

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第7部門第1区分

【発行日】平成30年4月19日(2018.4.19)

【公開番号】特開2017-126566(P2017-126566A)

【公開日】平成29年7月20日(2017.7.20)

【年通号数】公開・登録公報2017-027

【出願番号】特願2017-13025(P2017-13025)

【国際特許分類】

H 01 M 2/16 (2006.01)

C 08 K 3/00 (2018.01)

C 08 L 101/00 (2006.01)

H 01 M 4/62 (2006.01)

C 08 J 9/26 (2006.01)

【F I】

H 01 M 2/16 L

C 08 K 3/00

C 08 L 101/00

H 01 M 2/16 M

H 01 M 4/62 Z

C 08 J 9/26 1 0 2

C 08 J 9/26 C E R

C 08 J 9/26 C E Z

【手続補正書】

【提出日】平成30年3月8日(2018.3.8)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

複合分離膜の多孔性コーティング層用のスラリーであって、

無機物粒子と、有機バインダー高分子と、及び溶媒とを含んでなり、

前記無機物粒子が、0.01 μm ~ 15 μm の直径を有してなり、

前記有機バインダー高分子が、ポリフッ化ビニリデン(PVdF)、ポリフッ化ビニリデンヘキサフルオロプロピレン、ポリフッ化ビニリデントリクロロエチレン、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアセテート、エチレンビニルアセテート共重合体、シアノエチルフルラン、シアノエチルスクリース、フルラン、及びポリイミドからなる群より選択される一種又は二種以上の混合物を含んでなるものであり、

前記スラリーが、無機物粒子の直径に従って下記式1で得られる値を下限値とし、10,000 cPを上限値とする粘度を有することを特徴とする、スラリー。

40 d<sup>2</sup>

(式1)

[上記式1において、

dはスラリーの粘度(単位:cP)を表し、

dは無機物粒子の平均直径(単位:μm)を表す。]

【請求項2】

前記溶媒が、アセトン、テトラハイドロフラン、メチレンクロライド、クロロホルム、

ジメチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)、及びシクロヘキサンから選択された一種又は二種以上の混合物であることを特徴とする、請求項1に記載のスラリー。

【請求項3】

前記溶媒100重量部を基準にして、  
前記無機物粒子10~50重量部と、  
前記有機バインダー高分子1~10重量部とを含むことを特徴とする、請求項1又は2に記載のスラリー。

【請求項4】

前記無機物粒子が、誘電率が5以上の無機物粒子、リチウムイオン伝達能力を有する無機物粒子、及びそれらの混合物からなる群より選択されることを特徴とする、請求項1~3の何れか一項に記載のスラリー。

【請求項5】

前記誘電率が5以上の無機物粒子が、 $BaTiO_3$ 、 $Pb(Zr_x, Ti_{1-x})O_3$  ( $0 < x < 1$ )、 $Pb_{1-x}La_xZr_{1-y}Ti_yO_3$  ( $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ )、 $(1-x)Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_{3-x}PbTiO_3$  ( $0 < x < 1$ )、 $HfO_2$ 、 $SrTiO_3$ 、 $SnO_2$ 、 $CeO_2$ 、 $MgO$ 、 $NiO$ 、 $CaO$ 、 $ZnO$ 、 $ZrO_2$ 、 $SiO_2$ 、 $Y_2O_3$ 、 $Al_2O_3$ 、 $SiC$ 及び $TiO_2$ からなる群より選択された一種又は二種以上の混合物であることを特徴とする、請求項4に記載のスラリー。

【請求項6】

前記リチウムイオン伝達能力を有する無機物粒子が、 $Li_3PO_4$ 、 $Li_xTi_y(Po_4)_3$  ( $0 < x < 2$ 、 $0 < y < 3$ )、 $Li_xAl_yTi_z(Po_4)_3$  ( $0 < x < 2$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < z < 3$ )、 $(LiAlTiP)_xO_y$ 系列ガラス ( $0 < x < 4$ 、 $0 < y < 13$ )、 $Li_xLa_yTiO_3$  ( $0 < x < 2$ 、 $0 < y < 3$ )、 $Li_xGe_yP_zS_w$  ( $0 < x < 4$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < z < 1$ 、 $0 < w < 5$ )、 $Li_xNy$  ( $0 < x < 4$ 、 $0 < y < 2$ )、 $SiS_2$  ( $Li_xSi_yS_z$ 、 $0 < x < 3$ 、 $0 < y < 2$ 、 $0 < z < 4$ )系列ガラス、及び $P_2S_5$  ( $Li_xPyS_z$ 、 $0 < x < 3$ 、 $0 < y < 3$ 、 $0 < z < 7$ )系列ガラスからなる群より選択された一種又は二種以上の混合物であることを特徴とする、請求項4に記載のスラリー。

【請求項7】

前記スラリーの粘度が、下記式2で得られる値を下限値とする粘度を有することを特徴とする、請求項1~6の何れか一項に記載のスラリー。

$$= 40 d^2$$

(式2)

[上記式2において、

はスラリーの粘度(単位: cP)を表し、

dは無機物粒子の平均直径(単位:  $\mu m$ )を表す。]

【請求項8】

電気化学素子用複合分離膜の多孔性コーティング層用のスラリーを製造する方法であつて、

無機物粒子と、有機バインダー高分子と、及び溶媒とを分散してなり、  
前記無機物粒子が、 $0.01 \mu m$ ~ $15 \mu m$ の直径を有してなり、  
前記スラリーが、無機物粒子の直径に従って下記(式1)で得られる値を下限値とし、 $10,000 \text{ cP}$ を上限値とする粘度を有するように調製してなることを含んでなり、  
前記多孔性コーティング層が、前記無機物粒子が充填されて互いに接触した状態で前記有機バインダー高分子によって互いに結着し、これによって前記無機物粒子同士の間にインタースティシャル・ボリューム(intersitial volumes)が形成された構造を備えてなり、

前記有機バインダー高分子が、ポリフッ化ビニリデン(PVdF)、ポリフッ化ビニリデンヘキサフルオロプロピレン、ポリフッ化ビニリデントリクロロエチレン、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアセテート、エチレンビニルアセテート共重合体、シアノエ

チルプルラン、シアノエチルスクロース、プルラン、及びポリイミドからなる群より選択される一種又は二種以上の混合物含んでなるものである、スラリーの製造方法。

$$40d^2$$

(数式1)

[上記式1において、

はスラリーの粘度(単位: cP)を表し、

dは無機物粒子の平均直径(単位: μm)を表す。]

【請求項9】

前記溶媒が、アセトン、テトラハイドロフラン、メチレンクロライド、クロロホルム、ジメチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)、及びシクロヘキサンから選択された一種又は二種以上の混合物であることを特徴とする、請求項8に記載のスラリーの製造方法。

【請求項10】

前記溶媒100重量部を基準にして、

前記無機物粒子10~50重量部と、

前記有機バインダー高分子1~10重量部とを含むことを特徴とする、請求項8又は9に記載のスラリーの製造方法。

【請求項11】

多孔性コーティング層を備えた電気化学素子用の複合分離膜であって、  
前記多孔性コーティング層が、無機物粒子と、有機バインダー高分子とを備えてなり、  
前記無機物粒子が、0.01μm~15μmの直径を有してなり、  
前記有機バインダー高分子が、ポリフッ化ビニリデン(PVdF)、ポリフッ化ビニリデンヘキサフルオロプロピレン、ポリフッ化ビニリデントリクロロエチレン、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアセテート、エチレンビニルアセテート共重合体、シアノエチルプルラン、シアノエチルスクロース、プルラン、及びポリイミドからなる群より選択される一種又は二種以上の混合物を含んでなるものであり、

前記多孔性コーティング層が、無機物粒子と、有機バインダー高分子と、及び溶媒とを含んでなるスラリーで形成されたものであり、

前記スラリーが、無機物粒子の直径に従って下記数式1で得られる値を下限値とし、10,000cPを上限値とする粘度を有することを特徴とする、複合分離膜。

$$40d^2$$

(数式1)

[上記数式1において、

はスラリーの粘度(単位: cP)を表し、

dは無機物粒子の平均直径(単位: μm)を表す。]

【請求項12】

前記溶媒が、アセトン、テトラハイドロフラン、メチレンクロライド、クロロホルム、ジメチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)、及びシクロヘキサンから選択された一種又は二種以上の混合物であることを特徴とする、請求項11に記載の複合分離膜。

【請求項13】

前記溶媒100重量部を基準にして、

前記無機物粒子10~50重量部と、

前記有機バインダー高分子1~10重量部とを含むことを特徴とする、請求項11又は12に記載の複合分離膜。

【請求項14】

前記無機物粒子が、誘電率が5以上の無機物粒子、リチウムイオン伝達能力を有する無機物粒子、及びそれらの混合物からなる群より選択されることを特徴とする、請求項11~13の何れか一項に記載の複合分離膜。

【請求項15】

前記誘電率が5以上の無機物粒子が、 $BaTiO_3$ 、 $Pb(Zr_x, Ti_{1-x})O_3$  ( $0 < x < 1$ )、 $Pb_{1-x}La_xZr_{1-y}Ti_yO_3$  ( $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ )、 $(1-x)Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_{3-x}PbTiO_3$  ( $0 < x < 1$ )、 $HfO_2$ 、 $SrTiO_3$ 、 $SnO_2$ 、 $CeO_2$ 、 $MgO$ 、 $NiO$ 、 $CaO$ 、 $ZnO$ 、 $ZrO_2$ 、 $SiO_2$ 、 $Y_2O_3$ 、 $Al_2O_3$ 、 $SiC$ 及び $TiO_2$ からなる群より選択された一種又は二種以上の混合物であることを特徴とする、請求項14に記載の複合分離膜。

【請求項16】

前記リチウムイオン伝達能力を有する無機物粒子が、 $Li_3PO_4$ 、 $Li_xTi_y(Po_4)_3$  ( $0 < x < 2$ 、 $0 < y < 3$ )、 $Li_xAl_yTi_z(Po_4)_3$  ( $0 < x < 2$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < z < 3$ )、 $(LiAlTiP)_xO_y$ 系列ガラス ( $0 < x < 4$ 、 $0 < y < 13$ )、 $Li_xLa_yTiO_3$  ( $0 < x < 2$ 、 $0 < y < 3$ )、 $Li_xGe_yP_zS_w$  ( $0 < x < 4$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < z < 1$ 、 $0 < w < 5$ )、 $Li_xNy$  ( $0 < x < 4$ 、 $0 < y < 2$ )、 $SiS_2$  ( $Li_xSi_yS_z$ 、 $0 < x < 3$ 、 $0 < y < 2$ 、 $0 < z < 4$ )系列ガラス、及び $P_2S_5$  ( $Li_xPyS_z$ 、 $0 < x < 3$ 、 $0 < y < 3$ 、 $0 < z < 7$ )系列ガラスからなる群より選択された一種又は二種以上の混合物であることを特徴とする、請求項14に記載の複合分離膜。

【請求項17】

前記スラリーの粘度が、下記式2で得られる値を下限値とする粘度を有することを特徴とする、請求項11～16の何れか一項に記載の複合分離膜。

$$= 40 d^2$$

(式2)

[上記式2において、

はスラリーの粘度(単位: cP)を表し、

dは無機物粒子の平均直径(単位:  $\mu m$ )を表す。]

【請求項18】

前記多孔性コーティング層が、前記無機物粒子が充填されて互いに接触した状態で前記有機バインダー高分子によって互いに結着し、これによって前記無機物粒子同士の間にインターフェンシナル・ボリューム (interstitial volumes) が形成された構造を備えてなる、請求項11～17の何れか一項に記載の複合分離膜。

【請求項19】

電気化学素子であって、

正極と、負極と、及び前記正極と前記負極との間に介在された分離膜とを備えてなり、

前記分離膜が、請求項11～18の何れか一項に記載の複合分離膜である、電気化学素子。