

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2017-515281

(P2017-515281A)

(43) 公表日 平成29年6月8日 (2017. 6. 8)

(51) Int. Cl.		F I			テーマコード (参考)
HO 1 M	4/04	(2006.01)	HO 1 M	4/04	A
HO 1 M	4/62	(2006.01)	HO 1 M	4/62	C
			HO 1 M	4/62	Z
					5 H O 5 O

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 32 頁)

(21) 出願番号	特願2016-566662 (P2016-566662)	(71) 出願人	591001248
(86) (22) 出願日	平成27年5月6日 (2015. 5. 6)		ソルヴェイ (ソシエテ アノニム)
(85) 翻訳文提出日	平成28年12月14日 (2016. 12. 14)		ベルギー・B-1120・ブリュッセル・
(86) 国際出願番号	PCT/EP2015/059923		リュ・ドゥ・ランスベーク・310
(87) 国際公開番号	W02015/169835	(71) 出願人	502124444
(87) 国際公開日	平成27年11月12日 (2015. 11. 12)		コミッサリア ア レネルジー アトミー
(31) 優先権主張番号	14305669.5		ク エ オ ゼネルジ ザルタナティヴ
(32) 優先日	平成26年5月7日 (2014. 5. 7)		フランス国 エフー75015 パリ、
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		パテイマン 「 ル ポナン デー 」 ,
			リュ ルブラン 25
		(74) 代理人	110002077
			園田・小林特許業務法人

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 複合電極

(57) 【要約】

本発明は、電極形成組成物、複合電極の製造方法においての前記電極形成組成物の使用、前記複合電極、および前記複合電極を含む二次電池に関する。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

- 少なくとも 1 種の部分フッ素化フルオロポリマー [ポリマー (F)] と、
 - 少なくとも 1 種の電気活性化化合物 [化合物 (E A)] と、
 - 少なくとも 1 種の金属塩を含む電解質媒体 [媒体 (E L)] と、
 - アルコール、ケトン、線状または環状エステル、線状または環状アミドおよびジメチルスルホキシドからなる群から選択される少なくとも 1 種の有機溶媒 [溶媒 (S)] と、
 - 任意選択的に、少なくとも 1 種の導電剤 [化合物 (C)] と
- を含む電極形成組成物 [組成物 (C 1)] 。

10

【請求項 2】

- 前記ポリマー (F) が、
- フッ化ビニリデン (V D F) および任意選択的に、V D F とは異なる少なくとも 1 種のフッ素化モノマー [モノマー (F)] に由来する繰り返し単位を含むポリマー (F - 1)、
 - テトラフルオロエチレン (T F E) およびクロロトリフルオロエチレン (C T F E) から選択される少なくとも 1 つのパー (ハロ) フッ素化モノマー [モノマー (F X)] と、エチレン、プロピレンおよびイソブチレンから選択される少なくとも 1 種の含水素モノマー [モノマー (H)] と、任意選択的に、典型的には T F E および / または C T F E および前記モノマー (H) の全量に基づく 0 . 0 1 モル % ~ 30 モル % の量の、前記モノマー (F X) とは異なる少なくとも 1 種のモノマー (F) とに、由来する繰り返し単位を含む
- ポリマー (F - 2) からなる群から選択される、請求項 1 に記載の組成物 (C 1) 。

20

【請求項 3】

- 式 (V) :
- $$X_{4-m} A Y_m (V)$$
- (式中、m は、1 ~ 4、特定の実施形態によれば、1 ~ 3 の整数であり、A は、S i、T i および Z r からなる群から選択される金属であり、Y は、加水分解性基であり、かつ X は、任意選択的に 1 つまたは複数の官能基を含む、炭化水素基である) の少なくとも 1 種の金属化合物 [化合物 (M)] をさらに含む、請求項 1 または 2 に記載の組成物 (C 1) であって、
- 前記ポリマー (F) が、少なくとも 1 種のフッ素化モノマー [モノマー (F)]、および少なくとも 1 つのヒドロキシル末端基を含む少なくとも 1 種の含水素モノマー [モノマー (H o H)] に由来する繰り返し単位を含む官能性部分フッ素化ポリマー [ポリマー (F F - 2)] である、組成物 (C 1) 。

30

【請求項 4】

- 前記化合物 (M) が、式 (V I) :
- $$R^A_{4-m'} A (O R^B)_{m'} (V I)$$
- (式中、m' は、1 ~ 4、および特定の実施形態によれば、1 ~ 3 の整数であり、A は、S i、T i および Z r からなる群から選択される金属であり、R^A および R^B は、互いにおよび各出現時に等しいかまたは異なり、任意選択的に 1 つまたは複数の官能基を含む C₁ ~ C₁₈ 炭化水素基から独立して選択される) に適合する、請求項 3 に記載の組成物 (C 1) 。

40

【請求項 5】

- 前記化合物 (M) が、非官能性化合物 (M) または官能性化合物 (M) のいずれかである、請求項 3 または 4 に記載の組成物 (C 1) 。

【請求項 6】

- 前記媒体 (E L) が、少なくとも 1 種の金属塩および少なくとも 1 種の有機カーボネートを含む、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の組成物 (C 1) 。

【請求項 7】

50

前記媒体（ＥＬ）が、少なくとも１種の金属塩、少なくとも１種のイオン液体および、任意選択的に、少なくとも１種の有機カーボネートを含む、請求項１～５のいずれか一項に記載の組成物（Ｃ１）。

【請求項８】

（ｉ）

- 金属基材と、
- 前記金属基材のある表面上に直接に接着され、少なくとも１種の官能性部分フッ素化フルオロポリマー〔ポリマー（ＦＦ）〕、少なくとも１種の電気活性化合物〔化合物（ＥＡ）〕および、任意選択的に、少なくとも１種の導電剤〔化合物（Ｃ）〕を含む組成物から製造される少なくとも１つの層〔層（Ｌ１）〕と

を含む電極〔電極（Ｅ）〕を提供する工程と、

（ｉｉ）請求項１～７のいずれか一項に記載の電極形成組成物〔組成物（Ｃ１）〕を提供する工程と、

（ｉｉｉ）工程（ｉｉ）で提供される前記組成物（Ｃ１）を工程（ｉ）で提供される前記電極（Ｅ）の表面上に塗布し、それによって、表面がコートされた電極を提供する工程と

、
（ｉｖ）工程（ｉｉｉ）で提供される前記表面がコートされた電極を乾燥させる工程とを含む、複合電極〔電極（ＣＥ）〕の製造のための方法。

【請求項９】

前記電極〔電極（Ｅ）〕が、

（ｊ）金属基材を提供する工程と、

（ｊｊ）

- 少なくとも１種の官能性部分フッ素化フルオロポリマー〔ポリマー（ＦＦ）〕と、
- 少なくとも１種の電気活性化合物〔化合物（ＥＡ）〕と、
- 少なくとも１種の有機溶媒〔溶媒（Ｓ）〕と、
- 任意選択的に、少なくとも１種の導電剤〔化合物（Ｃ）〕と

を含む電極形成組成物〔組成物（Ｃ２）〕を、工程（ｊ）で提供される前記金属基材のある表面上に塗布し、

それによって、表面がコートされた電極を提供する工程と、

（ｊｊｊ）工程（ｊｊ）で提供される前記表面がコートされた電極を乾燥させる工程とによって得られ得る、請求項８に記載の方法。

【請求項１０】

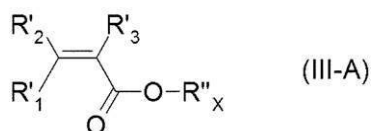
前記組成物（Ｃ２）が、少なくとも１種の金属塩を含む電解質媒体〔媒体（ＥＬ）〕を含有しない、請求項９に記載の方法。

【請求項１１】

前記ポリマー（ＦＦ）が、フッ化ビニリデン（ＶＤＦ）、ヒドロキシル末端基およびカルボン酸末端基から選択される少なくとも１つの末端官能基を含む、少なくとも１つの末端官能基を含む少なくとも１種の含水素モノマー〔モノマー（ＨＦ）〕および、任意選択的に、ＶＤＦとは異なる少なくとも１種のモノマー（Ｆ）に由来する繰り返し単位を含む官能性部分フッ素化フルオロポリマー〔ポリマー（ＦＦ－１）〕である、請求項８～１０のいずれか一項に記載の方法。

【請求項１２】

前記モノマー（ＨＦ）が、式（ＩＩＩ－Ａ）：



（式中、 R'_1 、 R'_2 および R'_3 は、水素原子であり、かつ R''_x は、水素原子、ま

たは少なくとも1つのヒドロキシル基を含む $C_1 \sim C_5$ 炭化水素部分である)に適合する、請求項11に記載の方法。

【請求項13】

請求項8～12のいずれか一項に記載の方法によって得られ得る複合電極[電極(CE)]。

【請求項14】

- 金属基材と、
- 前記金属基材のある表面上に直接に接着され、少なくとも1種の官能性部分フッ素化フルオロポリマー[ポリマー(F F)]、少なくとも1種の電気活性化合物[化合物(E A)]および、任意選択的に、少なくとも1種の導電剤[化合物(C)]を含む組成物から製造される少なくとも1つの層[層(L 1)]と、

- 前記層(L 1)に直接に接着され、少なくとも1種の部分フッ素化フルオロポリマー[ポリマー(F)]、少なくとも1種の電気活性化合物[化合物(E A)]、少なくとも1種の金属塩を含む電解質媒体[媒体(E L)]および、任意選択的に、少なくとも1種の導電剤[化合物(C)]を含む組成物から製造される少なくとも1つの層[層(L 2)]と

を含む、請求項13に記載の電極(CE)。

【請求項15】

- 正極と、
- 負極と、
- 前記正極および負極の間の、膜と

を含む二次電池であって、

前記正極および前記負極のうちの少なくとも1つが請求項13または14に記載の複合電極[電極(CE)]である、二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本出願は、2014年5月7日出願の欧州特許出願公開第14305669.5号に対する優先権を主張するものであり、この出願の全内容は、あらゆる目的のために参照により本明細書に援用される。

【0002】

本発明は、電極形成組成物、複合電極の製造方法においての前記電極形成組成物の使用、前記複合電極および前記複合電極を含む二次電池に関する。

【背景技術】

【0003】

二次電池などの電気化学デバイスは典型的に、正極、負極および前記電極の間に置かれた電解質を含む。

【0004】

フルオロポリマーは、二次電池などの電気化学デバイスにおいて使用するための電極を製造するためのバインダーとして適していることが当該技術分野において公知である。

【0005】

一般に、正極または負極のどちらの製造技術も、フルオロポリマーバインダーを溶解させ、それらを電気活性材料およびすべての他の好適な成分と均質化して金属コレクターに塗布されるペーストを製造するためにN-メチル-2-ピロリドンなどの有機溶媒の使用を伴う。

【0006】

有機溶媒の役割は典型的には、有機溶媒の蒸発時に電気活性材料粒子をそれぞれ一緒におよび金属コレクターに結合させるためにフルオロポリマーを溶解させることである。

【0007】

ポリマーバインダーは電気活性材料粒子を、これらの粒子が充電および放電サイクル中

10

20

30

40

50

の大量膨張および収縮に化学的に耐えるように、一緒におよび金属コレクターに適切に結び付けるべきである。

【0008】

例えば、2005年6月16日出願の米国特許出願公開第2005/0129838号明細書(GAIA AKKUMULATORENWERKE GMBH)には、リチウムイオン電池用の電極の製造方法が開示されており、前記方法は、Li挿入可能な活性電極材料、支持電解質および溶媒を混合することによって電極材料混合物を調製する工程と、電極材料混合物をバインダーと混合する工程と、電極質量が単一相懸濁液として存在するまで電極材料混合物を均質化する工程と、活性電極質量を均質なコーティングとして導体上に塗布する工程と、導体に適用された電極質量を乾燥させる工程と、電極質量を所望の層厚さに調節する工程とを含む。バインダーは好ましくはフルオロポリマーである。溶媒は典型的に、アルキルカーボネート、グリコールエーテルおよびパーフルオロエーテルから選択される非プロトン性溶媒である。

10

【0009】

また、2002年10月31日出願の特願2002/319405号公報(トヨタ自動車株式会社)には、リチウムイオン二次電池のための正極が開示されており、前記正極は、正の電気活性材料およびシランカップリング剤が有機溶媒に溶解される組成物から得られ得る。組成物は、バインダーおよび電気導電材料をさらに含んでもよい。

【0010】

二次電池などの電気化学デバイスにおいて使用するのに適した電解質は典型的に、液体電解質および固体電解質、特にポリマー電解質を含有する。

20

【0011】

電解質が二次電池において使用するために適しているためには、それらは、高いイオン伝導率、電極に対する高い化学的および電気化学的安定性および広範囲の温度にわたる高い熱安定性を示すのがよい。

【0012】

リチウムイオン二次電池において使用するために適した液体電解質は典型的に、有機溶媒に溶解されたリチウム塩を含む。

【0013】

例えば、2011年10月6日公開の国際公開第2011/121078号パンフレット(SOLVAY SOLEXIS S.P.A.)には、ヒドロキシル基を有する機能性フルオロポリマーをSi、TiまたはZrの加水分解性化合物と反応させる工程と、次に、それによって提供される化合物加水分解するおよび/または重縮合する工程とを含む方法によって得られ得るフルオロポリマー系有機/無機ハイブリッド複合物に基づいた電気化学デバイスのためのセパレータが開示されている。

30

【0014】

しかしながら、液体電解質がその引火点を超える温度に加熱される時に重大な安全性問題が過熱により生じる場合がある。特に、カソード材料によって放出される酸素と燃料としての有機液体電解質との化学反応によって熱暴走が高温で生じる場合がある。

【0015】

リチウムイオン二次電池の安全性問題を解決するために、液体電解質と固体ポリマー電解質の両方の利点を有利に組み合わせ、このように高いイオン伝導率および高い熱安定性が与えられるゲルポリマー電解質が研究されている。

40

【0016】

このように、著しい容量値を示す電気化学デバイスを製造することを有利に可能にする両電極および電解質が、当該技術分野においてさらに必要とされている。

【発明の概要】

【0017】

ここで驚くべきことに、本発明のフルオロポリマー組成物を使用することによって二次電池において使用するために適した複合電極を製造することができ、前記複合電極は、そ

50

れによって提供される電気化学デバイスにおいて高いイオン伝導率を可能にしながら金属コレクターへの高い接着性および電気活性材料中の高い凝集を示すことが見出された。

【 0 0 1 8 】

第 1 の例において、本発明は、

- 少なくとも 1 種のフッ素化モノマー [モノマー (F)] に、および任意選択的に、少なくとも 1 種の含水素モノマー [モノマー (H)] に由来する繰り返し単位を含む少なくとも 1 種の部分フッ素化フルオロポリマー [ポリマー (F)] と、
 - 少なくとも 1 種の電気活性化合物 [化合物 (E A)] と、
 - 少なくとも 1 種の金属塩を含む電解質媒体 [媒体 (E L)] と、
 - 少なくとも 1 種の有機溶媒 [溶媒 (S)] と、
 - 任意選択的に、少なくとも 1 種の導電剤 [化合物 (C)] と
- を含む電極形成組成物 [組成物 (C)] に関する。

10

【 0 0 1 9 】

第 2 の例において、本発明は、電気化学デバイスにおいて使用するのに適した複合電極 [電極 (C E)] の製造方法においての本発明の電極形成組成物 [組成物 (C 1)] の使用に関する。

【 0 0 2 0 】

適した電気化学デバイスの非限定的な例には、二次電池が含まれる。

【 0 0 2 1 】

本発明の目的のためには、「二次電池」という用語は、再充電可能な電池を意味することを意図する。

20

【 0 0 2 2 】

本発明の二次電池は好ましくはアルカリ二次電池又はアルカリ土類二次電池である。

【 0 0 2 3 】

本発明の二次電池は、より好ましくはリチウムイオン二次電池である。

【 0 0 2 4 】

したがって本発明はまた、

(i)

- 金属基材と、
 - 前記金属基材の 1 つの表面上に直接に接着され、少なくとも 1 種の部分フッ素化フルオロポリマー [ポリマー (F)] 、少なくとも 1 種の電気活性化合物 [化合物 (E A)] および、任意選択的に、少なくとも 1 種の導電剤 [化合物 (C)] を含む組成物から製造される少なくとも 1 つの層 [層 (L 1)] と
- を含む電極 [電極 (E)] を提供する工程と、
- (i i) 電極形成組成物 [組成物 (C 1)] を提供する工程と、
- (i i i) 工程 (i i) で提供される組成物 (C 1) を工程 (i) で提供される電極 (E) の表面上に塗布し、それによって、表面がコートされた電極を提供する工程と、
- (i v) 工程 (i i i) で提供される表面がコートされた電極を乾燥させる工程と
- を含む、複合電極 [電極 (C E)] の製造方法に関する。

30

【 0 0 2 5 】

電極 [電極 (E)] は典型的に、

(j) 金属基材を提供する工程と、

(j j)

- 少なくとも 1 種の部分フッ素化フルオロポリマー [ポリマー (F)] と、
 - 少なくとも 1 種の電気活性化合物 [化合物 (E A)] と、
 - 少なくとも 1 種の有機溶媒 [溶媒 (S)] と、
 - 任意選択的に、少なくとも 1 種の導電剤 [化合物 (C)] と
- を含む電極形成組成物 [組成物 (C 2)] を工程 (j) で提供される金属基材の 1 つの表面上に塗布し、
- それによって、表面がコートされた電極を提供する工程と、

40

50

(j j j) 工程 (j j) で提供される表面がコートされた電極を乾燥させる工程とによって得られ得る。

【 0 0 2 6 】

組成物 (C 2) は好ましくは媒体 (E L) を含有しない。

【 0 0 2 7 】

金属基材は典型的に金属コレクターとして作用する。

【 0 0 2 8 】

金属基材は一般に、銅、アルミニウム、鉄、ステンレス鋼、ニッケル、チタンまたは銀などの金属でできた箔、メッシュまたはネットである。

【 0 0 2 9 】

第 3 の例において、本発明は、本発明の方法によって得られ得る複合電極 [電極 (C E)] に関する。

【 0 0 3 0 】

本発明の複合電極 [電極 (C E)] は典型的に、

- 金属基材と、
- 前記金属基材の 1 つの表面上に直接に接着され、少なくとも 1 種の部分フッ素化フルオロポリマー [ポリマー (F)]、少なくとも 1 種の電気活性化合物 [化合物 (E A)] および、任意選択的に、少なくとも 1 種の導電剤 [化合物 (C)] を含む組成物から製造される少なくとも 1 つの層 [層 (L 1)] と、
- 前記層 (L 1) に直接に接着され、少なくとも 1 種の部分フッ素化フルオロポリマー [ポリマー (F)]、少なくとも 1 種の電気活性化合物 [化合物 (E A)]、少なくとも 1 種の金属塩を含む電解質媒体 [媒体 (E L)] および、任意選択的に、少なくとも 1 種の導電剤 [化合物 (C)] を含む組成物から製造される少なくとも 1 つの層 [層 (L 2)] と

を含む。

【 0 0 3 1 】

本発明の電極 (C E) の層 (L 1) は好ましくは媒体 (E L) を含有しない。

【 0 0 3 2 】

本発明の目的のために、用語「電気活性化合物 [化合物 (E A)]」は、電気化学デバイスの充電段階および放電段階の間にアルカリまたはアルカリ土類金属イオンをその構造中に混入または挿入およびそこから実質的に放出することができる化合物を意味することを意図する。化合物 (E A) は好ましくは、リチウムイオンを混入または挿入および放出することができる。

【 0 0 3 3 】

電極 (C E) の層 (L 1) および層 (L 2) の両方の化合物 (E A) の性質は、それによって提供される電極 (C E) が正の複合電極 [電極 (C E p)] であるかまたは負の複合電極 [電極 (C E n)] であるかどうかによって左右される。

【 0 0 3 4 】

リチウムイオン二次電池用の正極を形成する場合、化合物 (E A) は、式 $LiMQ_2$ (式中、M は、Co、Ni、Fe、Mn、Cr および V などの遷移金属から選択される少なくとも 1 つの金属であり、Q は O または S などのカルコゲンである) の複合金属カルコゲナイドを含んでもよい。これらの中でも、式 $LiMO_2$ (式中、M は上で定義されたのと同じである) のリチウム系複合金属酸化物を使用するのが好ましい。その好ましい例には、 $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiNi_xCo_{1-x}O_2$ ($0 < x < 1$) およびスピネル構造 $LiMn_2O_4$ が含まれ得る。

【 0 0 3 5 】

代案として、リチウムイオン二次電池用の正極を形成する場合さらに、化合物 (E A) は、リチウム化または部分的にリチウム化した式 $M_1M_2(JO_4)_fE_{1-f}$ (式中、 M_1 はリチウムであり、 M_1 金属の 20 % 未満に相当する別のアルカリ金属によって部分的に置換されてもよく、 M_2 は Fe、Mn、Ni またはそれらの混合物から選択される +

10

20

30

40

50

2の酸化レベルの遷移金属であり、0を含めて M_2 金属の35%未満に相当する、+1~+5の酸化レベルの1つまたは複数のさらに別の金属によって部分的に置換されてもよく、 JO_4 は、任意のオキシアニオンでありそこでJはP、S、V、Si、Nb、Moまたはそれらの組合せのどれかであり、Eはフルオリド、ヒドロキシドまたはクロリドアニオンであり、fは、一般的に0.75~1の間に含まれる、 JO_4 オキシアニオンのモル分率である)の遷移金属オキシアニオン系電気活性材料を含んでもよい。

【0036】

上で定義された $M_1M_2(JO_4)_fE_{1-f}$ 電気活性材料は好ましくはホスフェート系であり、秩序または改良カンラン石構造を有してもよい。

【0037】

より好ましくは、化合物(EA)は、式 $Li_{3-x}M'_yM''_{2-y}(JO_4)_3$ (式中、 $0 < x < 3$ 、 $0 < y < 2$ 、 M' および M'' は同一または異なった金属であり、それらの少なくとも1つが遷移金属であり、 JO_4 は好ましくは、別のオキシアニオンで部分的に置換されてもよい PO_4 であり、JはS、V、Si、Nb、Moまたはそれらの組合せのどれかである)を有する。より一層好ましくは、化合物(EA)は、式 $Li(Fe_xMn_{1-x})PO_4$ (式中、 $0 < x < 1$ 、xは好ましくは1である(すなわち、式 $LiFePO_4$ のリチウム鉄ホスフェートである)のホスフェート系電気活性材料である。

【0038】

リチウムイオン二次電池用の負極を形成する場合、化合物(EA)は好ましくは、

- リチウムのホストとして機能する粉末、フレーク、繊維または球体(例えば、メソカーボンマイクロビーズ)などの形態で典型的には存在している、リチウムを挿入することができる黒鉛状炭素；
- リチウム金属；
- 特に米国特許第6,203,944号明細書(3M INNOVATIVE PROPERTIES CO.)(2001年3月20日)、および/または国際公開第00/034444号パンフレット(MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING CO.)(2000年1月20日)に記載されているものなどの、リチウム合金組成物；
- 一般に式 $Li_4Ti_5O_{12}$ によって表される、リチウムチタネート(これらの化合物は一般に、可動イオン、すなわち、 Li^+ を引き取る時に低レベルの物理的膨脹を有する、「ゼロ歪」挿入材料と考えられる)；
- 高い Li/Si 比のケイ化リチウムとして一般に知られる、リチウム-ケイ素合金、特に式 $Li_{4.4}Si$ のケイ化リチウム；
- 式 $Li_{4.4}Ge$ の結晶相を含む、リチウム-ゲルマニウム合金を含んでもよい。

【0039】

本発明の目的のために、用語「部分フッ素化フルオロポリマー[ポリマー(F)]」は、少なくとも1種のフッ素化モノマー[モノマー(F)]または、任意選択的に、少なくとも1種の含水素モノマー[モノマー(H)]のいずれかに由来する少なくとも1個の水素原子を含む繰り返し単位を含むポリマーを意味することを意図する。

【0040】

用語「フッ素化モノマー[モノマー(F)]」とは、少なくとも1個のフッ素原子を含むエチレン性不飽和モノマーを意味することを本明細書では意図する。

【0041】

用語「含水素モノマー[モノマー(H)]」とは、少なくとも1個の水素原子を含み、フッ素原子を含まないエチレン性不飽和モノマーを意味することを本明細書では意図する。

【0042】

用語「少なくとも1種のフッ素化モノマー」は、ポリマー(F)が1種もしくは2種以上のフッ素化モノマーに由来する繰り返し単位を含んでいてもよいことを意味すると理解される。下記において、表現「フッ素化モノマー」は、本発明の目的のためには、複数形

10

20

30

40

50

および単数形の両方で理解される、すなわち、それらが、上に定義されたような 1 種または 2 種以上のフッ素化モノマーの両方を意味すると理解される。

【0043】

用語「少なくとも 1 種の含水素モノマー」は、ポリマー (F) が 1 種もしくは 2 種以上の含水素モノマーに由来する繰り返し単位を含んでいてもよいことを意味すると理解される。下記において、表現「含水素モノマー」は、本発明の目的のためには、複数形および単数形の両方で理解される、すなわち、それらが、上で定義されたような 1 種または 2 種以上の含水素モノマーの両方を意味すると理解される。

【0044】

ポリマー (F) は典型的に、少なくとも 1 種のフッ素化モノマー [モノマー (F)] および、任意選択的に、少なくとも 1 種の含水素モノマー [モノマー (H)] の重合によって得られ得る。

10

【0045】

好適なモノマー (F) の非限定的な例には、とりわけ、以下：

- テトラフルオロエチレンおよびヘキサフルオロプロペンなどの $C_2 \sim C_8$ パーフルオロオレフィン；
- フッ化ビニリデン、フッ化ビニル、1, 2 - ジフルオロエチレンおよびトリフルオロエチレンなどの、 $C_2 \sim C_8$ 水素化フルオロオレフィン；
- 式 $CH_2 = CH - R_{f0}$ のパーフルオロアルキルエチレン（式中、 R_{f0} は $C_1 \sim C_6$ パーフルオロアルキルである）；
- クロロトリフルオロエチレンなどの、クロロ - および / または ブロモ - および / または ヨード - $C_2 \sim C_6$ フルオロオレフィン；
- 式 $CF_2 = CFOR_{f1}$ （式中、 R_{f1} は、 $C_1 \sim C_6$ フルオロ - または パーフルオロアルキル、例えば、 CF_3 、 C_2F_5 、 C_3F_7 である）の（パー）フルオロアルキルビニルエーテル；
- $CF_2 = CF OX_0$ （式中、 X_0 は、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル基、 $C_1 \sim C_{12}$ オキシアルキル基または、パーフルオロ - 2 - プロポキシ - プロピル基などの、1 個もしくは複数個のエーテル基を有する $C_1 \sim C_{12}$ （パー）フルオロオキシアルキル基である）の（パー）フルオロ - オキシアルキルビニルエーテル；
- 式 $CF_2 = CF OCF_2 OR_{f2}$ （式中、 R_{f2} は、 $C_1 \sim C_6$ のフルオロ - または パーフルオロアルキル基、例えば、 CF_3 、 C_2F_5 、 C_3F_7 などの、または 1 個もしくは複数個のエーテル基を有する $C_1 \sim C_6$ （パー）フルオロオキシアルキル基、例えば、 $-C_2F_5 - O - CF_3$ である）の（パー）フルオロアルキルビニルエーテル；
- 式 $CF_2 = CF OY_0$ （式中、 Y_0 は、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルもしくは（パー）フルオロアルキル基、 $C_1 \sim C_{12}$ オキシアルキル基、または 1 個もしくは複数個のエーテル基を含む $C_1 \sim C_{12}$ （パー）フルオロオキシアルキル基であり、かつ Y_0 は、その酸、酸ハライドまたは塩の形態でカルボン酸またはスルホン酸基を含む）の官能性（パー）フルオロ - オキシアルキルビニルエーテル；
- フルオロジオキソール、好ましくはパーフルオロジオキソールが含まれる。

20

30

【0046】

モノマー (F) が少なくとも 1 個の水素原子を含む場合、それは、水素含有フッ素化モノマー [モノマー (FH)] と称される。

40

【0047】

モノマー (F) は、1 つまたは複数の他のハロゲン原子 (Cl、Br、I) をさらに含むことができる。

【0048】

モノマー (F) が水素原子を含まない場合、それは、パー（ハロ）フッ素化モノマー [モノマー (FX)] と称される。

【0049】

モノマー (F) が例えばフッ化ビニリデン、トリフルオロエチレン、フッ化ビニルなど

50

の水素含有フッ素化モノマー〔モノマー（FH）〕である場合、ポリマー（F）は、少なくとも１種のモノマー（FH）に、および任意選択的に、前記モノマー（FH）とは異なる少なくとも１種のモノマー（F）に由来する繰り返し単位を含むポリマーであるかまたはそれは少なくとも１種のモノマー（FH）に、任意選択的に、前記モノマー（FH）とは異なる少なくとも１種のモノマー（F）に、および任意選択的に、少なくとも１種のモノマー（H）に由来する繰り返し単位を含むポリマーであるかいずれかである。

【００５０】

モノマー（F）が例えばテトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、パーフルオロアルキルビニルエーテルなどのパー（ハロ）フッ素化モノマー〔モノマー（FX）〕である場合、ポリマー（F）は、少なくとも１種のモノマー（FX）に、少なくとも１種のモノマー（H）に、および任意選択的に、前記モノマー（FX）とは異なる少なくとも１種のモノマー（F）に由来する繰り返し単位を含むポリマーである。

10

【００５１】

ポリマー（F）は、非晶質であっても半結晶性であってもよい。

【００５２】

用語「非晶質」は、本明細書ではASTM D3418-08に従って測定して5 J/g未満、好ましくは3 J/g未満、より好ましくは2 J/g未満の融解熱を有するポリマー（F）を意味することが意図されている。

20

【００５３】

用語「半結晶性」は、本明細書ではASTM D3418-08に従って測定した融解熱が10～90 J/g、好ましくは30～60 J/g、より好ましくは35～55 J/gであるポリマー（F）を意味することが意図されている。

【００５４】

ポリマー（F）は、好ましくは半結晶性である。

【００５５】

ポリマー（F）は好ましくは、

- フッ化ビニリデン（VDF）に、および任意選択的に、VDFとは異なる少なくとも１種のモノマー（F）に由来する繰り返し単位を含むポリマー（F-1）、ならびに
 - テトラフルオロエチレン（TFE）およびクロロトリフルオロエチレン（CTFE）から選択される少なくとも１種のモノマー（FX）に、エチレン、プロピレンおよびイソブチレンから選択される少なくとも１種のモノマー（H）に、および任意選択的に、TFEおよび/またはCTFEおよび前記モノマー（H）の全量に基づいて典型的に0.01モル％～30モル％の量の、前記モノマー（FX）とは異なる少なくとも１種のモノマー（F）に由来する繰り返し単位を含むポリマー（F-2）
- からなる群から選択される。

30

【００５６】

ポリマー（F-1）は、好ましくは：

- (a) 少なくとも60モル％、好ましくは少なくとも75モル％、より好ましくは少なくとも85モル％のフッ化ビニリデン（VDF）と；
- (b) 任意選択的に、0.1モル％～15モル％、好ましくは0.1モル％～12モル％、より好ましくは0.1モル％～10モル％の、フッ化ビニル（VF₁）、クロロトリフルオロエチレン（CTFE）、ヘキサフルオロプロペン（HFP）、テトラフルオロエチレン（TFE）、トリフルオロエチレン（TrFE）、パーフルオロメチルビニルエーテル（PMVE）から選択される少なくとも１種のモノマー（F）を含む。

40

【００５７】

上で定義されたとおりのポリマー（F-2）において、モノマー（FX）/モノマー（H）のモル比は、典型的には30：70～70：30である。上で定義されたとおりのポリマー（F-2）において、モノマー（H）は、好ましくは、他のモノマー（H）と任意選択的に組み合わせて、エチレンである。

50

【 0 0 5 8 】

モノマー（F X）が主としてクロロトリフルオロエチレン（C T F E）であるポリマー（F - 2）は、本明細書の下記ではE C T F E コポリマーであると同定される；モノマー（F X）が主としてテトラフルオロエチレン（T F E）であるポリマー（F - 2）は、本明細書の下記ではE T F E コポリマーであると同定される。

【 0 0 5 9 】

ポリマー（F - 2）は、好ましくは：

（a'）35モル％～65モル％、好ましくは45モル％～55モル％、より好ましくは48モル％～52モル％の、クロロトリフルオロエチレン（C T F E）およびテトラフルオロエチレン（T F E）からなる群から選択される少なくとも1種のモノマー（F X）；
（b'）35モル％～65モル％、好ましくは45モル％～55モル％、より好ましくは48モル％～52モル％のエチレン（E）を含む。

10

【 0 0 6 0 】

ポリマー（F - 2）の中では、E C T F E ポリマーが好ましい。

【 0 0 6 1 】

ポリマー（F）は、いっそうより好ましくは上で定義したポリマー（F - 1）から選択される。

【 0 0 6 2 】

ポリマー（F）は、典型的には乳化重合または懸濁重合により得られ得る。

【 0 0 6 3 】

媒体（E L）は典型的に、少なくとも1種の金属塩を含む液状媒体である。

20

【 0 0 6 4 】

本発明の目的のために、用語「液状媒体」は、大気圧下20 で液体状態において1つまたは複数の物質を含む媒体を意味することを意図する。

【 0 0 6 5 】

媒体（E L）は典型的に、1つまたは複数の溶媒（S）を含有しない。

【 0 0 6 6 】

媒体（E L）の液状媒体の選択は、それが金属塩を可溶化するために適しているならば特に限定されない。

【 0 0 6 7 】

金属塩は典型的に、Me I、Me（P F₆）_n、Me（B F₄）_n、Me（C l O₄）_n、Me（ビス（オキサト）ボレート）_n（「Me（B O B）_n」）、Me C F₃ S O₃、Me [N（C F₃ S O₂）₂]_n、Me [N（C₂ F₅ S O₂）₂]_n、Me [N（C F₃ S O₂）（R_F S O₂）]_n（R_FはC₂ F₅、C₄ F₉、C F₃ O C F₂ C F₂である）、Me（A s F₆）_n、Me [C（C F₃ S O₂）₃]_n、Me₂ S_n（式中、Meは金属、好ましくは遷移金属、アルカリ金属またはアルカリ土類金属であり、より好ましくはMeはL i、N a、K、C sであり、nは前記金属の原子価であり、典型的にnは1または2である）からなる群から選択される。

30

【 0 0 6 8 】

金属塩は好ましくは、L i I、L i P F₆、L i B F₄、L i C l O₄、リチウムビス（オキサト）ボレート（“L i B O B”）、L i C F₃ S O₃、L i N（C F₃ S O₂）₂、L i N（C₂ F₅ S O₂）₂、M [N（C F₃ S O₂）（R_F S O₂）]_n（R_FはC₂ F₅、C₄ F₉、C F₃ O C F₂ C F₂である）L i A s F₆、L i C（C F₃ S O₂）₃、L i₂ S_nおよびそれらの組合せからなる群から選択される。

40

【 0 0 6 9 】

組成物（C 1）中の媒体（E L）の量は典型的に、前記媒体（E L）およびポリマー（F）の全重量に基づいて少なくとも40重量％、好ましくは少なくとも50重量％、より好ましくは少なくとも60重量％である。

【 0 0 7 0 】

前記媒体（E L）およびポリマー（F）の全重量に基づいて少なくとも50重量％の媒

50

体 (E L) を含む組成物 (C 1) を使用して非常に良い結果が得られている。

【 0 0 7 1 】

媒体 (E L) 中の金属塩の濃度は有利には少なくとも 0 . 0 1 M 、好ましくは少なくとも 0 . 0 2 5 M 、より好ましくは少なくとも 0 . 0 5 M である。

【 0 0 7 2 】

媒体 (E L) 中の金属塩の濃度は有利には最大でも 1 M 、好ましくは最大でも 0 . 7 5 M 、より好ましくは最大でも 0 . 5 M である。

【 0 0 7 3 】

本発明の第 1 の実施形態によれば、媒体 (E L) は、少なくとも 1 種の金属塩および少なくとも 1 種の有機カーボネートを含む。

10

【 0 0 7 4 】

適した有機カーボネートの非限定的な例には、とりわけ、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネートとプロピレンカーボネートとの混合物、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチル - メチルカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、フルオロエチレンカーボネート、フルオロプロピレンカーボネートおよびそれらの混合物が含まれる。

【 0 0 7 5 】

本発明の第 2 の実施形態によれば、媒体 (E L) は、少なくとも 1 種の金属塩、少なくとも 1 種のイオン液体および、任意選択的に、少なくとも 1 種の有機カーボネートを含む。

20

【 0 0 7 6 】

本発明の目的のために、「イオン液体」という用語は、大気圧下 1 0 0 未満の温度で液体状態において正に荷電したカチオンと負に荷電したアニオンとの組み合わせにより形成される化合物を意味することを意図する。

【 0 0 7 7 】

イオン液体は典型的に、

- 1 つまたは複数の $C_1 \sim C_{30}$ アルキル基を場合により含有するイミダゾリウム、ピリジニウム、ピロリジニウムおよびピペリジニウムイオンからなる群から選択される正に荷電したカチオン、および
- ハライド、過フッ素化アニオンおよびボレートからなる群から選択される負に荷電したアニオンを含有する。

30

【 0 0 7 8 】

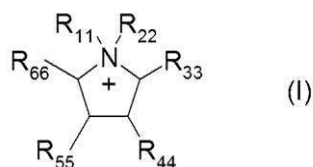
$C_1 \sim C_{30}$ アルキル基の非限定的な例には、とりわけ、メチル、エチル、プロピル、イソ - プロピル、*n* - ブチル、イソブチル、*sec* - ブチル、*t* - ブチル、ペンチル、イソペンチル、2, 2 - ジメチル - プロピル、ヘキシル、2, 3 - ジメチル - 2 - ブチル、ヘプチル、2, 2 - ジメチル - 3 - ペンチル、2 - メチル - 2 - ヘキシル、オクチル、4 - メチル - 3 - ヘプチル、ノニル、デシル、ウンデシルおよびドデシル基が含まれる。

【 0 0 7 9 】

イオン液体の正に荷電したカチオンは好ましくは、

- 式 (I) :

40

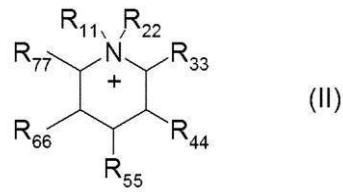


(式中、互いに等しいかもしくは異なる、 R_{11} および R_{22} は独立して、 $C_1 \sim C_8$ アルキル基を表わし、互いに等しいかもしくは異なる、 R_{33} 、 R_{44} 、 R_{55} および R_{66} は独立して、水素原子または $C_1 \sim C_{30}$ アルキル基、好ましくは $C_1 \sim C_{18}$ アルキル基、より好ましくは $C_1 \sim C_8$ アルキル基を表わす) のピロリジニウムカチオン、およ

50

び

- 式 (I I) :

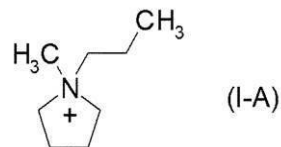


(式中、互いに等しいかもしくは異なる、 R_{11} および R_{22} は独立して、 $C_1 \sim C_8$ アルキル基を表わし、互いに等しいかもしくは異なる、 R_{33} 、 R_{44} 、 R_{55} 、 R_{66} および R_{77} は独立して、水素原子または $C_1 \sim C_{30}$ アルキル基、好ましくは $C_1 \sim C_8$ アルキル基、より好ましくは $C_1 \sim C_8$ アルキル基を表わす) のピペリジニウムカチオンからなる群から選択される。

【 0 0 8 0 】

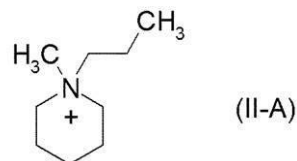
イオン液体の正に荷電したカチオンはより好ましくは、

- 式 (I - A) :



のピロリジニウムカチオン、

- 式 (I I - A) :

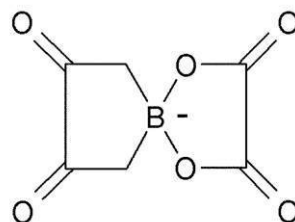


のピペリジニウムカチオンからなる群から選択される。

【 0 0 8 1 】

イオン液体の負に荷電したアニオンは好ましくは、

- 式 $(SO_2CF_3)_2N^-$ のビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド、
- 式 PF_6^- のヘキサフルオロホスフェート、
- 式 BF_4^- のテトラフルオロボレート、および
- 式 :



のオキサロボレートからなる群から選択される。

【 0 0 8 2 】

イオン液体はさらにより好ましくは、上で定義された式 (I - A) のピロリジニウムカ

10

20

30

40

50

チオンと、式 $(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2\text{N}^-$ のビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド、式 PF_6^- のヘキサフルオロホスフェートおよび式 BF_4^- のテトラフルオロボレートからなる群から選択される過フッ素化アニオンとを含有する。

【0083】

溶媒 (S) の選択は、それがポリマー (F) を可溶化するために適しているならば特に限定されない。

【0084】

溶媒 (S) は典型的に、

- 脂肪族、脂環式もしくは芳香族エーテルオキシド、より具体的には、ジエチルオキシド、ジプロピルオキシド、ジイソプロピルオキシド、ジブチルオキシド、メチル tert
- ブチルエーテル、ジペンチルオキシド、ジイソペンチルオキシド、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、ベンジルオキシド；ジオキサン、テトラヒドロフラン、
- グリコールエーテル類、例えば、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールモノベンジルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノ - n - ブチルエーテル；
- エチレングリコールメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテートおよびエチレングリコールモノブチルエーテルアセテートなどのグリコールエーテルエステル；
- メチルアルコール、エチルアルコール、ジアセトンアルコールなどのアルコール、
- アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノン、イソホロンなどのケトン；
- イソプロピルアセテート、n - ブチルアセテート、メチルアセトアセテート、ジメチルフタレートおよび γ - ブチrolakton などの線状または環状エステル類；
- N, N - ジエチルアセトアミド、N, N - ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミドおよび N - メチル - 2 - ピロリドンなどの線状または環状アミド、ならびに
- ジメチルスルホキシド

からなる群から選択される。

【0085】

本発明の目的のために、用語「導電剤 [化合物 (C)]」は、電子導電率を電極に与えることができる化合物を意味することを意図する。

【0086】

化合物 (C) は典型的に、カーボンブラック、カーボンナノチューブ、黒鉛粉末、黒鉛繊維などの炭質材料およびニッケルおよびアルミニウム粉末または繊維などの金属粉末または繊維からなる群から選択される。

【0087】

組成物 (C2) は好ましくは、

- 少なくとも1種の官能性部分フッ素化フルオロポリマー [ポリマー (FF)]、
- 少なくとも1種の電気活性化化合物 [化合物 (EA)]、
- 少なくとも1種の有機溶媒 [溶媒 (S)] および
- 任意選択的に、少なくとも1種の導電剤 [化合物 (C)] を含む。

【0088】

本発明の目的のために、用語「官能性部分フッ素化フルオロポリマー [ポリマー (FF)]」は、少なくとも1つの末端官能基 [モノマー (HF)] を含む含水素モノマーをさらに含むポリマー (F) を意味することを意図する。

【0089】

ポリマー (FF) は、好ましくは少なくとも0.01モル%、より好ましくは少なくと

10

20

30

40

50

も 0.05 モル %、さらにより好ましくは少なくとも 0.1 モル % の少なくとも 1 種のモノマー (HF) に由来する繰り返し単位を含む。

【0090】

ポリマー (FF) は、好ましくは最大でも 20 モル %、より好ましくは最大でも 15 モル %、さらにより好ましくは最大でも 10 モル %、最も好ましくは最大でも 3 モル % の少なくとも 1 種のモノマー (HF) に由来する繰り返し単位を含む。

【0091】

ポリマー (FF) 中のモノマー (HF) 繰り返し単位の平均モル百分率の測定は、任意の好適な方法によって行うことができる。酸 - 塩基滴定法 (例えば、アクリル酸含有量の測定によく適している) を、NMR 法 (側鎖に脂肪族水素原子を含むモノマー (HF) の定量化に好適である) を、ポリマー (FF) 製造中に供給された全モノマー (HF) および未反応の残存モノマー (HF) に基づく重量バランスをとりわけ挙げることができる。

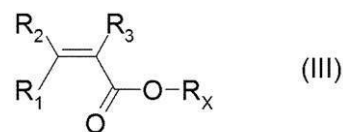
10

【0092】

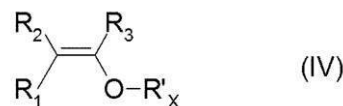
モノマー (HF) は典型的に、ヒドロキシル末端基およびカルボン酸末端基から選択される少なくとも 1 つの末端官能基を含む。

【0093】

モノマー (HF) は好ましくは、式 (III) の (メタ) アクリルモノマーおよび式 (IV) のビニルエーテルモノマー：



20



(式中、互いに等しいかもしくは異なる、 R_1 、 R_2 および R_3 のそれぞれは独立して、水素原子または $C_1 \sim C_3$ 炭化水素基であり、 R_X は、水素原子または少なくとも 1 つのヒドロキシル基を含む $C_1 \sim C_5$ 炭化水素基であり、 R'_X は、少なくとも 1 つのヒドロキシル基を含む $C_1 \sim C_5$ 炭化水素基である) からなる群から選択される。

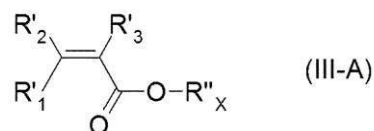
30

【0094】

モノマー (HF) はより好ましくは、上で定義された式 (III) に適合する。

【0095】

モノマー (HF) はさらにより好ましくは、式 (III-A)：



40

(式中、 R'_1 、 R'_2 および R'_3 は、水素原子であり、 R''_X は、水素原子であるか少なくとも 1 つのヒドロキシル基を含む $C_1 \sim C_5$ 炭化水素基である) に適合する。

【0096】

モノマー (HF) の非限定的な例としては、とりわけ、アクリル酸、メタクリル酸、ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、ヒド

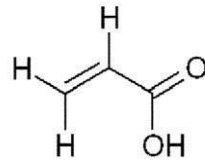
50

ロキシエチルヘキシル（メタ）アクリレートが挙げられる。

【 0 0 9 7 】

モノマー（ H F ）はさらにより好ましくは、以下のもの：

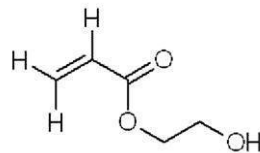
- 式：



10

のアクリル酸（ A A ）、

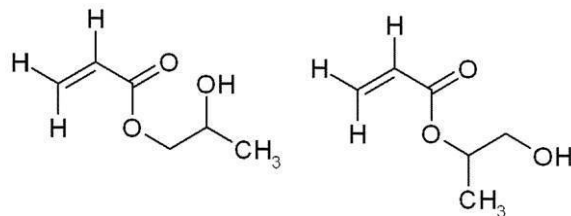
- 式：



のヒドロキシエチルアクリレート（ H E A ）、

20

- 式：



のいずれかの 2 - ヒドロキシプロピルアクリレート（ H P A ）、

30

- およびそれらの混合物

から選択される。

【 0 0 9 8 】

組成物（ C 2 ）のポリマー（ F F ）は好ましくは、フッ化ビニリデン（ V D F ）に、ヒドロキシル末端基およびカルボン酸末端基および、任意選択的に、 V D F とは異なる少なくとも 1 種のモノマー（ F ）から選択される少なくとも 1 つの末端官能基を含む少なくとも 1 種のモノマー（ H F ）に由来する繰り返し単位を含むポリマー（ F F - 1 ）である。

【 0 0 9 9 】

ポリマー（ F F - 1 ）は、好ましくは：

（ a a ）少なくとも 6 0 モル %、好ましくは少なくとも 7 5 モル %、より好ましくは少なくとも 8 5 モル % のフッ化ビニリデン（ V D F ）；

40

（ b b ）任意選択的に、 0 . 1 モル % ~ 1 5 モル %、好ましくは 0 . 1 モル % ~ 1 2 モル %、より好ましくは 0 . 1 モル % ~ 1 0 モル % の、フッ化ビニル（ V F ₁ ）、クロロトリフルオロエチレン（ C T F E ）、ヘキサフルオロプロペン（ H F P ）、テトラフルオロエチレン（ T F E ）、トリフルオロエチレン（ T r F E ）、パーフルオロメチルビニルエーテル（ P M V E ）から選択される少なくとも 1 種のモノマー（ F ）；および

（ c c ） 0 . 0 1 モル % ~ 2 0 モル %、好ましくは 0 . 0 5 モル % ~ 1 8 モル %、より好ましくは 0 . 1 モル % ~ 1 0 モル % の上で定義されたような式（ I I I ）の少なくとも 1 種のモノマー（ H F ）

を含む。

50

【 0 1 0 0 】

複合電極 [電極 (C E)] は好ましくは、

- 金属基材と、
- 前記金属基材の 1 つの表面上に直接に接着され、少なくとも 1 種の官能性部分フッ素化フルオロポリマー [ポリマー (F F)]、少なくとも 1 種の電気活性化合物 [化合物 (E A)] および、任意選択的に、少なくとも 1 種の導電剤 [化合物 (C)] を含む組成物から製造される少なくとも 1 つの層 [層 (L 1)] と、
- 前記層 (L 1) に直接に接着され、少なくとも 1 種の部分フッ素化フルオロポリマー [ポリマー (F)]、少なくとも 1 種の電気活性化合物 [化合物 (E A)]、少なくとも 1 種の金属塩を含む電解質媒体 [媒体 (E L)] および、任意選択的に、少なくとも 1 種の導電剤 [化合物 (C)] を含む組成物から製造される少なくとも 1 つの層 [層 (L 2)] とを含む。

10

【 0 1 0 1 】

本発明の実施形態によれば、組成物 (C 1) は、

- 少なくとも 1 種のフッ素化モノマー [モノマー (F)] に、および少なくとも 1 つのヒドロキシル末端基を含む少なくとも 1 種の含水素モノマー [モノマー (H_OH)] に由来する繰り返し単位を含む少なくとも 1 種の官能性部分フッ素化ポリマー [ポリマー (F F - 2)]、
- 式 (V) :

$$X_{4-m} A Y_m$$
(式中、m は、1 ~ 4、特定の実施形態によれば、1 ~ 3 の整数であり、A は、S i、T i および Z r からなる群から選択される金属であり、Y は、加水分解性基であり、X は、場合により 1 つまたは複数の官能基を含む、炭化水素基である) の少なくとも 1 種の金属化合物 [化合物 (M)] と、
- 少なくとも 1 種の電気活性化合物 [化合物 (E A)] と、
- 少なくとも 1 種の金属塩を含む電解質媒体 [媒体 (E L)] と、
- 少なくとも 1 種の有機溶媒 [溶媒 (S)] と、
- 任意選択的に、少なくとも 1 種の導電剤 [化合物 (C)] とを含む。

20

30

【 0 1 0 2 】

モノマー (H_OH) は典型的に、上で定義された式 (I I I) (式中、R_x は、少なくとも 1 つのヒドロキシル基を含む C₁ ~ C₅ 炭化水素部分である) の (メタ) アクリルモノマー、および上で定義された式 (I V) のビニルエーテルモノマーからなる群から選択される。

【 0 1 0 3 】

モノマー (H_OH) は好ましくは、上で定義された式 (I I I) (式中、R_x は、少なくとも 1 つのヒドロキシル基を含む C₁ ~ C₅ 炭化水素部分である) に適合する。

【 0 1 0 4 】

モノマー (H_OH) はより好ましくは、上で定義された式 (I I I - A) (式中、R'_x は、少なくとも 1 つのヒドロキシル基を含む C₁ ~ C₅ 炭化水素部分である) に適合する。

40

【 0 1 0 5 】

モノマー (H_OH) の非限定的な例には、特に、ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、ヒドロキシエチルヘキシル (メタ) アクリレートが含まれる。

【 0 1 0 6 】

ポリマー (F F - 2) は、少なくとも 1 種のモノマー (H_OH) に由来する繰り返し単位を、好ましくは少なくとも 0 . 0 1 モル %、より好ましくは少なくとも 0 . 0 5 モル %、さらにより好ましくは少なくとも 0 . 1 モル % 含む。

50

【 0 1 0 7 】

ポリマー（ F F - 2 ）は、少なくとも 1 種のモノマー（ H_o H ）に由来する繰り返し単位を、好ましくは多くとも 2 0 モル %、より好ましくは多くとも 1 5 モル %、さらにより好ましくは多くとも 1 0 モル %、最も好ましくは多くとも 3 モル % 含む。

【 0 1 0 8 】

ポリマー（ F F - 2 ）は好ましくは、フッ化ビニリデン（ V D F ）に、少なくとも 1 種のモノマー（ H_o H ）に、および任意選択的に、 V D F とは異なる少なくとも 1 種のモノマー（ F ）に由来する繰り返し単位を含む。

【 0 1 0 9 】

ポリマー（ F F - 2 ）は、より好ましくは、
 （ a a ' ）少なくとも 6 0 モル %、好ましくは少なくとも 7 5 モル %、より好ましくは少なくとも 8 5 モル % のフッ化ビニリデン（ V D F ）と、
 （ b b ' ）任意選択的に、 0 . 1 モル % ~ 1 5 モル %、好ましくは 0 . 1 モル % ~ 1 2 モル %、より好ましくは 0 . 1 モル % ~ 1 0 モル % の、フッ化ビニル（ V F₁ ）、クロロトリフルオロエチレン（ C T F E ）、ヘキサフルオロプロピレン（ H F P ）、テトラフルオロエチレン（ T F E ）、トリフルオロエチレン（ T r F E ）、パーフルオロメチルビニルエーテル（ P M V E ）から選択される少なくとも 1 種のモノマー（ F ）と、
 （ c c ' ） 0 . 0 1 モル % ~ 2 0 モル %、好ましくは 0 . 0 5 モル % ~ 1 8 モル %、より好ましくは 0 . 1 モル % ~ 1 0 モル % の上で定義された式（ I I I ）の少なくとも 1 種のモノマー（ H_o H ）（式中、R_x は、少なくとも 1 つのヒドロキシル基を含む C₁ ~ C₅ 炭化水素部分である）とを含む。

10

20

【 0 1 1 0 】

上で定義した式（ V ）の化合物（ M ）が少なくとも 1 つの官能基を含む場合、それは官能性化合物（ M ）と称される； X 基と Y 基のいずれも官能基を含まない場合、上で定義した式（ V ）の化合物（ M ）は非官能性化合物（ M ）と称される。

【 0 1 1 1 】

非官能性化合物（ M ）は典型的に、式（ V - A ）：



（式中、m₁ は 1 ~ 4 の整数であり、A は S i、T i および Z r からなる群から選択される金属であり、Y は加水分解性基であり、X¹ は炭化水素基である）を有する。

30

【 0 1 1 2 】

官能性化合物（ M ）は典型的に、式（ V - B ）：



（式中、m は 1 ~ 3 の整数であり、A は、S i、T i および Z r からなる群から選択される金属であり、Y は、加水分解性基であり、X₂ は、1 つまたは複数の官能基を含む炭化水素基である）を有する。

【 0 1 1 3 】

本発明の方法には、1 種または複数種の官能性化合物（ M ）および 1 種または複数種の非官能性化合物（ M ）の混合物を使用することができる。

40

【 0 1 1 4 】

化合物（ M ）の加水分解性基 Y の選択は、それが適切な条件下で - O - A ≡ 結合の形成を可能にするならば特に限定されない。加水分解性基 Y は典型的に、ハロゲン原子（好ましくは塩素原子である）、ヒドロカルボキシ基、アシルオキシ基およびヒドロキシル基からなる群から選択される。

【 0 1 1 5 】

化合物（ M ）は好ましくは、式（ V I ）：



（式中、m' は、1 ~ 4、および特定の実施形態によれば、1 ~ 3 の整数であり、A は、S i、T i および Z r からなる群から選択される金属であり、R^A および R^B は、互いに

50

および各出現時に等しいかまたは異なり、任意選択的に 1 つまたは複数の官能基を含む $C_1 \sim C_{18}$ 炭化水素基から独立して選択される) に適合する。

【0116】

官能基の非限定的な例には、とりわけ、イソシアネート基、エポキシ基、カルボン酸基 (その酸、エステル、アミド、無水物、塩もしくはハライドの形態)、スルホン酸基 (その酸、エステル、塩もしくはハライドの形態)、ヒドロキシル基、リン酸基 (その酸、エステル、塩もしくはハライドの形態)、チオール基、アミン基、第 4 級アンモニウム基、エチレン性不飽和基 (ビニル基など)、シアノ基、尿素基、有機シラン基、芳香族基が含まれる。

【0117】

化合物 (M) が非官能性化合物 (M) である場合、それは好ましくは、式 (VI - A) :



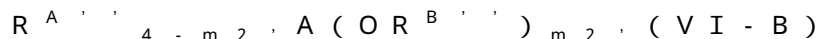
(式中、 m_1 は 1 ~ 4 の整数であり、A は Si、Ti および Zr からなる群から選択される金属であり、 $R^{A'}$ および $R^{B'}$ は、互いにかつ出現ごとに等しいかもしくは異なり、 $C_1 \sim C_{18}$ 炭化水素基から独立して選択される) に適合する。

【0118】

適した非官能性化合物 (M) の例には、特に、トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン (TEOS)、テトラメチルタタネート、テトラエチルタタネート、テトラ - n - プロピルタタネート、テトライソプロピルタタネート、テトラ - n - ブチルタタネート、テトラ - イソブチルタタネート、テトラ - tert - ブチルタタネート、テトラ - n - ペンチルタタネート、テトラ - n - ヘキシルタタネート、テトライソオクチルタタネート、テトラ - n - ラウリルタタネート、テトラエチルジルコネート、テトラ - n - プロピルジルコネート、テトライソプロピルジルコネート、テトラ - n - ブチルジルコネート、テトラ - sec - ブチルジルコネート、テトラ - tert - ブチルジルコネート、テトラ - n - ペンチルジルコネート、テトラ - tert - ペンチルジルコネート、テトラ - tert - ヘキシルジルコネート、テトラ - n - ヘプチルジルコネート、テトラ - n - オクチルジルコネート、テトラ - n - ステアリルジルコネートが含まれる。

【0119】

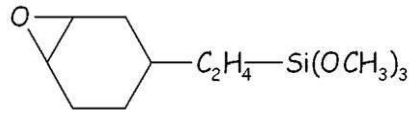
化合物 (M) が官能性化合物 (M) である場合、それは好ましくは、式 (VI - B) :



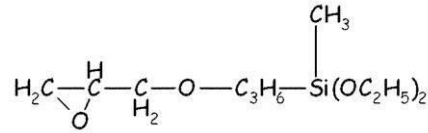
(式中、 m_2 は、1 ~ 3 の整数であり、A は、Si、Ti および Zr からなる群から選択される金属であり、 $R^{A''}$ は、互いにおよび各出現時に等しいかまたは異なり、1 つまたは複数の官能基を含む $C_1 \sim C_{12}$ 炭化水素基である; $R^{B''}$ は、互いにおよび各出現時に等しいかまたは異なり、 $C_1 \sim C_5$ 直鎖もしくは分岐アルキル基であり、好ましくは $R^{B''}$ は、メチルもしくはエチル基である) に適合する。

【0120】

適した官能性化合物 (M) の非限定的な例には、とりわけトリメトキシシリルメチルイソシアネート、トリエトキシシリルメチルイソシアネート、トリメトキシシリルエチルイソシアネート、トリエトキシシリルエチルイソシアネート、トリメトキシシリルプロピルイソシアネート、トリエトキシシリルプロピルイソシアネート、トリメトキシシリルブチルイソシアネート、トリエトキシシリルブチルイソシアネート、トリメトキシシリルペンチルイソシアネート、トリエトキシシリルペンチルイソシアネート、トリメトキシシリルヘキシルイソシアネートおよびトリエトキシシリルヘキシルイソシアネート、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、式 $CH_2 = CHSi(OC_2H_4OCH_3)_3$ のビニルトリスメトキシエトキシシラン、式 :

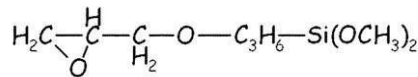


の 2 - (3 , 4 - エポキシシクロヘキシルエチルトリメトキシシラン) 、
式 :



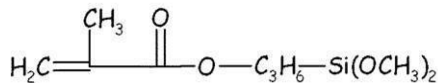
10

のグリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、
式 :

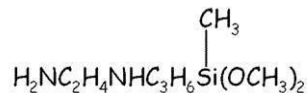


のグリシドキシプロピルトリメトキシシラン、
式 :

20

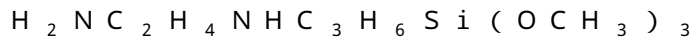


のメタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、
式 :



30

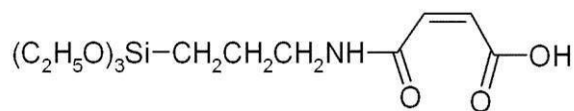
のアミノエチルアミンプロピルメチルジメトキシシラン、
式 :



のアミノエチルアミンプロピルトリメトキシシラン、

3 - アミノプロピルトリエトキシシラン、3 - フェニルアミノプロピルトリメトキシシラン、3 - クロロイソブチルトリエトキシシラン、3 - クロロプロピルトリメトキシシラン、3 - メルカプトプロピルトリエトキシシラン、3 - メルカプトプロピルトリメトキシシラン、n - (3 - アクリロキシ - 2 - ヒドロキシプロピル) - 3 - アミノプロピルトリエトキシシラン、(3 - アクリロキシプロピル) ジメチルメトキシシラン、(3 - アクリロキシプロピル) メチルジクロロシラン、(3 - アクリロキシプロピル) メチルジメトキシシラン、3 - (n - アリルアミノ) プロピルトリメトキシシラン、2 - (4 - クロロスルホンルフェニル) エチルトリメトキシシラン、2 - (4 - クロロスルホンルフェニル) エチルトリクロロシラン、カルボキシエチルシラントリオールおよびそのナトリウム塩、式 :

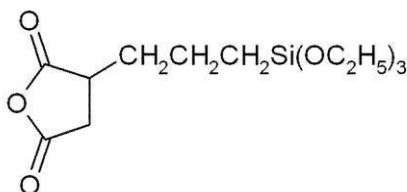
40



のトリエトキシシリルプロピルマレアミド酸、

式 $HOSO_2-CH_2CH_2CH_2-Si(OH)_3$ の 3 - (トリヒドロキシシリル) - 1 - プロパン - スルホン酸、N - (トリメトキシシリルプロピル) エチレン - ジアミン三酢酸およびそのナトリウム塩、式：

10



の 3 - (トリエトキシシリル) プロピルコハク酸無水物、

式 $H_3C-C(O)NH-CH_2CH_2CH_2-Si(OC_2H_5)_3$ のアセトアミドプロピルトリメトキシシラン、式 $Ti(L)_x(OR)_y$ (式中、L はアミン置換アルコキシ基、例えば $OC_2H_4CH_2NH_2$ であり、R はアルキル基であり、x および y は、 $x+y=4$ であるような整数である) のアルカノールアミンチタネートである。

20

【0121】

本発明のこの実施形態の変形形態によれば、組成物 (C1) は、

- 少なくとも 1 種のフッ素化モノマー [モノマー (F)] に、および少なくとも 1 つのヒドロキシル末端基を含む少なくとも 1 種のモノマー (HF) [モノマー (H_{OH})] に由来する繰り返し単位を含む少なくとも 1 種の官能性部分フッ素化ポリマー [ポリマー (FF-2)] と、

- 式 (V-A)：



30

(式中、 m_1 は 1 ~ 4 の整数であり、A は Si、Ti および Zr からなる群から選択される金属であり、Y は加水分解性基であり、 X^1 は炭化水素基である) の少なくとも 1 種の非官能性化合物 (M) と、

- 式 (V-B)：



(式中、 m_2 は、1 ~ 3 の整数であり、A は、Si、Ti および Zr からなる群から選択される金属であり、Y は、加水分解性基であり、 X^2 は、1 つまたは複数の官能基を含む炭化水素基である) の少なくとも 1 種の官能性化合物 (M) と、

- 少なくとも 1 種の電気活性化合物 [化合物 (EA)] と、

- 少なくとも 1 種の金属塩を含む電解質媒体 [媒体 (EL)] と、

40

- 少なくとも 1 種の有機溶媒 [溶媒 (S)] と、

- 任意選択的に、少なくとも 1 種の導電剤 [化合物 (C)] と

を含む。

【0122】

組成物 (C1) の官能性化合物 (M) は好ましくは、上で定義された式 (V-B) (式中、 X^2 は、1 つまたは複数のイソシアネート基を含む炭化水素基である) に適合する。

【0123】

ポリマー (FF-2) と 1 つまたは複数の化合物 (M) とが典型的に、少なくとも 1 種の有機溶媒 [溶媒 (S)] の存在下で反応させられ、それによって

- 少なくとも 1 種のフッ素化モノマー [モノマー (F)] に、および少なくとも 1 種の

50

含水素モノマー [モノマー (H)] に由来する繰り返し単位を含むフッ素化主鎖と、
 - 式 - $O - AY_{m_1-1}X^{1/4-m_1}(M_1-G)$ (式中、 m_1 は 1 ~ 4 の整数であり、 A は Si、Ti および Zr からなる群から選択される金属であり、 Y は加水分解性基であり、 X^1 は炭化水素基である) の末端基を含む少なくとも 1 つのペンダント側鎖と、
 - 任意選択的に、式 - $O - Z - AY_{m_2}X^{2/3-m_2}(M_2-G)$ (式中、 m_2 は 1 ~ 3 の整数であり、 A は Si、Ti および Zr からなる群から選択される金属であり、 Y は加水分解性基であり、 X^2 は、1 つまたは複数の官能基を含む炭化水素基であり、 Z は、1 つまたは複数の官能基を含む炭化水素基である) の末端基を含む少なくとも 1 つのペンダント側鎖とを含む少なくとも 1 種のグラフト化フルオロポリマー [ポリマー (FG)] を含む組成物を提供する。

10

【0124】

ポリマー (FF-2) と、上で定義された式 (V-A) の少なくとも 1 種の非官能性化合物 (M) と上で定義された式 (V-B) の少なくとも 1 種の官能性化合物 (M) (式中、 X^2 は、1 つまたは複数のイソシアネート基を含む炭化水素基である) とが典型的に、少なくとも 1 種の有機溶媒 [溶媒 (S)] の存在下で反応させられ、それによって
 - 少なくとも 1 種のフッ素化モノマー [モノマー (F)] に、および少なくとも 1 種の含水素モノマー [モノマー (H)] に由来する繰り返し単位を含むフッ素化主鎖と、
 - 式 - $O - AY_{m_1-1}X^{1/4-m_1}(M_1-G)$ (式中、 m_1 は 1 ~ 4 の整数であり、 A は Si、Ti および Zr からなる群から選択される金属であり、 Y は加水分解性基であり、 X^1 は炭化水素基である) の末端基を含む少なくとも 1 つのペンダント側鎖と、
 - 式 - $O - C(O) - NH - Z' - AY_{m_2}X^{2/3-m_2}(M_2'-G)$ (式中、 m_2 は 1 ~ 3 の整数であり、 A は Si、Ti および Zr からなる群から選択される金属であり、 Y は加水分解性基であり、 X^2 は、1 つまたは複数の官能基を含む炭化水素基であり、 Z' は、任意選択的に 1 つまたは複数の官能基を含む、炭化水素基である) の末端基を含む少なくとも 1 つのペンダント側鎖とを含む少なくとも 1 種のグラフト化フルオロポリマー [ポリマー (FG)] を含む組成物を提供する。

20

【0125】

ポリマー (FG) は典型的に加水分解および / または縮合を受け、それによって、少なくとも 1 種のフルオロポリマー有機 / 無機ハイブリッド複合物 [ポリマー (FH)] を含む組成物を提供する。

30

【0126】

フルオロポリマー有機 / 無機ハイブリッド複合物 [ポリマー (FH)] は典型的に、ポリマー (FG) によって得られ得る鎖からなるフルオロポリマードメインおよび 1 つまたは複数の化合物 (M) によって得られ得る残基からなる無機ドメインを含み、好ましくはからなる。

【0127】

加水分解および / または縮合は通常、室温でまたは 100 °C より低い温度で加熱時に行なわれる。温度は溶媒 (S) の沸点を考慮して選択される。20 °C ~ 90 °C、好ましくは 20 °C ~ 50 °C の温度が好ましい。

【0128】

加水分解および / または縮合反応は、本発明の方法の工程 (iii) または (iv) のいずれか 1 つの間継続されてもよいということは理解されたい。

40

【0129】

これは当業者により理解されるように、加水分解および / または縮合は、通常、化合物 (M) の性質の関数として、特に水またはアルコールであり得る、低分子量副生成物を生成する。

【0130】

本発明の組成物 (C1) は有利には、少なくとも 1 種の縮合触媒をさらに含む。

【0131】

縮合触媒は、好ましくは有機スズ化合物からなる群から選択される。

50

【 0 1 3 2 】

縮合触媒は典型的に、1つまたは複数の化合物（M）のモルによる全量に基づいて0.1モル%～50モル%の間、好ましくは1モル%～25モル%の間、より好ましくは5モル%～15モル%の間に含まれる量で組成物（C1）に添加される。

【 0 1 3 3 】

本発明の方法において縮合触媒として適した有機スズ化合物の非限定的な例には、とりわけ、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫オキシド、トリブチル錫オキシド、ジオクチル錫オキシド、メチル錫メルカプチド、トリブチル錫クロリドおよびトリブチル錫フルオリドが含まれる。

【 0 1 3 4 】

10

また、酸触媒は典型的に、本発明の組成物（C1）に添加される。

【 0 1 3 5 】

酸触媒の選択は特別には限定されない。酸触媒は典型的には有機酸および無機酸からなる群から選択される。

【 0 1 3 6 】

酸触媒は典型的に、組成物の全重量に基づいて0.5重量%～10重量%の間、好ましくは1重量%～5重量%の間に含まれる量で組成物（C1）に添加される。

【 0 1 3 7 】

酸触媒は、好ましくは有機酸からなる群から選択される。

【 0 1 3 8 】

20

極めて良好な結果は、ギ酸を用いて得られている。

【 0 1 3 9 】

複合電極〔電極（CE）〕は好ましくは、

- 金属基材と、
- 前記金属基材の1つの表面上に直接に接着され、少なくとも1種の官能性部分フッ素化フルオロポリマー〔ポリマー（FF）〕、少なくとも1種の電気活性化合物〔化合物（EA）〕および、任意選択的に、少なくとも1種の導電剤〔化合物（C）〕を含む組成物から製造される少なくとも1つの層〔層（L1）〕と、
- 前記層（L1）に直接に接着され、少なくとも1種のフルオロポリマー有機/無機ハイブリッド複合物〔ポリマー（FH）〕、少なくとも1種の電気活性化合物〔化合物（EA）〕、少なくとも1種の金属塩を含む電解質媒体〔媒体（EL）〕および、任意選択的に、少なくとも1種の導電剤〔化合物（C）〕を含む組成物から製造される少なくとも1つの層〔層（L2）〕とを含む。

30

【 0 1 4 0 】

本発明の電極（CE）は典型的に、25～200 の間に含まれる温度で乾燥される。

【 0 1 4 1 】

乾燥は、大気圧下または真空下のいずれかで行なうことができる。代わりに、乾燥は、改善雰囲気下で、例えば、典型的にはとりわけ水分を除かれた（0.001% v/v未満の水蒸気含有量）、不活性ガス下で行うことができる。

40

【 0 1 4 2 】

乾燥温度は、本発明の電極（CE）からの1つもしくは複数の有機溶媒（S）の蒸発による除去を達成するように選択されるであろう。

【 0 1 4 3 】

本発明の電極（CE）は好ましくは1種または複数種の溶媒（S）を含有しない。

【 0 1 4 4 】

本発明の電極（CE）の層（L1）は典型的に、2μm～100μmの間、好ましくは2μm～50μmの間、より好ましくは5μm～20μmの間に含まれる厚さを有する。

【 0 1 4 5 】

50

本発明の電極（ＣＥ）の層（Ｌ２）は典型的に、 $10\mu\text{m} \sim 500\mu\text{m}$ の間、好ましくは $50\mu\text{m} \sim 250\mu\text{m}$ の間、より好ましくは $70\mu\text{m} \sim 150\mu\text{m}$ の間に含まれる厚さを有する。

【０１４６】

第４の例において、本発明は、

- 正極と、
- 負極と、
- 前記正極および負極の間の、膜と

を含む二次電池に関し、

そこで正極および負極のうちの少なくとも１つが本発明の複合電極〔電極（ＣＥ）〕である。

10

【０１４７】

したがって本発明はまた、正極および負極の間に膜を組み立てる工程を含む、二次電池の製造方法に関し、そこで正極および負極のうちの少なくとも１つが本発明の複合電極〔電極（ＣＥ）〕である。

【０１４８】

本発明の目的のためには、用語「膜」は、それと接触する化学種の透過を抑える不連続の、一般に薄い界面を意味することを意図される。この界面は、均質であっても、すなわち、構造が完全に一様であってもよいし（稠密な膜）、またはそれは、たとえば、有限の寸法の空洞、細孔もしくは穴を含有して、化学的にもしくは物理的に不均一であってもよい（多孔質膜）。

20

【０１４９】

膜は典型的に、無機および有機材料から選択される少なくとも１つの材料を含む組成物から製造される。

【０１５０】

適した有機材料の非限定的な例には、とりわけ、ポリマー（ＦＦ）およびポリマー（ＦＨ）などのポリマー（Ｆ）からなる群から好ましくは選択されるポリマーが含まれる。

【０１５１】

膜は典型的に、少なくとも１つの溶媒（Ｓ）を含む液状媒体と、ポリマー（ＦＦ）およびポリマー（ＦＨ）などのポリマー（Ｆ）からなる群から選択される少なくとも１種のポリマーとを含む組成物を膜に加工する工程と、次いで、それによって提供される膜を乾燥させる工程とによって得られ得る。

30

【０１５２】

膜は好ましくは、上で定義された少なくとも１種の媒体（ＥＬ）をさらに含むポリマー電解質膜である。

【０１５３】

膜は好ましくは、少なくとも１種のポリマー（ＦＨ）および上で定義された少なくとも１種の媒体（ＥＬ）を含む組成物を含む、より好ましくはからなる。

【０１５４】

本発明の第１の実施形態によれば、二次電池は、

40

- 正の複合電極〔電極（ＣＥ_p）〕と、
- 負極〔電極（Ｅ_n）〕と、
- 前記電極（ＣＥ_p）および電極（Ｅ_n）の間の膜と

を含む。

【０１５５】

本発明の第２の実施形態によれば、二次電池は、

- 正の複合電極〔電極（ＣＥ_p）〕と、
- 負の複合電極〔電極（ＣＥ_n）〕と、
- 前記電極（ＣＥ_p）および電極（ＣＥ_n）の間の膜と

を含む。

50

【 0 1 5 6 】

本発明の二次電池は、著しい容量値をより良く示すことが見出された。

【 0 1 5 7 】

また、本発明の方法によって、それによって提供される二次電池中への電解質の注入を有利には避けることによって二次電池を製造できることもわかった。

【 0 1 5 8 】

参照により本明細書に組み込まれる一切の特許、特許出願、および刊行物の開示が用語を不明瞭にさせ得る程度まで本出願の記載と矛盾する場合、本記載が優先するものとする。

【 0 1 5 9 】

本発明は、以下の実施例を参照してこれからより詳細に説明されるが、実施例の目的は、例示的なものであるにすぎず、本発明の範囲を限定するものではない。

【 0 1 6 0 】

原材料

ポリマー (F - A) : V D F - A A コポリマー

ポリマー (F - B) : 約 1 4 8 . 5 ~ 1 4 9 の融点および 2 5 の D M F 中で 0 . 2 8 ~ 0 . 2 9 1 / g の粘度を有する V D F - H F P コポリマー。

ポリマー (F - C) : 1 5 g / 分のメルトフローインデックス (M F I) を有する V D F - H E A (1 モル %) - H F P (2 . 3 モル %) (2 . 1 6 K g 、 2 3 0) 。

T S P I : 3 - (トリエトキシシリル) プロピルイソシアネート

D B T D L : ジブチル錫ジラウレート

L i T F S I : ビス (トリフルオロメタンスルホニル) イミドリチウム塩

T E O S : S i (O C ₂ H ₅) ₄

黒鉛 : 7 5 % の S M G H E 2 (H i t a c h i C h e m i c a l C o . , L t d .) / 2 5 % の T I M R E X (登録商標) S F G 6

【 0 1 6 1 】

電極の接着試験

電極の層 (L 1) と層 (L 2) との間の中間層の接着強さを以下の手順に従って測定した : S C O T C H (登録商標) 3 M 4 6 7 M 接着剤のストライプをステンレス鋼ブラック上に強固に付着させ、ストライプの他方の面を電極に付着させた。ステンレス鋼ロールでそれを 3 回押しつけることによって電極へのこのストライプの接着強さを強化した。標準離層を 1 8 0 ° で測定し、力を N / m 単位で測定した。引張り速度は室温で 3 0 0 m m / 分であった。

複合電極の作製の一般的手順

第 1 の層 [層 (L 1)] の作製の一般的手順

【 0 1 6 2 】

N - メチル 2 - ピロリドン (N M P) 中のポリマー (F - A) の 1 2 重量 % 溶液を 6 0 で調製し、次いで室温にした。

【 0 1 6 3 】

アノード : 黒鉛をそのように得られた溶液に重量比 9 6 / 4 (黒鉛 / ポリマー (F - A)) で添加した。

【 0 1 6 4 】

カソード : 5 0 重量 % の C - N E R G Y (登録商標) S U P E R C 6 5 カーボンブラックならびに 5 0 重量 % の V G C F (登録商標) 炭素繊維 (C F) および L i F e P O ₄ (L F P) のブレンドを含む組成物をそのように得られた溶液に重量比 9 5 . 5 / 4 . 5 ((C F + L F P) / ポリマー (F - A)) で添加した。C F / L F P 重量比は 4 / 9 6 であった。

【 0 1 6 5 】

キャストリング手順

テープキャストリング装置 (ドクターブレード) を使用して溶液混合物を一定の厚さで

10

20

30

40

50

金属コレクター上に塗布した。厚さは、ナイフと金属コレクターとの間の距離によって制御された。アノードもカソードもどちらも層（L1）の厚さは約15 μmであった。

【0166】

NMPは一晩の間60℃で乾燥させることによって蒸発され、電極が得られた。

【0167】

第2の層[層（L2）]の作製のための一般的手順

（I）ゲルポリマー[層（L2-A）]

アセトン中のポリマー（F-B）の溶液を60℃で調製し、次いで室温にした。

【0168】

次の工程において、電解質媒体が添加され、前記電解質媒体は、その中にLiTFSI（1モル/L）が溶解され且つビニレンカーボネート（VC）（2重量%）が最後に添加されるエチレンカーボネート（EC）/プロピレンカーボネート（PC）の混合物（1/1体積比）からなった。

10

【0169】

重量比[$m_{\text{電解質}} / (m_{\text{電解質}} + m_{\text{ポリマー (F-B)}}$)]は66%であった。

【0170】

アノード：黒鉛をそのように得られた溶液に重量比85/15（黒鉛/ポリマー（F-B））で添加した。

【0171】

カソード：50重量%のC-ENERGY（登録商標）SUPER C65カーボンブラックならびに50重量%のVGCf（登録商標）炭素繊維（CF）およびLiFePO₄（LFP）のブレンドを含む組成物をそのように得られた溶液に重量比85/15（（CF+LFP）/ポリマー（F-B））で添加した。CF/LFP重量比は4/96であった。

20

【0172】

（II）ゲルハイブリッドポリマー[層（L2-B）]

アセトン中のポリマー（F-C）の15重量%溶液を60℃で調製し、次いで室温にした。次に、DBTDL（10モル%のTSPi）を溶液中に混合し、60℃で均質化した。次にTSPi（ポリマー（F-C）に対して1.1モル%）を室温で添加した。再び、溶液を60℃で均質化し、室温にした。

30

【0173】

次の工程において、電解質媒体が添加され、前記電解質媒体は、その中にLiTFSI（1モル/L）が溶解され且つビニレンカーボネート（VC）（2重量%）が最後に添加されるエチレンカーボネート（EC）/プロピレンカーボネート（PC）の混合物（1/1体積比）からなった。

【0174】

重量比[$m_{\text{電解質}} / (m_{\text{電解質}} + m_{\text{ポリマー (F-C)}}$)]は66%であった。

【0175】

60℃で均質化の後、蟻酸を添加した。次いで溶液を室温にし、TEOSをそれに添加した。

40

【0176】

TEOSがSiO₂に完全に変換すると仮定して、TEOSの量を重量比($m_{\text{SiO}_2} / m_{\text{ポリマー (F-C)}}$)から計算した。この比は10%であった。

【0177】

蟻酸の量を以下の式から計算した：

$$n_{\text{蟻酸}} / n_{\text{TEOS}} = 7.8$$

【0178】

アノード：黒鉛をそのように得られた溶液に重量比85/15（黒鉛/ポリマー（F-C））で添加した。

【0179】

50

カソード：50重量%のC-ENERGY（登録商標）SUPER C65カーボンブラックならびに50重量%のVGCf（登録商標）炭素繊維（CF）および LiFePO_4 （LFP）のブレンドを含む組成物をそのように得られた溶液に重量比85/15（（CF + LFP）/ポリマー（F-C））で添加した。CF/LFP重量比は4/96であった。

【0180】

キャストイング手順

テーブルキャストイング装置（ドクターブレード）を使用して溶液混合物を一定の厚さで金属コレクター上に塗布した。厚さは、ナイフと金属コレクターとの間の距離によって制御された。乾燥後のアノードの層（L2）の厚さは約120 μm であった。乾燥後のカソードの層（L2）の厚さは約250 μm であった。

10

【0181】

電極の層（L1）上に層（L2）を適切に塗布するために必要ならばより多くのアセトンを追加することによって分散体の粘度を調節した。

【0182】

溶媒が溶液混合物から急速に蒸発させられ、ゲル電極が得られた。

【0183】

膜の調製のための一般手順

溶液混合物の調製

ポリマー（F-C）（1.5 g）を60 の8.5 gのアセトンに溶解し、それによって15重量%のポリマー（F-C）を含有する溶液をもたらした。溶液は、室温で均質化後に均質且つ透明であった。次に、DBTDL（0.015 g）を添加した。溶液を60 で均質化し、次いで室温にした。TSPi（0.060 g）をそれに添加した。DBTDLの量は、TSPiに対して10モル%であると計算された。TSPiそれ自体は、ポリマー（F-C）に対して1.1モル%であると計算された。再び、溶液を60 で均質化し、次いでそれを約90分間60 のままにしておき、TSPiのイソシアネート官能基をポリマー（F-C）のヒドロキシル基と反応させた。次に、溶液を室温にした。

20

【0184】

次の工程において、電解質媒体が添加され、前記電解質媒体は、その中にLiTFSI（1モル/L）が溶解され且つビニレンカーボネート（VC）（2重量%）が最後に添加されるエチレンカーボネート（EC）/プロピレンカーボネート（PC）の混合物（1/1体積比）からなった。

30

【0185】

重量比 $\left[m_{\text{電解質}} / (m_{\text{電解質}} + m_{\text{ポリマー(F-C)}}) \right]$ は66%であった。

【0186】

60 で均質化の後、蟻酸を添加した。溶液を60 で均質化し、次いで室温にした。TEOSをそれに添加した。

【0187】

TEOSが SiO_2 に完全に変換すると仮定して、TEOSの量を重量比 $(m_{\text{SiO}_2} / m_{\text{ポリマー(F-C)}})$ から計算した。この比は10%であった。

40

【0188】

蟻酸の量を以下の式から計算した：

$$n_{\text{蟻酸}} / n_{\text{TEOS}} = 7.8$$

【0189】

溶液のキャストイング：膜形成

テーブルキャストイング装置（ドクターブレード）を使用して溶液混合物を一定の厚さでPET基材上に塗布した。厚さは、ナイフとPETフィルムとの間の距離によって制御された。本発明者らは、150 μm の値を使用した。

【0190】

溶媒は溶液混合物から急速に蒸発され、膜が得られた。数時間後に、膜がPET基材が

50

ら分離された。そのように得られた膜は、 $20\text{ }\mu\text{m}$ の一定厚さを有した。

【0191】

実施例1 - アノード

アノードは、

- 金属コレクター、
- 上に詳述されたように作製された層(L1)、および
- 上に詳述されたように作製された層(L2 - B)から形成された。

接着強さ：層(L1)と層(L2 - B)との間に 34 N/m の力が測定された。

層(L1)は金属コレクターに十分に接着された。

【0192】

比較例1 - アノード

アノードは、

- 金属コレクターおよび
- 上に詳述されたように作製された層(L2 - B)から形成された。

接着強さ：層(L2 - B)と金属コレクターとの間に 0.49 N/m の力が測定された。

層(L2 - B)は金属コレクターに不十分に接着された。

【0193】

実施例2 - カソード

カソードは、

- 金属コレクター、
- 上に詳述されたように作製された層(L1)、および
- 上に詳述されたように作製された層(L2 - B)から形成された。

接着強さ：層(L1)と層(L2 - B)との間に 58 N/m の力が測定された。

層(L1)は金属コレクターに十分に接着された。

【0194】

比較例2 - カソード

カソードは、

- 金属コレクターおよび
- 上に詳述されたように作製された層(L2 - B)から形成された。

層(L2 - B)と金属コレクターとの間に中間層の接着性は観察されなかった。

【0195】

実施例3 - アノード

アノードは、

- 金属コレクター、
- 上に詳述されたように作製された層(L1)、および
- 上に詳述されたように作製された層(L2 - A)から形成された。

接着強さ：層(L1)と層(L2 - A)との間に 150 N/m の力が測定された。

層(L1)は金属コレクターに十分に接着された。

【0196】

比較例3 - アノード

アノードは、

- 金属コレクターおよび
- 上に詳述されたように作製された層(L2 - A)から形成された。

層(L2 - A)と金属コレクターとの間に中間層の接着性は観察されなかった。

【0197】

実施例4 - リチウムイオン電池の製造

コインセルを作製するために、実施例2のカソード((66%でなく)75%の重量比
m電解質/(m電解質+mポリマー(F-C))、(85/15でなく)90/10の(CF+LFP)/ポリマー(F-C)重量比)および(4/96でなく)11/89のCF/LFP重量比を有する)と実施例1のアノードとの間に上述のような膜を置いた。

10

20

30

40

50

【 0 1 9 8 】

種々の放電率でそのように得られたコインセルの放電容量値を、以下の表 1 に示す。

【 0 1 9 9 】

表 1

放電率		平均放電 [mAh/g]	[%]
0,05	放電 D/20	96.3	100
0,1	放電 D/10	80.2	83
0,2	放電 D/5	61.1	63
0,5	放電 D/2	18.3	19
1	放電 D	10.4	10
2	放電 2D	0.02	0.02
0,05	放電 D/20	81.5	85

10

20

【 0 2 0 0 】

比較例 4 :

コインセルを作製するために、上述のような膜を実施例 2 のカソードの層 (L 1) と実施例 1 のアノードの層 (L 1) との間に置いた。

それによって提供される電池は作動しなかった。

【 0 2 0 1 】

このように、本発明の複合電極 [電極 (C E)] は有利には、高い容量値を示す電気化学デバイスを提供できることが見出された。

30

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2015/059923

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. H01M4/04 H01M4/62 H01M4/66
 ADD. H01M4/13 H01M10/052 H01M10/0525

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M

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

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

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	US 2006/032045 A1 (DILO TRADING AG [CH]; NAARMANN HERBERT [DE]; KRUGER FRANZ JOSEF [DE]) 16 February 2006 (2006-02-16) paragraphs [0008] - [0011], [0020] - [0097]; examples 1-6 -----	1,2,6,8, 9,11, 13-15 7,12
X	US 2013/288138 A1 (TIKHONOV KONSTANTIN [US] ET AL) 31 October 2013 (2013-10-31) paragraphs [0119], [0120] -----	9,10
A	JP 2002 319405 A (TOYOTA MOTOR CORP) 31 October 2002 (2002-10-31) paragraphs [0001] - [0040]; example 1 -----	3-5

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

* Special categories of cited documents :

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

3 July 2015

Date of mailing of the international search report

13/07/2015

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel: (+31-70) 340-2040,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Panitz, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2015/059923

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2006032045	A1	16-02-2006	
		AU 2003246680 A1	02-02-2004
		DE 10231319 A1	22-01-2004
		EP 1559155 A2	03-08-2005
		US 2006032045 A1	16-02-2006
		WO 2004008559 A2	22-01-2004

US 2013288138	A1	31-10-2013	NONE

JP 2002319405	A	31-10-2002	NONE

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US

(72)発明者 プラス, オリヴィエ

フランス国 3 8 1 0 0 グルノーブル, アヴェニュー ラ ブリュイエール 1 1 5

(72)発明者 ルオー, エレーヌ

フランス国 3 8 4 2 0 ル ヴェルスー, リュ サン テグジュペリ 2 4 6

(72)発明者 アブスレメ, ジュリオ ア.

イタリア国 2 1 0 4 7 ヴァレーゼ サロンノ, ヴィア ベルガモ 5

Fターム(参考) 5H050 AA02 AA12 AA15 AA19 BA11 BA15 CA01 CA07 CA08 CA09

CB03 CB08 CB11 DA02 DA03 DA09 DA10 DA11 DA18 EA11

EA24 FA02 GA02 GA22 HA02