



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I714594 B

(45)公告日：中華民國 110 (2021) 年 01 月 01 日

(21)申請案號：105117501

(22)申請日：中華民國 105 (2016) 年 06 月 03 日

(51)Int. Cl. : **H01M2/14 (2006.01)****H01M10/052 (2010.01)**

(30)優先權：2015/06/05 美國

62/171,313

2015/11/10 美國

14/937,442

(71)申請人：美商應用材料股份有限公司 (美國) APPLIED MATERIALS, INC. (US)
美國

(72)發明人：海爾 薩布拉曼亞 P HERLE, SUBRAMANYA P. (IN)

(74)代理人：李世章；彭國洋

(56)參考文獻：

US 2013/0260184A1

審查人員：林偉

申請專利範圍項數：23 項 圖式數：9 共 51 頁

(54)名稱

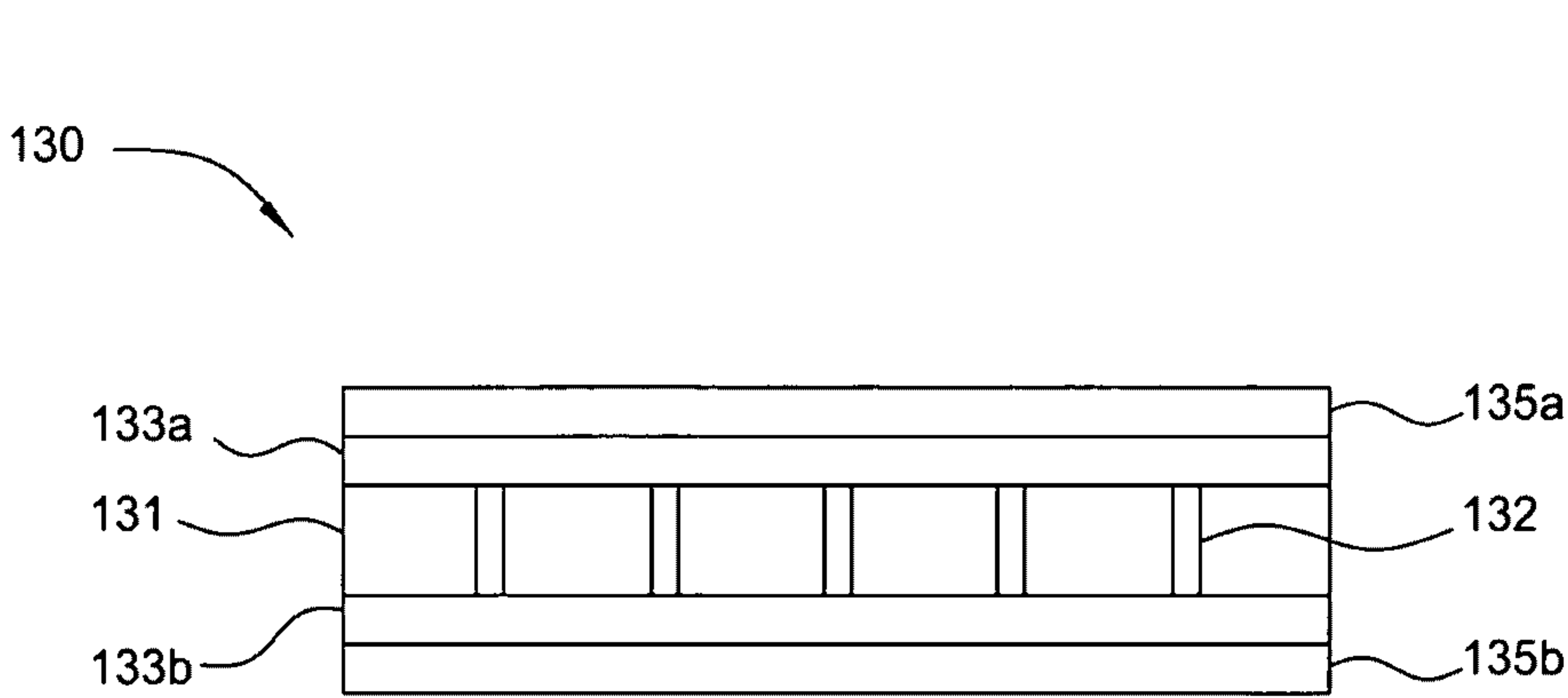
具有介電塗層之電池隔板

(57)摘要

本發明的實施例大致係關於隔板、高性能電化學裝置，例如包括上述隔板的電池和電容器，及彼之製造方法。在一實施例中，提供用於電池的隔板。隔板包含能傳導離子的基板和能傳導離子的至少一介電層。至少一介電層至少部分覆蓋基板，且具有 1 奈米至 2000 奈米的厚度。

Implementations of the present disclosure generally relate to separators, high performance electrochemical devices, such as, batteries and capacitors, including the aforementioned separators, and methods for fabricating the same. In one implementation, a separator for a battery is provided. The separator comprises a substrate capable of conducting ions and at least one dielectric layer capable of conducting ions. The at least one dielectric layer at least partially covers the substrate and has a thickness of 1 nanometer to 2,000 nanometers.

指定代表圖：



第2圖

符號簡單說明：

- 130 . . . 隔板
- 131 . . . 多孔聚合物基板
- 132 . . . 孔隙
- 133a、133b . . . 介電層
- 135a . . . 介電聚合物層
- 135b . . . 介電層



I714594

【發明摘要】

【中文發明名稱】具有介電塗層之電池隔板

【英文發明名稱】BATTERY SEPARATOR WITH DIELECTRIC COATING

【中文】

本發明的實施例大致係關於隔板、高性能電化學裝置，例如包括上述隔板的電池和電容器，及彼之製造方法。在一實施例中，提供用於電池的隔板。隔板包含能傳導離子的基板和能傳導離子的至少一介電層。至少一介電層至少部分覆蓋基板，且具有1奈米至2000奈米的厚度。

【英文】

Implementations of the present disclosure generally relate to separators, high performance electrochemical devices, such as, batteries and capacitors, including the aforementioned separators, and methods for fabricating the same. In one implementation, a separator for a battery is provided. The separator comprises a substrate capable of conducting ions and at least one dielectric layer capable of conducting ions. The at least one dielectric layer at least partially covers the substrate and has a thickness of 1 nanometer to 2,000 nanometers.

【指定代表圖】第(2)圖。

【代表圖之符號簡單說明】

130 隔板

131 多孔聚合物基板

132 孔隙

133a、133b 介電層

135a 介電聚合物層

1 3 5 b 介 電 層

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】具有介電塗層之電池隔板

【英文發明名稱】BATTERY SEPARATOR WITH DIELECTRIC COATING

【技術領域】

【0001】 本發明的實施例大致係關於隔板、高性能電化學裝置，例如包括上述隔板的電池和電容器，及彼之製造方法。

【先前技術】

【0002】 諸如電容器和鋰離子（Li-ion）電池等快速充電的高容量能量儲存裝置已用於越來越多應用，包括可攜式電子元件、醫療、運輸、電網連接大型能量儲存、可再生能源儲存和不斷電設備（UPS）。

【0003】 鋰離子電池一般包括陽極電極、陰極電極和設於陽極電極與陰極電極間的隔板。隔板係電子絕緣體，用以提供陰極和陽極電極間的物理與電氣隔離。隔板通常由微孔聚乙烯和聚烯烴製成。電化學反應期間，即充電及放電，鋰離子經由電解質傳輸通過二電極間的隔板孔隙。故高孔隙度預期可提高離子傳導性。然當循環期間形成的鋰枝晶造成電極短路時，一些高孔隙度隔板易受電氣短路影響。

【0004】 目前，電池蓄電池（cell）製造商購買隔板，再於不同處理步驟中將隔板與陽極和陰極電極層疊在一起。其他隔板製作通常係利用溼式或乾式擠出聚合物，接著拉伸以在聚合物中製造孔洞（撕扯）。隔板亦為鋰

離子電池中最昂貴的部件之一，此佔電池蓄電池材料成本的20%以上。

【0005】就大多數能量儲存應用而言，能量儲存裝置的充電時間和容量係重要參數。此外，能量儲存裝置的尺寸、重量及/或費用亦為重要限制。使用目前可用隔板有一些缺點。即，此類可用材料會限制由此材料構成的最小電極尺寸、遭受電氣短路、需要複雜的製造方法和昂貴的材料。另外，目前隔板設計往往經歷鋰枝晶生長，導致可能短路。

【0006】因此，此領域需要快速充電、高容量能量儲存裝置，並具有更小、更輕且更符合成本效益製造的隔板。

【發明內容】

【0007】本發明的實施例大致係關於隔板、高性能電化學裝置，例如包括上述隔板的電池和電容器，及彼之製造方法。在一實施例中，提供用於電池的隔板。隔板包含能傳導離子的基板和能傳導離子的至少一介電層。至少一介電層至少部分覆蓋基板，且具有1奈米至2000奈米的厚度。

【0008】在另一實施例中，提供電池。電池包含含有鋰金屬、鋰合金或鋰金屬及/或鋰合金混合物的至少一者和另一材料、錫或矽的陽極、陰極，及設在陽極與陰極間的隔板。隔板包含能傳導離子的多孔基板和能傳導離

子的至少一介電層。至少一介電層至少部分覆蓋基板，且具有1奈米至2000奈米的厚度。

【0009】 在又一實施例中，提供用於電池的隔板。隔板包含厚度為1奈米至2000奈米的至少一多孔介電層和黏附於至少一多孔介電層的微孔離子傳導聚合物基板。在一實施例中，多孔介電層係多孔氧化鋁層。在一實施例中，多孔介電層係無接著劑介電層。在一實施例中，多孔介電層的厚度為10奈米至600奈米。在一實施例中，多孔介電層的厚度為50奈米至200奈米。在一實施例中，微孔離子傳導聚合物基板的厚度為5微米至50微米。在一實施例中，微孔離子傳導聚合物基板的厚度為6微米至25微米。在一實施例中，微孔離子傳導聚合物基板係聚烯烴基材膜。在一實施例中，聚烯烴基材膜係聚乙烯基材膜。在一實施例中，氧化鋁層進一步由氧化鋇、氧化矽或它們的組合物組成。

【0010】 在再一實施例中，提供電池。電池包含含有鋰金屬或鋰合金或鋰金屬及/或鋰合金混合物的至少一者和另一材料、錫或矽的陽極、陰極及隔板。隔板包含厚度為1奈米至2000奈米的至少一多孔介電層和黏附於至少一多孔介電層的微孔離子傳導聚合物基板。在一實施例中，電池進一步包含經由隔板離子連通陽極與陰極的電解質。在一實施例中，電池進一步包含接觸陰極的正電流集電器和接觸陽極的負電流集電器，其中正電流集電器和負電流集電器各自個別包含選自由鋁（Al）、

銅 (C u)、鋅 (Z n)、鎳 (N i)、鈷 (C o)、錫 (S n)、矽 (S i)、錳 (M n)、鎂 (M g)、它們的合金和它們的組合物所組成群組的材料。

【 0 0 1 1 】 在又一實施例中，提供形成用於可充電鋰離子電池的隔板的方法。方法包含使待沉積至置於處理區的多孔離子傳導聚合物基板的材料暴露於蒸發製程、使反應氣體流入處理區，及使反應氣體與蒸發材料反應，以沉積介電層至多孔離子傳導聚合物基板的至少一部分上。在一實施例中，材料選自由鋁 (A l)、鋯 (Z r)、鈦 (H f)、鈮 (N b)、鉭 (T a)、鈦 (T i)、釔 (Y)、鐳 (L a)、矽 (S i)、硼 (B)、銀 (A g)、鉻 (C r)、銅 (C u)、銦 (I n)、鐵 (F e)、鎂 (M g)、鈣 (C a)、銦 (S r)、鋇 (B a)、鎳 (N i)、錫 (S n)、鐳 (Y b)、鋰 (L i)、鈣或上述材料的組合物所組成的群組。在一實施例中，反應氣體係選自由氧 (O₂)、臭氧 (O₃)、氧自由基 (O*)、離子化氧原子、二氧化碳 (C O₂)、氧化氮 (N O_x)、水蒸汽或上述氣體的組合物所組成群組的含氧氣體。在一實施例中，介電層係氧化鋁。在一實施例中，蒸發製程係熱蒸發製程或電子束蒸發製程。在一實施例中，使微孔離子傳導聚合物基板暴露於表面改質處理製程，以加強微孔離子傳導聚合物基板的成核/生長條件。在一實施例中，表面改質處理製程包含供應處理氣體混合物至處理區，及由處理氣體混合物形成電漿，以電漿處理至少一部分的微孔離子傳導聚合物基板，其中處理氣體混合物包含含

氧氣體、鈍氣或上述氣體的組合物。在一實施例中，方法進一步包含在使材料暴露於蒸發製程前，使微孔離子傳導聚合物基板暴露於冷卻製程。在一實施例中，冷卻製程使微孔離子傳導聚合物基板冷卻至 -20°C 與 22°C 之間。在一實施例中，冷卻製程使微孔離子傳導聚合物基板冷卻至 -10°C 與 0°C 之間。在一實施例中，蒸發製程包含讓材料接觸 1300°C 與 1600°C 之間的溫度。在一實施例中，介電層係多孔氧化鋁層。在一實施例中，介電層係無接著劑介電層。在一實施例中，介電層的厚度為1奈米至2000奈米。在一實施例中，介電層的厚度為10奈米至500奈米。在一實施例中，微孔離子傳導聚合物基板的厚度為5微米至50微米。在一實施例中，微孔離子傳導聚合物基板的厚度為6微米至25微米。在一實施例中，微孔離子傳導聚合物基板係聚烯烴基材膜。

【圖式簡單說明】

【0012】 為讓本發明的上述概要特徵更明顯易懂，可配合參考實施例說明，部分實施例乃圖示在附圖。然應注意所附圖式僅說明本發明典型實施例，故不宜視為限定本發明範圍，因為本發明可接納其他等效實施例。

【0013】 第1圖圖示根據所述實施例形成的電極結構實施例截面；

【0014】 第2圖圖示根據所述實施例，用於鋰離子電池的塗覆隔板截面；

【0015】 第3圖圖示根據所述實施例的製程流程圖，並總結用於形成電極結構的方法實施例；

【0016】 第4圖圖示根據所述實施例，用於形成隔板的網模工具示意圖；

【0017】 第5A圖至第5B圖圖示根據所述實施例，塗覆於25微米聚合物隔板的氧化鋁層的掃描式電子顯微鏡（SEM）圖；

【0018】 第6圖圖示根據所述實施例，塗覆於25微米聚合物隔板的氧化鋁層的穿透式電子顯微鏡（TEM）圖；

【0019】 第7圖圖示單層與三層隔板的電荷轉移阻抗作圖，隔板具有根據所述實施例形成的介電塗層；

【0020】 第8圖圖示基於Barrett-Joyner-Halenda（BJH）分析，先前技術隔板對比根據所述實施例的具陶瓷塗層的隔板的孔徑分佈作圖；及

【0021】 第9圖係根據所述實施例的製程流程圖，並總結另一用於形成電極結構的方法實施例。

【0022】 為助於理解，盡可能以相同的元件符號代表各圖中共同的相似元件。應理解某一實施例的元件和特徵結構當可有益地併入其他實施例，在此不另外詳述。然應注意附圖僅為舉例說明本發明實施例，故不宜視為限定本發明範圍，因為本發明可接納其他等效實施例。

【實施方式】

【0023】 下文描述隔板、包括上述隔板的高性能電化學單元和電池，及彼之製造方法。某些細節在下文與第1圖至第9圖中提出，以徹底瞭解本發明的各種實施例。下文則不提及通常與電化學單元和電池相關的其他已知結構和系統描述細節，以免不必要地讓各種實施例敘述變得晦澀難懂。

【0024】 許多圖示細節、尺寸、角度和其他特徵結構僅為舉例說明特定實施例。故在不脫離本發明的精神和範圍內，其他實施例可具有其他細節、部件、尺寸、角度和特徵結構。此外，本發明的其他實施例可不按照下述數個細節實踐。

【0025】 所述實施例將參照高速蒸發製程描述如下，高速蒸發製程可利用捲對捲(roll-to-roll)式塗佈系統施行，例如 TopMet™、SmartWeb™、TopBeam™，以上皆可取自位於美國加州聖克拉拉的應用材料公司(Applied Materials, Inc.)。其他能進行高速蒸發製程的工具亦適於受惠所述實施例。此外，任何能進行高速蒸發製程的系統皆有利。所述設備描繪僅為舉例說明，而不應推斷或解釋成限定所述實施例的範圍。亦應理解雖然在此描述捲對捲式製程，但所述實施例亦可處理分離的聚合物基板。

【0026】 「約」一詞大致表示在指明數值的 $\pm 0.5\%$ 、 1% 、 2% 、 5% 或至多 $\pm 10\%$ 以內。例如，孔徑約 10 nm 大致表示最廣泛意義的 $10\text{ nm} \pm 10\%$ ，此代表 $9.0 - 11.0$

n m。此外，「約」一詞可表示測量誤差（即受限於測量方法）或群組（例如一群孔隙）之物性的變量或平均。

【0027】 本文所用「坩堝」一詞應理解為能於加熱坩堝時，使供給至坩堝的材料蒸發的單元。換言之，坩堝定義為適於將固體材料轉換成蒸汽的單元。在本發明中，所用「坩堝」與「蒸發單元」係同義詞。

【0028】 所述材料紋理(texture)和材料孔隙度可利用氮氣吸附及脫附測量分析。比表面積可由布厄特(Brunauer-Emmett-Teller; BET)公式計算。孔隙分佈和平均孔隙可利用Barrett-Joyner-Halenda(BJH)方法由N₂吸附-脫附等溫線的吸附支線計算。

【0029】 當代可用電池，特別係鋰離子電池，使用多孔聚烯烴隔板，此易受高溫熱收縮影響，並造成正、負電極或對應電流集電器短路。隔板上的陶瓷塗層有助於抑制電極間直接接觸，亦有助於防止Li金屬相關潛在枝晶生長。當前技術領域的陶瓷塗層係利用溼式塗佈（例如縫模(slot-die)技術）陶瓷微粒而成，陶瓷微粒分散於聚合物接著劑及溶劑中以製作漿料。塗層厚度通常為約3微米，包括由聚合物結合在一起之隨機定向介電材料而形成隨機孔隙結構。現有陶瓷微粒塗佈方法因陶瓷微粒隨機定向而難以降低曲折度。另外，使用現行溼式塗佈方法很難減小目前陶瓷塗層厚度。為補償細陶瓷粉粒表面積增加，現行溼式塗佈方法需增加接著劑與溶劑

量，以降低漿料黏度。故現行溼式塗佈方法受數個問題所苦。

【0030】 從製造觀點看來，基於成本和性能考量，以乾式方法原位沉積陶瓷塗層為佳。在本發明中，薄、低離子阻抗陶瓷塗層形成在聚合物微孔基板上，其中陶瓷塗層以乾式方法使用反應蒸發金屬或金屬化合物形成。另外，陶瓷塗層可調整成預定厚度、微米/奈米結構、多層結構、形貌、孔隙結構和孔隙/陶瓷定向。

【0031】 相較於習知陶瓷塗覆隔板，所述反應蒸發技術具有下列至少一優點：(1)較薄隔板可產生較小非活化組分體積分率及相應提高能量密度和較小的跨隔板離子阻抗；(2)控制塗層厚度和形貌可提供較少曲折孔隙，而有較佳隔板性能；(3)陶瓷的孔隙表面可增強整體電解質的離子傳導性；(4)適當加工的陶瓷塗覆隔板可加強X光偵測，以測定製造缺陷；及(5)隔板的高電壓穩定性和抗穿刺性可藉由奈米複合物塗佈控制達成。奈米表面加工可加強抑制陶瓷塗覆隔板性質的鋰枝晶，以達成均質鋰金屬沉積及在循環期間剝除。

【0032】 第1圖圖示根據本發明實施例，具塗覆隔板的示例性Li離子電池結構。蓄電池100具有正電流集電器110、正電極120、塗覆隔板130、負電極140和負電流集電器150。注意第1圖所示電流集電器為延伸超出堆疊，但電流集電器未必延伸超出堆疊，延伸超出堆疊的部分可用作耳片。

【0033】 正電極120和負電極140各自的電流集電器110、150可為相同或不同電子導體。電流集電器110、150可包含的金屬實例包括鋁(Al)、銅(Cu)、鋅(Zn)、鎳(Ni)、鈷(Co)、錫(Sn)、矽(Si)、錳(Mn)、鎂(Mg)、上述金屬的合金和上述金屬的組合物。在一實施例中，電流集電器110、150的至少一者係有孔的。另外，電流集電器可為任何形狀因子(例如金屬箔、片或板)、形狀和微觀/巨觀結構。通常，在方形蓄電池中，耳片由和電流集電器一樣的材料形成，且可在製造堆疊期間形成或後來增設。除電流集電器110、150外的所有部件都含有鋰離子電解質。

【0034】 負電極140或陽極可為任何與正電極120相容的材料。負電極140的能量容量可大於或等於372毫安小時/克(mAh/g)，較佳為 ≥ 700 mAh/g，最佳為 ≥ 1000 mAh/g。負電極140可由鋰金屬箔或鋰合金箔(例如鋰鋁合金)、或鋰金屬箔及/或鋰合金與諸如碳(例如焦炭、石墨)、鎳、銅、錫、銮、矽、它們的氧化物或它們的組合物等材料的混合物構成。負電極140包含含鋰嵌入化合物或含鋰插入化合物。

【0035】 正電極120或陰極可為任何與陽極相容的材料，及可包括嵌入化合物、插入化合物或電化學活化聚合物。適合的嵌入化合物例如包括含鋰的金屬氧化物、 MoS_2 、 FeS_2 、 MnO_2 、 TiS_2 、 NbSe_3 、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 、 V_6O_{13} 和 V_2O_5 。適

合的聚合物例如包括聚乙炔、聚吡咯、聚苯胺和聚噻吩。正電極120或陰極可由層狀氧化物（例如氧化鋰鈷）、橄欖石（例如磷酸鐵鋰）或尖晶石（例如氧化鋰錳）製成。示例性含鋰氧化物可為層狀（例如氧化鋰鈷（ LiCoO_2 ））或混合金屬氧化物，例如 $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-2x}\text{MnO}_2$ 、 LiNiMnCoO_2 （「NMC」）、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05})\text{O}_2$ 、 LiMn_2O_4 ，及摻雜富含鋰的層狀-層狀材料，其中x係零或非零數字。示例性磷酸鹽可為鐵橄欖石（ LiFePO_4 ）和變異體，例如 $\text{LiFe}_{(1-x)}\text{Mg}_x\text{PO}_4$ 、 LiMoPO_4 、 LiCoPO_4 、 LiNiPO_4 、 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 LiVOPO_4 、 LiMP_2O_7 或 $\text{LiFe}_{1.5}\text{P}_2\text{O}_7$ ，其中x係零或非零數字。示例性氟磷酸鹽可為 LiVPO_4F 、 LiAlPO_4F 、 $\text{Li}_5\text{V}(\text{PO}_4)_2\text{F}_2$ 、 $\text{Li}_5\text{Cr}(\text{PO}_4)_2\text{F}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ 或 $\text{Li}_2\text{NiPO}_4\text{F}$ 。示例性矽酸鹽可為 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 或 $\text{Li}_2\text{VOSiO}_4$ 。示例性非鋰化合物為 $\text{Na}_5\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ 。

【0036】根據本發明，在一些鋰離子蓄電池實施例中，鋰包含在負電極處的碳石墨（ LiC_6 ）晶體結構原子層內和在正電極處的氧化鋰錳（ LiMnO_4 ）或氧化鋰鈷（ LiCoO_2 ）內，但在一些實施例中，負電極易可包括鋰吸收材料，例如矽、錫等。雖然所示蓄電池為平面結構，但也可將層堆疊捲成圓柱；另外，可形成其他蓄電池構造（例如方形蓄電池、鈕扣型蓄電池）。

【0037】 注入蓄電池部件120、130、140的電解質可包含液體/膠體或固體聚合物，且可各不相同。在一些實施例中，電解質主要包括鹽類和介質（例如在液體電解質中，介質可指溶劑；在膠體電解質中，介質可為聚合物基質）。鹽類可為鋰鹽。鋰鹽例如包括 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ 、 LiBF_6 與 LiClO_4 、BETTE電解質（商業上可取自位於美國明尼蘇達州Minneapolis的3M公司）和它們的組合物。溶劑例如包括碳酸乙烯酯（EC）、碳酸丙烯酯（PC）、EC/PC、2-MeTHF（2-甲基四氫呋喃）/EC/PC、EC/DMC（碳酸二甲酯）、EC/DME（二甲基乙烷）、EC/DEC（碳酸二乙酯）、EC/EMC（碳酸甲乙酯）、EC/EMC/DMC/DEC、EC/EMC/DMC/DEC/PE、PC/DME和DME/PC。聚合物基質例如包括PVDF（聚偏氟乙烯）、PVDF:THF（PVDF:四氫呋喃）、PVDF:CTFE（PVDF:氯三氟乙烯）、PAN（聚丙烯腈）和PEO（聚環氧乙烷）。

【0038】 第2圖圖示根據所述實施例，用於鋰離子電池的塗覆隔板130的截面。塗覆隔板130包含：能傳導離子的多孔（例如微孔）聚合物基板（例如隔膜）131，並具有孔隙132和第一介電層133a與可選的第二介電層133b（統稱介電層133）置於多孔聚合物基板131的相對表面。在一些實施例中，多孔聚合物基板本身不需傳導離子，然一旦填充電解質（液體、膠體、固體、組

合物等)，多孔基板結合電解質便可傳導離子。雖然圖示第一介電層 133a 和第二介電層 133b，但應理解在一些實施例中，只存有第一介電層 133a。介電層 133 至少適於防止電子短路（例如陽極與陰極直接或物理接觸）及阻止枝晶生長。多孔聚合物基板 131 至少適於阻擋（或停止）離子在熱散逸時在陽極與陰極間傳導（或流動）。塗覆隔板 130 的介電層 133 應充分導電，讓離子在陽極與陰極間流動，使蓄電池得產生預定電流量。多孔聚合物基板 131 和介電層 133 彼此應良好黏附，即不應分離。如所述，介電層 133 係利用蒸發技術形成在多孔聚合物基板 131 上。

【0039】 在一實施例中，多孔聚合物基板係微孔離子傳導聚合物基板。在一實施例中，多孔聚合物基板係多層聚合物基板。在一實施例中，孔隙 132 係微孔。在一些實施例中，多孔聚合物基板 131 由任何市售聚合物微孔基材膜（例如單或多層）組成，例如 Polypore（美國北卡羅來納州 Charlotte 的 Celgard 公司）、Toray Tonen（電池隔膜；BSF）、SK Energy（鋰離子電池隔板；LiBS）、Evonik 工業（SEPARION® 陶瓷隔膜）、Asahi Kasei（Hipore™ 聚烯烴平坦化膜基材膜）、DuPont（Energain®）等製造的產品。在一些實施例中，多孔聚合物基板 131 的孔隙度為 20% 至 80%（例如 28% 至 60%）。在一些實施例中，多孔聚合物基板 131 的平均孔徑為 0.02 至 5 微米（例如 0.08 至 2

微米)。在一些實施例中，多孔聚合物基板131的哥雷數(Gurley Number)為15至150秒(哥雷數係指10立方公分(cc)空氣在12.2吋水柱下通過1平方吋基材膜所需的時間)。在一些實施例中，多孔聚合物基板131為聚烯烴。示例性聚烯烴包括聚丙烯、聚乙烯或它們的組合物。

【0040】介電層133包含一或更多介電材料。介電材料可為陶瓷材料。陶瓷材料可為氧化物。介電材料可選自如氧化鋁(Al_2O_3)、 AlO_x 、 AlO_xN_y 、 AlN (在氮環境中沉積鋁)、碳酸鈣(CaCO_3)、二氧化鈦(TiO_2)、 SiS_2 、 SiPO_4 、氧化矽(SiO_2)、氧化鋯(ZrO_2)、 MgO 、 TiO_2 、 Ta_2O_5 、 Nb_2O_5 、 LiAlO_2 、 BaTiO_3 、 BN 、離子傳導石榴石、離子傳導鈣鈦礦、離子傳導反鈣鈦礦、多孔玻璃陶瓷等或上述材料的組合物。在一實施例中，介電材料係選自由多孔氧化鋁、多孔 ZrO_2 、多孔 SiO_2 、多孔 MgO 、多孔 TiO_2 、多孔 Ta_2O_5 、多孔 Nb_2O_5 、多孔 LiAlO_2 、多孔 BaTiO_3 、離子傳導石榴石、反離子傳導鈣鈦礦、多孔玻璃介電質或它們的組合物所組成群組的材料。介電層133係無接著劑介電層。在一些實施例中，介電層133係多孔氧化鋁層。

【0041】在一些實施例中，介電層按介電層總重量計包含約50重量%至約100重量%的氧化鋁，例如約75重量%至約100重量%、約85重量%至約100重量%的氧化鋁。

【0042】 在一些實施例中，介電材料與在氧化大氣中蒸發的玻璃摻混。例如， SiO_2 可引入 Al_2O_3 ，以修改介電層的物性（例如可撓性、抗裂韌性）。

【0043】 在一些實施例中，介電層133包含複數個介電柱狀凸部。介電柱狀凸部可具花菜形狀。介電柱狀凸部的直徑可從柱狀凸部底部（例如柱狀凸部接觸多孔基板處）擴展到柱狀凸部頂部。介電柱狀凸部一般包含介電晶粒。奈米結構輪廓或通道通常形成在介電晶粒之間。

【0044】 在一些實施例中，複數個介電柱狀凸部包含各種孔隙度形式中的一或更多種。在一些實施例中，介電層133的柱狀凸部在介電材料的柱狀凸部間形成奈米孔結構。在一實施例中，奈米孔結構具有平均孔徑或直徑小於約10奈米（例如約1奈米至約10奈米、約3奈米至約5奈米）的複數個奈米孔隙。在另一實施例中，奈米孔結構具有平均孔徑或直徑小於約5奈米的複數個奈米孔隙。在一實施例中，奈米孔結構具有直徑約1奈米至約20奈米（例如約2奈米至約15奈米、或約5奈米至約10奈米）的複數個奈米孔隙。奈米孔結構將使介電層133的表面積顯著增加。奈米孔結構的孔隙可當作液體電解質貯槽，並提供過量表面積供離子傳導。不侷限於理論，咸信限制在奈米孔結構內的電解質液體/膠體行為類似固體電解質。

【0045】 在一些實施例中，相較於由相同材料形成的實心膜，介電層133的孔隙度為至少10%、15%、20%、

25%、30%、35%、40%、45%、50%、55%、60%或65%，且相較於由相同材料形成的實心膜，孔隙度至少高達15%、20%、25%、30%、35%、40%、45%、50%、55%、60%、65%或70%。

【0046】由於孔隙度容易估計，故常採用。然曲折度係描繪鋰擴散路徑的直接測量法。曲折度描繪Li在多孔介質中擴散的曲折路徑。例如，若沿直線路徑擴散，則曲折度等於1。曲折度因介電層內複雜幾何形狀而不易測量（即無規微粒形狀、廣泛粒徑分佈等）。威信直的加工曲折度（即引入「直線」路徑或通道）係可取的。相較於利用目前已知縫模技術或其他漿料沉積技術形成的介電層，利用所述蒸發製程形成的介電層顯現較小曲折度。

【0047】介電層133可為厚度1奈米至2000奈米的塗層或不連續層（例如10奈米至600奈米、50奈米至200奈米、100奈米至150奈米）。多孔聚合物基板131較佳為厚度5微米至50微米的分離基材膜（例如6微米至25微米）。塗覆隔板130的整體厚度為5微米至60微米（例如6微米至50微米、12微米至25微米）。

【0048】塗覆隔板可具有任何適合總比表面積。例如，在不同實施例中，總比表面積可為至少5平方公尺/克（ m^2/g ）、10 m^2/g 、20 m^2/g 、30 m^2/g 、40 m^2/g 、50 m^2/g 、60 m^2/g 、70 m^2/g 、80 m^2/g 、90 m^2/g 、100 m^2/g 、200 m^2/g 、300 m^2/g 、400 m^2/g 、500

m^2/g 、 $600\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $700\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $800\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $900\text{ m}^2/\text{g}$
或 $1000\text{ m}^2/\text{g}$ 、或上述任二值界定範圍。

【0049】塗覆隔板可具有任何適合累加孔隙面積。例如，在不同實施例中，累加孔隙面積可為至少 $5\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $10\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $20\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $30\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $40\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $41\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $42\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $43\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $44\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $45\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $46\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $47\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $48\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $49\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $50\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $51\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $52\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $53\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $54\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $55\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $56\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $57\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $58\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $59\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $60\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $61\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $62\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $63\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $64\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $65\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $66\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $67\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $68\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $69\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $70\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $80\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $90\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $100\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $200\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $300\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $400\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $500\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $600\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $700\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $800\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $900\text{ m}^2/\text{g}$ 或 $1000\text{ m}^2/\text{g}$ 、或上述任二值界定範圍。

【0050】塗覆隔板可具有任何適合總孔隙體積。例如，在不同實施例中，總孔隙體積可為至少 0.5 立方公分/克（ cm^3/g ）、 $0.54\text{ cm}^3/\text{g}$ 、 $0.55\text{ cm}^3/\text{g}$ 、 $0.56\text{ cm}^3/\text{g}$ 、 $0.6\text{ cm}^3/\text{g}$ 、 $0.61\text{ cm}^3/\text{g}$ 、 $0.62\text{ cm}^3/\text{g}$ 、 $0.63\text{ cm}^3/\text{g}$ 、 $0.64\text{ cm}^3/\text{g}$ 、 $0.65\text{ cm}^3/\text{g}$ 、 $0.66\text{ cm}^3/\text{g}$ 、 $0.67\text{ cm}^3/\text{g}$ 、 $0.68\text{ cm}^3/\text{g}$ 、 $0.69\text{ cm}^3/\text{g}$ 、 $0.7\text{ cm}^3/\text{g}$ 、 $0.75\text{ cm}^3/\text{g}$ 、 $0.8\text{ cm}^3/\text{g}$ 、 $0.86\text{ cm}^3/\text{g}$ 、 $0.87\text{ cm}^3/\text{g}$ 、 $0.9\text{ cm}^3/\text{g}$ 、 $1\text{ cm}^3/\text{g}$ 、 $1.1\text{ cm}^3/\text{g}$ 、 $1.2\text{ cm}^3/\text{g}$ 、 $1.3\text{ cm}^3/\text{g}$ 、 $1.4\text{ cm}^3/\text{g}$ 、 $1.5\text{ cm}^3/\text{g}$ 、 $1.6\text{ cm}^3/\text{g}$ 、 $1.7\text{ cm}^3/\text{g}$ 、 $1.8\text{ cm}^3/\text{g}$ 、 $1.9\text{ cm}^3/\text{g}$ 、

$2 \text{ cm}^3/\text{g}$ 、 $2.1 \text{ cm}^3/\text{g}$ 或 $2.2 \text{ cm}^3/\text{g}$ 、或上述任二值界定範圍。

【0051】 在一實施例中，第一介電聚合物層135a和可選的第二介電層135b（統稱135）形成在介電層133的相對表面，以進一步加強終端裝置（例如電池）的電化學性能。聚合物可選自目前鋰離子電池產業所用聚合物。可用於形成介電聚合物層的聚合物實例包括聚偏氟乙烯（PVDF）、聚環氧乙烷（PEO）、聚丙烯腈（PAN）、羧甲基纖維素（CMC）、苯乙烯丁二烯橡膠（SBR）和上述聚合物的組合物，但不以此為限。不侷限於理論，咸信在裝置製造期間，介電聚合物層會吸取Li傳導電解質而形成膠體，此有益於形成良好固態電解質界面（SEI），並有助於降低阻抗。介電聚合物層135可由浸塗、縫模塗佈、凹版塗佈或印刷形成。聚合物亦可利用Applied Materials Metacoat裝備形成。介電聚合物層的厚度可為約5奈米至約1微米。

【0052】 就由聚丙烯-聚乙烯-聚丙烯（PP-PE-PP）三層製成的隔板而言，可選擇加強PP-PE界面接合，並沉積介電層至PP或PE頂部來增強隔板的熱與機械穩定性，及整合三層隔板與PP-PE間介電層。

【0053】 第3圖圖示根據所述實施例的製程流程圖，並總結用於形成電極結構的方法300的實施例，例如第1圖所示蓄電池100。

【0054】在方塊310中，使微孔離子傳導聚合物基板選擇性接觸表面改質處理，以加強多孔聚合物基板131的成核/生長條件。在一些實施例中，表面改質處理製程係電漿處理製程（例如電暈放電處理製程）。在方塊310中進行的表面改質處理製程包括供應處理氣體混合物至處理區。接著由處理氣體混合物形成電漿來電漿處理多孔聚合物基板131的上表面，使多孔聚合物基板131的至少一部分活化成激態，以形成具處理上表面的經處理之多孔聚合物基板131，進而加強後續沉積介電層133的成核/生長條件。

【0055】在一實施例中，處理氣體混合物包括含氧氣體、鈍氣（例如氬、氦）或上述氣體的組合物的至少一者。在一實施例中，供應至處理區的含氧氣體包括氧（ O_2 ）、臭氧（ O_3 ）、氧自由基（ O^* ）、離子化氧原子、二氧化碳（ CO_2 ）、氧化氮（ NO_x ）、水蒸汽或上述氣體的組合物的至少一者。可使用其他含氧氣體。

【0056】根據本發明涉及氧化的實施例，氣源經由質量流量控制器供應氧氣（ O_2 ）至臭氧發生器，以將大量氧轉化成臭氧（ O_3 ）。所得 O_2 和 O_3 及也許一些氧自由基 O^* 與離子化氧原子或分子的氧系混合物輸送到處理區。氧系氣體在處理區內與多孔聚合物基板131的表面反應，基板已加熱達預定較佳低溫。臭氧係介穩分子，且會依反應 $O_3 \rightarrow O_2 + O^*$ 自發快速解離，其中 O^* 係自由

基並很快與任何可被氧化的材料反應。臭氧發生器可以一些形式實行，包括電容或感應耦合電漿或UV燈源。

【0057】 在高臭氧濃度下，多孔聚合物基板131不需大幅度加熱便達到相當高的氧化速率。高臭氧濃度亦容許臭氧分壓降低。高臭氧分率容許在小於20托耳的壓力下進行臭氧氧化。應理解上述表面改質技術僅為舉例說明，其他可達到預定表面改質目的的表面改質技術亦可採用。例如，在一些實施例中，此製備可包括使隔板暴露於電暈處理、化學處理（例如使用氧化劑）或使聚電解質(polyelectrolyte)吸附或接枝至隔板表面。可期望具有帶電隔板以用於第一層帶相反電荷材料接合至隔板。

【0058】 在一些實施例中，表面改質處理製程係電子束處理製程。塗佈微孔離子傳導聚合物基板前，電子束源導向微孔離子傳導聚合物基板表面。電子束源可為線源。發射電子束的電子束裝置通常改造使電子束影響橫跨微孔離子傳導聚合物基板整個寬度，由於微孔離子傳導聚合物基板縱向移動，故微孔離子傳導聚合物基板的整個表面（一側）經電子束處理。電子束裝置例如為電子源，例如泛射式電子槍、線性電子槍、電子束等。用於電子源的氣體可為氬、 O_2 、 N_2 、 CO_2 或He，更特別係 O_2 、 N_2 、 CO_2 或He。

【0059】 經發射電子處理的微孔離子傳導聚合物基板分別遭物理性、結構性改變，以改善微孔離子傳導聚合物基板與隨後沉積介電層間的黏附性。以1千電子伏特

(keV) 至 15 keV 的能量提供電子，可達成預定作用，更典型為 5 keV 至 10 keV ，例如 6 keV 、 7 keV 、 8 keV 或 9 keV 。典型電流為 20 mA 至 1500 mA ，例如 500 mA 。

【0060】在方塊320中，使多孔聚合物基板131選擇性接觸冷卻製程。在一實施例中，多孔聚合物基板131可冷卻至 -20°C 至室溫（例如 20°C 至 22°C ）之間的溫度（例如 -10°C 至 0°C ）。在一些實施例中，藉由冷卻微孔離子傳導聚合物基板經過的鼓輪，可使多孔聚合物基板131冷卻。其他主動冷卻手段可用於冷卻微孔離子傳導聚合物基板。蒸發製程期間，多孔聚合物基板131可能暴露於超過 1000°C 的溫度，故最好在方塊330的蒸發製程前冷卻多孔聚合物基板131。

【0061】在方塊330中，使待沉積至多孔聚合物基板131的材料接觸蒸發製程，以蒸發待於處理區沉積的材料。蒸發材料可選自由鋁（Al）、鋯（Zr）、鈦（Hf）、鈮（Nb）、鉭（Ta）、鈦（Ti）、釔（Y）、鐳（La）、矽（Si）、硼（B）、銀（Ag）、鉻（Cr）、銅（Cu）、銦（In）、鐵（Fe）、鎂（Mg）、鈣（Ca）、銦（Sr）、鋇（Ba）、鎳（Ni）、錫（Sn）、鐳（Yb）、鋰（Li）、鈣（Ca）或上述材料的組合物所組成的群組。通常，待沉積材料為金屬，例如鋁。另外，蒸發材料亦可為二或更多金屬的合金。蒸發材料係在蒸發期間蒸發的材料，並且塗覆微孔離子傳導聚合物基板。待沉積材料（例如鋁）可

提供於坩堝。鋁例如可由熱蒸發技術或電子束蒸發技術蒸發。

【0062】 在一些實施例中，蒸發材料如引線般供給至坩堝。在此情況下，供給速率及/或引線直徑需選擇以達成蒸發材料與反應氣體的期望比率。在一些實施例中，供給坩堝的供給引線直徑選定為0.5毫米（mm）至2.0 mm（例如1.0 mm至1.5 mm）。該等尺度可參考由蒸發材料製成的數個供給引線。典型引線供給速率為50公分/分鐘至150公分/分鐘（例如70公分/分鐘至100公分/分鐘）。

【0063】 坩堝經加熱以產生蒸汽，蒸汽與在方塊340中供應的反應氣體反應，致使介電層133塗覆多孔聚合物基板131。通常，係藉由施加電壓至坩堝的電極來加熱坩堝，電極可設在坩堝對側。通常，根據所述實施例，坩堝材料具導電性。通常，用作坩堝材料的材料在熔化及蒸發的溫度下具溫度耐受性。通常，本發明的坩堝由選自由金屬硼化物、金屬氮化物、金屬碳化物、非金屬硼化物、非金屬氮化物、非金屬碳化物、氮化物、氮化鈦、硼化物、石墨、 TiB_2 、BN、 B_4C 和SiC所組成群組的一或更多材料製成。

【0064】 加熱蒸發坩堝，使待沉積材料熔化及蒸發。可提供電源（未圖示）連接至坩堝的第一電連接與第二電連接，以進行加熱。例如，電連接可為銅或銅合金製成的電極。藉此可利用流過坩堝主體的電流進行加熱。

根據其他實施例，亦可使用蒸發設備的輻射加熱器或蒸發設備的感應加熱單元進行加熱。

【0065】 根據本發明，蒸發單元通常可加熱達1300℃至1600℃，例如1560℃。達成方式為相應調整通過坩堝的電流或相應調整輻射。通常，坩堝材料乃選擇使坩堝穩定性不受該溫度範圍不當影響。通常，多孔聚合物基板131的速度為20公分/分鐘至200公分/分鐘，更典型為80公分/分鐘至120公分/分鐘，例如100公分/分鐘。在該等情況下，運送裝置應能以此速度運送基板。

【0066】 在方塊340中，使反應氣體流入處理區，以與蒸發材料反應，而在多孔聚合物基板的至少一部分上形成介電層。根據可結合所述其他實施例的典型實施例，反應氣體可選自由含氧氣體、含氮氣體或上述氣體的組合物所組成的群組。可偕同所述實施例使用的示例性含氧氣體包括氧(O_2)、臭氧(O_3)、氧自由基(O^*)或上述氣體的組合物。可偕同所述實施例使用的示例性含氮氣體包括 N_2 、 N_2O 、 NO_2 、 NH_3 或上述氣體的組合物。根據進一步實施例，附加氣體可加入包含反應氣體的氣體混合物，附加氣體通常為鈍氣，例如氬。藉此，通常更容易控制反應氣體量。根據可結合所述其他實施例的典型實施例，製程可在真空環境中進行，典型在大氣壓為 1×10^{-2} 毫巴至 1×10^{-6} 毫巴（例如 1×10^{-3} 毫巴或以下、 1×10^{-4} 毫巴或以下）。

【0067】 在方塊350中，對沉積介電層進行可選的沉積後處理。可選的沉積後處理可包括沉積後電漿處理，

以密化沉積介電層，附加「官能化」製程可在沉積後進行；例如，使 AlO_x 完全氧化而形成 Al_2O_3 ，或沉積聚合物材料，以增強基材膜的抗穿刺性等。

【0068】繼續沉積，直到沉積預定厚度的介電層，及自網模工具400移除塗覆隔板。應注意沉積可反覆進行，以於隔板結構兩側形成膜。

【0069】視情況而定，在方塊360中，沉積介電聚合物層至介電層上。介電聚合物層可由浸塗、縫模塗佈、凹版塗佈或印刷形成。

【0070】根據一些實施例，第2圖的隔板可利用以下製程和裝備製造。根據本發明，用於製造隔板的網模工具構造繪於第4圖，應注意此僅為概要圖示，當理解網模工具與模組的構造可依需求改變，以控制製造製程的不同製程。

【0071】介電塗覆隔板可利用本發明所述工具製造。根據一些實施例，用於形成介電塗覆隔板的網模工具包含：捲繞式系統，用以帶領隔板通過下列模組：用於沉積介電材料薄膜至隔板上的模組；其中用於沉積介電材料薄膜的模組可包括蒸發系統，例如電子束蒸發器或熱蒸發器，及薄膜轉移系統（包括大面積圖案印刷系統，例如凹版印刷系統）。在一些實施例中，工具進一步包含在沉積介電層前，用於改質隔板表面的模組，例如電漿預處理模組。在一些實施例中，工具進一步包含在沉積介電層前，用於冷卻隔板的模組。在一些實施例中，

工具進一步包含用於電漿處理介電層的模組。在一些實施例中，工具進一步包含用於在介電層上面形成保護塗層的模組。另外，在一些實施例中，工具進一步包含用於沉積鋰離子傳導聚合物、可溶於液體電解質的接著劑或鋰離子傳導介電材料至隔板孔隙內的模組。

【0072】 在第4圖中，網模工具400包含：捲盤412、414，用以將連續隔板材料片410移動通過不同處理模組：用於表面改質隔板材料410表面的模組420、用於冷卻隔板材料410的模組430、用於沉積介電層至隔板材料410的至少一表面的蒸發模組440，及用於在介電層上面形成保護塗層的模組450。區域460表示需處於控制環境的部分網模工具400，例如氮氣環境。在一些實施例中，如圖所示，成品隔板將不再收集到捲盤414上，而是直接與正、負電極等整合形成電池蓄電池。

【0073】 蒸發模組440具有處理區444，所示模組包含蒸發源442，蒸發源可置於坩堝且例如為在真空環境中的熱蒸發器或電子束蒸發器（冷）。用於供應反應氣體至處理區444的氣源470耦接處理區444。

【0074】 可包括附加模組。在一些實施例中，附加模組提供以沉積電解質可溶接著劑來填充隔板孔隙，以避免沉積時介電質積聚於孔隙，或者在一些實施例中，附加模組提供以沉積鋰離子傳導聚合物來填充隔板孔隙。

【0075】介電層能有效減少或消除電池蓄電池因熱收縮和相關隔板（例如聚烯烴隔板）撕扯而失效。在蒸發模組440中沉積介電層可依第3圖所述進行。

【0076】模組430的沉積製程可包括：就電池層沉積而言為熱噴塗、PVD沉積（例如冷電子束、濺射等）等；就聚合物（接著劑或鋰離子傳導材料）沉積而言為熱噴塗、縫模等。

【0077】模組450的保護塗層形成製程可包括：就碳酸鋰塗層而言對暴露於二氧化碳（以提供特定碳酸鹽厚度）的控制；就無機保護塗層而言為熱噴塗製程、PVD沉積製程（例如冷電子束、濺射等）等；及就聚合物塗層而言為熱噴塗製程、縫模製程等。

【0078】根據本發明實施例，例如如第1圖所示，具隔板的鋰離子電池可結合正、負電極，以形成電池。隔板與其他電池部件整合可在用於製造隔板的相同製造設施進行，或者隔板可用捲軸運輸及在他處整合。電池製造製程大致依下列進行：提供隔板、負電極和正電極；個別將隔板、負電極和正電極切割成預定尺寸的片以用於蓄電池；將耳片增設到正、負電極切片；結合正、負電極和隔板切片，以形成電池蓄電池；捲繞或堆疊電池蓄電池，以形成預定電池蓄電池構造；捲繞或堆疊後，把電池蓄電池放入罐內，抽空罐、填入電解質，然後密封。

【0079】雖然本發明實施例特別參考具石墨負電極的鋰離子電池敘述，但本發明的教示與原理可應用到其他

鋰基電池，例如Li-聚合物、Li-S、Li-FeS₂、Li金屬基電池等。就Li金屬基電池而言，例如Li-S、Li-FeS₂，需要厚Li金屬電極，Li金屬厚度取決於正電極負載。在一些實施例中，就Li-S而言，Li金屬電極為3至30微米厚，就Li-FeS₂而言為約190-200微米，且可沉積於相容基板的一或二側，例如Cu或不鏽鋼金屬箔，所述方法和工具可用於製造Li金屬電極。

【0080】 另外，在一些實施例中，可利用本發明方法和工具，直接沉積介電層薄膜（足以補償第一次電池循環時的不可逆鋰金屬損失）至負電極上，例如鋰金屬薄膜可沉積於適合導電基板（例如銅等）的石墨（具有或不具矽）層上。

【0081】 前述隔板雖主要設計用於高能可充電鋰電池，然也可用於其他電池系統，其中枝晶生長可能係一大問題。

【0082】 實例：

【0083】 以下非限定實例乃提供以進一步說明所述實施例。然該等實例無意包括一切且不擬限定所述實施例的範圍。

【0084】 以下實例係在真空網模塗佈工具進行，工具具有金屬蒸發源、電子束源、微波電漿產生器、石英厚度監測器，最大膜速為10公尺/分鐘，膜寬為280毫米，膜長為約1公里。

【 0 0 8 5 】 表 I 列 出 根 據 所 述 實 施 例 形 成 各 種 介 電 膜 的 製 程 條 件 。

表 I

		20 μm 單層膜	20 μm 三層膜	16 μm 三層膜
程式化 AlO _x 厚度	nm	45（單次掃程）	135/180（雙速度多次掃程）	45
塗佈鼓輪溫度	°C	-20	-20	-20
網模張力	N	80	80	80
底壓	毫巴	<10 ⁻⁴	<10 ⁻⁴	<10 ⁻⁴
製程壓力	毫巴	1*10 ⁻² 和 2*10 ⁻²	1.5*10 ⁻²	1.5*10 ⁻²
總氧流量	sccm	10100	9200	9000
擴散氬流量	sccm	0 和 1500	1000	1000
預處理功率	瓦	500	500	300

【 0 0 8 6 】 第 5 A 圖 至 第 5 B 圖 圖 示 根 據 所 述 實 施 例 ， 塗 覆 於 2 5 微 米 聚 合 物 隔 板 上 的 約 1 0 0 奈 米 之 氧 化 鋁 層 的 S E M 圖 。 第 5 B 圖 可 見 氧 化 鋁 介 電 層 的 柱 狀 結 構 。 亦 可 見 聚 烯 烴 層 黏 附 氧 化 鋁 層 。

【 0 0 8 7 】 第 6 圖 圖 示 根 據 所 述 實 施 例 ， 塗 覆 於 2 5 微 米 聚 合 物 隔 板 上 的 約 1 0 0 奈 米 之 氧 化 鋁 層 的 T E M 圖 。 第 6 圖 亦 可 見 柱 狀 結 構 和 形 成 於 氧 化 鋁 柱 間 的 通 道 。

【 0 0 8 8 】 第 7 圖 圖 示 單 層 與 三 層 隔 板 的 電 荷 轉 移 阻 抗 （ R_{C T} ） 作 圖 7 0 0 ， 隔 板 具 有 根 據 所 述 實 施 例 形 成 的 介 電 塗 層 。 y 軸 代 表 電 荷 轉 移 阻 抗 （ R_{C T} ） 。 x 軸 代 表 形 成

於單層與三層隔板的氧化鋁層厚度（35奈米、147奈米和172奈米）。亦使用無任何氧化鋁塗層的對照組。單層隔板用於35奈米和對照組。三層隔板用於147奈米和172奈米實例。如第7圖所示，三個介電塗覆隔板的 R_{CT} 皆小於未塗覆隔板的 R_{CT} 。

【0089】 硬幣型蓄電池的阻抗圖分析列於表II。

表 II

Li/2 隔板_1M LiPF ₆ 於 EC:EMC=1:3 中， 2%VC/Li 硬幣型 蓄電池	對照組	~35 nm AlO _x	147 nm AlO _x	500 nm AlO _x
室溫離子傳導率（西門/公分）	3.30 x 10 ⁻³	1.78 x 10 ⁻³	14.3 x 10 ⁻³	13.0 x 10 ⁻³
電荷轉移阻抗（歐姆_平方公分）	417.4	190.6	67.3	46.6

【0090】 熱收縮結果列於表III和表IV。WD係網模方向，TD係橫切方向。使用2×2平方公分切斷且具根據所述實施例沉積介電塗層的隔板材料，進行熱收縮測試。示例性隔板材料包括Celgard® PP2075（20 μm微孔單層PP基材膜）、Celgard® PP1615（16 μm微孔單層聚乙烯基材膜）、Celgard® 2320（20 μm微孔三層基材膜（PP/PE/PP））和Celgard® C210（16 μm微孔三層基材膜（PP/PE/PP））。如表III所列，120奈米介電塗層或200奈米介電塗層均未見熱收縮。

表 I I I

樣品	介電塗層 厚度	方向	原始	135℃/30 分鐘		135℃/60 分鐘	
			cm	cm	收縮%	cm	收縮%
1	120 nm	WD	2	2	0%	2	0%
		TD	2	2	0%	2	0%
2	200 nm	WD	2	2	0%	2	0%
		TD	2	2	0%	2	0%

【 0 0 9 1 】 如表 I V 所 列 ， 1 2 0 奈 米 介 電 塗 層 或 2 0 0 奈 米 介 電 塗 層 在 暴 露 於 1 6 5 ℃ 6 0 分 鐘 並 施 加 壓 力 下 均 未 見 熱 收 縮 。 然 在 暴 露 於 1 6 5 ℃ 6 0 分 鐘 且 未 施 加 壓 力 下 可 見 熱 收 縮 。

表 I V

樣品	塗 層 厚 度	方向	原始	165℃/30 分鐘		165℃/60 分鐘	
			cm	cm	收縮%	cm	收縮%
1	120 nm	WD	2	1.95	-2.5%	2	0%
		TD	2	2	0%	2	0%
2	200 nm	WD	2	1.6	-20.0%	2	0%
		TD	2	2	0%	2	0%

【 0 0 9 2 】 達 成 結 果 包 括 ： (1) 在 反 應 氧 環 境 中 ， 利 用 A 1 蒸 發 ， 於 4 0 公 分 寬 、 4 0 0 - 8 0 0 公 尺 長 網 模 （ 厚 度 為 1 6 μ m 、 2 0 μ m 和 2 5 μ m ） 的 多 孔 聚 烯 烴 隔 板 上 完 成 均 勻 的 3 0 n m 與 1 7 5 n m 厚 A 1 O _x 塗 層 ， 並 使 用 電 暈 表 面 處 理 ； (2) 利 用 膠 帶 剝 離 測 試 ， A 1 O _x 塗 層 的 黏 附 性 看 似 良 好 ； (3) A 1 O _x 塗 覆 隔 板 的 溼 潤 性 比 未 塗 覆 隔 板 佳 ； (4) 鋰 對 稱 蓄 電 池 顯 示 電 荷 轉 移 阻 抗 比 對 照 組 小 2 倍 ， 此 表 示

介電塗層孔隙給予最小阻抗；及(5)SEM截面圖顯示柱狀AlO_x結構和結晶在多孔隔板基板上呈垂直取向。

【0093】表V和表VI列出利用測試方法ISO 15901-2:2006，就厚度16 μm Celgard® PP1615隔板測定的Brunauer-Emmett-Teller (BET) 表面積分析和Barrett-Joyner-Halenda (BJH) 孔徑與體積分析。BET分析利用隨相對壓力變化的氮多層吸附測量及使用全自動分析儀來提供材料表面積評估。BET技術包含外部面積與孔隙面積評估，以測定總比表面積（單位：m²/g）而產生表面孔隙度相關資訊。BJH技術亦利用吸附及脫附技術來測定具4 V/A孔徑的孔隙面積與孔隙體積。

【0094】所列結果為未塗覆Celgard® PP1615隔板、根據所述實施例用AlO_x層塗覆一表面的Celgard® PP1615隔板和用AlO_x層塗覆Celgard® PP1615隔板的二相對側。表VI的第一欄推論自等溫線的吸附部分，表VI的第二欄推論自等溫線的脫附部分。表V和表VI所列結果證實基底材料結構（例如多孔聚烯烴層）不會被陶瓷塗佈製程改變。

表 V

材料	BET 總比表面積 (m ² /g)	BJH 吸附累加孔隙面積 (m ² /g)	BJH 脫附累加孔隙表面積 (m ² /g)
Celgard®-PP1615_16um	40.17	46.41	62.11

AlOx_1-side-coated_PP1615	34.89	41.01	56.68
AlOx_2-side-coated_PP1615	36.70	43.56	58.68

表 V I

材料	寬度 17 Å 至 3000 Å 的孔隙體 積 (cm ³ /g) (吸附)	寬度 17 Å 至 3000 Å 的孔隙體 積 (cm ³ /g) (脫附)	BJH 吸附 平均孔隙 寬 度 (4V/A) (Å)	BJH 脫附 平均孔隙 寬 度 (4V/A) (Å)
Celgard®-PP1615_16um	0.7175	0.7519	618.42	484.28
AlOx_1-side-coated_PP1615	0.6339	0.6443	618.32	454.68
AlOx_2-side-coated_PP1615	0.6610	0.6635	720.22	606.97

【 0 0 9 5 】 第 8 圖 圖 示 基 於 Barrett - Joyner - Halenda 分析，就先前技術隔板對根據所述實施例具陶瓷塗層的隔板的孔徑分佈作圖 8 0 0 。所示孔徑分佈為厚度 1 6 μ m 的未塗覆隔板、厚度 1 6 μ m 且根據所述實施例用 ~ 2 5 0 n m A l O x 塗層塗覆一表面的 Celgard® P P 1 6 1 5 隔板和厚度 1 6 μ m 且根據所述實施例用 ~ 2 0 0 n m A l O x 塗層塗覆二相對表面的 Celgard® P P 1 6 1 5 隔板。

【 0 0 9 6 】 在一些實施例中，基板具有複數個孔隙，至少一介電層不會堵住大部分孔隙。在一些實施例中，基板具有複數個孔隙，至少一介電層不會堵住 6 0 % 或以上的孔隙。例如，在不同實施例中，至少一介電層不會堵住至少 5 0 % 或以上、5 5 % 或以上、6 0 % 或以上、6 5 % 或

以上、70%或以上、75%或以上、80%或以上、85%或以上、90%或以上、或上述任二值界定範圍。

【0097】 表VII列出本發明實施例的未堵住孔隙估計值。對照組基板（標為第一欄的「對照組」）係未塗覆隔板。第二和第三欄代表基板/隔板的寬度和長度。第四欄代表標為「對照組」基板的基板質量和根據本發明塗覆基板的基板與介電塗層總質量。第7欄中未堵住孔隙估計百分比係以對照組對單層介電塗覆樣品的孔隙體積為基準。

表 VII

基板厚度(μm)	寬度(cm)	長度(cm)	質量(克)	BET表面積(m ² /g)	吸附孔隙體積(cm ³ /g)	估計未堵住孔隙(%)	脫附平均孔隙寬度(Å)	脫附總孔隙體積(cm ³ /g)
20(對照組)	5	18	0.089	65.28	0.945	100.000	579.02	0.084
20	5	18	0.095	64.07	0.907	96.016	566.45	0.086
20	5	18	0.092	66.84	0.950	100.562	568.68	0.087
16(對照組)	5	18	0.067	40.17	0.737	100.000	733.43	0.049
16	5	18	0.085	36.71	0.661	89.725	720.22	0.056
16	5	18	0.084	34.90	0.640	86.832	733.06	0.054
25(對照組)	5	18	0.116	48.64	0.612	100.000	503.26	0.071

照組)								
25	5	18	0.135	44.35	0.508	83.013	458.17	0.069

【 0 0 9 8 】 第 9 圖 係 根 據 所 述 實 施 例 的 製 程 流 程 圖 ， 並 總 結 另 一 用 於 形 成 電 極 結 構 的 方 法 9 0 0 的 實 施 例 。 方 法 9 0 0 可 用 於 如 形 成 第 2 圖 所 示 塗 覆 隔 板 1 3 0 。 方 法 9 0 0 類 似 上 述 方 法 3 0 0 ， 除 了 介 電 材 料 直 接 形 成 於 陽 極 表 面 、 陰 極 表 面 、 或 陽 極 表 面 與 陰 極 表 面 。

【 0 0 9 9 】 在 方 塊 9 1 0 中 ， 使 待 沉 積 至 正 電 極 表 面 的 材 料 蒸 發 。 方 塊 9 1 0 的 蒸 發 製 程 進 行 可 類 似 方 法 3 0 0 的 方 塊 3 3 0 的 蒸 發 製 程 。

【 0 1 0 0 】 在 方 塊 9 2 0 中 ， 使 反 應 氣 體 流 入 處 理 區 ， 以 與 蒸 發 材 料 反 應 ， 而 在 正 電 極 表 面 的 至 少 一 部 分 上 沉 積 介 電 材 料 。 方 塊 9 2 0 的 製 程 進 行 可 類 似 方 法 3 0 0 的 方 塊 3 4 0 的 蒸 發 製 程 。

【 0 1 0 1 】 在 方 塊 9 3 0 中 ， 使 待 沉 積 至 正 電 極 表 面 的 材 料 蒸 發 。 方 塊 9 3 0 的 蒸 發 製 程 進 行 可 類 似 方 法 3 0 0 的 方 塊 3 3 0 的 蒸 發 製 程 。

【 0 1 0 2 】 在 方 塊 9 4 0 中 ， 使 反 應 氣 體 流 入 處 理 區 ， 以 與 蒸 發 材 料 反 應 ， 而 在 負 電 極 表 面 的 至 少 一 部 分 上 沉 積 介 電 材 料 。 方 塊 9 4 0 的 製 程 進 行 可 類 似 方 法 3 0 0 的 方 塊 3 4 0 的 蒸 發 製 程 。

【 0 1 0 3 】 在 方 塊 9 5 0 中 ， 形 成 介 電 聚 合 物 層 至 介 電 層 上 。 方 塊 9 5 0 的 製 程 進 行 可 類 似 方 法 3 0 0 的 方 塊 3 6 0 的 製 程 。

【0104】在方塊960中，使用設在二者間的介電材料和微孔離子傳導聚合物基板，將正電極與負電極接合在一起。在介電材料形成於陽極表面與陰極表面的實施例中，電極結構具有相對側塗覆介電質的塗覆隔板。在介電材料只沉積至陽極表面或陰極表面的實施例中，電極結構具有僅一側塗覆介電材料的隔板。

【0105】雖然以上係針對本發明實施例說明，但在不脫離本發明基本範圍的情況下，當可策劃本發明的其他和進一步實施例，因此本發明範圍視後附申請專利範圍所界定者為準。

【符號說明】

【0106】

100 蓄電池

110 正電流集電器

120 正電極

130 隔板

131 多孔聚合物基板

132 孔隙

133、133a-b 介電層

135、135a 介電聚合物層

135b 介電層

140 負電極

150 負電流集電器

300 方法

3 1 0 、 3 2 0 、 3 3 0 、 3 4 0 、 3 5 0 、 3 6 0 方 塊

4 0 0 網 模 工 具

4 1 0 隔 板 材 料

4 1 2 、 4 1 4 捲 盤

4 2 0 、 4 3 0 模 組

4 4 0 蒸 發 模 組

4 4 2 蒸 發 源

4 4 4 處 理 區

4 5 0 模 組

4 6 0 區 域

4 7 0 氣 源

7 0 0 、 8 0 0 作 圖

9 0 0 方 法

9 1 0 、 9 2 0 、 9 3 0 、 9 4 0 、 9 5 0 、 9 6 0 方 塊

【生物材料寄存】

【 0 1 0 7 】 國內寄存資訊 (請依寄存機構、日期、號碼順序註記)

無

【 0 1 0 8 】 國外寄存資訊 (請依寄存國家、機構、日期、號碼順序註記)

無

【序列表】(請換頁單獨記載)

無

【發明申請專利範圍】

【第1項】 一種隔板，包含：

一基板，能傳導離子；及

至少一介電層，能傳導離子，其中：

該至少一介電層至少部分覆蓋該基板，

該至少一介電層係一無接著劑介電層，

該至少一介電層具有1奈米至2000奈米的一厚度；及

該至少一介電層包括：

複數個介電柱狀凸部，包含介電材料；及

一奈米孔結構，形成在該等介電柱狀凸部之間，且包含該介電材料。

【第2項】 如請求項1所述之隔板，其中該基板具有複數個孔隙，且該至少一介電層不會堵住60%或以上的該等孔隙。

【第3項】 如請求項1所述之隔板，其中該複數個介電柱狀凸部具有在約10至約500奈米的一範圍中的一平均直徑。

【第4項】 如請求項3所述之隔板，其中該奈米孔結構具有約1奈米至約10奈米的一範圍中的一平均孔徑。

【第5項】 如請求項4所述之隔板，其中該奈米孔結構

具有小於約 5 奈米的一平均孔徑。

【第 6 項】 如請求項 1 所述之隔板，其中該等介電柱狀凸部的至少一者具有一花菜形狀。

【第 7 項】 如請求項 1 所述之隔板，其中該介電材料係選自由多孔氮化硼、氧化鋁、多孔 ZrO_2 、多孔 SiO_2 、多孔 MgO 、多孔 TiO_2 、多孔 Ta_2O_5 、多孔 Nb_2O_5 、多孔 $LiAlO_2$ 、多孔 $BaTiO_3$ 、離子傳導石榴石、離子傳導鈣鈦礦、離子傳導反鈣鈦礦、多孔玻璃介電質與上述材料的組合物所組成群組。

【第 8 項】 如請求項 1 所述之隔板，其中該介電層係一多孔氧化鋁層。

【第 9 項】 如請求項 8 所述之隔板，其中該多孔氧化鋁層進一步由氧化鋇、氧化矽或上述各者的組合物組成。

【第 10 項】 如請求項 1 所述之隔板，其中該基板係一多孔離子傳導聚合物材料層。

【第 11 項】 如請求項 10 所述之隔板，其中該多孔離子傳導聚合物材料層係一聚烯烴基材膜。

【第 12 項】 如請求項 11 所述之隔板，其中該聚烯烴基材膜係一聚乙烯基材膜。

【第 13 項】 如請求項 1 所述之隔板，其中該介電層具有 10 奈米至 600 奈米的一範圍中的一厚度。

【第 14 項】 如請求項 13 所述之隔板，其中該介電層

具有 50 奈米至 200 奈米的一範圍中的一厚度。

【第 15 項】 如請求項 14 所述之隔板，其中該基板具有 5 微米至 50 微米的一範圍中的一厚度。

【第 16 項】 如請求項 15 所述之隔板，其中該基板具有 6 微米至 25 微米的一範圍中的一厚度。

【第 17 項】 一種電池，包含：

一陽極，含有一鋰金屬、一鋰合金、或一鋰金屬與鋰合金混合物的至少一者；

一陰極；及

如請求項 1 所述之隔板，設在該陽極與該陰極之間。

【第 18 項】 如請求項 17 之電池，進一步包含：

一電解質，經由該隔板離子連通該陽極與該陰極。

【第 19 項】 如請求項 17 之電池，進一步包含：

一正電流集電器，接觸該陰極；及

一負電流集電器，接觸該陽極、其中該正電流集電器和該負電流集電器各自個別包含選自由鋁（Al）、銅（Cu）、鋅（Zn）、鎳（Ni）、鈷（Co）、錫（Sn）、矽（Si）、錳（Mn）、鎂（Mg）、上述材料的合金和上述材料的組合物所組成群組的一材料。

【第 20 項】 如請求項 17 之電池，其中該陽極進一步包含選自碳、鎳、銅、錫、銮、矽和上述材料的組合物所組成群組的材料。

【第21項】 一種隔板，包含：

一微孔基板，具有一表面且能傳導離子；及

一多孔氧化鋁層，能傳導離子且包括：

一第一表面，接觸該微孔基板的該表面，及

一第二表面，相對於該第一表面，其中：

該多孔氧化鋁層係一無接著劑層；

該多孔氧化鋁層具有 1 奈米至 2000 奈米的一厚度；及

該多孔氧化鋁層包括：

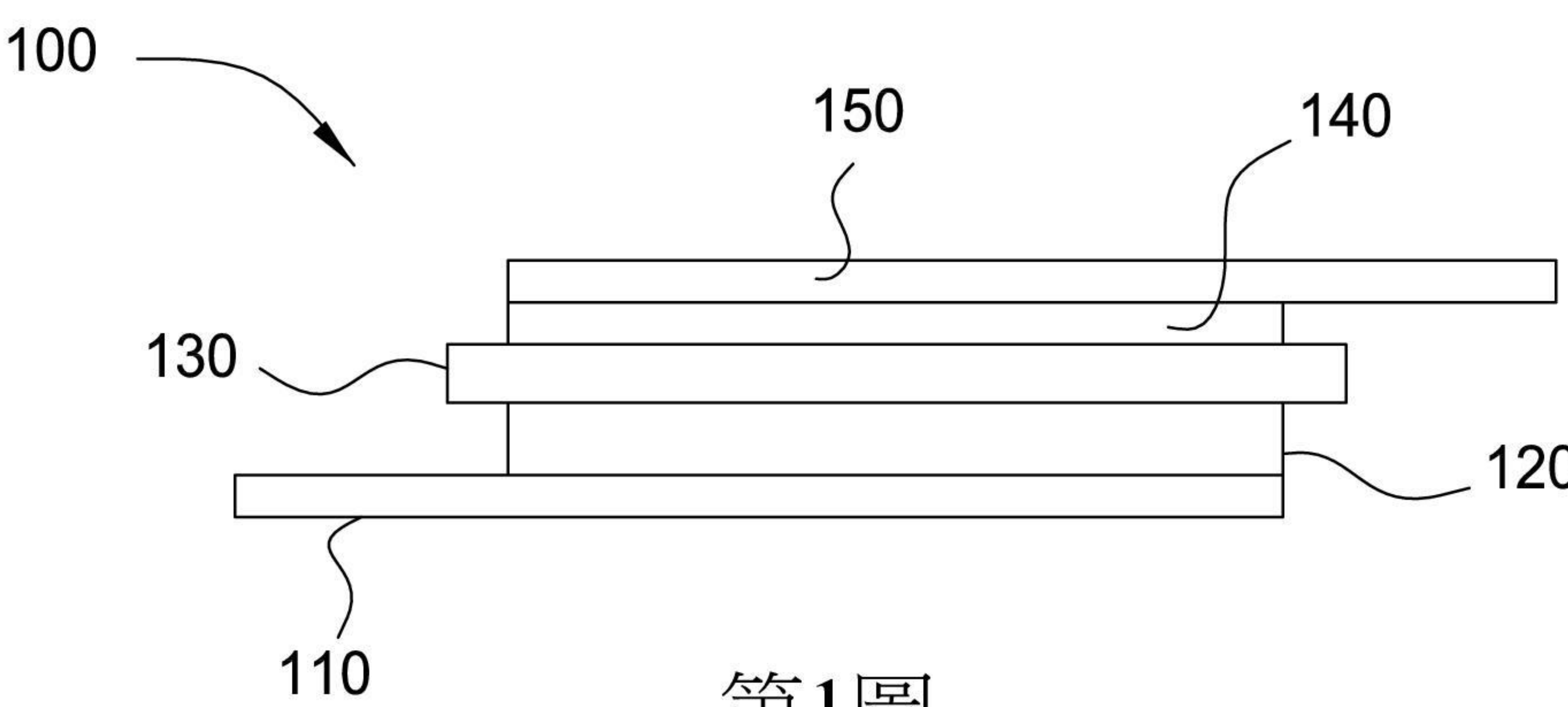
複數個介電柱狀凸部，自該第一表面延伸至該第二表面，且包含多孔氧化鋁；及

一奈米孔結構，形成在該等介電柱狀凸部之間，且包含多孔氧化鋁。

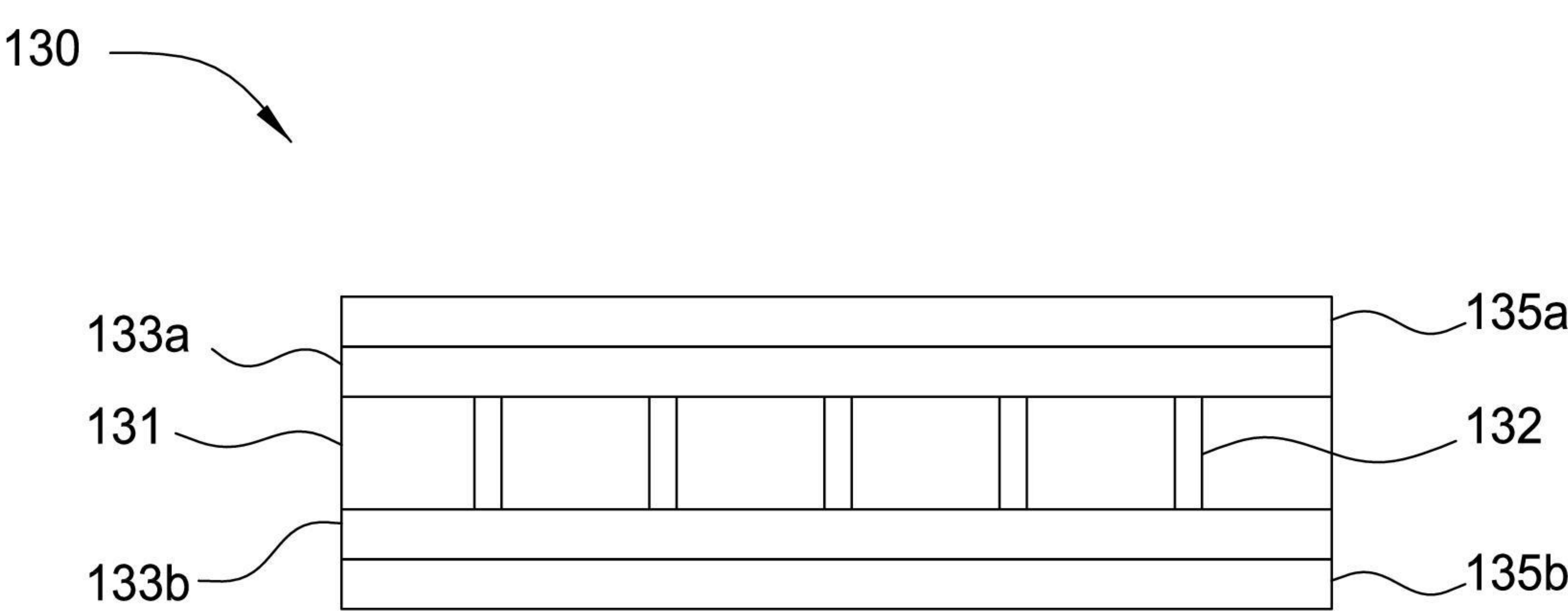
【第22項】 如請求項 21 所述之隔板，其中該複數個介電柱狀凸部具有在約 10 至約 500 奈米的一範圍中的一平均直徑，且該奈米孔結構具有約 1 奈米至約 10 奈米的一範圍中的一平均孔徑。

【第23項】 如請求項 21 所述之隔板，進一步包括一介電聚合物層，該介電聚合物層形成於該多孔氧化鋁層的該第二表面上。

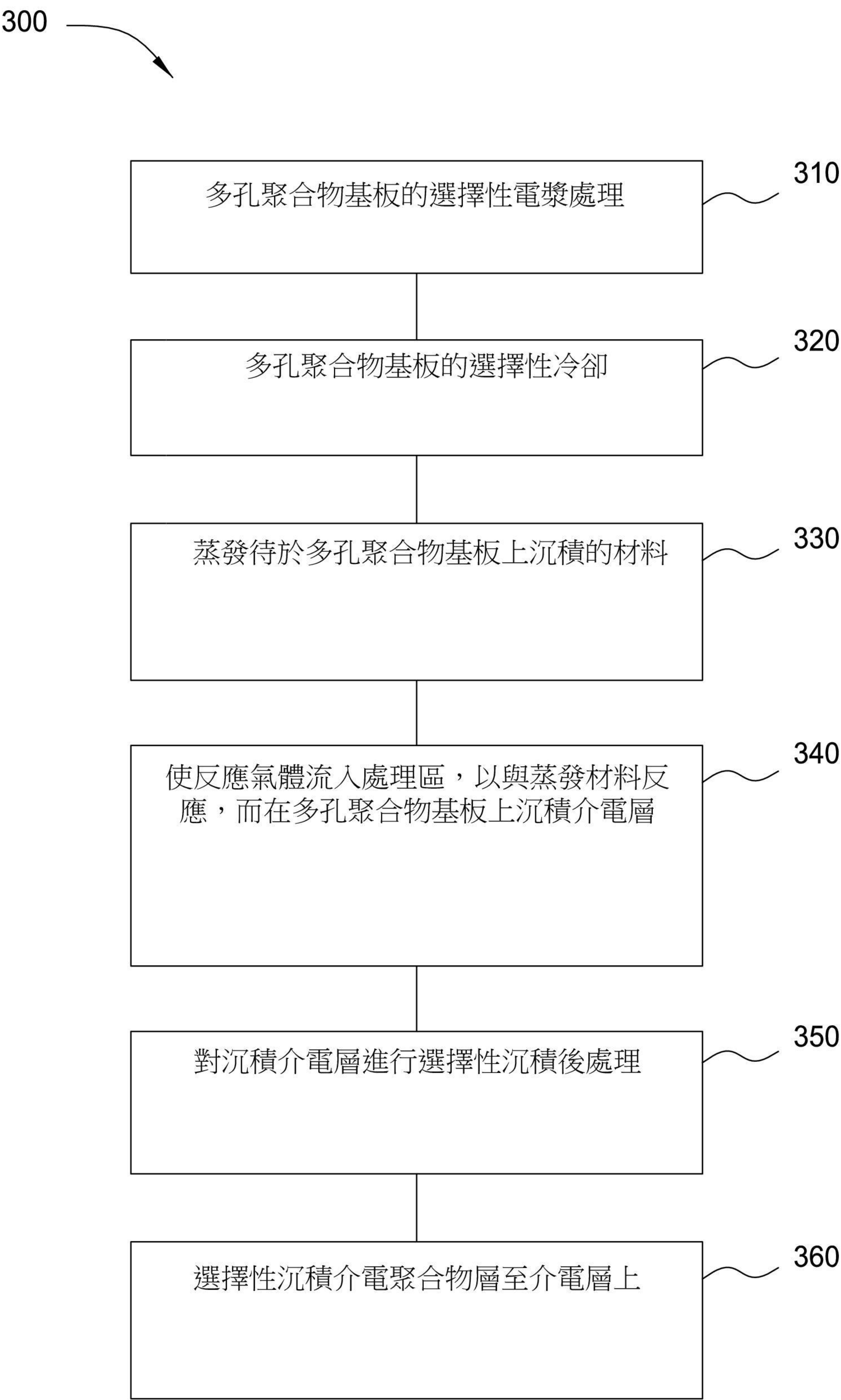
【發明圖式】



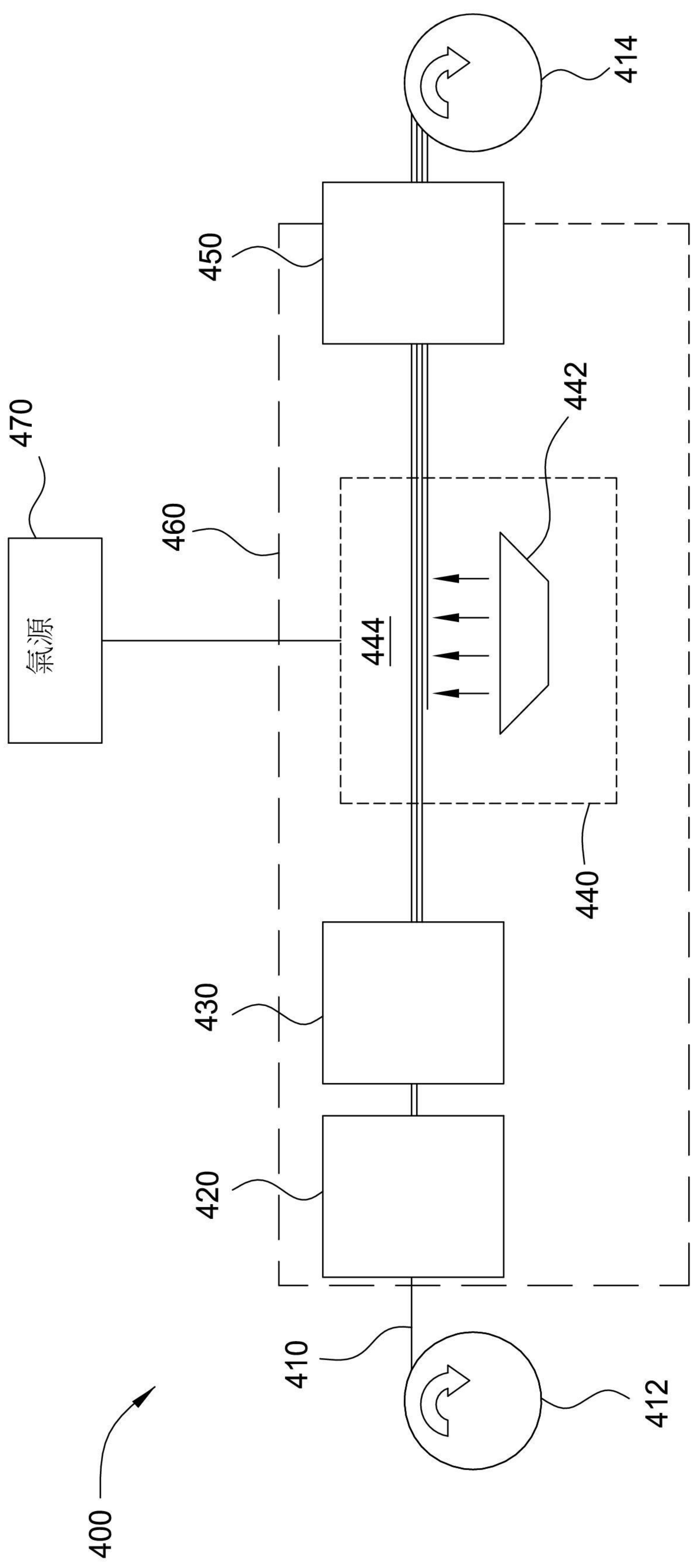
第1圖



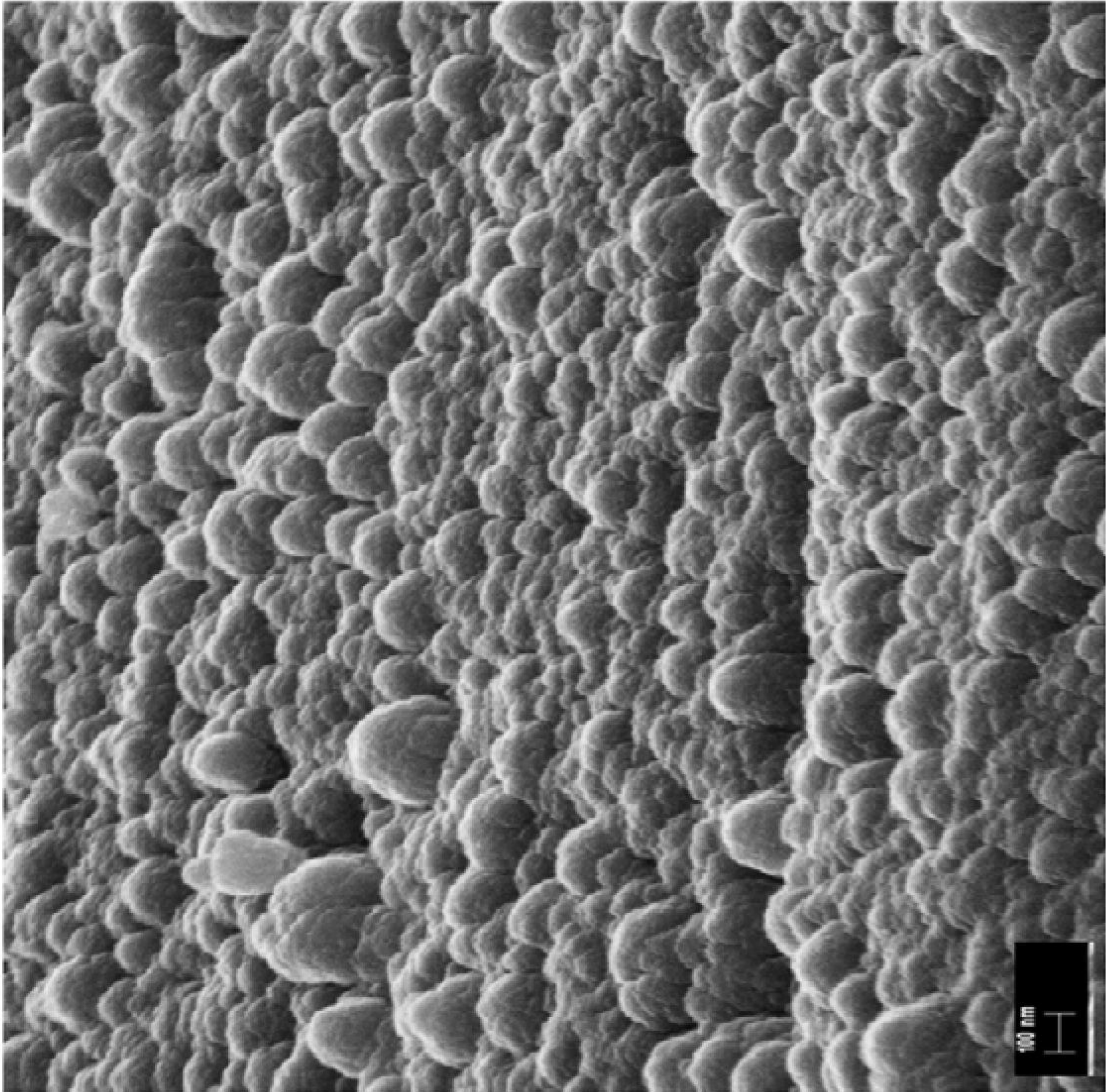
第2圖



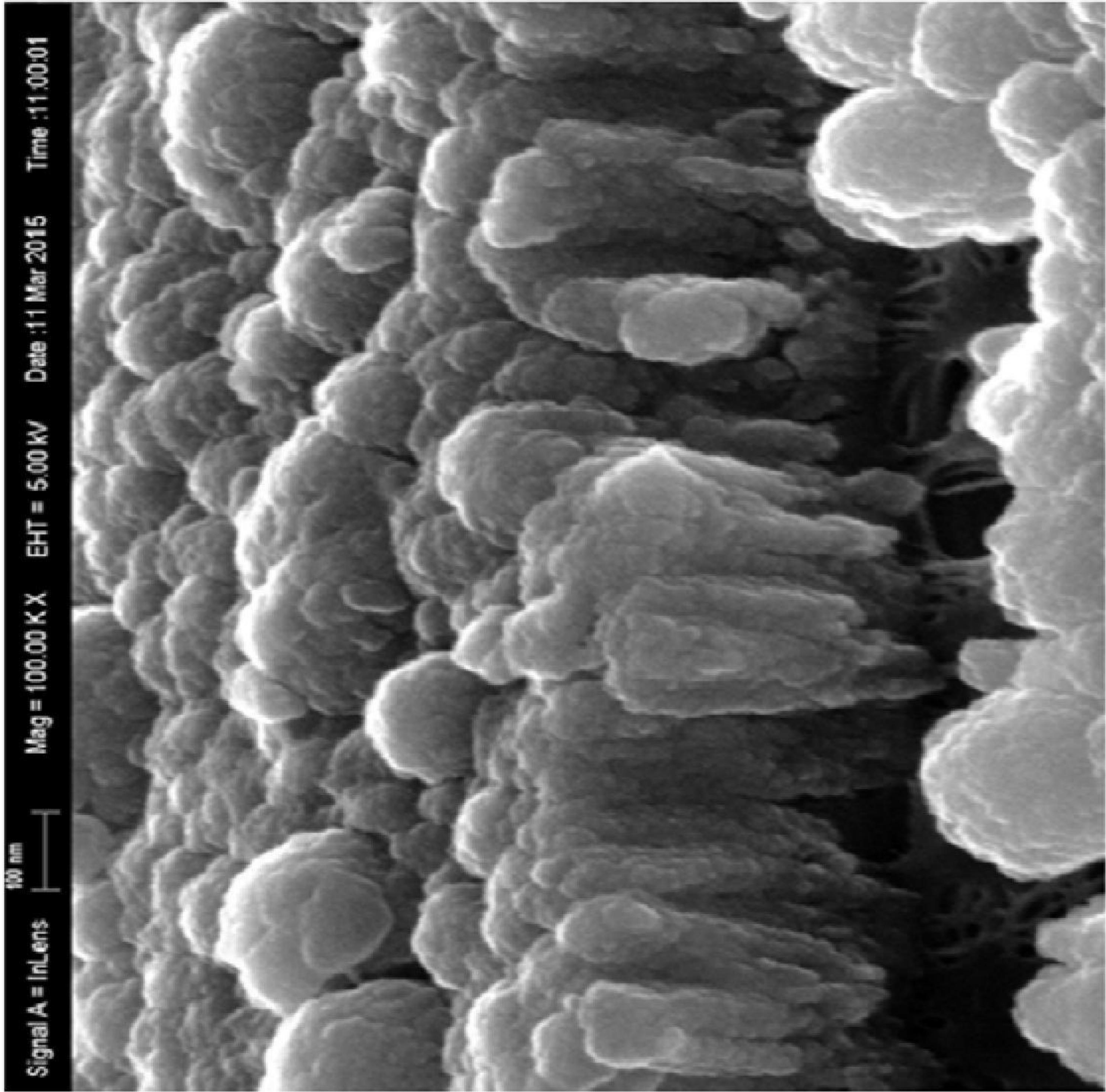
第3圖



第4圖

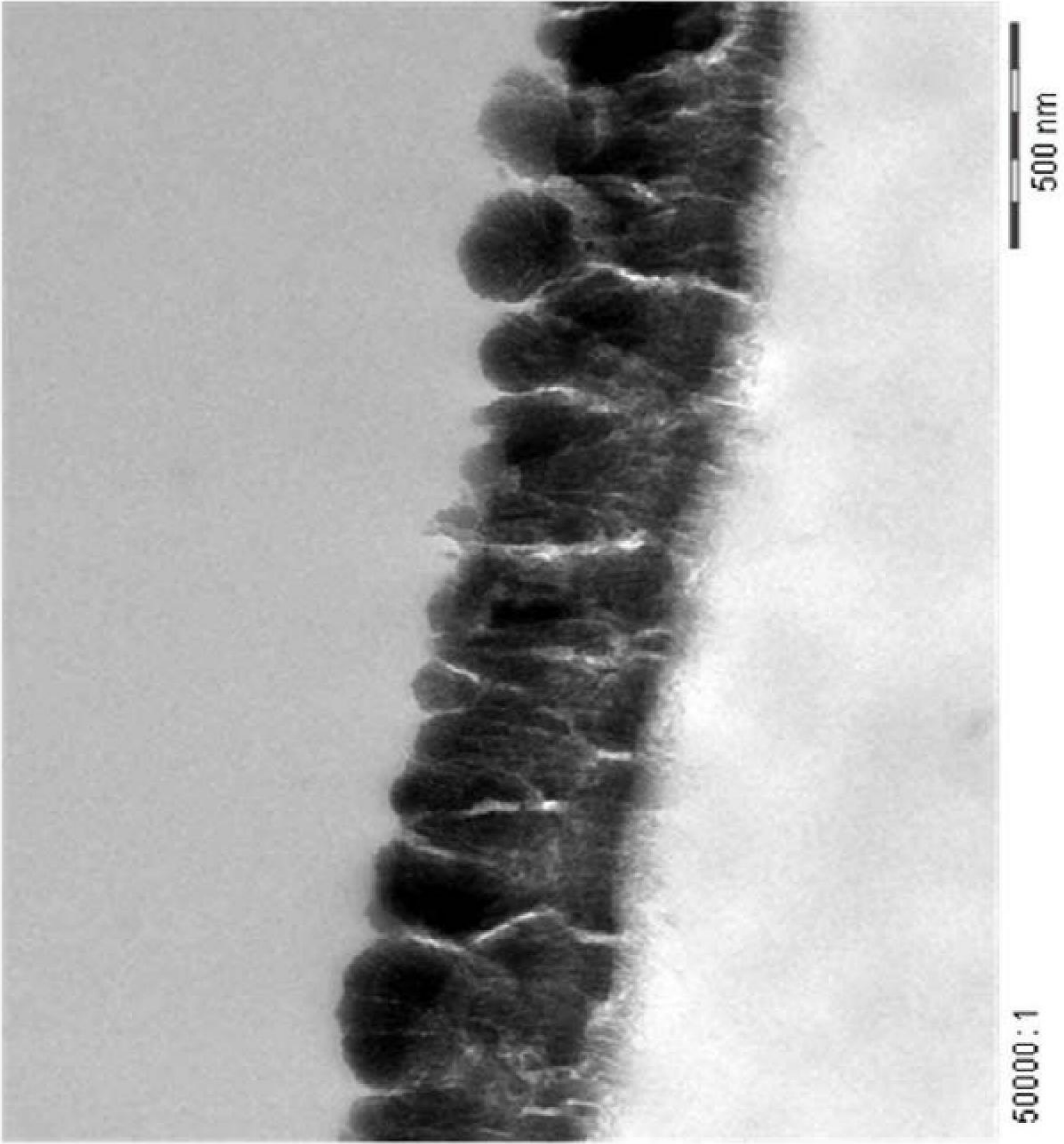


第5A圖

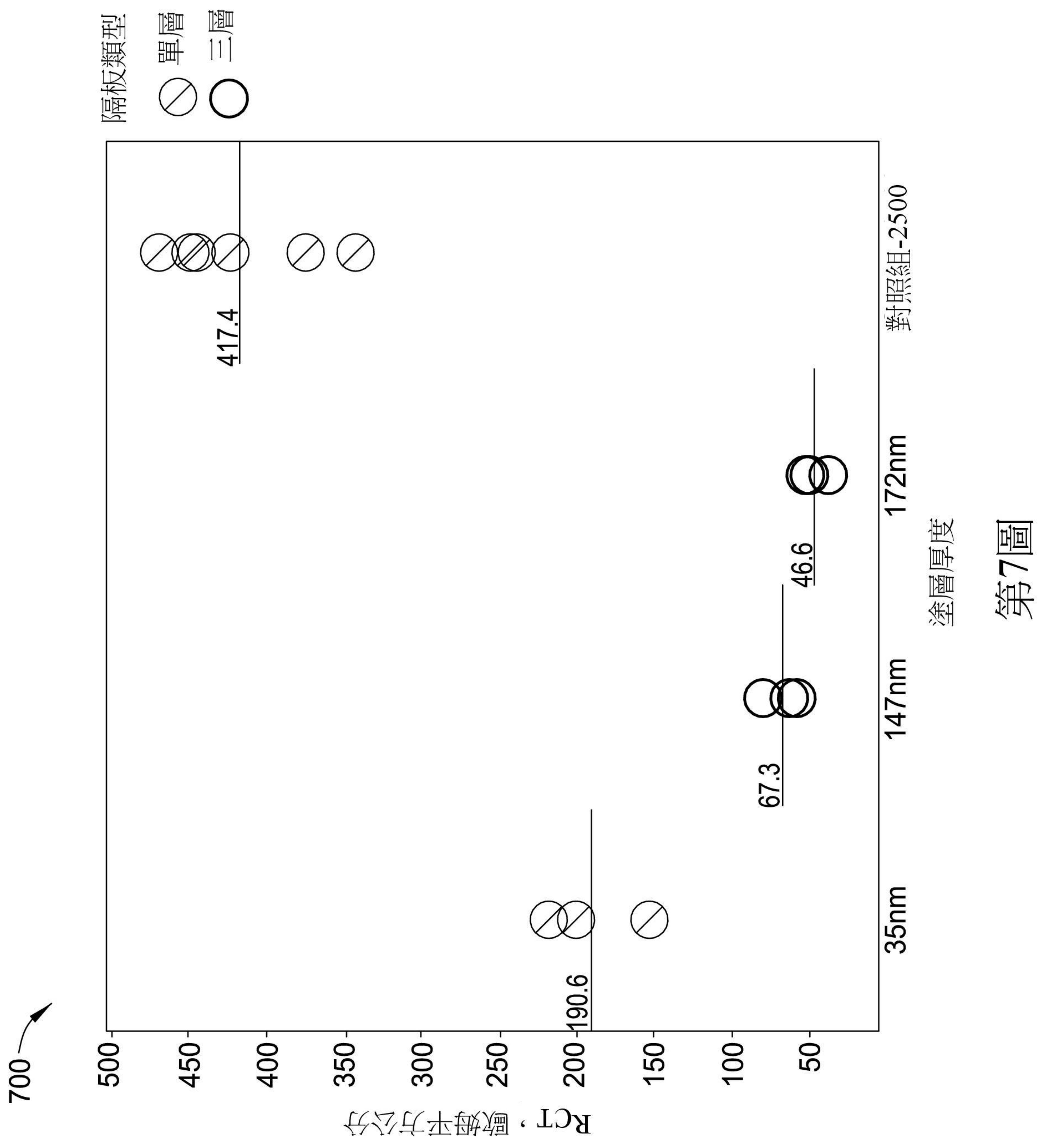


第5B圖

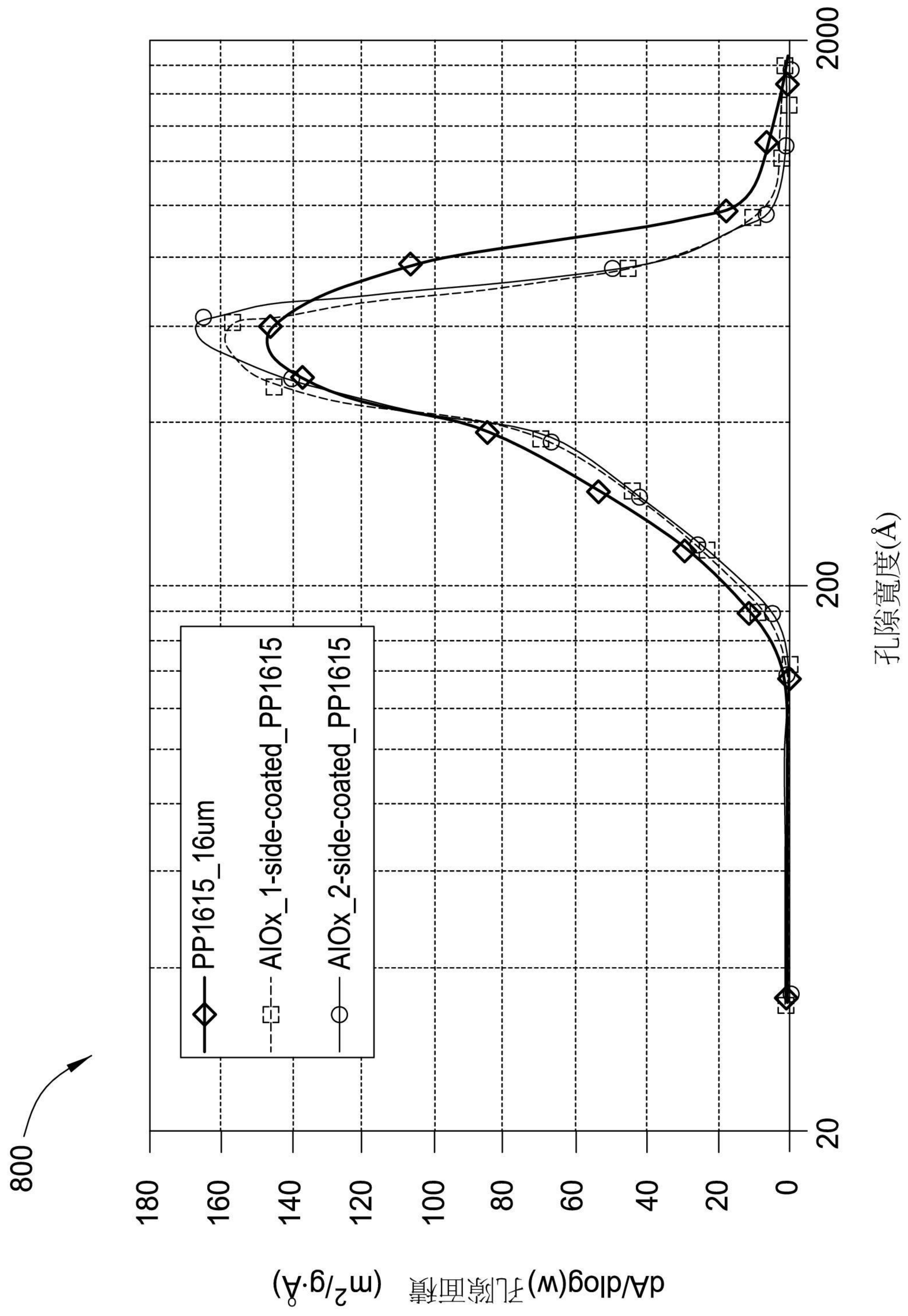
表單編號 A0202



第6圖



第7圖



第8圖



第9圖