

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5064800号
(P5064800)

(45) 発行日 平成24年10月31日 (2012.10.31)

(24) 登録日 平成24年8月17日 (2012.8.17)

(51) Int.Cl.		F I			
H O 1 G	9/02	(2006.01)	H O 1 G	9/00	3 O 1 C
H O 1 G	9/058	(2006.01)	H O 1 G	9/00	3 O 1 A

請求項の数 15 (全 20 頁)

(21) 出願番号	特願2006-534733 (P2006-534733)	(73) 特許権者	501073862
(86) (22) 出願日	平成16年8月19日 (2004.8.19)		エボニック デグサ ゲーエムベーハー
(65) 公表番号	特表2007-508703 (P2007-508703A)		Evonik Degussa GmbH
(43) 公表日	平成19年4月5日 (2007.4.5)		ドイツ連邦共和国 エッセン レリングハウザー シュトラッセ 1-11
(86) 国際出願番号	PCT/EP2004/051845		Rellinghauser Strasse 1-11, D-45128 Essen, Germany
(87) 国際公開番号	W02005/038833	(74) 代理人	100061815
(87) 国際公開日	平成17年4月28日 (2005.4.28)		弁理士 矢野 敏雄
審査請求日	平成18年9月15日 (2006.9.15)	(74) 代理人	100099483
審判番号	不服2009-25375 (P2009-25375/J1)		弁理士 久野 琢也
審判請求日	平成21年12月22日 (2009.12.22)	(74) 代理人	100128679
(31) 優先権主張番号	10347568.0		弁理士 星 公弘
(32) 優先日	平成15年10月14日 (2003.10.14)		
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 セラミック分離層を有するキャパシタ

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

分離層を有するキャパシタにおいて、分離層が、支持体上に存在しかつ前記支持体と接着されており、かつ多孔質の無機の非導電性被覆であり、前記の被覆が、無機接着剤により相互にかつ支持体と接着された元素 Al、Si 及び / 又は Zr の化合物の粒子からなり、但し、前記分離層は、定着剤としてシランを含有していてもよく、かつ前記分離層は 30 ~ 70 % の多孔率を有し、前記の支持体がキャパシタ用の電極であることを特徴とするキャパシタ。

【請求項 2】

支持体がキャパシタ用の多孔質の電極である、請求項 1 記載のキャパシタ。

10

【請求項 3】

分離層が、電極の細孔の平均孔径 (d) よりも大きい平均粒径 (D_g) を有する金属酸化物粒子を有し、前記の金属酸化物粒子は、多孔質電極の細孔よりも小さい粒径 (D_k) を有する金属酸化物粒子により接着されている、請求項 1 又は 2 記載のキャパシタ。

【請求項 4】

分離層が平均粒径 (D_g) の 100 倍未満でかつ 1.5 倍以上である厚さ (z) を有する、請求項 3 記載のキャパシタ。

【請求項 5】

分離層が平均粒径 (D_g) の 20 倍未満でかつ 5 倍以上である厚さ (z) を有する、請求項 4 記載のキャパシタ。

20

【請求項 6】

多孔質の正極の細孔の平均孔径 (d) よりも大きい平均粒径 (D_g) を有する金属酸化物粒子が Al_2O_3 粒子及び / 又は ZrO_2 粒子である、請求項 3 から 5 までのいずれか 1 項記載のキャパシタ。

【請求項 7】

多孔質の正極の細孔の平均孔径 (d) よりも小さい平均粒径 (D_k) を有する金属酸化物粒子が SiO_2 粒子及び / 又は ZrO_2 粒子である、請求項 3 から 5 までのいずれか 1 項記載のキャパシタ。

【請求項 8】

多孔質の電極の細孔の平均孔径 (d) よりも大きい平均粒径 (D_g) を有する金属酸化物粒子が $10\mu m$ 未満の平均粒径 (D_g) を有する、請求項 3 から 7 までのいずれか 1 項記載のキャパシタ。

10

【請求項 9】

無機接着剤が、元素 Al 、 Si 及び / 又は Zr の酸化物から選択されている、請求項 1 から 8 までのいずれか 1 項記載のキャパシタ。

【請求項 10】

無機接着剤が平均粒径 $20nm$ 未満の粒子を有しており、かつ、粒状のゾルを介して製造されたものであるか、又はポリマーのゾルを介して製造された酸化物の無機ネットワークを有する、請求項 1 から 9 までのいずれか 1 項記載のキャパシタ。

【請求項 11】

20

セパレータ中に存在する元素 Al 、 Si 及び / 又は Zr の化合物の接着された粒子が、 $0.5 \sim 10\mu m$ の平均粒径を有する、請求項 1 から 10 までのいずれか 1 項記載のキャパシタ。

【請求項 12】

溶剤としてのプロピレンカーボナート、 N, N -ジメチルホルムアミド、 γ -ブチロラクトン又はアセトニトリル、並びに伝導塩としてのテトラアルキルホスホニウム塩又はテトラアルキルアンモニウム塩から選択された非水性電解質を有する、請求項 1 から 11 までのいずれか 1 項記載のキャパシタ。

【請求項 13】

懸濁液を支持体に施与し、前記懸濁液を少なくとも 1 回支持体の上及び中で加熱して硬化させることにより分離層を得ることができ、その際、懸濁液は無機接着剤としてのゾル及び元素 Al 、 Zr 及び / 又は Si の酸化物から選択された酸化物粒子の少なくとも 1 つのフラクションを有する、請求項 1 から 12 までのいずれか 1 項記載のキャパシタ。

30

【請求項 14】

支持体上での懸濁液の加熱を、 $170 \sim 280$ の温度で $0.5 \sim 10$ 分間行う、請求項 13 記載のキャパシタ。

【請求項 15】

車両における電気エネルギー用貯蔵装置としての、請求項 1 から 14 までのいずれか 1 項記載のキャパシタの使用。

【発明の詳細な説明】

40

【技術分野】

【0001】

本発明はセラミック分離層を有するキャパシタに関する。

【0002】

慣用のキャパシタは、相互に向かい合い、かつ誘電体により分離された 2 つのキャパシタプレート上に電気エネルギーを貯蔵する。この場合、以下のように区別される：

1. 巻回型キャパシタ：金属薄層は巻回型キャパシタの場合にストリップとしての誘電体と一緒にしっかりと巻かれ、巻回物となる。大抵、巻回物は金属容器中に入れられ、湿気から保護するためにシール材で封止される。

【0003】

50

２．ペーパーキャパシタ：ペーパーキャパシタは誘電体として二層又は多層のセルローズ紙を有する。薄層はアルミニウム箔から形成される。この場合、接続ワイヤは巻回された金属薄板に溶接されている。

【０００４】

３．プラスチックシートキャパシタ：プラスチックシートキャパシタは、プラスチックシート、例えばポリプロピレン、ポリエステル又はポリカーボネートから成る誘電体を有する。フィルムシートキャパシタの場合、金属薄層はアルミニウム箔である。金属化されたプラスチックシートキャパシタ（ＭＫキャパシタ）の場合、金属薄層は真空中でプラスチックシートに蒸着される。

【０００５】

４．電解質キャパシタ：電解質キャパシタは誘電体として薄い酸化物層を有する。これにより、大きな容量を有する小型のキャパシタを組立てることができる。

【０００６】

５．セラミックキャパシタ：セラミックキャパシタは誘電体としてセラミック材料を有する。セラミック小型キャパシタは管型キャパシタ及びディスク型キャパシタとして仕上げられる。

【０００７】

電気化学キャパシタ（ＥＣｓ）（スーパーキャパシタ又はウルトラキャパシタとも呼称される）は電気化学二重層の電界内にエネルギーを貯蔵する。極端に大きな容量を伴う適用のために、極めて大きな表面積を有する多孔質電極が使用される。近代的なＥＣｓは慣用のキャパシタ（高出力密度、低エネルギー密度）とバッテリー又は燃料電池（低出力密度、高エネルギー密度）との間の範囲を網羅している。先行技術に関する十分な概要は、R. Koetz et al (Electrochimica Acta 45 (2000),2483ff)及びM. Mastragostino et al (Advances in Lithium-Ion Batteries, Kluwer Academic New York (2002), 第481～505頁)に供覧されている。原則的により多くのタイプの電気化学キャパシタに区別される：

１：二重層キャパシタ：電気エネルギーが電極表面上の電気二重層中に貯蔵される「典型的な」バリエーション。典型的な電極材料はここでは $2500\text{ m}^2/\text{g}$ までの極めて大きな表面積を有する黒鉛（天然、人工、ナノチューブ・・・）である。

【０００８】

２．ポリマーキャパシタ：共役 π 電子系を有するポリマーにおけるｐ型ドーブないしｎ型ドーブによる擬キャパシタ特性

３．金属酸化物キャパシタ：同様に、電極表面の迅速で可逆性のファラデープロトン化による擬キャパシタ特性。典型的な電極材料はここでは酸性電解質中の RuO_2 である。

【０００９】

電気化学キャパシタ内で、多孔質セパレータは機械的に電極を相互に分離している。電解質として、適当な伝導塩を有する水性又は非水性の溶剤が使用される。セパレータとして、水性系中ではポリマー膜が使用され、非水性の系の範囲内では紙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）が使用される。このセパレータは低い熱安定性を有するため、セルの組立の際に容易な溶接は不可能であり、かつもう一方では、キャパシタが運転の際にあまりにも高温である場合にはセパレータは溶融又は分解してしまい、これはキャパシタの破壊を招く。

【００１０】

従って本発明の課題は、改善された熱安定性を有し、かつ容易に製造することができるキャパシタを提供することであった。

【００１１】

意外にも、セパレータとして支持体上でセラミック分離層を使用することによって、キャパシタの熱安定性を改善することができ、かつこのような分離層の製造が容易にうまくいくことが見出された。分離層は支持体としての電極上に施与されてもよいし（セパレータ電極ユニット）、ポリマー繊維を有する支持体上に施与されてもよい。この種々の種類の分離層の製造によって、本発明によるキャパシタを、従来慣用である大多数のキャパシ

10

20

30

40

50

タの製造法に従ってあまり変更を加えないか又は全く変更を加えずに製造することができる。

【 0 0 1 2 】

従来、電気化学キャパシタ用のセパレータは、高いイオン透過性、良好な機械強度及び系中で、例えば電気化学セルの電解質中で使用される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。セパレータは、電気化学セル中でカソードとアノードとが電氣的に完全に絶縁すべきである。

【 0 0 1 3 】

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又は別の有機不織布材料又は無機不織布材料、例えば紙から成る。これらは様々な企業により製造されている。重要な製造元は、ここではCelgard、Tonen、Ube、Asahi、Binzer、Mitsubishi、Daramic等である。

10

【 0 0 1 4 】

大多数のセパレータは機械的に極めて不安定であり、短絡し易いため、長い寿命を達成することができない。有機ポリオレフィンセパレータの大きな欠点は、150 未満の低い耐熱性である。このポリマーの融点に短時間達するか又はこれを超えただけでも、セパレータが広範囲に熔融し、かつ、キャパシタの破壊が生じてしまう。従って、そのようなセパレータの使用は包括的に安全ではなく、それというのも、より高い温度、特に150

又は更には180 を上回る温度に達した場合、このようなセパレータ、ひいてはキャパシタは破壊されてしまうためである。更に、ポリオレフィンセパレータは極めて非極性である。しかしながら、使用される電解質は大抵は極めて極性であるため、湿潤が非常に困難である。これによって、キャパシタに電解質を充填する時間が極めて長くなり、かつ、使用可能な電解質の選択が極めて限定されてしまう。

20

【 0 0 1 5 】

バッテリーセパレータの分野において、より早期に、セラミック被覆を種々の基材上に有するセパレータが開発されてきた。例えば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含む、複合構造を有する電気セパレータが提案されている。前記の基材の材料は金属から選択され、かつ被覆は平面的に延びる多孔質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、(実施例に記載されているような)導電性材料からなる支持体又は基材を有するセパレータは、電気化学セルのために不適當であることが判明しており、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することができないためである。それによりこれは極めて容易に短絡してしまう。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このような薄い金属織物は市販されていない。

30

【 0 0 1 6 】

DE 1 0 1 4 2 6 2 2 において、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質の電気絶縁性のセラミックの被覆であり、かつその際、生じるバッテリーセパレータは100 μm 未満の厚さを有しかつ、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バッテリーセパレータを製造することができることを示すことができた。DE 1 0 2 0 8 2 7 7 において、リチウム高エネルギーバッテリー用バッテリーセパレータの重量及び厚さは、ポリマー不織布を使用することにより低下された。

40

【 0 0 1 7 】

しかしながら、該刊行物に記載されたセパレータをキャパシタ、特に水性電解質を有しないキャパシタにおいても好適に使用することができることは従来公知でなく、また記載されていなかった。従って、本発明は、分離層を多孔質支持体上に有するキャパシタ中のセパレータの使用であり、その際、分離層は多孔質の無機の非導電性被覆であり、前記の

50

被覆は、無機接着剤により相互にかつ支持体と接着された元素 A l、S i 及び / 又は Z r の粒子を含む。

【 0 0 1 8 】

従って本発明の対象は、分離層を有するキャパシタにおいて、分離層が、支持体、有利に多孔質支持体上に存在しており、かつ多孔質の無機の非導電性被覆であり、前記の被覆が、無機接着剤により相互にかつ支持体と接着された元素 A l、S i 及び / 又は Z r の化合物の粒子を含むことを特徴とするキャパシタ、並びに例えば車両における使用のための電気エネルギー用貯蔵装置としての該キャパシタの使用である。

【 0 0 1 9 】

本発明によるセパレータは、特に有機極性溶剤によって格別に良好に湿潤可能であり、特に良好な熱安定性を有するという利点を有する。熱安定性に基づき、一方ではキャパシタの組立が容易になり（溶接）、他方ではセルが運転の際にあまりにも高温である場合でもセパレータは溶融又は破壊されない。これにより、特に例えば比較的高い電圧の達成のために必要であるようなキャパシタのスタックは明らかに故障に対する安全性が向上する。

【 0 0 2 0 】

本発明によるセパレータの改善された湿潤性により、電気化学セルは極めて迅速に電解質で充填され得る。これにより、キャパシタの製造時間はかなり短縮される。更に、ポリオレフィンセパレータを用いた場合には使用不可能であるか又は使用が困難である他の多くの溶剤を使用することもできる。

【 0 0 2 1 】

キャパシタの構造並びに該キャパシタの製造は、例えば刊行物 E P 1 2 0 2 2 9 9、U S 6, 5 8 5, 1 5 2、E P 1 3 1 4 1 7 4 並びに E P 1 2 1 2 7 6 3 から引用することができる。特に、キャパシタの構造及び機能様式は、Encyclopedia of Applied Physics, 第6巻, 第155~176頁, VCH Publishers New York, 1993におけるD. K. Haskell, A. C. Kolb及びW. G. McMillan氏による論文並びに該刊行物で引用されている刊行物から引用することができる。

【 0 0 2 2 】

本発明によるキャパシタ及び該キャパシタ中に存在する分離層の製造法を、本発明をこの実施態様に限定することなく以下に記載する。

【 0 0 2 3 】

（セラミック）分離層を有する本発明によるキャパシタは、分離層が、支持体、有利に多孔質支持体上に存在しかつ前記支持体と接着されており、かつ多孔質の無機の非導電性被覆であり、前記の被覆が、無機接着剤により相互にかつ支持体と接着された元素 A l、S i 及び / 又は Z r の化合物の粒子、特に前記元素の酸化物粒子を含むことを特徴とする。

【 0 0 2 4 】

本発明によるキャパシタ中の分離層における無機接着剤は、有利に元素 A l、S i 及び / 又は Z r の酸化物から選択されている。この場合、無機接着剤は例えば平均粒径 2 0 n m 未満の粒子を有してよく、かつ、粒状のゾルを介して製造されたものであるか、又はポリマーのゾルを介して製造された酸化物の無機ネットワークを有してよい。

【 0 0 2 5 】

分離層が付加的にケイ素を有する無機のネットワークを有し、その際、ネットワークのケイ素は酸素原子を介して無機被覆の酸化物に結合されており、かつ有機基を介してポリマー繊維を有する支持体に結合されている場合が有利である。このようなネットワークは、分離層の製造の際に定着剤を使用し、かつこの定着剤を製造の際に慣用の熱処理にかけた場合に得られる。

【 0 0 2 6 】

キャパシタの種類に応じて、分離層は種々のサイズの元素 A l、S i 及び / 又は Z r の酸化物粒子を有してよい。有利に、本発明によるキャパシタは、0 . 5 ~ 1 0 μ m、有利

10

20

30

40

50

に1～5 μmの平均粒径を有する粒子を有する分離層を有する。しかしながら、使用される支持体に応じて、より大きい及びより小さい粒径も考えられる。特に有利に、粒子は金属Zr又はSiの酸化物と接着されている。粒子と無機接着剤とにより形成された本発明によるキャパシタ中の分離層のセラミック材料は、有利に50 nm～5 μm、有利に80 nm～800 nmの範囲内の平均孔径を有する。

【0027】

本発明によるキャパシタ中に存在する分離層は、種々の支持体上に存在してよい。有利な実施態様において、分離層は、ポリマー、ガラス及び/又はセラミックの繊維を有する支持体上に存在し、その際、ポリマー繊維が有利である。この本発明によるキャパシタの実施態様の場合、分離層は上記の支持体の上か、又は上及び中に存在してよく、かつこの支持体と共に通常の意味でのセパレータを形成する。

10

【0028】

有利に、本発明によるキャパシタは、本発明のこの実施態様の場合、柔軟でありかつ有利に50 μm未満の厚さを有する支持体を有する。支持体の柔軟性により、セパレータも柔軟であり得ることが保証される。このような柔軟なセパレータは、例えば本発明による巻回型キャパシタにおいて必須である。

【0029】

有利に、本発明によるキャパシタは30 μm未満、特に有利に20 μm未満の厚さを有する支持体を有するセパレータを有する。十分に高い性能を達成するために、本発明によるセパレータが、有利に50%より高い多孔率、有利に50～97%の多孔率、特に有利に60～90%の多孔率、極めて特に有利に70～90%の多孔率を有する支持体を有する場合、大抵の適用のために有利であることが判明した。多孔率は、この場合に、支持体の体積(100%) - 支持体の繊維の体積として定義され、つまり材料が充填されていない支持体の体積の割合として定義される。支持体の体積は、この場合に、支持体の寸法から計算することができる。繊維の体積は、観察された不織布の測定された重量と、繊維、特にポリマー繊維の密度とから得られる。本発明の他の実施態様において、支持体は5～500 μm、有利に10～200 μmの孔径を有する不織布である。同様に、支持体が、細孔の少なくとも50%が75～150 μmの細孔半径を有する細孔半径分布を有する場合が有利である。

20

【0030】

多孔質の(孔のあいた)支持体は、有利に製織されたか又は製織されていないポリマー又はガラス繊維を有する。特に有利に、支持体はガラス - 又はポリマー繊維又は - 不織物を有するか、又はそのような織物又は不織物である。ポリマー繊維として、支持体は有利にポリマーの非導電性の繊維を有し、この繊維は、有利にポリアクリロニトリル(PAN)、ポリエステル、例えばポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリアミド(PA)及び/又はポリオレフィン(PO)、例えばポリプロピレン(PP)又はポリエチレン(PE)又はこのようなポリオレフィンの混合物から選択される。しかしながら、孔のあいた支持体がポリマー繊維を含む場合、キャパシタないしセパレータの製造のために必要な温度安定性を有するばかりでなく、運転条件下で安定である場合に限り、上記のポリマー繊維とは異なるポリマー繊維を使用することもできる。有利な実施態様において、本発明による支持体は、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。支持体は、0.1～150 μm、有利に1～20 μm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 μm、有利に10～70 μmの直径を有する糸を含んでよい。支持体がポリマー繊維を有する場合、該ポリマー繊維は有利に0.1～10 μm、特に有利に1～5 μmの直径を有する。特に有利な柔軟な不織布、特にポリマー不織布は、20 g/m²未満、有利に5～15 g/m²の面積重量を有する。このようにして、支持体の特にわずかな厚さ及び高い柔軟性が保証される。

30

40

【0031】

特に有利に、本発明によるキャパシタは、支持体として、30 μm未満の厚さ、有利に10～20 μmの厚さを有するポリマー不織布を有する。本発明によるセパレータにおい

50

て使用するために特に重要なのは、不織布中のできる限り均一な細孔半径分布である。不織布中のできる限り均一な細孔半径分布は、所定のサイズの最適に調整された酸化粒子との関連で、本発明によるセパレータの最適化された多孔率をもたらす。

【0032】

本発明によるキャパシタの用途及び特に使用される電解質／伝導塩系に応じて、所定のポリマー繊維から成る支持体を使用することが有利である。キャパシタないし分離層を有機溶剤、例えばカーボナート又はアセトニトリルに含浸させる場合、キャパシタは有利にポリエチレンテレフタレート（PET）又はポリアミド（PA）から成る繊維を有するか又はこれらから成る支持体を有する。本発明によるキャパシタを、しばしば強アルカリ性又は強酸性の電解質を有する水性電解質系で含浸させる場合、支持体がポリアクリロニトリルから成るポリマー繊維を有するか又はこれから成る場合が有利であることが判明した。

10

【0033】

この実施態様による本発明によるキャパシタ中に存在する分離層と支持体とから成るセパレータは、有利に100mまでの各半径まで、有利に100m～50mmの半径まで、極めて特に有利に50mm～2mmの半径まで損傷なしに曲げられる。このセパレータは、更に少なくとも1N/cm、有利に少なくとも3N/cm、極めて特に有利に6N/cmより大きい引裂強さを有することができることを特徴とする。本発明によるセパレータの高い引裂強さ及び良好な屈曲性は、このセパレータを用いて市販の規格化された巻回型キャパシタを容易に生産できるという利点を有する。このセルの場合に、電極／セパレータ層は規格化されたサイズで、相互に渦巻状に巻き取られ、接続される。

20

【0034】

このキャパシタの実施態様の場合に存在する分離層は、有利に30～70%の多孔率を有する。この多孔率はこの場合に連絡可能な細孔、つまり連続細孔に当てはまる。この多孔率はこの場合に公知の水銀多孔度測定法を用いて測定することができるか、又は連続細孔だけが存在することを前提とした場合には、使用した材料の体積及び密度から計算することができる。本発明によるキャパシタ中に存在するセパレータは、10～1000μm、有利に10～100μm、極めて特に有利に10～50μmの範囲内の厚さを有することができる。セパレータは有利に50μm未満の厚さ、有利に40μmの厚さ、特に有利に5～30μmの厚さ、極めて特に有利に15～25μmの厚さを有する。セパレータの厚さはキャパシタの特性にある程度の影響を及ぼす。薄いセパレータはキャパシタスタック中での高められた充填密度を可能にするため、同じ体積でより大きなエネルギー量を蓄えることができる。

30

【0035】

本発明によるキャパシタのもう1つの有利な実施態様において、本発明によるキャパシタは支持体として、キャパシタ中の電極として適当な多孔質の電極を有し、かついわゆるセパレータ電極ユニットを形成する。特に、電極として、二重層キャパシタ又は金属酸化物キャパシタ中で使用可能な材料が適当である。セパレータ電極ユニットは、キャパシタ中の電極として適当な多孔質の電極及びこの電極上に施与された分離層を含み、前記分離層は、無機接着剤により相互にかつ支持体と接着された元素Al、Si及び／又はZrの粒子を含むことを特徴とする。無機接着剤は、例えば、元素Al、Si及び／又はZrの粒子とその平均粒径が有利に10倍以上異なり、かつ／又は金属が異なる金属酸化物粒子のフラクシオンであってよい。本発明の有利な実施態様において、2つの粒子フラクシオンは、金属もその粒径も異なる金属酸化物粒子を有する。この無機分離層は、無機成分の他に少量の有機化合物、特に有機ケイ素化合物をすることができる。しかしながら、無機分離層に対するこの有機成分の割合は、有利に5質量%未満、特に有利に1質量%未満、特に有利に0.1質量%未満である。このシランは定着剤として利用され、セラミックと電極とのより良好な結合が達成される。

40

【0036】

分離層中の2つの粒子フラクシオンは、これらが金属酸化物として同一の金属の酸化物

50

を有するか又は異なる金属の酸化物を有するかにかかわらず、有利に、粒径が少なくとも10倍、特に有利に少なくとも100倍異なる粒子を有する。有利に、本発明によるセパレータ電極ユニットは分離層を有し、前記の分離層は、多孔質電極の細孔の平均孔径(d)よりも大きい平均粒径(D_g)を有する金属酸化物粒子を有し、前記の金属酸化物粒子は、多孔質電極の細孔よりも小さい粒径(D_k)を有する金属酸化物粒子により接着されている。分離層の厚さ(z)は有利に $100D_g$ 未満でかつ $1.5D_g$ 以上であり、特に有利に $20D_g$ 未満でかつ $5D_g$ 以上である。

【0037】

多孔質電極の細孔の平均孔径(d)よりも大きい平均粒径(D_g)を有する金属酸化物粒子は、有利に Al_2O_3 粒子及び/又は ZrO_2 粒子である。多孔質電極の細孔の平均孔径(d)よりも小さい平均粒径(D_k)を有する金属酸化物粒子は、有利に SiO_2 粒子及び/又は ZrO_2 粒子である。

【0038】

特に有利に、本発明によるセパレータ電極ユニットにおいて、多孔質電極の細孔の平均孔径(d)よりも大きい平均粒径(D_g)を有する金属酸化物粒子は、 $10\mu m$ 未満、有利に $5\mu m$ 未満、極めて特に有利に $3\mu m$ 未満の平均粒径(D_g)を有する。従って、分離層の厚さが $5D_g$ である場合、 $3\mu m$ の平均粒径を有する粒子に対して最大約 $15\mu m$ の分離層の厚さが生じる。分離層の有利な層厚は $25\mu m$ 未満、有利に $10\sim 15\mu m$ の厚さを有する。しかしながら、必要な場合には、分離層の厚さは $10\mu m$ 未満であってもよい。この塗布重量は、有利に $10\sim 200g/m^2$ 、有利に $100g/m^2$ 未満、極めて特に有利に $50g/m^2$ 未満である。

【0039】

本発明によるキャパシタのセパレータ電極ユニットの分離層は、有利に $30\sim 70\%$ の多孔率(水銀多孔度測定法を用いて測定)を有する。分離層の高い多孔率及び良好な湿潤性により、セパレータ電極ユニットないしキャパシタに電解質を良好に含浸させるか又は充填させることができる。更に、より薄い分離層はキャパシタスタック中での充填密度の向上を可能にするため、同じ体積でより大きなエネルギー量を蓄えることができる。従って、セパレータ電極ユニットは高められたエネルギー密度を有するキャパシタのために好適である。

【0040】

セパレータ電極ユニットの機械的特性は、分離層のわずかな厚さに基づき、本質的に電極により決定される。典型的な引張強度は、製造のために使用された金属支持体の引張強度の範囲内である。エキスパンデッドメタルの場合には、この引張強度は使用されたエキスパンデッドメタルに応じて、約 $10N/cm$ 及びそれを上回り、金属箔の使用の場合には $15N/cm$ を上回る。セパレータ電極ユニットは、柔軟に構成することができる。有利に、本発明によるセパレータ電極ユニットは、 $100m$ までの各半径にまで、有利に $100m\sim 50cm$ までの半径にまで、特に有利に $50cm\sim 5, 4, 3, 2$ 又は $1mm$ までの半径にまで曲げることができる。

【0041】

正極又は負極として、本発明によるセパレータ電極ユニットは、それぞれ従来の電気化学キャパシタ中で使用可能な電極を有することができる。有利に、本発明によるセパレータ電極ユニットは、電極として、二重層キャパシタ又は金属酸化物キャパシタにおいて使用される電極を有し、前記電極は出来る限り大きな表面積を有する活性炭素、例えば活性炭又は RuO_2 粒子又は IrO_2 粒子を有する。通常では、これらの化合物と、黒鉛又はカーボンブラック、できる限り温度安定性のポリマー、例えばポリフッ化ビニリデン、ポリアクリル又はポリスチレン及び溶剤とを組み合わせるペーストが製造され、このペーストを(電流コレクタとしての)薄い金属箔、例えばアルミニウム箔又は銅箔上に塗布し、溶剤を除去することにより硬化される。有利な電極は、できる限り高い多孔率、有利に $20\sim 40\%$ の範囲内の多孔率(Hg 多孔度測定法を用いて測定)を有し、できる限り大きな活性表面を提供する。この場合、大きな非表面積のみではなく、細孔が所定の最小サ

10

20

30

40

50

イズを有していなければならないことも特に重要であり、それによって細孔は電解質で充填されることができる。多数の微小細孔は確かに表面積に大きく寄与するが、キャパシタにとっては効果的でない。有効な細孔の最小サイズは約 5 nm である。特に有利な電極は、5 nm ~ 20 μm、有利に 10 nm ~ 1 μm の平均孔径 (d) を有する。多数の微小細孔を有する多峰性の細孔分布は有利であるが、唯一の大きさの細孔も有利である。金属箔は、片面被覆されるか又は有利に両面被覆されていてもよい。2つの電極において、両面被覆された電流コレクタの場合、分離層は、キャパシタをどのように更に構築するかに応じて片面又は両面上に施与されていてもよい。

【0042】

分離層を有する少なくとも1つの電極の両面被覆により、巻回型モジュールの構造は更に単純化され、それというのも、分離層の一方をセパレータとして利用することができるのに対して、他方の層は絶縁層であり、この絶縁層は、電極と、巻回の際にこの絶縁層の上方に存在する対電極とを絶縁するためである。

【0043】

特に有利な実施態様において、本発明によるキャパシタは分離層を有し、その際、 Al_2O_3 、 ZrO_2 及び / 又は SiO_2 から選択された酸化物の少なくとも2つのフラクションが存在し、その際、第一のセラミックフラクションはゾルから得られ、第二のフラクションは 200 nm ~ 5 μm の平均粒径を有する粒子を有し、第一のフラクションは層として第二のフラクションの粒子上に存在し、第一のフラクションは被覆に対して 1 ~ 30 質量部の割合でセラミック被覆中に存在しており、第二のフラクションは被覆に対して 5 ~ 94 質量部の割合でセラミック被覆中に存在しており、更に、ケイ素を有するネットワークが存在しており、その際、このネットワークのケイ素は酸素原子を介してセラミック被覆の酸化物に結合しており、有機基を介してポリマー不織布に結合しており、炭素原子を有する少なくとも1つの鎖を介してもう1つのケイ素に結合している。炭素原子を有する鎖は有利に更に少なくとも1つの窒素原子を有する。有利に、本発明による分離層はケイ素を有するネットワークを有しており、その際、炭素原子を介してケイ素原子を相互に結合している鎖は、窒素を有する鎖により結合されたケイ素原子によって、グリシジル基へのアミノ基の付加によって得られたものである。ケイ素原子間のこの鎖によって、 Si - 酸素架橋ないし金属 - 酸素架橋を介して生じる無機ネットワークの他に、これと架橋された第二の有機ネットワークが存在し、この第二の有機ネットワークによって、特に水に対する膜の安定性が著しく強化される。

【0044】

分離層のもう1つの特に有利な実施態様において、この分離層は、 Al_2O_3 、 ZrO_2 及び / 又は SiO_2 から選択された酸化物の少なくとも3つのフラクションを有し、その際、第三のフラクションは、10 nm ~ 199 nm の平均一次粒径を有する粒子を有し、第一のフラクションは層として第二及び第三のフラクションの粒子上に存在し、第一のフラクションは被覆に対して 1 ~ 30 質量部の割合でセラミック被覆中に存在しており、第二のフラクションは被覆に対して 30 ~ 94 質量部の割合でセラミック被覆中に存在しており、第三のフラクションは被覆に対して 5 ~ 50 質量部の割合でセラミック被覆中に存在している。

【0045】

この有利な実施態様の場合、大きな粒子 (第二のフラクション) は、支持体中に存在する大きなメッシュのための充填材料として役立つ。第一のセラミックフラクションは無機バインダー (無機接着剤) として役立ち、この無機バインダーは粒子を相互に並びに支持体上 (ないし定着剤により形成されるケイ素を有する無機ネットワーク上) に固定させる。この無機ネットワークは、有機支持体、例えばポリマー不織布上へのセラミック被覆の特に良好な付着性を保証する。平均粒径を有する第三のフラクションの粒子は、恐らく特に良好な柔軟性の要因である。

【0046】

特に有利に、本発明によるキャパシタは、この実施態様の場合、第三のフラクションが

10

20

30

40

50

30 nm ~ 60 nmの平均一次粒径を有する粒子を有し、第二のフラクシオンが1 ~ 4 μmの平均粒径を有する粒子を有し、第一のフラクシオンが被覆に対して10 ~ 20質量部の割合で分離層中に存在しており、第三のフラクシオンが被覆に対して10 ~ 30質量部の割合で分離層中に存在しており、第二のフラクシオンが被覆に対して40 ~ 70質量部の割合で分離層中に存在している分離層を有する。

【0047】

第三の粒子フラクシオンが、1 ~ 25 μmの平均凝集体サイズ又は平均凝結体サイズを有する粒子を含有する場合が有利である。有利に、第三の(粒子)フラクシオンは、10 ~ 1000 m² / g、有利に40 ~ 100 m² / gのBET表面積を有する粒子を含む。

【0048】

本発明による分離層の特に高い柔軟性は、第三のフラクシオンの粒子が酸化ジルコニウム粒子又は有利に酸化ケイ素粒子であり、第二のフラクシオンの粒子が酸化アルミニウム粒子であり、セラミックフラクシオンが酸化ケイ素から形成される場合に達成することができる。平均的な粒子(第三のフラクシオン、例えばSipernat、Aerosil又はVP酸化ジルコニウム、全てDegussa AG)及び大きな粒子(第二のフラクシオン、例えば酸化アルミニウムCT800SG、AlCoA及びMZS、Martinswerke)は市販の粒子である。第一のセラミックフラクシオンは、同様に市販されているか又は自ら製造しなければならないゾルに由来する。

【0049】

上記のような組成を有する分離層は、支持体がこれを許容する場合に、有利に50 m、有利に10 cm、特に有利に5 mmまでの各半径まで、それにより分離層内に欠陥が生じることなく損傷なしに曲げられる。

【0050】

本発明によるセパレータは、当然のことながら全ての慣用のキャパシタにおいて使用することができる。

【0051】

例えば慣用のキャパシタであってよい本発明によるキャパシタのもう1つの実施態様は、支持体として非多孔質ポリマーシートを有するセパレータ電極ユニットを有することができ、この非多孔質ポリマーシート上に金属層が蒸着される。このシートは例えばポリエチレンテレフタレート(PET)シートであってよい。金属として、例えばアルミニウムが使用される。この、ポリマーシートと一緒に有利に0.5 ~ 5 μm、有利に1 ~ 2 μmの厚さを有する支持体としての多孔質金属層上に、上記のセラミック被覆が有利に10 μm未満、有利に5 μm未満の層厚で存在する。セラミック分離層の組成は上記に相応することができる。分離層の存在により、このキャパシタの破壊の危険性はこのような層を有しないキャパシタと比較して明らかに低下される。

【0052】

本発明によるキャパシタは、通常はケース中に収納されており、キャパシタの接続のための手段を有している電極及び分離層の他に、誘電体、例えば大抵の慣用のキャパシタの場合には空気、又は、電気化学キャパシタの場合には電解質、つまり溶剤と伝導塩とから成る系を有する。公知の水性溶剤/伝導塩系の他に、本発明によるキャパシタは、特に、プロピレンカーボナート(PC)、N,N-ジメチルホルムアミド(DMF)、γ-ブチロラクトン(GBL)、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)及びアセトニトリル(AN)及びテトラアルキルホスホニウム塩又はテトラアルキルアンモニウム塩、例えばR₄NBF₄、R₄NPF₆、R₄NC₁₀O₄又はR₄NCF₃SO₃(ここで、R = 同じか又は異なる、置換されたか又は置換されていないアルキル基、アリール基、アルキル-アリール基、アリール-アルキル基又はシクロアルキル基であり、その際、置換基として、1級、2級又は3級アルキル基、脂環式基、芳香族基、-N-ジアルキル、-NHアルキル、-NH₂、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素、-CN-、-OH-C(O)-アルキル、-C(O)H-アルキル又は-C(O)O-アルキル、-CF₃、-O-アルキル、-C(O)N-アルキル及び/又は-O-C(O)-アルキルから選択されたものが存在してよ

10

20

30

40

50

い) から選択された非水性電解質を伝導塩として有してよい。上記のように、使用すべき電解質に応じて分離層ないし支持体を選択しなければならない。

【 0 0 5 3 】

本発明によるキャパシタは、先行技術による全てのキャパシタのように製造することができる。本発明によるキャパシタにおいて多孔質支持体の上及び / 又は中又は支持体の上に存在する分離層は、例えば懸濁液を支持体上に施与し、これを少なくとも 1 回支持体の上及び / 又は中で加熱することにより硬化させることにより得られ、その際、懸濁液は無機接着剤としてのゾル、及び、元素 Al、Zr 及び / 又は Si の酸化物から選択された酸化物粒子の少なくとも 1 つのフラクションを有する。

【 0 0 5 4 】

分離層を電極上に施与するか又は電極として不適当である支持体上に施与するかに応じて、相応する支持体を使用しなければならない。電極として不適当である支持体として、有利に、30 μm 未満の厚さ、有利に 20 μm 未満の厚さ、特に有利に 10 ~ 20 μm の厚さを有する支持体が使用される。特に有利に、支持体として、本発明によるセパレータの先行する説明の中で既に記載された支持体が使用される。従って、使用される多孔質支持体は、有利に製織されたか又は製織されていないポリマー繊維又はガラス繊維を有する。特に有利に、支持体としてガラス - 又はポリマー織物又は - 不織物を有するものか、又はそのような織物又は不織物が使用される。有利に、使用される支持体は、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。ポリマー繊維が 0.1 ~ 10 μm 、有利に 1 ~ 5 μm の直径を有する場合が有利である。特に有利に、本発明による方法において、ポリアクリロニトリル、ポリエステル、ポリアミド及び / 又はポリオレフィンから選択された繊維を有する支持体が使用される。

【 0 0 5 5 】

支持体として電極を使用する場合、キャパシタ中の電極として適当である全ての慣用の電極を使用することができる。このような電極は、電気化学キャパシタのために、通常は電流コレクタとしての金属箔を有し、この金属箔には箔の片面又は両面上に施与された多孔質被覆が結合しており、この多孔質被覆は導電性材料、例えば RuO_2 粒子又は IrO_2 粒子又は活性炭素粒子から成り、これらはカーボンブラック及び黒鉛及びバインダーと導電的に相互に、及び電流コレクタと結合されている。慣用のキャパシタのために、電極はポリマーシート上に金属層を有する。

【 0 0 5 6 】

本発明によるキャパシタ中に存在する分離層であるセラミック被覆の製造は、原則的に WO 99 / 15262 から公知である。

【 0 0 5 7 】

本発明による分離膜は、無機の非導電性粒子を有する懸濁液を、有利に多孔質の導電性支持体 (例えば電極) 又は非導電性支持体 (ポリマー不織布) 上に施与し、引き続き懸濁液を硬化させ、多孔質支持体の上及び / 又は中に無機被覆を形成することにより得られる。懸濁液は例えば印刷、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支持体の上に施与することができる。

【 0 0 5 8 】

被覆の製造のために使用される懸濁液は、少なくとも Al_2O_3 、 ZrO_2 及び / 又は SiO_2 の粒子及び元素 Al、Zr 及び / 又は Si の少なくとも 1 種のゾルを有し、かつ粒子を少なくとも 1 種の前記ゾル中に懸濁させることにより製造される。懸濁は成分の強力な混合により行われる。使用される粒子は有利に 0.5 ~ 10 μm の平均粒径、有利に 1 ~ 5 μm の平均粒径を有する。特に有利に、懸濁液の製造のために、金属酸化物粒子として、有利に 0.5 ~ 10 μm 、有利に 1 ~ 5 μm 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 MZS 3 及び MZS 1 の商品名及び AlCoA 社から CT3000 SG、CL3000 SG、CT1200 SG、CT800 SG 及び HVA SG の商品名で販売されている。

【 0 0 5 9 】

市販の酸化物粒子の使用は、場合により不十分な結果を招くことが判明し、それというのも、頻繁に極めて広い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、例えば空気分級及び湿式分級により分級された金属酸化物粒子が使用される。有利に、酸化物粒子として、全量の10%までを占める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。懸濁液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）、磨砕又は細断によっても粉碎できないか又は粉碎するのが極めて困難なこの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、無機多孔質層が極めて均一な孔径分布を有することが達成される。これは特に、使用した支持体（不織布）の厚さの有利に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。

10

【0060】

以下の第2表に、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分離層の多孔率及び生じる孔径に対してどのような結果をもたらす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で乾燥させ、硬化させた。

【0061】

【表1】

第2表：使用した粉末タイプに応じたセラミックの典型的なデータ

20

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

30

【0062】

平均孔径及び多孔率とは、水銀多孔度測定法の公知の方法により、Carlo Erba Instruments社製のPorosimeter 4000を用いて測定することができる平均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))。

40

【0063】

有利に、懸濁された成分（粒子）の質量割合は、使用されたゾルの1～250倍、特に有利に1～50倍である。

【0064】

ゾルは、元素Zr、Al及び/又はSiの少なくとも1種の（前駆体）化合物の加水分解により得られる。同様に、加水分解すべき化合物を加水分解の前にアルコール又は酸又はこれらの液体の組み合わせに添加することが有利である。加水分解すべき化合物として、有利に元素Zr、Al及び/又はSiの少なくとも1種の硝酸塩、塩化物、炭酸塩又は

50

アルコラート化合物が加水分解される。この加水分解は、有利に水、水蒸気、氷、アルコール又は酸又はこれらの化合物の組み合わせの存在下に行われる。有利に、ゾルは、元素 Al、Zr 又は Si の化合物を水又は酸又はこれらの化合物の組合せを用いて加水分解することにより得られ、その際、この化合物は有利に水不含の溶剤中に溶解されて存在しており、かつ 0.1 ~ 100 倍のモル比の水を用いて加水分解される。

【0065】

本発明による分離層のための製造法の実施変法において、加水分解すべき化合物の加水分解により粒状のゾルが製造される。この粒状のゾルは、ゾルの中に、加水分解により生じた化合物が粒状に存在することを特徴とする。この粒状のゾルは、上記のように、又は WO 99 / 15262 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、通常極めて高い含水量を有し、この含水量は有利に 50 質量% より多い。加水分解すべき化合物を加水分解の前にアルコール又は酸又はこれらの液体の組み合わせに添加することが有利である。この加水分解された化合物は、解膠のために、少なくとも 1 種の有機酸又は無機酸を用いて、有利に 10 ~ 60 質量% の有機酸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。こうして製造された粒状のゾルを、引き続き懸濁液の製造のために使用することができ、その際、懸濁液の製造は、ポリマーのゾルで前処理されたポリマー繊維不織布上に施与するために有利である。

【0066】

本発明による分離層のための製造法のもう 1 つの実施変法において、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が製造される。このポリマーのゾルは、ゾルの中に、加水分解により生じた化合物がポリマーで（つまり、大きな空間にわたって鎖状に架橋して）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、水蒸気又は氷で加水分解するという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にも可能であるが、極めて有利であるとは言えず、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言えないためである。

【0067】

ゾル中に所望の極めて僅かな割合の水及び / 又は酸を有するこのゾルの製造のために、本来の加水分解が行われる前に、加水分解すべき化合物を、有機溶剤、特にエタノール、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、酢酸エチル及びこれらの化合物の混合物中に溶解させる場合が有利である。こうして製造されたゾルは、本発明による懸濁液の製造のために又は前処理工程での定着剤として使用することができる。特に有利に、本発明による分離層の製造のために、ケイ素の化合物のポリマーゾルを有する懸濁液が使用される。

【0068】

粒状のゾルも、ポリマーのゾルも、本発明による懸濁液の製造方法においてゾルとして使用することができる。前記のように得ることができるゾルの他に、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。分離層ないしセパレータを支持体上での懸濁液の施与及び硬化により製造する方法自体は、DE 101 42622 及び類似した形で WO 99 / 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、本発明による方法において使用されるセパレータの製造に転用でき

るわけではない。WO 99 / 1 5 2 6 2 に記載されたプロセスは、この形で、特に擦り付けることなしにポリマーの不織布材料に転用することはできず、それというのも、該刊行物に記載された著しい水含有量のゾル系は、しばしば通常の疎水性のポリマー不織布を深部において一貫して湿潤させることが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湿潤させないか又は湿潤させるのが困難であるためである。不織布材料中で湿潤されていない箇所が極めて小さくとも、欠陥（例えば孔又は亀裂）を有するために使用不可能である膜もしくはセパレータが得られてしまいかねないことが確認された。

【 0 0 6 9 】

湿潤特性がポリマーに適合されたゾル系もしくは懸濁液が、支持体材料、特に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。従って、本発明による方法の場合に、ゾルもしくは懸濁液の湿潤特性の適合を行うのが有利である。この適合は、有利にポリマーのゾルもしくはポリマーのゾルからの懸濁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１種又は数種のアルコール並びに有利に脂肪族炭化水素を有する混合物を含む。しかしながら、湿潤特性を使用する不織布（支持体）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 7 0 】

支持体としてのポリマー繊維もしくはポリマー不織布への無機成分の付着性の改善のために、使用された懸濁液に、定着剤、例えば有機官能性シラン、例えばDegussa - シラン G LYMO、MEMO、AMEO、VTEO又はSilfinを添加することが有利である。この場合、定着剤の添加は、ポリマーのゾルをベースとする懸濁液の場合に有利である。定着剤として、特にオクチルシラン、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、メチルシランのみ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はアミン官能性シランが使用でき、ポリアクリレート、ポリアクリロニトリル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る。P V D F には例えばトリエトキシ（トリデカフルオロオクチル）シランが極めて好適である。他の定着剤も使用可能であるが、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、この場合に、この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ねばならない。定着剤として、特に第１表に記載されたシランを使用することができる。有利に、本発明による懸濁液は、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（ $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ ）で除すことにより得ることができ、その際、この比所要量はしばしば３００～４００ $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ のオーダーである。

【 0 0 7 1 】

以下の第２表は、不織布材料として使用される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有利に使用可能な定着剤の例示的な選択を含む。

【 0 0 7 2 】

【表 2】

第 2 表

ポリマー	有機官能性タイプ	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

10

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

20

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

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

30

【0073】

施与（被覆）によって支持体の上及び／又は中に存在する懸濁液は、例えば 50 ~ 350 に加熱することにより硬化されることができる。ポリマーの基材材料を使用する場合にこの最大温度は支持体材料により設定されるため、支持体材料が溶融又は軟化しないようにこの温度を相応して適合させねばならない。この方法の実施変法に応じて、支持体の上及び中に存在する懸濁液は、100 ~ 350 に加熱することにより、極めて特に有利に 200 ~ 280 に加熱することにより硬化される。加熱を 150 ~ 350 の温度で 1 秒 ~ 60 分間行う場合が有利である。特に有利に、硬化のための懸濁液の加熱は 110 ~ 300 の温度で、極めて特に有利に 170 ~ 280 の温度で、有利に 0.5 ~ 10 分間行われる。ポリエステルから成る繊維を有するポリマー不織布上での懸濁液の加熱は、有利に 200 ~ 220 の温度で 0.5 ~ 10 分間行われる。ポリアミドから成る繊維を有するポリマー不織布上での懸濁液の加熱は、有利に 170 ~ 200 の温度で 0.5 ~ 10 分間行われる。複合材料の加熱は、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。

40

【0074】

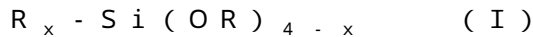
本発明による分離層の製造方法は、例えば、支持体を、1 m/h ~ 2 m/s の速度で、有利に 0.5 m/min ~ 20 m/min の速度で、極めて特に有利に 1 m/min ~ 5 m/min の速度でロールから巻き出し、懸濁液を支持体の上及び中に施与する少なくとも 1 つの装置、例えばローラ、及び前記の懸濁液を支持体の上及び中で加熱により硬化させることができる少なくとも 1 つの他の装置、例えば電気加熱炉を通過させて、こうして

50

分離層が備えられた支持体を第二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、分離層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。

【0075】

懸濁液を支持体、特にポリマー不織布の上及び中で少なくとも1回加熱することによって硬化させ、その際、懸濁液はゾル及び元素Al、Zr、Ti及び/又はSiの酸化物から選択された酸化物粒子の少なくとも1つのフラクションを有する、本発明による分離層の製造法のもう1つの有利な実施態様において、懸濁液が、施与の前に、それぞれ一般式I



[式中、

x = 1又は2であり、

R = 有機基であり、その際、基Rは同じか又は異なっていてよい]

のアルキルアルコキシシラン少なくとも2種の異なる定着剤から成る混合物を有し、その際、定着剤は、双方の定着剤が、少なくともそれぞれ1つの反応性基を置換基として有するアルキル基を有するように選択され、その際、一方の定着剤のアルキル基上の反応性基と、他方の定着剤の反応性基とが、少なくとも1回の加熱の間に反応して共有結合を形成するか、又は、UV線の作用下に反応して共有結合を形成する反応性基を有する式Iによる1種以上の定着剤を添加し、その際、定着剤を添加した際にUV線の作用下で反応し、懸濁液をポリマー不織布(支持体)の上に施与した後に、少なくとも1つのUV線での処理を行うことが特徴的である。UV線での処理は、例えばUVランプにより行うことができ、その際、照射されたエネルギー量は、定着剤の架橋が生じるような大きさに選択されねばならない。良好な結果は、例えば0.1~24時間、有利に1~4時間に亘る水銀灯を用いた処理により達成される。UV線での処理は、少なくとも1回の加熱の前又は後に行うことができる。有利に、UV処理は、懸濁液をポリマー不織布(支持体)に施与した後に、及び懸濁液を1回加熱する前に行われる。

【0076】

少なくとも2種の上記の定着剤の使用により、恐らく、分離層の製造の間に、ケイ素を有するネットワークが生じ、その際、このネットワークのケイ素は酸素原子を介してセラミック被覆の酸化物に結合しており、有機基を介してポリマー不織布(支持体)に結合しており、炭素原子を有する少なくとも1つの鎖を介してもう1つのケイ素に結合している。恐らく、UV活性剤が懸濁液の定着剤に添加される場合には、少なくとも1回のUV線での処理によって同様の効果が達成される。ケイ素原子間のこの鎖によって、Si-酸素架橋ないし金属-酸素架橋を介して生じる無機ネットワークの他に、これと架橋した第二の有機ネットワークが存在する場合、この第二の有機ネットワークによって、特に水に対する分離層の安定性が著しく強化される。

【0077】

定着剤として原則的に上記の式Iを満たす全ての定着剤を使用することができ、その際、少なくとも2種の定着剤はそれぞれ他方の定着剤のアルキル基と化学反応して共有結合を形成し得るアルキル基を有する。原則的に全ての化学反応が該当するが、有利にこの化学反応は付加反応又は縮合反応である。この場合定着剤はそれぞれ2つ又は1つのアルキル基を有する(式Iにおけるxは1又は2である)。有利に、本発明による方法において使用される、アルキル基上に反応性基を有する定着剤は、アルキル基を1つだけ有する(x = 1)。本発明による方法において、少なくとも2種の定着剤として、例えばアルキル基上のアミノ基及びアルキル基上のグリシジル基を有する定着剤を使用することができる。特に有利に、本発明による方法において、定着剤として、3-アミノプロピルトリエトキシシラン(A-ME-O)及び3-グリシジルオキシトリメトキシシラン(G-L-Y-M-O)が使用される。有利に、2種の定着剤のモル比は相互に100:1~1:100、有利に2:1~1:2、極めて特に有利に約1:1である。UV線の作用下で定着剤分子間に共有結合を形成するUV活性剤定着剤として、有利にメタクリルオキシプロピルトリメトキシ

10

20

30

40

50

シラン (MEMO) が使用される。定着剤は例えば Degussa AG社から購入することができる。

【0078】

十分に安定なネットワークを得るために、本発明による懸濁液は有利に 0.1 ~ 20 質量%、有利に 2 ~ 10 質量%の定着剤の割合を有する。上記の「反応性」定着剤の他に、懸濁液は上記の有機官能性シランから選択された他の定着剤を有してよい。この定着剤は懸濁液中で同様に 0.1 ~ 20 質量%、有利に 2 ~ 10 質量%の割合で存在する。

【0079】

本発明による方法のもう1つの有利な実施変法において、ゾル及び元素 Al、Zr、Ti 及び / 又は Si の酸化物から選択された酸化物粒子の少なくとも2つのフラクションを有する懸濁液が使用され、かつ少なくとも1つの第一のフラクションは 200 nm ~ 5 μm の平均粒径及び懸濁液に対して 30 ~ 94 質量部の割合を有する一次粒子を有し、かつ少なくとも1つの第二のフラクションは、10 nm ~ 199 nm の平均一次粒径及び懸濁液に対して 5 ~ 50 質量部の割合を有する。付加的に、懸濁液は再度、定着剤、特に上記の反応性定着剤を有することもできる。第一のフラクションの粒子は有利に酸化アルミニウム粒子であり、例えば Martinswerke社から MZS 3 及び MZS 1 の商品名で、及び AlCoA社から CT3000 SG、CL3000 SG、CT1200 SG、CT800 SG 及び HVA SG の商品名で販売されている。第二のフラクションの酸化アルミニウム粒子、酸化ケイ素粒子又は酸化ジルコニウム粒子は例えば Degussa AG社から Sipernat、Aerosil、Aerosil P25 又は酸化ジルコニウム VP の商品名で市販されている。

【0080】

特に有利に、懸濁された成分 (第二及び第三の粒子フラクション) の質量割合が、ゾルから成る使用された第一のフラクションの 1.5 ~ 250 倍、特に有利に 5 ~ 20 倍である懸濁液が使用される。

【0081】

本発明による方法を用いて支持体としての電極が被覆される場合、分離層が支持体としての電極中に存在しないのが有利であることが判明した。これを保証するために、使用された懸濁液が有利に多孔質電極の細孔の平均孔径 (d) よりも大きな平均粒径 (D_g) を有する金属酸化物粒子を有する場合が有利であることが判明した。金属酸化物粒子として、又は多孔質電極の細孔の平均孔径 (d) よりも大きな平均粒径 (D_g) を有する金属酸化物粒子として、懸濁液の製造のために有利に Al_2O_3 粒子及び / 又は ZrO_2 粒子が使用される。特に有利に、金属酸化物粒子として使用される粒子は、10 μm 未満、有利に 5 μm 未満、極めて特に有利に 3 μm 未満の平均粒径を有する。

【0082】

電極の細孔の平均孔径よりも小さな粒子を有する懸濁液を使用するのが有利である場合、懸濁液の粘度を調節することが必要である。懸濁液の粘度を相応して高く調節することにより、外部剪断力の不在下で、支持体として使用される電極の細孔中への懸濁液の侵入が防止される (構造粘性、非ニュートン特性)。このような特性は、流動特性に影響を及ぼす助剤の添加によって達成することができる。懸濁液の粘度の調節のために、助剤として同様に有利に無機材料が使用される。特に有利に、懸濁液に、懸濁液の粘度の調節のために、熱分解法シリカ、例えば Degussa AG社の Aerosile、例えば Aerosile 200 が添加される。この物質は粘度の調節のための助剤として極めて有効であるため、懸濁液に対するシリカの質量割合は 0.1 ~ 10 質量%、有利に 0.5 ~ 5 質量%で十分である。

【0083】

このように製造された分離層を有する支持体は、使用される支持体材料に応じて、セパレータとして、又はセパレータ電極ユニットとして、先行技術によるキャパシタのために必要な他の部材と共に、キャパシタへと組み立てられることができる。このように製造されたキャパシタが電気化学キャパシタである場合、電極間の分離層は更に電解質系で充填されねばならず、その後、キャパシタのケースを封止することができる。

【0084】

このように製造されたキャパシタは、車両、電気車両における、エンジン用スターターモジュールにおける、特にディーゼルユニット、中断のない電力供給における、及び短期間で極めて大きな電気出力が必要とされる各工業用機器における電気エネルギー用貯蔵装置として使用することができる。

【0085】

本発明は以下の実施例により説明されるが、請求項及び発明の詳細な記載から明らかである特許保護範囲は実施例により限定されない。

【0086】

実施例：

実施例1：本発明によるセパレータS450P

10

水130g及びエタノール15gにまず5質量%の HNO_3 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 GLYMO7.5gを添加した。まず初めに数時間攪拌したこのゾルの中に、酸化アルミニウムMartoxid MZS-1及びMartoxid MZS-3それぞれ125gを懸濁させた。このスラリーを少なくとも更に24時間に亘ってマグネットスターラーで均質化し、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。

【0087】

厚さ約20 μm 、面積重量約15 g/m^2 、幅20cmのPET不織布を連続的巻き取り法（ベルト速度約30 m/h 、 $T=200^\circ\text{C}$ ）でこのスラリーで被覆した。この巻き取り法の際、スラリーを、ベルト方向（不織布の移動方向）と反対に動くローラを用いて不織布にローラ塗布する。不織布を引き続き所定の温度を有する長さ1mの炉に導通させる。後続の実験において、同様の方法ないし装置を被覆のために使用する。最後に平均孔径約450nm及び厚さ35 μm のセパレータが得られた。

20

【0088】

実施例2：本発明によるキャパシタ

幅165mmの銅箔を、160mmの幅で、高活性炭（1200 m^2/g 、例えばWinnacker-Kuechler (3.) 7, 93f. Z. Anal. Chem. 238,187-193 (1968)に記載されたBET法により得られた値）10gとNMP89g中のPVDF1gとから成る分散液で、連続的に、実施例1から明らかである巻き取り法（ベルト速度約30 m/h 、 $T=150^\circ\text{C}$ ）により被覆する。この材料を後で電極として使用する。

30

【0089】

実施例1によるセパレータをまず165mmの幅にカットし、その後、2つの電極と一緒に約150回巻いた巻回物（それぞれ2個のセパレータ層を有する電極対）に加工する。この巻回物をアルミニウムケース（直径50mm、高さ172mm）中にはめ込み、電氣的に外部電源接続と接続し、電解質（アセトニトリル中のハウフッ化テトラエチルアンモニウムからの濃縮溶液）を充填する。

【0090】

このキャパシタは約400gの重量、電圧2.5Vで約1850ファラッドの容量を有する。最大電流は450Aである。

【0091】

40

実施例3：本発明によるセパレータ電極ユニット

幅165mmの銅箔を、160mmの幅で、高活性炭（1200 m^2/g 、BET法により測定した値）10gとNMP89g中のPVDF1gとから成る分散液で、連続的に、実施例1から明らかである巻き取り法（ベルト速度約30 m/h 、 $T=150^\circ\text{C}$ ）により被覆する。被覆を両面に並行して行う。

【0092】

水130g及びエタノール15gにまず5質量%の HNO_3 水溶液30g、Dynasilan GLYMO10g及びDynasilan GLYMO10gを添加した。まず初めに数時間攪拌したこのゾルの中に、酸化アルミニウムCT1200SG 200gを懸濁させた。このスラリーを少なくとも更に24時間に亘ってマグネットスターラーで均質化し、その際、溶剤損失を生じさせな

50

いために攪拌容器を密閉しなければならなかった。

【 0 0 9 3 】

この電極に、第二の工程において片面にのみ、162mmの幅で、このスラリーを公知の巻き取り法（ベルト速度約60m/h、 $T = 180^\circ$ ）で被覆する。

【 0 0 9 4 】

実施例4：本発明によるキャパシタ

片面に分離層を備えた実施例3による電極から成る2つのセパレータ電極ユニットを巻回物に加工し、その際、その都度セラミック分離層は電極を相互に完全に分離することに留意しなければならない。この巻回物をアルミニウムケーシング（直径60mm、高さ172mm）中にはめ込み、電氣的に外部電源接続と接続し、電解質（アセトニトリル中の

10

ハウフツ化テトラエチルアンモニウムからの濃縮溶液）を充填する。

【 0 0 9 5 】

このキャパシタは約525gの重量、電圧2.5Vで約2700ファラッドの容量を有する。最大電流は600Aである。

フロントページの続き

- (74)代理人 100135633
弁理士 二宮 浩康
- (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
- (72)発明者 ゲーアハルト ヘルペル
ドイツ連邦共和国 ノットウルン レルヒエンハイン 8 4
- (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 ヒーイング
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 スヴェン アウグスティン
ドイツ連邦共和国 ドルステン ガーレナー シュトラッセ 1 7 0

合議体

審判長 鈴木 匡明

審判官 加藤 浩一

審判官 小野田 誠

- (56)参考文献 特開平05 - 047365 (JP, A)
特開平09 - 232195 (JP, A)
特開平09 - 286785 (JP, A)
国際公開第03 / 073534 (WO, A2)
特開平09 - 067112 (JP, A)
特開昭61 - 204925 (JP, A)
特開昭61 - 239616 (JP, A)
特開平04 - 296446 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01G 9/00-9/155

H01M 2/14-2/18

H01M 10/30