

(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2019-530167

(P2019-530167A)

(43) 公表日 令和1年10月17日 (2019. 10. 17)

(51) Int.Cl.		F I	テーマコード (参考)	
HO 1 M	4/134 (2010.01)	HO 1 M	4/134	5 H O 2 4
HO 1 M	4/1395 (2010.01)	HO 1 M	4/1395	5 H O 2 9
HO 1 M	4/06 (2006.01)	HO 1 M	4/06	X 5 H O 5 0
HO 1 M	10/0585 (2010.01)	HO 1 M	10/0585	
HO 1 M	6/16 (2006.01)	HO 1 M	6/16	C
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 22 頁)				
(21) 出願番号	特願2019-515509 (P2019-515509)		(71) 出願人	513092877
(86) (22) 出願日	平成29年9月12日 (2017. 9. 12)			ソルベイ スペシャルティ ポリマーズ
(85) 翻訳文提出日	令和1年5月10日 (2019. 5. 10)			イタリー エス. ビー. エー.
(86) 国際出願番号	PCT/EP2017/072791			イタリア国 イー 2 0 0 2 1 ミラノ ボ
(87) 国際公開番号	W02018/054715			ッラーテ, ヴィアーレ ロンバルディア
(87) 国際公開日	平成30年3月29日 (2018. 3. 29)			, 2 0
(31) 優先権主張番号	16190156.6		(74) 代理人	110002077
(32) 優先日	平成28年9月22日 (2016. 9. 22)			園田・小林特許業務法人
(33) 優先権主張国・地域又は機関	欧州特許庁 (EP)		(72) 発明者	メルロ, ルカ
				イタリア国 2 2 0 3 0 コモ モントル
				ファノ, ヴィア モレラ 3 1 / デイ
			(72) 発明者	ハモン, クリスティーヌ
				イタリア国 2 0 0 2 1 ミラノ ボッラ
				ーテ, ヴィア カドゥーティ ボラッテ
				ジ 1 6
				最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 活性金属のコーティングのための組成物

(57) 【要約】

本発明は、少なくとも 1 つの側においてポリマー組成物でコーティングされる金属層を含む多層アセンブリ、前記アセンブリの調製方法および前記多層アセンブリを含む電気化学セルを提供する。

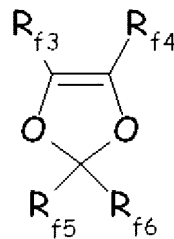
【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

多層アセンブリであって、

- 金属元素であって、リチウム、ナトリウム、マグネシウム、亜鉛または前記金属元素とケイ素およびスズの少なくとも 1 つとの合金からなる群から選択される、そのゼロ酸化状態における金属元素から実質的になる、2 つの表面を有する金属層 (a) と；
- (a) の少なくとも 1 つの表面に接着するコーティング層 (b) であって、 $-SO_3Y$ 官能基 (式中、Y は、H、アルカリ金属および NH_4 からなる群から選択される) を有する少なくとも 1 つのフルオロポリマー (F) を含み、(F) は、
 - 少なくとも 1 つの $-SO_2X$ 官能基 (式中、X は、 X' および OM (ここで、 X' は、F、Cl、Br および I からなる群から選択され、および M は、H、アルカリ金属および NH_4 からなる群から選択される) から選択される) を有する少なくとも 1 つのフッ素化オレフィンモノマー (A) と、
 - 少なくとも 1 つのフッ素化オレフィンモノマー (B) であって、
 - テトラフルオロエチレンなどの $C_2 \sim C_8$ パーフルオロオレフィン；
 - フッ化ビニリデン (VDF) および 1, 2 - ジ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；
 - クロロトリフルオロエチレン (CTFE) およびプロモトリフルオロエチレンなどの $C_2 \sim C_8$ クロロ - 、および / または ブロモ - 、および / または ヨード - フルオロオレフィン；
 - 式 $CF_2 = CFOR_{f1}$ (式中、 R_{f1} は、 $C_1 \sim C_6$ フルオロアルキル、例えば $-CF_3$ 、 $-C_2F_5$ 、 $-C_3F_7$ である) のフルオロアルキルビニルエーテル；
 - 式 $CF_2 = CFOR_{o1}$ (式中、 R_{o1} は、1 つ以上のエーテル基を有する $C_1 \sim C_{12}$ フルオロ - オキシアルキル基、例えばパーフルオロ - 2 - プロポキシ - プロピル基である) のフルオロ - オキシアルキルビニルエーテル；
 - 式 $CF_2 = CFOCF_2OR_{f2}$ (式中、 R_{f2} は、 $C_1 \sim C_6$ フルオロアルキル基、例えば $-CF_3$ 、 $-C_2F_5$ 、 $-C_3F_7$ または 1 つ以上のエーテル基を有する $C_1 \sim C_6$ フルオロオキシアルキル基、例えば $-C_2F_5 - O - CF_3$ である) のフルオロアルキル - メトキシ - ビニルエーテル；
- 式：



(式中、互いに等しいかまたは異なる R_{f3} 、 R_{f4} 、 R_{f5} 、 R_{f6} の各々は、独立して、フッ素原子、1 つ以上のエーテル酸素原子を任意選択的に含む $C_1 \sim C_6$ フルオロアルキル基、例えば $-CF_3$ 、 $-C_2F_5$ 、 $-C_3F_7$ 、 $-OCF_3$ 、 $-OCF_2CF_2OCF_3$ である)

のフルオロジオキソール (MDO)

からなる群から選択される少なくとも 1 つのフッ素化オレフィンモノマー (B) とから誘導される繰り返し単位を含む、コーティング層 (b) とを含む多層アセンブリ。

【請求項 2】

フルオロポリマー (F) は、

式： $CF_2 = CF(CF_2)_pSO_2X'$ (式中、p は、0 ~ 10、好ましくは 1 ~ 6 の整数であり、より好ましくは、p は、2 または 3 に等しく、好ましくは、 $X' = F$ である

）のスルホニルハライドフルオロオレフィン；

式： $CF_2 = CF - O - (CF_2)_m SO_2 X'$ （式中、 m は、1～10、好ましくは1～6、より好ましくは2～4の整数であり、さらにより好ましくは、 m は、2に等しく、好ましくは、 $X' = F$ である）のスルホニルハライドフルオロビニルエーテル；

式： $CF_2 = CF - (OCF_2 CF(R_{F1}))_w - O - CF_2 (CF(R_{F2}))_y SO_2 X'$ （式中、 w は、0～2の整数であり、互いに等しいかまたは異なる R_{F1} および R_{F2} は、独立して、F、Clまたは1つ以上のエーテル酸素原子で任意選択的に置換された $C_1 \sim C_{10}$ フルオロアルキル基であり、 y は、0～6の整数であり、好ましくは、 w は、1であり、 R_{F1} は、 $-CF_3$ であり、 y は、1であり、および R_{F2} は、Fであり、好ましくは、 $X' = F$ である）のスルホニルハライドフルオロアルコキシビニルエーテル；

式 $CF_2 = CF - Ar - SO_2 X'$ または $CF_2 = CF - O - Ar - SO_2 X'$ （式中、 Ar は、 $C_5 \sim C_{15}$ 芳香族またはヘテロ芳香族置換基であり、好ましくは、 $X' = F$ である）のスルホニルハライド芳香族フルオロオレフィン

から選択される少なくとも1つのモノマー（A）から誘導される繰り返し単位を含む、請求項1に記載の多層アセンブリ。

【請求項3】

フルオロポリマー（F）は、

- 式 $CF_2 = CF - O - (CF_2)_m - SO_2 F$ （式中、 m は、1～6、好ましくは2～4の整数である）のフルオロビニルエーテルの群から選択される少なくとも1つのフッ素化オレフィンモノマー（A）と、

- 少なくとも1つのフッ素化オレフィンモノマー（B）であって、

- $C_3 \sim C_8$ フルオロオレフィン、好ましくはフッ化ビニリデン（VDF）；

クロロトリフルオロエチレンおよび/またはプロモトリフルオロエチレンなどのクロロ

-、および/またはプロモ-、および/またはヨード- $C_2 \sim C_6$ フルオロオレフィン；

- 式 $CF_2 = CF OR_{F1}$ （式中、 R_{F1} は、 $C_1 \sim C_6$ フルオロアルキル、例えば $-CF_3$ 、 $-C_2F_5$ 、 $-C_3F_7$ である）のフルオロアルキルビニルエーテル；

- 式 $CF_2 = CF OR_{O1}$ （式中、 R_{O1} は、1つ以上のエーテル基を有する $C_1 \sim C_{12}$ フルオロオキシアルキル、好ましくはパーフルオロ-2-プロポキシ-プロピルである）のフルオロ-オキシアルキル-ビニルエーテル

の中から選択される少なくとも1つのフッ素化オレフィンモノマー（B）と

から誘導される繰り返し単位を含む、請求項2に記載の多層アセンブリ。

【請求項4】

フッ素化オレフィンモノマー（A）は、 $CF_2 = CF OCF_2 CF_2 - SO_2 F$ （パーフルオロ-5-スルホニルフルオリド-3-オキサ-1-ペンテン）であり、かつ/またはフッ素化オレフィンモノマー（B）は、フッ化ビニリデン（VDF）および/もしくはクロロトリフルオロエチレン（CTFE）である、請求項3に記載の多層アセンブリ。

【請求項5】

フルオロポリマー（F）の当量は、340～1800 g/eqである、請求項1～4のいずれか一項に記載の多層アセンブリ。

【請求項6】

フルオロポリマー（F）中の全モル数に基づいて（F）中の5～50モル%の繰り返し単位は、上記のような $-SO_2 X$ を含む少なくとも1つのフッ素化モノマーから誘導される、請求項1～5のいずれか一項に記載の多層アセンブリ。

【請求項7】

（a）は、金属リチウムであって、そのゼロ酸化状態における金属リチウムまたは金属リチウムとケイ素もしくはスズとの合金である、請求項1～6のいずれか一項に記載の多層アセンブリ。

【請求項8】

請求項1～7のいずれか一項に記載の多層アセンブリを調製するためのプロセスであっ

10

20

30

40

50

て、

i . 金属元素であって、リチウム、ナトリウム、マグネシウム、亜鉛または前記金属元素とケイ素およびスズの少なくとも1つとの合金からなる群から選択される、そのゼロ酸化状態における金属元素から実質的になる、2つの表面を有する金属層(a)を提供する工程と；

i i . 任意選択的に、非水性溶媒を含む液体媒体(L 1)との混合物において、フルオロポリマー(F)を含む組成物(C)を提供する工程と；

i i i . 工程i i . の組成物(C)で層(a)の少なくとも1つの表面をコーティングする工程と；

i v . 任意選択的に、液体媒体(L 1)中に含まれる非水性溶媒の少なくとも一部を除去して多層アセンブリを得る工程と

を含むプロセス。

【請求項9】

請求項1～7のいずれか一項に記載の多層アセンブリを調製するためのプロセスであって、

I . 金属元素であって、リチウム、ナトリウム、マグネシウム、亜鉛または前記金属元素とケイ素およびスズの少なくとも1つとの合金からなる群から選択される、そのゼロ酸化状態における金属元素から実質的になる、2つの表面を有する金属層(a)を提供する工程と；

I I . フルオロポリマー(F)を含む組成物(C)を提供する工程と；

I I I . 工程I I . で得られた組成物(C)からフルオロポリマーフィルムを加工する工程と；

I V . 工程I I I . のフィルムを金属層(a)の少なくとも1つの表面上に積層して多層アセンブリを得る工程と

を含むプロセス。

【請求項10】

請求項1～8のいずれか一項に記載の多層アセンブリを含む電気化学セル。

【請求項11】

充電式または一次リチウム金属電池の形態における、請求項10に記載の電気化学セル。

【請求項12】

リチウム金属またはリチウム硫黄電池の形態における、請求項10に記載の電気化学セル。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

関連出願の相互参照

本出願は、2016年9月22日に出願された欧州特許出願公開第16190156.6号に対する優先権を主張し、この出願の全内容は、全ての目的のために参照により本明細書に組み込まれる。

【0002】

本発明は、少なくとも1つの側においてポリマー組成物でコーティングされる金属層を含む多層アセンブリ、前記アセンブリの調製方法および前記多層アセンブリを含む電気化学セルを提供する。

【背景技術】

【0003】

アノードとしてリチウム金属またはリチウム化合物を含む一次(非充電式)電池は、非常に有用なエネルギー貯蔵装置であり、多くの携帯電子デバイスから電気自動車までの範囲にわたる様々な用途を見出し得る。

【0004】

10

20

30

40

50

また、リチウム (Li) 金属は、その優れた電気化学的特性のため、充電式 (二次) 電池のための理想的なアノード材料であろう。残念ながら、充電式電池に固有のリチウムの堆積 / 剥離中の制御不能なデンドライト成長および限定されたクーロン効率は、過去 40 年にわたり、Li 金属系充電式電池および関連する装置の実用化を妨げてきた (参考文献: XU, W., et al. "Lithium metal anodes for rechargeable batteries". *Energy Environ. Sci.* 2014, vol. 7, p. 513 - 537 およびそれに引用される参考文献)。

【0005】

ポストリチウムイオン電池の出現により、Li 金属アノードの安全で効率的な動作は、充電式 Li - 空気電池、Li - S 電池およびカソードとして層間化合物を使用する Li 金属電池を含む次世代のエネルギー貯蔵技術の今後を左右し得る有用な技術と見なされている (参考文献: LIANG, Z., et al. "Polymer Nanofiber - Guided Uniform Lithium Deposition for Battery Electrodes". *Nano Lett.* 2015, vol. 15, p. 2910 - 2916, UMEDA, G. A., et al. Protection of lithium metal surfaces using tetraethoxysilane. *J. Mater. Chem.* 2011, vol. 21, p. 1593, LOVE, C. A., et al. "Observation of Lithium Dendrites at Ambient Temperature". *EC S Electrochemistry Letters*. 2015, vol. 4, no. 2, p. A24 - A27)。

10

20

【0006】

リチウム金属アノードの重大な問題は、それらが高い反応性であることである。リチウム金属は、電池の電解質に使用される有機化学物質のほとんどと反応し、水および空気中で変色し、電池製造中に問題を引き起こす。

【0007】

二次電池における Li 金属アノードの使用での別の主な問題は、繰り返しの充電 / 放電サイクル中のリチウムのデンドライトの成長に関連し、これは、最終的に耐用年数が短くし、潜在的な内部短絡につながる。

【0008】

制御されないリチウムのデンドライト成長は、不十分なサイクル性能および重大な安全上の危険をもたらす (参考文献: WU, H., et al. "Improving battery safety by early detection of internal shorting with a bifunctional separator". *Nat. Commun.* 2014, vol. 5, p. 5193)。電気化学サイクル時、リチウムイオンは、欠陥に向かって拡散し、いわゆる「ホットスポット」を生成する。電流密度が局所的に劇的に増加されたこれらのホットスポットでは、Li のデンドライト成長が加速されることがよく認識されている。得られる樹状のリチウム金属のデンドライトは、セパレータを貫通し、過熱、火災および装置の爆発の可能性の危険を伴う内部短絡を引き起こすことになる。

30

40

【0009】

リチウムのデンドライト成長は、リチウム金属においてポリマー層を加えることによって防止することができる。この層は、リチウム金属上に均質に接着してリチウムの均質な堆積をもたらす、また性能の損失および界面におけるリチウム濃度の低下を回避するために、デンドライトの成長に耐える良好な機械的特性、長寿命のための適度な膨潤、良好なイオン伝導性を有しなければならない。しかしながら、公知のコーティング組成物 (例えば、ピニリデンジフルオリドポリマーに基づく) は、デンドライトの成長を満足のいくレベルまで抑制せず、電気化学セルの全体効率は低い。

【0010】

実際、これらの層の厚さおよび反応性は、制御が困難であることが証明されており、コ

50

ーティングは、電池の機能を妨害する可能性があり、これは、最終的にこれらの実用的用途を制限する。

【0011】

国際公開第2016/083271号パンフレット(Rhodia Operations and COMMIS SARIAT ENERGIE ATOMIQUE)は、金属層と、 $-SO_3H$ 基を有するフルオロポリマーを含むコーティング層とを含む多層アセンブリを開示しており、特にテトラフルオロエチレン系フルオロポリマーを開示している。

【0012】

特開2014-210929号公報(DAIKIN IND LTD)は、フッ素含有エチレンモノマーをベースとする重合単位と、側鎖に $-SO_3Li$ 基を有する重合単位とを含むフルオロコポリマーの製造方法を開示している。

10

【0013】

国際公開第2012/000851号パンフレット(Solvay Solexis SPA)は、スルホニルフルオリドポリマーをヒドロフルオロエーテルで処理するためのプロセスおよびそれから得られるポリマーを開示している。

【0014】

現在、リチウム金属アノードに基づく、耐久性があり、信頼性があり、安全な充電式電気化学セルへの要求は、依然として満たされていない。

20

【発明の概要】

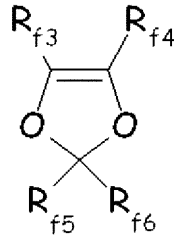
【0015】

本発明は、多層アセンブリであって、

- 金属元素であって、リチウム、ナトリウム、マグネシウム、亜鉛または前記金属元素とケイ素およびスズの少なくとも1つとの合金からなる群から選択される、そのゼロ酸化状態における金属元素から実質的になる、2つの表面を有する金属層(a)と；
- (a)の少なくとも1つの表面に接着するコーティング層(b)であって、 $-SO_3Y$ 官能基(式中、Yは、H、アルカリ金属および NH_4 からなる群から選択される)を有する少なくとも1つのフルオロポリマー(F)を含み、(F)は、
 - 少なくとも1つの $-SO_2X$ 官能基(式中、Xは、 X' およびOM(ここで、 X' は、F、Cl、BrおよびIからなる群から選択され、およびMは、H、アルカリ金属および NH_4 からなる群から選択される)から選択される)を有する少なくとも1つのフッ素化オレフィンモノマー(A)と、
 - 少なくとも1つのフッ素化オレフィンモノマー(B)であって、
 - テトラフルオロエチレンなどの $C_2 \sim C_8$ パーフルオロオレフィン；
 - フッ化ビニリデン(VDF)および1,2-ジ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；
 - クロロトリフルオロエチレン(CTFE)およびプロモトリフルオロエチレンなどの $C_2 \sim C_8$ クロロ-、および/またはプロモ-、および/またはヨード-フルオロオレフィン；
 - 式 $CF_2 = CFOR_{f1}$ (式中、 R_{f1} は、 $C_1 \sim C_6$ フルオロアルキル、例えば $-CF_3$ 、 $-C_2F_5$ 、 $-C_3F_7$ である)のフルオロアルキルビニルエーテル；
 - 式 $CF_2 = CFOR_{o1}$ (式中、 R_{o1} は、1つ以上のエーテル基を有する $C_1 \sim C_{12}$ フルオロ-オキシアルキル基、例えばパーフルオロ-2-プロポキシ-プロピル基である)のフルオロ-オキシアルキルビニルエーテル；
 - 式 $CF_2 = CFOCF_2OR_{f2}$ (式中、 R_{f2} は、 $C_1 \sim C_6$ フルオロアルキル基、例えば $-CF_3$ 、 $-C_2F_5$ 、 $-C_3F_7$ または1つ以上のエーテル基を有する $C_1 \sim C_6$ フルオロオキシアルキル基、例えば $-C_2F_5-O-CF_3$ である)のフルオロアルキル-メトキシ-ビニルエーテル；
 - 式：

30

40



(式中、互いに等しいかまたは異なる R_{f3} 、 R_{f4} 、 R_{f5} 、 R_{f6} の各々は、独立して、フッ素原子、1つ以上のエーテル酸素原子を任意選択的に含む $C_1 \sim C_6$ フルオロアルキル基、例えば $-CF_3$ 、 $-C_2F_5$ 、 $-C_3F_7$ 、 $-OCF_3$ 、 $-OCF_2CF_2OCF_3$ である)

のフルオロジオキソール(MDO)

からなる群から選択される少なくとも1つのフッ素化オレフィンモノマー(B)とから誘導される繰り返し単位を含む、コーティング層(b)とを含む多層アセンブリを含む多層アセンブリを提供する。

【0016】

別の実施形態では、本発明は、上記のような多層アセンブリを調製するためのプロセスであって、

i. 金属元素であって、リチウム、ナトリウム、マグネシウム、亜鉛または前記金属元素とケイ素およびスズの少なくとも1つとの合金からなる群から選択される、そのゼロ酸化状態における金属元素から実質的になる、2つの表面を有する金属層(a)を提供する工程と；

ii. 任意選択的に、非水性溶媒を含む液体媒体(L1)との混合物において、フルオロポリマー(F)を含む組成物(C)を提供する工程と；

iii. 工程ii.の組成物(C)で層(a)の少なくとも1つの表面をコーティングする工程と；

iv. 任意選択的に、液体媒体(L1)中に含まれる非水性溶媒を除去して多層アセンブリを得る工程と

を含むプロセスを提供する。

【0017】

さらなる実施形態では、本発明は、上記のような多層アセンブリを調製するためのプロセスであって、

I. 金属元素であって、リチウム、ナトリウム、マグネシウム、亜鉛または前記金属元素とケイ素およびスズの少なくとも1つとの合金からなる群から選択される、そのゼロ酸化状態における金属元素から実質的になる、2つの表面を有する金属層(a)を提供する工程と；

II. フルオロポリマー(F)を含む組成物(C)を提供する工程と；

III. 工程II.で得られた組成物(C)からフルオロポリマーフィルムを加工する工程と；

IV. 工程III.のフィルムを金属層(a)の少なくとも1つの表面上に積層して多層アセンブリを得る工程と

を含むプロセスを提供する。

【0018】

なおさらなる実施形態では、本発明は、上記のような多層アセンブリを含む電気化学セルを提供する。

【発明を実施するための形態】

【0019】

本発明者らは、驚くべきことに、いわゆる「フッ素化イオノマー」のクラスに属する上記のようなフルオロポリマー(F)を含む組成物を用いたリチウム金属電極などの活性金

10

20

30

40

50

属表面のコーティングが、非常に良好なイオン伝導性を維持しながら、電気化学セルアセンブリにおけるデンドライトの成長を低減するかまたは実質的に抑制することを見出した。特にリチウム金属電極の場合、前記組成物を用いて電極の少なくとも1つの側をコーティングすることにより、ビニリデンジフルオリド(VDF)系ポリマーおよびDuPontによって製造されたNafion(登録商標)などのテトラフルオロエチレンから誘導される繰り返し単位を含むイオノマーなどの有機材料でのコーティングに関して、イオン伝導性、膨潤およびリチウムのデンドライト成長に対する耐性の点で改良された特性を電極に付与する。

【0020】

好ましくは、本発明の多層アセンブリにおいて、層(a)は、リチウム金属から本質的になる。有利には、導電性表面間に電氣的連続性を与えるために、組成物(b)でコーティングされていない側の別の金属層(好ましくは銅)上にリチウム金属層を積層することができる。

10

【0021】

本発明に関連して、用語「から本質的になる」または「から実質的になる」は、組成物が95重量%超(組成物の総重量に対して)の特定の物質(例えば、リチウム金属)を含むかまたはこのような物質からなることを示すが、但し、それは、このような物質中に一般的にまたは必然的に存在する不純物および微量の他の物質を含み得る。

【0022】

特に断りのない限り、本発明に関連して、組成物の成分の量は、100を乗じた、成分の重量と組成物の総重量との比(同様に「重量%」)として示される。

20

【0023】

本明細書において使用される場合、用語「接着する」および「接着」は、例えば、ASTM D3359、試験方法Bによるクロスカット試験(cross-cut test)において5B~3Bに分類される、2つの層がそれらの接触表面を介して互いに永続的に結合することを示す。明確にするために、電極型金属層(a)およびコーティング層について上述したような層(b)が、例えばその2つの層間の接着性なしで(a)と(b)とを一緒にプレスすることによってなどの接触によって組み立てられる多層組成物は、本発明の範囲外である。

【0024】

30

本明細書で使用する場合、用語「フルオロポリマー」または「フッ素化ポリマー」は、完全または部分的のいずれかでフッ素化されており、すなわち炭化水素構造の水素原子の全てまたは一部のみがフッ素原子で置き換えられている化合物(例えば、ポリマー、モノマーなど)を意味する。好ましくは、用語「過フッ素化」は、水素原子よりも高い割合のフッ素原子を含有する化合物、より好ましくは水素原子をまったく含まず、すなわち水素原子が全てフッ素原子で置き換えられている化合物(パーフルオロ化合物)を意味する。

【0025】

本明細書で使用する場合、用語「フッ素化オレフィンモノマー」は、少なくとも1つの二重結合C=Cを有し、任意選択的に水素、および/または塩素、および/または臭素、および/または酸素を含有し、ラジカル開始剤の存在下で(コ)ポリマーを形成することができるフッ素化生成物を意味する。

40

【0026】

好適なフッ素化オレフィン系モノマー(A)の非限定的な例は、
式： $\text{CF}_2 = \text{CF}(\text{CF}_2)_p \text{SO}_2 \text{X}'$ (式中、pは、0~10、好ましくは1~6の整数であり、より好ましくは、pは、2または3に等しく、好ましくは、 $\text{X}' = \text{F}$ である)のスルホニルハライドフルオロオレフィン；

式： $\text{CF}_2 = \text{CF}-\text{O}-(\text{CF}_2)_m \text{SO}_2 \text{X}'$ (式中、mは、1~10、好ましくは1~6、より好ましくは2~4の整数であり、さらにより好ましくは、mは、2に等しく、好ましくは、 $\text{X}' = \text{F}$ である)のスルホニルハライドフルオロビニルエーテル；

式： $\text{CF}_2 = \text{CF}-(\text{OCF}_2 \text{CF}(\text{R}_{\text{F}1}))_w - \text{O}-\text{CF}_2(\text{CF}(\text{R}_{\text{F}2}))_y \text{S}$

50

$O_2 X'$ (式中、 w は、0～2の整数であり、互いに等しいかまたは異なる R_{F1} および R_{F2} は、独立して、F、Clまたは1つ以上のエーテル酸素原子で任意選択的に置換された $C_1 \sim C_{10}$ フルオロアルキル基であり、 y は、0～6の整数であり、好ましくは、 w は、1であり、 R_{F1} は、 $-CF_3$ であり、 y は、1であり、および R_{F2} は、Fであり、好ましくは、 $X' = F$ である)のスルホニルハライドフルオロアルコキシビニルエーテル；

式 $CF_2 = CF - Ar - SO_2 X'$ または $CF_2 = CF - O - Ar - SO_2 X'$ (式中、 Ar は、 $C_5 \sim C_{15}$ 芳香族またはヘテロ芳香族置換基であり、好ましくは、 $X' = F$ である)のスルホニルハライド芳香族フルオロオレフィンである。

10

【0027】

好ましくは、少なくとも1つのフッ素化オレフィンモノマー(A)は、スルホニルフルオリド、すなわち式中、 $X' = F$ であるものの群から選択される。より好ましくは、フッ素化オレフィンモノマー(a)は、式 $CF_2 = CF - O - (CF_2)_m - SO_2 F$ (式中、 m は、1～6、好ましくは2～4の整数である)のフルオロビニルエーテルの群から選択される。さらにより好ましくは、フッ素化オレフィンモノマー(A)は、 $CF_2 = CF - OCF_2CF_2 - SO_2 F$ (パーフルオロ-5-スルホニルフルオリド-3-オキサ-1-ペンテン、以降ではVEFSと示す)である。

【0028】

少なくとも1つのフッ素化オレフィンモノマー(B)は、好ましくは、
 - フッ化ビニルおよび1,2-ジ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；
 - クロロ-、および/またはブromo-、および/またはヨード- $C_2 \sim C_6$ フルオロオレフィン、例えばクロロトリフルオロエチレン(CTFE)および/またはブromotriフルオロエチレン
 からなる群から選択される。

20

【0029】

好ましい実施形態では、少なくとも1つのフッ素化オレフィンモノマー(B)は、フッ化ビニル(VDF)またはクロロトリフルオロエチレン(CTFE)である。

【0030】

さらなる実施形態では、フルオロポリマー(F)は、少なくとも1つのフルオロポリマーオレフィンモノマー(A)から誘導される繰り返し単位と、フッ化ビニル(VDF)から誘導される繰り返し単位と、クロロトリフルオロエチレン(CTFE)から誘導される繰り返し単位とを含む。

30

【0031】

本発明の多層アセンブリは、フッ素化オレフィンモノマー(A)および(B)と異なるモノマーをさらに含み得る。

【0032】

好適なさらなるモノマーは、ヘキサフルオロプロピレン(HFP)、 $CF_2 = CFOR_{F7}$ (式中、 R_{F7} は、任意選択的に少なくとも1つのヘテロ原子を含む $C_1 \sim C_8$ アルキル、フルオロアルキルまたはパーフルオロアルキルである)、上記に定義されるとおりのMDOおよびこれらの混合物からなる群から選択される。

40

【0033】

好ましくは、フルオロポリマー(F)において、(F)中の全モル数に基づいて5～50モル%、より好ましくは10～25モル%の繰り返し単位は、少なくとも1つの上記のようなフッ素化オレフィンモノマー(A)から誘導される。

【0034】

好ましくは、フルオロポリマー(F)の当量は、340～1800、より好ましくは500～1000 g / eqの範囲である。

【0035】

50

好ましくは、本発明による多層アセンブリにおいて、フルオロポリマー（F）は、フッ素化オレフィンモノマー（B）として、フッ化ビニリデン（VDF）またはクロロトリフルオロエチレン（CTFE）から誘導される繰り返し単位を含む。

【0036】

本発明のアセンブリにおいてフルオロポリマー（F）として使用されるのに好適なポリマーは、2012年5月31日に公開された国際公開第2012/069360A号パンフレット（SOLVAY SPECIALTY POLYMERS ITALY）、2005年9月22日に公開された米国特許出願公開第2005/020941A号明細書（ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA）、2012年1月3日に発行された米国特許第8,088,491B号明細書（HUEY-SHEN WU）に記載の方法に従って調製できる。

10

【0037】

フッ素化オレフィンモノマー（B）として、VDFまたはCTFEから誘導される繰り返し単位を含むフッ素化イオノマーは、驚くべきことに、リチウムなどの活性金属のコーティング層としてテトラフルオロエチレン（TFE）を含む類似体よりも、それらがセル動作条件下で安定であり、それらのイオン伝導度が、TFE系パーフルオロスルホン酸（PFSA）イオノマーのそれと等しいかまたはそれよりも優れているという点でより好適であることを本発明者らは見出した。

【0038】

特に、コイン型セルを用いた試験では、本発明によるコーティングされたリチウムアセンブリを電極として使用したセルでは、ほとんどまたは全く劣化が観察されないことが示された一方、TFE系PFSAが使用された比較セルでは、電極の全体的な劣化（黒い残留物）が見られる。

20

【0039】

理論に束縛されるものではないが、これらの結果は、試験電池の動作条件下での本発明によるアセンブリ中のフルオロポリマー（F）の安定性の向上に関連し得る。

【0040】

フルオロポリマー（F）による、金属表面上のデンドリマー成長の抑制の増強も本発明によるアセンブリの利点である。

【0041】

好ましくは、本発明による多層アセンブリにおいて、金属層（a）は、金属リチウムであって、そのゼロ酸化状態における金属リチウムまたは前記金属リチウムとケイ素もしくはスズとの合金である。

30

【0042】

別の実施形態では、本発明は、上記のような多層アセンブリを調製するためのプロセスであって、

i．金属元素であって、リチウム、ナトリウム、マグネシウム、亜鉛または前記金属元素とケイ素およびスズの少なくとも1つとの合金からなる群から選択される、そのゼロ酸化状態における金属元素から実質的になる、2つの表面を有する金属層（a）を提供する工程と；

40

ii．任意選択的に、非水性溶媒を含む液体媒体（L1）との混合物において、フルオロポリマー（F）を含む組成物（C）を提供する工程と；

iii．工程ii．の組成物（C）で層（a）の少なくとも1つの表面をコーティングする工程と；

iv．任意選択的に、液体媒体（L1）中に含まれる非水性溶媒の少なくとも一部を除去して多層アセンブリを得る工程と

を含むプロセス、または

I．金属元素であって、リチウム、ナトリウム、マグネシウム、亜鉛または前記金属元素とケイ素およびスズの少なくとも1つとの合金からなる群から選択される、そのゼロ酸化状態における金属元素から実質的になる、2つの表面を有する金属層（a）を提供する工

50

程と；

ⅠⅠ．フルオロポリマー（Ｆ）を含む組成物（Ｃ）を提供する工程と；

ⅠⅠⅠ．工程ⅠⅠ．で得られた組成物（Ｃ）からフルオロポリマーフィルムを加工する工程と；

ⅠⅤ．工程ⅠⅠⅠ．のフィルムを金属層（ａ）の少なくとも１つの表面上に積層して多層アセンブリを得る工程と

を含むプロセスを提供する。

【００４３】

工程ⅱ．の組成物（Ｃ）は、有利には、フルオロポリマー（Ｆ）が液体媒体（Ｌ１）中に良好に溶解している溶液または懸濁液である。

10

【００４４】

液体媒体（Ｌ１）は、典型的には、ＮＭＰ（Ｎ－メチル－２－ピロリドン）、ＤＭＳＯ（ジメチルスルホキシド）、ＤＭＦ（ジメチルホルムアミド）、ＴＨＦ（テトラヒドロフラン）、ＮＥＰ（Ｎ－エチルピロリドン）および有機カーボネートからなる群から選択される１つ以上の非水性溶媒を含む。

【００４５】

好適な有機カーボネートの非限定的な例としては、環式および非環式カーボネートが挙げられる。

【００４６】

好ましい環式カーボネートとしては、環式アルキレンカーボネート、例えばエチレンカーボネート（ＥＣ）、プロピレンカーボネート（ＰＣ）、ブチレンカーボネート、フルオロエチレンカーボネートおよびフルオロプロピレンカーボネートが挙げられる。より好ましい不飽和環式カーボネートは、エチレンカーボネートである。

20

【００４７】

好ましい非環式カーボネートとしては、ジメチルカーボネート（ＤＭＣ）、ジエチルカーボネート（ＤＥＣ）、エチルメチルカーボネート（ＥＭＣ）、ジメチルエタン（ＤＭＥ）が挙げられる。

【００４８】

好ましい環式カーボネートは、プロピレンカーボネートである。

【００４９】

非水性溶媒の除去は、部分的または完全であり得る。

30

【００５０】

任意選択的な工程ⅱⅤ．における非水性溶媒の部分的または完全な除去は、１５～２００、好ましくは２０～１５０の範囲の温度でオープン乾燥することにより、または乾燥チャンパー環境にさらすことにより、コーティングした金属層を少なくとも１回の蒸発工程にかけることによって達成することができる。

【００５１】

液体混合物からフィルムを加工するための技術は、当技術分野において公知であり、工程ⅠⅠ．の組成物（Ｃ）は、典型的には、キャストイングまたは押出しによって加工される。

40

【００５２】

組成物（Ｃ）がキャストイングによって加工される場合、典型的には、それを、ドクターブレードコーティング、測定棒（またはマイヤーロッド）コーティング、スロットダイコーティング、ナイフオーバーロールコーティング、すなわち「ギャップコーティング」などの周知の技法に従い、標準的な器具を用いて支持体表面に展開することにより適用する。

【００５３】

支持体表面の選択は、特に制限されず、フルオロポリマーフィルムは、単一のアセンブリとして直接製造することができるか、または別の支持体表面上へキャストすることによって製造することができ、表面から前記フルオロポリマーフィルムを取り外し、個別に扱

50

うことができることが理解される。

【0054】

支持体表面は、典型的には、少なくとも180、好ましくは少なくとも200の融解温度を有する少なくとも1つのフルオロポリマーを含む組成物から作製される。

【0055】

液体媒体(L1)は、任意選択的に、非水性溶媒中に分散された Al_2O_3 、 TiO_2 、 SiO_2 などの酸化物微粒子をさらに含み得る。

【0056】

一般的に、酸化物微粒子/フルオロポリマー(F)の重量比は、50/50重量/重量~1/99重量/重量、好ましくは30/70重量/重量~10/90重量/重量に含まれる。

10

【0057】

別の実施形態では、本発明は、好ましくは、充電式または一次リチウム金属電池の形態、より好ましくはリチウム-金属またはリチウム-硫黄電池の形態における、上述のような多層アセンブリを含む電気化学セルを提供する。

【0058】

参照により本明細書に組み込まれる任意の特許、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。

【0059】

以下の実施例は、その範囲を限定する意図なしに、本発明の実際の実施形態を例証するために提供される。

20

【実施例】

【0060】

原材料(別段の表示がない場合、Sigma-Aldrichから購入)：

- LiCu：銅金属箔付きリチウム(Honjo metal co, LTD)、厚さ30ミクロン(20ミクロンLiおよび10ミクロンCu)
- PC：プロピレンカーボネート、Reagent plus(登録商標)99%
- THF：テトラヒドロフラン、>99.9%
- VC：ビニレンカーボネート
- EC：エチレンカーボネート
- LiPF₆：リチウムヘキサフルオロホスフェート
- NMC：リチウムニッケルマンガンコバルト酸化物(Umicore)タイプTX7Ta
- SuperC65(Imerys)：炭素含有量>99.5
- PVDF(Solef(登録商標)75130)コポリマー(Solvay Specialty Polymers)

30

【0061】

方法

実施例で使用される電池の調製

保護されたリチウム金属、セパレータ、電解質および正極から構成されるコインセル試験用電池を調製した。Tonen(登録商標)タイプF20BMUからの微多孔質膜をセパレータとして使用した。真空下において80で一晩乾燥させた後、電池に使用した。NMC(正極)：95%NMC/3%SuperC65/2%SOLEF(登録商標)75130PVDF；担持量=3.1mAh/cm²SuperC65：炭素粉末。正極を真空下において130で一晩乾燥させた。電極およびセパレータをアルゴン雰囲気下(酸素なし、湿度0%)に置いた。200μLの電解質Selectilyte(商標)LiPF₆1Mを3%VCとともにセパレータに添加した。次いで、セパレータを、コインセルの正極と、コーティングしたリチウム金属層(比較例では非コーティングのリチウム金属層)との間に配置し、これを室温で試験した。

40

50

【 0 0 6 2 】

実施例 1 : - S O ₃ L i 形態の V D F - V E F S ポリマー粉末 (ポリマー F - 1) の調製

。 5 L のオートクレープ中に以下の試薬 :

- 2 . 6 L の脱塩水、
- 1 1 0 g の式 : C F ₂ = C F - O - C F ₂ C F ₂ - S O ₂ F (V E F S) を有するモノマー、
- 1 6 0 g の F ₂ C l O (C F ₂ C F (C F ₃) O) _n (C F ₂ O) _m C F ₂ C O O K (平均 M W = 5 2 1 、 比 n / m = 1 0) の 5 重量 % 水溶液

を充填した。 6 5 0 r p m で攪拌されるオートクレープを 6 0 ° で加熱した。 6 . 0 g / L の過硫酸カリウムの水系溶液を 6 6 m L の量で添加した。フッ化ビニリデン (V D F) を供給することによって 1 2 . 3 バール (絶対圧力) の値に圧力を維持した。反応器に 3 3 g のフッ化ビニリデンを添加した後、 2 5 g の V E F S を添加し、続いて 2 4 . 5 g の V E F S をオートクレープに供給した 3 3 g のフッ化ビニリデン毎に添加した。攪拌を止め、オートクレープを冷却し、フッ化ビニリデンをガス抜きすることにより内部圧力を低減することにより、 7 4 分後に反応を停止し、合計 6 6 0 g のフッ化ビニリデンをオートクレープへ供給した。次いで、こうして得られたラテックスを凍結および解凍することによって凝固させ、回収されたポリマーを水で洗浄し、 8 0 ° で 4 8 時間乾燥させた。ポリマーのモル組成は、NMR により測定され、V D F : V E F S = 5 , 5 : 1 (6 3 6 g / e q 当量に対応する) であった。ポリマーを希アンモニア (5 %) 溶液中において 8 0 ° で 1 0 時間処理して加水分解し (乾燥粉末の I R により確認された残留 S O ₂ F シグナルがない) 、次いで水で洗浄し、周囲温度で 2 0 % 濃 H N O ₃ と交換した。ポリマー劣化のシグナルなし (ポリマーは、処理後に白色 / 無色になったため、V D F 配列の脱フッ化水素が観察された) 。中性に達するまで脱塩水で数回洗浄した後、S O ₃ H S O ₃ L i 部分を完全に中和するのに必要な化学量論量に対して過剰な (2 倍の) L i O H の希釈溶液を周囲温度で添加した。最後に粉末を脱塩水で洗浄し、オープン中 8 0 ° で 4 8 時間乾燥させ、こうして粉末ポリマー F - 1 を得た。

【 0 0 6 3 】

実施例 2 : - S O ₃ L i 形態の C T F E - V E F S ポリマー粉末 (ポリマー F - 2) の調製。

5 リットルのオートクレープ中に以下の試薬 :

- 3 5 g の式 C F ₂ C l O (C F ₂ C F (C F ₃) O) _p (C F ₂ O) _q C F ₂ C O O K (p / q = 1 0 、 平均分子量 5 2 7 g / m o l) のパーフルオロポリオキシアルキレンを 2 5 g パーフルオロポリエーテル油 G a l d e n (登録商標) D 0 2 (S o l v a y S p e c i a l t y P o l y m e r s I t a l y S p A により供給) および 4 0 g の脱塩水と事前に混合することにより得られる 1 0 0 g のパーフルオロポリオキシアルキレンマイクロエマルジョン、
- 2 . 5 リットルの脱塩水、
- 6 0 0 g の C F ₂ = C F - O - (C F ₂) ₂ - S O ₂ F (V E F S) 、
- 4 2 5 g の C T F E

を導入した。 6 0 0 r p m で攪拌されるオートクレープを 5 0 ° まで加熱した。室温における全圧力は、 7 . 7 気圧 (絶対圧力) であった。次いで、 5 0 g / l の濃度の過硫酸カリウムを有する 1 3 0 m L の水溶液をオートクレープ中に供給して、反応を開始させた。圧力は、シリンダから液体 C T F E を導入することによって 7 . 7 気圧 (絶対圧力) に保持した。反応の最後に、合計で 1 7 4 g の C T F E を導入した。開始から 2 9 3 分後に反応を止めた。気相が排気される間、反応器を 7 0 ° で 3 0 分間加熱し、次いでそれを室温に冷却した。生成ラテックスは、 1 6 . 5 重量 % の固形分含有率を有した。ポリマーラテックスを凍結および解凍することによって凝固させ、回収されたポリマーを水で洗浄し、 8 0 ° で 4 0 時間乾燥させた。NMR により分析されたモル組成は、C T F E : V E F S = 5 , 8 : 1 (9 5 2 g / e q の当量に対応する) をもたらした。こうして得られた - S

O_2F 形態のポリマーを 80 において NaOH 溶液 (10 重量%の NaOH 、ポリマー 1 Kg 当たり 10 リットルの溶液) で 10 時間処理し、次いで水の pH が < 9 になるまで脱塩水で数回洗浄した。次いで、ポリマーを $-\text{SO}_3\text{H}$ 形態への完全な交換を得るために HNO_3 (20 重量%) で処理した。次いで、ポリマーを水ですすぎ、80 で 20 時間にわたり換気オープン中で乾燥させた。次いで、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 基を全て $-\text{SO}_3\text{Li}$ 形態へ変換するために、周囲温度での攪拌下において、過剰量の Li カーボネートである Li_2CO_3 を $-\text{SO}_3\text{H}$ 水性分散体に添加した。 CO_2 泡の発生が見られた。次いで、ポリマー粉末を水ですすぎ、80 で 20 時間にわたり換気オープン中で乾燥させ、こうして粉末 F - 2 を得た。

【0064】

比較例 3 : $-\text{SO}_3\text{Li}$ 形態の TFE - VEF S ポリマー粉末 (ポリマー F - 3) の調整。

22 リットルのオートクレーブ中に以下の試薬 :

- 11.5 リットルの脱塩水と、
- 980 g の $\text{CF}_2 = \text{CF} - \text{O} - \text{CF}_2\text{CF}_2 - \text{SO}_2\text{F}$ (VEF S) と、
- 3100 g の $\text{CF}_2\text{C}(\text{ClO}(\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O})_n(\text{CF}_2\text{O})_m\text{CF}_2\text{COOK}$ (平均分子量 = 521、比 $n/m = 10$) の 5 重量%水溶液と

を充填した。470 rpm で攪拌されるオートクレーブを 60 の温度まで加熱し、次いで 150 mL の 6 g / リットルの過硫酸カリウムを含有する水溶液を添加した。TFE を導入することによって 12 バール (絶対圧力) の値で圧力を維持した。反応器への 1200 g の TFE の添加後、220 g の VEF S を、オートクレーブに供給される 200 g の TFE 毎に添加した。攪拌を 280 分後に止め、オートクレーブを冷却し、TFE をガス抜きすることによって内圧を下げた。総量が 4000 g の TFE を供給した。28.2 重量%の濃度のラテックスが得られた。次いで、こうして得られたラテックスを凍結および解凍することによって凝固させ、回収されたポリマーを水で洗浄し、100 で 40 時間乾燥させた。好適な量の乾燥ポリマーを使用して、粉末をプレス内で 270 において 5 分間加熱することによってフィルムを調製した。幅 $10 \times 10 \text{ cm}$ の正方形を有するようにフィルムを切断し、 KOH 水溶液 (10 重量%) 中で 24 時間処理し、次いで純水で洗浄した後、周囲温度において 20 重量% HNO_3 溶液中で処理した。最後にフィルムを水で洗浄した。この手順を用いて、ポリマーの官能基を $-\text{SO}_2\text{F}$ 形態から $-\text{SO}_3\text{H}$ 形態へ変換した。150 で真空乾燥させた後、フィルムを希釈した NaOH で滴定した。ポリマーのモル組成は TFE : VEF S = 5, 1 : 1 (790 g / eq に対応するポリマーの当量) をもたらした。次いで、ポリマーの残存量を 5 Nl / 時間のガス流で 10 時間にわたり 80 および周囲圧力で MONEL 反応器において窒素とフッ素ガスとの混合物 (50 / 50) で処理し、次いで 80 で 24 時間にわたり換気オープン中で乾燥させた。得られた $-\text{SO}_2\text{F}$ 形態のポリマーを 80 で NaOH 溶液 (10 重量%の NaOH 、ポリマー 1 Kg 当たり 10 リットルの溶液) で 10 時間処理し、次いで水の pH が < 9 になるまで脱塩水で数回洗浄した。次いで、ポリマーを $-\text{SO}_3\text{H}$ 形態への完全な交換を得るために HNO_3 (20 重量%) で処理した。次いで、ポリマーを水ですすぎ、80 で 20 時間にわたり換気オープン中で乾燥させた。次いで、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 基を全て $-\text{SO}_3\text{Li}$ 形態へ変換するために、周囲温度での攪拌下において、過剰量の Li カーボネートである Li_2CO_3 を $-\text{SO}_3\text{H}$ 水性分散体に添加した。 CO_2 泡の発生が見られた。次いで、ポリマー粉末を水ですすぎ、80 で 20 時間にわたり換気オープン中で乾燥させて、比較粉末 F - 3 を得た。

【0065】

実施例 4 : ポリマー溶液 S - 1、S - 2、S - 3、S - 4、S - 5 の調製。

溶液 S - 1、S - 2 および比較溶液 S - 3 (C.S - 3) を、それぞれポリマー F - 1、ポリマー F - 2 および比較ポリマー F - 3 を 80 で 6 時間攪拌しながらプロピレンカーボネートに溶解して均質な溶液を得ることにより調製した。溶液を室温まで冷却した。空気の存在を除去するために、気泡がなくなるまで溶液を真空下 70 で脱気した。下記

濃度（ポリマー重量％）を有する溶液を得た。

S - 1 : (ポリマー F - 1) 6 . 7 %

S - 2 : ポリマー (F - 2) 5 . 0 %

C . S - 3 : 比較ポリマー (F - 3) 5 . 0 %

【 0 0 6 6 】

P V D F コポリマー (S o l e f (登録商標) 7 5 1 3 0) を T H F に 4 5 において還流下で溶解させることにより、比較溶液 S - 4 (C . S - 4) を調製した。その後、溶液を室温まで冷却した。微量の水を除去するためにモレキュラーシーブを溶液に入れた。溶液 C . S - 4 濃度 (重量 % ポリマー) : P V D F 1 0 . 0 %。

【 0 0 6 7 】

比較溶液 S - 5 (C . S - 5) :

遠心ミキサー (スピードミキサー) を用いて 2 5 0 0 r p m で 5 分間、アルミナ (B a i k o w s k y から C R 6 (登録商標)) をプロピレンカーボネート中に分散させた。次いで、遠心ミキサー中において 8 0 0 r p m で 5 分間、得られた分散体を溶液 S - 1 と混合した。均一溶液を得た。合計固形分含有率 (ポリマー (F - 1) + アルミナ) は、2 重量 % であった。ポリマー (F - 1) / アルミナ比は、7 0 / 3 0 重量 % であった。溶液 C . S - 5 濃度 (重量 % ポリマー + アルミナ) : 2 . 0 %。

【 0 0 6 8 】

実施例 5 : 溶液 S - 1、S - 2、C . S - 3、および C . S - 4 から得られた自立ポリマー層のイオン伝導性の測定

ドクターブレード技術により溶液 S - 1、S - 2、C . S - 3 および C . S - 4 を用いて不活性 P T F E 支持体をコーティングし、真空下において 1 0 0 で一晩乾燥させることによりポリマー層を得た。P T F E を除去し、このようにして約 2 0 μ m の厚さを有する自立ポリマーフィルムを得た。フィルムを 2 枚のステンレス鋼ディスク間のコインセルに入れ (操作は、グローブボックス内で実施された)、イオン伝導度 () を以下の式 :

$\sigma = d / (R b \times S)$ (式中、d は、フィルムの厚さであり、典型的には 1 0 ~ 5 0 μ m に含まれ、R b は、ポリマー層のバルク抵抗であり、ナイキスト線図 (N y q u i s t p l o t) を用いてインピーダンス分光法 (1 M H z ~ 2 0 0 m H z の周波数、摂動 5 m V) によって測定され、S は、ステンレス鋼電極の面積であり、典型的には 1 6 m m の直径を有する円形である) を用いて計算した。結果を表 1 にまとめる。

【 0 0 6 9 】

表1

前駆体溶液	イオン伝導度(S/cm)		
	T=24℃	T=60℃	T=80℃
S-1	2,3E-06	5,0E-06	5,4E-06
S-2	1,3E-07	1,3E-07	1,3E-07
C. S-3	6,5E-07	7,5E-07	8,6E-07
C. S-4	NaN	NaN	NaN

【 0 0 7 0 】

溶液 C . S - 4 (P V D F) から得られたフィルムの導電率値は、低すぎて測定できなかった。

【 0 0 7 1 】

実施例 6 : ポリマー溶液で保護された L i 金属箔で組み立てられた電池の C レート性能試

験

溶液 S - 1、C . S - 3、C . S - 4 および C . S - 5 をドクターブレード技術によりリチウム金属箔上にキャストした（この工程は、グローブボックス内で行われた）。コーティングを室温で 2 時間、次いで 105 で 2 時間乾燥させた。最終コーティング厚は、8 ~ 10 μm の範囲であった。上述したようなコインセルを調製し、2.8 V ~ 4.2 V でサイクルさせた。0.1 C - 0.1 D で 2 サイクルの工程後、試験プロトコルは、0.2 C - 0.2 D、0.2 C - 0.5 D、0.2 C - 1 D、0.2 C - 2 D、0.2 C - 2 D、0.2 C - 5 D、0.2 C - 10 D および 0.2 C - 0.2 D で 2 サイクルの連続した系列に従って実施した。次いで、異なる放電率下でのコインセルの放電容量値を得、いかなるコーティングもしていない Li 箔を有する同一のアセンブリ（以下、コーティングなし）と比較した。C レートは、電池が充電中または放電中のレートの尺度である。それは、電池の公称定格容量を 1 時間で達成するのに要する理論的な消費電流で割った電流として定義される。結果を表 2 にまとめる。

【0072】

表2

C-レート (放電)	平均放電容量[mAh/g]				
	コーティング なし	S-1	C. S-3	C. S-4	C. S-5
0.1	144	142	145	143	140
0.2	138	138	140	137	136
0.5	131	132	134	135	130
1	124	126	124	129	123
2	115	117	107	113	121
5	58	66	54	43	91

【0073】

実施例 7：ポリマー溶液で保護された Li 金属箔で組み立てられた電池の安定性試験

実施例 6 の C レート性能試験後、性能低下が初期性能の 80 % を超えるまでコインセルを 1 C - 1 D で連続的にサイクルさせた。結果を表 3 にまとめる。

【0074】

表3

	コーティング なし	S-1	C. S-3	C. S-4	C. S-5
2回目サイクル後の 平均放電容量	126	126	125	123	125
2回目サイクル後の 放電容量の80%到達 までのサイクル数	21	43	29	23	32

10

【0075】

結果は、本発明の多層アセンブリを使用することによって調製されたコインセル電池の最高の耐久性を示す。

【0076】

実施例8：ポリマー溶液で保護されたLi金属箔で組み立てられた電池のリチウム効率試験

20

溶液S-1、C.S-3、C.S-4およびC.S-5をドクターブレード技術により薄いリチウム金属箔上にキャストした（この工程は、グローブボックス内で行われた）。コーティングを室温で2時間、次いで105℃で2時間乾燥させた。最終コーティング厚は、8～10μmの範囲であった。銅上の薄い保護されたリチウム金属、セパレータ、電解質および380μm厚のリチウム金属から構成される電池を調製した。

【0077】

異なるLi量を有する2つの電極：制限電極（作用電極）およびLi過剰電極（対参照電極）を使用した。

【0078】

セパレータは、260μm厚のガラス繊維膜Whatman（登録商標）であった。セパレータを真空下において250℃で一晩乾燥させた後、組み立てた。200μLの電解質Selectilyte（商標）LP30（エチレンカーボネート/ジメチルカーボネート1：1 LiPF₆ 1M）を3%VCとともにセパレータに添加した。次いで、膜をコインセル内で厚いリチウム金属と、コーティングしたリチウム金属箔（比較試験の場合には被覆されていない）との間に配置し、24℃で試験した。めっき/剥離の繰り返しサイクル中のLiのサイクル性能を調べた。定電流試験は、3Vのカットオフ電圧の0.8mA/cm²で行われ、制限電極と同じ量のリチウムを常に除去/堆積させるために190分毎に電流が反転される。電極の消耗を制限するために、電圧がカットオフに達したときに試験を停止した。サイクル数は、式：効率 = N / (N + 1)（式中、Nは、カットオフ前の充電/放電サイクル数である）を用いてリチウム堆積/除去効率と関連していた。

30

40

【0079】

表4

	コーティング なし	S-1	C. S-3	C. S-4	C. S-5
カットオフ 電圧到達 前の サイクル数	26	27	31	14	28

10

【 0 0 8 0 】

試験終了後、コインセルを開放し、コーティングされたリチウムおよびセパレータを水中に浸漬して、いくつかの劣化生成物が形成されたかどうかを観察した。溶液 C . S - 3 で調製したセル中に黒色残留物が存在し、対照的に、溶液 S - 1、S - 2 および C . S - 4 で L i をコーティングすることによって調製したコインセル、およびコーティングされていない L i 箔を含有するコインセル（コーティングなし）では、残留物は観察されなかった。実験結果は、本発明による多層アセンブリが、例えば T F E - V E F S ポリマーでコーティングされた L i 箔、P V D F でコーティングされた L i 箔、またはいかなるコーティングもされていない L i 箔と比較して、それらのイオン伝導度、化学的安定性およびクレート性能などの特性の非常に満足できる妥協を示すことを明らかにする。特に、フルオロポリマー（F - 1）でコーティングされた多層アセンブリは、P F S A イオノマー（F - 3）でコーティングされた金属層、P V D F（F - 4）でコーティングされた金属層、またはいかなるポリマーコーティングもない金属層（非コーティングの L i 金属）と比較してイオン伝導率、化学安定性およびクレート性能の最良の組み合わせを示す。

20

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2017/072791

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. H01M4/134 H01M4/1395 H01M4/36 H01M4/38 H01M10/052 H01M10/42 ADD. 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	WO 2016/083271 A1 (RHODIA OPERATIONS [FR]; COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE [FR]) 2 June 2016 (2016-06-02) paragraphs [0011] - [0016], [0019] - [0024], [0029] - [0038], [0072] - [0089], [0096] - [0118], [0123] - [0125], [0128] - [0129] -----	1-12
X	JP 2014 210929 A (DAIKIN IND LTD) 13 November 2014 (2014-11-13) paragraphs [0021] - [0040] paragraphs [0049] - [0065] paragraph [0074] paragraph [0081] paragraph [0085] paragraph [0091] paragraph [0113] ----- -/--	1-12
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 October 2017		Date of mailing of the international search report 10/10/2017
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 Crottaz, Olivier

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2017/072791

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>W0 2012/000851 A1 (SOLVAY SOLEXIS SPA [IT]; MERLO LUCA [IT]; VENERONI ALESSANDRO [IT]; PA) 5 January 2012 (2012-01-05) paragraph [0004] paragraphs [0038] - [0072] -----</p>	1-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2017/072791

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2016083271 A1	02-06-2016	CN 107004839 A EP 3224879 A1 KR 20170086097 A US 2017263919 A1 WO 2016083271 A1	01-08-2017 04-10-2017 25-07-2017 14-09-2017 02-06-2016
JP 2014210929 A	13-11-2014	JP 5682153 B2 JP 5867550 B2 JP 2011174032 A JP 2014210929 A	11-03-2015 24-02-2016 08-09-2011 13-11-2014
WO 2012000851 A1	05-01-2012	CN 102958962 A DK 2588507 T3 EP 2588507 A1 JP 5921538 B2 JP 2013529716 A US 2013211026 A1 US 2015197589 A1 WO 2012000851 A1	06-03-2013 15-09-2014 08-05-2013 24-05-2016 22-07-2013 15-08-2013 16-07-2015 05-01-2012

フロントページの続き

(81)指定国・地域 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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, 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

(72)発明者 オルダニーニ, クラウディオ

イタリア国 20015 ミラノ パラビアーゴ, ヴィア フィリッポ コメーリオ 33

Fターム(参考) 5H024 AA12 CC03 CC07 CC20 EE09 HH01

5H029 AJ02 AJ14 AK03 AL11 AL12 AM03 AM05 AM07 BJ03 BJ13

CJ12 CJ22 DJ08 EJ12 HJ02 HJ11

5H050 AA07 AA15 BA06 BA16 CA08 CA09 CB11 CB12 DA09 EA24

FA04 GA12 GA22 HA02 HA11