2 ) 、 ( C 1 ) および ( C 2 ) においては Si 原子、 ( E 1 ) および ( E 2 ) においては A ) に結合する - ( CH<sub>2</sub> )<sub>n</sub> - ( n は 2 ~ 6 の整数 ) であり、存在する場合、残りの T は、それぞれ独立して、メチル基、フェニル基、C<sub>1</sub> - 6 アルコキシ基またはラジカル捕捉基または紫外線吸収基である。

20

#### 【0126】

ラジカル捕捉基は、光照射で生じるラジカルを捕捉できるものであれば特に限定されないが、例えばベンゾフェノン類、ベンゾトリアゾール類、安息香酸エステル類、サリチル酸フェニル類、クロトン酸類、マロン酸エステル類、オルガノアクリレート類、ヒンダードアミン類、ヒンダードフェノール類、またはトリアジン類の残基が挙げられる。

#### 【0127】

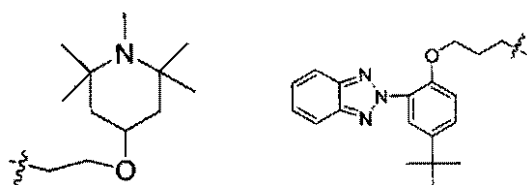
紫外線吸収基は、紫外線を吸収できるものであれば特に限定されないが、例えばベンゾトリアゾール類、ヒドロキシベンゾフェノン類、置換および未置換安息香酸もしくはサリチル酸化合物のエステル類、アクリレートまたはアルコキシシンナメート類、オキサミド類、オキサニリド類、ベンゾキサジノン類、ベンゾキサゾール類の残基が挙げられる。

30

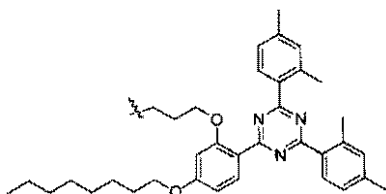
#### 【0128】

好ましい態様において、好ましいラジカル捕捉基または紫外線吸収基としては、

#### 【化17】



または



40

50

が挙げられる。

【0129】

この態様において、 $X^1$ 、 $X^3$ 、 $X^5$ 、 $X^7$ 、および $X^9$ は、それぞれ独立して、3～10価の有機基であり得る。

【0130】

上記組成物中、式(A1)、(B1)、(C1)、(D1)および(E1)で表される化合物(以下、「(1)成分」ともいう)と、式(A2)、(B2)、(C2)、(D2)および(E2)で表される化合物(以下、「(2)成分」ともいう)との合計に対して、式(A2)、(B2)、(C2)、(D2)および(E2)で表される化合物が、0.1モル%以上35モル%以下である。(1)成分および(2)成分の合計に対する式(A2)、(B2)、(C2)、(D2)および(E2)で表される化合物の含有量の下限は、好ましくは0.1モル%、より好ましくは0.2モル%、さらに好ましくは0.5モル%、さらにより好ましくは1モル%、特に好ましくは2モル%、特別には5モル%であり得る。(1)成分および(2)成分の合計に対する式(A2)、(B2)、(C2)、(D2)および(E2)で表される化合物の含有量の上限は、好ましくは35モル%、より好ましくは30モル%、さらに好ましくは20モル%、さらにより好ましくは15モル%または10モル%であり得る。(1)成分および(2)成分の合計に対する式(A2)、(B2)、(C2)、(D2)および(E2)で表される化合物は、好ましくは0.1モル%以上30モル%以下、より好ましくは0.1モル%以上20モル%以下、さらに好ましくは0.2モル%以上10モル%以下、さらにより好ましくは0.5モル%以上10モル%以下、特に好ましくは1モル%以上10モル%以下、例えば2モル%以上10モル%以下または5モル%以上10モル%以下である。(2)成分をかかえる範囲とすることにより、電気特性を向上させることができる。

10

20

【0131】

上記組成物中、(1)成分と(2)成分の組み合わせは、好ましくは式(A1)で表される化合物と式(A2)で表される化合物の組み合わせ、式(B1)で表される化合物と式(B2)で表される化合物の組み合わせ、式(C1)で表される化合物と式(C2)で表される化合物の組み合わせ、式(D1)で表される化合物と式(D2)で表される化合物の組み合わせ、および式(E1)で表される化合物と式(E2)で表される化合物の組み合わせである。

30

【0132】

本開示で用いられるパーフルオロポリエーテル基含有シラン化合物の数平均分子量は、好ましくは1,000～30,000、好ましくは1,500～30,000、より好ましくは2,000～10,000である。

【0133】

本開示で用いられるパーフルオロポリエーテル基含有シラン化合物の分散度(重量平均分子量/数平均分子量( $M_w/M_n$ ))は、特に限定されないが、好ましくは1.0以上3.0以下、より好ましくは1.0以上2.0、さらに好ましくは1.0～1.5以下であり得る。分散度を3.0以下にすることにより、膜の均一性はより向上する。分散度がより小さいほど、膜の均一性はより向上する。

40

【0134】

本開示で用いられるパーフルオロポリエーテル基含有シラン化合物におけるパーフルオロポリエーテル部分(Rf-PFPE-部分または-PFPE-部分)の数平均分子量は、特に限定されるものではないが、好ましくは500～30,000、好ましくは1,000～30,000、より好ましくは1,500～10,000である。であり得る。

【0135】

好ましい態様において、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ 、および $\text{R}^7$ は、1である。

【0136】

50

好ましい態様において、パーフルオロポリエーテル基含有化合物は、下記式 (A 1)、(A 2)、(B 1)、(B 2)、(C 1)、(C 2)、(D 1)、または (D 2) で表される化合物、いわゆるパーフルオロポリエーテル基含有シラン化合物であり得る。このようなシラン化合物を用いることにより、サイクル特性をより向上させることができる。また、パーフルオロポリエーテル基含有シラン化合物の膜の電極への密着性を向上させることができる。

【0137】

より好ましい態様において、パーフルオロポリエーテル基含有化合物は、下記式 (A 1)、(A 2)、(C 1)、(C 2)、(D 1)、または (D 2) で表される化合物、いわゆるパーフルオロポリエーテル基含有シラン化合物であり得る。このようなシラン化合物を用いることにより、サイクル特性をより向上させることができる。また、パーフルオロポリエーテル基含有シラン化合物の膜の電極への密着性を向上させることができる。

10

【0138】

別の好ましい態様において、パーフルオロポリエーテル基含有化合物は、少なくとも一方の末端に、水酸基または加水分解可能な基を有する Si 原子を 2 個以上、好ましくは 3 個以上有する。

【0139】

式 (A 1) および式 (A 2) で表されるパーフルオロポリエーテル基含有化合物は、好ましくは  $t$  が 2 以上、より好ましくは 2 ~ 10 の整数、さらに好ましくは 2 ~ 6 の整数である。

20

【0140】

式 (C 1) および式 (C 2) で表されるパーフルオロポリエーテル基含有化合物は、好ましくは  $k$  が 2 または 3、より好ましくは 3 である。

【0141】

好ましい態様において、式 (C 1) および式 (C 2) で表されるパーフルオロポリエーテル基含有化合物は、末端に、 $-Si-(Z-SiR^{7,2}_3)_2$  または  $-Si-(Z-SiR^{7,2}_3)_3$  構造を有する。

【0142】

式 (D 1) および式 (D 2) で表されるパーフルオロポリエーテル基含有化合物は、好ましくは  $l'$  が 2 または 3、より好ましくは 3 である。

30

【0143】

好ましい態様において、式 (D 1) および式 (D 2) で表されるパーフルオロポリエーテル基含有化合物は、末端に、 $-C-(Y-SiR^{8,5}_3)_2$  または  $-Si-(Y-SiR^{8,5}_3)_3$  構造を有する。

【0144】

一の態様において、パーフルオロポリエーテル基含有化合物は、上記式 (A 1) および (A 2) で表される化合物である。

【0145】

一の態様において、パーフルオロポリエーテル基含有化合物は、上記式 (B 1) および (B 2) で表される化合物である。

40

【0146】

一の態様において、パーフルオロポリエーテル基含有化合物は、上記式 (C 1) および (C 2) で表される化合物である。

【0147】

一の態様において、パーフルオロポリエーテル基含有化合物は、上記式 (D 1) および (D 2) で表される化合物である。

【0148】

一の態様において、パーフルオロポリエーテル基含有化合物は、上記式 (E 1) および (E 2) で表される化合物である。

【0149】

50

上記式 (A 1)、(A 2)、(B 1)、(B 2)、(C 1)、(C 2)、(D 1)、(D 2)、(E 1) および (E 2) で表される化合物は、公知の方法により製造することができる。

#### 【0150】

上記組成物は、式 (A 1)、(A 2)、(B 1)、(B 2)、(C 1)、(C 2)、(D 1)、(D 2)、(E 1) または (E 2) で表される化合物に加え、他の成分を含んでもよい。かかる他の成分としては、特に限定されるものではないが、例えば、含フッ素オイルとして理解され得る（非反応性の）フルオロポリエーテル化合物、好ましくはパーフルオロ（ポリ）エーテル化合物（以下、「含フッ素オイル」と言う）、シリコンオイルとして理解され得る（非反応性の）シリコン化合物（以下、「シリコンオイル」と言う）、触媒などが挙げられる。

10

#### 【0151】

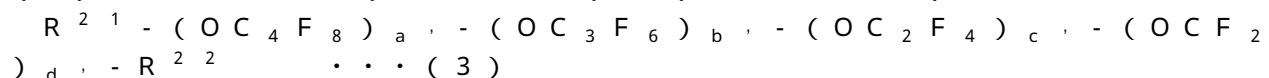
他の成分として、さらに、アルコール、遷移金属、ハロゲン化物イオン、分子構造内に非共有電子対を有する原子を含む化合物などが挙げられる。

#### 【0152】

好ましい態様において、他の成分は、含フッ素オイルである。

#### 【0153】

上記含フッ素オイルとしては、特に限定されるものではないが、例えば、以下の一般式 (3) で表される化合物（パーフルオロ（ポリ）エーテル化合物）が挙げられる。



20

式中、 $R^{2\ 1}$  は、1 個またはそれ以上のフッ素原子により置換されていてもよい  $C_{1-16}$  のアルキル基（好ましくは、 $C_{1-16}$  のパーフルオロアルキル基）を表し、 $R^{2\ 2}$  は、1 個またはそれ以上のフッ素原子により置換されていてもよい  $C_{1-16}$  のアルキル基（好ましくは、 $C_{1-16}$  のパーフルオロアルキル基）、フッ素原子または水素原子を表し、 $R^{2\ 1}$  および  $R^{2\ 2}$  は、より好ましくは、それぞれ独立して、 $C_{1-3}$  のパーフルオロアルキル基である。

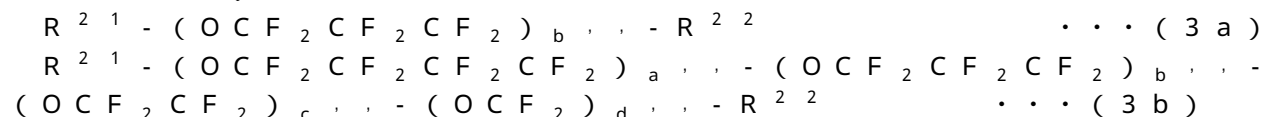
$a'$ 、 $b'$ 、 $c'$  および  $d'$  は、ポリマーの主骨格を構成するパーフルオロ（ポリ）エーテルの 4 種の繰り返し単位数をそれぞれ表し、互いに独立して 0 以上 300 以下の整数であって、 $a'$ 、 $b'$ 、 $c'$  および  $d'$  の和は少なくとも 1、好ましくは 1 ~ 300、より好ましくは 20 ~ 300 である。添字  $a'$ 、 $b'$ 、 $c'$  または  $d'$  を付して括弧でくくられた各繰り返し単位の存在順序は、式中において任意である。これら繰り返し単位のうち、 $-(OC_4F_8)-$  は、 $-(OCF_2CF_2CF_2CF_2)-$ 、 $-(OCF(CF_3)CF_2CF_2)-$ 、 $-(OCF_2CF(CF_3)CF_2)-$ 、 $-(OCF_2CF_2CF(CF_3))-$ 、 $-(OC(CF_3)_2CF_2)-$ 、 $-(OCF_2C(CF_3)_2)-$ 、 $-(OCF(CF_3)CF(CF_3))-$ 、 $-(OCF(C_2F_5)CF_2)-$  および  $-(OCF_2CF(C_2F_5))-$  のいずれであってもよいが、好ましくは  $-(OCF_2CF_2CF_2CF_2)-$  である。 $-(OC_3F_6)-$  は、 $-(OCF_2CF_2CF_2)-$ 、 $-(OCF(CF_3)CF_2)-$  および  $-(OCF_2CF(CF_3))-$  のいずれであってもよく、好ましくは  $-(OCF_2CF_2CF_2)-$  である。 $-(OC_2F_4)-$  は、 $-(OCF_2CF_2)-$  および  $-(OCF(CF_3))-$  のいずれであってもよいが、好ましくは  $-(OCF_2CF_2)-$  である。

30

40

#### 【0154】

上記一般式 (3) で表されるパーフルオロ（ポリ）エーテル化合物の例として、以下の一般式 (3a) および (3b) のいずれかで示される化合物（1 種または 2 種以上の混合物であってもよい）が挙げられる。



これら式中、 $R^{2\ 1}$  および  $R^{2\ 2}$  は上記の通りであり；式 (3a) において、 $b''$  は

50

1以上100以下の整数であり；式(3b)において、 $a'$ および $b'$ は、それぞれ独立して0以上30以下の整数であり、 $c'$ および $d'$ はそれぞれ独立して1以上300以下の整数である。添字 $a'$ 、 $b'$ 、 $c'$ 、 $d'$ を付して括弧でくくられた各繰り返し単位の存在順序は、式中において任意である。

【0155】

一の態様において、式(3b)で表される化合物は、 $d'$ に対する $c'$ の比( $c'/d'$ 比)が0.2以上2以下である式(3b)で表される1種またはそれ以上の化合物である。

【0156】

上記含フッ素オイルは、1,000~30,000の平均分子量を有してよい。

10

【0157】

上記組成物中、式(A1)、(B1)、(C1)、(D1)および(E1)で表される化合物と、式(A2)、(B2)、(C2)、(D2)および(E2)で表される化合物と、式(3)で表される化合物との合計に対して、式(3)で表される化合物は、好ましくは0.1モル%以上50モル%以下、より好ましくは1モル%以上40モル%以下、さらに好ましくは5モル%以上30モル%以下含まれる。

【0158】

本発明の組成物中、かかるシリコンオイルは、上記本発明のPFPE含有シラン化合物の合計100質量部(2種以上の場合にはこれらの合計、以下も同様)に対して、例えば0~300質量部、好ましくは50~200質量部で含まれ得る。

20

【0159】

上記触媒としては、酸(例えば酢酸、トリフルオロ酢酸等)、塩基(例えばアンモニア、トリエチルアミン、ジエチルアミン等)、遷移金属(例えばTi、Ni、Sn等)等が挙げられる。

【0160】

触媒は、本発明のPFPE含有シラン化合物の加水分解および脱水縮合を促進し、被覆層の形成を促進する。

【0161】

上記遷移金属としては、白金、ルテニウム、ロジウム等が挙げられる。

【0162】

上記ハロゲン化物イオンとしては、塩化物イオン等が挙げられる。

30

【0163】

上記分子構造内に非共有電子対を有する原子を含む化合物は、窒素原子、酸素原子、リン原子および硫黄原子からなる群より選ばれる少なくとも1つの原子を含むことが好ましく、硫黄原子、または窒素原子を含むことがより好ましい。

【0164】

上記分子構造内に非共有電子対を有する原子を含む化合物は、分子構造内に、アミノ基、アミド基、スルフィニル基、P=O基、S=O基およびスルホニル基からなる群より選ばれる少なくとも1つの官能基を含むことが好ましく、P=O基およびS=O基からなる群より選ばれる少なくとも1つの官能基を含むことがより好ましい。

40

【0165】

上記分子構造内に非共有電子対を有する原子を含む化合物は、脂肪族アミン化合物、芳香族アミン化合物、リン酸アミド化合物、アミド化合物、尿素化合物およびスルホキシド化合物からなる群より選ばれる少なくとも1つの化合物であることが好ましく、脂肪族アミン化合物、芳香族アミン類、リン酸アミド、尿素化合物およびスルホキシド化合物からなる群より選ばれる少なくとも1つの化合物であることがより好ましく、スルホキシド化合物、脂肪族アミン化合物および芳香族アミン化合物からなる群より選ばれる少なくとも1つの化合物であることが特に好ましく、スルホキシド化合物であることがさらに好ましい。

【0166】

50

上記脂肪族アミン化合物としては、例えば、ジエチルアミン、トリエチルアミン等を挙げることができる。上記芳香族アミン化合物としては、例えば、アニリン、ピリジン等を挙げることができる。上記リン酸アミド化合物としては、例えば、ヘキサメチルホスホルアミド等を挙げることができる。上記アミド化合物としては、例えば、N, N - ジエチルアセトアミド、N, N - ジエチルホルムアミド、N, N - ジメチルアセトアミド、N - メチルホルムアミド、N, N - ジメチルホルムアミド、N - メチルピロリドン等を挙げることができる。上記尿素化合物としては、テトラメチル尿素等を挙げることができる。上記スルホキシド化合物としては、ジメチルスルホキシド(DMSO)、テトラメチレンスルホキシド、メチルフェニルスルホキシド、ジフェニルスルホキシド等を挙げることができる。これらの化合物の中で、ジメチルスルホキシド、またはテトラメチレンスルホキシドを用いることが好ましい。

10

## 【0167】

他の成分としては、上記以外に、例えば、テトラエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、3 - アミノプロピルトリメトキシシラン、3 - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、メチルトリアセトキシシラン等も挙げられる。

## 【0168】

他の成分としては、上記以外に、例えば、炭素数1～6のアルコール化合物が挙げられる。

## 【0169】

電極の表面に、パーフルオロポリエーテル基含有化合物の被覆層を形成する方法としては、例えば、電極材上に、パーフルオロポリエーテル基含有化合物の膜を形成し、この膜を必要に応じて後処理し、これにより被覆層を形成する方法が挙げられる。

20

## 【0170】

電極材上に、パーフルオロポリエーテル基含有化合物の膜を形成する方法は、パーフルオロポリエーテル基含有化合物を、電極材の表面に対して、該表面を被覆するように適用することによって実施できる。被覆方法は、特に限定されない。例えば、湿潤被覆法および乾燥被覆法を使用できる。

## 【0171】

パーフルオロポリエーテル基含有化合物は、それ自体を直接適用してもよく、あるいは、他の成分、例えば溶媒と混合して組成物として適用してもよい。

30

## 【0172】

上記組成物に用いられる溶媒としては、例えば、以下の溶媒が使用される： $C_{5-12}$ のパーフルオロ脂肪族炭化水素（例えば、パーフルオロヘキサン、パーフルオロメチルシクロヘキサンおよびパーフルオロ-1,3-ジメチルシクロヘキサン）；ポリフルオロ芳香族炭化水素（例えば、ビス(トリフルオロメチル)ベンゼン）；ポリフルオロ脂肪族炭化水素（例えば、 $C_6F_{13}CH_2CH_3$ （例えば、旭硝子株式会社製のアサヒクリン（登録商標）AC-6000）、1,1,2,2,3,3,4-ヘプタフルオロシクロペンタン（例えば、日本ゼオン株式会社製のゼオローラ（登録商標）H）；ハイドロフルオロカーボン(HFC)（例えば、1,1,1,3,3-ペンタフルオロブタン(HFC-365mfc)）；ハイドロクロロフルオロカーボン（例えば、HCCF<sub>2</sub>-225（アサヒクリン（登録商標）AK225））；ヒドロフルオロエーテル(HFE)（例えば、パーフルオロプロピルメチルエーテル( $C_3F_7OCH_3$ )（例えば、住友スリーエム株式会社製のNovac（商標名）7000）、パーフルオロブチルメチルエーテル( $C_4F_9OCH_3$ )（例えば、住友スリーエム株式会社製のNovac（商標名）7100）、パーフルオロブチルエチルエーテル( $C_4F_9OC_2H_5$ )（例えば、住友スリーエム株式会社製のNovac（商標名）7200）、パーフルオロヘキシルメチルエーテル( $C_2F_5CF_2(OCH_3)C_3F_7$ )（例えば、住友スリーエム株式会社製のNovac（商標名）7300）などのアルキルパーフルオロアルキルエーテル（パーフルオロアルキル基およびアルキル基は直鎖または分枝状であってよい）、あるいは $CF_3CH_2OCF_2CHF_2$ （例えば、旭硝子株式会社製のアサヒクリン（登録商標）AE-3000））、

40

50

1, 2 - ジクロロ - 1, 3, 3, 3 - テトラフルオロ - 1 - プロペン (例えば、三井・デュポンフロケミカル社製のパートレル (登録商標) サイオン) など。これらの溶媒は、単独で、または、2 種以上を組み合わせる混合物として用いることができる。さらに、例えば、パーフルオロポリエーテル基含有シラン化合物の溶解性を調整する等のために、別の溶媒と混合することもできる。

【0173】

上記組成物は、他の成分を含んでもよい。かかる他の成分としては、特に限定されるものではないが、触媒などが挙げられる。

【0174】

上記触媒としては、酸 (例えば酢酸、トリフルオロ酢酸等)、塩基 (例えばアンモニア、トリエチルアミン、ジエチルアミン等)、遷移金属 (例えば Ti、Ni、Sn 等) 等が挙げられる。

10

【0175】

触媒は、パーフルオロポリエーテル基含有シラン化合物の加水分解および脱水縮合を促進し、被覆層の形成を促進する。

【0176】

湿潤被覆法の例としては、浸漬コーティング、スピンコーティング、フローコーティング、スプレーコーティング、ロールコーティング、グラビアコーティングおよび類似の方法が挙げられる。

【0177】

乾燥被覆法の例としては、PVD 法、CVD 法および類似の方法が挙げられる。PVD 法とは、固体原料を真空中で加熱 (真空蒸着) したり、高速の電子やイオンで照射したりして、物理的エネルギーを固体表面の原子に与えて気化させ、それを電極材上に再結合させて薄膜を形成する方法である。PVD 法としては、特に限定されないが、例えば、蒸着法 (通常、真空蒸着法) およびスパッタリング等が挙げられる。蒸着法 (通常、真空蒸着法) の具体例としては、抵抗加熱、電子ビーム、マイクロ波等を用いた高周波加熱、イオンビームおよび類似の方法が挙げられる。CVD 方法の具体例としては、プラズマ - CVD、光学 CVD、熱 CVD および類似の方法が挙げられる。中でも、PVD 法が好ましく、特に蒸着法、例えば抵抗加熱蒸着または電子ビーム蒸着が好ましく、電子ビーム蒸着がより好ましい。

20

30

【0178】

更に、常圧プラズマ法による被覆も可能である。

【0179】

次に、必要に応じて、膜を後処理する。この後処理は、特に限定されないが、例えば、加熱、水分供給、あるいはこの両方であり得る。

【0180】

かかる後処理は、被覆層の耐久性 (ひいては、リチウムイオン二次電池のサイクル特性または保存安定性) を向上させるために実施され得るが、必須の工程ではないことに留意されたい。例えば、パーフルオロポリエーテル基含有化合物を適用した後、そのまま静置しておくだけでもよい。

40

【0181】

上記のようにして、電極材上に、パーフルオロポリエーテル基含有化合物の膜に由来する被覆層が形成される。

【0182】

本開示の電極は、電極材を、パーフルオロポリエーテル基含有化合物を用いて表面処理することにより得てもよく、あるいは、電極材を形成する材料中にパーフルオロポリエーテル基含有化合物を混合して電極を形成してもよい。

【0183】

被覆層の厚みは、特に限定されないが、好ましくは 0.1 ~ 50 nm、好ましくは 0.3 ~ 50 nm、より好ましくは 0.5 ~ 30 nm、さらに好ましくは 1 ~ 10 nm の範囲

50



である。厚みをより大きくすることにより、電極材と電解質の接触をより効果的に阻害することができ、電気化学デバイスの機能または電気特性を向上させることができる。また、厚みをより小さくすることにより、活物質と電解質の距離を小さくできることから、容量をより大きくすることができる。

【0184】

好ましい態様において、被覆層は単分子膜である。被覆層を単分子膜とすることにより、より薄く、より緻密な膜とすることができ、電気特性の向上と容量の増大をより高いレベルで両立することができる。

【0185】

本開示の電極は、パーフルオロポリエーテル基を有する化合物を含有することにより、電気化学デバイスに用いた場合に、電池化学デバイスのサイクル容量保持率を向上させ、抵抗増加率を抑制することができる。さらに、高温保存による性能劣化を抑制し得る。また、負極上への遷移金属の析出を抑制することができる。本開示はいかなる理論にも拘束されないが、上記の効果が得られる理由は、本開示の電極がパーフルオロポリエーテル基を有する化合物を含有することにより、電極材と電解液との直接的な接触を抑制できるからであると考えられる。

10

【0186】

・電極材

電極材は、電気化学デバイスの電極の主要部を構成する部材を意味し、各種電気化学デバイスにおいて一般的に用いられる部材である。このような電極材は、当業者であれば、電気化学デバイスの種類に応じて、適宜選択することができる。例えば、アルカリ金属イオン電池においては、電極材は、活物質（以下、正極活物質および負極活物質を包含して用いられる）を含有する活物質含有部分であり得る。また、電気二重層キャパシタにおいては、電極材は、電解質との界面で電気二重層を形成する部分、例えば炭素または黒鉛を含有する部分であり得る。

20

【0187】

本開示の電極は、電気化学デバイスにおいて、正極および負極のいずれとしても用いることができる。正極で使用した場合、電解液の酸化分解を抑制し、電解液の分解による電池の劣化および正極構造の分解を抑制できる。また、負極に使用した場合、電極/電解液界面に形成される固体電解質界面（SEI）の構造を安定化し、リチウムイオンの移動を良好にすることで抵抗の上昇を抑制することができる。

30

【0188】

本開示の電極は、上記のようにその表面にパーフルオロポリエーテル基含有化合物を含有するので、電気化学デバイスの正極および/または負極として用いることにより、電気化学デバイスにおいて、良好な電気特性と大きな容量を達成し得る。

【0189】

<電気化学デバイス>

上記のように本開示の電極は、種々の電気化学デバイスにおいて用いることができる。

【0190】

従って、本開示はまた、本開示の電極を有して成る電気化学デバイスをも提供する。

40

【0191】

電気化学デバイスは、少なくとも一対の電極と、当該一対の電極間を介在する電解質とを有して成るデバイスを意味する。

【0192】

上記電気化学デバイスとしては、特に限定されないが、例えば、電池、電気化学センサー、エレクトロクロミック素子、電気化学スイッチング素子、電解コンデンサ、電気化学キャパシタ等が挙げられる。

【0193】

上記電池としては、電極と電解質を有する電池であれば特に限定されないが、例えば、アルカリ金属電池、アルカリ金属イオン電池、アルカリ土類金属イオン電池、ラジカル電

50

池、太陽電池、燃料電池等が挙げられる。好ましい態様において、上記電池は、特にアルカリ金属電池、アルカリ金属イオン電池、またはアルカリ土類金属電池であり、例えば、リチウム電池、リチウムイオン電池、ナトリウムイオン電池、マグネシウム電池、リチウム空気電池、ナトリウム硫黄電池、リチウム硫黄電池であり得、好ましくはリチウムイオン電池であり得る。上記の電池は、一次電池であっても、二次電池であってもよい。好ましくは、上記電池は、アルカリ金属イオン二次電池であり、特にリチウムイオン二次電池である。

【0194】

上記電気化学センサーとしては、自然現象または人工物の機械的、電磁氣的、熱的、音響的、化学的性質、あるいはそれらで示される空間情報・時間情報を、検出または測定するセンサーであって、電気化学的原理を応用した電極と電解質を有するセンサーを意味する。かかる電気化学センサーとしては、例えば、アクチュエーター、湿度センサー、ガス濃度センサー、イオン濃度センサー、においセンサー等が挙げられる。

10

【0195】

上記エレクトロクロミック素子としては、電圧または電流を加えた場合に可逆的に光学的吸収を生じる素子であって、電気化学的な反応を利用した電極と電解質を有する素子を意味する。かかるエレクトロクロミック素子としては、例えば、電気により色が変わるエレクトロクロミック素子等が挙げられる。

【0196】

上記電気化学スイッチング素子としては、電極と電解質を有する電気化学スイッチング素子であれば特に限定されないが、例えば、電気化学トランジスタ、電界効果型トランジスタ等が挙げられる。

20

【0197】

上記電解コンデンサとしては、電極と電解質を有する電解コンデンサであれば特に限定されないが、例えば、アルミニウム電解コンデンサ、タンタル電解コンデンサ等が挙げられる。

【0198】

上記電気化学キャパシタとしては、電極と電解質を有する電気化学キャパシタであれば特に限定されないが、例えば、電気二重層コンデンサ、レドックスキャパシタ、またはリチウムイオンキャパシタのようなハイブリッドキャパシタ等が挙げられる。

30

【0199】

一の態様において、本開示の電気化学デバイスは、一方の電極にのみ本開示の電極を用いたものであり得る。例えば、本開示の電気化学デバイスは、負極にのみまたは正極にのみ本開示の電極を用いたものであり得る。一の態様において、本開示の電気化学デバイスは、正極にのみ本開示の電極を用いたものであり得る。別の態様において、本開示の電気化学デバイスは、正極および負極の両方に本開示の電極を用いたものであり得る。

【0200】

本開示の電気化学デバイスは、上記の例示に限定されず、少なくとも一対の電極と、当該一対の電極間を介在する電解質とを有して成るデバイスであれば特に限定されない。また、本開示の電気化学デバイスは、少なくとも1つの電極として、本開示の電極が用いられていればよく、他の構成は、特記しない限り、従来と同様の構成であり得る。

40

【0201】

<アルカリ金属イオン二次電池>

以下、本開示の電気化学デバイスについて、アルカリ金属イオン二次電池を例として、さらに詳細に説明する。

【0202】

一の態様において、本開示は、正極および負極の少なくとも一方が、本開示の電極である、アルカリ金属イオン二次電池、好ましくはリチウムイオン二次電池を提供する。

【0203】

本開示のアルカリ金属イオン二次電池は、アルカリ金属イオン二次電池として一般的な

50

構造を有し得る。例えば、本開示のアルカリ金属イオン二次電池は、外装ケース中に、正極、負極、セパレータ、電解液等を有し得る。また、本開示のアルカリ金属イオン二次電池は、さらに、正極集電タブ、負極集電タブ、電池蓋等の他の部材、あるいは、内圧開放弁またはPTC素子等の電池を保護するための部材等を有し得る。

#### 【0204】

アルカリ金属イオン二次電池における電極材は、活物質（以下、正極活物質および負極活物質を包含して用いられる）を含有する活物質含有部分であり得る。典型的には、電極材は、活物質含有部分および集電体から構成され得る。一の態様において、活物質含有部分は、集電体上に層状に存在する。

#### 【0205】

##### ・正極

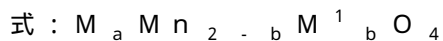
正極は、正極活物質を含有する活物質含有部分を含む正極材を有して成る。正極が本開示の電極である場合には、正極材の表面にパーフルオロポリエーテル基含有化合物をさらに有して成る。

#### 【0206】

上記正極活物質としては、電気化学的にアルカリ金属イオンを吸蔵・放出可能なものであれば特に制限されないが、例えば、アルカリ金属と少なくとも1種の遷移金属を含有する物質が好ましい。具体例としては、アルカリ金属含有遷移金属複合酸化物、アルカリ金属含有遷移金属リン酸化合物が挙げられる。なかでも、正極活物質としては、特に、高電圧を産み出すアルカリ金属含有遷移金属複合酸化物が好ましい。上記アルカリ金属イオンとしては、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン等が挙げられる。好ましい態様において、アルカリ金属イオンは、リチウムイオンであり得る。即ち、この態様において、アルカリ金属イオン二次電池は、リチウムイオン二次電池である。

#### 【0207】

上記アルカリ金属含有遷移金属複合酸化物としては、例えば、



（式中、Mは、Li、NaまたはKから選択される少なくとも1種の金属であり； $0 < a < 1$ ； $0 < b < 1.5$ ； $M^1$ はFe、Co、Ni、Cu、Zn、Al、Sn、Cr、V、Ti、Mg、Ca、Sr、B、Ga、In、SiおよびGeよりなる群から選ばれる少なくとも1種の金属）で表されるリチウム・マンガンスピネル複合酸化物、



（式中、Mは、Li、NaまたはKから選択される少なくとも1種の金属であり； $0 < c < 0.5$ ； $M^2$ はFe、Co、Mn、Cu、Zn、Al、Sn、Cr、V、Ti、Mg、Ca、Sr、B、Ga、In、SiおよびGeよりなる群から選ばれる少なくとも1種の金属）で表されるリチウム・ニッケル複合酸化物、または、



（式中、Mは、Li、NaまたはKから選択される少なくとも1種の金属であり； $0 < d < 0.5$ ； $M^3$ はFe、Ni、Mn、Cu、Zn、Al、Sn、Cr、V、Ti、Mg、Ca、Sr、B、Ga、In、SiおよびGeよりなる群から選ばれる少なくとも1種の金属）

で表されるリチウム・コバルト複合酸化物が挙げられる。上記において、Mは、好ましくは、Li、NaまたはKから選択される1種の金属であり、より好ましくはLiまたはNaであり、さらに好ましくはLiである。

#### 【0208】

なかでも、エネルギー密度が高く、高出力なアルカリ金属イオン二次電池を提供できる点から、 $M C o O_2$ 、 $M M n O_2$ 、 $M N i O_2$ 、 $M M n_2 O_4$ 、 $M N i_{0.8} C o_{0.15} A l_{0.05} O_2$ 、または $M N i_{1/3} C o_{1/3} M n_{1/3} O_2$ が好ましい。

#### 【0209】

その他の正極活物質としては、 $M F e P O_4$ 、 $M N i_{0.8} C o_{0.2} O_2$ 、 $M_{1.2} F e_{0.4} M n_{0.4} O_2$ 、 $M N i_{0.5} M n_{1.5} O_2$ 、 $M V_3 O_6$ 、 $M_2 M n O_3$ 等

が挙げられる。特に、 $M_2MnO_3$ 、 $MNi_{0.5}Mn_{1.5}O_2$ 等の正極活物質は、4.4Vを超える電圧や、4.6V以上の電圧でリチウムイオン二次電池を作動させた場合であって、結晶構造が崩壊しない点で好ましい。従って、上記に例示した正極活物質を含む正極材を用いた本開示の正極を備えるリチウムイオン二次電池等の電気化学デバイスは、高温で保管した場合でも、残存容量が低下しにくく、抵抗増加率も変化しにくい上、高電圧で作動させても電池性能が劣化しないことから、好ましい。

#### 【0210】

##### ・負極

負極は、負極活物質を含有する活物質含有部分を含む負極材を有して成る。負極が本開示の電極である場合には、負極材の表面にパーフルオロポリエーテル基含有化合物をさらに有して成る。

10

#### 【0211】

上記負極活物質としては、様々な熱分解条件での有機物の熱分解物や人造黒鉛、天然黒鉛等のアルカリ金属、好ましくはリチウムを吸蔵・放出可能な炭素質材料；酸化錫、酸化ケイ素等のアルカリ金属を吸蔵・放出可能な金属酸化物材料；アルカリ金属；種々のアルカリ金属合金；アルカリ金属含有金属複合酸化物材料等を挙げることができる。これらの負極活物質は、2種以上を混合して用いてもよい。

#### 【0212】

アルカリ金属を吸蔵・放出可能な炭素質材料としては、種々の原料から得た易黒鉛性ピッチの高温処理によって製造された人造黒鉛もしくは精製天然黒鉛、または、これらの黒鉛にピッチその他の有機物で表面処理を施した後炭化して得られるものが好ましく、天然黒鉛、人造黒鉛、人造炭素質物質並びに人造黒鉛質物質を400～3200の範囲で1回以上熱処理した炭素質材料、負極活物質層が少なくとも2種類以上の異なる結晶性を有する炭素質からなり、および/またはその異なる結晶性の炭素質が接する界面を有している炭素質材料、負極活物質層が少なくとも2種類以上の異なる配向性の炭素質が接する界面を有している炭素質材料、から選ばれるものが、初期不可逆容量、高電流密度充放電特性のバランスがよくより好ましい。また、これらの炭素質材料は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせおよび比率で併用してもよい。

20

#### 【0213】

上記の人造炭素質物質並びに人造黒鉛質物質を400～3200の範囲で1回以上熱処理した炭素質材料としては、石炭系コークス、石油系コークス、石炭系ピッチ、石油系ピッチおよびこれらピッチを酸化処理したもの、ニードルコークス、ピッチコークスおよびこれらの一部黒鉛化した炭素質、ファーンズブラック、アセチレンブラック、ピッチ系炭素繊維等の有機物の熱分解物、炭化可能な有機物およびこれらの炭化物、または炭化可能な有機物をベンゼン、トルエン、キシレン、キノリン、n-ヘキサン等の低分子有機溶剤に溶解させた溶液およびこれらの炭化物等が挙げられる。

30

#### 【0214】

上記負極活物質として用いられる金属材料としては、アルカリ金属を吸蔵・放出可能であれば、アルカリ金属単体、アルカリ金属合金を形成する単体金属および合金、またはこれらの酸化物、炭化物、窒化物、ケイ化物、硫化物若しくはリン化物等の化合物のいずれであってもよく、特に制限されない。アルカリ金属合金を形成する単体金属および合金としては、13族および14族の金属・半金属元素を含む材料であることが好ましく、より好ましくはアルミニウム、ケイ素およびスズ（以下、「特定金属元素」と略記）の単体金属およびこれら原子を含む合金または化合物である。これらは、1種を単独で用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせおよび比率で併用してもよい。

40

#### 【0215】

特定金属元素から選ばれる少なくとも1種の原子を有する負極活物質としては、いずれか1種の特定金属元素の金属単体、2種以上の特定金属元素からなる合金、1種または2種以上の特定金属元素とその他の1種または2種以上の金属元素とからなる合金、並びに、1種または2種以上の特定金属元素を含有する化合物、およびその化合物の酸化物、炭

50

化物、窒化物、ケイ化物、硫化物若しくはリン化合物等の複合化合物が挙げられる。負極活物質としてこれらの金属単体、合金または金属化合物を用いることで、電池の高容量化が可能である。

#### 【0216】

また、これらの複合化合物が、金属単体、合金または非金属元素等の数種の元素と複雑に結合した化合物も挙げられる。具体的には、例えばケイ素やスズでは、これらの元素と負極として作動しない金属との合金を用いることができる。例えば、スズの場合、スズとケイ素以外で負極として作用する金属と、さらに負極として動作しない金属と、非金属元素との組み合わせで5～6種の元素を含むような複雑な化合物も用いることができる。

#### 【0217】

具体的には、Si単体、SiB<sub>4</sub>、SiB<sub>6</sub>、Mg<sub>2</sub>Si、Ni<sub>2</sub>Si、TiSi<sub>2</sub>、MoSi<sub>2</sub>、CoSi<sub>2</sub>、NiSi<sub>2</sub>、CaSi<sub>2</sub>、CrSi<sub>2</sub>、Cu<sub>6</sub>Si、FeSi<sub>2</sub>、MnSi<sub>2</sub>、NbSi<sub>2</sub>、TaSi<sub>2</sub>、VSi<sub>2</sub>、WSi<sub>2</sub>、ZnSi<sub>2</sub>、SiC、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O、SiO<sub>v</sub> (0<v<2)、LiSiOあるいはスズ単体、SnSiO<sub>3</sub>、LiSnO、Mg<sub>2</sub>Sn、SnO<sub>w</sub> (0<w<2)が挙げられる。

#### 【0218】

また、SiまたはSnを第一の構成元素とし、それに加えて第2、第3の構成元素を含む複合材料が挙げられる。第2の構成元素は、例えば、コバルト、鉄、マグネシウム、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、ニッケル、銅、亜鉛、ガリウムおよびジルコニウムのうち少なくとも1種である。第3の構成元素は、例えば、ホウ素、炭素、アルミニウムおよびリンのうち少なくとも1種である。

#### 【0219】

特に、高い電池容量および優れた電池特性が得られることから、上記金属材料として、ケイ素またはスズの単体（微量の不純物を含んでよい）、SiO<sub>v</sub> (0<v<2)、SnO<sub>w</sub> (0<w<2)、Si-C-O複合材料、Si-Ni-C複合材料、Sn-C-O複合材料、Sn-Ni-C複合材料が好ましい。

#### 【0220】

負極活物質として用いられるアルカリ金属含有金属複合酸化物材料としては、アルカリ金属を吸蔵・放出可能であれば、特に制限されないが、高電流密度充放電特性の点からチタンおよびアルカリ金属を含有する材料が好ましく、より好ましくはチタンを含むアルカリ金属含有複合金属酸化物材料が好ましく、さらにアルカリ金属とチタンの複合酸化物（以下、「アルカリ金属チタン複合酸化物」と略記する）が好ましい。すなわち、スピネル構造を有するアルカリ金属チタン複合酸化物を、電解液電池用負極活物質に含有させて用いると、出力抵抗が大きく低減するので特に好ましい。

#### 【0221】

上記アルカリ金属チタン複合酸化物としては、一般式：



[式中、Mは、Li、NaまたはKから選択される少なくとも1種の金属であり；M<sup>3</sup>は、Na、K、Co、Al、Fe、Ti、Mg、Cr、Ga、Cu、ZnおよびNbからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素を表す。]

で表される化合物であることが好ましい。

#### 【0222】

上記において、Mは、好ましくは、Li、NaまたはKから選択される1種の金属であり、より好ましくはLiまたはNaであり、さらに好ましくはLiである。

#### 【0223】

上記組成の中でも、

(i) 1.2 ≤ x ≤ 1.4、1.5 ≤ y ≤ 1.7、z = 0

(ii) 0.9 ≤ x ≤ 1.1、1.9 ≤ y ≤ 2.1、z = 0

(iii) 0.7 ≤ x ≤ 0.9、2.1 ≤ y ≤ 2.3、z = 0

である化合物が、電池性能のバランスが良好なため特に好ましい。

## 【0224】

上記化合物の特に好ましい組成は、(i)では $M_{4/3}Ti_{5/3}O_4$ 、(ii)では $M_1Ti_2O_4$ 、(iii)では $M_{4/5}Ti_{11/5}O_4$ である。また、Z 0の構造については、例えば、 $M_{4/3}Ti_{4/3}Al_{1/3}O_4$ が好ましいものとして挙げられる。

## 【0225】

上記負極活物質を含有する活物質含有部分は、好ましくは、上記負極活物質を含む負極合剤から形成される。例えば、負極合剤を集電体上に塗布し、乾燥することにより得ることができる。

## 【0226】

上記負極合剤は、更に、結着剤、増粘剤、導電材を含むことが好ましい。

## 【0227】

・アルカリ金属イオン二次電池における本開示の電極

上記アルカリ金属イオン二次電池において、少なくとも1つの電極は、本開示の電極である。

## 【0228】

本開示の電極を正極に用いることにより、電解液の酸化分解を抑制し、電解液の分解による電池の劣化および正極構造の分解を抑制できる。また、本開示の電極を負極に用いることにより、電極/電解液界面に形成される固体電解質界面 (SEI: Solid Electrolyte Interphase) の構造を安定化し、リチウムイオンの移動を良好にすることで抵抗の上昇を抑制することができる。

## 【0229】

アルカリ金属イオン二次電池に用いられる本開示の電極は、好ましくは、電極材上に、より具体的には活物質含有部分上に、パーフルオロポリエーテル基含有化合物を有する。

## 【0230】

一の態様において、本開示のアルカリ金属イオン二次電池において、正極のみが本開示の電極である。正極のみに本開示の電極を用いることにより、電解液の酸化分解を抑制し、電池劣化の抑制および正極構造の分解を抑制できる。さらにこの効果はより高電圧作動での電池で現れる。

## 【0231】

別の態様において、本開示のアルカリ金属イオン二次電池において、負極のみが本開示の電極である。負極のみに本開示の電極を用いることにより、電極/電解液界面に形成されるSEIの構造を安定化し、電解液の還元分解をある一定以上で抑制し、SEI膜の抵抗上昇を抑制することができる。

## 【0232】

さらに別の態様において、本開示のアルカリ金属イオン二次電池においては、正極および負極の両方が本開示の電極である。正極および負極の両方に本開示の電極を用いることにより、電解液の酸化分解を抑制し、さらに電極/電解液界面に形成される固体電解質界面の構造を安定化することができる。

## 【0233】

正極が本開示の電極であることにより、即ち正極がパーフルオロポリエーテル基含有化合物を含有することにより、特に高電圧作動時において、電解液の酸化分解が抑制され、電池の劣化が抑制される。また、電池の残存容量率が向上する。

## 【0234】

アルカリ金属イオン二次電池の正極および/または負極に用いられる本開示の電極は、活物質を塗布した電極材を、パーフルオロポリエーテル基含有化合物により表面処理して製造してもよく、あるいは、電極合剤の塗布層を形成する工程において、パーフルオロポリエーテル基含有化合物を混合した電極合剤を塗布することにより製造してもよい。

## 【0235】

本開示の電極は、上記のようにその表面にパーフルオロポリエーテル基含有化合物を含

10

20

30

40

50

有するので、アルカリ金属イオン二次電池、好ましくはリチウムイオン二次電池の正極および/または負極として用いることにより、アルカリ金属イオン二次電池は、良好なサイクル特性と大きな電池容量、および、良好な保存特性を有し得る。

【0236】

・セパレータ

セパレータは、正極と負極とを離隔して、両極の接触に起因する電流の短絡を防止しながらアルカリ金属イオン、好ましくはリチウムイオンを通過させるものである。当該セパレータは、例えば、合成樹脂またはセラミックからなる多孔質膜であっても、2種類以上の多孔質膜が積層された積層膜であってもよい。当該合成樹脂としては、例えば、ポリテトラフルオロエチレン、ポリプロピレンあるいはポリエチレンなどが挙げられる。

10

【0237】

・電解液

上記した正極、負極およびセパレータには、好ましくは、液状の電解質である電解液が含まれている。この電解液は、溶媒に電解質塩が溶解されたものであり、必要に応じて各種添加剤などの他の材料を含んでいてもよい。

【0238】

上記溶媒は、例えば、有機溶剤などの非水溶媒のいずれか1種類であってもよく、あるいは2種類以上の非水溶媒を含んでいてもよい。

【0239】

上記溶媒としては、例えば、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、炭酸ブチレン、炭酸ジメチル、炭酸ジエチル、炭酸エチルメチル、炭酸メチルプロピル、  
- ブチロラクトン、  
- バレロラクトン、1, 2 - ジメトキシエタンまたはテトラヒドロフランである。2 - メチルテトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、1, 3 - ジオキソラン、4 - メチル - 1, 3 - ジオキソラン、1, 3 - ジオキサンまたは1, 4 - ジオキサン、酢酸メチル、酢酸エチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、酪酸メチル、イソ酪酸メチル、トリメチル酢酸メチルまたはトリメチル酢酸エチル、アセトニトリル、グルタロニトリル、アジポニトリル、メトキシアセトニトリル、3 - メトキシプロピオニトリル、N, N - ジメチルホルムアミド、N - メチルピロリジノン、N - メチルオキサゾリジノン、N, N' - ジメチルイミダゾリジノン、ニトロメタン、ニトロエタン、スルホラン、燐酸トリメチル、およびジメチルスルホキシドが挙げられる。これらの溶媒を用いることにより、優れた電池容量、サイクル特性および保存特性などが得られる。

20

30

【0240】

中でも、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、炭酸ジメチル、炭酸ジエチルおよび炭酸エチルメチルのうちの少なくとも1種以上を用いることが好ましい。これらを用いることにより、より優れた特性が得られる。この場合には、炭酸エチレンまたは炭酸プロピレンなどの高粘度（高誘電率）溶媒（例えば比誘電率 30）と、炭酸ジメチル、炭酸エチルメチルまたは炭酸ジエチルなどの低粘度溶媒（例えば粘度 1 mPa・s）との組み合わせがより好ましい。これらの組み合わせを用いることにより、電解質塩の解離性およびイオンの移動度が向上する。

【0241】

40

特に、上記溶媒は、不飽和炭素結合環状炭酸エステルを含んでいることが好ましい。溶媒に不飽和炭素結合環状炭酸エステルを含ませることにより、充放電時において負極の表面に安定な保護膜が形成されるため、電解液の分解反応が抑制される。不飽和炭素結合環状炭酸エステルは、1または2以上の不飽和炭素結合を有する環状炭酸エステルであり、例えば、炭酸ビニレンまたは炭酸ビニルエチレン等が挙げられる。尚、溶媒中における不飽和炭素結合環状炭酸エステルの含有量は、特に限定されないが、例えば、0.01重量%以上10重量%以下であり得る。溶媒中における不飽和炭素結合環状炭酸エステルの含有量を上記の範囲とすることにより、電池容量を低下させすぎずに、電解液の分解反応が抑制される。

【0242】

50

また、上記溶媒は、ハロゲン化鎖状炭酸エステルおよびハロゲン化環状炭酸エステルのうちの少なくとも一方を含んでいることが好ましい。これらを含むことにより、充放電時において負極の表面に安定な保護膜が形成されるため、電解液の分解反応が抑制される。ハロゲン化鎖状炭酸エステルは、1または2以上のハロゲン基を有する鎖状炭酸エステルであり、ハロゲン化環状炭酸エステルは、1または2以上のハロゲン基を有する環状炭酸エステルである。ハロゲン基の種類は、特に限定されないが、中でも、フッ素基、塩素基または臭素基が好ましく、フッ素基がより好ましい。ハロゲン基の種類を上記のものとするることにより、より高い効果が得られる。ただし、ハロゲン基の数は、1つよりも2つが好ましく、さらに3つ以上でもよい。ハロゲン基の数を多くすることにより、より強固で安定な保護膜が形成されるため、電解液の分解反応がより抑制される。ハロゲン化鎖状炭酸エステルは、例えば、炭酸フルオロメチルメチル、炭酸ビス(フルオロメチル)または炭酸ジフルオロメチルメチルなどである。ハロゲン化環状炭酸エステルは、4-フルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オンまたは4,5-ジフルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オンなどである。尚、溶媒中におけるハロゲン化鎖状炭酸エステルおよびハロゲン化環状炭酸エステルの含有量は、特に限定されないが、例えば、0.01重量%以上50重量%以下である。含有量を上記の範囲とすることにより、電池容量を低下させすぎずに、電解液の分解反応がより抑制される。

10

#### 【0243】

また、上記溶媒は、スルトン(環状スルホン酸エステル)を含んでいてもよい。溶媒がスルトン(環状スルホン酸エステル)を含むことにより、電解液の化学的安定性がより向上する。スルトンは、例えば、プロパンスルトンまたはプロペンスルトンなどである。尚、溶媒中におけるスルトンの含有量は、特に限定されないが、例えば、0.1重量%以上5重量%以下である。含有量を上記の範囲とすることにより、電池容量の低下を抑え、電解液の分解反応を抑制することができる。

20

#### 【0244】

さらに、上記溶媒は、酸無水物を含んでいてもよい。溶媒が酸無水物を含むことにより、電解液の化学的安定性がより向上する。酸無水物は、例えば、ジカルボン酸無水物、ジスルホン酸無水物またはカルボン酸スルホン酸無水物などである。ジカルボン酸無水物は、例えば、無水コハク酸、無水グルタル酸または無水マレイン酸などである。ジスルホン酸無水物は、例えば、無水エタンジスルホン酸または無水プロパンジスルホン酸などである。カルボン酸スルホン酸無水物は、例えば、無水スルホ安息香酸、無水スルホプロピオン酸または無水スルホ酪酸などである。尚、溶媒中における酸無水物の含有量は、特に限定されないが、例えば、0.1重量%以上5重量%以下である。含有量を上記の範囲とすることにより、電池容量の低下を抑え、電解液の分解反応を抑制することができる。

30

#### 【0245】

##### ・電解質塩

上記電解質塩は、例えば、以下で説明するアルカリ金属塩のいずれか1種類または2種類以上を含み得る。ただし、電解質塩は、アルカリ金属塩以外の他の塩(例えばアルカリ金属塩以外の軽金属塩)であってもよい。

#### 【0246】

上記アルカリ金属塩としては、例えば、以下の化合物が挙げられる。

$\text{MPF}_6$ 、 $\text{MBF}_4$ 、 $\text{MClO}_4$ 、 $\text{MA s F}_6$ 、 $\text{MB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 $\text{MCH}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{MCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{MAlCl}_4$ 、 $\text{M}_2\text{SiF}_6$ 、 $\text{MCl}$ 、 $\text{MBr}$ 。

(式中、Mは、Li、NaまたはKから選択される少なくとも1種の金属であり、好ましくはLi、NaまたはKから選択される1種の金属であり、より好ましくはLiまたはNaであり、さらに好ましくはLiである。)

これらのアルカリ金属塩を用いることにより、優れた電池容量、サイクル特性および保存特性などが得られる。中でも、 $\text{MPF}_6$ 、 $\text{MBF}_4$ 、 $\text{MClO}_4$ および $\text{MA s F}_6$ から選択される少なくとも1種が好ましく、 $\text{MPF}_6$ がより好ましい。これらのアルカリ金属塩を用いることにより、内部抵抗がより低下し、より高い効果が得られる。

40

50



## 【0247】

上記電解質塩の含有量は、溶媒に対して0.1mol/kg以上3.0mol/kg以下であることが好ましい。このような含有量とすることにより、高いイオン伝導性が得られるからである。

## 【0248】

## &lt;電池設計&gt;

電極群は、正極板と負極板とをセパレータを介して積層した積層構造のもの、および正極板と負極板とをセパレータを介して渦巻き状に捲回した構造のもののいずれでもよい。電極群の体積が電池内容積に占める割合（以下、「電極群占有率」と称する）は、通常40%以上であり、50%以上が好ましく、また、通常90%以下であり、80%以下が好ましい。

10

## 【0249】

電極群占有率が、上記範囲を下回ると、電池容量が小さくなる。また、上記範囲を上回ると空隙スペースが少なく、電池が高温になることによって部材が膨張したり電解質の液成分の蒸気圧が高くなったりして内部圧力が上昇し、電池としての充放電繰り返し性能や高温保存等の諸特性を低下させたり、さらには、内部圧力を外に逃がすガス放出弁が作動する場合がある。

## 【0250】

上記集電構造は、特に制限されないが、上記電解液による高電流密度の充放電特性の向上をより効果的に実現するには、配線部分や接合部分の抵抗を低減する構造にすることが好ましい。

20

## 【0251】

上記電極群が上記の積層構造である場合、各電極層の金属芯部分を束ねて端子に溶接して形成される構造が好適に用いられる。一枚の電極面積が大きくなる場合には、内部抵抗が大きくなるので、電極内に複数の端子を設けて抵抗を低減してもよい。電極群が上記の捲回構造のものでは、正極および負極にそれぞれ複数のリード構造を設け、端子に束ねることにより、内部抵抗を低くすることができる。

## 【0252】

外装ケースの材質は用いられる電解液に対して安定な物質であれば特に制限されない。具体的には、ニッケルめっき鋼板、ステンレス、アルミニウムまたはアルミニウム合金、マグネシウム合金等の金属類、または、樹脂とアルミ箔との積層フィルム（ラミネートフィルム）が用いられる。軽量化の観点から、アルミニウムまたはアルミニウム合金の金属、ラミネートフィルムが好適に用いられる。

30

## 【0253】

金属類を用いる外装ケースでは、レーザー溶接、抵抗溶接、超音波溶接により金属同士を溶着して封止密閉構造とするもの、または、樹脂製ガスケットを介して上記金属類を用いてかしめ構造とするものが挙げられる。上記ラミネートフィルムを用いる外装ケースでは、樹脂層同士を熱融着することにより封止密閉構造とするもの等が挙げられる。シール性を上げるために、上記樹脂層の間にラミネートフィルムに用いられる樹脂と異なる樹脂を介在させてもよい。特に、集電端子を介して樹脂層を熱融着して密閉構造とする場合には、金属と樹脂との接合になるので、介在する樹脂として極性基を有する樹脂や極性基を導入した変成樹脂が好適に用いられる。

40

## 【0254】

本開示のアルカリ金属イオン二次電池の形状は任意であり、例えば、円筒型、角型、ラミネート型、コイン型、大型等の形状が挙げられる。なお、正極、負極、セパレータの形状および構成は、それぞれの電池の形状に応じて変更して使用することができる。

## 【0255】

## &lt;電子機器およびモジュール&gt;

上記した電気化学デバイスは、種々の電子機器またはモジュールにおいて用いられ得る。従って、本開示は、本開示の電気化学デバイス、特にリチウムイオン二次電池を備えた

50

電子機器またはモジュールをも提供する。

【実施例】

【0256】

つぎに、本開示を実施例を挙げて説明するが、本開示はかかる実施例のみに限定されるものではない。

【0257】

(パーフルオロポリエーテル基含有化合物を含む組成物)

正極材および負極材の処理に用いるコーティング用組成物として、表1および表2に示す割合で下記化合物AおよびBを含むコーティング用組成物1～6を準備した。

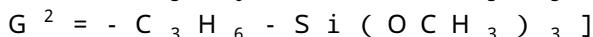
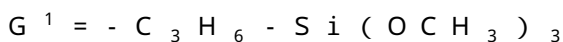
【0258】

・組成物1

【化18】



[式中、 $m1 = 18$ 、 $n1 = 20$



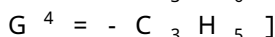
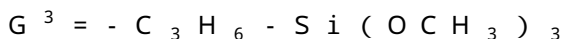
【0259】

・組成物2

【化19】



[式中、 $m1 = 18$ 、 $n1 = 20$



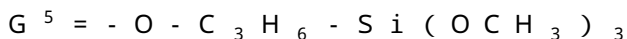
【0260】

・組成物3

【化20】



[式中、 $m1 = 18$ 、 $n1 = 20$



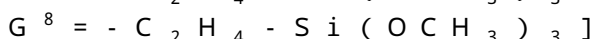
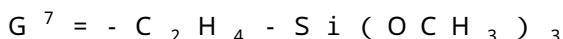
【0261】

・組成物4

【化21】



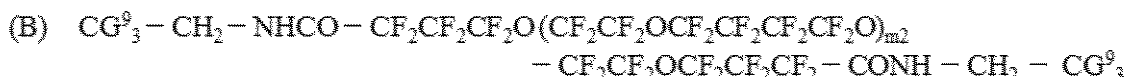
[式中、 $m1 = 18$ 、 $n1 = 20$



【 0 2 6 2 】

・ 組成物 5

【 化 2 2 】

[ 式中、 $m2 = 15$  $G^9 = -C_3H_6-Si(OCH_3)_3$ ]

10

【 0 2 6 3 】

・ 組成物 6

【 化 2 3 】

[ 式中、 $m1 = 18$ 、 $n1 = 20$  ]

【 0 2 6 4 】

実験例 1

( 電解液の調製 )

20

高誘電率溶媒であるエチレンカーボネートおよび低粘度溶媒であるエチルメチルカーボネート、ジメチルカーボネートを、体積比 30 対 30 対 40 になるように混合し、これに LiPF<sub>6</sub> を 1.1 モル/リットルの濃度となるように添加して、非水電解液を得た。

【 0 2 6 5 】

( リチウムイオン二次電池の作製 )

正極活物質としての Li(Ni<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>)O<sub>2</sub> 90 質量%と、導電材としてのアセチレンブラック 5 質量%と、結着剤としてのポリフッ化ビニリデン (PVdF) 5 質量%とを、N-メチルピロリドン溶媒中で混合して、スラリー化した。得られたスラリーを、予め導電助剤を塗布した厚さ 15 μm のアルミ箔の片面に塗布して、乾燥し、プレス機にてロールプレスしたものを、活物質層のサイズとして幅 50 mm、長さ 30 mm、及び幅 5 mm、長さ 9 mm の未塗工部を有する形状に切り出して正極とした。

30

【 0 2 6 6 】

炭素質材料 ( グラファイト ) 98 質量部に、増粘剤及びバインダーとして、カルボキシメチルセルロースナトリウムの水性ディスパージョン ( カルボキシメチルセルロースナトリウムの濃度 1 質量% ) 1 質量部及びスチレン-ブタジエンゴムの水性ディスパージョン ( スチレン-ブタジエンゴムの濃度 50 質量% ) 1 質量部を加え、ディスパーザーで混合してスラリー化した。得られたスラリーを厚さ 10 μm の銅箔に塗布して乾燥し、プレス機で圧延したものを、活物質層のサイズとして幅 52 mm、長さ 32 mm、及び幅 5 mm、長さ 9 mm の未塗工部を有する形状に切り出して負極とした。

【 0 2 6 7 】

40

上記で得られた正極材および負極材を、下記表 1 に示すコーティング化合物で、下記のように処理した。

【 0 2 6 8 】

コーティング処理 ( 浸漬 ( Dip ) 法 )

下記コーティング用組成物 ( 組成物 1 ~ 6 ) をハイドロフルオロエーテル ( 住友スリーエム株式会社製、HFE7200 ) に固形分 0.1 % になるよう希釈し、電極材を 1 分間浸漬させた後、HFE7200 にて電極材表面に付着した余分な化合物を洗い流した後に乾燥させフッ素化合物で表面処理された電極を得た。

【 0 2 6 9 】

[ アルミラミネートセルの作製 ]

50

上記の正極を厚さ 20  $\mu\text{m}$  の微孔性ポリエチレンフィルム（セパレータ）を介して正極と負極を対向させ、上記で得られた非水電解液を注入し、上記非水電解液がセパレータ等に十分に浸透した後、封止し予備充電、エージングを行い、リチウムイオン二次電池を作製した。

#### 【0270】

（電池特性の測定）

得られたアルミラミネートセルについて、下記のように高温保存試験および遷移金属溶出量を調べた。

#### 【0271】

（電池特性の測定）

10

[ 初期特性評価 ]

25 において、0.2 C に相当する定電流で 4.35 V まで充電した後、0.2 C の定電流で 3.0 V まで放電した。これを 2 サイクル行って電池を安定させ、3 サイクル目は、0.2 C の定電流で 4.35 V まで充電後、4.35 V の定電圧で電流値が 0.05 C になるまで充電を実施し、0.2 C の定電流で 3.0 V まで放電し、初期放電容量を求めた。その後、0.2 C の定電流で 4.35 V まで充電後、4.35 V の定電圧で電流値が 0.05 C になるまで充電を実施し保存試験を行った。

ここで、1 C とは電池の基準容量を 1 時間で放電する電流値を表し、5 C とはその 5 倍の電流値を、0.1 C とはその 1 / 10 の電流値を、また 0.2 C とはその 1 / 5 の電流値を表す。

20

#### 【0272】

初期特性評価が終了後の充電状態の二次電池を、60 672 時間の条件で高温保存した。電池を十分に冷却させた後、25 において 0.5 C で 3 V まで放電し、その後、0.2 C の定電流で 4.35 V まで充電後、4.35 V の定電圧で電流値が 0.05 C になるまで充電を実施し、0.2 C の定電流で 3.0 V まで放電し、保存容量を求めた。

下記式に基づき容量保持率（％）を求めた。

（保存容量） / （初期放電容量） × 100 = 容量保持率（％）

結果を表 1 に示す。

#### 【0273】

（遷移金属の溶出量）

30

上記の保存容量測定後のセルを解体し、負極を炭酸ジメチル（DMC）で洗浄し、負極上に析出した遷移金属を取り出した。遷移金属含有 DMC 溶液を ICP 発光分析にて Ni、Mn をそれぞれ定量することで遷移金属の溶出量を求めた。コーティング処理を施していない電極での溶出量を 100％とし比較した。なお正極の遷移金属の溶出量は負極上の析出量であると仮定する。

結果を表 1 に示す。

#### 【0274】

【表 1】

	組成物	成分比 (モル%)		コート 電極	容量保持率 (%)	金属析出量 (%)	
		(A)	(B)			Mn	Ni
実施例 1	1	99.8	0.2	正極	86	46	55
実施例 2	1	99	1	正極	88	45	52
実施例 3	1	95	5	正極	89	41	50
実施例 4	1	90	10	正極	92	41	48
実施例 5	1	85	15	正極	90	48	46
実施例 6	1	80	20	正極	85	50	51
実施例 7	1	75	25	正極	84	55	55
実施例 8	1	70	30	正極	80	57	58
実施例 9	2	80	20	正極	77	51	55
実施例 10	3	85	15	正極	93	51	50
実施例 11	4	80	20	正極	81	47	49
実施例 12	5	80	20	正極	88	53	52
比較例 1	1	60	40	正極	60	93	97
比較例 2	6	—	—	正極	57	96	101
比較例 3	—	—	—		54	100	100

10

20

## 【0275】

## 実験例 2

## (電解液の調製)

高誘電率溶媒であるエチレンカーボネート、モノフルオロエチレンカーボネートおよび低粘度溶媒であるエチルメチルカーボネートを、体積比 30 対 5 対 65 になるように混合し、これに  $\text{LiPF}_6$  を 1.0 モル/リットルの濃度となるように添加して、非水電解液を得た。

## 【0276】

30

## (リチウムイオン二次電池の作製)

正極活物質としての  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  90 質量%と、導電材としてのアセチレンブラック 5 質量%と、結着剤としてのポリフッ化ビニリデン (PVdF) 5 質量%とを、N-メチルピロリドン溶媒中で混合して、スラリー化した。得られたスラリーを、予め導電助剤を塗布した厚さ 15  $\mu\text{m}$  のアルミ箔の片面に塗布して、乾燥し、プレス機にてロールプレスしたものを、活物質層のサイズとして幅 50 mm、長さ 30 mm、及び幅 5 mm、長さ 9 mm の未塗工部を有する形状に切り出して正極とした。

## 【0277】

40

人造黒鉛 98 質量部に、増粘剤及びバインダーとして、カルボキシメチルセルロースナトリウムの水性ディスパージョン (カルボキシメチルセルロースナトリウムの濃度 1 質量%) 1 質量部及びスチレン-ブタジエンゴムの水性ディスパージョン (スチレン-ブタジエンゴムの濃度 50 質量%) 1 質量部を加え、ディスパーザーで混合してスラリー化した。得られたスラリーを厚さ 10  $\mu\text{m}$  の銅箔に塗布して乾燥し、プレス機で圧延したものを、活物質層のサイズとして幅 52 mm、長さ 32 mm、及び幅 5 mm、長さ 9 mm の未塗工部を有する形状に切り出して負極とした。

## 【0278】

上記で得られた正極材および負極材を、下記表 2 に示すコーティング化合物で、下記のように処理した。

## 【0279】

## コーティング剤処理 (物理気相成長 (PVD) 法)

50

下記コーティング用組成物（組成物 1 ～ 6）を銅製の容器に秤量して真空チャンバー内の抵抗加熱容器に、電極材をチャンバー上部にセットした後、真空ポンプにてチャンバー内部圧力を  $10^{-3}$  Pa にした後、抵抗加熱により銅容器内の化合物を加熱、蒸着して、下記化合物で表面処理された電極を得た。尚、化合物は固形分換算で  $1\text{ m}^2$  当たり  $50\text{ mg}$  の処理量（電極 1 枚当たり  $0.01\text{ mg}$ ）になるようになるようセットすることで蒸着機チャンバー内部に設置された水晶振動子にて測定される膜厚で  $9 - 10\text{ nm}$  に相当する。

#### 【0280】

##### [ アルミラミネートセルの作製 ]

上記の正極を厚さ  $20\text{ }\mu\text{m}$  の微孔性ポリエチレンフィルム（セパレータ）を介して正極と負極を対向させ、上記で得られた非水電解液を注入し、上記非水電解液がセパレータ等に十分に浸透した後、封止し予備充電、エージングを行い、リチウムイオン二次電池を作製した。

#### 【0281】

##### （電池特性の測定）

得られたアルミラミネートセルについて、下記のように低温でのサイクル容量保持率および抵抗増加率を調べた。

#### 【0282】

##### （電池特性の測定）

##### （低温サイクル容量保持率）

25 において、 $0.2\text{ C}$  に相当する定電流で  $4.2\text{ V}$  まで充電した後、 $0.2\text{ C}$  の定電流で  $3.0\text{ V}$  まで放電した。これを 2 サイクル行って電池を安定させた。上記で製造した二次電池をその後、 $-10$  の環境下、 $0.2\text{ C}$  の定電流で  $4.2\text{ V}$  まで充電後、 $4.2\text{ V}$  の定電圧で電流値が  $0.05\text{ C}$  になるまで充電を実施し、 $0.2\text{ C}$  の定電流で  $3.0\text{ V}$  まで放電し、初期放電容量を求めた。同様の方法で充放電を行い、200 サイクル後の放電容量を測定した。下記式に基づき、200 サイクル後の放電容量の初期放電容量に対する割合を求め、これをサイクル容量保持率（％）とした。サイクル試験の測定温度は、 $-10$  とした。結果を下記表 2 に示す。

$(200\text{ サイクル後の放電容量}) / (\text{初期放電容量}) \times 100 = \text{サイクル容量保持率}(\%)$

#### 【0283】

##### （抵抗増加率の測定）

上記のように安定化させた初期放電容量算出時の電池の抵抗とサイクル試験後の抵抗とを測定した。測定温度は  $-20$  とした。下記式に基づき、保存試験後抵抗増加率を求めた。結果を下記表 2 に示す。

$\text{抵抗増加率}(\%) = 200\text{ サイクル後の抵抗}(\quad) / \text{初期放電容量算出後の抵抗}(\quad) \times 100$

#### 【0284】

10

20

30

【表 2】

	組成物	成分比 (モル%)		コート 電極	サイクル容量保 持率 (%)	抵抗増加率 (%)
		(A)	(B)			
実施例 13	1	99.8	0.2	負極	83	160
実施例 14	1	99	1	負極	84	159
実施例 15	1	95	5	負極	86	157
実施例 16	1	90	10	負極	85	155
実施例 17	1	85	15	負極	81	154
実施例 18	1	80	20	負極	80	151
実施例 19	1	75	25	負極	78	148
実施例 20	1	70	30	負極	77	146
実施例 21	2	90	20	正極 負極	82	141
実施例 22	2	80	20	負極	79	166
実施例 23	3	85	15	負極	82	160
実施例 24	4	80	20	負極	77	153
実施例 25	5	80	20	負極	85	153
実施例 26	6	90	10	負極	84	153
比較例 4	1	60	40	負極	60	210
比較例 5	6	—	—	負極	57	220
比較例 6	—	—	—		54	228

10

20

## 【産業上の利用可能性】

## 【0285】

本開示のアルカリ金属電池は、サイクル特性に優れることから、種々の電子機器、特に使用頻度の高いスマートフォン、携帯電話、タブレット型端末、ノートパソコンなどに有用に用いることができる。

---

フロントページの続き

- (72)発明者 本多 義昭  
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 ダイキン工業株式会社内
- (72)発明者 下岡 俊晴  
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 ダイキン工業株式会社内
- (72)発明者 本成 善美  
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 ダイキン工業株式会社内
- (72)発明者 三橋 尚志  
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 ダイキン工業株式会社内
- Fターム(参考) 4J002 CH05W CH05X GH00 GQ00  
4J005 AA09 BB00 BD00  
5H050 AA02 AA07 BA15 BA16 BA17 CA01 CA08 CA09 CB02 CB03  
CB07 CB08 CB11 CB12 EA24 FA02 FA18 HA02