

發明專利說明書

200415813

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：92132622

※申請日期：92年11月20日

※IPC分類：H01M2/00
14

壹、發明名稱：

(中) 電化學電池用之耐久性隔板

(外) Durable separator for an electrochemical cell

貳、申請人：(共 1 人)

1. 姓名：(中) 克里維斯工業發明有限公司

(英) CREAVIS GESELLSCHAFT FUR TECHNOLOGIE UND INNOVATION MBH

代表人：(中) 1. 傑亨 奧爾布里希 2. 沃爾夫岡 諾格鮑爾

(英) 1. OLBRICHT, GERHARD 2. NEUGEBAUER, WOLFGANG

地址：(中) 德國馬爾保羅鮑曼街一號

(英) Paul-Baumann-Strasse 1, 45764 Marl, Germany

國籍：(中英) 德國 GERMANY

參、發明人：(共 5 人)

1. 姓名：(中) 夫克 亨尼

(英) HENNIGE, VOLKER

地址：(中) 德國杜爾曼傑士坦坎波五十三號

(英) Gerstenkamp 53, 48249 Dulmen, Germany

2. 姓名：(中) 克里辛 赫伊

(英) HYING, CHRISTIAN

地址：(中) 德國雷登布魯克特爾街三號

(英) Bruktererstrasse 3, D-46414 Rhede, Germany

3. 姓名：(中) 傑亨 霍培爾

(英) HORPEL, GERHARD

地址：(中) 德國諾圖恩雷欽罕八十四號

(英) Lerchenhain 84, D-48301 Nottuln, Germany

4. 姓名：(中) 比特 諾瓦克

(英) NOVAK, PETR

地址：(中) 瑞士布魯格索默豪登街 1 A

(英) Sommerhaldenstrasse 1 A, CH-5200 Brugg AG, Switzerland

5. 姓名：(中) 詹斯 維特

(英) VETTER, JENS

地 址：(中) 瑞士伍倫林根恩汀格街三十六號

(英) Endingerstrasse 36, CH-5303 Würenlingen, Switzerland

肆、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 德國 ; 2002/11/26 ; 102 55 122.7 有主張優先權

(英) Sommerhaldenstrasse 1 A, CH-5200 Brugg AG, Switzerland

5. 姓名：(中) 詹斯 維特

(英) VETTER, JENS

地 址：(中) 瑞士伍倫林根恩汀格街三十六號

(英) Endingerstrasse 36, CH-5303 Wurenlingen, Switzerland

肆、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 德國 ; 2002/11/26 ; 102 55 122.7 有主張優先權

(1)

玖、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明有關一種電化學電池用之隔板，有關製造此種隔板之方法，以及有關包括此種隔板之電化學電池。

【先前技術】

本文中所使用之電化學電池或蓄電池組係指任何種類之蓄電池組與蓄電池(二次電池)，尤其是高能量或高電力系統形式之鹼金屬——諸如例如鋰、鋰離子、鋰聚合物蓄電池組與蓄電池，與鹼土金屬蓄電池組與蓄電池。

電化學電池包括相反極性之電極，以一隔板使此等電極彼此分開，同時保持離子傳導性。

以往之隔板係一種薄的微孔狀電絕緣材料，其具有高度離子滲透性、良好機械強度，而且對於該系統中所使用之化學用劑與溶劑——例如，該電化學電池中之電解質——具有長期安定性。在電化學電池中，該隔板必須使陰極與陽極完全電絕緣。此外，該隔板必須具有永久彈性，以及順應該系統中之材料伸縮，例如充放電期間之電極填充料中之材料伸縮。

該隔板係使用彼之系統之使用期限——例如，電化學電池之使用期限——的決定性因素。因此，可充電電化學電池或蓄電池組的發展係受到適用隔板材料的發展影響。有關電隔板與蓄電池組之一般資訊詳見例如 J. O. Besenhard 於「蓄電池組材料手冊(Handbook of Battery

(2)

Materials)」（VCH-Verlag, Weiheim 1999)所述。

高能量蓄電池組係用於各種應用，其中決定性需求係可以取得非常大量之電能。有一實例係牽引用蓄電池組，但是亦可能為輔助電力系統。本領域中，該能量密度經常針對單位重量計 [Wh/kg] 或針對單位體積計 [Wh/L] 表示。目前，高能量蓄電池組可達到 350 至 400 Wh/L 以及 150 至 200 Wh/kg。一般預期此等蓄電池組提供的電力水準不是這麼高，因此可與內部電阻做折衷。換句話說，例如該電解質之隔板之傳導性不需要如同高電力蓄電池組般大，因此該方法可以使用其他隔板設計。

例如，高能量系統甚至可使用傳導性在 0.1 至 2 mS/cm 之極低水準的聚合物電解質。此種聚合物電解質電池無法作為高電力蓄電池組。

高電力蓄電池組系統中使用之隔板材料具有下列性質：其必須非常薄，確使特定空間需求低，並使該內部電阻最小。為了確保此等低內部電阻，該隔板亦具有高度孔隙率是相當重要的。此外，其重量必須輕，以達到低比重。另外，可濕潤性必須高，否則會形成未濕潤之空區。

有許多應用需要例如牽引用蓄電池組中有非常大能量，尤其是汽車應用。因此，此等應用中之蓄電池組在完全充電狀態下貯存大量能量。由於此等蓄電池組中輸送極大量比電能，故該隔板對此等蓄電池組而言必須安全可靠。當該電池有功能障礙或是遭遇意外時，此等能量絕對不能以不受控制方式釋放，否則必將導致該電池爆炸與著

(3)

火。

目前使用之隔板主要係由微孔狀聚合膜或是無機非織造網狀材料組成，例如由玻璃或陶瓷材料組成之網，或是其他陶瓷紙。此等隔板係由許多公司製造。此要重要的製造商為：Celgard、Tonen、Ube、Asahi、Binzer、Mitsubishi、Daramic 等。

由無機非織造織物或陶瓷紙所組成之隔板機械性非常不穩定，而且可能會短路，因此不可能達到長期使用期限。

代表性有機隔板係由例如聚丙烯或一種聚丙烯-聚乙烯-聚丙烯複合物所組成。此等有機聚烯烴隔板的真正缺點係其熱安定限制低於 150°C。即使短暫地達到此等聚合物熔點也會導致該隔板熔融，並使該得使用彼作為隔板之電化學電池中短路。因此，使用此種隔板通常不安全。其原因係，當達到更高溫時——尤其是 150°C 甚至 180°C 以上之溫度時，此等隔板會毀壞。

除了高溫下之不安定性以外，聚合物為底質之隔板具有關於化學安定性之其他嚴重缺點。即使在正常操作與充電溫度(諸如室溫)下，因為與該電極接觸，該電化學電池中之聚合物會緩慢但是連續地受到侵蝕。在使用鋰之電化學電池中使用此等隔板特別會發生問題。該隔板與該鋰或經鋰化石墨之表面處的聚合物會緩慢受到侵蝕。此外，該隔板內部也會受到電池操作期間形成的材料的侵蝕。因此，隔板無法可靠地保護電極，避免其短路。因此，使用

(4)

期限縮短。此外，使用此等隔板的電化學電池電容量會隨著時間而降低。

已經嘗試使用無機複合材料作為隔板，以克服此等缺點。例如，DE 198 38 800 C1 提出一種具有複合結構之電隔板，該複合結構包括具有很多開口之片狀撓性基材，而且該基材上具有塗層。該基材之材料係選自金屬、合金、塑料、玻璃與碳纖維或是其組合物，該塗層係二維連續微孔狀不導電陶瓷塗層。使用陶瓷塗層確保其熱安定性與化學安定性。該作為範例之隔板係由一個由導電性材料所組成之載體或基材所支撐，不過，因為已證實在所述厚度下，無法製造沒有瑕疵之大範圍該種塗層，因此可能非常容易發生短路，所以其被視為不適用於電化學電池。市面上也沒有極薄隔板所需要之此種薄度金屬織物。

本發明人可以在先前技術(DE 101 42 622)中顯示，可使用一種材料製造厚度小於 100 μm 而且可彎曲之隔板，該材料包括一種具有很多開口之片狀撓性基材，而且該基材上與其中具有一種塗層，該基材材料係選自機織或非織造之玻璃或陶瓷或其組合物之不導電性纖維而塗層係一種電絕緣陶瓷塗層，所形成之隔板與電解質連接時，具有夠低之電阻，但是仍然具有充分良好之長期安定性。DE 101 42 622 中所述之隔板具有極高之導電性，但是其中所述之隔板的厚度與重量以及其安全性仍然不符合工業用隔板之需求。

DE 102 08 277 中，使用一種聚合非織造織物可以降

(5)

低該隔板之重量與厚度，但是其中所述之隔板實例同樣無法符合高能量鋰蓄電池組之所有隔板需求，需要特別強調的原因係本申請案中該隔板的孔非常大。但是，其中所述大小至多為 $5 \mu\text{m}$ 之粒子只有少許能留在彼此上面，故其無法製造厚度為 $10-20 \mu\text{m}$ 之隔板。因此，該隔板的瑕疵與破裂位置(例如，孔、龜裂等等)密度大。此外，此參考資料中之大型粒子係由 Al_2O_3 與 ZrO_2 組成。由於此等陶瓷之密度高，此等隔板之單位重量高，其會降低以 Wh/g 計之質量為基準能量密度。

但是，即使此種大致無機之隔板仍然會隨著時間而與該電極或與該蓄電池組中存在之其他材料反應。此一現象限制該蓄電池組之用途或使用期限，特別是在具備此等隔板之蓄電池組的操作與貯存期間處於高溫時尤其嚴重。

【發明內容】

因此，本發明目的係提出一種使用期限增長之電化學電池用的隔板。以一種電化學電池用之隔板可以達到此目的，該隔板包括：

(A)一種撓性穿孔支承物，

(B)一種微孔狀第一陶瓷材料，其填充該支承物中之孔，而且其

(i)具有微孔構造，該微孔構造之特徵係平均孔大小，以及

(ii)其適用於受納離子傳導電解質，

(6)

其特徵係，

(C)該第一微孔狀陶瓷材料與電解質接觸之孔表面上覆蓋另一種材料之細微粒子以延長使用期限，該細微粒子之平均大小在該陶瓷材料平均孔大小的 0.5 至 30% 範圍內，在 1 至 15% 範圍內為佳。

較佳情況係，該細微粒子係由一種陶瓷材料組成。

其優點係，陶瓷複合物之孔上覆蓋細微粒子之隔板的使用期限比未覆蓋細微粒子之陶瓷複合物長。令人驚異的是，即使該細微粒子大小縮小致使該電解質可用體積減少，但是本發明之此種隔板亦顯示高度離子傳導性。

該細微粒子之材料可與該微孔狀陶瓷材料相同或不同。在本發明隔板之較佳實例中，該細微粒子之材料與該微孔狀陶瓷材料不同。該細微粒子可能包括例如 SiO_2 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 或 SiC 。

本發明特佳實例中，該細微粒子包括 Li_2CO_3 、 Li_3N 、 LiAlO_2 或 $\text{Li}_x\text{Al}_y\text{Ti}_z(\text{PO}_4)_3$ ，其中 $1 \leq x \leq 2$ ， $0 \leq y \leq 1$ ，而 $1 \leq z \leq 2$ 。此等粒子有助於加強該隔板的離子傳導性。

本發明之隔板可包括一種供離子傳導用之電解質。較佳者係鹼金屬與鹼土金屬離子傳導電解質，特佳者係鋰離子傳導電解質。

本發明之隔板可具有細微粒子，其結合在該第一微孔狀陶瓷材料內，並在該孔表面露出。本發明另一實例中，該第一微孔狀陶瓷材料僅有孔表面塗覆該細微粒子。

(7)

本發明隔板之陶瓷材料的平均孔大小在 50 nm 至 5 μm 範圍內。該包括細微粒子之微孔狀陶瓷材料可以另外具有 10% 至 70% 之孔隙率。較佳情況係，該孔隙率在 20% 至 50% 範圍內。本發明隔板之陶瓷材料最好包括鋇、矽及 / 或鋁之氧化物，以鋁之氧化物為佳。

本發明較佳實例中，藉由使包含較大平均粒子大小之粒子(其決定該陶瓷材料之微孔構造)以及具有較小平均主要粒子大小的粒子(其使該大型粒子於漿料固化期間黏附在一起)之漿料固化，可以製造該隔板之第一陶瓷材料。

本發明之隔板包括一穿孔支承物為佳，該支承物包括聚合纖維、玻璃或陶瓷。

在本發明較佳實例中，該穿孔支承物包括纖維，其選自聚醯胺、聚丙烯腈、聚酯(例如聚對苯二甲酸乙二酯(PET))及 / 或聚烯烴(例如聚丙烯(PE)或聚丙烯(PP))之纖維、玻璃纖維或陶瓷纖維。當該穿孔支承物包括聚合纖維時，可使用上述聚合纖維以外者，但其先決條件係此等聚合纖維不僅具有製造該隔板所需之熱安定性，其於電化學電池(最好是鋰蓄電池組)之操作條件下亦必須安定。在一較佳實例中，本發明隔板包括軟化溫度高於 100°C，熔融溫度高於 110°C 之聚合纖維。

該支承物可包括直徑為 1 至 150 μm 之纖維及 / 或長絲，以 1 至 20 μm 為佳，及 / 或直徑為 3 至 150 μm 之紗，以 10 至 70 μm 為佳。

本發明另一實例中，該支承物係一種孔大小自 5 至

(8)

500 μm 之非織造織物，自 10 至 200 μm 為佳。

本發明隔板之厚度可自 10 至 1000 μm ，自 10 至 100 μm 為佳，自 10 至 50 μm 最佳。

由於本發明隔板的複合結構，其可以容忍彎曲半徑降至 100 mm，降至 20 mm 為佳，降至 1 mm 最佳。

由於本發明隔板的構造，其非常適用於高電容量與高能量密度之電化學電池。更明確地說，本發明隔板適用於以鹼金屬及/或鹼土金屬離子傳送為基礎的電化學電池，諸如鋰金屬與鋰離子蓄電池組。因此，當該隔板亦具有專供本申請案用之保護處置時，諸如因高短路溫度而斷開並完全熔融，其相當有益。斷開係指一種處置，其中該隔板材料中混入已選定供特定操作溫度用而且容易熔融之材料，諸如例如熱塑性材料。當操作溫度因失常(諸如過度充電或外部或內部短路)而升高時，此等容易熔融材料會熔融，並阻塞該隔板的孔。因此，通過該隔板的離子流會被部分或完全阻斷，避免溫度進一步升高。完全熔融係指該隔板於短路溫度下完全熔融的性質。然後，電化學電池中的電極很大範圍會接觸並短路。為了安全操作具有高電容量與能量密度之電化學電池，需要非常高之短路溫度。就這點來說，本發明隔板具有重要優勢。其原因係，本發明隔板中黏附在該分子支承物的陶瓷材料之熔點遠高於電化學電池之安全溫度範圍。因此，本發明隔板具有絕佳安全性。這是因為在較佳安全實例中，在不低於 50 $^{\circ}\text{C}$ 之使用條件下其相當安定。更佳情況係，在不低於 100 $^{\circ}\text{C}$ 、

(9)

150°C 下，其相當安定，最佳情況係，在不低於 180°C 下其很安定。

聚合隔板自特定溫度起(斷開溫度約 120°C)會阻斷任何通過電解質之離子輸送，其提供目前例如鋰蓄電池組所需之安全性。因為在此溫度下該隔板的微孔構造會瓦解，所有的孔被封住，所以會發生上述作用。由於無法再輸送離子，可能導致爆炸的危險反應會中止。但是，若該電池因外部環境而持續受熱，則會超過約 150 至 180°C 之運轉失靈溫度。在此種溫度下，該隔板熔融並收縮。然後，該蓄電池組電池內數處發生兩電極之接觸，造成大範圍的內部短路。此現象會導致不受控制反應，最後該電池會爆炸，或是藉由過壓閥(一個防爆盤)釋放所形成壓力，其通常會伴隨著火。

本發明特佳實例中，該隔板之撓性穿孔支承物包括聚合纖維。當高溫造成此種包括無機組份與聚合支承物材料之組合物的混合隔板熔融並滲入該無機材料孔內，因而封閉此等孔時，該支承物材料會斷開。但是本發明隔板絕不會發生完全熔融現象。由於本發明隔板在蓄電池組電池中之斷開機制，因此其符合很多電池製造商所希望之安全性斷開機制的需求。該無機粒子確保絕對不會發生完全熔融。因此，其確使大範圍短路發生時，不會處於操作狀態。

該隔板包括一種額外非原有之斷開機制可能更佳。當該隔板上或其中存在一層在所需之斷開溫度下會熔融之蠟

(10)

質或聚合斷開粒子之極薄薄層時，則可能達成該額外非原有之斷開機制。斷開粒子的特佳材料包括例如天然或人工合成蠟、低熔點聚合物，例如聚烯烴類，選擇該斷開粒子的材料，使該粒子會在所需之斷開溫度下熔融，並封閉該隔板之孔，避免其他的離子流。

較佳情況係，該斷開粒子的平均粒子大小 (D_w) 不小於該隔板之微孔狀無機層的孔之平均孔大小 (D_s)。由於此種狀態可以避免滲透與封閉該隔板層之孔所導致之孔容積減少，因此對於隔板性能以及蓄電池組性能特別有利。因為過厚層會不必要地增加蓄電池組系統之電阻，所以該斷開粒子層之厚度僅在精密範圍內。為了達到安全斷開，該斷開粒子層的厚度 (Z_w) 在該斷開粒子 (D_w) 至最高達 $10 D_w$ 範圍內，在 $2 D_w$ 至 D_w 範圍內為佳。此種裝備之隔板具有主要安全特性。不過，與全為有機隔板材料相反的是，此隔板無法完全熔融，所以絕不會熔掉。由於高能量蓄電池組的極大量能量之故，此等安全特性對彼而言非常重要，因此經常受到要求。

因例如意外而發生內部短路時，本發明之隔板亦非常安全。例如，若指甲刺穿蓄電池組時，視隔板種類而定，可能會發生下列情形：刺穿處之聚合隔板可能會熔融（短路電流流經指甲，並造成加熱）並收縮。結果，該短路位置變得愈來愈大，最後變得無法控制該反應。大部分只有該聚合基材材料會熔融在本發明之混合隔板上，但是該無機隔板材料則不會熔融。因此，發生此種意外之後，該蓄

(11)

電池組電池內部的反應進行得較少。因此，此種蓄電池組明顯比使用聚合隔板之蓄電池組安全。這是特別適用於汽車應用的重要因素。

可以下列方法製造上述電化學電池用之本發明隔板。此等方法當中的第一種方法包括下列步驟：

(a)將一種分散液以薄層形式塗覆於一機織及/或非織造織物上，該分散液包括

(a1)大型陶瓷粒子，其平均粒子大小對該層提供一種微孔構造，其特徵為某一平均孔直徑，

(a2)細微粒子，其平均粒子大小係該陶瓷材料之平均粒子大小的 0.5 至 30%範圍內，在 1 至 15%範圍內為佳，以及

(a3)選擇性包括具有平均主要粒子大小實質上小於(a1)與(a2)之陶瓷粒子的平均粒子大小之陶瓷粒子。

(b)在 100°C 至 680°C 之溫度下，使該分散液固化。

本方法的優點係其可以在少許步驟內進行。

製造本發明之電化學電池隔板的第二種方法包括下列步驟：

(i)提出一種複合物，其係由一種穿孔支承物(以機織及/或非織造織物為佳)以及一種微孔狀陶瓷材料所形成，該微孔狀陶瓷材料之微孔構造特徵係某一平均孔大小，

(ii)以一種細微粒子之分散液處理該複合物，該分散液介質中之細微粒子之平均粒子大小在該平均孔大小的 0.5 至 30%範圍內，自 1 至 15%範圍內為佳，如此該複合

(12)

物之電解質可到達孔表面上覆蓋有該分散液，而且該分散液包含 1 至 25 重量%細微粒子為佳，包含 5 至 15 重量%細微粒子尤佳；

(iii)在 100 至 680°C 範圍內之溫度下乾燥該分散液，使該經塗覆孔表面上塗覆有該細微粒子。

該方法的優點係，僅有該孔表面被該細微粒子覆蓋。此外，步驟(ii)中之細微粒子分散液的化學組成與製造該複合物之漿料無關。

在第二種方法中，該複合物複合物可為第一種方法製得之隔板。

所述方法任一者中，該分散液可包含一或多種額外組份，其係選自黏合促進劑、分散助劑、固定該黏度之用劑、固定流動性質之用劑，或是製造分散液之其他習用助劑。該黏著促進劑(例如下文所述之經官能化矽烷)特別有助於第一陶瓷材料特別牢固地與該玻璃或陶瓷所組成之撓性穿孔支承物黏合。例如，少支承物包括一種聚合材料時，有經官能化矽烷黏合促進劑尤佳。但是，黏合促進劑係溶膠亦同樣有利，其可以優先將該細微粒子牢固地與該第一微孔狀陶瓷材料黏合。有利的是，該之方法中的分散液包括一種黏合促進劑，其係選自由氧化鋁、氧化矽與氧化鋇所組成者。此等氧化物可以呈分散液中之適當先質化合物的經水解形式或是未經水解形式存在。

本發明方法之分散液的分散介質可包含水或含水溶劑，例如醇類、酯類、酮類等等，而該細微粒子可為水解

(13)

安定性元素之氧化物粒子。

但是該分散介質亦可為一種無水有機溶劑，例如一種烴、N-甲基吡咯烷酮(NMP)、二甲亞砜(DMSO)等等，尤其是該細微粒子包括對水解敏感之材料(諸如例如 Li_3N)時。

該細微粒子必須以完全分散形式存在。藉由延長攪拌作用、使用超音波分散器、Ultraturrax 均質器或高性能磨機(例如 Attritor)可以達到此一目的。

由 WO 99/15262 大體上已知將分散液塗覆成撓性穿孔支承物(諸如機織或非織造織物)上之薄層，以製造包括該撓性穿孔支承物與填充在該支承物之穿孔中的微孔狀第一陶瓷材料的方法，以及包括一穿孔支承物與微孔構造特徵係某一平均孔大小之微孔狀陶瓷材料的複合物之製備方法。不過，並非所有其中的參數或成份(尤其是不導電成份)均可以用以本發明隔板。特別是，用以該分散液之陶瓷粒子與細微粒子，以及作為撓性穿孔支承物之材料與其中所述成份不同。

可以藉由例如印刷、壓合、壓入、碾壓、刮塗、刷塗、浸塗、噴淋或是灌注在該撓性穿孔支承物上或內，塗覆該分散液。用於塗覆在該撓性穿孔支承物之之分散液可包括元素 Al、Zr 及 / 或 Si 之溶膠，此種實例中，係將該陶瓷粒子與細微粒子分散在此等溶膠其中之一當中，製造該分散液。該溶膠係以水或一種酸，或此等化合物之組合物水解至少一種化合物所製得。於水解之前，將該欲水解

(14)

的化合物導入一種醇或一種酸或是此等液體的組合物為佳。該欲水解的化合物係 Al、Zr 及 / 或 Si 之硝酸鹽、氯化物、碳酸鹽、烷氧化物或是一種有機元素化合物其中至少一者為佳。該水解作用係於存在液態水、水蒸氣、冰或是一種酸或其組合物的情況下進行為佳。

本發明方法實例中，該欲水解的化合物之水解作用係用以製備微粒溶膠。此等微粒溶膠受注目之處係以水解作用形成的化合物係以微粒形式存在該溶膠。可以如上述或是如 WO 99/15262 所述製備微粒溶膠。此等溶膠通常具有非常高的水含量，其高於 50 重量%為佳。於水解之前，將該欲水解化合物導入醇或酸或是其組合物中可能較佳。以至少一種有機或無機酸處理，可以使該經水解化合物變成膠體，以 10-60%之有機或無機酸為佳，以選自硫酸、氫氨酸、氨酸、磷酸與硝酸或其混合物之無機酸更佳。然後，使用如此製得之微粒溶膠製造分散液，此種情況下，用以製造塗覆已經以聚合溶膠預處理之纖維網的分散液為佳。

本發明方法的另一實例中，使用欲水解之化合物的水解作用製備聚合溶膠。在本發明方法的此一較佳實例中，該溶膠的水及 / 或酸部分少於 50 重量%。此等聚合溶膠值得注意的是，由水解所形成之化合物係以聚合形式存在該溶膠中，即其呈在較大空間交聯之鏈形式。聚合溶膠通常包括 50 重量%以下的水及 / 或含水酸，遠低於 20 重量%的水及 / 或含水酸為佳。為了獲得該較佳之水及 / 或含水酸部

(15)

分，以該可水解化合物之可水解基團為基準，該水解作用係以 0.5 至 10 倍莫耳比(較佳情況係使用一半莫耳比)之液態水、水蒸氣或冰水解該欲水解的化合物之方式進行為佳。在水解非常緩慢之化合物(諸如四乙氧基矽烷)情況下，所使用的水量最高可達 10 倍。水解非常迅速的化合物(諸如四乙氧化鋯)最適用於形成微粒溶膠的條件，這也是使用 0.5 倍水量水解此等化合物較佳的原因。以少於較佳量之液態水、水蒸氣或冰進行水解作用同樣可以獲得良好結果，雖然可能使用比一半莫耳比之較佳量少 50% 以上之水量，但不盡合理，因為使用此種低數量會導致無法完全水解，而且以此種溶膠為底質之塗層不是非常安定。

為了製造具有該溶膠中所需之極低水及/或酸部分，於進行水解作用之前，將該欲水解化合物溶解於一種有機溶劑中可能較佳，尤其是乙醇、異丙醇、丁醇、戊醇、己烷、環己烷、醋酸乙酯及/或其混合物。如此製得之溶膠可用於製造本發明之懸浮液。

該微粒溶膠(高水部分、低溶劑部分)與聚合溶膠(低水部分、高溶劑部分)二者均適於作為本發明方法中製造該分散液之溶膠。不僅可以使用方才所述方法製得之溶膠，原則上亦可使用市售溶膠，例如硝酸鋯溶膠或氧化矽溶膠。由 DE 101 42 622 以及相似形式之 WO 99/15262 已知將一種懸浮液塗覆於一支承物並將其固化在該支承物上之隔板製造方法，但是並非所有參數與成份適於製造本發明膜片。更明確地說，WO 99/15262 所述之操作係呈不完

(16)

全適用於聚合非織造織物材料之形式，因為即使以溶膠濕潤，但大部分聚合非織造織物很難被非常水狀之溶膠系統濕潤，故其中所述之非常水狀溶膠系統經常無法完全深入地濕潤該一般疏水性非織造織物。已知即使該非織造織物材料中有極小範圍的未濕潤區，可能會導致製得之膜或隔板具有瑕疵，因而使之無效。

現在，已令人驚異地發現已調整一種溶膠系統或分散液之濕潤性質使該聚合物完全滲透該非織造織物材料，因而提供無瑕疵塗層。因此，在本發明方法中，調整該溶膠或分散液之濕潤性質為佳。藉由製造包括一或多種醇類，例如甲醇、乙醇或丙醇或其混合物，及/或脂族烴類之溶膠或分散液完成此種調整為佳。但是也可以在該溶膠或懸浮液中添加其他溶劑混合物，使其濕潤性質適合非織造織物用途。

該懸浮液之懸浮組份的質量部分(金屬氧化物粒子)係所使用之溶膠的 1 至 100 倍為佳，自 1 至 50 倍更佳，自 1 至 10 倍最佳。特佳情況係，用以製備該分散液的金屬氧化物粒子係平均粒子大小自 0.1 至 10 μm 之氧化鋁粒子，特別是自 0.5 至 5 μm 之氧化鋁粒子。該較佳粒子大小範圍內之氧化鋁粒子可購自例如 Martinswerke，其名稱為 MDS 6、DN 206、MZS 3 與 MZS 1，以及購自 Alcoa，其名稱為 CL3000 SG、CT800 SG 與 HVA SG。

已發現由於市售氧化物粒子的粒子大小分佈通常非常大，故在特別環境下使用彼會造成令人不滿意的結果。因

(17)

此，使用經習用方法分級之金屬氧化物粒子為佳，此等習用方法係例如風力篩分、離心作用以及水力分粒。較佳情況係，以濕篩法分離所使用之金屬氧化物粒子的粗顆粒部分(其佔總量至多 10%)。此種不討喜的粗顆粒部分可能由例如聚集體、硬質黏聚物、碾磨介質碎屑所組成，即使以代表性漿料製法——諸如例如碾磨(球磨機、磨碎機、搗捶)、分散(Ultra-Turrax 均質器、超音波)、碾製或切碎)——也很難或不可能粉碎。上述方法確使該無機微孔狀層具有非常均勻之孔大小分佈。使用最大粒子大小最好為所使用非織造織物厚度的 1/3 至 1/5 的金屬氧化物粒子特別可以達成此種均勻孔大小分佈，該金屬氧化物最大粒子大小大於所使用非織造織物厚度的 1/10 更佳。

下表 1 提供各種鋁的氧化物之選用對於個別微孔狀無機塗層的孔隙率與所形成孔大小的影響概觀。為了測定此等數據，製備對應之漿料(懸浮液或分散液)，並於 200°C 乾燥並固化成純模製品。

(18)

表 1：以所使用粉末種類作為函數之陶瓷的代表數據

Al ₂ O ₃ 種類	孔隙率 / %	平均粒子大小 / nm
AlCoA C13000SG	51.0	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

爲了改善該無機組份與作為基材之聚合纖維的黏著性，可摻合所使用之懸浮液與黏合促進劑，例如有機官能基矽烷。適用之黏合促進劑包括特別是選自辛基矽烷、乙炔基矽烷、胺官能化矽烷之化合物，例如得自 Degussa 之 Dynasilanes。聚合纖維（諸如聚乙烯 (PE) 與聚丙烯 (PP)）用之特佳黏合促進劑係乙炔基矽烷、甲基矽烷與辛基矽烷，惟單獨使用甲基矽烷並非最佳者，對於聚醯胺類與聚胺類而言，以胺官能基矽烷爲佳，對於聚丙烯酸酯與聚酯類而言，以縮水甘油基官能化矽烷爲佳，對於聚丙烯腈而言，亦可能使用縮水甘油基官能化矽烷。亦可使用其他黏合促進劑，但是必須針對個別聚合物調整。因此，必須選擇該

(19)

黏合促進劑，如此使固化溫度低於作為基材之聚合物的融化或軟化溫度，並低於其分解溫度。本發明之分散液包括明顯低於 25 重量%之可作為黏合促進劑的化合物為佳，低於 10 重量%更佳。黏合促進劑的最適部分係在該纖維及/或粒子上塗覆該黏合促進劑之單一分子層所形成。此目的所需之黏合促進劑數量(以克數計)係將所使用之氧化物或纖維數量(以克數計)乘以該材料的比表面積(以 m^2g^{-1} 計)，然後除以需要該黏合促進劑比表面積(以 m^2g^{-1} 計)，需要的比表面積通常自 300 至 400 m^2g^{-1} 。

下表 2 包含供代表性非織造材料聚合物用之以有機官能基矽化合物為基底的適用黏合促進劑之範例性概觀。

表 2

聚合物	有機官能基種類	黏合促進劑
PAN	縮水甘油基	GLYMO
	甲基丙烯酸醯	MEMO
PA	胺基	AMEO, DAMO
PET	甲基丙烯酸醯	MEMO
	乙烯基	VTMO, VTEO, VTMOEO
PE, PP	胺基	AMEO, AMMO
	乙烯基	VTMO, VTEO, Silfin
	甲基丙烯酸醯	MEMO

其中：

(20)

AMEO = 3-胺基丙基三乙氧基矽烷

DAMO = 2-胺基乙基-3-胺基丙基三甲氧基矽烷

GLYMO = 3-縮水甘油氧三甲氧基矽烷

MEMO = 3-甲基丙烯醯氧丙基三甲氧基矽烷

Silfin = 乙烯基矽烷 + 起始劑 + 觸媒

VTEO = 乙烯基三乙氧基矽烷

VTMO = 乙烯基三甲氧基矽烷

VTMOEO = 乙烯基參(2-甲氧基乙氧基)矽烷

在本發明方法特佳實例中，在一預備步驟中，將上述黏合促進劑塗覆於該撓性穿孔支撐物，諸如一種聚合非織造織物。最後，將該黏合促進劑溶解於一種適當溶劑中，例如乙醇。該溶液可額外包括少量水，為該可水解基團的0.5至10倍莫耳數量；以及少量酸，例如HCl或HNO³，作為該水解作用與該Si-OR基團縮合作用的觸媒。以習用技術將該溶液塗覆於該基材上，例如噴霧、印刷、壓合、壓入、碾壓、刮塗、刷塗、浸塗、噴淋或是灌注法，並以50至不高於350°C之熱處理，使該黏合促進劑固定在該基材上。在此一本發明方法實例中，僅於塗覆該黏合促進劑之後才塗覆及固化該分散液。

於實際塗覆該分散液之前塗覆一種黏合促進劑尤其可以改善該撓性基材與含水微粒溶膠之黏著性，這也是此種預處理基材可以塗覆以市售溶膠為底質之懸浮液(例如硝酸鋇溶膠或氧化矽溶膠)的原因。但是，此種塗覆黏合促

(21)

進劑之方法亦意指本發明隔板之製造方法必須額外包括一個中間或預處理步驟。此舉雖然可能會比使用添加黏合促進劑之經調整溶膠成本更高而且較不方便，但是其優點係即使使用以市售溶膠為底質之分散液亦能獲得更佳結果。

將該分散液固化在該基材內與其上，以及固化在該微孔狀陶瓷材料層至少一面上，在該基材上塗覆本發明塗層。根據本發明，可以在 50 至 350°C 加熱固化存在該基材上與其中之分散液。由於使用聚合基材材料時，該最大溫度係由所使用之聚合非織造織物表示，因此必須調整最大溫度。因此，視本發明方法實例而定，在 100 至 350°C 下加熱固化存在該非織造織物中之分散液，在 110 至 280°C 下加熱最佳。在 100 至 350°C 下加熱 1 秒至 60 分鐘為佳。在 110 至 300°C 下加熱固化該分散液更佳，在 110 至 280°C 下加熱最佳，而且進行 0.5 至 1 分鐘為佳。

根據本發明，可以利用經加熱空氣、熱空氣、紅外線輻射或是以先前技術的其他加熱方法加熱該組合體。

本發明方法可以藉由例如自一捲軸鬆開該撓性基材(例如一種聚合非織造織物)，以 1 m/h 至 2 m/s 之速度(以 0.5 m/min 至 20 m/min 之速度為佳，以 1 m/min 至 5 m/min 之速度最佳)使其通過至少一個將該懸浮液塗覆於其上與塗覆至該基材中之裝備(例如一個滾筒)與至少一另外裝備(尤其是電熱爐)，因此藉由加熱使該分散液固化在該支撐物上與其中，並將如此製得之隔板捲在第二捲軸上。如此，如以連續方式製造本發明隔板。同樣地，藉

(22)

由觀察上述參數，可以以連續方式進行預處理步驟。

已知以塗覆操作期間尤其是縱向最大張力為 10 N/cm 之聚合非織造織物基材進行該方法尤佳，該最大張力係 3 N/cm 更佳。本文之「塗覆操作」一辭係指將一種材料置於該基材上或其中，並藉由熱處理使其於該處固化的所有處理步驟，即包括塗覆該黏合促進劑。於塗覆期間，以 0.01 N/cm 之最大力道拉緊該基材為佳。於塗覆操作期間，該基材縱向無張力尤佳。

於塗覆期間可以控制該拉力，以避免該承載材料(即使其為彈性材料)發生變形。過度拉力所致之可能變形(拉伸)可能意謂著該陶瓷塗層無法順應著結構之基材材料，因此該塗層會與整體範圍的非織造材料分離。然後，所形成的產物可能無法用於期望目的。

本發明之隔板可具備額外自動斷開機制，該機制係藉由例如將塗覆之分散液固化在該基材上之後，在該隔板上塗覆一層在所需溫度下會熔融並封閉該隔板的孔之粒子——即所謂斷開粒子，因而產生斷開機制，並固定該斷開粒子層所獲得。可以藉由例如塗覆一種平均粒子大小大於該隔板之平均孔大小的蠟質粒子在溶膠、水、溶劑或溶劑混合物中之懸浮液，形成該斷開粒子層。

塗覆該粒子之懸浮液中包含自 1 至 50 重量%之斷開粒子為佳，以 5 至 40 重量%更佳，以 10 至 30 重量%最佳，以蠟粒子尤佳。

由於該隔板上之無機塗層經常具有極親水特性，因此

(23)

已知使用一種於聚合溶膠中之矽烷作為黏合促進劑製備該隔板上之塗層，因此使其具有疏水性。有數種可能方法可以達到良好黏著性以及使該斷開粒子均勻分散在親水以及疏水微孔狀無機隔板層上之斷開層中。

在本發明方法其中之一當中，已知於塗覆該斷開粒子之前使該隔板的微孔狀無機層具有疏水性為佳。以相同原理發生作用的疏水膜之製法係描述於例如 WO 99/62624。以例如 Degussa 所售，商品名為 Synasilane 之烷基、芳基或氟烷基矽烷處理，使該微孔狀無機塗層具有疏水性為佳。本文中，該隔板上之微孔狀塗層也可能使用例如配方變動最少的習知之疏水化方法，尤其是紡織品所使用之方法 (D. Knittel; E. Schollmeyer; Melliand Textilber. (1998) 79(5), 362-363)。最後，以包括至少一種疏水材料之溶液處理該塗層或隔板。該溶液中之溶劑可能為水，以一種酸調整至 pH 值為 1-3 為佳，該酸係醋酸或氫氟酸；及 / 或一種醇，以乙醇為佳。在各實例中，該經酸處理的水或醇中可含的溶劑部分自 0 至 100 體積%。屬於水的溶劑部分在 0 至 60 體積%範圍內，而屬於醇的溶劑部分在 40 至 100 體積%範圍內。該溶劑內已導入 0.1 至 30 重量%之疏水材料，1 至 10 重量%為佳，以製備該溶液。適用之疏水材料包括例如上述矽烷。令人驚異的是，不僅以疏水性強的化合物，諸如例如三乙氧基-(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8-十三氟辛基)矽烷獲得良好疏水作用，以甲基三乙氧基矽烷或異丁基三乙氧基矽烷的處理也充分獲得所需效果。在室溫下

(24)

攪拌該溶液，使該疏水材料均勻分散在該溶液中，然後塗覆於該隔板上之無機塗層上，並乾燥之。在 25 至 100℃ 之溫度下處理加速乾燥。

本發明方法另一者當中，亦可在塗覆該斷開粒子之前，以其他黏合促進劑處理該微孔狀無機塗層。然後，可以上述相同方式，以下述黏合促進劑之一進行處理，即一種包括矽烷黏合促進劑之聚合溶膠處理該微孔狀無機層。

在該隔板上之無機塗層塗覆一種在懸浮介質中之懸浮液，然後乾燥以形成該斷開粒子層為佳，該懸浮介質係選自一種溶膠、水、溶劑，例如醇、醚或酮，以及一種溶劑混合物。該懸浮液中存在之斷開粒子的粒子大小原則上為任意大小。不過，該懸浮液最好包括平均粒子大小 (D_w) 不小於該微孔狀無機層之平均孔大小 (d_s) 者，大於該微孔狀無機層之平均孔大小 (d_s) 為佳，其原因係如此可在製造本發明隔板期間，確使該無機層的孔不會被斷開粒子阻塞。所使用之斷開粒子的平均粒子大小 (D_w) 大於平均孔直徑 (d_s) 且小於 $5 d_s$ 為佳，小於 $2 d_s$ 更佳。

若使用小於該微孔狀無機層之孔的斷開粒子，必須避免此等粒子滲入該微孔狀無機隔板層的孔內。使用此種粒子的原因係例如價差大以及容易取得。避免斷開粒子滲入該微孔狀無機層孔內的方式之一係控制該懸浮液的黏度，使其沒有外部切剪力，如此該懸浮液便不會滲入該隔板上之無機層的孔內。在該懸浮液中添加影響流動表現的輔助

(25)

劑——例如氧化矽 (Aerosil, Degussa)——可使該懸浮液具有此種高黏度。使用輔助劑(例如 Aerosil 200)時，份量相當於該懸浮液之 0.1 至 50 重量%的氧化矽通常足以使該懸浮液具有充分高黏度，以 0.5 至 10 重量%氧化矽為佳。在各種情況中，可藉由簡單的預備試驗決定輔助劑份量。

所使用之含有斷開粒子的懸浮液包含黏合促進劑可能較為有利。即使該隔板的無機層未事先作疏水處理，此種具有黏合促進劑的懸浮液可以直接塗覆於該無機層上。已知具有黏合促進劑之懸浮液亦可塗覆於經疏水化層或是使用一種黏合促進劑製得之隔板層上。適用於該斷開粒子懸浮液之黏合促進劑係具有胺基、乙烯基或甲基丙烯醯側基之矽烷為佳。此種黏合促進劑包括例如 AMEO(3-胺基丙基三乙氧基矽烷)、MEMO(3-甲基丙烯醯氧丙基三甲氧基矽烷)、Silfin(乙烯基矽烷 + 起始劑 + 觸媒)、VTEO(乙烯基三乙氧基矽烷)或 VTMO(乙烯基三甲氧基矽烷)。此等矽烷可得自例如 Degussa，其水溶液形式，命名為 Dynasilane 2926、2907 或 2781。已知不大於 10 重量%之黏合促進劑份量已足以確使該斷開粒子與該微孔狀無機層具有充分黏著性。相對於該懸浮液，具有黏合促進劑之斷開粒子懸浮液包含 0.1 至 10 重量%之黏合促進劑為佳，自 1 至 7.5 重量%更佳，自 2.5 至 5 重量%最佳。

適用之斷開粒子包括具有所界定熔點的所有粒子。根據所需之斷開溫度選用該粒子材料。由於大部分蓄電池組需要的斷開溫度較低，使用選自聚合物、聚合物摻合物、

(26)

天然及 / 或人工合成蠟粒子的斷開粒子為佳。特佳之斷開粒子係聚丙烯及 / 或聚乙烯蠟粒子。

可以藉由印刷、壓合、壓入、碾壓、刮塗、刷塗、浸塗、噴淋或是灌注將該斷開粒子懸浮液塗覆於該隔板之微孔狀無機層。在室溫至 100°C 之溫度下乾燥所塗覆之懸浮液，製得該斷開層為佳，該溫度係自 40 至 60°C 為佳。

該斷開粒子塗覆於該微孔狀無機層之後，藉由加熱至高於玻璃轉化溫度之溫度一或數次，使該粒子熔化但是未改變其實際形狀以固定彼為佳。如此可以確使該斷開粒子特別牢固地黏附在該微孔狀無機隔板層上。

塗覆該斷開粒子懸浮液，然後可以連續或半連續進行乾燥及任何高於該玻璃轉化溫度之加熱作用。當所使用之原材料係撓性隔板時，其同樣可以自捲軸鬆開，通過塗覆、乾燥與加熱裝備(若進行加熱的話)，然後再次捲起。

本發明亦提供一種電化學電池，尤其是鋰蓄電池組、鋰離子蓄電池組或是鋰聚合物蓄電池組，其包括上述隔板之一。

此種電化學電池中所使用的電解質可為電化學電池中可使用之任何習用電解質。可提出之實例包括可溶性鋰鹽於一或多種有機溶劑中之溶液，此等有機溶劑係例如碳酸乙酯與碳酸二甲酯(EC-DMC)。其他適用之非水性溶劑包括例如 γ -丁內酯、四氫呋喃、1,2-二甲氧基乙烷、碳酸丙二酯、碳酸二乙酯、碳酸甲基乙酯、二乙氧基乙烷、二噁茂烷與延胡索酸甲酯。適用之可溶性鋰鹽係習用者。可提

(27)

出之實例包括 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 與 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3$ ，其中以 LiPF_6 尤佳。

本發明亦包括使用本發明隔板製造一種電化學電池，尤其是鋰蓄電池組、鋰離子蓄電池組或鋰聚合物蓄電池組，此等電化學電池均用於高電流應用為佳。

較佳情況係，該電化學電池係可充電電池。

平均孔大小與孔隙率意指可以使用得自 Carlo Erba Instruments 之 4000 水銀孔率計的習知方法測定之平均孔大小與孔隙率。水銀孔率計係以 Washburn 等式為基準 (E.W. Washburn, 「微孔狀材料中孔大小分佈之測定方法略記 (Note on a method of Determining the Distribution of Pore Sizes in a Porous Material)」, Proc. Natl. Acad. Sic., 7, 115-16(1921))。

【實施方式】

實施例

參考實例 1：S450PET 隔板

首先在 130 g 水與 15 g 乙醇中加入 30 g 之 5 重量% HNO_3 水溶液、10 g 之四乙氧基矽烷、2.5 g 之甲基三乙氧基矽烷與 7.5 g 之 Dynasilane GLYMO。先攪拌此種溶膠數小時，然後用於懸浮各 125 g 之 Martoside MZS-1 與 Martoside MZS-3 的鋁之氧化物，製得一種漿料（懸浮液）。以一磁性攪拌器均化該漿料至少 24 小時，期間必須

(28)

覆蓋該受攪拌容器，以免損失任何溶劑。

然後，使用連續捲軸塗覆法，在約 30 m/h 之輸送帶速度以及 $T = 200^{\circ}\text{C}$ 之下，使用上述漿料塗覆寬度 50 cm、厚度約 13 μm 且單位重量約 6 g/m^2 之 PET 非織造織物。如此形成平均孔大小為 450 nm 之隔板，其具有非常好的黏著性，厚度約 30 μm 。

試驗實例 1：具有參考實例 1 之 S450PET 隔板的鋰蓄電池組

將參考實例 1 中所製造之 S450PET 隔板安置在一鋰離子電池中，該鋰離子電池係由一種 LiCoO_2 之陽極物質、由石墨所組成之陰極物質以及在碳酸乙二酯/碳酸二甲酯 (EC/DMC) 中之 LiPF_6 的電解質所組成 [$\text{LiCoO}_2//\text{S450PET}$ ，EC/DMC 1:1，1M $\text{LiPF}_6//$ 石墨]。試驗該蓄電池組的充電表現。進行 250 次循環之後，該蓄電池組顯示電容量明顯降低最高達 25%。

在完全充電、介於兩次循環間之部分充電或放電狀態下，當該電池於高溫 ($50-60^{\circ}\text{C}$) 下貯存時，該蓄電池組之電容量甚至在 200 次循環之後明顯降低。

製造本發明隔板

發明實例 1：製造本發明 S100PET 隔板

首先在 145 g 水中加入 30 g 之 5 重量 % HCl 水溶液、10 g 之四乙氧基矽烷、2.5 g 之甲基三乙氧基矽烷與 7.5 g

(29)

之 Dynasilane GLYMO。先攪拌以此種方式製得之溶膠數小時，然後用以懸浮 140 g 之 AlCoA CT3000 氧化鋁與 7 g 之 Aerosil Ox50。以一磁性攪拌器均化該漿料至少 72 小時，期間必須覆蓋該受攪拌容器，以免損失任何溶劑。

然後，使用連續捲軸塗覆法，在約 30 m/h 之輸送帶速度以及 $T = 200^{\circ}\text{C}$ 之下，使用上述懸浮液塗覆寬度 56 cm、厚度約 13 μm 且單位重量約 6 g/m^2 之 PET 非織造織物。如此形成平均孔大小為 80 nm 之隔板，其具有非常好的黏著性，厚度約 24 μm 。

發明實例 2：製造本發明 S240PF-T 隔板

首先在 140 g 水與 10 g 乙醇中加入 30 g 之 5 重量% HCl 水溶液、10 g 之四乙氧基矽烷、2.5 g 之甲基三乙氧基矽烷與 7.5 g 之 Dynasilane GLYMO。先攪拌以此種方式製得之溶膠數小時，然後用以懸浮 265 g 之 AlCoA CT1200 氧化鋁與 3.3 g 之 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.7}\text{Ti}_{1.4}(\text{PO}_4)_3$ 。以一磁性攪拌器均化該懸浮液(漿料)至少 24 小時，期間必須覆蓋該受攪拌容器，以免損失任何溶劑。

然後，使用連續捲軸塗覆法，在約 30 m/h 之輸送帶速度以及 $T = 200^{\circ}\text{C}$ 之下，使用上述懸浮液塗覆寬度 56 cm、厚度約 13 μm 且單位重量約 6 g/m^2 之 PET 非織造織物。如此形成平均孔大小為 240 nm 之隔板，其具有非常好的黏著性，厚度約 27 μm 。

(30)

發明實例 3：製造本發明 S450PET 隔板

以連續漬浸操作在如參考實例 1 所製得之隔板上塗覆 1 重量%細微粒子 ZrO_2 (VPH, Degussa AG)之水性懸浮液，並於 210°C 下乾燥。

發明實例 4：製造本發明 S800PET 隔板

以連續漬浸操作在如參考實例 1 所製得之隔板上塗覆 1 重量%之細微粒子 Li_3N 之無水乙醇懸浮液，並於 210°C 下乾燥。

試驗實例 2：具有 S450PET 隔板之鋰蓄電池組

將實施例 3 中所製造之 S450PET 隔板安置在一鋰離子電池中，該鋰離子電池係由一種 $LiCoO_2$ 之陽極物質、由石墨所組成之陰極物質以及在碳酸乙二酯/碳酸二甲酯 (EC/DMC)中之 $LiPF_6$ 的電解質所組成 [$LiCoO_2$ //S450PET, EC/DMC 1:1, 1M $LiPF_6$ //石墨]。試驗該蓄電池組的充電表現。進行 500 次循環之後，該蓄電池組僅顯示電容量稍微降低數個百分比。在第 451 次循環中，即使將充電電壓自 4.1 提高至 4.2 也未損壞該蓄電池組。

在完全充電、介於兩次循環間之部分充電或放電狀態下，即使該蓄電池組於高溫 (50-60°C) 下貯存時，該電池的電容量僅有少許降低。因此，具備此種隔板的蓄電池組非常適用於無法避免加熱至 50°C 以上之應用。

伍、中文發明摘要

發明之名稱：電化學電池用之耐久性隔板

本發明揭示一種電化學電池用之隔板，其包括(A)一種撓性穿孔支承物，(B)一種微孔狀第一陶瓷材料，其填充該支承物中之孔，而且其(i)具有微孔構造，該微孔構造之特徵係平均孔大小，以及(ii)其適用於受納離子傳導電解質，其中(C)該第一微孔狀陶瓷材料與電解質接觸之孔表面上覆蓋另一種材料之細微粒子以延長使用期限，該細微粒子之平均大小在該陶瓷材料平均孔大小的 0.5 至 30% 範圍內，在 1 至 15% 範圍內為佳。

陸、英文發明摘要

發明之名稱：Durable separator for an electrochemical cell

A separator for an electrochemical cell, comprising (A) a flexible perforate support, (B) a porous first ceramic material which fills the perforations in the support and which (i) has a pore structure which is characterized by an average pore size, and (ii) is suitable for receiving an ion-conducting electrolyte, wherein (C) the electrolyte-contactable pore surface of the first porous ceramic material is covered with fine particles of a further material to extend the use life, the average size of the fine particles being in the range from 0.5 to 30% and preferably in the range from 1 to 15% of the average pore size of the ceramic material.

(1)

拾、申請專利範圍

1. 一種電化學電池用之隔板，其包括：

(A)一種撓性穿孔支承物，

(B)一種微孔狀第一陶瓷材料，其填充該支承物中之孔，而且其

(i)具有微孔構造，該微孔構造以具有一平均孔大小其特徵，以及

(ii)其適用於受納離子傳導電解質，

其特徵係，

(C)該第一微孔狀陶瓷材料與電解質接觸之孔表面上覆蓋另一種材料之細微粒子以延長使用期限，該細微粒子之平均大小在該陶瓷材料平均孔大小的 0.5 至 30% 範圍內，在 1 至 15% 範圍內為佳。

2. 如申請專利範圍第 1 項之隔板，其中該細微粒子之材料與該微孔狀陶瓷材料相同或不同。

3. 如申請專利範圍第 2 項之隔板，其中該細微粒子之材料與該微孔狀陶瓷材料不同。

4. 如申請專利範圍第 1 項之隔板，其中該細微粒子包括 SiO_2 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 或 SiC 。

5. 如申請專利範圍第 1 項之隔板，其中該細微粒子包括 Li_2CO_3 、 Li_3N 、 LiAlO_2 或 $\text{Li}_x\text{Al}_y\text{Ti}_z(\text{PO}_4)_3$ ，其中 $1 \leq x \leq 2$ ， $0 \leq y \leq 1$ ，而 $1 \leq z \leq 2$ 。

6. 如申請專利範圍第 1 項之隔板，其包括一種供離子傳導之電解質，以鹼金屬與鹼土金屬離子傳導電解質為

(2)

佳，以鋰離子傳導電解質更佳。

7. 如申請專利範圍第 1 項之隔板，其中該細微粒子係結合與該微孔狀第一陶瓷材料中，而且在該孔表面露出。

8. 如申請專利範圍第 1 項之隔板，其中以該細微粒子塗覆該微孔狀第一陶瓷材料。

9. 如申請專利範圍第 1 項之隔板，其中該陶瓷材料的平均孔大小在 50 nm 至 5 μ m 範圍內。

10. 如申請專利範圍第 1 項之隔板，其中該包括細微粒子的微孔狀陶瓷材料的孔隙率在 10%至 70%範圍內，在 20%至 50%範圍內為佳。

11. 如申請專利範圍第 1 項之隔板，其中該陶瓷材料包括一種鋇、矽及/或較佳之鋁的氧化物。

12. 如申請專利範圍第 1 項之隔板，其中第一陶瓷材料係藉由固化一種漿料所製得，該漿料包含較大平均粒子大小之粒子，其決定該陶瓷材料之微孔構造；以及包含較小平均主要粒子大小之粒子，在該漿料固化期間，其使該較大粒子黏附在一起。

13. 如申請專利範圍第 1 項之隔板，其中該穿孔支撐物包括聚合纖維、玻璃或陶瓷。

14. 如申請專利範圍第 1 項之隔板，其中該穿孔支撐物包括纖維，選自聚醯胺、聚丙烯腈、聚酯及/或聚烯烴之纖維、玻璃纖維或陶瓷纖維為佳。

15. 如申請專利範圍第 1 項之隔板，其中該支撐物包

(3)

括直徑為 1 至 150 μm 之纖維及 / 或長絲，以 1 至 20 μm 為佳，及 / 或直徑為 3 至 150 μm 之紗，以 10 至 70 μm 為佳。

16. 如申請專利範圍第 1 項之隔板，其中該支撐物係孔大小自 5 至 500 μm 之非織造織物，以 10 至 200 μm 為佳。

17. 如申請專利範圍第 1 項之隔板，其在不低於 100 $^{\circ}\text{C}$ 之使用條件下很安定，不低於 150 $^{\circ}\text{C}$ 為佳，不低於 180 $^{\circ}\text{C}$ 更佳。

18. 如申請專利範圍第 1 項之隔板，其厚度自 10 至 1000 μm ，自 10 至 100 μm 為佳，自 10 至 50 μm 最佳。

19. 如申請專利範圍第 1 項之隔板，其可以容忍彎曲半徑降至 100 mm，降至 20 mm 為佳，降至 1 mm 最佳。

20. 一種製造如申請專利範圍第 1 至 19 項任一項中之電化學電池用隔板的方法，其包括下列步驟：

(a) 將一種分散液以薄層形式塗覆於一機織及 / 或非織造織物上，該分散液包括

(a1) 大型陶瓷粒子，其平均粒子大小對該層提供一種微孔構造，該微孔構造的特徵係某一平均孔直徑，

(a2) 細微粒子，其平均粒子大小係該陶瓷材料之平均粒子大小的 0.5 至 30% 範圍內，在 1 至 15% 範圍內為佳，以及

(a3) 選擇性包括平均主要粒子大小實質上小於 (a1) 與 (a2) 之陶瓷粒子的平均粒子大小之陶瓷粒子，

(4)

(b)在 100°C 至 680°C 之溫度下，使該分散液固化。

21. 如申請專利範圍第 20 項之方法，其中步驟(a)中之分散液另外包括一種溶膠，以元素鋁、鋯及/或矽之溶膠為佳。

22. 一種製造如申請專利範圍第 1 至 19 項任一項中之電化學電池用隔板的方法，其包括下列步驟：

(i)提供一種複合物，其係由一種穿孔支撐物以及一種微孔狀陶瓷材料所形成，該穿孔支撐物以機織及/或非織造織物為佳，而該微孔狀陶瓷材料之微孔構造特徵係某一平均孔大小，

(ii)以一種細微粒子之分散液處理該複合物，該分散液介質中之細微粒子之平均粒子大小在該平均孔大小的 0.5 至 30%範圍內，自 1 至 15%範圍內為佳，如此使該複合物之電解質可到達孔表面上塗覆有該分散液，而且該分散液包含 1 至 25 重量%細微粒子為佳，包含 5 至 15 重量%細微粒子尤佳；

(iii)在 100°C 至 680°C 範圍內之溫度下乾燥該分散液，使該經塗覆孔表面上塗覆有該細微粒子。

23. 如申請專利範圍第 22 項之方法，其中該複合物係一隔板，其可以申請專利範圍第 20 或 21 項之方法製得。

24. 如申請專利範圍第 20 至 23 項中任一項之方法，其中該分散液包含一或多種額外組份，其選自黏合促進劑、分散助劑、固定該黏度之用劑、固定流動性質之用劑

(5)

或是用以製造分散液之其他習用輔助劑。

25. 如申請專利範圍第 20 至 23 項中任一項之方法，其中該分散液介質包含水，而該細微粒子係水解安定性元素之氧化物粒子。

26. 如申請專利範圍第 20 至 23 項中任一項之方法，其中該分散液介質係一種無水有機溶劑，而該細微粒子包括水解敏感性材料。

27. 如申請專利範圍第 20 至 23 項中任一項之方法，其中該陶瓷粒子包括一種選自氧化鋁、氧化矽與氧化鋯或其混合物之材料。

28. 一種電化學電池，尤其是鋰蓄電池組、鋰離子蓄電池組或鋰聚合物蓄電池組，其中該電池包括如申請專利範圍第 1 至 19 項中任一項之隔板。

29. 如申請專利範圍第 1 至 19 項中任一項之隔板，其係用以製造電化學電池，尤其是鋰蓄電池組、鋰離子蓄電池組及 / 或鋰聚合物蓄電池組，此等蓄電池組均用於高電流應用為佳。

柒、(一)、本案指定代表圖為：第____圖

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：

無

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的
化學式：

無