

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：97107848

※ 申請日期：97.3.6

※IPC 分類：H01M2/16 (2006.01)

H01M10/36 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

有機/無機複合物隔離膜及包含其之電化學裝置

Organic/Inorganic Composite Separator and Electrochemical Device
Containing the Same

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

LG 化學公司 / LG CHEM. LTD.

代表人：(中文/英文) 李翰宣 / LEE, HAN SUN

住居所或營業所地址：(中文/英文)

大韓民國 150-721 首爾市 永登浦區 汝矣島洞 20 番地

20, Yoido-dong, Youngdungpo-gu, Seoul 150-721, Republic of Korea

國 籍：(中文/英文) 大韓民國 / Republic of Korea

三、發明人：(共 7 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 朴宗燦 / PARK, JONG-HYEOK

2. 李相英 / LEE, SANG-YOUNG

3. 洪章赫 / HONG, JANG-HYUK

4. 南文子 / NAM, MOON-JA

5. 柳貞娥 / YOO, JUNG-A

6. 金相燮 / KIM, SANG-SEOP

7. 韓昌薰 / HAN, CHANG-HUN

國 籍：(中文/英文) 1.2.3.4.5.6.7. 大韓民國 / Republic of Korea

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

韓國 ； 2007 年 03 月 07 日 ； 10-2007-0022320

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種電化學裝置(如鋰二次電池)之隔離膜及一種含此隔離膜之電化學裝置。本發明尤其關於一種
5 有機/無機複合物隔離膜，其具有一多孔性塗覆層，其係以無機顆粒及聚合物混合物形成在多孔性基材之表面，以及關於一種含此隔離膜之電化學裝置。

【先前技術】

10 近年來，對於能源儲存技術之興趣與日俱增，而在行動電話、攝錄影機、筆記型電腦、個人及電動車的領域中，已廣泛使用電池作為能量來源，因此已密集進行電池的研究與發展。關於此，電化學裝置是最感興趣的主題之一，尤其是可重複充電的二次電池之開發儼然成為注意之焦
15 點。近來，二次電池領域已密集研究與發展可改善容量密度及比能量之新穎電極及新穎電池。

在最近使用的二次電池中，1990年代早期開發的鋰二次電池，相較於使用液態電解質的一般電池(例如，Ni-MH電池、Ni-Cd電池及 H_2SO_4 -Pb電池)，具有較高的驅動電壓
20 及明顯較高的能量密度。基於上述理由，鋰二次電池的使用較具優勢。然而，鋰二次電池亦具有缺點，其中使用之有機電解質可能導致安全相關之問題(例如電池之起火或爆炸)，且此電池的製程複雜。近來，由於鋰離子聚合物電池可改善上述鋰離子二次電池的缺點，因此鋰離子聚合

物電池被視為下一世代的電池。然而，鋰離子聚合物電池相較於鋰離子電池具有相對較低的電池容量，且在低溫下放電不充分，因此，鋰離子聚合物電池的這些缺點仍迫切地需要解決。

5 許多公司已製造出這類電化學裝置，不過此類電化學裝置具有不同階段的電池穩定性，因此重點在於確保電化學電池之穩定性。首先，必須考慮電化學裝置操作上的錯誤不應該導致使用者的危險。為此目的，安全規則嚴格的規範電化學裝置之起火及爆炸。對於電化學裝置的穩定特
10 性而言，電化學裝置之過熱可能造成熱失控，且當隔離膜破洞時，則可能發生爆炸。尤其，一般使用在電化學裝置之隔離膜為聚烯烴多孔性基材，因其材料及其製造過程的特性(如拉伸)，而使它在溫度為100°C或以上時呈現極端的熱收縮行為，所以可能會發生陰極與陽極間之電性短
15 路。

 為了改善上述電化學裝置之安全性相關的問題，韓國早期公開專利公開號10-2006-72065及10-2007-231揭露一種有機/無機複合物隔離膜10，其具有一多孔性塗覆層，此係將無機顆粒3及一黏著劑聚合物5之混合物塗覆在具
20 有許多孔隙之多孔性基材的至少一表面上所形成(見圖1)。在有機/無機複合物隔離膜中，形成在多孔性基材1上之多孔性塗覆層中的無機顆粒3，係作為一種間隔物(spacer)，以維持多孔性塗覆層的形狀，因此，即使當電化學裝置過熱時，無機顆粒仍可抑制多孔性基材熱皺縮。

此外，無機顆粒間仍存有空隙體積，因此可形成細緻的孔隙。

如上所述，多孔性塗覆層應包含至少某特定含量之無機顆粒，如此形成在有機/無機複合物隔離膜上之多孔性塗覆層才可抑制多孔性基材發生熱皺縮。然而，隨著無機顆粒含量上升，黏著劑聚合物的含量相對減少，此可能因電化學裝置的組裝過程(如纏繞)中產生的壓力，導致無機顆粒自多孔性塗覆層中溶提出(extracted)，而溶提出的無機顆粒則成為電化學裝置中的局部缺陷，因此對於電化學裝置之穩定性產生不良影響。

【發明內容】

本發明係構思改善先前技術的問題，因此本發明之目的係在提供一種有機/無機複合物隔離膜，即使當電化學裝置過熱，因其具有良好的熱穩定性，所以能抑制陰極及陽極之間發生電性短路，並且在組裝電化學裝置的過程中，其藉由防止多孔性塗覆層(形成在多孔性基材上)中無機顆粒發生溶提作用(extraction)，而可改善電化學裝置穩定性。

為達第一個目的，本發明提供一種有機/無機複合物隔離膜，其包括：一具有複數個孔隙之多孔性基材；以及一多孔性塗覆層，其係以複數個無機顆粒及一黏著劑聚合物形成於該多孔性基材之至少一表面上，其中，該黏著劑聚合物為一共聚物，其包括：(a)一第一單體單元，其與一水

滴之接觸角的範圍為 0° 至 49° ；以及(b)一第二單體單元，其與一水滴之接觸角範圍為 50° 至 130° 。

本發明之無機/有機複合物隔離膜具有絕佳的抗剝離性，因此可防止多孔性塗層中之無機顆粒在電化學裝置組裝過程中被溶提出。此外，即使電化學裝置過熱，仍能抑制熱皺縮(thermal shrinkage)，而可防止陰極及陽極之間發生任何電性短路，因此大幅改善電化學裝置的安全性。

本發明有機/無機複合物隔離膜中，第一單體單元較佳為具有至少一官能基之單體單元，該官能基係選自由：
OH、COOH、MAH (順丁烯二酸酐)及 SO_3H 所組成之群組，而第二單體單元較佳為具有至少一官能基之單體單元，該官能基係選自由：F、Cl、CN、丙烯酸酯、醋酸酯及酯類所組成之群組。

該共聚物係可選自由：丙烯腈-順丁烯二酸酐(acrylonitrile-maleic anhydride)共聚物、丙烯腈-乙烯醇(acrylonitrile-vinylalcohol)共聚物、丙烯腈-乙醇(cyanoethylene-vinylalcohol)共聚物、丙烯腈-纖維素(cyanoethylene-cellulose)共聚物、丙烯腈-蔗糖(cyanoethylene-sucrose)共聚物、丙烯腈-丙烯酸(acrylonitrile-acrylic acid)共聚物、丙烯腈-無水順丁烯二酸(acrylonitrile-anhydrous maleic acid)共聚物、丙烯酸酯-丙烯酸(acrylate-acrylic acid)及丙烯酸酯-無水順丁烯二酸(acrylate-anhydrous maleic acid)共聚物所組成之群組中之一共聚物，或其混合物。

本發明有機/無機複合物隔離膜可插置於陰極及陽極之間，而能用於電化學裝置(如鋰二次電池)或超容裝置(super capacity device)。

5 【實施方式】

下文中將配合附圖詳細說明本發明之較佳實施例。在敘述之前，應了解使用於本說明書及隨附之申請專利範圍之用語，不應被解釋為侷限在一般及字典上的意義，反之，在發明人可適當定義用語的原則基礎上，應基於對應於本發明之技術觀點而作最佳的解釋。因此，於此提出之敘述僅為說明用之較佳舉例，而非意圖限制發明內容，所以應可瞭解到在沒有悖離本發明的精神或範疇下，仍可能做出其他相等物或其他修飾。

本發明之有機/無機複合物隔離膜包含一具有複數個孔隙之多孔性基材；以及一多孔性塗覆層，其係以複數個無機顆粒及一黏著劑聚合物形成於該多孔性基材之至少一表面上，其中，該黏著劑聚合物為一共聚物，其包括：(a)一第一單體單元，其與一水滴之接觸角的範圍為 0° 至 49° ；以及(b)一第二單體單元，其與一水滴之接觸角範圍為 50° 至 130° 。此共聚物可表示如以下： $(\text{第一單體單元})_m - (\text{第二單體單元})_n$ ($0 < m < 1$ ， $0 < n < 1$)。此時，含第一單體單元及第二單體單元之共聚物，可為任何一種共聚物，如隨機共聚物及團聯共聚物。第一單體單元之莫耳比率的範圍較佳為整體共聚物之1至20莫耳百分比(mol%)，而整體共聚物與水

滴之接觸角的範圍較佳為 30° 至 80° 。本領域中具通常知識者可清楚了解，在不阻礙本發明目的之情形下，上述共聚物可更包含另一單體單元，而且在不阻礙本發明目的之情形下，除上述共聚物外，還可添加另一黏著劑聚合物。

5 在本發明中，使用對應黏著劑聚合物之單一單體製作樣本膜後，將無菌水滴落其上，而後將形成在無菌水滴上的接觸角設置在23度。而對於水滴之接觸角係使用CA-DT-A測量器模組(由Kyowa Kaimen Kagaku KK所生產製造)，於50%RH的條件下進行測量。接觸角在三個樣本膜
10 中每一個之在兩點上(稱為左點及右點)進行測試，並平均6次測量結果設定為接觸角。所使用之無菌水滴的直徑為2mm，並以無菌水滴落後1分鐘，顯示在測量器上的接觸角值作為接觸角。

15 在構成共聚物之單體單元中，第一單體單元(與水滴之接觸角的範圍為 0° 至 49° ，較佳為 5° 至 30°)之親水性相對大於第二單體單元，故第一單體單元可改善無機顆粒間的黏附性。而第二單體單元(與水滴之接觸角的範圍為 50° 至 130° ，較佳為 70° 至 120°)之疏水性相對大於第二單體單元，故第二單體單元可改善無機顆粒及多孔性基材間的黏附性。
20 因此，當上述共聚物作為多孔性塗覆層之黏著劑聚合物時，相較於使用傳統聚合物黏著劑之情況，更可增加多孔性塗覆層之抗剝離性。據此，可降低多孔性塗覆層中黏著劑聚合物的含量比例，並增加無機顆粒的含量比例，而更可抑制有機/無機複合物隔離膜之熱皺縮發生。此外，多孔

性塗覆層的多孔性增加，也可以改善電化學裝置的效能。而因為多孔性塗覆層及多孔性基材之間具有很強的黏附力，所以即使電化學裝置過熱，多孔性塗覆層仍足以展現其抑制多孔性基材熱皺縮之功能，據此可大幅改善電化學裝置的穩定性。

在本發明有機/無機複合物隔離膜中，為防止無機顆粒在組裝電化學裝置的過程中溶提出多孔性塗層，多孔性塗覆層之剝離力較佳為5 gf/cm或以上。

在本發明有機/無機複合物隔離膜中，第一單體單元較佳為具有至少一官能基之單體單元，該官能基選自由：OH、COOH、MAH (順丁烯二酸酐)及SO₃H所組成之群組，而第二單體單元較佳為具有至少一官能基之單體單元，該官能基選自由：F、Cl、CN、丙烯酸酯、醋酸酯及酯類所組成之群組。

含有第一單體單元及第二單體單元之共聚物可單獨或組合使用丙烯腈-順丁烯二酸酐(acrylonitrile-maleic anhydride) 共聚物、丙烯腈-乙烯醇(acrylonitrile-vinylalcohol) 共聚物、丙烯腈-乙醇醇(cyanoethylene-vinylalcohol) 共聚物、丙烯腈-纖維素(cyanoethylene-cellulose) 共聚物、丙烯腈-蔗糖(cyanoethylene-sucrose) 共聚物、丙烯腈-丙烯酸(acrylonitrile-acrylic acid) 共聚物、丙烯腈-無水順丁烯二酸(acrylonitrile-anhydrous maleic acid) 共聚物、丙烯酸酯-丙

烯酸(acrylate-acrylic acid)或丙烯酸酯-無水順丁烯二酸(acrylate-anhydrous maleic acid)共聚物。

在本發明有機/無機複合物隔離膜中，用於形成多孔性塗覆層之無機顆粒並無特殊限制，只要其為電性上及化學上穩定即可。也就是說，如果電化學裝置在操作電壓下(如基於 Li/Li^+ 為0至5V)不會發生氧化或還原反應的話，用於本發明之無機顆粒則不特別限定，尤其當使用具有離子傳輸能力的無機顆粒時，則可透過增加電化學裝置之離子傳導性而提升性能。

此外，當使用具高介電常數之無機顆粒時，則可增加液體電解質中電解質鹽類(如鋰鹽)的解離率，因此可改善電解質的離子傳導性。

由於上述理由，無機顆粒較佳可包括具有介電常數為5或以上(較佳為10或以上)之無機顆粒、具有鋰離子傳輸能力之無機顆粒、或其混合物。具有介電常數為5或以上之無機顆粒舉例如 BaTiO_3 、 $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ (PZT)、 $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_3$ (PLZT)、 $\text{PB}(\text{Mg}_3\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ (PMN-PT)、氧化鈺(HfO_2)、 SrTiO_3 、 SnO_2 、 CeO_2 、 MgO 、 NiO 、 CaO 、 ZnO 、 ZrO_2 、 SiO_2 、 Y_2O_3 、 Al_2O_3 、 SiC 及 TiO_2 ，但不限於此。

尤其，如 BaTiO_3 、 $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ (PZT)、 $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_3$ (PLZT)、 $\text{PB}(\text{Mg}_3\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ (PMN-PT)及氧化鈺(HfO_2)之無機顆粒，其呈現出100或更高之介電常數，且當施加特定壓力使其擴張或收縮時，因電荷產生使兩表面之間衍生出電位差而具有壓電性(piezoelectricity)，所以上述無機顆

粒可避免因外部衝擊導致兩電極間發生內部短路，進而改善電化學裝置之穩定性。此外，若將具有高介電常數之無機顆粒與具有鋰離子傳輸能力之無機顆粒混合，則可加成其協同效應。

- 5 本發明中，具有鋰離子傳輸能力之無機顆粒，係指包含有鋰原子之無機顆粒，且具有移動鋰離子之功能，但卻不會儲存鋰離子。具有鋰離子傳輸能力之無機顆粒，因在顆粒結構中存有一些晶格缺陷，而可傳輸及移動鋰離子，所以可改善電池內鋰離子傳導率以及同時改善電池性能。
- 10 具有鋰離子傳輸能力之無機顆粒可選自由：磷酸鋰 (Li_3PO_4)、鋰鈦磷酸鹽 ($\text{Li}_x\text{Ti}_y(\text{PO}_4)_3$ ， $0 < x < 2$ ， $0 < y < 3$)、鋰鋁鈦磷酸鹽 ($\text{Li}_x\text{Al}_y\text{Ti}_z(\text{PO}_4)_3$ ， $0 < x < 2$ ， $0 < y < 1$ ， $0 < z < 3$)、 $(\text{LiAlTiP})_x\text{O}_y$ 形式之玻璃 ($0 < x < 4$ ， $0 < y < 13$)、鋰鐳鈦酸鹽 ($\text{Li}_x\text{La}_y\text{TiO}_3$ ， $0 < x < 2$ ， $0 < y < 3$)、鋰鍺硫代磷酸鹽 ($\text{Li}_x\text{Ge}_y\text{P}_z\text{S}_w$ ， $0 < x < 4$ ， $0 < y < 1$ ， $0 < z < 1$ ， $0 < w < 5$)、鋰氮化合物 (Li_xN_y ， $0 < x < 4$ ， $0 < y < 2$)、 SiS_2 形式之玻璃 ($\text{Li}_x\text{Si}_y\text{S}_z$ ， $0 < x < 3$ ， $0 < y < 2$ ， $0 < z < 4$)，及 P_2S_5 形式之玻璃 ($\text{Li}_x\text{P}_y\text{S}_z$ ， $0 < x < 3$ ， $0 < y < 3$ ， $0 < z < 7$)所組成之群組中任一無機顆粒或至少二無機顆粒的混合物，但不
- 15 限於此。
- 20

本發明有機/無機複合物隔離膜中，多孔性塗覆層中無機顆粒尺寸並無特別限制，但為了形成均勻厚度之塗覆層及確保適當之孔隙度，如果可以的話，較佳介於0.001至10 μm 的範圍內。若顆粒尺寸小於0.001 μm ，無機顆粒之分散

性可能劣化，則不易控制有機/無機複合物隔離膜之特性。若顆粒尺寸超過 $10\text{ }\mu\text{m}$ ，將增加多孔性塗覆層之厚度，此使劣化其機械性質劣化。再者，當電池充電或放電時，過大的孔隙尺寸可能增加內部短路之可能性。

- 5 本發明塗覆有多孔性塗覆層之有機/無機複合物隔離膜中，該無機顆粒與黏著劑聚合物之重量比例較佳介於50:50至99:1，更佳為70:30至95:5。若有機顆粒與黏著劑聚合物之重量比例小於50:50，聚合物之成分過高使得有機/無機複合物隔離膜之熱穩定性可能無法有效獲得改善。此外，孔隙尺寸及孔隙度可能因形成在無機顆粒中之孔隙體積減少而下降，因此導致最終電池性能劣化。若重量比例大於99:1，多孔性塗覆層之抗剝離性可能因黏著劑聚合物之含量太少而變弱。由無機顆粒及黏著劑聚合物組成之多孔性塗覆層之厚度並無特別限制，但較佳為 0.01 至 $20\text{ }\mu\text{m}$ 範圍內。再者，孔隙尺寸及孔隙度並無特別限制，但孔隙尺寸較佳為 0.001 至 $10\text{ }\mu\text{m}$ 範圍內，而孔隙度較佳為 10 至 90% 範圍內。孔隙尺寸及孔隙度主要取決於無機顆粒之尺寸。例如，若無機顆粒之直徑為 $1\text{ }\mu\text{m}$ 或以下，所形成之孔隙亦大約為 $1\text{ }\mu\text{m}$ 或以下。隨後注入之電解質充填於上述之孔隙，且充填之電解質作為傳輸離子之角色。若孔隙尺寸及孔隙度分別小於 $0.001\text{ }\mu\text{m}$ 及 10% ，多孔性塗覆層可能成為阻抗層。若孔隙尺寸及孔隙度分別大於 $10\text{ }\mu\text{m}$ 及 90% ，則可能使機械性質下降。
- 10
- 15
- 20

除了無機顆粒及聚合物外，本發明有機/無機複合物隔離膜尚可包含其他添加物作為多孔性塗覆層之成分。

此外，在本發明有機/無機複合物隔離膜中，具有複數個孔隙之多孔性基材可採用任何常用於電化學裝置中作為隔離膜之多孔性基材，如聚烯烴多孔性基材。舉例而言，
5 多孔性基材可為非織造纖維、或藉由單獨或組合使用含聚乙烯之聚烯烴聚合物(例如HDPE(高密度聚乙烯)、LLDPE(線性低密度聚乙烯)、LDPE(低密度聚乙烯)及UHMWPE(特高分子量聚乙烯))、聚丙烯、聚丁烯或聚戊烯
10 所製成之薄膜。多孔性基材之厚度較佳介於5至50 μm ，但不限於此，孔隙尺寸以及孔隙度則分別較佳介於0.01至50 μm 及10至95%，但不限於此。

本發明中具多孔性塗覆層之有機/無機複合物隔離膜之製造方法舉例如下，但本發明不限於此。

15 首先，含第一及第二單體單元(對於水滴具前述接觸角)之共聚物溶解於溶劑中，以製出黏著劑聚合物溶液。

接著，於黏著劑聚合物溶液中加入無機顆粒，並使其分散其中。此溶劑之溶解度參數較佳與所使用之黏著劑聚合物相似，且具有低的沸點，其將有助於使混合物均勻，
20 並使隨後之移除溶劑步驟較為容易。可用之溶劑包括但不限於丙酮、四氫呋喃、二氯甲烷、氯仿、甲酰二甲胺、N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)、環己烷、水及其混合物。無機顆粒較佳為在其加入黏著劑聚合物溶液之後進行粉碎。此時，所須粉碎的適當時間為1至20小時，且粉碎之顆粒大小

較佳為0.001至10 μm 範圍內(如上所述)。可使用習用的粉碎方式，而球研磨(ball mill)尤佳。

而後，在濕度為10至80%的條件下，塗覆黏著劑聚合物溶液(無機顆粒分散其中)於多孔性基材上，然後乾燥。

- 5 為了塗覆黏著劑聚合物溶液(無機顆粒分散其中)於多孔性基材上，可以使用本技術領域中習知的塗覆方式。舉例而言，可以使用各種不同的方式例如浸泡塗覆(dip coating)、模頭塗覆(die coating)、輥輪塗覆(roll coating)、間歇塗覆(comma coating)或其組合。此外，多孔性塗覆層
- 10 可選擇性的形成在多孔性基材之兩表面或者僅一表面上。

- 如上所述所製出之有機/無機複合物隔離膜則可作為電化學裝置的隔離膜。也就是說，有機/無機複合物隔離膜可作為差置於陰極及陽極之間的隔離膜。此刻，當電池使用隔離膜進行組裝後再灌入液態電解質時，若使用可為凝
- 15 膠狀之聚合物作為黏著劑聚合物成分，則所注入之電解質會與黏著劑聚合物發生反應並凝膠化，因此形成一凝膠形式的有機/無機複合物電解質。

- 此電化學裝置可為發生電化學反應之任何裝置，此電化學裝置之一具體例子包括所有種類之一次電池、二次電池、燃料電池、太陽能電池或如超電容(super capacitor)之
- 20 電容。尤其，在二次電池中，較佳為包括如鋰金屬二次電池、鋰離子二次電池、鋰聚合物二次電池或鋰離子聚合物二次電池之鋰二次電池。

電化學裝置可根據本領域已知常用的方法進行製造，如實施例中電化學裝置之製造方法所述，電化學裝置可藉由在陰極及陽極之間插置上述有機/無機複合物隔離膜，並於其中注入電解質溶液的方式來製造。

5 可與本發明有機/無機複合物隔離膜一起使用的電極並無特殊限制，可以根據本技術領域習知的方式，藉由於電流集電器上塗覆電極活性物質漿料而製造電極。在電極活性物質中，陰極活性物質之非限定實例可包含現今採用於習用電化學裝置中陰極之任何陰極活性物質。具體而言，陰極活性物質較佳可使用鋰錳氧化物、鋰鈷氧化物、鋰鎳氧化物、鋰鐵氧化物、或其鋰複合氧化物。陽極活性物質之非限定實例可包含現今採用於習用電化學裝置中陽極之任何陽極活性物質。具體而言，陽極活性物質較佳可使用鋰嵌入性材料如鋰金屬、鋰合金、碳、石油焦炭、活性碳、石墨或其他含碳物質之鋰嵌入材料。陰極電流集電器之非限定實例包括由鋁、鎳或其組成之金屬薄片，而陽極電流集電器之非限定實例包括銅、金、鎳、銅合金或其組成。

10

15

20 能夠使用於本發明之電解質包括以分子式 A^+B^- 表示之鹽類，其中 A^+ 表示鹼金屬陽離子，例如 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 及其組合，且 B^- 表示包含有陰離子之鹽類，例如 PF_6^- 、 BF_4^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 ClO_4^- 、 AsF_6^- 、 $CH_3CO_2^-$ 、 $CF_3SO_3^-$ 、 $N(CF_3SO_2)_2^-$ 、 $C(CF_2SO_2)_3^-$ 及其組合。此鹽類可溶解或解離於碳酸丙烯酯(PC)、碳酸乙烯酯(EC)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸二甲酯

(DMC)、碳酸二丙酯(DPC)、二甲基亞碲、乙腈、二甲氧乙烷、二乙氧基乙烷、四氫呋喃、N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)、碳酸甲乙酯(EMC)、 γ -丁內酯(γ -butyrolactone)以及上述之混合物的有機溶液中。然而，能夠使用於本發明之電解質溶液並不限於上述之例子。

根據製造過程與所欲最終產品之性質，此電解質溶液可在製造電池程序中的適當步驟注入。換言之，可以在電池組裝之前或是在電池組裝過程的最後步驟，注入此電解質溶液。

為將本發明有機/無機複合物隔離膜用於電池中，除通常常用的纏繞步驟外，尚可使用堆疊(或層疊)步驟或折疊步驟。本發明有機/無機複合物隔離膜具有絕佳的抗剝離性，因此無機顆粒不會輕易在電池組裝過程中溶提出。

為得到較佳的瞭解，下文中將詳細敘述本發明之各種較佳實施例。然而，本發明之實施例可以各種形式修改，不應將其解釋為本發明範疇之限制。本發明之實施例，是為了使本技術領域中具通常知識者能夠獲得本發明較佳之瞭解。

實施例1

含5莫耳百分比丙烯酸單體之丙烯酸丁酯-丙烯酸共聚物(丙烯酸丁酯單元對於水滴的接觸角為80度，而丙烯酸單元對於水滴的接觸角為10度)取5重量百分比加入丙酮中，並於50°C下溶解約12小時以製成黏著劑聚合物溶液。將BaTiO₃粉末加入於所製備之黏著劑聚合物溶液中，其中

聚合物混合物/ BaTiO_3 重量比=10/90，而後以球研磨(ball milling)將 BaTiO_3 粉末磨碎並分散12小時以上而製成漿料。在所製備之漿料中， BaTiO_3 粉末的直徑可根據所使用的球珠尺寸(或直徑)及球研磨的時間來控制，而在本實施例1係將 BaTiO_3 粉末研磨成約400 nm以製成漿料。使用所製成的漿料，將其藉由浸泡塗佈方式塗覆在12 μm 厚度之聚乙烯多孔性隔離膜(其孔隙度為45%)，而塗佈厚度控制在約為8 μm 。形成於聚乙烯多孔性隔離膜上之多孔性塗覆層的孔隙尺寸約在0.4 μm 的水準，且孔隙度在57%的水準。

實施例2

除了本實施例係使用含5莫耳百分比丙烯酸單體之丙烯酸-丙烯酸共聚物(丙烯酸單元對於水滴的接觸角為85度)取代丙烯酸丁酯-丙烯酸共聚物外，其餘製備有機/無機複合物隔離膜之步驟如實施例1所述。

實施例3

除了本實施例係使用 Al_2O_3 粉末取代 BaTiO_3 粉末外，其餘製備有機/無機複合物隔離膜之步驟如實施例1所述。

實施例4

除了本實施例所使用之黏著劑聚合物/ BaTiO_3 含量比改為5/95外，其餘製備有機/無機複合物隔離膜之步驟如實施例1所述。

比較例1

除了本實施例係使用丙烯酸丁酯同元聚合物取代丙烯酸丁酯-丙烯酸共聚合物外，其餘製備有機/無機複合物隔離膜之步驟如實施例1所述。

比較例2

- 5 除了使用丙烯酸同元聚合物取代丙烯酸丁酯-丙烯酸共聚合物外，其餘製備有機/無機複合物隔離膜之步驟如實施例1所述。然而，因為丙烯酸同元聚合物不能溶解於丙酮溶劑中，因此無法製出形成多孔性塗覆層之漿料。

比較例3

- 10 除了使用丙烯腈同元聚合物取代丙烯酸丁酯-丙烯酸共聚合物外，其餘製備有機/無機複合物隔離膜之步驟如實施例1所述。

陽極之製備

- 15 將作為陽極活性物質之96重量百分比碳粉末、作為耦合劑之3重量百分比聚偏氟乙烯(PVdF)以及作為導電材料之1重量百分比碳黑分別加入N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)之溶劑中，以製成陽極混合物漿料。將陽極混合物漿料塗佈在作為陽極電流集電器之厚度為10 μm 的銅薄片上，然後乾燥而製成陽極，然後對其進行滾輪壓平。

- 20 陰極之製備

將作為陰極活性物質之92重量百分比鋰鈷複合氧化物、作為導電材料之4重量百分比碳黑以及作為耦合劑(coupling agent)之4重量百分比PVdF加入N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)之溶劑中，以製成陰極混合物漿料。將陰極混合物

漿料塗佈在作為陰極電流集電器之厚度為20 μm 的鋁薄片上，然後乾燥而製成陰極，然後對其進行滾輪碾壓平。

電池之製造

- 5 使用有機/無機複合物隔離膜及如上所製備之電極製作電池，然後測試其性能及安全性。

以堆疊陰極、陽極及多孔性有機/無機複合物隔離膜之方式而組裝電池，然後注入電解質(碳酸乙烯酯(EC)/碳酸甲乙酯(EMC) = 1/2 (體積比)、1 mol的六氟磷酸鋰(LiPF_6))。

10

有機/無機複合物隔離膜表面分析

圖2顯示實施例1之有機/無機複合物隔離膜中，多孔性塗覆層及聚乙烯多孔性膜表面之SEM (掃描式電子顯微鏡)照片。由圖2可知，多孔性塗覆層及聚乙烯多孔性膜具有約
15 1 μm 或以下的均勻空隙尺寸。

有機/無機複合物隔離膜熱皺縮性評估

- 將根據實施例1至4及比較例1至3所製出之有機/無機複合物隔離膜(塗覆有電極活性材料)儲藏於150°C 1小時，然後評估熱皺縮性並列於以下表1中。
20

如實驗結果，實施例1至4的熱皺縮性實際少於10%，但是比較例1至3的熱皺縮性則為60%或更高。同時圖3顯示，本發明實施例1之有機/無機複合物隔離膜於150°C烘箱置放1小時後之照片。

25

表 1

條件	實施例				比較例	
	1	2	3	4	1	3
熱皺縮性	< 10%	< 10%	< 10%	< 5%	60%	60%

有機/無機複合物隔離膜抗剝離性評估

進行以下實驗，係為評估實施例及比較例中形成在有機/無機複合物隔離膜之多孔性塗覆層的抗剝離性。使用於此之「多孔性塗覆層之剝離力」一詞係根據以下測試所測量出之剝離力。

使用雙面黏膠帶，將每一個實施例1至4及比較例1至3之有機/無機複合物隔離膜固定在玻璃板上，然後將膠帶(3M製造之透明膠帶)緊緊的貼上顯露的多孔性塗覆層。

接著，如圖4所示，使用拉力測量器評估多孔性塗覆層之剝離力，來測量撕離膠帶所需的力量。圖5係據此所得之圖表。

電池效能測試

將分別具有陰極及陽極電容為30 mAh之電池，以0.5C進行充電，而後以1.0C進行放電，其放電容量列於以下表2中，可瞭解到相較於比較例1至3，實施例1至4大幅改善電池性能。

表 2

條件	實施例				比較例	
	1	2	3	4	1	3
容量	30.14	30.12	30.18	30.21	28.43	28.50

產業利用性

5 由上所述，本發明塗覆有多孔性塗覆層之有機/無機複
合物隔離膜具有絕佳的熱穩定性，因此可抑制陰極及陽極
之間發生電性短路。此外，亦可解決形成在多孔性基材上
之多孔性塗覆層中無機顆粒會被溶提出的問題。另外，因
為多孔性塗覆層及多孔性基材之間黏附力很強，所以即使
10 電化學裝置過熱，多孔性塗覆層仍足以展現其抑制熱皺縮
的功能，據此本發明可大幅改善電化學裝置的安全性並改
善電池效能。

上述實施例僅係為了方便說明而舉例而已，本發明所
主張之權利範圍自應以申請專利範圍所述為準，而非僅限
於上述實施例。

15

【圖式簡單說明】

本發明較佳實施例之其他特徵、態樣及優點將由以下
詳細說明與附圖而更完整的敘述。在圖中：

圖 1 為有機/無機複合物隔離膜之示意剖面圖。

圖2顯示本發明實施例之有機/無機複合物隔離膜中，多孔性塗覆層及聚乙烯多孔性膜表面之SEM (掃描式電子顯微鏡)照片。

圖3顯示本發明實施例之有機/無機複合物隔離膜於
5 150°C烘箱置放1小時後之照片。

圖4顯示用於測量有機/無機複合物隔離膜中多孔性塗覆層之剝離力的測試裝置照片。

圖5為本發明實施例與比較例中多孔性塗覆層剝離力之測試結果圖。

10

【主要元件符號說明】

多孔性基材1

無機顆粒3

黏著劑聚合物5

有機/無機複合物隔離膜10

五、中文發明摘要：

本發明係有關於一種有機/無機複合物隔離膜，包括具有複數個孔隙之多孔性基材；以及多孔性塗覆層，其係以複數個無機顆粒及一黏著劑聚合物形成於該多孔性基材之至少一表面上。該黏著劑聚合物為共聚物，其包括：(a)第一單體單元，其與水滴之接觸角的範圍為 0° 至 49° 之間；以及(b)第二單體單元，其與水滴之接觸角範圍為 50° 至 130° 之間。此有機/無機複合物隔離膜具有絕佳的熱穩定性，因此可遏止陰極與陽極之間發生電性短路。此外，此隔離膜可防止組裝電化學裝置的過程中，無機顆粒自多孔性塗覆層中發生溶提，而可改善電化學裝置之穩定性。

六、英文發明摘要：

An organic/inorganic composite separator includes a porous substrate having a plurality of pores; and a porous coating layer formed on at least one surface of the porous substrate with a plurality of inorganic particles and a binder polymer. The binder polymer is a copolymer including: (a) a first monomer unit having a contact angle to a water drop in the range from 0° to 49° ; and (b) a second monomer unit having a contact angle to a water drop in the range from 50° to 130° . This organic/inorganic composite separator has excellent thermal stability, so it may restrain an electric short circuit between a cathode and an anode. In addition, the separator may prevent inorganic particles in the porous coating layer from being extracted during an assembling process of an electrochemical device, thereby improving stability of an electrochemical device.

十、申請專利範圍：

1. 一種有機/無機複合物隔離膜，其包括：一具有複數個孔隙之多孔性基材；以及一多孔性塗覆層，其係以複數個無機顆粒及一黏著劑聚合物形成於該多孔性基材之至少一表面上，

其中，該黏著劑聚合物為一共聚物，其包括：

(a)一第一單體單元，其與一水滴之接觸角的範圍為 0° 至 49° ；以及

(b)一第二單體單元，其與一水滴之接觸角範圍為 50° 至 130° 。

2. 如申請專利範圍第1項所述之有機/無機複合物隔離膜，其中，該第一單體單元與一水滴之接觸角的範圍為 5° 至 30° ，而該第二單體單元與一水滴之接觸角的範圍為 70° 至 120° 。

3. 如申請專利範圍第1項所述之有機/無機複合物隔離膜，其中，該第一單體單元之莫耳比率範圍為整體共聚物之1至20 mol%。

4. 如申請專利範圍第1項所述之有機/無機複合物隔離膜，其中，該共聚物與一水滴之接觸角的範圍為 30° 至 80° 。

5. 如申請專利範圍第1項所述之有機/無機複合物隔離膜，其中，該第一單體單元為一具有至少一官能基之單體單元，該官能基選自由：OH、COOH、MAH (順丁烯二酸酐)及 SO_3H 所組成之群組；該第二單體單元為一具有至少

一官能基之單體單元，該官能基選自由：F、Cl、CN、丙烯酸酯、醋酸酯及酯類所組成之群組。

5 6. 如申請專利範圍第1項所述之有機/無機複合物隔離膜，其中，該共聚物係選自由：丙烯酸腈-順丁烯二酸酐(acrylonitrile-maleic anhydride)共聚物、丙烯酸腈-乙烯醇(acrylonitrile-vinylalcohol)共聚物、丙烯酸腈-乙醇(cyanoethylene-vinylalcohol)共聚物、丙烯酸腈-纖維素(cyanoethylene-cellulose)共聚物、丙烯酸腈-蔗糖(cyanoethylene-sucrose)共聚物、丙烯酸腈-丙烯酸(acrylonitrile-acrylic acid)共聚物、丙烯酸腈-無水順丁烯二酸(acrylonitrile-anhydrous maleic acid)共聚物、丙烯酸酯-丙烯酸(acrylate-acrylic acid)及丙烯酸酯-無水順丁烯二酸(acrylate-anhydrous maleic acid)共聚物所組成之群組中之一共聚物。

15 7. 如申請專利範圍第1項所述之有機/無機複合物隔離膜，其中，該多孔性塗覆層之剝離力為5 gf/cm或以上。

8. 如申請專利範圍第1項所述之有機/無機複合物隔離膜，其中，該無機顆粒之尺寸範圍為0.001至10 μm 。

20 9. 如申請專利範圍第1項所述之有機/無機複合物隔離膜，其中，該無機顆粒係選自由：介電常數為5或以上之無機顆粒、具鋰離子傳輸能力之無機顆粒、及其兩者之混合所組成之群組。

10. 如申請專利範圍第9項所述之有機/無機複合物隔離膜，其中，該介電常數為5或以上之無機顆粒係為一無機

顆粒選自由： BaTiO_3 、 $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ (PZT)、 $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_3$ (PLZT)、 $\text{PB}(\text{Mg}_3\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 (PMN-PT)、氧化鈺 (HfO_2)、 SrTiO_3 、 SnO_2 、 CeO_2 、 MgO 、 NiO 、 CaO 、 ZnO 、 ZrO_2 、 SiO_2 、 Y_2O_3 、 Al_2O_3 、 SiC 及 TiO_2 所組成之群組。

5 11. 如申請專利範圍第10項所述之有機/無機複合物隔離膜，其中，該介電常數為5或以上之無機顆粒係為一壓電無機顆粒選自由： BaTiO_3 、 $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ (PZT)、 $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_3$ (PLZT)、 $\text{PB}(\text{Mg}_3\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 (PMN-PT)及氧化鈺 (HfO_2)所組成之群組。

10 12. 如申請專利範圍第9項所述之有機/無機複合物隔離膜，其中，該具鋰離子傳輸能力之無機顆粒係為一無機顆粒選自由：磷酸鋰 (Li_3PO_4)、鋰鈦磷酸鹽 ($\text{Li}_x\text{Ti}_y(\text{PO}_4)_3$ ， $0 < x < 2$ ， $0 < y < 3$)、鋰鋁鈦磷酸鹽 ($\text{Li}_x\text{Al}_y\text{Ti}_z(\text{PO}_4)_3$ ， $0 < x < 2$ ， $0 < y < 1$ ， $0 < z < 3$)、 $(\text{LiAlTiP})_x\text{O}_y$ 形式之玻璃 ($0 < x < 4$ ， $0 < y < 13$)、鋰鐳鈦酸鹽 ($\text{Li}_x\text{La}_y\text{TiO}_3$ ， $0 < x < 2$ ， $0 < y < 3$)、鋰鍺硫代磷酸鹽 ($\text{Li}_x\text{Ge}_y\text{P}_z\text{S}_w$ ， $0 < x < 4$ ， $0 < y < 1$ ， $0 < z < 1$ ， $0 < w < 5$)、鋰氮化合物 (Li_xN_y ， $0 < x < 4$ ， $0 < y < 2$)、 SiS_2 ($\text{Li}_x\text{Si}_y\text{S}_z$ ， $0 < x < 3$ ， $0 < y < 2$ ， $0 < z < 4$)形式之玻璃以及 P_2S_5 ($\text{Li}_x\text{P}_y\text{S}_z$ ， $0 < x < 3$ ， $0 < y < 3$ ， $0 < z < 7$)形式之玻璃所組成之群組。

15

20

13. 如申請專利範圍第1項所述之有機/無機複合物隔離膜，其中，該無機顆粒對於該黏著劑聚合物之重量比範圍為50:50至99:1。

14. 如申請專利範圍第1項所述之有機/無機複合物隔離膜，其中，該多孔性塗覆層之厚度為0.01至20 μm 、孔徑為0.001至10 μm 、孔隙度為10至90%。

5 15. 如申請專利範圍第1項所述之有機/無機複合物隔離膜，其中，該多孔性基材係為一具烯烴多孔性基材。

16. 如申請專利範圍第1項所述之有機/無機複合物隔離膜，其中，該多孔性基材係使用選自由：聚乙烯、聚丙烯、聚丁烯及聚戊烯所組群組中一聚合物所形成。

10 17. 如申請專利範圍第1項所述之有機/無機複合物隔離膜，其中，該多孔性基材之厚度為5至50 μm 、孔徑為0.01至50 μm 、孔隙度為10至95%。

15 18. 一種電化學裝置，包含一陰極、一陽極、一插置於該陰極及該陽極之間的隔離膜，其中該隔離膜係如申請專利範圍第1至17項中任一項所述之有機/無機複合物隔離膜。

19. 如申請專利範圍第18項所述之電化學裝置，其中，該電化學裝置係為一鋰二次電池。

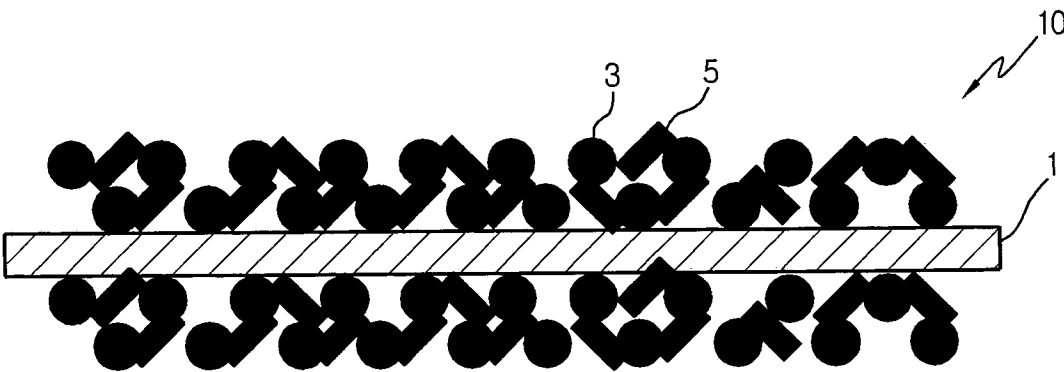


圖 1

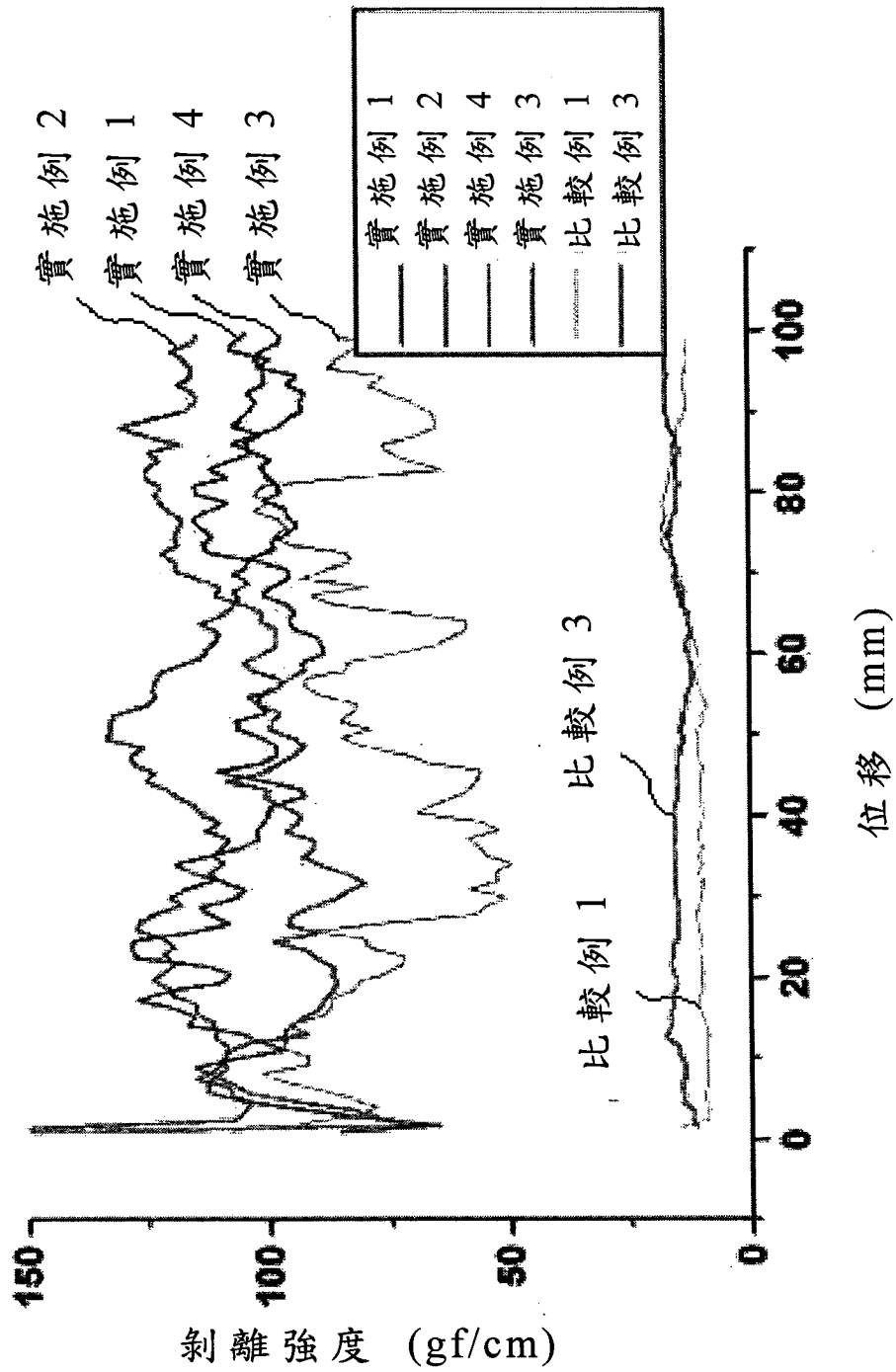


圖 5

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：圖 (5)。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無

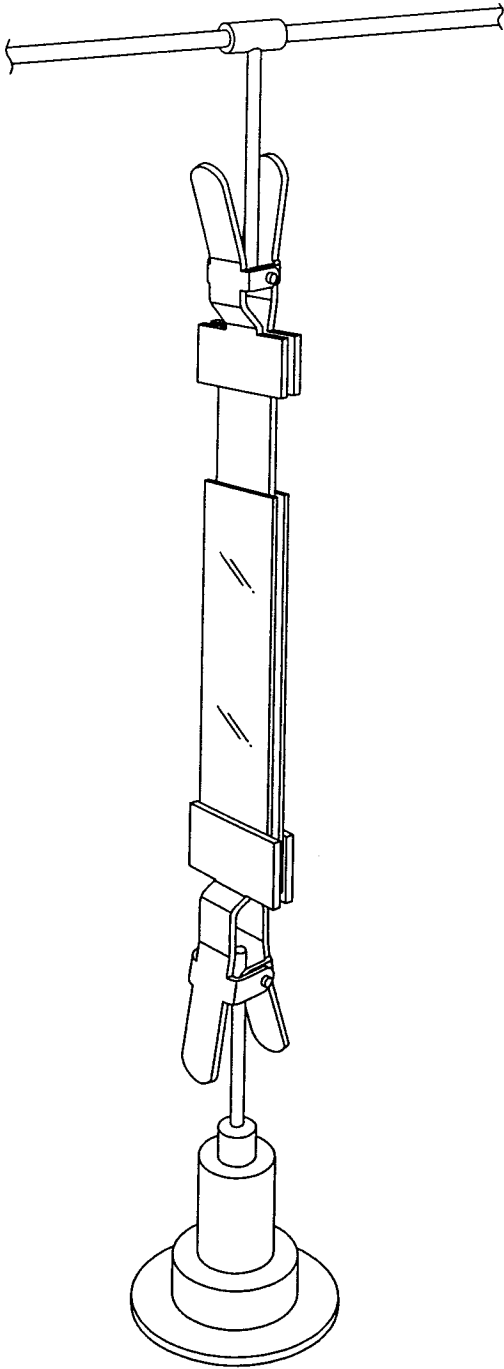


圖4