

(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2006-507635

(P2006-507635A)

(43) 公表日 平成18年3月2日(2006.3.2)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 2/16 (2006.01)	HO 1 M 2/16 L	5 HO 2 1
HO 1 M 10/40 (2006.01)	HO 1 M 2/16 F	5 HO 2 9
	HO 1 M 2/16 M	
	HO 1 M 2/16 P	
	HO 1 M 10/40 Z	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 30 頁)		

(21) 出願番号	特願2004-554321 (P2004-554321)	(71) 出願人	501073862
(86) (22) 出願日	平成15年11月6日 (2003.11.6)		デグサ アクチエンゲゼルシャフト
(85) 翻訳文提出日	平成17年6月24日 (2005.6.24)		ドイツ連邦共和国 デュッセルドルフ ベ
(86) 国際出願番号	PCT/EP2003/012384		ニクゼンブラッツ 1
(87) 国際公開番号	W02004/049471	(74) 代理人	100061815
(87) 国際公開日	平成16年6月10日 (2004.6.10)		弁理士 矢野 敏雄
(31) 優先権主張番号	10255121.9	(74) 代理人	100094798
(32) 優先日	平成14年11月26日 (2002.11.26)		弁理士 山崎 利臣
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)	(74) 代理人	100099483
			弁理士 久野 琢也
		(74) 代理人	100114890
			弁理士 アインゼル・フェリックス＝ライ
			ンハルト
		(74) 代理人	230100044
			弁護士 ラインハルト・アインゼル
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電気化学的セルのための非対称的多孔質構造を有するセパレータ

(57) 【要約】

以下：(A) 孔のあいた柔軟な支持体、及び(B) 支持体の孔を塞ぐ多孔質セラミック材料を含み、その際、セラミック材料がイオン伝導性電解質を収容するために適当である、電気化学的セルのためのセパレータにおいて、多孔質セラミック材料は、平均孔径により特徴付けられる第一の多孔質層を含み、並びに、少なくとも1つの第二の多孔質層が電極と接触しており、その際、第二の多孔質層は、第一の多孔質層の平均孔径よりも小さい平均孔径を有していることを特徴とする、電気化学的セルのためのセパレータ。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

以下：

(A) 孔のあいた柔軟な支持体、及び

(B) 支持体の孔を塞ぐ多孔質セラミック材料

を含み、

その際、セラミック材料がイオン伝導性電解質を収容するために適当である、

電気化学的セルのためのセパレータにおいて、

多孔質セラミック材料は、平均孔径により特徴付けられる第一の多孔質層を含み、並びに、少なくとも 1 つの第二の多孔質層が電極と接触しており、その際、第二の多孔質層は、第一の多孔質層の平均孔径よりも小さい平均孔径を有していることを特徴とする、電気化学的セルのためのセパレータ。

10

【請求項 2】

多孔質セラミック材料が、第二の多孔質層の面と向かい合った第一の多孔質層の面上に、対極の電極の接触のための第三の多孔質層を含み、その際、第三の層は第一の層の平均孔径よりも低い平均孔径を有する、請求項 1 記載のセパレータ。

【請求項 3】

第二の層の平均孔径及び / 又は場合により第三の層の平均孔径が、第一の層の平均孔径の 0.1 ~ 50 % の範囲内である、請求項 1 記載のセパレータ。

【請求項 4】

第一の層の平均孔径が、80 ~ 1000 nm、殊に 450 ~ 800 nm の範囲内である、請求項 1 から 3 までのいずれか 1 項記載のセパレータ。

20

【請求項 5】

第二の層の平均孔径及び / 又は場合により第三の層の平均孔径が、5 ~ 250 nm、殊に 25 ~ 150 nm の範囲内である、請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項記載のセパレータ。

【請求項 6】

第一の層と第二の層との間に、及び / 又は、場合により第一の層と第三の層との間に、1 つ以上の中間層が存在しており、前記中間層の平均孔径は、第一の層の方向に存在する隣接する層の平均孔径よりもそれぞれ小さく、かつこの面に組み込まれた電極の方向に存在する層の平均孔径よりも大きい、請求項 1 から 5 までのいずれか 1 項記載のセパレータ。

30

【請求項 7】

多孔質セラミック材料が、ジルコニウムの酸化物、ケイ素の酸化物及び / 又は有利にアルミニウムの酸化物を含む、請求項 1 から 6 までのいずれか 1 項記載のセパレータ。

【請求項 8】

セラミック材料の多孔構造を決定する大きな平均粒径を有する粒子と、スラリーの硬化の際に大きな粒子を接着させるより小さな平均一次粒径を有する粒子とを含むスラリーの硬化によってセラミック材料を製造することができる、請求項 1 から 7 までのいずれか 1 項記載のセパレータ。

40

【請求項 9】

層を形成する粒子の表面が、付加的に SiO_2 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 又は SiC を含む、請求項 8 記載のセパレータ。

【請求項 10】

層が、 Li_2CO_3 、 Li_3N 、 LiAlO_3 、又は、 $1-x-2y-z$ 、 $0 \leq x, y, z \leq 1$ 及び $1-x-2y-z \geq 0$ である $\text{Li}_x\text{Al}_y\text{Ti}_z(\text{PO}_4)_3$ を含む、請求項 1 から 9 までのいずれか 1 項記載のセパレータ。

【請求項 11】

イオン伝導のための電解質を含む、請求項 1 から 10 までのいずれか 1 項記載のセパレータ。

50

【請求項 12】

セパレータが、15～80%、有利に20%～45%の多孔率を有する、請求項1から11までのいずれか1項記載のセパレータ。

【請求項 13】

孔のあいた支持体が、有利にポリアミド、ポリアクリロニトリル、ポリエステル及び/又はポリオレフィンの繊維、ガラス繊維又はセラミック繊維から選択されたポリマー繊維を含む、請求項1から12までのいずれか1項記載のセパレータ。

【請求項 14】

支持体が、1～150 μ m、有利に1～20 μ mの直径を有する繊維及び/又はフィラメント及び/又は3～150 μ m、有利に10～70 μ mの直径を有する糸を含む、請求項1から13までのいずれか1項記載のセパレータ。 10

【請求項 15】

支持体が5～500 μ m、有利に10～200 μ mの孔幅を有する不織布である、請求項1から14までのいずれか1項記載のセパレータ。

【請求項 16】

少なくとも100、有利に少なくとも150、極めて殊に有利に少なくとも180での使用条件下で安定である、請求項1から15までのいずれか1項記載のセパレータ。

【請求項 17】

10～1000 μ m、有利に10～100 μ m、極めて殊に有利に10～50 μ mの範囲内の厚さを有する、請求項1から16までのいずれか1項記載のセパレータ。 20

【請求項 18】

100mm以下まで、有利に20mm以下まで、極めて殊に有利に1mm以下までの曲げ半径を許容する、請求項1から17までのいずれか1項記載のセパレータ。

【請求項 19】

請求項1から18までのいずれか1項記載の電気化学的セルのためのセパレータの製造法において、以下の工程：

(a) 分散液を薄い層として織物及び/又は不織布の上及び中に施与する工程、その際、分散液が、以下：

(a1) 平均粒径が層の多孔構造を提供する大きなセラミック粒子であって、前記多孔構造は平均孔径により特徴付けられるものとするセラミック粒子、並びに 30

(a2) (a1) 記載のセラミック粒子の平均粒径よりも低い平均一次粒径を有するセラミック粒子

を含むものとする、

(b) 分散液を100～680の温度で硬化させ、第一の層を多孔質セラミック材料から製造する工程、

(c) 他の分散液を多孔質セラミック材料からなる層の少なくとも一面に施与する工程、その際、他の分散液は、以下：

(c1) 粒径が多孔構造を提供するセラミック粒子であって、前記の多孔構造の平均孔径は、分散液で被覆された多孔質セラミック材料からなる層の平均孔径よりも小さい、セラミック粒子、 40

(c2) 場合により、(c1) 記載のセラミック粒子の平均粒径よりも低い平均一次粒径を有するセラミック粒子

を含むものとする、

(d) 約100～680の温度で硬化し、他の層を多孔質セラミック材料から製造する工程、並びに、

(e) 場合により、工程(c)及び(d)を繰り返す、

(e1) 第二の多孔質層の面と向かい合った第一の多孔質層の面上に、

(e2) 第二の多孔質層上に、及び/又は

(e3) 場合により(e1)又は(e2)の後に存在する中間層上に、 50

1つ又は複数の他の多孔質層を製造する工程であって、前記の多孔質層の平均孔径が、第一の層の方向に存在する隣接する層の平均孔径よりもそれぞれ小さく、かつこの面に組み込まれた電極の方向に存在する層の平均孔径よりも大きいものとする、を含むことを特徴とする、請求項1から18までのいずれか1項記載の電気化学的セルのためのセパレータの製造法。

【請求項20】

セラミック粒子が、酸化アルミニウム、酸化ケイ素及び酸化ジルコニウムから成るか又はその混合酸化物又は混合物から成る群から選択された材料を含む、請求項19記載の方法。

【請求項21】

ジルコニウム、ケイ素又はアルミニウムの硝酸塩、オキシ硝酸塩、塩化物、オキシ塩化物、炭酸塩、アルコラート、酢酸塩又はアセチルアセトネートから選択された1種又は数種の化合物の加水分解及び解膠によって、小さい平均粒径を有するセラミック粒子を製造することができる、請求項19又は20記載の方法。

【請求項22】

層を形成する粒子の表面が、付加的に SiO_2 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 又は SiC を含む、請求項19から21までのいずれか1項記載の方法。

【請求項23】

層を形成する粒子の表面が、付加的に Li_2CO_3 、 Li_3N 、 LiAlO_3 、又は、 1×2 、 $0 \ y \ 1$ 及び $1 \ z \ 2$ である $\text{Li}_x \text{Al}_y \text{Ti}_z (\text{PO}_4)_3$ を含む、請求項19から21までのいずれか1項記載の方法。

【請求項24】

工程(a)及び/又は(c)における分散液が、元素Al、Zr及び/又はSiの少なくとも1種の酸化物、及び、少なくとも1種の元素Al、Si及び/又はZrのゾルを有する、請求項19から23までのいずれか1項記載の方法。

【請求項25】

織物及び/又は不織布が、ポリアミド、ポリアクリロニトリル、ポリエステル又はポリオレフィンから選択された繊維を含む、請求項19から24までのいずれか1項記載の方法。

【請求項26】

分散液を、印刷、圧縮、圧入、ローラ塗布、ブレード塗布、刷毛塗り、浸漬塗布、吹き付け塗布又は流延塗布により施与する、請求項19から26までのいずれか1項記載の方法。

【請求項27】

(a2)及び/又は(c2)記載のセラミック粒子を製造するために、元素Zr、Al及び/又はSiの少なくとも1種のアルコラート化合物、又は、元素Zr、Al及び/又はSiの少なくとも1種の硝酸塩、炭酸塩又はハロゲン化合物を加水分解する、請求項19から26までのいずれか1項記載の方法。

【請求項28】

(a2)及び/又は(c2)記載のセラミック粒子が7～50nmの平均一次粒径を有する、請求項19から27までのいずれか1項記載の方法。

【請求項29】

硬化を200～280の温度で0.5～10分間に亘って行う、請求項19から27までのいずれか1項記載の方法。

【請求項30】

セルが、請求項1から18までのいずれか1項記載のセパレータを含み、前記セパレータは、50～1000nmの平均孔径を有する第一の層と、5～400nmの平均孔径を有する少なくとも1つの他の層とを有する、電気化学的セル、殊にリチウム-バッテリー、リチウムイオン-バッテリー又はリチウム-ポリマー-バッテリー。

【請求項31】

10

20

30

40

50

その都度有利に高電流を適用するための電気化学的セル、殊にリチウム - バッテリー、リチウムイオン - バッテリー又はリチウム - ポリマー - バッテリーを製造するための、請求項 1 から 18 までのいずれか 1 項記載のセパレータの使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電気化学的セルのためのセパレータ、そのようなセパレータの製造法並びにそのようなセパレータを含む電気化学的セルに関する。

【0002】

電気化学的セル又はバッテリーとは、本発明の明細書中では、全ての種類のバッテリー及びアキュムレーター（二次電池）、殊にアルカリ金属 - 、例えばリチウム - 、リチウムイオン - 、リチウム - ポリマー - 、及びアルカリ土類金属 - バッテリー及び - アキュムレーター及び特に高エネルギー - 又は高出力系の形のものであると解釈することができる。

【0003】

電気化学的セルには、セパレータによりイオン伝導性の保持下に互いに分離されている対極電極が含まれる。

【0004】

従来、セパレータは、高いイオン透過性、良好な機械強度及び系中で、例えば電気化学的セルの電解質中で使用された化学薬品及び溶剤に対する長時間安定性を有する、薄く多孔質である電気絶縁性の材料である。このセパレータは、電気化学的セル中でカソードとアノードとを電氣的に完全に絶縁すべきである。更に、このセパレータは弾性を持続しなければならない、かつ系中で、例えば電極パッケージ中で、充電及び放電の際の動きに追従しなければならない。

【0005】

このセパレータが、このセパレータが使用される装置、例えば電気化学的セルの寿命を特に決定する。従って、再充電可能な電気化学的セル又はバッテリーの開発は、適当なセパレータ材料の開発によって影響を受ける。電氣的セパレータ及びバッテリーに関する一般的な情報は、例えば J.O. Besenhard 著 "Handbook of Battery Materials" (VCH-Verlag, Weinheim 1999) に供覧されている。

【0006】

高エネルギーバッテリーは、出来る限り多量の電氣的エネルギーを利用することができることが重要である種々の適用において使用される。これは、例えば車両用バッテリーの場合及びバッテリーを用いた非常用電流供給（補助電源系）の場合に当てはまる。この場合、エネルギー密度はしばしば重量に関する大きさ $[Wh/kg]$ 又は体積に関する大きさ $[Wh/L]$ で示される。高エネルギーバッテリーにおいて、速やかに $350 \sim 400 Wh/L$ 及び $150 \sim 200 Wh/kg$ のエネルギー密度が達成される。そのようなバッテリーにおいて試される出力はそれほど大きくないため、内部抵抗に関して妥協することができる。即ち、電解質で満たされたセパレータの導電性は、例えば高出力バッテリーほど高くななくてもよい、それにより、他のセパレータ構想も可能となる。

【0007】

高エネルギー系において、 $0.1 \sim 2 mS/cm$ の非常にわずかな導電率を有するポリマー電解質を使用することもできる。そのようなポリマー電解質セルを高出力バッテリーとして使用することはできない。

【0008】

高出力バッテリー系における適用のためのセパレータ材料は、以下の特性を有していなければならない：

前記のセパレータ材料は、わずかな相対的な所要量を保証し、かつ内部抵抗を低く維持するために、出来る限り薄くなければならない。このわずかな内部抵抗を保証するために、セパレータが大きな多孔率をも有することは重要である。更に、前記のセパレータ材料は軽くなければならず、それによりわずかな比重量が達成される。更に、湿潤性が高くな

10

20

30

40

50

ければならず、それというのも、そうでなければ非湿潤のデッドゾーンが生じてしまうためである。

【 0 0 0 9 】

多くの、特に自動車の適用において、極めて高いエネルギー量が必要とされる（例えば車両用バッテリーにおいて）。従って、この適用におけるバッテリーは完全に充電された状態で多量のエネルギーを蓄える。このために、セパレータは安全でなければならず、それというのも、このバッテリーにおいて、極めて多量の特有の電氣的エネルギーが輸送されるためである。このエネルギーは、バッテリーの機能が欠如した際に、もしくは事故の際に制御されない状態で放出されてはならず、それというのも、これは必然的に火災発生下でのセルの爆発を招くと考えられるためである。

10

【 0 0 1 0 】

現在使用されているセパレータは、主に多孔質有機ポリマーフィルムもしくは無機不織布材料、例えばガラス材料又はセラミック材料からなる不織布又はセラミックペーパーからなる。これらは、多様な会社により製造されている。重要な製造元は、Celgard, Tonen, Ube, Asahi, Binzer, Mitsubishi, Daramic等である。

【 0 0 1 1 】

無機不織布材料又はセラミックペーパーからなるセパレータは機械的に不安定であり、破壊され易い。これは短絡を招く。それというのも、一方では電極は穿孔された箇所を通じて容易に接触し得るためである。他方では、穿孔されたセパレータによって、電極上に堆積された材料によるいわゆる樹状突起、即ち樹木状構造物の成長が容易になり、これは同様に短絡、従ってセパレータの故障を招く。

20

【 0 0 1 2 】

典型的な有機セパレータは、例えばポリプロピレンからなるか、又はポリプロピレン / ポリエチレン / ポリプロピレン - 複合体からなる。この有機ポリオレフィンセパレータの大きな欠点は、150 未満の比較的わずかな熱安定性である。このポリマーの融点が短時間持続しただけでも、セパレータの広範囲に溶融し、かつ、そのようなセパレータが使用されている電気化学的セルにおいて短絡が生じる。従って、そのようなセパレータは包括的にそれほど安全ではない。それというのも、より高い温度、殊に少なくとも150 又は更には少なくとも180 を達成した場合、前記セパレータは破壊されてしまうためである。

30

【 0 0 1 3 】

高温での前記の不安定性の他に、ポリマーベースのセパレータは、化学的安定性に関して更に重大な欠点を有する。即ち、電気化学的セルにおけるポリマーは、電極との接触により、標準的な運転温度及び貯蔵温度、例えば室温でも、ゆっくりと、しかしながら恒常的に攻撃される。殊に、リチウムが使用されている電気化学的セルにおいてそのようなセパレータを使用する場合に問題が生じる。セパレータとリチウムないしリチオ化された黒鉛との接触面上で、ポリマーはゆっくりと攻撃される。更に、ポリマー - セパレータは電氣的セルの運転の間に生じる物質によりセパレータの内部においても攻撃される。それにより、前記セパレータが電極を短絡から確実に守ることはもはや不可能である。寿命はそれにより低減される。更に、そのようなセパレータが使用されている電気化学的セルの容量は時間と共に低下する。

40

【 0 0 1 4 】

上記の欠点を克服するために、最初に、無機複合材料をセパレータとして使用することが試みられた。DE 1 9 8 3 8 8 0 0 C 1 には、多数の開口が設けられた平面状の柔軟な基材と、その上に存在する被覆とを有する、複合構造を有する電氣的セパレータが提案されている。前記の基材の材料は金属、合金、プラスチック、ガラス及び炭素繊維、又はこのような材料の組み合わせから選択され、かつ前記の被覆は平面的に延びる多孔性の非導電性のセラミック被覆である。セラミック被覆の使用は、熱的及び化学的安定性を約束する。しかしながら、導電性材料からなる担体又は基材を有する（実施例中に記載されているような）セパレータは、リチウム - イオン - セルのために不適当であることが判明して

50

おり、それというのも、この被覆は記載された厚さでは大面積で無欠陥で製造できず、それにより極めて容易に短絡してしまうためである。更に、極めて薄いセパレータのために必要とされるような薄い金属織物は市販されていない。比較的大きな細孔は均一な直線の分布を有する。少なくとも $100\text{ }\mu\text{m}$ というセパレータの比較的高い厚さのために、大きな細孔に関して、いわゆる樹状突起の成長に関する問題は生じない。

【0015】

前記の研究 (DE 10142622) の場合には、基材上及び基材中に存在する被覆を有する、多数の開口を備えた平面状の柔軟な基材を含む材料を用いて (その際、前記の基材の材料は製織された又は製織されていない非導電性のガラス又はセラミックの繊維又はこのような材料の組み合わせから選択され、かつ前記の被覆は多孔性の電気絶縁性のセラミックの被覆であり、かつその際、生じるセパレータは $100\text{ }\mu\text{m}$ 未満の極めて低い厚さを有しかつ、曲げることができる)、電解質との関連で十分に低い抵抗を有するが、十分に高い長時間安定性を有するセパレータを製造することができることが示された。

10

【0016】

DE 10142622 に記載されたセパレータは、確かに極めて高い導電性を有するが、しかしながら前記刊行物に記載されたセパレータは、厚さ及び重量並びに安全性に関して、技術的に使用可能なセパレータに関する要求を依然として満たしていない。即ち、セパレータの厚さが $100\text{ }\mu\text{m}$ 未満と薄い場合には、良好なイオン伝導性を保証する均一な分布を有する比較的大きな細孔により樹状突起の成長が容易になるという問題が生じる。

【0017】

なお未公開の出願明細書の DE 10208277 では、ポリマー不織布を使用することによりセパレータの重量及び厚さが低減されたが、前記刊行物中に記載されたセパレータの実施態様も、リチウムエネルギーバッテリーのためのセパレータに対する全ての要求を満たしているわけではなく、それというのも殊に、前記出願では、セパレータの出来る限り大きな細孔が重要であるためである。しかしながら、前記刊行物中に記載された $5\text{ }\mu\text{m}$ までの粒子を用いて、極めて薄い、例えばたった $10\sim 20\text{ }\mu\text{m}$ の厚さのセパレータを製造することは不可能であり、それというのも、ここでは若干のわずかな粒子のみが折り重なって存在することができるに過ぎないためである。それにより、セパレータは必然的に大きな欠陥密度 (例えば開口部、亀裂、...) を有すると考えられる。しかしながら、大きな細孔は大きな細孔中に容易に形成し得る樹状突起の成長を可能にする。従って、このセパレータの場合にも実地においてしばしば短絡が生じる。更に、大きな粒子は、前記刊行物において Al_2O_3 及び ZrO_2 から成る。更に、このセラミックの高い密度に基づき、このセパレータは大きな面積重量を有し、それにより (Wh/g での) 重量に関する比エネルギー密度が低減される。

20

30

【0018】

要約すると、セラミック複合材料からなるセパレータに関しては以下の問題が生じる：セパレータの高い性能のためには、イオン伝導特性が決定的に重要である。従って、セパレータのイオン伝導特性は高くなければならない。これを、大きな直線状の細孔を有する粗いマクロ多孔質セパレータ材料を用いて極めて良好に実現することができた。しかしながら同時に、セパレータ表面上で出来る限り均一な電流密度分布が追求される。これは小さな粒子及び小さな細孔の均一な分布により達成することができる。しかしながら更に、短絡、従ってそのようなセパレータを有する電気化学的セルの故障を招く、電極上に堆積された材料によるいわゆる樹状突起、即ち樹木状構造物の成長も回避されねばならない。そのためには、非直線状の細孔を有するミクロ多孔質セパレータ材料が最も適当である。特に、大きな粗度を有する電極の場合、セパレータの細孔が電極中の粒子よりも明らかに小さいことが重要である。

40

【0019】

従って本発明は、高いイオン伝導性のみならずセパレータ表面上の均一な電流密度分布をも有し、かつ層厚が低い場合にも樹状突起の形成を効果的に回避する電気化学的セルのためのセパレータを提供するという課題に基づいていた。

50

【0020】

上記課題は、セパレータが以下：

(A) 孔のあいた柔軟な支持体、及び

(B) 支持体の孔を塞ぐ多孔質セラミック材料
を含み、

その際、セラミック材料がイオン伝導性電解質を收容するために適当であり、
多孔質セラミック材料は、平均孔径により特徴付けられる第一の多孔質層を含み、並びに、
少なくとも1つの第二の多孔質層が電極と接触しており、その際、第二の多孔質層は、
第一の多孔質層の平均孔径よりも小さい平均孔径を有していることを特徴とする、電気化
学的セルのためのセパレータを用いて解決される。

10

【0021】

「電極と接触している」という概念は、第二の多孔質層が電気化学的セルの電極に組み
込まれていてよいという意味での電極との接触であると解釈されるべきである。電気化学
的セル中への組み込み後に、この第二の多孔質層は電気化学的セルの一方の電極に接触し
、第一の多孔質層は電気化学的セルの他方の電極に接触する。

【0022】

電気化学的セルにおける大部分の適用のためには、前記の非対称的構造で十分である。
しかしながら、特別な電気化学的セルのためには、セパレータは、多孔質セラミック材料
が、第二の多孔質層の面と向かい合った第一の多孔質層の面上に、対極の電極の接触のた
めの第三の多孔質層を含み、その際、第三の層は第一の層の平均孔径よりも低い平均孔径
を有するという構造を有してもよい。有利に、本発明によるセパレータの第二の層の平均
孔径及び/又は場合により第三の層の平均孔径は、第一の層の平均孔径の0.1~50%
、有利に0.2~30%の範囲内である。

20

【0023】

本発明によるセパレータの第一の層の平均孔径は、80~1000nm、殊に450~
800nmの範囲内である。第二の層の平均孔径及び/又は場合により第三の層の平均孔
径は、5~250nm、殊に25~150nm、有利に50~120nm、極めて殊に有
利に80~120nmの範囲内であってよい。

【0024】

本発明の有利な実施態様の場合、セパレータ中に、第一の層と第二の層との間に、及び
/又は、場合により第一の層と第三の層との間に、1つ以上の中間層が存在しており、前
記中間層の平均孔径は、第一の層の方向に存在する隣接する層の平均孔径よりもそれぞれ
小さく、かつこの面に組み込まれた電極の方向、即ち第二の層及び/又は第三の層の方向
に存在する層の平均孔径よりも大きい。

30

【0025】

本発明の有利な実施態様において、第一の層から出発して、電極に組み込まれた第二及
び/又は場合により第三の層の方向に隣接する層は、それぞれ、出発層の平均孔径の20
~50%である平均孔径を有する。

【0026】

本発明のセパレータにおいて、多孔質セラミック材料は、ジルコニウムの酸化物、ケイ
素の酸化物及び/又は有利にアルミニウムの酸化物を含んでよい。

40

【0027】

有利に本発明によるセパレータにおいて、セラミック材料の多孔構造を決定する大きな
平均粒径を有する粒子と、スラリーの硬化の際に大きな粒子を接着させるより小さな平均
一次粒径を有する粒子とを含むスラリーの硬化によってセラミック材料を製造することが
できる。

【0028】

更に、そのように製造することができるセパレータの場合、層を形成する粒子の表面は
付加的に SiO_2 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 又は SiC を含んでよい。更に、セパレータの
層は有利に Li_2CO_3 、 Li_3N 、 LiAlO_2 、又は、 1×2 、 0×1 及び

50

1 z 2である $Li_x Al_y Ti_z (PO_4)_3$ を含んでよい。それにより、イオン伝導性をセパレータによって有利に高めることができる。

【0029】

本発明のセパレータは、有利に15～80%、有利に20%～45%の多孔率を有する。

【0030】

孔のあいた支持体は、本発明の有利な実施態様において、繊維、有利にポリアミド、ポリアクリロニトリル、ポリエステル、例えばポリエチレンテレフタレート(PET)及び/又はポリオレフィン、例えばポリエチレン(PE)又はポリプロピレン(PP)の繊維、ガラス繊維又はセラミック繊維から選択された繊維を含む。孔のあいた支持体がポリマー繊維を含む場合、セパレータの製造のために必要な温度安定性を有するのみならず電気化学的セル、殊にリチウムバッテリーにおける運転条件下でも安定である限りにおいて、上記のポリマー繊維とは異なるものを使用することができる。有利な実施態様において、本発明によるセパレータは、100を上回る軟化温度及び110を上回る熔融温度を有するポリマー繊維を有する。

【0031】

支持体は、1～150μm、有利に1～20μmの直径を有する繊維及び/又はフィラメント及び/又は3～150μm、有利に10～70μmの直径を有する糸を含んでよい。

【0032】

本発明の他の実施態様において、支持体は5～500μm、有利に10～200μmの孔幅を有する不織布である。

【0033】

本発明のセパレータは、10～1000μm、有利に10～100μm、極めて殊に有利に10～50μmの範囲内の厚さを有してよい。

【0034】

本発明のセパレータは、その複合構造に基づき、100mm以下まで、有利に20mm以下まで、極めて殊に有利に1mm以下までの曲げ半径を許容することができる。

【0035】

本発明のセパレータは、その本発明による実施態様に基づき、高い容量及び高いエネルギー密度を有する電気化学的セルのために抜群に適當である。殊に、本発明によるセパレータは、アルカリ金属イオン及び/又はアルカリ土類金属イオンの伝達に基づく電気化学的セル、例えばリチウム-金属-及びリチウム-イオン-バッテリーのために適當である。従って、セパレータが前記適用のための特別な保護措置、例えば、高い短絡温度を伴う遮断特性及び短絡特性をも示す場合、有利である。切断特性又は遮断("シャットダウン")とは、セパレータに、所定の運転温度のために選別することができかつ容易に熔融することができる物質、例えば熱可塑性プラスチックが組み込まれていてよい措置であると解釈することができる。障害、例えば過充電、外部短絡又は内部短絡によって運転温度が上昇した際に、そのように容易に熔融し得る物質は熔融し、セパレータの孔を閉塞し得る。従って、イオン流はセパレータによって部分的に又は完全にブロックされ、温度の更なる上昇が防止される。短絡特性又は崩壊("メルトダウン")は、セパレータが短絡温度で完全に熔融することを意味する。その後、電気化学的セルの電極の大きな面の間で接触及び短絡が生じ得る。高い容量及びエネルギー密度を有する電気化学的セルの安全な運転のためには、出来る限り高い短絡温度が望ましい。この場合、本発明によるセパレータは卓越した利点を有する。本発明のセパレータの場合、セラミック材料が孔のあいた支持体に接着されているため、電気化学的セルのための安全に関連する温度範囲をはるかに上回る融点を有する。従って、本発明のセパレータは優れた安全性を有する。即ち、本発明のセパレータは、有利で安全な実施態様において少なくとも50の使用条件下で安定である。更に有利に、本発明のセパレータは少なくとも100、150、極めて殊に有利に少なくとも180で安定である。

10

20

30

40

50

【 0 0 3 6 】

ポリマーセパレータは、所定の温度（約 1 2 0 のシャットダウン温度）以上で電解質によるそれぞれの電流輸送を妨げることにより、例えば、リチウム - バッテリーのために現在要求されている安全性をもたらす。これは、前記温度で、セパレータの多孔構造が崩壊し、かつ全ての孔が閉塞されることにより生じる。イオンをほぼ輸送することができないことにより、爆発を招き得る危険な反応は停止する。しかしながらセルが外部の状況に基づいて更に加熱された場合、例えば約 1 5 0 ~ 1 8 0 でブレークダウン温度を越える。この温度以上でセパレータが溶融し、その際、セパレータは収縮する。バッテリーセル中の多くの箇所でも電極間の直接接触が生じ、従って大面積の内部短絡が生じる。それにより、セルの爆発で終結する暴走反応が生じるか、又は生じる圧力が安全弁（破裂板）によりしばしば火災発生下に開放される。

10

【 0 0 3 7 】

本発明の殊に有利な実施態様において、セパレータの孔のあいた柔軟な支持体はポリマー繊維を含む。この無機成分とポリマー担体材料とを有するハイブリッドセパレータの場合、高温によって担体材料のポリマー構造が溶融して無機材料の孔中に侵入し、それにより無機材料の孔が閉塞される場合にシャットダウン（遮断）が生じる。それに対して本発明によるセパレータの場合、いわゆるメルトダウン（崩壊）は生じない。本発明によるセパレータは、つまり多様なバッテリー製造元により要求された、バッテリーセル中のシャットダウンによる緊急停止も実現する。この無機粒子によって、メルトダウンが生じないように配慮される。従って、大面積の短絡を生じる得る運転状態は生じないことが保証される。

20

【 0 0 3 8 】

セパレータが付加的な非内在性のシャットダウン機序を有する場合、有利であり得る。これは例えば、セパレータの上又は中に、所望の遮断温度で溶融するいわゆる遮断粒子の極めて薄い口ウ又はポリマー粒子層が存在することにより実現され得る。遮断粒子を構成し得る殊に有利な材料は、例えば天然又は人工口ウ、低融解ポリマー、例えばポリオレフィンであり、その際、遮断粒子の材料は、粒子が所望の遮断温度で溶融し、かつセパレータの孔を閉塞することで更なるイオン流が妨げられるように選択される。

【 0 0 3 9 】

有利に、この遮断粒子は、セパレータの多孔質無機層の孔の平均孔径（ d_p ）より大きい又は同じである平均粒径（ D_w ）を有する。このことは、セパレータの細孔容積の減少、ひいてはセパレータの伝導性の低下及びバッテリーの性能の低下を引き起こしかねないセパレータ層の孔の侵入及び閉塞が防止されるため、特に有利である。遮断粒子層の厚さは、厚すぎる層がバッテリー系中の抵抗を不必要に高めない限り重要ではない。より確実な遮断を達成するために、この遮断粒子層は、遮断粒子の平均粒径（ D_w ）とほぼ同じ ~ $1.0 D_w$ 、有利に $2 D_w \sim D_w$ の厚さ（ z_w ）を有するのが好ましい。このように作成されたセパレータは、優れた安全特性を有する。純粋な有機セパレータ材料とは反対に、このセパレータは完全には溶融せず、従ってメルトダウンを引き起こすことはない。この安全特性は、高エネルギーバッテリー用の極めて大きなエネルギー量に基づき、極めて重要であり、従って頻繁に要求される。

30

40

【 0 0 4 0 】

例えば事故により引き起こされると考えられる内部短絡の場合にも、本発明によるセパレータは極めて安全である。例えば釘がバッテリーに貫通した場合、セパレータに応じて次のことが行われる：ポリマーセパレータは、貫通箇所（短絡流が釘の上を流れ、かつこれを加熱する）で溶融し、収縮する。これにより、短絡箇所は益々大きくなり、かつ反応は制御不能になる。本発明によるハイブリッドセパレータを用いた実施態様の場合、ポリマー基板材料は場合により溶融するが、無機セパレータ材料は溶融しない。よって、このような事故の後に、バッテリーセルの内部の反応は、極めて緩やかに進行する。従って、このバッテリーは、ポリマーセパレータを有するものよりも明らかに安全である。これは、特に自動車の分野で用いられる。

50

【 0 0 4 1 】

電気化学的セルのための上記の本発明によるセパレータは、以下の工程：

(a) 分散液を薄い層として織物及び / 又は不織布の上及び中に施与する工程、その際、分散液が、以下：

(a 1) 平均粒径が層の多孔構造を提供する大きなセラミック粒子であって、前記多孔構造は平均孔径により特徴付けられるものとするセラミック粒子、並びに

(a 2) (a 1) 記載のセラミック粒子の平均粒径よりも低い平均一次粒径を有するセラミック粒子

を含むものとする、

(b) 分散液を 1 0 0 ~ 6 8 0 の温度で硬化させ、第一の層を多孔質セラミック材料から製造する工程、 10

(c) 他の分散液を多孔質セラミック材料からなる層の少なくとも一面に施与する工程、その際、他の分散液は、以下：

(c 1) 粒径が多孔構造を提供するセラミック粒子であって、前記の多孔構造の平均孔径は、分散液で被覆された多孔質セラミック材料からなる層の平均孔径よりも小さい、セラミック粒子、

(c 2) 場合により、(c 1) 記載のセラミック粒子の平均粒径よりも低い平均一次粒径を有するセラミック粒子

を含むものとする、

(d) 約 1 0 0 ~ 6 8 0 の温度で硬化し、他の層を多孔質セラミック材料から製造する工程、並びに、 20

(e) 場合により、工程 (c) 及び (d) を繰り返し、

(e 1) 第二の多孔質層の面と向かい合った第一の多孔質層の面上に、

(e 2) 第二の多孔質層上に、及び / 又は

(e 3) 場合により (e 1) 又は (e 2) の後に存在する中間層上に、

1 つ又は複数の他の多孔質層を製造する工程であって、前記の多孔質層の平均孔径が、第一の層の方向に存在する隣接する層の平均孔径よりもそれぞれ小さく、かつこの面に組み込まれた電極の方向に存在する層の平均孔径よりも大きいものとする、

を含む方法により製造することができる。

【 0 0 4 2 】

30

前記方法の場合、セラミック粒子は、酸化アルミニウム、酸化ケイ素及び酸化ジルコニウムから成るか又はその混合酸化物又は混合物から成る群から選択された材料を含んでよい。

【 0 0 4 3 】

上記の方法のための小さい平均粒径を有するセラミック粒子は、有利に、ジルコニウム、ケイ素又はアルミニウムの硝酸塩、オキシ硝酸塩、塩化物、オキシ塩化物、炭酸塩、アルコラート、酢酸塩又はアセチルアセトネートから選択された 1 種又は数種の化合物の加水分解及び解膠によって製造することができる。

【 0 0 4 4 】

層を形成する粒子の表面は、有利に付加的に、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 又は SiC を含む微粒子を含んでよい。更に、層を形成する粒子の表面は、極めて殊に有利に付加的に、例えば Li_2CO_3 、 Li_3N 、 LiAlO_2 、又は、 1×2 、 $0 \ y \ 1$ 及び $1 \ z \ 2$ である $\text{Li}_x \text{Al}_y \text{Ti}_z (\text{PO}_4)_3$ を含む微粒子を有してよい。極めて殊に有利に、微粒子の平均粒径は、セラミック材料のそれぞれ第一及び / 又は第二及び場合により第三の多孔質層の平均孔径の 0 . 5 ~ 3 0 %、有利に 1 ~ 1 5 % の範囲内である。セラミック材料の多孔質層の孔表面のこの被覆により、セパレータの寿命を有利に高めることができる。 40

【 0 0 4 5 】

前記方法の他の有利な実施態様において、工程 (a) 及び / 又は (c) における分散液は、元素 Al 、 Zr 及び / 又は Si の少なくとも 1 種の酸化物、及び、少なくとも 1 種の 50

元素 A l、S i 及び / 又は Z r のゾルを有する。

【 0 0 4 6 】

更に、本発明による方法において、織物及び / 又は不織布は、ポリアミド、ポリアクリロニトリル、ポリエステル又はポリオレフィンから選択された繊維を含んでよい。

【 0 0 4 7 】

分散液を、印刷、圧縮、圧入、ローラ塗布、ブレード塗布、刷毛塗り、浸漬塗布、吹き付け塗布又は流延塗布により施与することができる。

【 0 0 4 8 】

(a 2) 及び / 又は (c 2) 記載のセラミック粒子を製造するために、有利に、元素 Z r、A l 及び / 又は S i の少なくとも 1 種のアルコラート化合物、又は、元素 Z r、A l 及び / 又は S i の少なくとも 1 種の硝酸塩、炭酸塩又はハロゲン化物を加水分解することができる。

10

【 0 0 4 9 】

有利に、工程 (a 2) 及び / 又は (c 2) 記載のセラミック粒子は 4 ~ 5 0 n m の平均一次粒径を有してよい。

【 0 0 5 0 】

硬化を、有利に 2 0 0 ~ 2 8 0 の温度で 0 . 5 ~ 1 0 分間に亘って行う。

【 0 0 5 1 】

分散液を薄い層として孔のあいた柔軟な支持体、例えば織物及び / 又は不織布の上及び中に施与するための方法、前記の孔のあいた柔軟な支持体と支持体の孔を塞ぐ多孔質セラミック材料とを含む複合材料を製造するための方法、及び他の分散液を多孔質セラミック材料からなる層の少なくとも一面に施与するための方法は、原則的に W O 9 9 / 1 5 2 6 2 から公知である。しかしながら、全てのパラメータないし使用物質、殊に非導電性使用物質を本発明によるセパレータの製造のために使用できるわけではない。殊に、分散液の製造のために使用される、粒径が上記の通りに定義されていなければならないセラミック粒子、並びに、孔のあいた柔軟な支持体として使用される材料は、前記刊行物に記載された使用物質とは異なる。

20

【 0 0 5 2 】

分散液を、例えば印刷、圧縮、圧入、ローラ塗布、ブレード塗布、刷毛塗り、浸漬塗布、吹き付け塗布又は流延塗布により、孔のあいた柔軟な支持体の上又は中に、又は多孔質セラミック材料からなる層の面上に施与することができる。

30

【 0 0 5 3 】

孔のあいた柔軟な支持体の上又は中に施与するために、又は多孔質セラミック材料からなる層の面上に施与するために使用される分散液は、元素 A l、Z r 及び / 又は S i のゾルを有してよく、有利に、セラミック粒子及び場合により微粒子をこのゾル中に分散することにより製造される。ゾルは、少なくとも 1 種の化合物を、水又は酸又は前記化合物の組合せで加水分解することにより得ることができる。加水分解の前に、加水分解すべき化合物をアルコール又は酸又は前記液体の組合せ中に添加するのが有利であり得る。加水分解すべき化合物として、有利に、少なくとも 1 種の元素 A l、Z r 及び / 又は S i の硝酸塩、塩化物、炭酸塩、アルコラートが加水分解される。加水分解は、有利に水、水蒸気、氷又は酸又は前記化合物の組合せの存在下で行われる。

40

【 0 0 5 4 】

本発明による方法の実施態様において、加水分解すべき化合物の加水分解により、粒子状のゾルが製造される。この粒子状のゾルは、ゾル中で加水分解により生じる化合物が粒子状で存在することを特徴とする。粒子状のゾルは上記のように又は W O 9 9 / 1 5 2 6 2 に記載されているように製造することができる。このゾルは通常、有利に 5 0 質量 % を上回る極めて高い含水量を有する。加水分解の前に、加水分解すべき化合物をアルコール又は酸又は前記液体の組合せ中に添加するのが有利であり得る。加水分解された化合物は、解膠のために、少なくとも 1 種の有機又は無機酸を用いて、有利に 1 0 ~ 6 0 % の有機又は無機酸を用いて、特に有利に、硫酸、塩酸、過塩素酸、リン酸及び硝酸又はこれらの

50

酸の混合物から選択される鉱酸を用いて処理することができる。そのように製造された粒子状のゾルは、引き続き分散液の製造のために使用することができ、その際、分散液の製造はポリマーゾルで前処理された繊維不織布への施与に有利である。

【0055】

本発明による方法の他の実施態様において、加水分解すべき化合物の加水分解によりポリマーのゾルを製造する。本発明による方法のこの有利な実施態様の場合には、ゾルは50質量%より少ない割合の水及び/又は酸を有する。このポリマーのゾルは、ゾル中で、加水分解により生じた化合物がポリマー（つまり、大きな空間にわたって鎖状に架橋して）で存在することを特徴とする。このポリマーのゾルは、通常では水及び/又は水性の酸を50質量%より少なく、有利に20質量%よりはるかに少なく有する。有利な割合の水及び/又は水性の酸にするために、加水分解すべき化合物を、加水分解可能な化合物の加水分解可能な基に対して0.5～10倍のモル比、有利に半分のモル比の水、水蒸気又は氷を用いて加水分解するように、加水分解を実施するのが有利である。10倍までの量の水は、極めて緩慢に加水分解する化合物の場合に、例えばテトラエトキシシランの場合に使用することができる。極めて急速に加水分解する化合物、例えばジルコニウムテトラエチラートは、この条件下で既に十分に粒子状のゾルを形成することができ、従って、このような化合物の加水分解のためには有利に0.5倍の量の水を使用する。有利な量よりも少ない量の水、水蒸気又は氷を用いた加水分解も、同様に良好な結果をもたらす。その際に、半分のモル比の有利な量を、50%よりも多く下回ることも可能であるが、極めて有利であるとはいえず、それというのもこの値を下回る場合には加水分解はもはや完全ではなく、このようなゾルをベースとする被覆は極めて安定とはいえないためである。

【0056】

ゾル中に所望の極めて低い割合の水及び/又は酸を有するゾルを製造するために、加水分解すべき化合物を有機溶剤、殊にエタノール、イソプロパノール、ブタノール、アミルアルコール、ヘキサン、シクロヘキサン、エチルアセテート及び前記化合物の組合せ中に溶解させ、その後、本来の加水分解を実施することが有利であり得る。そのように製造されたゾルは、本発明によるセパレータの製造のために使用することができる。

【0057】

粒子状のゾル（高い割合の水、わずかな割合の溶剤）も、ポリマーのゾル（わずかな割合の水、高い割合の溶剤）も、ゾルとして本発明による方法において分散液の製造のために使用することができる。前記のように得られるゾルの他に、原則として市販のゾル、例えば硝酸ジルコニウムゾル又はシリカゾルを使用することもできる。支持体上に懸濁液を施与し、かつ硬化させることによりセパレータを製造する方法自体は、DE10142622及び類似した形でWO99/15262から公知であるが、全てのパラメータもしくは使用物質を、本発明による膜の製造に適用できるわけではない。WO99/15262に記載されたプロセスは、この形で、特にポリマーの不織布材料上に擦り付けることなしには適用できず、それというのもここに記載された著しい水含有量のゾル系は、深部における通常の疎水性のポリマー不織布の十分な濡れを達成できないためであり、それというのもこの著しい水含有量のゾル系は、大抵のポリマー不織布を濡らさないか又は濡らすのが困難であるためである。不織布材料中で濡れていない箇所が極めて少しであっても、欠陥を有するために使用不可能な膜もしくはセパレータが得られかねないことが確認された。

【0058】

意外にも、濡れ特性においてポリマーに適合するゾル系もしくは分散液は、不織布材料を完全に含浸し、ひいては欠陥のない被覆が得られることが見出された。本発明による方法の場合に、従ってゾルもしくは分散液の濡れ特性の適合を行うのが有利である。この適合は、ゾルもしくは分散液の製造により行われ、その際、このゾルは1種又は数種のアルコール、例えばメタノール、エタノール又はプロパノール又はこれらの混合物、及び/又は脂肪族炭化水素を含む。しかしながら、使用された不織布についての濡れ特性に適合させるために、ゾルもしくは懸濁液に添加することができる他の溶剤混合物も考慮できる。

【 0 0 5 9 】

有利に、分散液に対する懸濁された成分（酸化物粒子又は金属酸化物粒子）の質量割合は、使用したゾルの1～100倍、特に有利に1～50倍、さらに特に有利に1～10倍である。特に有利に、分散液の製造のために、酸化物粒子として、有利に0.1～10μmの平均粒径を有する酸化アルミニウム粒子が使用される。有利な粒径の範囲内の酸化アルミニウム粒子は、例えばMartinswerke社からMDS6; DN 206, MZS 3及びMZS 1の商品名及びAlcoa社からCL3000 SG, CT800 SG及びHVA SGの商品名で販売されている。

【 0 0 6 0 】

市販の酸化物粒子の使用は、場合により不十分な結果をもたらすことが判明し、それというのも、頻繁に極めて大きな粒径分布が存在するためである。従って、有利に、慣用の方法、例えばエアセパレータ、遠心分離及び湿式分級により分級された酸化物粒子が使用される。有利に、酸化物粒子として、全体量の10%までの粗大粒子成分を湿式篩別により分離したフラクションが使用される。スラリーの製造の際に典型的な方法、例えば粉碎（ボールミル、アトライターミル、乳鉢）、分散（ウルトラテュラックス、超音波）、磨砕又は細断により粉碎できないか又は粉碎するのが極めて困難な有害な粗大粒子成分は、例えば凝集物、硬質のアグロメレート、ミルボールの破片からなることができる。前記の措置により、多孔性の無機層が極めて均一な孔径分布を有することが達成される。これは、有利に使用した不織布の厚さの1/3～1/5の最大粒径、特に有利に1/10以下の最大粒径を有する酸化物粒子を使用することにより達成される。

【 0 0 6 1 】

以下の第1表は、多様な酸化アルミニウムの選択がそれぞれの多孔質無機被覆の多孔率及び生じた孔径に対してどのように作用するかという概要を示す。このデータの測定のために、相応するスラリー（懸濁液又は分散液）を製造し、これを純粋な成形体として200で乾燥し、硬化させた。

【 0 0 6 2 】

【表1】

第1表：使用した粉末タイプに依存したセラミックの典型的なデータ

Al ₂ O ₃ -タイプ	多孔率 / %	平均孔径 / nm
AlCoA CL3000SG	51	755
AlCoA CT800SG	53,1	820
AlCoA HVA SG	53,3	865
AlCoA CL4400FG	44,8	1015
Martinsw. DN 206	42,9	1025
Martinsw. MDS 6	40,8	605
Martinsw. MZS 1 + Martinsw. MZS 3 = 1:1	47 %	445
Martinsw. MZS 3	48 %	690

【 0 0 6 3 】

基材としてのポリマー繊維への無機成分の定着の改善のために、使用した懸濁液に定着剤、例えば有機官能性のシランを添加することが有利であり得る。定着剤として、殊に、オクチルシラン、ビニルシラン、アミン官能化シラン及び/又はグリシジル官能化シラン、例えばDegussa社のDynasilaneから選択される化合物を使用することができる。ポリマー繊維、例えばポリエチレン（PE）及びポリプロピレン（PP）用の特に有利な定着剤

は、ビニルシラン、メチルシラン及びオクチルシランであり、その際、メチルシランだけの使用は最適ではなく、ポリアミド及びポリアミンに対して、アミン官能性シランが使用でき、ポリアクリレート及びポリエステルに対しては、グリシジル官能化シランが使用でき、かつポリアクリロニトリルに対しては、グリシジル官能化シランも使用できる。他の定着剤も使用可能であるが、それらの定着剤をそれぞれのポリマーに適合させなければならない。この定着剤は、有利に、硬化温度が基材として使用されたポリマーの融点又は軟化点を下回りかつその分解温度を下回るように選択される。有利に、本発明による分散液は、定着剤として機能することができる化合物を25質量%よりはるかに少なく、有利に10質量%よりも少なく有する。定着剤の最適な割合は、定着剤の単分子層で繊維及び/又は粒子が被覆されることから得られる。このために必要な定着剤のグラムで示す量は、使用した酸化物、もしくは繊維の量(g)に材料の比表面積($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)を乗じて、引き続き定着剤の比所要量($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)で割ることにより得られ、その際、この比所要量は頻繁に300~400 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ の大きさにある。

10

【0064】

以下の第2表は、不織布材料として使用された典型的なポリマーに対する、有機官能性Si化合物をベースとする使用可能な定着剤に関する例示的概要を有する。

【0065】

【表2】

第2表

ポリマー	有機官能基のタイプ	定着剤
PAN	グリシジル メタクリル	GLYMO MEMO
PA	アミノ	AMEO, DAMO
PET	メタクリル ビニル	MEMO VTMO, VTEO, VTMOEO
PE, PP	アミノ ビニル メタクリル	AMEO, AMMO VTMO, VTEO, Silfin MEMO

20

30

但し、

AMEO = 3-アミノプロピルトリエトキシシラン

DAMO = 2-アミノエチル-3-アミノプロピルトリエトキシシラン

GLYMO = 3-グリシジルオキシトリメトキシシラン

MEMO = 3-メタクリルオキシプロピルトリエトキシシラン

40

Silfin = ビニルシラン + 開始剤 + 触媒

VTEO = ビニルトリエトキシシラン

VTMO = ビニルトリエトキシシラン

VTMOEO = ビニルトリス (2-メトキシエトキシ) シラン

【0066】

本発明による方法の特別な実施態様において、上記の定着剤は前接続された工程で、孔

50

のあいた柔軟な支持体、例えばポリマー不織布に施与される。このために、この定着剤は適当な溶剤、例えばエタノール中に溶解される。この溶液は、なお少量の水、有利に加水分解可能な基のモル量に対して0.5～10倍の量の水、及び少量の酸、例えばHCl又はHNO₃を、Si-OR-基の加水分解及び縮合のための触媒として含有してよい。公知の技術、例えば吹き付け塗布、印刷、圧縮、圧入、ローラ塗布、ブレード塗布、刷毛塗り、浸漬塗布、スプレー又は流延塗布により、この溶液を支持体に施与し、この定着剤を50～最大350度の熱処理により支持体上に固定する。本発明による方法のこの実施態様の場合には、定着剤の施与の後に初めて分散液の施与及び硬化を行う。

【0067】

本来の分散液の施与前に定着剤を施与することにより、柔軟な支持体の定着性を特に水性の粒子状のゾルと比較して改善することができ、従って、特にこうして前処理された支持体は市販のゾル、例えば硝酸ジルコニウムゾル又はシリカゾルをベースとする懸濁液を用いて本発明の場合に被覆することができる。しかしながら、定着剤を施与する方法は、本発明によるセパレータの製造方法を中間処理工程もしくは前処理工程の分だけ拡張しなければならないことを意味する。確かにこの方法は、適合したゾルにその定着剤を添加する方法よりも実現が煩雑であるが、市販のゾルをベースとする分散液を使用する場合にも、より良好な結果が達成されるという利点をも有する。

10

【0068】

本発明による被覆は、分散液を、支持体の中及び上で、及び少なくとも多孔質セラミック材料からなる層の一面上で硬化させることにより設けられる。本発明によれば、支持体の上及び中に存在する分散液、又は、多孔質セラミック材料からなる層の一面上に存在する分散液は50～350に加熱することにより硬化することができる。ポリマーの基材料を使用する場合にこの最大温度はポリマー不織布により設定されるため、この温度を相応して適合させることができる。本発明による方法の実施態様に応じて、不織布上及び不織布中に存在する分散液は、100～350に加熱することにより、極めて特に有利に110～280に加熱することにより硬化される。加熱を100～350の温度で1秒～60分間行う場合、有利であり得る。特に有利に、硬化のための分散液の加熱は110～300の温度で、特に有利に110～280の温度で、有利に0.5～10分間行う。

20

【0069】

複合材料の本発明による加熱は、加熱された空気、熱風、赤外線照射又は先行技術による他の加熱方法により行うことができる。

30

【0070】

本発明による方法は、例えば、柔軟な支持体、例えばポリマー不織布及び/又は既に被覆された支持体の複合材料を、1m/h～2m/sの速度で、有利に0.5m/min～20m/minの速度で、特に有利に1m/min～5m/minの速度でロールから巻き出し、分散液を支持体の上及び中に施与する少なくとも1つの装置、例えばローラ、及び前記の分散液を加熱により支持体の上及び中で硬化させることができる少なくとも1つの他の装置、例えば電気加熱炉を通過させて、こうして製造された製造物を第2のロールに巻き取ることにより実施することができる。この方法で、本発明によるセパレータを連続法で製造することができる。前処理工程も、上記のパラメータを維持しながら連続法で実施することができる。

40

【0071】

(被覆されていないかもしくは既に被覆された)支持体、特にポリマー不織布が1回の被覆プロセスもしくは複数回の被覆プロセスの間に、長手方向で10N/cm、有利に3N/cmの最大張力を有するように実施する場合が特に有利であることが判明した。被覆プロセスとは、この場合に、材料を被覆されていないかもしくは既に被覆された支持体の上及び中に施与し、かつそこで熱処理により硬化させる全ての処理工程、つまり定着剤の施与でもあると解釈される。有利にこの支持体は被覆プロセスの間に0.01N/cmの最大の力で張力がかけられる。1回の被覆プロセスもしくは複数回の被覆プロセスの間に

50

、基材に長手方向に張力をかけずに実施する場合が特に有利である。

【0072】

被覆の間でのこの引張張力の制御により、支持体材料の変形（同様に弾性変形）が生じることを回避できる。高すぎる引張張力の際の場合による変形（伸び）により、セラミック被覆は支持体材料に追従することができず、それにより不織布材料の全面積で被覆が剥がれることになる。それにより生じる製品は、規定に応じて使用できない。

【0073】

本発明によるセパレータが付加的な自動遮断メカニズムを備えているべき場合には、このメカニズムは、例えば基材上に施与された分散液の硬化の後に、所望の温度で熔融しかつセパレータの孔を閉塞する粒子、いわゆる遮断粒子からなる層を、遮断メカニズムの形成のために、セパレータ上に施与しかつ硬化させることにより生じさせることができる。遮断粒子からなる層は、例えば、ゾル、水、溶剤又は溶剤混合物中の、セパレータの平均孔径より大きい平均粒径を有する口ウ粒子の懸濁液を施与することにより作成することができる。

10

【0074】

粒子を施与するための懸濁液は、懸濁液中で遮断粒子、特に口ウ粒子を有利に1～50質量%、有利に5～40質量%、特に有利に10～30質量%含有する。

【0075】

セパレータの無機被覆が極めて親水性の特性を有することが多いために、セパレータの被覆は定着剤としてポリマーゾル中のシランを使用して製造され、それにより疎水化される場合が有利であることが判明した。親水性の多孔質無機セパレータ層上でも、遮断層における遮断粒子の良好な定着及び均一な分布を達成するために、多様な変法が可能である。

20

【0076】

本発明による方法の実施態様において、セパレータの多孔質無機層が、遮断粒子の施与の前に疎水化されることが有利であることが判明した。同じ原理によって機能する疎水性膜の製造は、例えばWO99/62624に記載されている。有利に、多孔質無機被覆はアルキルシラン、アリールシラン又はフルオロアルキルシランで処理することにより疎水化され、これは例えばDegussa社の商品名Dynasilanで販売されている。この場合に、例えば、特に繊維に対して適用される公知の疎水化方法（D. Knittel; E. Schollmeyer; Melland Textilber. (1998) 79 (5), 362-363）を、配合をわずかに変更させて、セパレータの多孔質被覆のために適用することができる。この目的で、被覆もしくはセパレータは少なくとも1つの疎水性物質を有する溶液で処理される。溶液は、溶剤として、有利に酸、有利に酢酸又は塩酸でpH値1～3に調節された水、及び/又はアルコール、有利にエタノールを有するのが有利である。溶剤に対する、酸で処理された水もしくはアルコールの割合は、それぞれ0～100体積%であることができる。有利に、溶剤に対する水の割合は0～60体積%、及びアルコールの割合は40～100体積%である。溶液の製造のために、溶剤中に疎水性物質0.1～30質量%、有利に1～10質量%が添加される。疎水性物質として、例えば上記のシランを使用することができる。意外にも、著しく疎水性の化合物、例えばトリエトキシ（3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8 - トリデカフルオロオクチル）シランを用いた場合にのみ良好な疎水化が生じるわけではなく、メチルトリエトキシシラン又はi - ブチルトリエトキシシランを用いた処理は、所望な効果を達成するために完全に十分である。この溶液は、溶液中での疎水性物質の均一な分布のために、室温で攪拌され、引き続きセパレータの無機被覆上に施与され、乾燥される。この乾燥は、25～100の温度で処理することにより促進することができる。

30

40

【0077】

本発明による方法の他の実施態様において、遮断粒子の施与の前に、多孔質無機被覆を他の定着剤で処理することもできる。下記の定着剤を用いた処理は、前記の方法と同様に行うことができ、つまり多孔質無機被覆を、定着剤としてシランを有するポリマーのゾルで処理することにより行うことができる。

50

【0078】

遮断粒子からなる層は、有利にゾル、水又は溶剤、例えばアルコール、エーテル又はケトン、又は溶剤混合物から選択される懸濁剤中の遮断粒子の懸濁液を、セパレータの無機被覆上に施与し、引き続き乾燥することにより作成される。懸濁液中に存在する遮断粒子の粒径は原則として任意である。しかしながら、懸濁液中に、多孔質無機層の細孔の平均孔径 (d_s) より大きいか又は同じ、有利に大きい平均粒径 (D_w) を有する遮断粒子が存在する場合は有利であり、それというのも、本発明によるセパレータの製造の際に無機層の細孔が遮断粒子によって閉鎖されないことが保証されるためである。有利に、使用された遮断粒子は、平均孔径 (d_s) よりも大きくかつ $5 d_s$ よりも小さい、特に有利に $2 d_s$ よりも小さい平均粒径 (D_w) を有する。

10

【0079】

多孔質無機層の細孔の孔径よりも小さい粒径を有する遮断粒子を使用することが望ましい場合には、多孔質無機セパレータ層の細孔中に粒子が侵入することを抑制しなければならない。このような粒子の使用の理由は、例えば大きな価格差並びにこのような粒子の入手性にあることがある。多孔質無機層の細孔中へ遮断粒子が侵入することを抑制する方法は、外部剪断力の不在で、懸濁液がセパレータの無機層の細孔中へ侵入しないように懸濁液の粘度を調節することである。懸濁液のこのように高い粘度は、例えば懸濁液に、流動性に影響を及ぼす助剤、例えばケイ酸 (Aerosil, Degussa) を添加することにより達成することができる。助剤、例えばAerosil200を使用する場合に、懸濁液に対して、ケイ酸0.1 ~ 50質量%、有利に0.5 ~ 10質量%の割合が、懸濁液の十分に高い粘度を達成するためにしばしば既に十分である。助剤の割合は、それぞれ簡単な予備試験により決定することができる。

20

【0080】

使用された遮断粒子を有する懸濁液が定着剤を有する場合は有利であり得る。このような定着剤を有する懸濁液は、セパレータの無機層が施与の前に疎水化されていない場合でも、前記の無機層に直接施与することができる。当然のことながら、定着剤を有する懸濁液は、製造時に定着剤が使用された、疎水化された層上又はセパレータ層上にも施与することができる。遮断粒子を有する懸濁液中の定着剤として、有利に、アミノ-、ビニル-又はメタクリル側鎖基を有するシランが使用される。このような定着剤は、例えばAMEO (3-アミノプロピルトリエトキシシラン)、MEMO (3-メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン)、Silfin (ビニルシラン+開始剤+触媒)、VTEO (ビニルトリエトキシシラン) 又はVTMO (ビニルトリメトキシシラン) である。このようなシランは、例えばDegussa社から水溶液として、商品名Dynasilan 2926, 2907又は2781で入手できる。最大10質量%の定着剤の割合は、多孔質無機層への遮断粒子の十分な定着を保証するために十分であることが判明した。有利に、定着剤を有する遮断粒子の懸濁液は、懸濁液に対して定着剤0.1 ~ 10質量%、有利に1 ~ 7.5質量%、特に有利に2.5 ~ 5質量%を有する。

30

【0081】

遮断粒子として、定義された融点を有する全ての粒子を使用することができる。粒子の材料は、この場合に望ましい遮断温度に応じて選択される。大抵のバッテリーの場合には比較的低い遮断温度が望ましいため、有利にポリマー、ポリマー混合物、天然及び/又は人工の口ウからなる粒子から選択されるような遮断粒子を使用することができる。遮断粒子として、ポリプロピレン口ウ又はポリエチレン口ウからなる粒子を使用するのが特に有利である。

40

【0082】

遮断粒子を有する懸濁液の施与は、セパレータの多孔質無機層上に、印刷、圧縮、圧入、ローラ塗布、ブレード塗布、刷毛塗り、浸漬塗布、吹き付け塗布又は流延塗布により行うことができる。この遮断層は、有利に、施与された懸濁液を室温 ~ 100、有利に40 ~ 60の温度で乾燥することにより得られる。

【0083】

50

この遮断粒子を、多孔質無機層上への施与後に、少なくとも1回、ガラス転移温度を上回る温度に加熱する場合が有利であり、それによりこの粒子は本来の形状は変わらずに溶融し、固定される。このように、遮断粒子を特に良好に多孔質無機セパレータ層に定着させることを達成できる。

【0084】

遮断粒子を有する懸濁液の施与、引き続き乾燥並びに場合によるガラス転移温度を上回る温度での加熱は、連続的に、又は半連続的に実施することができる。柔軟なセパレータを出発材料として使用する場合には、このセパレータをまたもやローラから巻き出し、被覆装置、乾燥装置及び場合により加熱装置を通過させ、引き続き再び巻き取ることができる。

10

【0085】

本発明によれば、電気化学的セル、殊にリチウム - バッテリー、リチウムイオン - バッテリー又はリチウム - ポリマー - バッテリーも提供され、その際、セルは上記のセパレータのうちの1つを含む。

【0086】

そのような電気化学的セル中で使用される電解質は、全ての慣用の電気化学的セル中で使用可能な電解質であってよい。例として、1種又は数種の有機溶剤中の可溶性リチウム塩の溶液、例えばエチレンカーボネート及びジメチルカーボネート (EC - DMC) が挙げられる。他の適当な非水性溶剤には、例えば γ - ブチロラクトン、テトラヒドロフラン、1, 2 - ジメトキシエタン、プロピレンカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジエトキシエタン、ジオキソラン及びメチルホルミエートが含まれる。適当な可溶性リチウム塩は、慣用のものである。例として、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 及び $\text{LiN}(\text{S}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3$ が挙げられ、その際、 LiPH_6 が殊に有利である。

20

【0087】

更に、本発明は、その都度有利に高電流を適用するための電気化学的セル、殊にリチウム - バッテリー、リチウムイオン - バッテリー又はリチウム - ポリマー - バッテリーを製造するための、本発明によるセパレータの使用を含む。

【0088】

有利に、電気化学的セルは再充電可能である。

30

【0089】

平均孔径及び多孔率とは、Carlo Erba InstrumentsのPorosimeter 4000を用いて水銀多孔度測定法の公知の方法により測定することができる孔径及び多孔率であると解釈すべきである。水銀多孔度測定法はウォッシュバーン (Washburn) の式に基づく (E. W. Washburn, "Note on a Method of Determining the Distribution of Pore Sizes in a Porous Material", Proc. Natl. Acad. Sci., 7, 115-16(1921))。

【0090】

一般に、多孔率及び迷路度 (Tortousitaet) が変わらない場合には、セパレータ中の細孔が大きくなればそれだけ、電解質で含浸されたセパレータの生じる抵抗は低くなることが確認できる。この関連で頻繁に使用されるセパレータのパラメータはガーレー値である。これは、乾燥した多孔質セパレータの気体透過性に関する尺度である。O. Besenhard 著、"Handbook of Battery Materials" に記載されているように、このガーレー値から直接公知のシステムの伝導性を推測することができる。一般的には、気体透過性が大きければ (つまりガーレー値が低くなれば)、バッテリーセル中で濡らされたセパレータの伝導性は高くなることが確認できる。市販のセパレータのガーレー値は、孔径が約 $0.1 \mu\text{m}$ である場合に $10 \sim 50$ であり、孔径が約 $0.05 \mu\text{m}$ の場合に $20 \sim 100$ である。 (G. Venugopal ; J. of Power Sources 77 (1999) 34- 41)。

40

【0091】

実施例及び参照例に示されたガーレー値は、以下のように定義される。ガーレー値は、 100 ml までの空気が、水柱 31 cm の圧力において 6.45 cm^2 のセパレータ面積

50

を通過して流動するのに必要な時間（秒）である。

【0092】

MacMullin値は以下のように定義される：

【0093】

【化1】

MacMullin値＝

2,4 kHz で測定された純粋な電解質の伝導率

2,4 kHz で測定された電解質で満たされたセパレータの伝導率

10

【0094】

MacMullin値は常に1以上である。この数は一種の電解質の「希釈」を表す。MacMullin値が例えば3の値である場合、迷路度＝1で多孔度は約33%である。

【0095】

図1A及び1Bは、参照例4で製造された、対称的多孔質構造を有するセパレータのREM写真を示す。

【0096】

図2A及び2Bは、実施例6で製造された、非対称的多孔質構造を有する本発明によるセパレータの第二の多孔質層のREM写真を示す。

20

【0097】

図3A及び3Bは、実施例4で製造された、非対称的多孔質構造を有する本発明によるセパレータの第二の多孔質層のREM写真を示す。

【0098】

本発明を次に実施例、試験例及び参照例をもとに説明する。

【実施例】

【0099】

実施例、試験例及び参照例

参照例1：S100PETセパレータの製造

30

水145gに、まず5質量%のHCl水溶液30g、テトラエトキシシラン10g、メチルトリエトキシシラン2.5g及びDynasilan GLYMO 7.5gを添加する。このゾルをまず数時間攪拌し、次いでこのゾル中に酸化アルミニウムAlCoA CT3000 140gを懸濁させた。この懸濁液（スラリー）を少なくとも更に72時間電磁攪拌機で均質化し、その際、溶剤損失を生じさせないために攪拌容器を密閉しなければならなかった。

【0100】

その後、約13μmの厚さ及び約6g/m²の面積重量を有する幅56cmのPET不織布を、連続的なローラ塗布法（ベルト速度約30m/h、T＝200℃）で上記の懸濁液で被覆した。前記の方法で、極めて良好な接着強度及び約24μmの厚さを有し、80nmの平均孔径を有するセパレータが得られる。ガーレー値は約65であり、MacMullin値は5.5である。

40

【0101】

参照例2：S240PETセパレータの製造

水140g及びエタノール10gに、まず5質量%のHCl水溶液30g、テトラエトキシシラン10g、メチルトリエトキシシラン2.5g及びDynasilan GLYMO 7.5gを添加する。このゾルをまず数時間攪拌し、次いでこのゾル中に酸化アルミニウムAlCoA CT1200 SG 265gを懸濁させた。この懸濁液（スラリー）を少なくとも更に24時間電磁攪拌機で均質化し、その際、溶剤損失を生じさせないために攪拌容器を密閉しなければならなかった。

【0102】

50

その後、約 $13\ \mu\text{m}$ の厚さ及び約 $6\ \text{g}/\text{m}^2$ の面積重量を有する幅 $56\ \text{cm}$ の PET 不織布を、連続的なローラ塗布法（ベルト速度約 $30\ \text{m}/\text{h}$ 、 $T = 200^\circ\text{C}$ ）で上記のスラリーで被覆した。前記の方法で、極めて良好な接着強度及び約 $27\ \mu\text{m}$ の厚さを有し、 $240\ \text{nm}$ の平均孔径を有するセパレータが得られる。ガーレー値は約 12 であり、MacMullin 値は 3.5 である。

【0103】

参照例 3：S450 PET セパレータの製造

水 $130\ \text{g}$ 及びエタノール $15\ \text{g}$ に、まず 5 質量%の HNO_3 水溶液 $30\ \text{g}$ 、テトラエトキシシラン $10\ \text{g}$ 、メチルトリエトキシシラン $2.5\ \text{g}$ 及び Dynasilan GLYMO $7.5\ \text{g}$ を添加する。このゾルをまず数時間攪拌し、次いでこのゾル中に酸化アルミニウム Martoxid MZS-1 及び Martoxid MZS-3 をそれぞれ $125\ \text{g}$ 懸濁させた。この懸濁液（スラリー）を少なくとも更に 24 時間電磁攪拌機で均質化し、その際、溶剤損失を生じさせないために攪拌容器を密閉しなければならなかった。

【0104】

その後、約 $13\ \mu\text{m}$ の厚さ及び約 $6\ \text{g}/\text{m}^2$ の面積重量を有する幅 $56\ \text{cm}$ の PET 不織布を、連続的なローラ塗布法（ベルト速度約 $30\ \text{m}/\text{h}$ 、 $T = 200^\circ\text{C}$ ）で上記の懸濁液で被覆した。前記の方法で、極めて良好な接着強度及び約 $29\ \mu\text{m}$ の厚さを有し、 $450\ \text{nm}$ の平均孔径を有するセパレータが得られる。ガーレー値は約 6 であり、MacMullin 値は 3.4 である。

【0105】

参照例 4：S800 PET セパレータの製造

水 $130\ \text{g}$ 及びエタノール $15\ \text{g}$ に、まず 5 質量%の HCl 水溶液 $30\ \text{g}$ 、テトラエトキシシラン $10\ \text{g}$ 、メチルトリエトキシシラン $2.5\ \text{g}$ 及び Dynasilan GLYMO $7.5\ \text{g}$ を添加する。このゾルをまず数時間攪拌し、次いでこのゾル中に酸化アルミニウム AlCoA CT800 SG $280\ \text{g}$ を懸濁させた。この懸濁液（スラリー）を少なくとも更に 24 時間電磁攪拌機で均質化し、その際、溶剤損失を生じさせないために攪拌容器を密閉しなければならなかった。

【0106】

その後、約 $35\ \mu\text{m}$ の厚さ及び約 $18\ \text{g}/\text{m}^2$ の面積重量を有する幅 $56\ \text{cm}$ の PET 不織布を、連続的なローラ塗布法（ベルト速度約 $30\ \text{m}/\text{h}$ 、 $T = 200^\circ\text{C}$ ）で上記のスラリーで被覆した。前記の方法で、極めて良好な接着強度及び約 $55\ \mu\text{m}$ の厚さを有し、 $800\ \text{nm}$ の平均孔径を有するセパレータが得られる。ガーレー値は約 5.7 であり、MacMullin 値は 2.5 である。

【0107】

セパレータの REM 写真：図 1 A 及び図 1 B を参照のこと。図 1 A では、右下隅に示された尺度は $100\ \mu\text{m}$ であり、図 1 B においてはこの尺度は $2\ \mu\text{m}$ である。

【0108】

試験例 1：参照例 1 からの S100 PET セパレータを有するリチウムバッテリー

参照例 1 で製造された S100 PET セパレータを、 LiCoO_2 からなる陽極材料、黒鉛からなる陰極材料及びエチレンカーボネート/ジメチルカーボネート (EC/DMC) 中の LiPF_6 からなる電解質からなる Li イオンセル中に組み込んだ [LiCoO_2 / S100 PET、EC/DMC 1:1、1M LiPF_6 / 黒鉛]。このバッテリーの充電特性を試験した。このバッテリーは 250 を上回るサイクル (C/5 で運転) の後に、数パーセント分の容量のわずかな減少を示しただけであった。200 回の充電サイクルにおける 4.1 ボルトから 4.2 ボルトへの充電電圧の上昇も、このバッテリーを損傷しなかった。

【0109】

しかしながら負荷を 1 C に上昇させた場合、放電の際にセルの容量が低下することがあり、即ち、セルから全体の容量を放電させることはできなかった。これは、セルの比較的高い内部抵抗が原因である。セパレータの高いガーレー値及び MacMullin 値の点で、高い

10

20

30

40

50

内部抵抗を予測することができる。いかなる時点においてもセルに関して短絡は観察されなかった。

【0110】

試験例2：参照例4からのS800PETセパレータを有するリチウムバッテリー

参照例4で製造されたS800PETセパレータを、 LiCoO_2 からの陽極材料、黒鉛からの陰極材料及びエチレンカーボネート/ジメチルカーボネート(EC/DMC)中の LiPF_6 からの電解質からなるLiイオンセル中に組み込んだ[LiCoO_2 / / S800PET、EC/DMC 1:1、1M LiPF_6 / / 黒鉛]。このバッテリーの充電特性を試験した。このバッテリーは250を上回るサイクルの後に、数パーセント分の容量のわずかな減少を示しただけであった。200回の充電サイクルにおける4.1ボルトから4.2ボルトへの充電電圧の上昇も、このバッテリーを損傷しなかった。

10

【0111】

このセルは、低負荷(例えばC/5)のみならず、より高い1C以上の負荷でも、試験例1のように容量が損失することなく運転が可能であった。従って、S800PET-セパレータを用いた場合、バッテリーは比較的低い内部抵抗を有していた。セパレータの低いガーレー値及びMacMullin値の点で、低い内部抵抗を予測することができる。当然のことながら、このセルにおいて、内部短絡を原因とする故障が頻繁に観察された。この短絡は、セパレータ中の比較的大きな細孔により助長される。

【0112】

本発明による非対称的セパレータの製造

20

例1：Z025^A PETセパレータの製造

完全脱塩水中の粘度調節剤としての、ナノ粒子状酸化ジルコニウム(VPH、Degussa社)3.0質量%、酸化ジルコニウム-ゾル(MEL社)1質量%及びAerosil 300(Degussa社)1.0質量%からなる懸濁液を、参照例1からのセパレータS100PETに、連続的なローラ塗布法(ベルト速度約8m/h、T=220)で施与し、硬化させた。

【0113】

良好な接着強度及び約27 μm の厚さを有し、約25nmの非対称的層の平均孔径を有するセパレータが得られた。純粋な、非対称的ではないZ025-セパレータの製造は不可能であった。ガーレー値は約261であった。

【0114】

30

例2：T010^A PETセパレータの製造

脱塩水180g及び65%硝酸0.69gから成る混合物に、iプロパノール27.1g中のチタントライソプロピレート(Fluka)14.21gからなる混合物をゆっくりと滴加した。生じる二酸化チタンの解膠を、17日間の期間に亘って時折攪拌しながら行う。そのように製造されたゾルを、被覆懸濁へとさらに処理する。そのために、(上記のゾルからの) TiO_2 0.3体積%からなる懸濁液をCarbopol 980 0.2体積%と混合し、実施例1からのセパレータに施与する(ベルト速度約16m/h、T=220)。

【0115】

約10nmの非対称的な層の平均孔径を有するセパレータが得られ、このセパレータは極めて良好な接着強度及び約29 μm の厚さを有していた。ガーレー値は約410であった。純粋な、非対称的ではないT010PET-セパレータの製造は不可能であった。

40

【0116】

例3：Z100^A PETセパレータの製造

酸化アルミニウムAlCoA CT3000 SG 250g及びAerosil200(Degussa AG)6gを、水220g、エタノール15g、5質量% HNO_3 水溶液5g及び30質量%酸化ジルコニウム-ゾル(MEL社)50gからなる混合物中に分散させる。この懸濁液(スラリー)を少なくとも72時間電磁攪拌機で均質化し、その際、溶剤損失を生じさせないために攪拌容器を密閉しなければならない。

【0117】

50

このように均質化させたスラリーを、参照例 3 からのセパレータ S 4 5 0 P E T に、連続的なローラ塗布法（ベルト速度約 1 5 m / h、 $T = 220$ ）で施与し、硬化させた。

【0118】

約 80 nm の非対称的な層の平均孔幅を有するセパレータが得られ、このセパレータは極めて良好な接着強度及び約 33 μm の厚さを有していた。ガーレー値は約 50 であり、MacMullin 値は 5 であった。

【0119】

例 4 : Z 1 0 0 ^A P E T セパレータの製造

酸化アルミニウム AlCoA CT3000 SG 250 g 及び Aerosil200 (Degussa AG) 6 g を、水 220 g、エタノール 15 g、5 質量% HNO_3 水溶液 5 g 及び 30 質量% 酸化ジルコニウム - ゴル (MEL 社) 50 g からなる混合物中に分散させる。この懸濁液（スラリー）を少なくとも 72 時間電磁攪拌機で均質化し、その際、溶剤損失を生じさせないために攪拌容器を密閉しなければならない。

10

【0120】

このように均質化させたスラリーを、参照例 4 からのセパレータ S 8 0 0 P E T に、連続的なローラ塗布法（ベルト速度約 1 5 m / h、 $T = 220$ ）で施与し、硬化させた。

【0121】

約 80 nm の非対称的な層の平均孔幅を有するセパレータが得られ、このセパレータは極めて良好な接着強度及び約 61 μm の厚さを有していた。ガーレー値は約 68 であり、MacMullin 値は 3.9 であった。

20

【0122】

セパレータの REM 写真：図 3 A 及び図 3 B を参照のこと。図 3 A 及び図 3 B にはそれぞれ本発明によるセパレータの第二の多孔質層が示されている。図 3 A では、右下隅に示された尺度は 100 μm であり、図 3 B においてはこの尺度は 2 μm である。本発明によるセパレータの第一の多孔質層は、図 1 A 及び 1 B に示されている多孔率を有する。

【0123】

実施例 5 : Z 2 4 0 ^A P E T セパレータの製造

酸化アルミニウム AlCoA CT3000 SG 250 g 及び Aerosil200 (Degussa AG) 6 g を、水 220 g、エタノール 15 g、5 質量% HNO_3 水溶液 5 g 及び 30 質量% 酸化ジルコニウム - ゴル (MEL 社) 50 g からなる混合物中に分散させる。この懸濁液（スラリー）を少なくとも 72 時間電磁攪拌機で均質化し、その際、溶剤損失を生じさせないために攪拌容器を密閉しなければならない。

30

【0124】

このように均質化させたスラリーを、参照例 3 からのセパレータ S 4 5 0 P E T に、連続的なローラ塗布法（ベルト速度約 1 5 m / h、 $T = 220$ ）で施与し、硬化させた。

【0125】

約 240 nm の非対称的な層の平均孔幅を有するセパレータが得られ、このセパレータは極めて良好な接着強度及び約 33 μm の厚さを有していた。ガーレー値は約 20 であり、MacMullin 値は 4.1 であった。

【0126】

40

実施例 6 : Z 2 4 0 ^A P E T セパレータの製造

酸化アルミニウム AlCoA CT3000 SG 250 g 及び Aerosil200 (Degussa AG) 6 g を、水 220 g、エタノール 15 g、5 質量% HNO_3 水溶液 5 g 及び 30 質量% 酸化ジルコニウム - ゴル (MEL 社) 50 g からなる混合物中に分散させる。この懸濁液（スラリー）を少なくとも 72 時間電磁攪拌機で均質化し、その際、溶剤損失を生じさせないために攪拌容器を密閉しなければならない。

【0127】

このように均質化させたスラリーを、参照例 4 からのセパレータ S 8 0 0 P E T に、連続的なローラ塗布法（ベルト速度約 1 5 m / h、 $T = 220$ ）で施与し、硬化させた。

【0128】

50

約 240 nm の非対称的な層の平均孔幅を有するセパレータが得られ、このセパレータは極めて良好な接着強度及び約 35 μm の厚さを有していた。ガーレー値は約 25 であり、MacMullin 値は 3.7 であった。

【0129】

セパレータの REM 写真：図 2A 及び図 2B を参照のこと。図 2A 及び図 2B にはそれぞれ本発明によるセパレータの第二の多孔質層が示されている。図 2A では、右下隅に示された尺度は 100 μm であり、図 2B においてはこの尺度は 2 μm である。本発明によるセパレータの第一の多孔質層は、図 1A 及び 1B に示されている多孔率を有する。

【0130】

試験例 3：本発明による非対称的な Z100^A PET セパレータを有するリチウムバッテリー 10

実施例 4 で製造された Z100^A PET - セパレータを、LiCoO₂ からなる陽極材料、黒鉛からなる陰極材料及びエチレンカーボネート/ジメチルカーボネート (EC/DMC) 中の LiPF₆ からなる電解質からなる Li イオンセル中に組み込み [LiCoO₂ / / Z100^A PET EC/DMC 1:1、1M LiPF₆ / / 黒鉛]、小孔を有する層が黒鉛陰極に面するようにした。このバッテリーの充電特性を試験した。このバッテリーは 500 を上回るサイクルの後に、数パーセント分の容量の極めてわずかな減少を示しただけであった。450 回の充電サイクルにおける 4.1 ボルトから 4.2 ボルトへの充電電圧の上昇も、このバッテリーを損傷しなかった。

【0131】

このセルは、低負荷 (例えば C/5) のみならず、より高い 1C 以上の負荷でも、試験例 1 のように容量が損失することなく運転が可能であった。従って、Z100^A PET - セパレータを用いた場合、バッテリーは比較的低い内部抵抗を有する。セパレータの低いガーレー値及び MacMullin 値をもとに、低い内部抵抗を予測することができる。試験例 2 とは異なり、本発明によるセパレータの場合、内部短絡を原因とするバッテリーの故障は生じなかった。

20

【0132】

本発明によるセパレータは、低い内部抵抗をもたらす大きい細孔の利点と、電極との接触の際に短絡を回避するのに役立つ小さな細孔の利点とを兼ね備えている。

【図面の簡単な説明】

30

【0133】

【図 1A】参照例 4 で製造された、対称的多孔質構造を有するセパレータの REM 写真を示す図。

【図 1B】参照例 4 で製造された、対称的多孔質構造を有するセパレータの REM 写真を示す図。

【図 2A】実施例 6 で製造された、非対称的多孔質構造を有する本発明によるセパレータの第二の多孔質層の REM 写真を示す図。

【図 2B】実施例 6 で製造された、非対称的多孔質構造を有する本発明によるセパレータの第二の多孔質層の REM 写真を示す図。

【図 3A】実施例 4 で製造された、非対称的多孔質構造を有する本発明によるセパレータの第二の多孔質層の REM 写真を示す図。 40

【図 3B】実施例 4 で製造された、非対称的多孔質構造を有する本発明によるセパレータの第二の多孔質層の REM 写真を示す図。

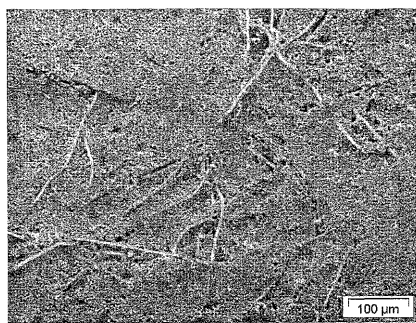


Fig. 1A

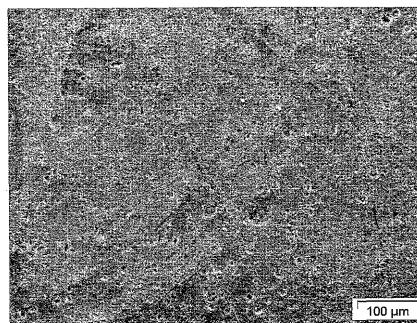


Fig. 2A

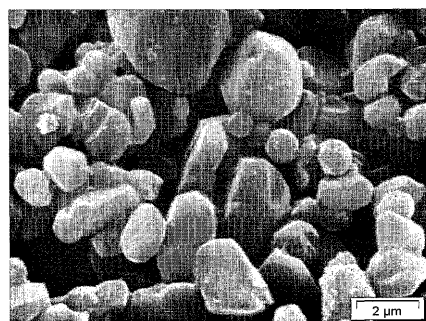


Fig. 1B

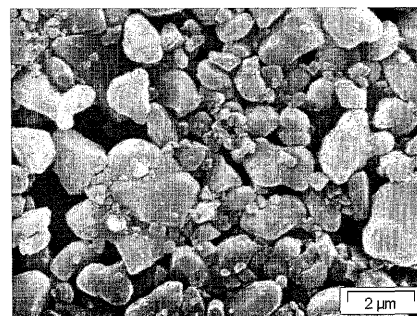


Fig. 2B

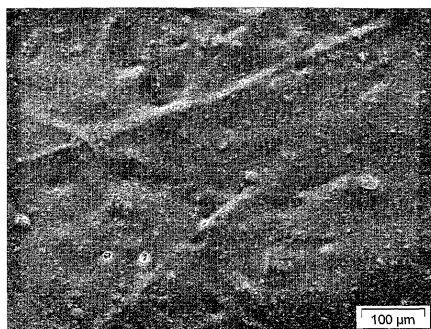


Fig. 3A

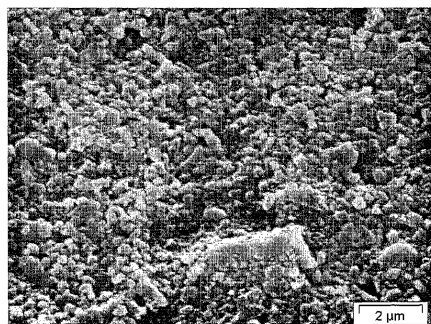


Fig. 3B

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 03/12384

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 H01M2/16

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)

IPC 7 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 practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, COMPENDEX, INSPEC

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 199 12 644 A (CREAVIS TECH & INNOVATION GMBH) 21 September 2000 (2000-09-21)	1,3-9, 12, 16-22, 24,26-29 30
A	example 3.1	
A	DE 198 38 800 C (FRAUNHOFER GES FORSCHUNG) 16 March 2000 (2000-03-16) cited in the application the whole document	1-31

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in 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 document 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

"Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12 January 2005

Date of mailing of the international search report

20.01.05

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel: (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Rosenberger, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 03/12384

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19912644	A	21-09-2000	DE 19912644 A1	21-09-2000
			WO 0056689 A1	28-09-2000
DE 19838800	C	16-03-2000	DE 19838800 C1	16-03-2000
			WO 9957769 A1	11-11-1999

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/12384

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 H01M2/16

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 H01M

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, COMPENDEX, INSPEC

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich: unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 199 12 644 A (CREAVIS TECH & INNOVATION GMBH) 21. September 2000 (2000-09-21)	1,3-9, 12, 16-22, 24,26-29 30
A	Beispiel 3.1	
A	DE 198 38 800 C (FRAUNHOFER GES FORSCHUNG) 16. März 2000 (2000-03-16) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-31

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

12. Januar 2005

Abendedatum des internationalen Recherchenberichts

20. 01. 05

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentkan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-8016

Bevollmächtigter Beauftragter

Rosenberger, J

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT				Internationales Aktenzeichen PCT/EP 03/12384	
Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
DE 19912644	A	21-09-2000	DE	19912644 A1	21-09-2000
			WO	0056689 A1	28-09-2000

DE 19838800	C	16-03-2000	DE	19838800 C1	16-03-2000
			WO	9957769 A1	11-11-1999

フロントページの続き

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT, BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HU,IE,IT,LU,MC,NL,PT,RO,SE,SI,SK,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA, GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ, EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,M N,MW,MX,MZ,NI,NO,NZ,OM,PG,PH,PL,PT,RO,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SY,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,YU ,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 フォルカー ヘンニゲ

ドイツ連邦共和国 デュルメン ゲルステンカンブ 5 3

(72)発明者 クリスティアン ハイニング

ドイツ連邦共和国 レーデ ブルクテラーシュトラッセ 3

(72)発明者 ゲルハルト ヘルペル

ドイツ連邦共和国 ノットゥルン レルヒエンハイン 8 4

(72)発明者 ベトル ノヴァク

スイス国 アルガウ ブルック ゾマーハルデンシュトラッセ 1 アー

(72)発明者 イェンス フェッター

スイス国 ヴュレンリンゲン エンディンガーシュトラッセ 3 6

F ターム(参考) 5H021 AA06 BB01 BB12 CC01 CC02 CC03 EE04 EE06 EE07 EE08
EE20 EE21 EE22 EE23 EE28 HH02 HH03 HH06
5H029 AJ02 AJ06 AJ12 AK03 AL07 AM02 AM03 AM04 AM05 AM07
CJ02 CJ08 CJ22 DJ04 EJ03 EJ06 EJ08 EJ12 HJ02 HJ04
HJ05 HJ09 HJ14