

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2020年6月4日(04.06.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/111027 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 2/16 (2006.01) *H01G 11/52* (2013.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2019/046067

(22) 国際出願日: 2019年11月26日(26.11.2019)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2018-220250 2018年11月26日(26.11.2018) JP

(71) 出願人:株式会社日本触媒(**NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.**) [JP/JP]; 〒5410043 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号 Osaka (JP).

(72) 発明者:小川 賢(**OGAWA, Satoshi**); 〒5640034 大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社日本触媒内 Osaka (JP). 原田 弘子(**HARADA, Hiroko**); 〒5640034 大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社日本触媒内 Osaka (JP). 高澤 康行(**TAKAZAWA, Yasuyuki**); 〒5640034 大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社日本触媒内 Osaka (JP). 高崎 進治(**TAKASAKI, Shinji**); 〒5640034 大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社日本触媒内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人 安富国際特許事務所(**YASUTOMI & ASSOCIATES**); 〒5320003 大阪府大阪市淀川区宮原3丁目5番36号 Osaka (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): 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, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) **Title:** SEPARATOR FOR ELECTROCHEMICAL ELEMENT

(54) 発明の名称: 電気化学素子用セパレータ

(57) **Abstract:** The present invention provides a method for lengthening the life of an electrochemical element. The present invention is a separator for an electrochemical element, wherein: the separator includes hydrophobic particles, hydrophilic particles, and, as desired, a binding constituent; the volume ratio of hydrophobic particles to (hydrophilic particles + binding constituent) exceeds 20/80; the volume ratio of hydrophilic particles to (hydrophobic particles + binding constituent) exceeds 20/80; and the volume ratio of binding constituent to (hydrophobic particles + hydrophilic particles) is below 30/70.

(57) 要約: 本発明は、電気化学素子をより長寿命化する方法を提供する。本発明は、電気化学素子に用いられるセパレータであって、該セパレータは、疎水性粒子、親水性粒子、及び、所望により結着成分を含み、疎水性粒子/(親水性粒子及び結着成分)の体積割合は、20/80を超え、親水性粒子/(疎水性粒子及び結着成分)の体積割合は、20/80を超え、結着成分/(疎水性粒子及び親水性粒子)の体積割合は、30/70未満である電気化学素子用セパレータである。

WO 2020/111027 A1

明 細 書

発明の名称：電気化学素子用セパレータ

技術分野

[0001] 本発明は、電気化学素子用セパレータに関する。より詳しくは、電池、コンデンサ、キャパシタ、センサ、電気分解装置等の電気化学素子に用いられるセパレータに関する。

背景技術

[0002] 近年、小型携帯機器から自動車等大型用途まで多くの産業において、電池の重要性が急速に高まっており、主にその容量、エネルギー密度や二次電池化の面において優位性を持つ新たな電池系が種々開発されている。また、電池以外の電気化学素子についても、各々の面において優位性を持つものが種々開発されている。

[0003] 例えば、充電時に生じる亜鉛の針状結晶（デンドライト）を阻止するバリアー層として作用する酸化マグネシウムの多孔質の層を密着させた亜鉛アルカリ二次電池が開示されている（例えば、特許文献1参照）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開昭57-163963号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 上記特許文献1に記載の酸化マグネシウムの多孔質の層は、電池をより長寿命化するための更なる工夫の余地があるものであった。また、電池以外の電気化学素子においても、より長寿命化することが望まれている。

[0006] 本発明は、上記現状に鑑みてなされたものであり、電気化学素子をより長寿命化する方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、電気化学素子をより長寿命化する方法について種々検討し、

電気化学素子に用いるセパレータに着目した。そして、本発明者らは、疎水性粒子及び親水性粒子をそれぞれ一定割合以上含み、かつ結着成分の含有量が一定割合未満の電気化学素子用セパレータとすると、電気化学素子を長寿命化できることを見出し、上記課題をみごとに解決することができることに想到し、本発明に到達したものである。

[0008] すなわち本発明は、電気化学素子に用いられるセパレータであって、該セパレータは、疎水性粒子、親水性粒子、及び、所望により結着成分を含み、疎水性粒子／（親水性粒子及び結着成分）の体積割合は、 $20/80$ を超え、親水性粒子／（疎水性粒子及び結着成分）の体積割合は、 $20/80$ を超え、結着成分／（疎水性粒子及び親水性粒子）の体積割合は、 $30/70$ 未満である電気化学素子用セパレータである。

発明の効果

[0009] 本発明は、上述の構成よりなり、電気化学素子を長寿命化することができる。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]疎水性粒子、親水性粒子、結着成分の体積割合とサイクル寿命の関係を示す三角図である。

[図2]実施例1のセパレータ（疎水性粒子40体積％、親水性粒子50体積％、結着成分10体積％）の断面を示すSEM写真である。

[図3]比較例1-1のセパレータ（疎水性粒子0体積％、親水性粒子80体積％、結着成分20体積％）の断面を示すSEM写真である。

[図4]比較例3のセパレータの断面を示すSEM写真である。

[図5]実施例3のセパレータの断面を示すSEM写真である。

[図6]電解液浸漬前の実施例4-4のセパレータの断面を示すSEM写真である。

[図7]電解液浸漬後の実施例4-4のセパレータの断面を示すSEM写真である。

[図8]透水性試験の概略図である。

発明を実施するための形態

[0011] 以下に本発明を詳述する。

なお、以下において記載する本発明の個々の好ましい形態を2つ以上組み合わせたものもまた、本発明の好ましい形態である。

[0012] <本発明の電気化学素子用セパレータ>

本発明の電気化学素子用セパレータは、正極と負極とを隔離しつつ、正極と負極との間のイオン伝導性を確保する部材であるが、上述したように疎水性粒子及び親水性粒子をそれぞれ一定割合以上含み、かつ結着成分の含有量が一定割合未満のものである。

[0013] 本発明の電気化学素子用セパレータは、その構成により耐久性に優れるものであり、特に、充放電に伴って形態変化が起こる電極を含む電気化学素子に用いられる場合に、疎水性粒子を一定割合以上含むことにより、本発明の電気化学素子の使用時において、疎水性粒子の撥水性により、セパレータ中の実質的な電解液量が制限されることになり、セパレータ中の遊離の活物質由来のイオン（例えば、亜鉛酸イオン）濃度が低いものとなるため、活物質成分（例えば、亜鉛成分）の溶解析出反応が起こる過程で生じるデンドライトの成長を十分に抑制することができ、電気化学素子を長寿命化することができる。また、本発明の電気化学素子用セパレータは、親水性粒子を一定割合以上含み、結着成分の含有量が一定割合未満であることにより、親水性粒子表面がイオン伝導パスとなるとともに、結着成分が粒子間を結着する際に粒子間の空隙の大部分を埋めてしまうことを十分に防止でき、セパレータのイオン伝導性を十分に高いものとすることができる。電気化学素子内部におけるイオン伝導性を十分に高いものとし、内部抵抗の低い電気化学素子とすることで、電気化学素子を適切に駆動することができ、長寿命化に寄与する。なお、疎水性粒子は、比表面積が小さな繊維状ではなく粒子形状である点で、上記の撥水性を顕著に発揮できる。親水性粒子も同様に、粒子形状であることでセパレータのイオン伝導性を非常に優れたものとすることができる。

[0014] 上記疎水性粒子／（親水性粒子及び結着成分）の体積割合は、25／75以

上であることが好ましく、 $37/63$ 以上であることがより好ましい。なお、該疎水性粒子／（親水性粒子及び結着成分）の体積割合は、上記親水性粒子／（疎水性粒子及び結着成分）の体積割合が $20/80$ を超えることから、 $80/20$ 未満であり、好ましくは $70/30$ 以下である。

上記親水性粒子／（疎水性粒子及び結着成分）の体積割合は、 $30/70$ 以上であることが好ましい。なお、該親水性粒子／（疎水性粒子及び結着成分）の体積割合は、上記疎水性粒子／（親水性粒子及び結着成分）の体積割合が $20/80$ を超えることから、 $80/20$ 未満であり、好ましくは $75/25$ 以下であり、より好ましくは $63/37$ 以下である。

上記結着成分／（疎水性粒子及び親水性粒子）の体積割合は、 $20/80$ 以下であることが好ましく、 $10/90$ 以下であることがより好ましい。なお、結着成分は任意成分であり、上記結着成分／（疎水性粒子及び親水性粒子）の体積割合の下限値は、好ましくは $0/100$ であり、より好ましくは $0.1/99.9$ であり、さらに好ましくは $1/99$ である。

[0015] 以下では、本発明の電気化学素子用セパレータに含まれる疎水性粒子、親水性粒子、任意成分である結着成分等について順に説明する。

[0016] 〔疎水性粒子〕

本発明の電気化学素子用セパレータは、疎水性粒子を含む。本明細書中、疎水性粒子とは、下記透水性試験により算出される透水量が 0.01 g 以下である粒子をいう。疎水性粒子は、該透水量が 0.01 g 以下である限り特に限定されず、例えば、粒子全体が疎水性材料で構成された粒子であってもよいし、表面が疎水性材料で被覆された粒子であってもよい。

上記疎水性粒子における透水量は、 0.001 g 以下であることが好ましい。

なお、上記疎水性粒子における透水量の下限値は、 0 g である。

疎水性粒子は、独立した粒子形状を保つことが好ましい。

[0017] <透水性試験方法>

図8に示されるように、室温、常圧下で、内径 1.5 cm の円筒形容器6の

下部に、親水処理（フッ素処理）済ポリプロピレン製不織布 8 を設置し、更に、水吸収体として α セルロースからなる、3 cm×3 cm、厚み 1 mm、重量 400 mg のろ紙 7 を設置し、円筒形容器 6 の上部付近から試料粉体 5（1 g）を静かに投入する。その後、水 9（2 g）を円筒形容器 6 の上部付近から静かに投入し、1 時間経過後にろ紙 7 に吸収された水分量を計測し、1 時間あたりの透水量を算出する。水分量は、ろ紙 7 の重量変化から計測することができる。なお、親水処理済ポリプロピレン製不織布 8 は、ろ紙 7 に試料粉体 5 が付着して重量誤差を生じないように、ろ紙 7 と試料粉体 5 との間に挿入したものである。また、試料がディスパージョンのような形態の場合は、円筒形容器 6 の下部に蓋をしてディスパージョンの固形分重量が 1 g になるように投入し、乾燥後に下部の蓋を外し親水処理済ポリプロピレン製不織布 8 及びろ紙 7 をセットした後、上述したように水 9 を投入して透水性試験を実施する。

なお、各種粒子について透水性試験を実施した結果を実施例に示す。

[0018] なお、疎水性粒子は、その表面のガラス転移温度が 60℃以上であることが好ましく、その全体のガラス転移温度が 60℃以上であることがより好ましい。本明細書中、ガラス転移温度は、ポリマー等の材料をガラス板に塗布し、120℃で 1 時間乾燥して得られた乾燥体について、示差走査熱量計（装置名：熱分析装置 DSC 3100S、BRVKE R）を用いて測定されるものである。

[0019] 以下では、まず、主として粒子全体が疎水性材料で構成された粒子について説明するが、表面が疎水性材料で被覆された粒子の疎水性材料部分についても同様のことが言える。

上記疎水性粒子は、ポリマー粒子（有機ポリマー粒子）であることが好ましい。該ポリマー粒子を構成するポリマーとしては、種々の疎水性材料を好適に用いることができ、熱可塑性、熱硬化性のいずれであってもよく、例えば、含ハロゲン原子エチレン系ポリマー、ポリスルホン系ポリマー、ポリエーテルケトン等が挙げられるが、中でも、含ハロゲン原子エチレン系ポリマー

及び／又はポリスルホン系ポリマーであることが好ましい。

[0020] 上記含ハロゲン原子エチレン系ポリマーは、ポリエチレンの水素原子の少なくとも一部がハロゲン原子に置換された構造のものであり、中でもポリエチレンの水素原子の少なくとも一部がフッ素原子に置換された構造の含フッ素原子エチレン系ポリマーであることが好ましく、例えば、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン等が好適なものとして挙げられる。

上記ポリスルホン系ポリマーは、スルホニル基を繰り返し単位に有するポリマーを言い、例えばポリスルホン（P S U）、ポリエーテルスルホン（P E S U）、ポリフェニルスルホン（P S S U）が挙げられる。

上記ポリエーテルケトンは、エーテル結合及びケトン結合を有するポリマーであり、例えばポリエーテルケトンケトン、ポリエーテルエーテルケトン等が挙げられる。

[0021] 上記ポリマーは、ポリマーが含む構成単位を形成するモノマー成分をラジカル発生剤の存在下、共重合し、必要に応じてこれをグラフト変性等することにより製造することができる。

モノマー成分の重合方法としては特に限定されず、例えば、水溶液重合法、乳化重合法、逆相懸濁重合法、懸濁重合法、溶液重合法、塊状重合法等の方法が挙げられる。

[0022] 上記疎水性粒子の形状としては、微粉状、粉状、粒状、顆粒状、鱗片状、多面体状、ロッド状、曲面含有状等が挙げられる。

上記疎水性粒子は、平均粒子径が50 nm以上であることが好ましい。該平均粒子径は、100 nm以上であることがより好ましく、200 nm以上であることが更に好ましい。また、該平均粒子径は、100 μm以下であることが好ましく、50 μm以下であることがより好ましく、10 μm以下であることが更に好ましい。

平均粒子径は、体積基準の粒度分布における平均粒子径であり、疎水性粒子水分散液約10 mLをガラスセルに採取し、これを動的光散乱法による粒度分布測定器（パーティクルサイジングシステムズ〔Particle Si

zing Systems〕社製、商品名：NICOMP Model 380）を用いて測定されるものである。

[0023] 上記疎水性粒子は、アスペクト比（縦／横）が1以上であればよい。また、該アスペクト比（縦／横）は、8以下であることが好ましい。該アスペクト比（縦／横）は、より好ましくは5以下であり、更に好ましくは2以下であり、特に好ましくは1.5以下である。

上記アスペクト比（縦／横）は、SEMにより観察した粒子の形状から求めることができる。例えば、上記粒子が直方体状の場合は、最も長い辺を縦、2番目に長い辺を横として、縦の長さを横の長さで除することにより求めることができる。その他の形状の場合には、アスペクト比が最も大きくなるように、ある一つの部分を底面に置き、それをアスペクト比が最も大きくなるような方向から投影した時にできる二次元の形において、ある一点から最も離れた一点の長さを測定し、その最も長いものを縦、縦の中心点を通る直線のうち最も短いものを横として、縦の長さを横の長さで除することにより求めることができる。

なお、アスペクト比（縦／横）が上述のような範囲の粒子は、例えば、そのようなアスペクト比を有する粒子を選択する方法や、粒子を製造する段階で調製条件を最適化し、該粒子を選択的に得る方法等により得ることが可能である。

[0024] 〔親水性粒子〕

上記セパレータは、親水性粒子を含む。本明細書中、親水性粒子とは、上記透水性試験により算出される透水量が0.01gを超える粒子であり、通常、ガラス転移温度を有さない無機化合物粒子である。親水性粒子は、該透水量が0.01gを超える限り特に限定されず、例えば、粒子全体が親水性材料で構成された粒子であってもよいし、表面が親水性材料で被覆された粒子であってもよい。

上記親水性粒子における透水量は、0.1g以上であることが好ましい。

なお、上記親水性粒子における透水量の上限値は、2gである。

[0025] 以下では、まず、主として粒子全体が親水性材料で構成された粒子について説明するが、表面が親水性材料で被覆された粒子の親水性材料部分についても同様のことが言える。

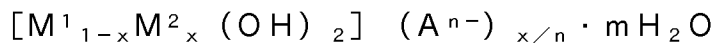
上記親水性粒子は、上述したように、無機化合物粒子であることが好ましい。無機化合物粒子を構成する無機化合物としては、種々の親水性材料を好適に用いることができるが、例えば、酸化物、水酸化物、層状複水酸化物、及び、リン酸化合物からなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましい。なお、本明細書中、水酸化物は、ヒドロキシ基を有する化合物であって、層状複水酸化物以外のものを言う。

[0026] 上記酸化物としては、例えば、酸化リチウム、酸化ナトリウム、酸化カリウム、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化バリウム、酸化スカンジウム、酸化イットリウム、酸化ランタノイド、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化ニオブ、酸化ルテニウム、酸化ニッケル、酸化パラジウム、酸化銅、酸化カドミウム、酸化ホウ素、酸化アルミニウム、酸化ガリウム、酸化インジウム、酸化タリウム、酸化ケイ素、酸化ゲルマニウム、酸化スズ、酸化鉛、酸化リン、酸化ビスマス等が挙げられ、これらの1種又は2種以上を使用できる。中でも、成膜時の分散液中やアルカリ性条件下の電気化学素子内であっても安定なものが好ましく、例えば酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化アルミニウムが好ましく、酸化マグネシウム、酸化チタン、酸化ジルコニウムがより好ましい。なお、酸化ジルコニウムは、例えば、イットリウム、スカンジウム、イッテルビウム等の元素を固溶化したものであってもよく、酸素欠陥を持つものであってもよい。

[0027] 上記水酸化物としては、例えば、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化バリウム、水酸化スカンジウム、水酸化イットリウム、水酸化ランタノイド、水酸化チタン、水酸化ジルコニウム、水酸化ニオブ、水酸化ルテニウム、水酸化ニッケル、水酸化パラジウム、水酸化銅、水酸化カドミウム、ホウ酸、水酸化アルミニウム、水酸化ガリウム、水酸化インジウム、水酸化タリウム、ケイ酸、

水酸化ゲルマニウム、水酸化スズ、水酸化鉛、リン酸、水酸化ビスマス等が挙げられ、これらの1種又は2種以上を使用できる。中でも、アルカリ性条件下での溶解度が低いものが好ましく、例えば水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化チタン、水酸化ジルコニウムが好ましく、水酸化マグネシウムがより好ましい。

[0028] 上記層状複水酸化物は、下記一般式：



(M^1 は、Mg、Fe、Zn、Ca、Li、Ni、Co、Cu、Mnのいずれかである二価金属イオンを表す。 M^2 は、Al、Fe、Mn、Co、Cr、Inのいずれかである三価金属イオンを表す。 A^{n-} は、 Cl^- 、 NO_3^- 、 CO_3^{2-} 、 COO^- 等の1価以上、3価以下のアニオンを表す。中でも、 A^{n-} は、2価以下のアニオンを表すことが好ましい。 m は0以上の数であり、 n は1以上、3以下の数である。 x は0.20以上、0.40以下の数である。)に代表される化合物であり、このような層状複水酸化物としては、例えば、ハイドロタルサイト、マナッセイト、モツコレアイト、スティッヒタイト、ショグレナイト、バーバートナイト、パイロアウライト、イオマイト、クロロマガルミナイト、ハイドロカルマイト、グリーンラスト1、ベルチェリン、タコバイト、リーベサイト、ホネサイト、イヤードライト、メイキセネライト等が挙げられ、これらの1種又は2種以上を使用できる。中でも、工業的に利用が容易である点で、前記一般式における M^1 がMg、 M^2 がAlであるハイドロタルサイトが好ましい。

なお、これら層状水酸化物は、例えば、150℃以上、900℃以下で焼成することにより脱水した化合物や層間内の陰イオンを分解させた化合物、層間内の陰イオンを水酸化物イオン等に交換した化合物であってもよい。

上記層状複水酸化物には、水酸基、アミノ基、カルボキシ基、シラノール基等の官能基を持つ化合物が配位していてもよい。また、上記層状複水酸化物は層間内に有機物を有していてもよい。

[0029] 上記リン酸化合物としては、例えばヒドロキシアパタイト($Ca_{10}(PO_4$

)₆(OH)₂)、ヒドロキシアパタイトのカルシウムイオンの一部又は全部をマグネシウムに置換したマグネシウムヒドロキシアパタイト、ストロンチウムに置換したストロンチウムヒドロキシアパタイト、バリウムに置換したバリウムヒドロキシアパタイト等が挙げられる。中でも、ヒドロキシアパタイト、マグネシウムヒドロキシアパタイトが好ましい。

[0030] 上記無機化合物は、中でも、マグネシウム含有化合物であることが好ましい。また、該無機化合物としては、水酸化物、層状複水酸化物、リン酸化合物が好ましく、層状複水酸化物及び／又は水酸化物であることがより好ましい。上記無機化合物は、セパレータの強度をより優れたものとする観点からは、水酸化物であることが更に好ましく、セパレータのイオン伝導性をより優れたものとする観点からは、層状複水酸化物、水酸化マグネシウムであることが更に好ましく、セパレータの耐久性をより優れたものとする観点からは、水酸化マグネシウムであることが特に好ましい。

[0031] 上記親水性粒子の形状としては、微粉状、粉状、粒状、顆粒状、鱗片状、多面体状、ロッド状、曲面含有状等が挙げられる。

上記親水性粒子は、平均粒子径が2 μm以下であるものが好ましい。該平均粒子径は、より好ましくは1 μm以下であり、更に好ましくは0.5 μm以下である。また、該平均粒子径は、0.001 μm以上であることが好ましく、10 nm以上であることがより好ましく、100 nm以上であることが更に好ましい。

上記平均粒子径とは、体積基準の粒度分布における平均粒子径であり、親水性粒子を分散媒（0.2%ヘキサメタリン酸ナトリウム含有イオン交換水）で希釈し、得られた希釈液約10 mLをガラスセルに採取し、これを動的光散乱法による粒度分布測定器（パーティクルサイジングシステムズ〔Particle Sizing Systems〕社製、商品名：NICOMP Model 380）を用いて測定されるものである。

[0032] なお、体積平均粒子径が上記のような範囲の粒子は、例えば、粒子をボールミル等により粉碎し、得られた粗粒子を分散剤に分散させて所望の粒子径に

した後に乾固する方法や、該粗粒子をふるい等にかけて粒子径を選別する方法のほか、粒子を製造する段階で調製条件を最適化し、所望の粒子径の（ナノ）粒子を得る方法等により製造することが可能である。

[0033] 上記親水性粒子は、アスペクト比（縦／横）が1以上であればよい。また、該アスペクト比（縦／横）は、8以下であることが好ましい。該アスペクト比（縦／横）は、より好ましくは5以下であり、更に好ましくは2以下であり、特に好ましくは1.5以下である。

上記アスペクト比（縦／横）の求め方は、上述した通りである。

また、アスペクト比（縦／横）が上述のような範囲の粒子は、上述した方法により得ることができる。

[0034] 上記セパレータは、例えば、上述したように、疎水性粒子としてポリマー粒子を含み、親水性粒子として無機化合物粒子を含むアニオン伝導性膜であることが好ましい。

[0035] 本明細書中では、アニオン伝導性膜は、電気化学素子の反応に関与する水酸化物イオン等のアニオンを透過する膜であって、ポリマー粒子と、無機化合物粒子を含むものを言う。上記アニオン伝導性膜は、後述する無機化合物粒子等の作用により、透過するアニオンの選択性を有する。なお、当該アニオンの選択性は、水酸化物イオン等のアニオンは透過しやすく、アニオンであってもイオン半径の大きな、活物質に由来する金属含有イオン（例えば、 $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ ）等の透過は十分に防止する。本明細書中、アニオン伝導性とは、水酸化物イオン等のイオン半径の小さなアニオンを十分に透過すること、ないし、当該アニオンの透過性能を意味する。金属含有イオン等のイオン半径の大きなアニオンは、より透過しにくいものであり、全く透過しなくても構わない。

[0036] [結着成分]

上記セパレータは更に、結着成分を含んでいてもよい。結着成分は、通常、ガラス転移温度が60℃未満である成分をいい、粒子間を結着することで、セパレータの構造安定性に寄与できるものである。結着成分は、ガラス転移

温度が50℃以下であることが好ましい。

また結着成分は、非粒子状であることが好ましい。

更に、結着成分は、周囲の他の成分（疎水性粒子、親水性粒子、多孔質支持体等）と結着していることが好ましい。

[0037] 上記結着成分は、ガラス転移温度が60℃未満である非結晶性のバインダーポリマーであることが好ましい。非結晶性であることにより、周囲の部材と結合を作りやすく、結着成分として好適に機能する。なお、バインダーポリマーは、繊維状であることが好ましい。

上記バインダーポリマーとしては、共役ジエン系ポリマー、（メタ）アクリル系ポリマーが挙げられ、中でも、共役ジエン系ポリマーが好ましい。

[0038] 上記共役ジエン系ポリマーは、共役ジエン系モノマー由来のモノマー単位を有するものである。

上記共役ジエン系ポリマーとしては、スチレンーブタジエン系ポリマー、カルボキシ変性スチレンーブタジエン系ポリマー、ポリブタジエン系ポリマー、カルボキシ変性ポリブタジエン系ポリマー、ポリイソプレン系ポリマー、カルボキシ変性ポリイソプレン系ポリマー、アクリロニトリルーブタジエン系ポリマー、カルボキシ変性アクリロニトリルーブタジエン系ポリマー等の1種又は2種以上を好適に用いることができる。これらの中でも、スチレンーブタジエン系ポリマー、カルボキシ変性スチレンーブタジエン系ポリマーが好ましく、特にカルボキシ変性スチレンーブタジエン系ポリマーが好ましい。

[0039] 上記共役ジエン系ポリマーは、脂肪族共役ジエン系モノマー由来のモノマー単位、芳香族ビニルモノマー由来のモノマー単位、カルボキシ基及び／又はその塩であるカルボキシレート基を有する不飽和モノマー由来のモノマー単位以外の、その他の不飽和モノマー由来のモノマー単位を有していてもよい。

上記共役ジエン系ポリマー100質量%中、その他の不飽和モノマー由来のモノマー単位の質量割合は、30質量%以下であることが好ましく、5質量

%以下であることがより好ましく、0.1質量%以下であることが更に好ましい。

[0040] 上記(メタ)アクリル系ポリマーは、(メタ)アクリロイル基を有するモノマー由来のモノマー単位を有するものであればよいが、代表的なものとしては(メタ)アクリル酸エステルモノマー由来のモノマー単位を主体とする(メタ)アクリル酸エステル系ポリマーが挙げられる。

[0041] (メタ)アクリル酸エステルモノマー由来のモノマー単位を主体とするとは、(メタ)アクリル酸エステル系ポリマー100質量%中、(メタ)アクリル酸エステルモノマー由来のモノマー単位の含有量が50質量%以上であることを言う。

(メタ)アクリル酸エステルモノマーは、具体的には、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸t-ブチル、(メタ)アクリル酸ペンチル、(メタ)アクリル酸ヘキシル、(メタ)アクリル酸ヘプチル、(メタ)アクリル酸オクチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ノニル、(メタ)アクリル酸デシル等が挙げられる。

[0042] 上記(メタ)アクリル系ポリマーは、(メタ)アクリル酸エステルモノマー由来のモノマー単位以外に、カルボキシ基及び／又はその塩であるカルボキシレート基を有する不飽和モノマー由来のモノマー単位や、その他の不飽和モノマー由来のモノマー単位を有していてもよい。

上記(メタ)アクリル系ポリマー100質量%中、その他の不飽和モノマー由来のモノマー単位の質量割合は、30質量%以下であることが好ましく、5質量%以下であることがより好ましく、0.1質量%以下であることが更に好ましい。

[0043] 上記バインダーポリマーは、上述したように繊維状であることが好ましく、熱や圧力等により繊維化された状態になってもよい。ポリマーの繊維化により、セパレータの強度、アニオン伝導度等を好適に調節することができる。

[0044] 〔多孔質支持体〕

本発明の電気化学素子用セパレータは、更に、ポリオレフィン系ポリマー等からなる多孔質支持体（多孔質基材）を有し、多孔質支持体に疎水性粒子、親水性粒子、及び、必要に応じて結着成分の混合物（分散液）が含浸した樹脂含浸層であってもよく、多孔質基材に該混合物を接触させ、必要に応じて混合物を乾燥させて得られる積層構造のものであってもよい。

[0045] 上記多孔質支持体は、特に限定されないが、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体、環状ポリオレフィン系ポリマー等のポリオレフィン系ポリマー；ビニロン等のポリビニルアルコール系ポリマー；脂肪族ポリアミド；芳香族ポリアミド；スチレン系ポリマー；ポリエステル系ポリマー；ポリフェニレンサルファイド系ポリマー等の樹脂材料により構成された不織布、織布、微多孔質フィルム等が好適なものとして挙げられ、中でも、ポリオレフィン系ポリマー、ポリビニルアルコール系ポリマーがより好ましい。

上記セパレータは、本発明に係る分散液を多孔質支持体に含浸させて得られる樹脂含浸層と多孔質支持体とが少なくとも部分的に一体化したものである。該セパレータでは、本発明に係る分散液の固形分が多孔質支持体中の空孔の少なくとも一部を埋めている。

[0046] 上記多孔質支持体の質量割合は、上記セパレータ 100 質量%中、5 質量%以上であることが好ましく、10 質量%以上であることがより好ましく、15 質量%以上であることが更に好ましい。また、該質量割合は、60 質量%以下であることが好ましく、50 質量%以下であることがより好ましく、40 質量%以下であることが更に好ましい。

[0047] 上記多孔質支持体の密度は、塗料含浸時の観点から、 0.05 g/cm^3 以上が好ましく、 0.1 g/cm^3 以上がより好ましい。また、該密度は、 2.0 g/cm^3 以下が好ましく、 1.0 g/cm^3 以下が更に好ましい。

[0048] 上記多孔質支持体の膜厚は、電気化学素子性能や強度を優れたものとしたり、含浸時に無機成分との分離を抑えたりする観点から、 $300 \mu\text{m}$ 以下が好

ましく、 $200\mu\text{m}$ 以下がより好ましい。また、該膜厚は、 $5\mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $20\mu\text{m}$ 以上がより好ましい。

[0049] 〔その他の成分〕

本発明の電気化学素子用セパレータは更に、従来公知の分散剤、増粘剤、導電性カーボン、導電性セラミックス等のその他の成分を含んでいてもよい。上記セパレータにおけるその他の成分の含有割合は、セパレータの強度の観点からセパレータ100質量%中、10質量%以下であることが好ましい。より好ましくは5質量%以下であり、更に好ましくは1質量%以下であり、特に好ましくは0.1質量%以下である。

[0050] 本発明の電気化学素子用セパレータは、平均膜厚が $10\mu\text{m}\sim 1\text{mm}$ であることが好ましい。 $10\mu\text{m}$ 以上であると耐久性をより優れたものとすることができる。また、 1mm 以下であるとコスト面から有利となる上、イオンの透過の能力も十分に優れる。該平均膜厚は、 $20\mu\text{m}$ 以上であることがより好ましい。また、該平均膜厚は、 $500\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。

上記平均膜厚は、デジマチックマイクロメーター（ミットヨ社製）を用いて任意の10点を測定した平均値である。

[0051] 本発明の電気化学素子用セパレータは、ガス透過性であることが好ましい。ガス透過性とは、透気度がガーレー値で10000秒以下であればよい。該ガーレー値は、9500秒以下であることが好ましい。

また上記ガーレー値は、500秒以上であることが好ましく、1000秒以上であることがより好ましい。

上記ガーレー値は、実施例に記載のガーレー法により測定されるものである。ガーレー値は、気体の通過しやすさを表す指標であり、値が大きいほど気体を通しにくい。

なお、上記ガーレー値は、セパレータが複数の層が積層された積層体である場合は、積層体について測定されたガーレー値である。

[0052] 本発明の電気化学素子用セパレータは、空隙率が20体積%以上であること

が好ましく、30体積%以上であることがより好ましい。また、該空隙率は、90体積%以下であることが好ましく、80体積%以下であることがより好ましい。

上記空隙率は、セパレータの体積に対するセパレータの空隙の体積で表されるものであり、水銀ポロシメーターにより測定することができる。

[0053] 本発明の電気化学素子用セパレータの作製方法の一例としては、先ず、親水性粒子と公知の分散剤と水とを混合し、分散装置を用いて親水性粒子の分散液を作製する。分散液の作製には、超音波やボールミル、ペイントシェーカー等の分散装置を用いることができる。該分散液に、同様に分散状態（ディスパーション状態）の疎水成分（疎水性粒子）と結着成分を混合する。この時の混合液の固形分濃度を例えば60質量%以下に調整することで、混合時に塗料にせん断応力がかからない粘度にすることが好ましい。混合は、疎水性粒子等の粒子形態を維持できる程度にせん断応力等が低いマイルドな条件で行えばよく、例えば攪拌羽を用いて塗料を攪拌して混合することができる。攪拌には、その他、マグネチックスターラーや振動攪拌機等も用いることができる。なお、ニーダーのように混合時のせん断応力が高い混合方法を用いると、例えば疎水成分がポリマー粒子である場合に、ポリマーの種類（材質、熱可塑性樹脂か架橋された樹脂か等）によるが、ポリマーによってはその粒子形態の大部分が繊維形態等の粒子以外の形態に変化してしまう。

塗料を溜めた液相の中に、多孔質支持体（例えば、不織布）を導入し、充分に含浸させた後、引き上げながら乾燥させ、シート化する。

なお、本発明の電気化学素子用セパレータは、上記混合液を剥離基材上に塗工した後、多孔質支持体に接触させ、膜を乾燥させたうえで剥離基材から剥離して得ることもできる。

[0054] <本発明の電気化学素子>

本発明はまた、本発明の電気化学素子用セパレータを含んで構成される電気化学素子でもある。

本発明の電気化学素子は、セパレータとともに、通常、正極、負極、及び、

電解質を含んで構成される。

以下では、本発明の電気化学素子を構成する正極、負極、及び、電解質について順に説明する。

[0055] (正極)

本発明の電気化学素子は、通常、正極を含んで構成されるものである。

上記正極の活物質としては、特に限定されず、電気化学素子の正極活物質として用いられるいずれのものも用いることができるが、例えば、活性炭、多孔質金属酸化物、多孔質金属、導電性重合体を用いることが好ましく、中でも、活性炭が好ましい。言い換えれば、上記正極は、炭素極であることが好ましい。また、上記正極活物質が、リチウム等の充放電に伴って形態変化が起こるものであることもまた好ましい。

正極は、結着剤や導電助剤、触媒、溶媒等を加えてスラリー状とし、これを基板に塗布、乾燥して得ることができる。また、プレス成形してペレットとすることもできる。結着剤や導電助剤、触媒については、後述する。

[0056] (負極)

本発明の電気化学素子は、通常、負極を含んで構成されるものである。

上記負極の活物質としては、炭素、リチウム、ナトリウム、マグネシウム、亜鉛、ニッケル、錫、カドミウム、水素吸蔵合金、シリコン含有材料等、電池の負極活物質として通常用いられるものを用いることができる。例えば、負極活物質として、亜鉛、リチウム、ニッケル、マグネシウム、カドミウム等の充放電に伴って形態変化が起こり、デンドライトを発生するおそれのあるものを用いて構成される電気化学素子に対しても、本発明を好適に適用することができる。中でも、負極活物質が亜鉛単体及び／又は亜鉛化合物を含むことが好ましい。

[0057] 上記正極及び亜鉛負極は、必要に応じて、活物質層内に、上記活物質とともに結着剤、導電助剤、触媒等のその他の成分等を含んでいてもよい。

[0058] 上記結着剤としては種々の公知のポリマーを用いることができるが、接着成分として上述したものを好適に使用できる。なお、上記結着剤は、1種でも

2種以上でも使用することができる。

[0059] 上記導電助剤としては、特に制限されないが、例えば、導電性カーボン、導電性セラミックス、亜鉛・銅・真鍮・ニッケル・銀・ビスマス・インジウム・鉛・錫等の金属等の1種又は2種以上を用いることができる。

上記触媒としては、特に制限されず、従来公知の触媒を使用できる。

[0060] 本発明に係る活物質層の平均厚みは、100 μ m以上であることが好ましく、200 μ m以上であることがより好ましく、500 μ m以上であることが更に好ましく、活物質の脱落等を抑制して大量の活物質を搭載したエネルギー密度の高い電気化学素子を構成できる観点から、1mm以上であることが特に好ましい。該活物質層の平均厚みは、例えば10mm以下であることが好ましく、5mm以下であることが好ましい。

上記活物質層の平均厚みは、マイクロメーターにより任意に5点を測定して算出することができる。

[0061] 上記正極及び亜鉛負極は、更に、集電体を含むことが好ましい。

上記集電体としては、(電解)銅箔、銅メッシュ(エキスパンドメタル)、発泡銅、パンチング銅、真鍮等の銅合金、真鍮箔、真鍮メッシュ(エキスパンドメタル)、発泡真鍮、パンチング真鍮、ニッケル箔、耐食性ニッケル、ニッケルメッシュ(エキスパンドメタル)、パンチングニッケル、金属亜鉛、耐食性金属亜鉛、亜鉛箔、亜鉛メッシュ(エキスパンドメタル)、(パンチング)鋼板、導電性を付与した不織布; Ni・Zn・Sn・Pb・Hg・Bi・In・Tl・真鍮等を添加した(電解)銅箔・銅メッシュ(エキスパンドメタル)・発泡銅・パンチング銅・真鍮等の銅合金・真鍮箔・真鍮メッシュ(エキスパンドメタル)・発泡真鍮・パンチング真鍮・ニッケル箔・耐食性ニッケル・ニッケルメッシュ(エキスパンドメタル)・パンチングニッケル・金属亜鉛・耐食性金属亜鉛・亜鉛箔・亜鉛メッシュ(エキスパンドメタル)・(パンチング)鋼板・不織布; Ni・Zn・Sn・Pb・Hg・Bi・In・Tl・真鍮等によりメッキされた(電解)銅箔・銅メッシュ(エキスパンドメタル)・発泡銅・パンチング銅・真鍮等の銅合金・真鍮箔・真

鋇メッシュ（エキスパンドメタル）・発泡真鋇・パンチング真鋇・ニッケル箔・耐食性ニッケル・ニッケルメッシュ（エキスパンドメタル）・パンチングニッケル・金属亜鉛・耐食性金属亜鉛・亜鉛箔・亜鉛メッシュ（エキスパンドメタル）・（パンチング）鋼板・不織布；銀；電気化学素子に集電体や容器として使用される材料等が挙げられる。

[0062] （電解質）

本発明の電気化学素子に用いる電解質としては、固体電解質を使用してもよいが、電気化学素子の電解液として通常用いられる電解液（より好適には、水系電解液）を好適に用いることができる。水系電解液としては、水酸化カリウム水溶液、水酸化ナトリウム水溶液、水酸化リチウム水溶液、硫酸亜鉛水溶液、硝酸亜鉛水溶液、リン酸亜鉛水溶液、酢酸亜鉛水溶液等が挙げられる。これらの中でも、水酸化カリウム水溶液、水酸化ナトリウム水溶液、水酸化リチウム水溶液といったアルカリ性電解質が好ましい。上記水系電解液における電解質は、1種でも2種以上でも使用することができる。水系電解液は、有機溶剤を含んでいてもよい。

[0063] 本発明の電気化学素子は、密閉されていてもよい。本発明の電気化学素子が密閉されていることにより、電解液が蒸発したり、大気中の水分や二酸化炭素が混入したりすることを抑制することができる。例えば、大気中の二酸化炭素と電解液中の水酸化物イオンとの反応を抑制することができる。

[0064] 本発明の電気化学素子は、公知の方法を適宜用いて製造することができる。

例えば、負極をセル中に配置し、電解質溶液をセル中に導入し、更に、正極、セパレータ等を配置して電気化学素子を作製することができる。

[0065] 本発明の電気化学素子は、イオン伝導性を十分なものとしながら、耐久性に優れ、特にデンドライトによる電極間の短絡を十分に抑制することができ、ハイブリッド自動車等の補助電源や回生電力貯蔵装置、二次電池の代替デバイス、太陽光発電のエネルギーバッファ等の多くの用途に好適に使用できる。

実施例

[0066] 以下に実施例を掲げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。なお、特に断りのない限り、「部」は「重量部」を、「%」は「質量%」を意味するものとする。

[0067] 各種測定は、以下の方法により行った。

<透気度>

J I S P 8 1 1 7 に準じて、ガーレー測定器を用いて、1 0 0 c c の空気が透過する時間を測定した。

<平均粒子径>

上述した方法に従って測定されたものである。

[0068] (電気化学素子の構成及び駆動条件)

水酸化ニッケルを正極として用い、酸化亜鉛 (Z n O) を負極として用い、酸化亜鉛 Z n O を飽和させた 7 M - K O H を電解液として用い、理論容量 2 5 0 m A h の電池に対し、0. 5 C のレートで充放電試験を実施した。

[0069] [実施例 1]

親水性粒子として水酸化マグネシウム (平均粒子径 2 5 0 n m)、疎水性粒子として P T F E (平均粒子径 3 0 0 n m、ガラス転移温度 1 1 5 °C) を用い、結着剤として S B R (ガラス転移温度 - 1 °C) を用いて体積比 5 : 4 : 1 となるように混合しスラリー化した分散液を不織布に含浸させてセパレータとした。上記混合は、プロペラ型攪拌翼を備えたたて形攪拌機付き槽型攪拌装置を用い、プロペラ型攪拌翼と容器内壁とは十分な距離をあけてせん断応力が加わらない状態で回転数 1 0 0 r p m で 5 分を行った。セパレータのガーレー値は 5 0 0 0 s e c 程度であった。5 0 0 サイクル経過時にも短絡が見られなかった。

[0070] [実施例 2 - 1 ~ 2 - 1 1、比較例 1 - 1 ~ 1 - 1 2]

実施例 1 に記載の 3 成分について、図 1 の三角図に示した組成に対する電池寿命をプロットした。

[0071] 図 1 の三角図に示した具体的な組成 (親水性粒子、疎水性粒子、結着成分の体積比) について、下記表 1 に示す。

[0072] [表1]

	親水性 粒子	疎水性 粒子	結着剤	サイクル寿命
実施例1	50	40	10	○
実施例2-1	60	25	15	●
実施例2-2	60	40	0	○
実施例2-3	60	37	3	○
実施例2-4	42	40	18	○
実施例2-5	70	30	0	○
実施例2-6	40	60	0	○
実施例2-7	50	50	0	○
実施例2-8	30	70	0	○
実施例2-9	60	21	18	●
実施例2-10	50	34	16	●
実施例2-11	21	60	19	●
比較例1-1	80	0	20	◇
比較例1-2	80	20	0	□
比較例1-3	20	80	0	◇
比較例1-4	90	0	10	◇
比較例1-5	40	20	40	◇
比較例1-6	60	0	40	◇
比較例1-7	20	40	40	◇
比較例1-8	0	60	40	◇
比較例1-9	66	17	16	□
比較例1-10	30	35	35	□
比較例1-11	90	10	0	◇
比較例1-12	0	80	20	◇

サイクル寿命

◇ 150未満

□ 150以上、250未満

● 250以上、350未満

○ 350以上

[0073] [比較例2]

実施例1において、混合を、ニーダーを用いてローターとチャンバーの間でせん断応力が加わる状態で回転数100rpmで30分混練することにより行い、被混合物の組成は実施例1と同様にして、厚さ0.3mmのシート（混練物）を得た。

得られた混練物を不織布とはり合わせてセパレータとした。ガーレー値は1200secであり、電池寿命は100サイクルであった。セパレータ断面をSEM観察したところ、PTFE粒子の大部分が繊維化していた。

[0074] [比較例3]

親水性粒子として酸化マグネシウム（平均粒子径250nm）、疎水性粒子のディスパージョンとしてPTFEディパージョン（平均粒子径300nm

、ガラス転移温度 115℃) を用い、固形分の体積比が 8 : 2 になるように混合し、ニーダーを用いて混練した後、圧延ロールを用いて厚さ 0.3 mm のシートを形成した。寿命を測定した結果、200 サイクルで短絡した。

[0075] [実施例 3]

親水性粒子として酸化マグネシウム (平均粒子径 250 nm)、疎水性粒子のディスパージョンとして PTFE ディスパージョン (平均粒子径 300 nm、ガラス転移温度 115℃) を用い、固形分の重量比が 8 : 2 になるように混合し、水を加えて固形分濃度 50 wt % となるようにスラリーを調整した。比重から計算される酸化マグネシウム粒子と PTFE 粒子の体積比は、7 : 3 であった。このスラリーに不織布 (三昌株式会社製「パピロン」) を浸漬し、十分にスラリーを含浸させた後に引き上げて、圧延応力などが加わらないように乾燥させてシート化した。寿命を測定した結果、500 サイクル以上を確認した。

[0076] [実施例 4-1 ~ 4-5]

下記表 2 に記載の親水性粒子 (無機化合物粒子) に対して、疎水性粒子として PTFE (平均粒子径 300 nm、ガラス転移温度 115℃)、結着成分として SBR (ガラス転移温度 -1℃) を混合しスラリー化した分散液を不織布に含浸させてセパレータを作製した。親水性粒子 : 疎水性粒子 : 結着成分の体積比を 5 : 4 : 1 とした。

正極に Ni (ニッケル) 極、負極に Zn (亜鉛) 極を用いた Ni-Zn 電池に該セパレータを挿入して充放電試験 (充放電レート 1 C、充放電深度 SOC 50%) を実施したところ、すべてにおいて 500 サイクル以上の性能を観測した。

[0077]

[表2]

	親水性粒子	平均 粒子径	セパレータ抵抗 (1cm ² あたり)
実施例4-1	ZrO	300nm	0.36 Ω
実施例4-2	TiO ₂	200nm	0.38 Ω
実施例4-3	Ca(OH) ₂	300nm	0.42 Ω
実施例1	Mg(OH) ₂		0.31 Ω
実施例4-4	ハイドロタルサイト		0.29 Ω
実施例4-5	ヒドロキシアパタイト		0.33 Ω

[0078] 実施例1のセパレータと実施例4-4のセパレータを、それぞれ6mोल／
Lに調整された水酸化カリウム水溶液に浸し、70℃の恒温槽の中で24時
間放置後のセパレータ抵抗を測定した。実施例1のセパレータ抵抗は、0.
32Ωでありほぼ変化しなかったのに対し、実施例4-4のセパレータ抵抗
は0.11Ωまで低下した。

このときの実施例4-4のセパレータ断面を観察したところ、70℃の恒温
槽の中で24時間放置する前のセパレータ断面（図6）と比べて、図7に示
すように無機粒子形状が変化するとともに重量として7%ほど減少した。こ
の放置後のセパレータを用いて改めて電池寿命を測定したところ、150サ
イクルで短絡した。

[0079] なお、参考として、下記粒子についてそれぞれ透水性試験を実施し、疎水性
／親水性を判定した実験結果を下記表3に示す。

[0080]

[表3]

	平均 粒子径	透水量	疎水性/親水性の 判定
PTFE粉体	100nm	10mg以下	疎水性
	300nm		
	1 μ m		
	10 μ m		
PP粉体	25 μ m		
PE粉体	20 μ m		
ZrO	300nm	1.03g	親水性
TiO ₂	200nm	1.05g	
Ca(OH) ₂	300nm	1.10g	
Mg(OH) ₂		1.09g	
ハイドロタルサイト		1.10g	
ヒドロキシアパタイト		1.20g	

[0081] 上記実施例の結果から、正極、負極、及び、セパレータを含んで構成される電気化学素子において、該セパレータが疎水性粒子及び親水性粒子をそれぞれ一定割合以上含み、かつ結着成分の含有量が一定割合未満のものであることにより、イオン伝導性を十分なものとしながら、耐久性に優れ、特に電気化学素子が充放電に伴って形態変化が起こる電極を含む場合にデンドライトによる電極間の短絡を十分に抑制でき、その結果、電気化学素子を長寿命化できることが分かった。中でも、親水性粒子として水酸化マグネシウムを用いた実施例1のセパレータは、耐久性に際立って優れることが分かった。

符号の説明

- [0082] 1、31：疎水性粒子（PTFE）
 2、12：親水性粒子（Mg（OH）₂）
 3、13：結着成分（SBR）
 4、14：空隙
 5：試料粉体
 6：円筒形容器
 7：ろ紙
 8：親水処理済ポリプロピレン製不織布
 9：水

2 1 : 圧延によって繊維化された P T F E

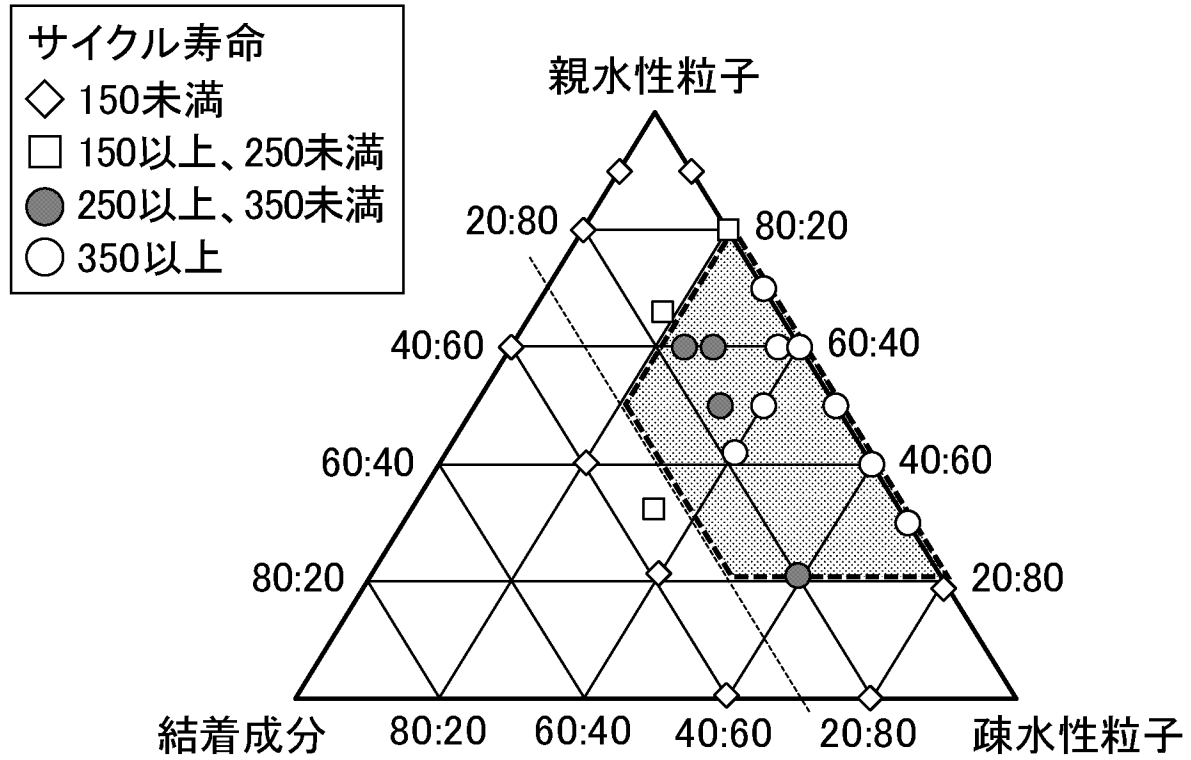
2 2 : 圧延によって緻密化された M g O 粒子

3 2 : 親水性粒子 (M g O)

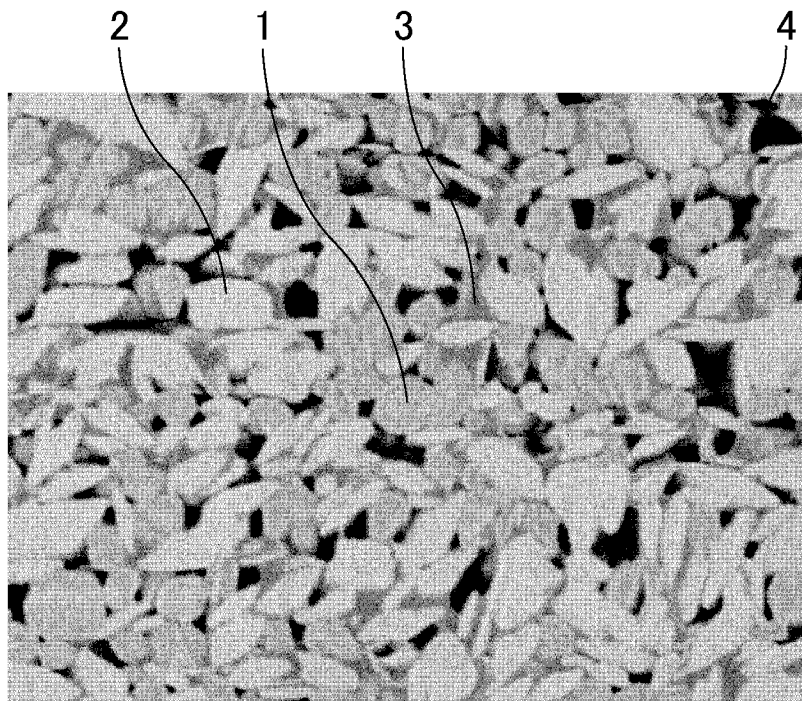
請求の範囲

- [請求項1] 電気化学素子に用いられるセパレータであって、
該セパレータは、疎水性粒子、親水性粒子、及び、所望により結着成分を含み、
疎水性粒子／（親水性粒子及び結着成分）の体積割合は、 $20/80$ を超え、
親水性粒子／（疎水性粒子及び結着成分）の体積割合は、 $20/80$ を超え、
結着成分／（疎水性粒子及び親水性粒子）の体積割合は、 $30/70$ 未満である
ことを特徴とする電気化学素子用セパレータ。
- [請求項2] 請求項1に記載の電気化学素子用セパレータを含んで構成されることを特徴とする電気化学素子。

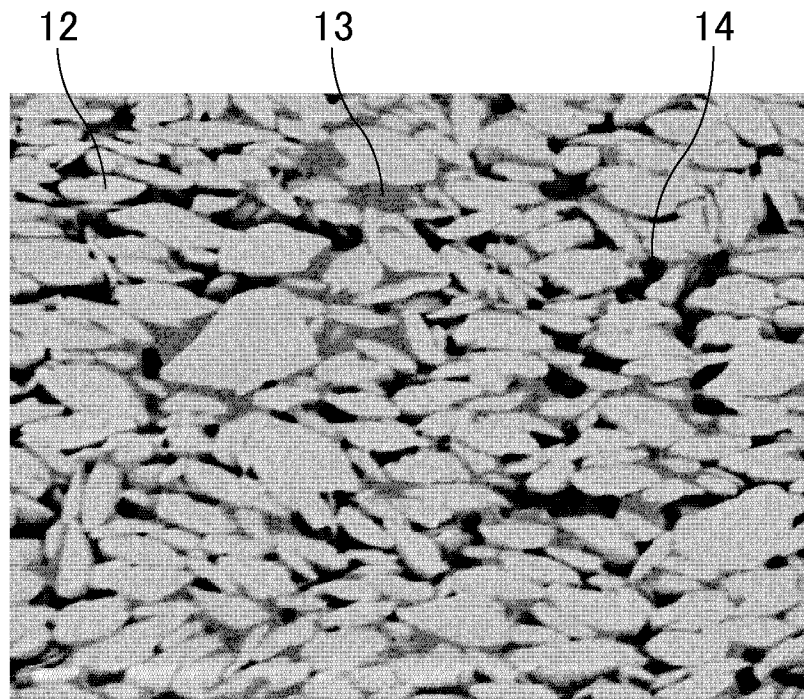
[図1]



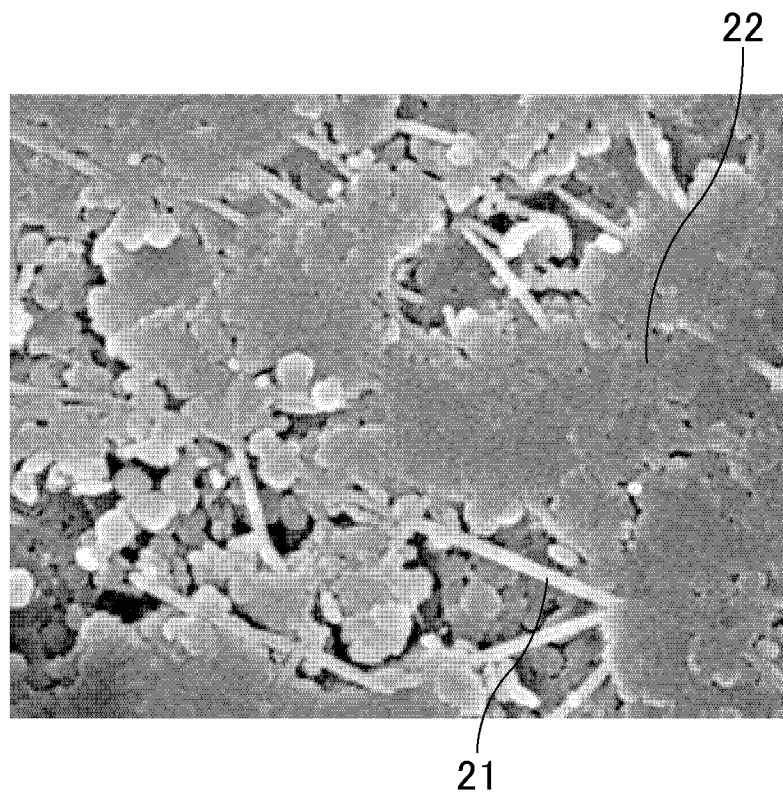
[図2]



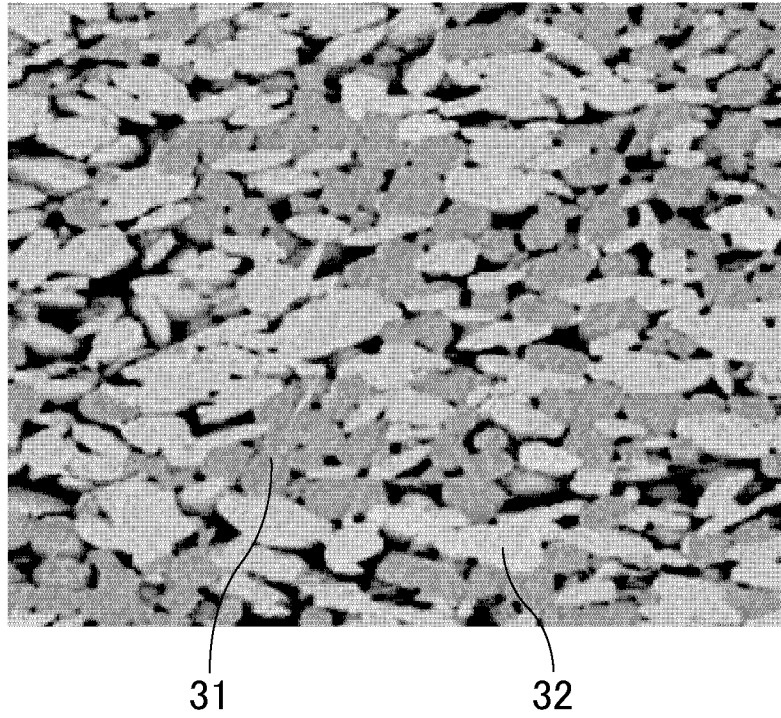
[図3]



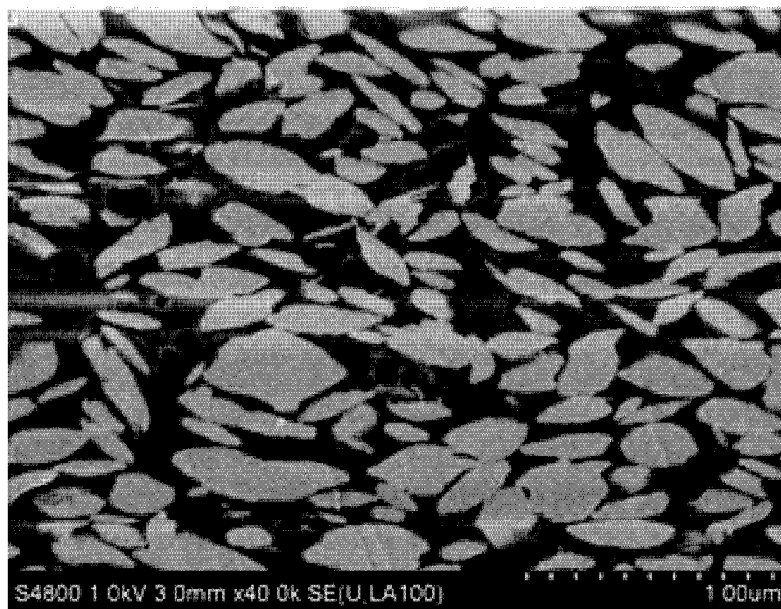
[図4]



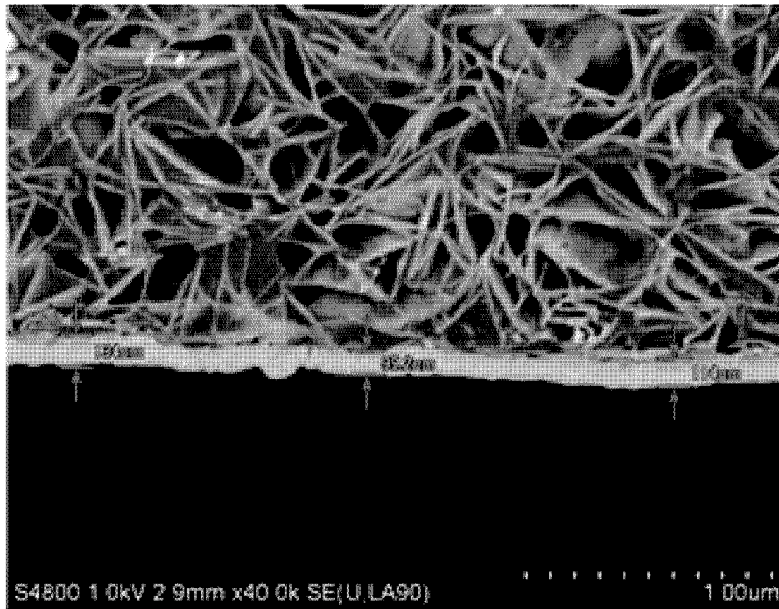
[図5]



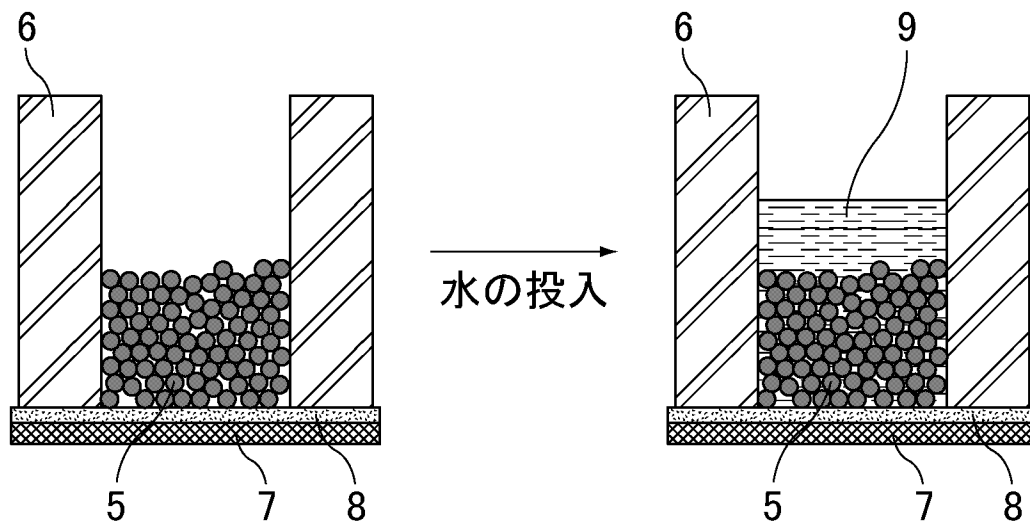
[図6]



[図7]



[図8]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/046067

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. H01M2/16(2006.01) i, H01G11/52(2013.01) n

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. H01M2/16, H01G11/52

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2019

Registered utility model specifications of Japan 1996-2019

Published registered utility model applications of Japan 1994-2019

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2017-162699 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 14 September 2017, example 1 (Family: none)	1-2
X	JP 2017-152207 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 31 August 2017, example 1 (Family: none)	1-2
X	JP 2012-048932 A (HITACHI, LTD.) 08 March 2012, example 2 (Family: none)	1-2



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
16.12.2019

Date of mailing of the international search report
24.12.2019

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/046067

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2018-147578 A (ASAHI KASEI CORPORATION) 20 September 2018, claims (Family: none)	1-2
A	JP 2011-228188 A (HITACHI MAXELL ENERGY LTD.) 10 November 2011, claims (Family: none)	1-2
A	JP 2009-064566 A (HITACHI MAXELL LTD.) 26 March 2009, claims (Family: none)	1-2
A	JP 2016-510267 A (SK INNOVATION CO., LTD.) 07 April 2016, paragraph [0041], examples & US 2015/0333311 A1, paragraph [0053], examples & WO 2014/104677 A1	1-2

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. H01M2/16(2006.01)i, H01G11/52(2013.01)n

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. H01M2/16, H01G11/52

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2019年
日本国実用新案登録公報	1996-2019年
日本国登録実用新案公報	1994-2019年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2017-162699 A（三星エスディアイ株式会社） 2017.09.14, 実施例1（ファミリーなし）	1-2
X	JP 2017-152207 A（三星エスディアイ株式会社） 2017.08.31, 実施例1（ファミリーなし）	1-2
X	JP 2012-048932 A（株式会社日立製作所） 2012.03.08, 実施例2（ファミリーなし）	1-2

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

16.12.2019

国際調査報告の発送日

24.12.2019

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

鈴木 雅雄

4 X

3 4 9 3

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2018-147578 A (旭化成株式会社) 2018.09.20, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-2
A	JP 2011-228188 A (日立マクセルエナジー株式会社) 2011.11.10, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-2
A	JP 2009-064566 A (日立マクセル株式会社) 2009.03.26, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-2
A	JP 2016-510267 A (エスケー イノベーション カンパニー リミ テッド) 2016.04.07, 段落 0041, 実施例 & US 2015/0333311 A1, 段落 0053, 実施例 & WO 2014/104677 A1	1-2