



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110366454 A

(43)申请公布日 2019.10.22

(21)申请号 201880015021.7

S·S·阿萨德 C·布斯克

(22)申请日 2018.01.31

(74)专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司 11127

(30)优先权数据

102017201559.4 2017.01.31 DE

代理人 王小东 黄纶伟

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2019.08.30

(51)Int.Cl.

B05D 1/00(2006.01)

H01M 4/66(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2018/052421 2018.01.31

H01M 4/02(2006.01)

(87)PCT国际申请的公布数据

W02018/141802 DE 2018.08.09

(71)申请人 弗劳恩霍夫应用研究促进协会

地址 德国慕尼黑

申请人 普思玛等离子处理有限公司

(72)发明人 C·瑞谷拉 J·伊德 R·威尔肯

J·德根哈特 A·克诺斯佩

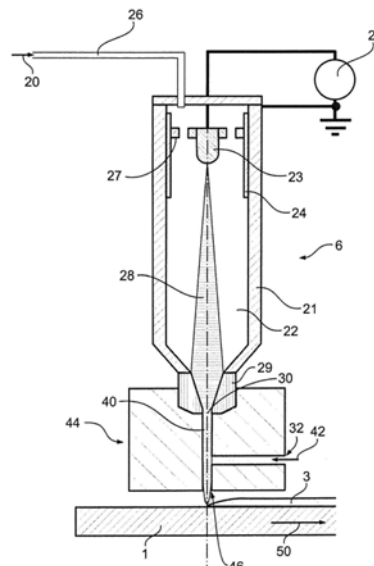
权利要求书2页 说明书17页 附图5页

(54)发明名称

用于制造等离子体聚合物涂层的大气压等离子体方法

(57)摘要

本发明涉及一种用于在大气压等离子体中在金属基材上沉积等离子体聚合物层的方法,该等离子体通过电极间放电来产生。本发明的特点是,至少一种有机涂层前驱体化合物被送入弛豫等离子体的区域中并作为等离子体聚合物层被沉积在该金属基材上。氮气或合成气体被用作工艺气体,并且所述至少一种有机涂层前驱体化合物选择以下组,该组由杂环型化合物、环形非官能化碳氢化合物和具有至少一个官能团的碳氢化合物构成。本发明也涉及一种物品、一种电极和一种电容器,其分别包括具有表面的金属基材和在表面上的等离子体聚合物层。本发明还涉及电极制造方法、电容器制造方法和包括所述电极的电池单元和锂离子蓄电池。



1. 一种用于在大气压等离子体中在金属基材上沉积等离子体聚合物层的方法, 其中该等离子体通过电极之间的放电来产生, 其特征是, 至少一种有机涂层前驱体化合物被送入弛豫等离子体的区域中并作为等离子体聚合物层被沉积在所述金属基材上, 其中氮气或合成气体被用作工艺气体, 并且所述至少一种有机涂层前驱体化合物选自以下组, 该组由杂环型化合物、环形非官能化碳氢化合物和具有至少一个官能团的碳氢化合物构成, 所述官能团选自羟基、羰基、羧基、氨基、碳-碳多重键、碳-氮多重键和氮-氮多重键。

2. 根据权利要求1所述的方法, 其中所述至少一种有机涂层前驱体化合物作为气体混合物与惰性气体且优选是氮气一起被送入所述弛豫等离子体的区域中, 其中所述弛豫等离子体的区域位于放电外, 所述放电尤其是电弧或类电弧放电。

3. 根据前述权利要求中至少一项所述的方法, 其中所述等离子体是等离子体射流。

4. 根据权利要求3所述的方法, 其中在等离子体喷嘴的喷嘴出口周围由惰性气体产生包覆射流。

5. 根据前述权利要求中至少一项所述的方法, 其中所述至少一种有机涂层前驱体化合物是环烷、萜烯或者环状碳氢化合物, 其具有至少一个氨基和/或羟基。

6. 根据权利要求5所述的方法, 其中所述有机涂层前驱体化合物是柠檬烯、环戊醇、环辛烷或1,5-环辛二烯。

7. 根据权利要求1至6中至少一项所述的方法, 其中采用等离子体喷嘴, 该等离子体喷嘴包括如下部件: 形成被工艺气体流过的喷嘴通道的壳体; 设于所述喷嘴通道内的电极; 对电极; 以及高频发生器, 该高频发生器用于在所述电极和所述对电极之间施加电压以形成离开所述壳体的出口的等离子体射流; 在所述电极和所述出口之间设于所述喷嘴通道内的且带有内栅格结构的涂覆喷嘴头; 以及送入机构, 该送入机构用于将蒸发的至少一种有机涂层前驱体化合物送入在所述喷嘴头内的等离子体弛豫区内的等离子体射流中。

8. 一种物品, 该物品包括具有表面的金属基材和在所述表面上的等离子体聚合物层, 其特征是, 所述等离子体聚合物层包含共轭多重键。

9. 一种物品, 该物品包括具有表面和在所述表面上的优选是有机的等离子体聚合物层的金属基材, 其特征是, 所述等离子体聚合物层在大气压下沉积。

10. 根据权利要求8或9所述的物品, 其中所述等离子体聚合物层关于其总原子数包含有小于10%的硅、最好小于5%的硅, 更优选是不含硅。

11. 根据权利要求8至10中至少一项所述的物品, 其中在所述等离子体聚合物层的背对所述基材的表面上, 至少10%的表面原子具有含氧的官能团。

12. 根据权利要求8至11中至少一项所述的物品, 其中在所述等离子体聚合物层中的C:O质量之比大于2, 其中所述等离子体聚合物层的组成关于其不含氢的总原子数包含有最少50且最多90的原子百分比的C、最少0且最多30的原子百分比的O以及最少0且最多20原子百分比的N。

13. 根据权利要求8至12中至少一项所述的物品, 其中所述等离子体聚合物层能用根据权利要求1至7所述的方法获得。

14. 一种物品, 该物品包括具有表面和沉积在所述表面上的等离子体聚合物层的金属基材, 其中所述等离子体聚合物层能用根据权利要求1至7所述的方法获得。

15. 一种电极, 该电极包括: 具有表面的金属基材; 在所述金属基材的所述表面上的等

离子体聚合物层;以及在所述等离子体聚合物层的背对所述基材的表面上的包含活性材料的层。

16. 根据权利要求15所述的电极,其中所述活性材料是磷酸铁锂、锂钴氧化物、尖晶石锂锰氧化物或锂镍钴锰氧化物。

17. 根据权利要求15或16所述的电极,其中所述等离子体聚合物层能根据权利要求1至7所述的方法获得。

18. 根据权利要求15或16所述的电极,其中所述等离子体聚合物层如权利要求8至12中至少一项所限定。

19. 一种电容器,该电容器包括:具有表面的金属基材;在所述金属基材的所述表面上的等离子体聚合物层;和在所述等离子体聚合物层的背对所述基材的表面上包含活性材料的层,其中所述等离子体聚合物层如权利要求8至14中至少一项所限定。

20. 一种制造根据权利要求15至18中至少一项所述的电极的方法,该方法包括如下步骤:清洁金属基材的表面;在所述金属基材的所述表面上沉积等离子体聚合物层;并且在所述等离子体聚合物层的背对所述基材的表面上施加活性材料,其特征是,在大气压下沉积所述等离子体聚合物层。

21. 根据权利要求20所述的方法,其中所述活性材料以弥散体、尤其是悬浮体形式来施加。

22. 根据权利要求20或21所述的方法,其中所述活性材料是磷酸铁锂、钴酸锂、尖晶石锂锰氧化物或锂镍钴锰氧化物。

23. 一种制造根据权利要求19所述的电容器的方法,该方法包括如下步骤:清洁金属基材的表面;在所述金属基材的所述表面上沉积等离子体聚合物层;以及在所述等离子体聚合物层的背对所述基材的表面上施加活性材料,其特征是,在大气压下沉积所述等离子体聚合物层。

24. 一种电池单元,该电池单元包括根据权利要求15至18中至少一项所述的电极。

25. 一种锂离子蓄电池,其包括根据权利要求15至18中至少一项所述的电极。

26. 根据权利要求2至6中至少一项所述的方法,其中采用等离子体喷嘴,该等离子体喷嘴包括如下部件:形成被工艺气体流过的喷嘴通道的壳体;设于所述喷嘴通道内的电极;对电极;高频发生器,用于在所述电极和所述对电极之间施加电压以形成离开所述壳体的出口的等离子体射流;多件式涂覆喷嘴头(60),该涂覆喷嘴头(60)在所述喷嘴通道内设置在所述电极和所述出口之间,所述涂覆喷嘴头由在下端带有出口的内部分(70)、外部分(80)以及由所述内部分(70)和所述外部分(80)之间的空间形成的输入区(90)构成,其中在所述内部分(70)的所述下端处的出口包括作为用于阻止电弧进入或类电弧放电进入输入区(90)的机构的内结构(200);以及送入机构,该送入机构用于将蒸发的至少一种有机涂层前驱体化合物送入在所述喷嘴头内的所述输入区(90)内的所述等离子体弛豫区内的等离子体射流中。

用于制造等离子体聚合物涂层的大气压等离子体方法

技术领域

[0001] 本发明涉及增附层,其因为有良好的传导性或者说低的接触电阻而尤其适用于电池和蓄电池中的电极。根据第一方面,本发明涉及用于在金属基材上沉积这样的层的大气压等离子体方法。根据另一方面,本发明涉及物品、电极、电容器和电极制造方法、电容器制造方法、电池单元和锂离子蓄电池。本发明基于以下出乎意料的发现,将有机前驱体化合物送入大气压等离子体的弛豫区允许沉积最好是有机的等离子体聚合物层,该等离子体聚合物层适合作为在金属电极表面和活性材料之间的增附层。如所示,所述层具有良好的附着性能并且在金属电极表面和活性材料之间具有低的接触电阻。

背景技术

[0002] 为了制造电池单元的电极,需要紧接在制造之后涂覆金属基材例如金属膜,以防氧化保护经过清洁的金属表面并且改善电池单元的活性材料的附着。这种层的一个重要要求是良好的附着性能。为了减小金属表面与活性材料之间的接触电阻,这尤其是允许较厚的活性材料层结构,还需要增附层的良好导电性。

[0003] 当前,如EP2866285A1所述的薄金属膜在制造之后被化学脱脂、酸洗并且施加起抗氧化作用的化学物质例如像苯并三氮唑。所述膜接着通常在加工之前被精密清洁,呈弥散体形式的活性材料尤其通过悬浮被施加到所述表面并被干燥。所述清洁可以如DE19702124A1所述借助在非热等离子体中的电晕放电进行。DE4228551A1描述了在低压等离子体中的表面清洁。偶然借助溶剂在等离子体处理前进行清洁,例如通过自动化擦除。也可以在泥浆处理前进行微结构化。所有处理的目的是改善活性材料结合到电极的金属表面以减小过渡电阻并通过改善的附着强度延长在电极上的活性材料的稳固性。根据许多专利申请,采用在含水相和非含水相中的电镀工艺来沉积增附层尤其到金属材料上。例如可以引用EP0328128A1。

[0004] 公开了如下的层膜沉积方法,其基于在低压(例如DE19748240A1)或者大气压(例如W001/32949A1)下的等离子体活化气相层膜沉积。

[0005] 此外,公开了用于材料表面预处理的等离子体方法,借此应该产生良好的材料表面粘附性能,而没有出现层膜沉积。对此例如可参见DE4325377C1、EP0761415A2和DE4407478A1。

[0006] P.布林克曼等人在“等离子体工艺过程和聚合物”(2009,6,第496-S502页)中描述了施加增附层至铝。在此,尤其用市售的Open Air®等离子体射流沉积有机硅前驱体如HMDSO、正硅酸乙酯(TEOS)和八甲基环四硅氧烷(OMCTS)。在所用的等离子体源中通过电弧放电产生等离子体。所用的等离子体源对应于W001/32949所述。科学公开文献没有更详细说明前驱体输入。借助XPS的沉积增附层的分析与所用的前驱体化合物无关地表明几乎按照化学当量的SiO₂,不算0.5-1原子%的残余碳含量。

[0007] 如US2009/0220794A1所述,含硅涂层可能具有表面功能性,其良好适用于其它材料的结合。但因为硅酸盐的传导性差,故硅基增附层仅有条件地适于电极表面涂覆。

[0008] DE102006003940A1描述了构件且尤其是车身构件借助大气压等离子体的表面预处理以便活性化,随后压印上例如密封。

[0009] W02004/035857A2涉及将可用作附着层的等离子体聚合物涂层施加至基材的方法。在W02004/035857A2中,前驱体材料包含双键和三重键并应在等离子体状态中在基材上沉积,从而还留下至少一部分的双键和三重键。作为前驱体化合物的例子举出乙炔、环戊二烯和环辛二烯。在W02004/035857A2的实施例乙炔被用作前驱体化合物并使用根据DE19532412C2的等离子体喷嘴。所述沉积此时在改性聚苯醚树脂上进行。W02004/035857A2描述了如此涂覆的改性聚苯醚树脂的等离子体聚合物层的良好附着性能,尤其是聚合物EPDM在涂覆的改性聚苯醚树脂上的高附着强度。

[0010] W02004/035857A2描述了自这样的等离子体喷嘴输出的输出温度一般高于1000K。前驱体化合物的输入在W02004/035857A2中在喷嘴头内进行,如W001/32949所述。因为在根据DE19532412C2的等离子体喷嘴中的电弧已知到达喷嘴出口孔,故进行了输送入电弧中。

发明内容

[0011] 鉴于前述的现有技术的背景,本发明基于以下任务,提供一种层,该层作为增附层可布置在金属电极表面和活性材料之间。这种应用对所述层提出以下要求:

- [0012] • 活性材料以高的附着强度直接附着于所述层,
- [0013] • 在包含金属基材、所述层和活性材料的层电极中的低的接触电阻,
- [0014] • 层的热膨胀系数,其在活性材料在充放电循环中体积改变时持续允许该层良好附着到活性材料上(循环稳定性)并因此抑制电极老化,
- [0015] • 优选用于电极金属表面的良好的防老化特性,例如防大气老化。

[0016] 根据本发明,该任务通过一种具有权利要求1的特征的方法、一种具有权利要求8的特征的物品、一种具有权利要求9的特征的物品、一种具有权利要求14的特征的物品、一种具有权利要求15的特征的电极、一种具有权利要求19的特征的电容器、一种具有权利要求20的特征的制造方法、一种具有权利要求23的特征的制造方法、一种具有权利要求24的特征的电池单元以及一种具有权利要求25的特征的锂离子蓄电电池来完成。优选的实施方式是从属权利要求的主题。

[0017] 出乎意料地发现,借助本发明的方法可以产生具有良好的增附性能的等离子体聚合物层、尤其是有机等离子体聚合物层,其在层电极中导致在金属基材和活性材料之间的低接触电阻。

[0018] 根据第一方面,本发明提供一种在大气压等离子体中在金属基材上沉积等离子体聚合物层的方法。在该方法中,等离子体通过电极间放电产生,并且至少一种有机涂层前驱体化合物被送入弛豫等离子体区域且作为等离子体聚合物层沉积在金属基材上,其中氮气或合成气体、优选氮气被用作工艺气体,并且所述至少一种有机涂层前驱体化合物选自以下组,该组由环形非官能化碳氢化合物和具有至少一个官能团的碳氢化合物构成,所述官能团选自羟基、羰基、羧基、氨基、碳-碳多重键、碳-氮多重键和氮-氮多重键。

[0019] 此外,根据第一方面的方法所采用的至少一种有机涂层前驱体化合物也可以是杂环型化合物。

[0020] 所述方法基于以下的出乎意料的发现,在一定条件下将一定的有机前驱体化合物

送入大气压等离子体的弛豫区导致了等离子体聚合物层的沉积,该等离子体聚合物层允许活性材料良好附着到金属表面上并导致该电极中的低接触电阻。

[0021] 本发明的第二方面涉及一种物品,其包括具有表面和在该表面上的等离子体聚合物层的金属基材并且有如下特点,该等离子体聚合物层包含共轭功多重键。

[0022] 根据第三方面,本发明涉及一种物品,其包括具有表面和在该表面上的最好有机的等离子体聚合物层的金属基材并且有以下特点,该等离子体聚合物层在大气压下沉积。

[0023] 本发明的第四方面涉及一种物品,其包括具有表面和沉积在该表面上的等离子体聚合物层的金属基材,其中该等离子体聚合物层可利用根据本发明的第一方面的方法获得。

[0024] 根据第五方面,本发明提供一种电极,其包括具有表面的金属基材、在该金属基材的表面上的等离子体聚合物层和在等离子体聚合物层的背对该基材的表面上的包含活性材料的层。

[0025] 根据第六方面,本发明涉及一种电容器,其包括具有表面的金属基材、在该金属基材的表面上的等离子体聚合物层和在等离子体聚合物层的背对基材的表面上的包含活性材料的层,其中该等离子体聚合物层根据本发明的第二至第四方面中的至少一个来限定。

[0026] 根据第七方面,本发明涉及一种制造根据本发明的第五方面的电极的方法。该方法包括如下步骤:清洁金属基材的表面,在金属基材表面上沉积等离子体聚合物层,在等离子体聚合物层的背对基材的表面上施加活性材料,其特点是,等离子体聚合物层在大气压下沉积。

[0027] 根据第八方面,本发明针对的是一种制造根据本发明第六方面的电容器的方法。该方法包括以下步骤:清洁金属基材的表面,在金属基材表面上沉积等离子体聚合物层,在等离子体聚合物层的背对基材的表面上施加活性材料,其特点是,等离子体聚合物层在大气压下沉积。

[0028] 根据第九方面,本发明涉及一种电池单元,其包括根据本发明的第五方面的电极。

[0029] 根据第十方面,本发明涉及一种锂离子蓄电池,其包括根据本发明的第五方面的电极。

附图说明

[0030] 图1示出等离子体聚合物层按照本发明的方法在基材上沉积,其中该层的有机涂层前驱体化合物被送入大气压等离子体射流的余辉区。

[0031] 图2示出本发明所用的带有栅格结构的喷嘴头的截面示意图。

[0032] 图3示出本发明的等离子体聚合物层的红外光谱。

[0033] 图4将本发明的等离子体聚合物层的红外光谱与涂覆前驱体化合物的红外光谱对比。

[0034] 图5示出根据本发明所采用的多件式喷嘴头的截面示意图,其所具有的内结构用于阻挡电弧或类电弧放电进入喷嘴头内的输入区。

具体实施方式

[0035] 用于沉积等离子体聚合物层的方法

[0036] 根据本发明第一方面的方法如权利要求1和本发明的概括部分中所限定。优选实施方式是从属权利要求2至7和26以及特征组2至15和45至53的主题。

[0037] 根据本发明第一方面的方法是在大气压等离子体中在金属基材上沉积等离子体聚合物层的方法。

[0038] 大气压等离子体

[0039] 也称为AD等离子体或常压等离子体的“大气压等离子体”是指如下等离子体,即,此时的压力几乎等于大气压。C.腾德罗等人在“大气压等离子体:回顾”(Spectrochimica Acta Part B:Atomic Spectroscopy,2006,第2-30页)中说明了大气压等离子体的概览。

[0040] 等离子体聚合物层在大气压下沉积在金属基材表面容许本发明方法的很简单廉价的执行,因为不需要低压装置例如像低压腔室、真空泵、真空阀等,并且减轻了工艺过程控制负担。

[0041] 等离子体聚合物层的性能主要取决于沉积条件。大气压沉积的等离子体聚合物层包含只在使用含氧和含氮的涂覆前驱体化合物时含有氧和氮。通过与环境大气的再反应,在低压沉积的等离子体聚合物层中也可以证明在紧接表面上有少量的氧功能性。但氧功能性浓度低于等离子体聚合物层在大气压下沉积时的情况。此外,在大气压下观察到氮进入等离子体聚合物层。在低压下沉积的等离子体聚合物层中,氮的进入只在使用氮气为工艺气体时并以一般相比于在大气压下沉积的等离子体聚合物层更少的程度进行。因为在等离子体聚合物层中的含氧和含氮的官能团有助于其反应性和增附作用,故大气压等离子体工艺是有利的。

[0042] 在根据本发明第一方面的方法中的电极是指用于产生大气压等离子体的元件,其至少暂时用作放电丝的起点或终点。在本发明方法中可以采用由相同材料或不同材料构成的多个电极。放电优选是类电弧放电。

[0043] 原则上,在等离子体中分为活性等离子体区和弛豫等离子体区。

[0044] 活性等离子体区一般是指这样的等离子体区,其位于下述体积内,该体积由电极界定,在电极之间加有电压,借此产生等离子体。在该活性等离子体区内存在游离电子和离子。

[0045] 弛豫等离子体区域位于由电极界定的激活区外。等离子体弛豫区也被称为“余辉”区。在弛豫等离子体区域中不存在或只有少量的游离电子和离子,而是有激活的原子或分子。因此,弛豫等离子体区域位于放电区域外,放电优选是电弧或类电弧放电。本发明意义上的类电弧放电例如是如下电弧,其无法长久点亮,例如像脉冲电弧。换言之,在此所用的术语“电弧”也可以涵盖无法长久点亮的电弧如脉冲电弧。在等离子体喷嘴中,大气压等离子体弛豫区是在激活区流出侧的区域(即在靠近等离子体喷嘴出口的电极处开始)。

[0046] 在根据本发明第一方面的方法中进行将涂覆前驱体化合物送入弛豫等离子体的区域中。

[0047] 工艺气体

[0048] 氮气或合成气体根据本发明被用作工艺气体,以便在等离子体喷嘴产生尽量不含氧的气氛,从而可以基本禁止涂覆前驱体化合物的燃烧和过强的碎片化。本发明意义上的合成气体是指起还原作用的由氮气或氩气和氢气构成的气体混合物。工艺气体通过管线被送入用于产生大气压等离子体的装置尤其是等离子体喷嘴。为了进一步减小在弛豫等离子

体区域内的氧浓度,优选还围绕等离子体喷嘴出口地由惰性气体产生包覆射流。

[0049] 等离子体喷嘴

[0050] 等离子体在本发明方法中最好是等离子体射流。等离子体射流可以通过等离子体喷嘴产生。处于大气压的等离子体在本发明方法中最好用大气压等离子体喷嘴产生。这种等离子体喷嘴的基本结构如以下参照图1所详述。等离子体喷嘴6具有导电的壳体21,壳体优选呈长条形、尤其呈管状构成。该壳体形成被工艺气体流过的喷嘴通道22。在喷嘴通道内优选同轴地设置有电极23。介电材料的管24如陶瓷管被装入喷嘴通道22中。借助高频发生器25,在所述电极和壳体之间加载电压。工艺气体20经由管线26被输入喷嘴通道,确切说优选以如下方式,它以螺旋形流过通道。这种工艺气体流动可以通过螺旋机构27获得。在此,它可以是带有多个孔的板。

[0051] 在大气压等离子体喷嘴运行中,等离子体放电28例如类电弧放电自中间电极23的尖端基本沿喷嘴通道22的轴向行至对电极29,对电极也像壳体21接地。由此,等离子体射流40直接在喷嘴出口30下方射出。结果,在等离子体喷嘴运行中在喷嘴口下方产生呈“焰”状的等离子体射流。原则上,在本发明方法中可以采用任何等离子体喷嘴。优选采用Plasmatrete公司(德国施坦哈根)的PlasmaPlus®系统。

[0052] 大气压等离子体的弛豫区也可被称为余辉区并且位于由电极界定的极限区外。

[0053] 因此在图1中,等离子体射流40的弛豫区位于喷嘴出口30和基材1之间。

[0054] 在一个尤其优选的实施方式中采用等离子体喷嘴,它包括以下部件:

[0055] 形成被工艺气体流过的喷嘴通道的壳体,设于喷嘴通道内的电极,对电极,用于在电极和对电极之间是紧挨电压以形成离开壳体出口的等离子射流的高频发生器,在电极和出口之间设置在喷嘴通道内的且具有内栅格结构的涂覆喷嘴头,以及用于将蒸发的至少一种有机涂层前驱体化合物送入在喷嘴头内的等离子体弛豫区内的等离子体射流中的机构。

[0056] 在另一优选实施方式中,该壳体本身是相对于设于喷嘴通道内的电极的对电极。

[0057] 本发明意义上的高频是指在100赫兹至1兆赫、优选是1至100千赫、更优选是10至40千赫的范围内的频率。因此,根据本发明可使用的高频发生器在该频率范围内运行。

[0058] 在另一个优选实施方式中,采用多件式涂覆喷嘴头,其包括用于阻挡电弧或类电弧放电进入涂覆喷嘴头的下部分中的机构。根据本发明可使用的、包括这种机构的多件式涂覆喷嘴头例如在图2和图5中被示出并且如下所述。

[0059] 用于阻挡电弧或类电弧放电进入的机构是指如下机构,它屏蔽掉电弧或类电弧放电。通过用于阻挡电弧或类电弧放电进入的机构,可基本拦截住等离子体的主电势组成部分、尤其是激活电弧(等离子体的活性激活区)。用于阻挡电弧或类电弧放电进入的机构优选与多件式涂覆喷嘴头的内部分一起形成屏蔽件,更优选形成法拉第笼。本发明意义上的屏蔽件是指如下机构,它具有至少50dB、优选至少70dB、更优选至少110dB的衰减。一种常见的衰减测量方法例如是标准IEEE-STD299.1-2013。

[0060] 具有内栅格结构的涂覆喷嘴头在BMBF项目的最终报告“等离子体射流涂覆对改善印刷电路板和OLED的可靠性的适用性的基础研究”(第25页)中有所描述。通过该内栅格结构,涂覆喷嘴头可以基本拦截住等离子体的电势主要组成部分、特别是激活电弧(等离子体的活性激活区)。不同于常见的等离子体喷嘴,该涂覆喷嘴头允许直接在等离子体喷嘴头之处或之中将热敏的有机涂层前驱体化合物送入基本无电势的弛豫等离子体中。因此,在采

用带有内栅格结构的涂覆喷嘴头情况下可以获得有机涂层前驱体化合物在等离子体射流中的基本无损且高效的激活。

[0061] 根据本发明可优选采用的带有内栅格结构的喷嘴头的一个实施方式如图2示意所示。在此示出了,喷嘴头60由内部分70和外部分80构成。内部分70在出口处带有内栅格结构100。内栅格结构100具有多个孔口或孔。内部分70拦截电弧。电弧由此优选被保持在活性激活区内、即活性等离子体区内。外部分80与内部分70一起形成环绕间隙90,蒸发的如气态的涂覆前驱体化合物120被送入该环绕间隙中且接着直接在栅格结构100下方进入等离子体弛豫区110。紧接着,含有激活的涂覆前驱体化合物的气体在喷嘴出口30离开喷嘴头60。竖向等离子体射流40直接在喷嘴出口30下方射出。

[0062] 在本发明的另一方面,采用由内部分和外部分构成的多件式涂覆喷嘴头。多件式涂覆喷嘴头60的一个实施方式如图5示意所示。内部分70在下端具有出口。出口带有拦截电弧或类电弧放电的内结构200。电弧或类电弧放电由此优选保持在活性激活区内、即在内部分70上方的活性等离子体区内。外部分80与内部分70一起形成一个环绕间隙90,蒸发的例如气态涂覆前驱体化合物120被送入该间隙中,随后直接在内部分的下方(下游)进入等离子体弛豫区110。

[0063] 紧接着,含有激活的涂覆前驱体化合物的气体在喷嘴出口30离开喷嘴头60。竖向等离子体射流40直接在喷嘴出口30下方射出。在喷嘴头内的由喷嘴头的内部分70和外部分80形成的体积90也被称为输入区。在内部分70的下端处的出口因此是至输入区90的过渡。

[0064] 在喷嘴头60的内部分70的下端(出口)处的内结构200是用于阻挡电弧或类电弧放电进入输入区90的机构。该机构可以基本拦截住等离子体或等离子体体激活的电势主要组成部分或平均电势主要组成部分,从而在输入区90内在喷嘴头60中存在基本无电势的弛豫等离子体。这允许有机涂层前驱体化合物在喷嘴头60内的等离子体射流40中的基本无损且高效的激活。

[0065] 在一个优选实施方式中,喷嘴头的内部分70与在内部分70出口处的拦截电弧或类电弧放电的内结构200一起形成一个屏蔽件,更优选是法拉第笼。本发明意义上的屏蔽件是指如下机构,其具有至少50dB、优选至少70dB、更优选至少110dB的衰减。常见的用于确定衰减的测量方法例如是标准IEEE-STD299.1-2013。

[0066] 在喷嘴头60的内部分70的出口处的作为用于阻挡电弧或类电弧放电进入输入区90的机构的内结构200可以是如上所述的内栅格结构、孔结构即带有多个孔口或孔的结构、优选通过边缘的内部分70出口的缩窄部或者绝缘体。如果拦截电弧或类电弧放电的结构是绝缘体例如氧化铝,则放电在喷嘴头区域内在绝缘体上方进行。绝缘体包括至少一个孔,等离子体射流经过该孔可跑出到输入区。绝缘体也可以是气体。因此,可以通过向下延长喷嘴头来造成涂覆前驱体化合物送入地点更远离放电区,从而电弧或类电弧放电无法再到达送入地点。这也可以如此做到,在喷嘴头的下部上套装上一个管,并且在管的末端输送入。在此情况下,可起到隔绝作用的较大气体体积处于内部分70与管外端之间。

[0067] 等离子体聚合物层的沉积

[0068] 以下反应步骤可以导致等离子体聚合物层的沉积:

[0069] 在第一步骤中,被送入等离子体弛豫区中的有机涂层前驱体化合物分子被等离子体激活。在氮气气氛中将有机涂层前驱体化合物送入等离子体弛豫区在此导致了涂覆前驱

体化合物的激活,而没有出现过度强烈的分子破碎。此外,送入等离子体弛豫区可以减少不希望有的破碎分子氧化成一氧化碳或二氧化碳。在等离子体弛豫区中的局部氮气气氛也减轻了氧化。有机涂层前驱体化合物的激活分子可以在气相中与其它粒子反应。在被送至基材表面之后进行吸附在基材表面上。激活分子可以在基材表面上进一步与相邻粒子反应,从而出现等离子体聚合物层。通过气相中的粒子碰撞或粒子碰撞基材表面可以实现附加激活。

[0070] 为了获得期望的等离子体聚合物层,在本发明范围内证明很有利的是采用脉冲放电,其主要功耗在50至4000瓦、优选在100至2000瓦、尤其优选在150至1500瓦之间。

[0071] 金属基材

[0072] 本发明意义上的金属基材尤其是如下固体,其主要(即>50重量%)含有金属,优选含有至少90重量%、更优选至少95重量%、更尤其至少99重量%的金属的固体。这个/这些金属也能以金属合金形式存在。金属基材优选是金属膜。金属基材且尤其是金属膜尤其优选由铜、银、铁、镍、钴和铝构成。最优选的金属基材是铝膜和铜膜。所用金属膜且尤其是铝膜和铜膜优选通过轧制或电解制造。金属基材表面可以在等离子体聚合物层沉积前用等离子体来清洁或被化学清洁。因此,在金属基材表面上的脏东西例如氧化皮可以借助溶剂如异丙醇被除去。此外,金属基材表面例如可以通过化学预处理(如酸洗)或等离子体预处理被置于反应性状态以便更好结合要沉积于其上的等离子体聚合物层。

[0073] 有机涂层前驱体化合物

[0074] 因为如上所述地在本发明方法中可以基本无损地送入有机涂层前驱体化合物,故等离子体聚合物层的性能尤其取决于有机涂层前驱体化合物的选择。

[0075] 出乎意料地观察到了,在根据本发明方法所沉积的等离子体聚合物层中在一定程度上保留下有机涂层前驱体化合物所包含的官能团(见例子)。这导致了根据本发明方法所沉积的等离子体聚合物层的化学剩余反应性或潜在反应性。假定该官能团的剩余反应性有助于等离子体聚合物层的良好附着性。

[0076] 出乎意料地观察到了,在根据本发明方法所沉积的等离子体聚合物层中存在双键尤其是共轭双键,如可借助红外光谱学所证明的那样(见图3和图4)。波数在1640-1680 cm^{-1} 范围内的能带可以对应于C=C双键。一般,无共轭C=C双键的IR能带表现得较弱。此外,共轭双键的能带通常移向较低的波数(cm^{-1})。在3300、1700和1050 cm^{-1} 范围内的能带表明在等离子体聚合物层中存在着氧功能性。在2940、1410和1340 cm^{-1} 下表现明显的C-H-振动表明已沉积了有机等离子体聚合物层并且是涂覆前驱体化合物在弛豫等离子体内破碎差的指示,因为在此保留下前驱体化合物相同振动,即便有很较弱。

[0077] 红外光谱的测量可借助以下简称为IRRAS的红外反射吸收光谱学的样品技术进行。IRRAS是用于薄膜无损检验的红外光谱学样品技术并且是透反射红外光谱学的一种混合形式。

[0078] 等离子体聚合物层的红外光谱利用布鲁克公司的“Equinox55”型IR光谱仪来测量。在此,IRRAS测量方法在32°角反射和700-4000 cm^{-1} 波数情况下以32扫描方式应用在具有600纳米的PVD铜的铜镀晶圆上。本发明意义上的PVD铜的特点是沉积铜的物理气相沉积(物理气相沉积PVD)。

[0079] 有机涂层前驱体化合物的红外光谱可以借助ATR光谱学在液相中被测量。ATR(衰

减全反射)-光谱学是红外光谱学测量方法,其也适于液态样品。

[0080] 假定活性材料附着至金属基材表面上的等离子体聚合物层的出乎意料高的耐久性归结于等离子体聚合物层的合适的热膨胀系数。共轭双键是具有交替的双键和单键的体系。只具有一个双键或具有多个双键但其中有多于一个的或没有单键在双键之间的体系被称为非共轭或分开的。

[0081] 假定所述双键导致了所述层的更高的导电性和进而在电极中的增附层的低的接触电阻。还假定所述双键因其高的化学反应性而有助于本发明等离子体聚合物层的良好附着性。

[0082] 根据以下出乎意料的发现,即在根据本发明方法所沉积的等离子体聚合物层中保留下有机涂层前驱体化合物的官能团的一部分,因此也可以利用包含有双键和共轭 π 电子体系的涂覆前驱体化合物。

[0083] 该有机涂层前驱体化合物选在以下组,该组由环形非官能化碳氢化合物和具有至少一个官能团的碳氢化合物构成。所述至少一个官能团是以下基团中的一个:羟基、羰基、羧基、氨基、碳-碳多重键、碳-氮多重键和氮-氮多重键。

[0084] 根据本发明的一个方面,具有至少一个官能团的碳氢化合物是具有至少一个官能团的非环形碳氢化合物,该官能团选自C-C双键、C-C三重键和羰基,或者具有至少一个官能团的环形碳氢化合物,该官能团选自C-C双键、C-C三重键、羰基、羟基和氨基。

[0085] 具有选自C-C双键、C-C三重键、羰基、羟基和氨基的至少一个官能团的环形碳氢化合物可以是芳香族或非芳香族化合物,并且优选是非芳香族化合物,更优选是具有至少两个C-C双键和/或环酮的非芳香族化合物。

[0086] 例如,环形非芳香族化合物可以是环辛二烯、水芹烯、柠檬烯、蒎烯或者醌。

[0087] 非环形碳氢化合物优选是具有至少一个C-C三重键和/或至少两个C-C双键的碳氢化合物,更优选是乙炔或角鲨烯。

[0088] 根据本发明的另一方面,有机涂层前驱体化合物是杂环型化合物。杂环型化合物优选是具有杂原子的取代的或非取代的5环或6环,杂原子选自氧、氮和硫组,更优选是非芳香族化合物。更优选的是四氢呋喃、四氢噻吩、哌啶、吡咯烷、2,3-二氢呋喃、2,5-二氢呋喃、2,3-二氢噻吩、2,5-二氢噻吩、1-吡咯啉、2-吡咯啉和3-吡咯啉。

[0089] 在一个优选实施方式中,所述至少一种有机涂层前驱体化合物被蒸发并且在蒸发形态下被送入弛豫等离子体的区域中。在一个优选实施方式中,所述至少一种有机涂层前驱体化合物被蒸发并且以气体混合物形式与惰性气体最好是氮气一起被送入弛豫等离子体的区域中。

[0090] 当使用超过一种的有机涂层前驱体化合物时,它们可以在一个优选实施方式中以混合物形式被共同送入弛豫等离子体。

[0091] 当使用超过一种的有机涂层前驱体化合物时,则可以在另一个优选实施方式中将各种不同的有机涂层前驱体化合物分别在不同部位送入弛豫等离子体中。这些有机涂层前驱体化合物在此随着变得更敏感(易破碎)而在更下游被送入弛豫等离子体中,以便获得各自有机涂层前驱体化合物在等离子体射流中的基本无损的高效激活。这意味着,不太敏感的涂覆前驱体化合物优选在更前方(更上游)被输送入弛豫等离子体中,而更敏感的涂覆前驱体化合物优选在更后方(更下游)被送入。

[0092] 该有机涂层前驱体化合物优选是环烷、萜烯或者环状碳氢化合物,其含有至少一个氨基和/或羟基。该涂覆前驱体化合物更优选是柠檬烯、环戊醇、环辛烷或1,5-环辛二烯。该有机涂层前驱体化合物可以包含芳香族或共轭的 π 电子体系。

[0093] 因为含硅的涂覆前驱体化合物在大气压等离子体条件下的沉积导致形成电绝缘的等离子体聚合物层,故至少一种有机涂层前驱体化合物关于其总原子数优选包含小于10%的硅、更优选小于5%的硅。在一个尤其优选的实施方式中,有机涂层前驱体化合物不含硅。

[0094] 等离子体聚合物层

[0095] 沉积在金属基材上的等离子体聚合物层优选具有共轭多重键,其导致等离子体聚合物层的强导电性,进而导致低接触电阻。等离子体聚合物层的共轭多重键优选是碳-碳、碳-氮或氮-氮双键或三重键。

[0096] 根据本发明第一方面的涂覆也可以在多个涂覆周期中进行。

[0097] 为了改善防老化保护,所述层可通过喷洒过程在单独的涂覆周期之间被添加阻蚀剂。阻蚀剂被加入以防止在金属表面生锈。合适的阻蚀剂例如是苯并三唑、甲苯基三唑、苯并咪唑、硼砂、苯甲酸钠、钼酸盐、硝酸盐、亚硝酸盐、硅酸盐、磷酸盐和有机磷化合物和上述化合物的溶液和混合物。等离子体聚合物层的沉积也可以与根据DE102009048397A1的金属颗粒沉积结合地进行。

[0098] 包括金属基材和等离子体聚合物层的物品

[0099] 根据本发明第二方面的物品包括具有表面和在该表面上的等离子体聚合物层的金属基材并且特点是,该等离子体聚合物层包含有共轭多重键、尤其是双键和三重键、更尤其是双键。优选实施方式是从属权利要求10至13以及特征组18至25和54的主题。

[0100] 本发明意义上的等离子体聚合物层是在等离子体中或借助等离子体来沉积的聚合物层,该聚合物层尤其是具有通过共价键的强烈键合。在根据本发明第二方面的物品中的等离子体聚合物层最好包含有碳-碳、碳-氮或氮-氮双键或三重键尤其是双键。

[0101] 根据本发明第三方面的物品包括具有表面和在表面上的优选有机的等离子体聚合物层的金属基材并且特点是,该等离子体聚合物层在大气压下沉积。优选实施方式是从属权利要求10至13以及特征组18和20至25和54的主题。

[0102] 以下描述不仅涉及根据本发明第二方面的物品也涉及根据本发明第三方面的物品的优选实施方式。

[0103] 等离子体聚合物层优选是有机的。有机化合物在本发明意义上如常所指。就是说,它是含碳化合物,尤其是具有碳-氢键的含碳化合物。为了获得等离子体聚合物层的传导性,在根据本发明第二和第三方面的物品中的等离子体聚合物层关于其原子总数含有优选小于10%的硅,更优选小于5%的硅。在一个尤其优选的实施方式中,等离子体聚合物层是不含硅的。

[0104] 该等离子体聚合物层优选在背对基材的表面上包含官能团。在一个优选实施方式中,在等离子体聚合物层的背对基材的表面上,至少10%的表面原子具有含氧官能团。沉积增附层的分析可以借助X射线光电子能谱(XPS)进行。所记录的官能团XPS信号可以用拟合函数来分析和因此被量化。

[0105] 一方面,高的含碳量是有利的,因为碳-碳多重键不同于氧地可以形成共轭双键体

系,其有可能有助于等离子体聚合物层的高传导性。另一方面,一定量的氧和氮是有利的,因为所述原子因其高的带负电性以及形成反应性官能团而可能有助于等离子体聚合物层的附着强度。在等离子体聚合物层中的碳与氧的物料量之比因而优选大于2。等离子体聚合物层的组成优选关于其不含氢的总原子数包含有最少50且最多90原子百分比的碳、最少0且最多30原子百分比的氧、和最少0且最多20原子百分比的氮。

[0106] 等离子体聚合物层的厚度优选为小于1微米,更优选不到100纳米,最优选小于20纳米。

[0107] 等离子体聚合物层在层厚在10-100纳米情况下优选具有在2-50000欧姆之间的层电阻,更优选具有小于35000欧姆的层电阻,最优选具有小于20000欧姆的层电阻。本发明意义上的层电阻对应于阻抗。所述阻抗也被称为交流电流电阻。在本发明中,所述阻抗借助电化学阻抗谱在0.01赫兹下被确定。电化学阻抗谱以交流电压或交流电流的函数的形式确定电化学系统的阻抗。电化学阻抗谱方法是技术人员所熟知的并且例如在 Römpp Online在线百科全书中有描述 (<https://roempp.thieme.de/roempp4.0/do/data/RD-09-00371>)。

[0108] 等离子体聚合物层在层厚在10-100纳米情况下优选具有在50-20000、更优选在100-10000、最优选在150-5000的范围内的介电常数。在本发明中,该介电常数借助电化学阻抗谱在1赫兹至10千赫频率范围内来确定。

[0109] 根据本发明第二和第三方面的物品可优选通过根据本发明第一方面的方法获得。

[0110] 电极和电容器

[0111] 根据第五方面,本发明提供一种电极,电极包括具有表面的金属基材、在金属基材表面上的等离子体聚合物层和在等离子体聚合物层的背对基材的表面上的包含活性材料的层。优选实施方式是从属权利要求16至18以及特征组28至30的主题。

[0112] 根据第六方面,本发明涉及一种电容器,该电容器包括具有表面的金属基材、在金属基材表面上的等离子体聚合物层和在等离子体聚合物层的背对基材的表面上的包含活性材料的层,其中该等离子体聚合物层根据本发明第二至第四方面中至少一项所限定。优选实施方式是特征组32至34的主题。

[0113] 以下描述不仅涉及根据本发明第五方面的电极、也涉及根据本发明第六方面的电容器的特征和优选实施方式。

[0114] 金属基材

[0115] 作为电极的或电容器的金属基材,可以采用如上所述的基材。金属基材优选是金属膜。由铜、银、镍、钴和铝构成的金属膜是特别优选的。最优选的金属基材是铝膜和铜膜。所用的铝膜和铜膜优选通过轧制或电解来制造。

[0116] 等离子体聚合物层

[0117] 该等离子体聚合物层最好按照根据本发明第一方面的方法来制造。该等离子体聚合物层优选是如本发明第二和第三方面限定的等离子体聚合物层。

[0118] 活性材料

[0119] 本发明意义上的活性材料是指以下的材料即电极活性材料,它们在其氧化或还原时储藏或释放离子。优选的活性材料是锂-过渡金属氧化物化合物,例如像磷酸铁锂(LiFePO_4)、锂钴氧化物(LiCoO_2)、尖晶石锂锰氧化物(LiMn_2O_4)或者锂镍钴锰氧化物($\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z)\text{O}_2$)。锂-过渡金属氧化物化合物可以在可逆的氧化还原循环中在其还原时可

逆地收藏锂离子并且在随后的氧化时又释放锂离子。锂-过渡金属氧化物-化合物还可以掺杂有其它的化学元素且尤其是其它的过渡金属。该活性材料更优选地是锂镍钴锰氧化物 ($\text{Li}(\text{NixCoyMnz})\text{O}_2$)。在本发明中,锂镍钴锰氧化物也简称为NCM。NCM有利地用作电池单元的或锂离子蓄电池的阴极的活性材料。通过掺杂锰,相比于锂钴氧化物获得了在充放电循环中的更高的热稳定性和更好的电化学特性。

[0120] 电极制造方法和电容器制造方法

[0121] 根据第七方面,本发明涉及制造根据本发明第五方面的电极的方法。该方法包括以下步骤:清洁金属基材的表面,在金属基材的表面上沉积等离子体聚合物层,并且在等离子体聚合物层的背对基材的表面上施加活性材料,其特征是,该等离子体聚合物层在大气压下沉积。优选的实施方式是从属权利要求21和22以及特征组36至38的主题。

[0122] 根据第八方面,本发明针对一种制造根据本发明第六方面的电容器的方法。该方法包括如下步骤:清洁金属基材的表面,在金属基材表面上沉积等离子体聚合物层,在等离子体聚合物层的背对基材的表面上施加活性材料,其特征是,等离子体聚合物层在大气压下沉积。优选实施方式是特征组40至42的主题。

[0123] 以下描述不仅涉及根据本发明第七方面的方法也涉及根据本发明第八方面的方法的特征和优选实施方式。

[0124] 弥散

[0125] 活性材料优选以弥散体尤其是悬浮体的形式被施加到等离子体聚合物层的背对基材的表面。除了活性材料外,弥散体中也可以包含有添加剂、溶剂或粘合剂。混合和弥散顺序的选择与要制作的电极设计相协调。干燥的固体组成部分可以在溶剂和粘合剂添加前被预先混合。如此获得的干燥混合物可以在溶剂添加之后被弥散。在本发明的另一个实施方式中,固态和液态的组成部分也可以在没有在先预混合干燥组成部分情况下在一个步骤中被弥散开。弥散体可以用涂覆工具例如开缝喷嘴、刮刀、网纹辊等来施加。

[0126] 活性材料

[0127] 优选的活性材料是锂-过渡金属氧化物-化合物,例如像磷酸铁锂 (LiFePO_4)、锂钴氧化物 (LiCoO_2)、尖晶石锂锰氧化物 (LiMn_2O_4) 或者锂镍钴锰氧化物 ($\text{Li}(\text{NixCoyMnz})\text{O}_2$)。活性材料更优选地是锂镍钴锰氧化物 ($\text{Li}(\text{NixCoyMnz})\text{O}_2$)。该活性材料最好以粉末形态来使用以改善弥散。

[0128] 压延和干燥

[0129] 在该方法的一个优选实施方式中,该活性材料在施加之后通过压延和干燥被进一步处理。

[0130] 在涂覆之后,所涂覆的基材可被干燥。干燥例如可以在空气(尤其是干燥的空气)或最好在惰性气体气氛中进行。一般,该气体混合物可选择为适用于干燥。干燥可以在正常压力下或也可以在低压下在静态或动态的真空中进行。在干燥时,通过供热从基材中赶走溶剂,并且溶剂可以被回收或者被供给至热应用。干燥最好在为此设置的烘干机中进行。烘干机可以为了实现单独的温度分布被分为不同的温度区。在穿过烘干机后可以进行膜冷却至室温。

[0131] 在压延时,涂覆基材例如通过一个或多个回转的辊对被压实(辊压延)。压实可以通过上辊和下辊进行。辊对产生精确规定的线压力,借此可以调整涂覆基材的孔隙度。对于

获得具有规定孔隙度的规定表面结构,恒定的线压力是重要的,其又取决于辊的表面状况和圆形加工精度。

[0132] 在压延之后可以进行进一步干燥,其优选在真空下进行。

[0133] 电池单元和锂离子蓄电池

[0134] 根据本发明第九方面,本发明涉及一种电池单元,其包括根据本发明第五方面的电极。

[0135] 本发明的最后方面涉及锂离子蓄电池,其包括根据本发明第五方面的电极。

[0136] 电池和锂离子蓄电池优选包括至少一个阴极、至少一个阳极和至少一种电解质。包含在电池和锂离子蓄电池中的根据第五方面的电极优选是阴极。以下描述用于制造根据本发明的最后两个方面的电池单元和锂离子蓄电池的实施方式。作为阴极的根据第五方面的电极与中间层和阳极堆叠或卷绕成一个单电池。在堆叠过程中,电极膜以重复循环方式由阳极、分隔膜和阴极堆叠。当卷绕时,由一条分隔膜带、一条阳极带、一条分隔膜带和一条阴极带产生由重叠的所述带构成的卷。接着,如此制造的材料被送入包装中且填充电解质。

[0137] 作为阳极材料,优选采用石墨和同类碳、纳米晶无定型硅、钛酸锂或氧化锡。发生锂层插的石墨和同类碳是特别优选的阳极材料。

[0138] 作为电解质,优选溶解的锂盐如六氟磷酸锂、四氟硼酸锂或二草酸硼酸锂。溶解此时在无水非质子性溶剂如碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、碳酸二甲酯或者1,2-二甲氧基乙烷中进行。此外,可以采用由聚偏氟乙烯或聚偏氟乙烯-六氟丙烯或者氮化磷酸锂构成的聚合物作为电解质。

[0139] 本发明意义上的分隔膜是如下材料,其在空间和电气上将电池单元和蓄电池单元中的阴极和阳极、即正负电极分隔开。作为分隔膜,优选采用微孔隔膜如由一层或多层构成的聚合物膜。

[0140] 特征组

[0141] 以下,本发明各不同方法的实施方式以特征组来归纳。

[0142] (1) 用于在大气压等离子体中在金属基材上沉积等离子体聚合物层的方法,其中该等离子体通过电极之间的放电来产生,其特征是,至少一种有机涂层前驱体化合物被送入弛豫等离子体的区域中并作为等离子体聚合物层被沉积在该金属基材上,其中氮气或合成气体被用作工艺气体,并且所述至少一种有机涂层前驱体化合物选择以下组,该组由杂环型化合物、环形非官能化碳氢化合物和具有至少一个官能团的碳氢化合物构成,所述官能团选自羟基、羰基、羧基、氨基、碳-碳多重键、碳-氮多重键和氮-氮多重键。

[0143] (2) 根据特征组(1)的方法,其中所述至少一种有机涂层前驱体化合物以气体混合物形式与惰性气体最好是氮气一起被送入弛豫等离子体的区域中。

[0144] (3) 根据特征组(1)或(2)的方法,其中所述至少一种有机涂层前驱体化合物被蒸发并且以蒸发形态被送入弛豫等离子体的区域中。

[0145] (4) 根据前述特征组中至少一项的方法,其中该弛豫等离子体的区域位于放电外,所述放电尤其是电弧或类电弧放电。

[0146] (5) 根据前述特征组中至少一项的方法,其中所述放电是类电弧放电。

[0147] (6) 根据前述特征组中至少一项的方法,其中该等离子体是等离子体射流。

[0148] (7) 根据特征组6的方法,其中该等离子体射流通过等离子体喷嘴产生。

[0149] (8) 根据特征组 (7) 的方法, 其中围绕等离子体喷嘴的喷嘴出口地由惰性气体产生包覆射流。

[0150] (9) 根据前述特征组中至少一项的方法, 其中所述至少一种有机涂层前驱体化合物关于其总原子数包含少于10%的硅, 最好是少于5%的硅, 最好是不含硅。

[0151] (10) 根据前述特征组中至少一项的方法, 其中所述至少一种有机涂层前驱体化合物是环烷、萜烯或者环状碳氢化合物, 其具有至少一个氨基和/或羟基。

[0152] (11) 根据特征组 (10) 的方法, 其中该有机涂层前驱体化合物是柠檬烯、环戊醇、环辛烷或1,5-环辛二烯。

[0153] (12) 根据前述特征组中至少一项的方法, 其中该有机涂层前驱体化合物包含芳香或共轭 π -电子系。

[0154] (13) 根据前述权利要求中至少一项的方法, 其中该等离子体聚合物层具有共轭多重键。

[0155] (14) 根据特征组 (13) 的方法, 其中该共轭多重键是C-C、C-N或N-N双键或三重键。

[0156] (15) 根据特征组 (1) 至 (14) 中至少一项的方法, 其中采用等离子体喷嘴, 其包括以下部件: 形成被工艺气体流过的喷嘴通道的壳体, 设于该喷嘴通道内的电极, 对电极, 以及用于在所述电极和对电极之间施加电压以形成离开该壳体的出口的等离子体射流的高频发生器, 在所述电极和出口之间设于该喷嘴通道内的且带有内栅格结构的涂覆喷嘴头, 用于将蒸发的至少一种有机涂层前驱体化合物送入在该喷嘴头内的等离子体弛豫区内的等离子体射流中的机构。

[0157] (16) 物品, 包括具有表面和在该表面上的等离子体聚合物层的金属基材, 其特征是, 该等离子体聚合物层包含共轭多重键。

[0158] (17) 物品, 包括具有表面和在该表面上的等离子体聚合物层的金属基材, 其特征是, 该等离子体聚合物层在大气压下沉积。

[0159] (18) 根据特征 (16) 或 (17) 的物品, 其中该等离子体聚合物层是有机层。

[0160] (19) 根据特征组 (16) 或 (18) 的物品, 其中该共轭多重键是C-C、C-N或N-N双键或三重键。

[0161] (20) 根据特征组 (16) 至 (19) 中至少一项的物品, 其中该等离子体聚合物层与其总原子数相关地包含小于10%的硅, 最好小于5%的硅。

[0162] (21) 根据特征组 (20) 的物品, 其中该等离子体聚合物层不含硅。

[0163] (22) 根据特征组 (16) 至 (21) 中至少一项的物品, 其中在等离子体聚合物层的背对基材的表面上, 至少10%的表面原子具有含氧的官能团。

[0164] (23) 根据特征组 (16) 至 (22) 中至少一项的物品, 其中该等离子体聚合物层中的C:O质量之比大于2。

[0165] (24) 根据特征组 (16) 至 (23) 中至少一项的物品, 其中该等离子体聚合物层的组分关于其不含氢的总原子数包含最少50且最多90原子百分比的C、最少0且最多30原子百分比的O、和最少0且最多20原子百分比的N。

[0166] (25) 根据特征组 (16) 至 (24) 中至少一项的物品, 其中该等离子体聚合物层利用根据权利要求1至16的方法来获得。

[0167] (26) 物品, 包括具有表面和沉积在表面上的等离子体聚合物层的金属基材, 其中

该等离子体聚合物层利用根据特征组 (1) 至 (15) 的方法来获得。

[0168] (27) 电极, 包括具有表面的金属基材、在金属基材表面上的等离子体聚合物层和在等离子体聚合物层的背对基材的表面上的包含活性材料的层。

[0169] (28) 根据特征组 (27) 的电极, 其中该活性材料是磷酸铁锂 (LiFePO_4)、锂钴氧化物 (LiCoO_2)、尖晶石锂锰氧化物 (LiMn_2O_4) 或者锂镍钴锰氧化物 ($\text{Li}(\text{NixCoyMnz})\text{O}_2$)。

[0170] (29) 根据特征组 (27) 或 (28) 的电极, 其中该等离子体聚合物层根据权利要求 1 至 16 的方法可获得。

[0171] (30) 根据特征组 (27) 或 (28) 的电极, 其中该等离子体聚合物层如权利要求 17 至 25 中至少一项所限定。

[0172] (31) 电容器, 它包括具有表面的金属基材、在金属基材表面上的等离子体聚合物层和在等离子体聚合物层的背对基材的表面上的包含活性材料的层。

[0173] (32) 根据特征组 (31) 的电容器, 其中该活性材料是磷酸铁锂 (LiFePO_4)、锂钴氧化物 (LiCoO_2)、尖晶石锂锰氧化物 (LiMn_2O_4) 或者锂镍钴锰氧化物 ($\text{Li}(\text{NixCoyMnz})\text{O}_2$)。

[0174] (33) 根据特征组 (31) 或 (32) 的电容器, 其中该等离子体聚合物层根据权利要求 1 至 16 中至少一项的方法可获得。

[0175] (34) 根据特征组 (31) 或 (32) 的电容器, 其中该等离子体聚合物层如权利要求 17 至 25 中至少一项所限定。

[0176] (35) 制造根据特征组 (27) 至 (30) 中至少一项的电极的方法, 包括以下步骤: 清洁金属基材的表面, 在金属基材的表面沉积等离子体聚合物层, 并且在该等离子体聚合物层的背对基材的表面上施加活性材料, 其特征是, 该等离子体聚合物层在大气压下沉积。

[0177] (36) 根据特征组 (35) 的方法, 其中该活性材料以弥散体、尤其是悬浮体形式来施加。

[0178] (37) 根据特征组 (35) 或 (36) 的方法, 其中该活性材料是磷酸铁锂 (LiFePO_4)、锂钴氧化物 (LiCoO_2)、尖晶石锂锰氧化物 (LiMn_2O_4) 或者锂镍钴锰氧化物 ($\text{Li}(\text{NixCoyMnz})\text{O}_2$)。

[0179] (38) 根据特征组 (35) 至 (37) 中至少一项的方法, 其中该活性材料在施加之后通过压延和干燥被进一步处理。

[0180] (39) 制造根据特征组 (31) 至 (34) 中至少一项的电容器的方法, 包括以下步骤: 清洁金属基材的表面, 在金属基材表面上沉积等离子体聚合物层, 并且在等离子体聚合物层的背对基材的表面上施加活性材料, 其特征是, 该等离子体聚合物层在大气压下沉积。

[0181] (40) 根据特征组 (39) 的方法, 其中该活性材料以弥散体、尤其是悬浮体形式来施加。

[0182] (41) 根据特征组 (39) 或 (40) 的方法, 其中该活性材料是磷酸铁锂 (LiFePO_4)、锂钴氧化物 (LiCoO_2)、尖晶石锂锰氧化物 (LiMn_2O_4) 或者锂镍钴锰氧化物 ($\text{Li}(\text{NixCoyMnz})\text{O}_2$)。

[0183] (42) 根据特征组 (39) 至 (41) 中至少一项的方法, 其中该活性材料在施加之后通过压延和干燥被进一步处理。

[0184] (43) 电池单元, 其包括根据特征组 (27) 至 (30) 中至少一项的电极。

[0185] (44) 锂离子蓄电池, 其包括根据特征组 (27) 至 (30) 中至少一项的电极。

[0186] (45) 根据特征组 (1) 至 (16) 中至少一项的方法, 其中该杂环型化合物是具有选自氧、氮和硫组的杂原子的取代的或非取代的 5 环或 6 环。

[0187] (46) 根据特征组 (45) 的方法, 其中该杂环型化合物是四氢呋喃、四氢噻吩、哌啶、吡咯烷、2,3-二氢呋喃、2,5-二氢呋喃、2,3-二氢噻吩、2,5-二氢噻吩、1-吡咯啉、2-吡咯啉或者3-吡咯啉。

[0188] (47) 根据特征组 (1) 至 (16)、(45) 和 (46) 中至少一项的方法, 其中具有至少一个官能团的该碳氢化合物是具有至少一个官能团的非环状碳氢化合物, 该官能团选择C-C双键、C-C三重键和羰基, 或者是具有至少一个官能团的环状碳氢化合物, 该官能团选自C-C双键、C-C三重键、羰基、羟基和氨基。

[0189] (48) 根据特征组 (47) 的方法, 其中具有至少一个官能团的该环类碳氢化合物是具有至少两个C-C双键的非芳香化合物和/或环状酮。

[0190] (49) 根据特征组 (48) 的方法, 其中具有至少一个官能团的该环类碳氢化合物是环辛二烯、菲兰烯、柠檬烯、萜烯或醌。

[0191] (50) 根据特征组 (47) 的方法, 其中该非环状碳氢化合物是乙炔或角鲨烯。

[0192] (51) 根据特征组 (1) 至 (16) 和 (45) 至 (49) 中至少一项的方法, 其中该有机涂层前驱体化合物是杂环型化合物或具有至少一个官能团的环状碳氢化合物。

[0193] (52) 根据特征组 (4) 至 (14) 和 (45) 至 (51) 中至少一项的方法, 其中使用等离子体喷嘴, 其包括如下部件: 形成被工艺气体流过的喷嘴通道的壳体, 设于该喷嘴通道内的电极, 对电极, 用于在所述电极和对电极之间施加电压以形成离开该壳体的出口的等离子体射流的高频发生器, 在所述电极和出口之间设于该喷嘴通道内多件式涂覆喷嘴头60, 其中该涂覆喷嘴头由在下端带有出口的内部分70、外部分80和由在所述内部分70和外部分80之间形成的输入区90构成, 其中在该内部分70的下端的出口包括作为用于阻止电弧进入或类电弧放电到输入区90的机构的内结构200, 以及用于将蒸发的至少一种有机涂层前驱体化合物送入在该喷嘴头内的输入区90内的等离子体弛豫区内的等离子体射流中的机构。

[0194] (53) 根据特征组 (52) 的方法, 其中该内结构200是内栅格结构、内孔结构、最好通过一个边缘的在内部分70的下端上的出口缩窄部或者绝缘体。

[0195] (54) 根据特征组 (16) 至 (26) 中至少一项的物品, 其中该等离子体聚合物层在10至100纳米范围内的层厚情况下优选具有在2至50000欧姆之间的层电阻, 更好是小于35000欧姆的层电阻, 并且大多优选地具有小于20000欧姆的层电阻, 其中该层电阻对应于借助电化学阻抗谱在0.01赫兹下测量的阻抗。

[0196] 例子

[0197] 以下, 结合实施例来说明本发明。

[0198] 在例子中, 在使用根据本发明第一方面的方法情况下制造并研究根据本发明第三和第四方面的物品。

[0199] 具有小于1微米层厚的有机等离子体聚合物层在弛豫等离子体(余辉等离子体)中在大气压下被沉积在作为基材的铝合金上。为此采用了Plasmatrete公司的带等离子体喷嘴的大气压等离子体设备。有机前驱体化合物(20g/h环戊醇)在蒸发状态下与2nL/min的作为载气的氮气一起距喷嘴出口10毫米远地被送入等离子体余辉区。喷嘴的移动速度即喷嘴相对于基材运动的速度此时等于10m/min。在此, 还可以通过喷嘴本身在喷嘴出口处产生由惰性气体构成的包覆射流。等离子体的激活通过在射流系统中的类电弧放电并在采用氮气为工艺气体(离子化气体, 29nL/min)的情况下进行。由基材和沉积于其上的等离子体聚合

物层构成的物品在房间气氛下存放并且随后表明等离子体聚合物层的特征。在本发明范围内,单位“nL”代表表征升。标准升对应于在标准条件下占据1升体积的气体量。

[0200] 涂层的化学组成借助X射线光电子能谱(XPS)来确定(见表1)。官能团的所记录的XPS信号用拟合函数来分析并因此被量化(表2)。

[0201] 表1

[0202]

涂覆前驱体化合物	环戊醇
物质质量之比C:O	2.5:1
C(原子百分比)	63
O(原子百分比)	25
N(原子百分比)	12
其它(原子百分比)	<1

[0203] 表2

[0204]

涂覆前驱体化合物	环戊醇
脂族基(原子百分比)	27
羟基/醚基(原子百分比)	18
羰基(原子百分比)	11
碳酸酯/酯基(原子百分比)	5

[0205] 表1示出了,根据本发明方法所沉积的等离子体聚合物层关于无氢的总原子质量包含有高达63%的含碳量。此外,高达2.5:1的碳-氧比表明可以基本抑制有机涂层前驱体化合物的氧化。

[0206] 表2表明,根据本发明方法所沉积的等离子体聚合物层的表面具有大份额量的官能团。因为所述有机涂层前驱体化合物包含羟基,故大份额量的羟基和醚基意味着在等离子体聚合物层沉积后留下了一定份额量的官能团。醚基的出现可能是因为两个醇的缩合并因此也指明在本发明方法中的官能团的稳定性。表面功能性有助于等离子体聚合物层的附着强度。

[0207] 在另一实施例中,根据上述方法,将具有30纳米或90纳米层厚的有机等离子体聚合物层在弛豫等离子体(余辉等离子体)中在大气压下分别沉积在具有作为基材的600纳米厚铜层的晶圆上。作为有机前驱体化合物采用乙炔。层厚借助椭偏仪在同时沉积的硅晶圆上来确定。

[0208] 如此制造的层的层电阻按照标准通过电化学阻抗测量来确定,就像尤其在Römpf Online在线百科全书中描述的那样(<https://roempf.thieme.de/roempf4.0/do/data/RD-09-00371>,2018.01.30打开)。所述测量包含以下分别被技术人员熟悉的步骤。首先制造用于待研究的等离子体聚合物层的作为接触介质的导电性试验溶液。接着进行吸水测试并进而借助电化学阻抗谱测试在传导性基材上的待测等离子体聚合物层中的电容变化。接着进行电化学阻抗谱分析以确定层电阻。所述层的介电常数 ϵ 也将借助在1赫兹至10千赫频率范围内的电化学阻抗谱来确定。结果如表3所示。所试验的等离子体聚合物层的介电常数高值指明基材与等离子体聚合物层良好结合以及测量信号的曲线形状指明在等离子体聚合物

层中有孔。

[0209] 表3 (由三次独立测量所确定的值)

[0210]

等离子体聚合物层的层厚	在0.01赫兹时的阻抗	介电常数 ϵ
30nm $\pm$ 4	15250 $\pm$ 5200欧姆	325 $\pm$ 45
90nm $\pm$ 7	31800 $\pm$ 2600欧姆	1510 $\pm$ 185

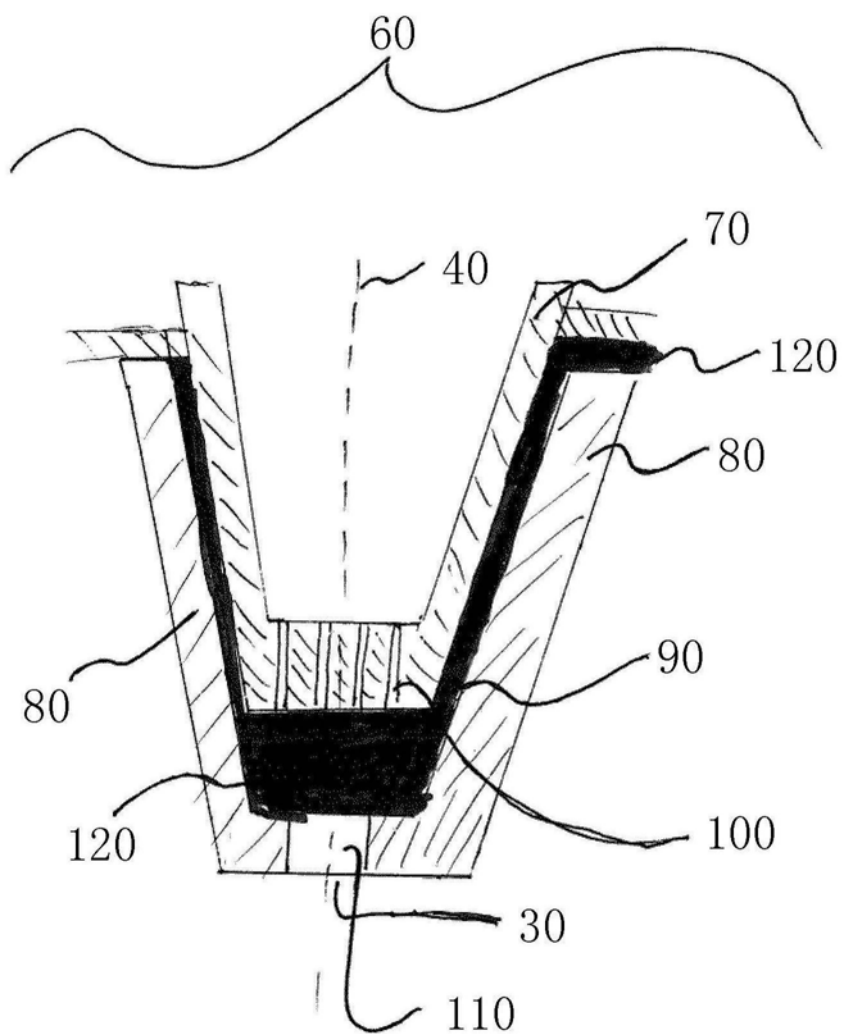


图2

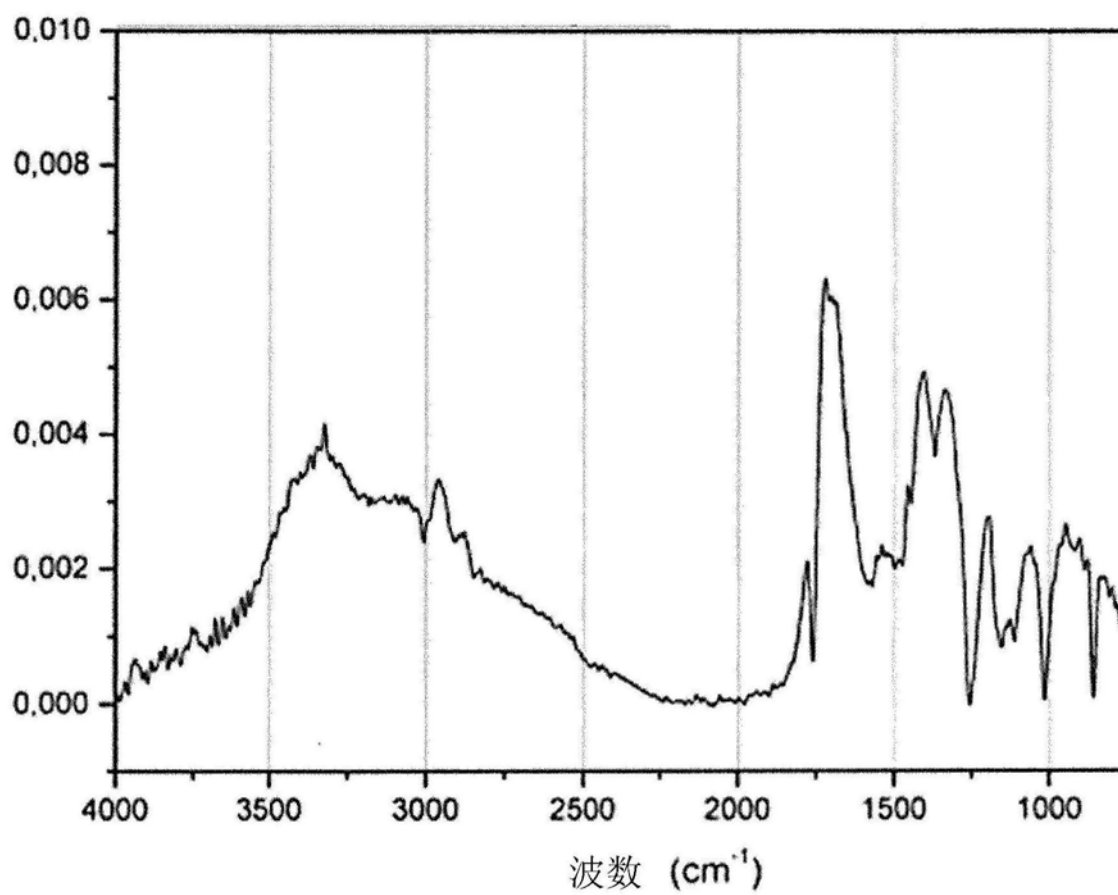


图3

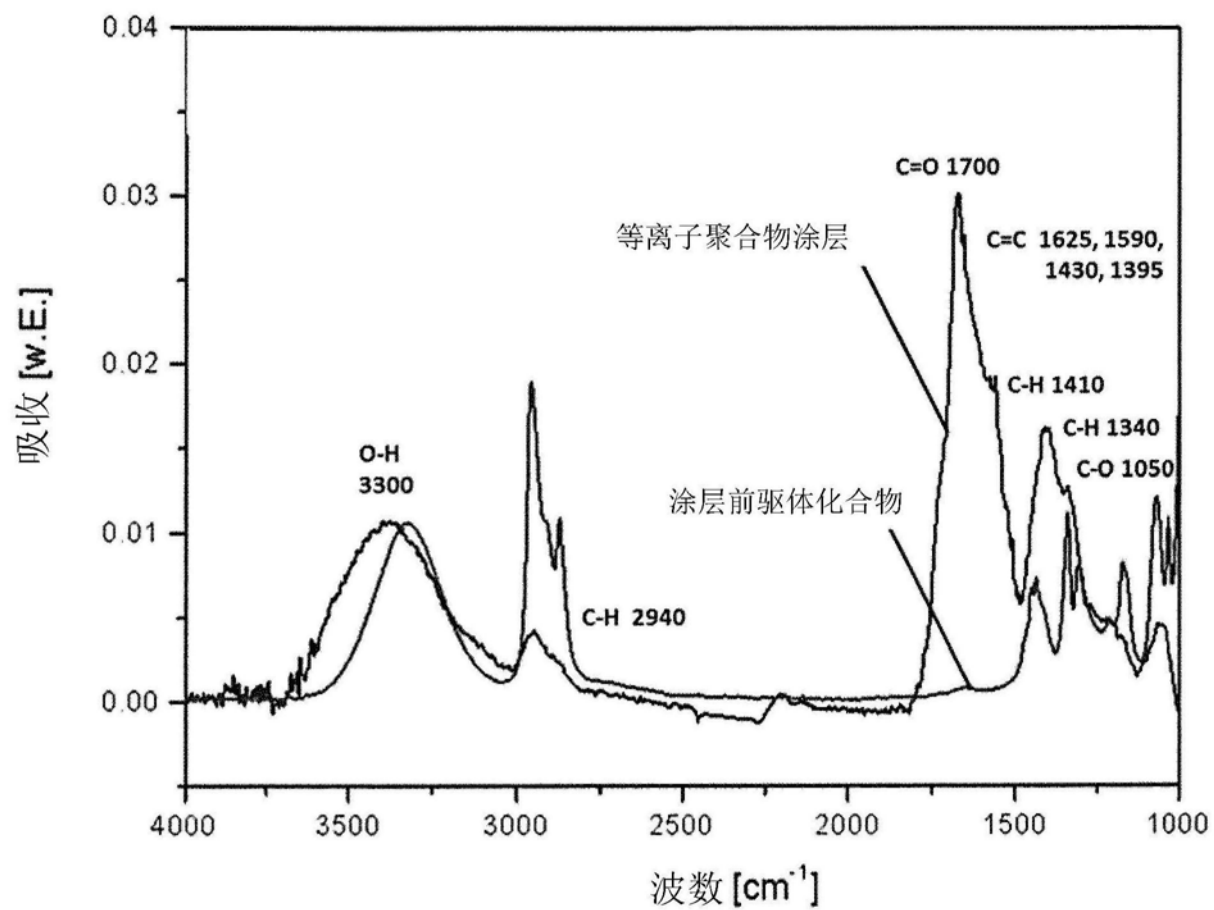


图4

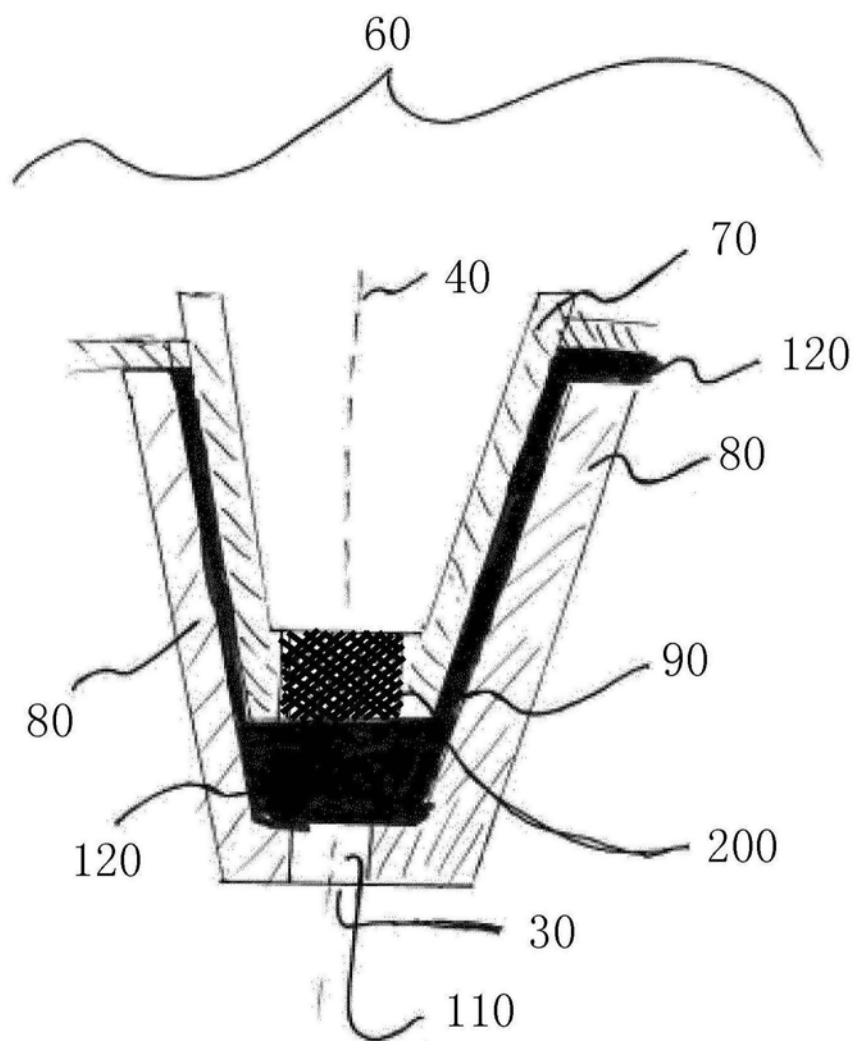


图5