

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200880000073.3

[43] 公开日 2009 年 9 月 23 日

[51] Int. Cl.
H01M 2/16 (2006.01)
H01M 2/14 (2006.01)

[11] 公开号 CN 101542779A

[22] 申请日 2008.3.6

[21] 申请号 200880000073.3

[30] 优先权

[32] 2007.3.7 [33] KR [31] 10-2007-0022320

[86] 国际申请 PCT/KR2008/001263 2008.3.6

[87] 国际公布 WO2008/108583 英 2008.9.12

[85] 进入国家阶段日期 2008.8.12

[71] 申请人 LG 化学株式会社

地址 韩国首尔

[72] 发明人 朴宗赫 李相英 洪章赫 南文子
柳贞娥 金相燮 韩昌薰

[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责任公司
代理人 樊卫民 郭国清

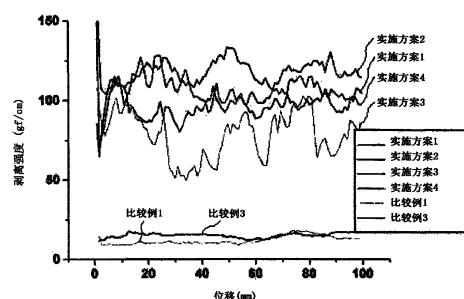
权利要求书 3 页 说明书 15 页 附图 4 页

[54] 发明名称

有机/无机复合隔膜及包含该隔膜的电化学器件

[57] 摘要

本发明提供了一种有机/无机复合隔膜，其包括：具有许多孔的多孔基底；和在该多孔基底的至少一个面上由许多无机粒子和粘合剂聚合物形成的多孔涂层。所述粘合剂聚合物为共聚物，所述共聚物包括：(a)对水滴的接触角为 $0^\circ \sim 49^\circ$ 的第一单体单元；和(b)对水滴的接触角为 $50^\circ \sim 130^\circ$ 的第二单体单元。因为该有机/无机复合隔膜具有优良的热稳定性，所以它可阻止阴极和阳极间的电短路。另外，所述隔膜可防止在电化学器件组装工艺过程中多孔涂层中的无机粒子的分离，从而提高了电化学器件的稳定性。



1. 一种有机/无机复合隔膜，其包括：具有许多孔的多孔基底；和在该多孔基底的至少一个面上由许多无机粒子和粘合剂聚合物形成的多孔涂层，

其中所述粘合剂聚合物为共聚物，包括：

- (a) 对水滴的接触角为 $0^\circ \sim 49^\circ$ 的第一单体单元；和
- (b) 对水滴的接触角为 $50^\circ \sim 130^\circ$ 的第二单体单元。

2. 如权利要求 1 所述的有机/无机复合隔膜，其中所述第一单体单元对水滴的接触角为 $5^\circ \sim 30^\circ$ ，所述第二单体单元对水滴的接触角为 $70^\circ \sim 120^\circ$ 。

3. 如权利要求 1 所述的有机/无机复合隔膜，其中按全部共聚物计，所述第一单体单元的摩尔比为 $1 \sim 20 \text{ mol\%}$ 。

4. 如权利要求 1 所述的有机/无机复合隔膜，其中所述共聚物对水滴的接触角为 $30^\circ \sim 80^\circ$ 。

5. 如权利要求 1 所述的有机/无机复合隔膜，其中所述第一单体单元为具有至少一种如下官能团的单体单元，所述官能团选自 OH、COOH、MAH(马来酸酐)和 SO₃H；所述第二单体单元为具有至少一种如下官能团的单体单元，所述官能团选自 F、Cl、CN、丙烯酸酯、乙酸酯和酯。

6. 如权利要求 1 所述的有机/无机复合隔膜，其中所述共聚物为选自如下的共聚物：丙烯腈-马来酸酐共聚物、丙烯腈-乙烯醇共聚物、氰乙烯-乙烯醇共聚物、氰乙烯-纤维素共聚物、氰乙烯-蔗糖共聚物、丙烯腈-丙烯酸共聚物、丙烯腈-无水马来酸共聚物、丙烯酸酯-丙烯酸共聚物和丙烯酸酯-无水马来酸共聚物。

7. 如权利要求 1 所述的有机/无机复合隔膜，其中所述多孔涂层的剥离力为 5 gf/cm 以上。

8. 如权利要求 1 所述的有机/无机复合隔膜，其中所述无机粒子的大小为 $0.001\sim10 \mu\text{m}$ 。

9. 如权利要求 1 所述的有机/无机复合隔膜，其中所述无机粒子选自：介电常数为 5 以上的无机粒子、具有锂离子转移能力的无机粒子、或它们的混合物。

10. 如权利要求 9 所述的有机/无机复合隔膜，其中所述介电常数为 5 以上的无机粒子为选自如下的无机粒子： 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)、二氧化铪(HfO_2)、 SrTiO_3 、 SnO_2 、 CeO_2 、 MgO 、 NiO 、 CaO 、 ZnO 、 ZrO_2 、 SiO_2 、 Y_2O_3 、 Al_2O_3 、 SiC 和 TiO_2 。

11. 如权利要求 10 所述的有机/无机复合隔膜，其中所述介电常数为 5 以上的无机粒子为选自如下的压电无机粒子： 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)和二氧化铪(HfO_2)。

12. 如权利要求 9 所述的有机/无机复合隔膜，其中所述具有锂离子导电性的无机粒子为选自如下的无机粒子：磷酸锂(Li_3PO_4)、锂钛磷酸盐($\text{Li}_x\text{Ti}_y(\text{PO}_4)_3$ ， $0 < x < 2$ ， $0 < y < 3$)、锂铝钛磷酸盐($\text{Li}_x\text{Al}_y\text{Ti}_z(\text{PO}_4)_3$ ， $0 < x < 2$ ， $0 < y < 1$ ， $0 < z < 3$)、 $(\text{LiAlTiP})_x\text{O}_y$ 型玻璃($0 < x < 4$ ， $0 < y < 13$)、锂镧钛酸盐($\text{Li}_x\text{La}_y\text{TiO}_3$ ， $0 < x < 2$ ， $0 < y < 3$)、锂锗的硫代磷酸盐($\text{Li}_x\text{Ge}_y\text{P}_z\text{S}_w$ ， $0 < x < 4$ ， $0 < y < 1$ ， $0 < z < 1$ ， $0 < w < 5$)、锂氮化物(Li_xN_y ， $0 < x < 4$ ， $0 < y < 2$)、 SiS_2 型玻璃($\text{Li}_x\text{Si}_y\text{S}_z$ ， $0 < x < 3$ ， $0 < y < 2$ ， $0 < z < 4$)和 P_2S_5 型玻璃($\text{Li}_x\text{P}_y\text{S}_z$ ， $0 < x < 3$ ， $0 < y < 3$ ， $0 < z < 7$)。

13. 如权利要求 1 所述的有机/无机复合隔膜，其中所述无机粒子对所述粘合剂聚合物的重量比为 50:50~99:1。

14. 如权利要求 1 所述的有机/无机复合隔膜，其中所述多孔涂层的厚度为 0.01~20 μm , 孔径大小为 0.001~10 μm , 孔隙率为 10~90%。

15. 如权利要求 1 所述的有机/无机复合隔膜，其中所述多孔基底为聚烯烃多孔基底。

16. 如权利要求 1 所述的有机/无机复合隔膜，其中所述聚烯烃多孔基底通过使用选自如下的聚合物而形成：聚乙烯、聚丙烯、聚丁烯和聚戊烯。

17. 如权利要求 1 所述的有机/无机复合隔膜，其中所述多孔基底的厚度为 5~50 μm , 孔径大小为 0.01~50 μm , 孔隙率为 10~95%。

18. 一种电化学器件，包括：阴极、阳极和放入所述阴极和阳极间的隔膜，其中所述隔膜为权利要求 1~17 中任一项的有机/无机复合隔膜。

19. 如权利要求 18 所述的电化学器件，其中所述电化学器件为锂二次电池。

有机/无机复合隔膜及包含该隔膜的电化学器件

技术领域

本发明涉及电化学器件如锂二次电池的隔膜以及包含该隔膜的电化学器件，更具体地，本发明涉及如下有机/无机复合隔膜以及包含该隔膜的电化学器件，所述隔膜具有在多孔基底的面上由无机粒子和聚合物的混合物形成的多孔涂层。

背景技术

最近，人们对能量存储技术的兴趣日益增加。电池已经广泛用作便携式电话、可携式摄像机、笔记本电脑、个人电脑和电动汽车等领域的能量来源，这导致对它们深入的研究和开发。在这点上，电化学器件是引起人们极大兴趣的一个主题。特别地，可再充电二次电池的开发已经成为关注的焦点。近来，在二次电池领域，对能够提高容量密度和比能量的新型电极和新型电池已经进行了深入的研究和开发。

在目前使用的二次电池中，在 20 世纪 90 年代早期开发的锂二次电池比那些使用液体电解质溶液的常规电池如 Ni-MH 电池、Ni-Cd 电池和 H₂SO₄-Pb 电池具有更高的驱动电压和高得多的能量密度。基于这些原因，已经有利地使用锂二次电池。然而，这类锂二次电池的缺点在于：其中使用的有机电解质可引起有关安全性的问题，如电池的着火和爆炸；以及制造此类电池的工艺十分复杂。最近，锂离子聚合物电池已被认为是下一代电池中的一种，因为其解决了锂离子电池的上述缺点。然而，锂离子聚合物电池比锂离子电池具有相对更低的电池容量，且低温下放电容量不足，因此锂离子聚合物电池的这些缺点迫切需要解决。

许多公司已经生产出了这类电化学器件，在所述电化学器件中，

电池的稳定性具有不同阶段。因此，评价和保证电化学电池的稳定性是重要的。首先，应当考虑，对电化学器件的错误操作不会对用户造成损害。为此目的，安全守则严格规定了电化学器件的着火和爆炸。在电化学器件的稳定性特征中，电化学器件过热可引起热失控，当隔膜被刺穿时，可能发生爆炸。特别地，通常用作电化学器件隔膜的聚烯烃多孔基底在 100°C 以上的温度显示极度的热收缩性，这是由于其材料及其制造工艺的特征如伸长而导致的，所以有可能在阴极和阳极之间发生电短路。

为了解决电化学器件的上述有关安全性的问题，韩国的公开专利申请 10-2006-72065 号和 10-2007-231 号公开了一种具有多孔涂层的有机/无机复合隔膜 10，所述多孔涂层通过如下形成：将无机粒子 3 和粘合剂聚合物 5 的混合物涂覆到具有许多孔的多孔基底的至少一个面上（参见图 1）。在有机/无机复合隔膜中，在多孔基底 1 上形成的多孔涂层中的无机粒子 3 充当一种隔离物，用于保持多孔涂层的物理形状，因此当所述电化学器件过热时，无机粒子会抑制多孔基底的热收缩。另外，无机粒子间存在间隙体积，因而形成小孔隙。

如上所述，应包含至少一定量的无机粒子，以便在有机/无机复合隔膜上形成的多孔涂层可抑制多孔基底的热收缩。然而，当增加无机粒子含量时，粘合剂聚合物的含量相对降低，这可引起无机粒子由于在电化学器件组装过程如卷绕中产生的应力而使其从多孔涂层中分离。分离出来的无机粒子造成电化学器件的局部缺陷，因而对电化学器件的稳定性造成不利影响。

发明内容

技术问题

设计本发明以解决现有技术的问题，因此本发明的目的是提供一种有机/无机复合隔膜，所述复合隔膜具有良好的热稳定性以便阻止阴极和阳极间的电短路，即使当电化学器件过热时也是如此，并且所述

隔膜还可通过阻止在电化学器件组装过程中在多孔基底上形成的多孔涂层中无机粒子的分离而提高电化学器件的稳定性。

技术方案

为了实现第一目的，本发明提供了一种有机/无机复合隔膜，所述复合隔膜包括：具有许多孔的多孔基底；和在该多孔基底的至少一个面上由许多无机粒子和粘合剂聚合物形成的多孔涂层，其中所述粘合剂聚合物是共聚物，包括：(a) 对水滴的接触角为 $0^\circ \sim 49^\circ$ 的第一单体单元；和(b) 对水滴的接触角为 $50^\circ \sim 130^\circ$ 的第二单体单元。

本发明的有机/无机复合隔膜具有优良的抗剥离性，因此它可以阻止多孔涂层中的无机粒子在电化学器件组装过程中的分离。此外，即使电化学器件过热，热收缩受到抑制，这阻止了阴极和阳极间的电短路。因此，大大提高了电化学器件的安全性。

在本发明的有机/无机复合隔膜中，第一单体单元优选为具有至少一种如下官能团的单体单元，所述官能团选自：OH、COOH、MAH(马来酸酐)和SO₃H；所述第二单体单元优选为具有至少一种如下官能团的单体单元，所述官能团选自F、Cl、CN、丙烯酸酯、乙酸酯和酯。

所述共聚物可以为选自如下的共聚物：丙烯腈-马来酸酐共聚物、丙烯腈-乙烯醇共聚物、氰乙烯(cyanoethylene)-乙烯醇共聚物、氰乙烯-纤维素共聚物、氰乙烯-蔗糖共聚物、丙烯腈-丙烯酸共聚物、丙烯腈-无水马来酸共聚物、丙烯酸酯-丙烯酸共聚物和丙烯酸酯-无水马来酸共聚物、或它们的混合物。

本发明的有机/无机复合隔膜可被插入到阴极和阳极之间，用于电化学器件如锂二次电池或超大容量器件。

附图简述

在下面的详细描述中，结合附图对本发明优选实施方案的这些和其它的特征、方面和优点进行更加完整的描述。在附图中：

图 1 为示意性显示有机/无机复合隔膜的截面图；

图 2 是通过 SEM(扫描电子显微镜)拍摄的照片，其显示了本发明一个实施方案的有机/无机复合隔膜的多孔涂层表面和聚乙烯多孔膜表面；

图 3 为显示本发明一个实施方案的有机/无机复合隔膜的照片，所述照片是在将隔膜单独放置在 150°C 的烘箱内持续 1 小时后拍摄的；

图 4 显示了测试装置，其用于测量有机/无机复合隔膜的多孔涂层的剥离力；以及

图 5 显示了本发明实施方案和比较例的多孔涂层的剥离力的测量结果。

本发明的最佳实施方式

在下文中，将参考附图来详细描述本发明的优选实施方案。在描述之前，应当理解，不应将在说明书和所附权利要求书中使用的术语解释为限于一般的词典含义，而应当根据允许本发明人为了最好的解释而合适地限定术语的原则，基于对应于本发明的技术方面的含义和概念进行解释。因此，在此提出的描述仅是为了说明目的而优选的例子，不是为了限制本发明的范围，因此，应当理解，可以在不背离本发明的精神和范围的情况下作出其它的等价物和修改。

本发明的有机/无机复合隔膜包括：具有许多孔的多孔基底；和由许多无机粒子和粘合剂聚合物形成的多孔涂层。在这里，粘合剂聚合物是一种共聚物，包括：(a) 对水滴的接触角为 0°~49°的第一单体单元；和(b) 对水滴的接触角为 50°~130°的第二单体单元。该共聚物可表示为如下：(第一单体单元)_m-(第二单体单元)_n(0<m<1, 0<n<1)。此时，包含第一单体单元和第二单体单元的共聚物可以为任何种类的共聚物，如无规共聚物和嵌段共聚物。按全部共聚物来计，第一单体单元的摩尔比优选为 1~20 mol%，所述全部共聚物对水滴的接触角优选为

30°～80°。对于本领域普通技术人员显而易见的是，在不妨碍本发明目的的情况下，上述共聚物还可包含另一种单体单元；并且在不妨碍本发明的目的的情况下，除了上述共聚物以外，还可向其中混入另一种粘合剂聚合物。

本发明中，在使用相应粘合剂聚合物的单一单体制成样品膜后，将蒸馏水滴滴于其上，然后将水滴上形成的接触角设定为23°。此外，在相对湿度(RH)为50%的条件下，使用型号为CA-DT-A的接触角测量仪(由Kyowa Kaimen Kagaku KK制造)测得对水滴的接触角。在三个样品膜中的每一个的两个点(即，左点和右点)处测得接触角，对六个测量值取平均值并作为接触角。蒸馏水滴的直径为2mm，在测量仪上显示的接触角值显示的是蒸馏水滴滴落1分钟后测量的接触角。

在构成共聚物的单体单元中，对水滴的接触角为0°～49°、优选5°～30°的第一单体单元显示了比第二单体单元更大的亲水性能，因此第一单体单元有助于提高无机粒子间的粘附特性。此外，对水滴的接触角为50°～130°、优选70°～120°的第二单体单元显示了比第一单体单元更大的疏水性能，因此第二单体单元有助于提高无机粒子和多孔基底之间的粘附特性。因而，当将上述共聚物用作多孔涂层的粘合剂聚合物时，有可能增加多孔涂层的抗剥离性，这与使用常规聚合物粘合剂的情况不同。因此，可降低多孔涂层的粘合剂聚合物的含量比，并增加无机粒子的含量比，这进一步抑制了有机/无机复合隔膜的热收缩。另外，增加了多孔涂层的孔隙率，这有助于提高电化学器件的性能。此外，由于多孔涂层和多孔基底之间的粘合力很强，所以即使电化学器件过热时，多孔涂层仍可充分显示其抑制多孔基底热收缩的性能。因此，大大提高了电化学器件的稳定性。

在本发明的有机/无机复合隔膜中，为了阻止在电化学器件组装过程中多孔涂层中的无机粒子的分离，所述多孔涂层的剥离力优选为5gf/cm以上。

在本发明的有机/无机复合隔膜中，第一单体单元优选为具有至少一种如下官能团的单体单元，所述官能团选自 OH、COOH、MAH(马来酸酐)和 SO₃H；第二单体单元优选为具有至少一种如下官能团的单体单元，所述官能团选自 F、Cl、CN、丙烯酸酯、乙酸酯和酯。

包含第一单体单元和第二单体单元的共聚物可以以单一的或组合的形式应用丙烯腈-马来酸酐共聚物、丙烯腈-乙烯醇共聚物、氰乙烯-乙烯醇共聚物、氰乙烯-纤维素共聚物、氰乙烯-蔗糖共聚物、丙烯腈-丙烯酸共聚物、丙烯腈-无水马来酸共聚物、丙烯酸酯-丙烯酸共聚物或丙烯酸酯-无水马来酸共聚物。

在本发明的有机/无机复合隔膜中，对用于形成多孔涂层的无机粒子没有特别限制，只要其在电和化学上稳定。也就是说，对可用于本发明中的无机粒子没有特别限制，只要其在所用电化学器件的操作电压范围(例如，基于 Li/Li⁺为 0~5V)内不发生氧化或还原反应。特别地，在使用具有离子转移能力的无机粒子的情况下，可通过增加电化学器件中的离子导电性来增强其性能。

另外，当使用具有高介电常数的无机粒子时，它有助于增加液体电解质中电解质盐如锂盐的离解，因而提高了电解质的离子导电性。

基于上述原因，无机粒子优选包括：介电常数为 5 以上、优选 10 以上的无机粒子，具有锂离子转移能力的无机粒子，或它们的混合物。介电常数为 5 以上的无机粒子为例如 BaTiO₃、Pb(Zr,Ti)O₃(PZT)、Pb_{1-x}La_xZr_{1-y}Ti_yO₃(PLZT)、PB(Mg₃Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃(PMN-PT)、二氧化铪(HfO₂)、SrTiO₃、SnO₂、CeO₂、MgO、NiO、CaO、ZnO、ZrO₂、SiO₂、Y₂O₃、Al₂O₃、SiC 和 TiO₂，但不是限制性的。

特别地，无机粒子如 BaTiO₃、Pb(Zr,Ti)O₃(PZT)、Pb_{1-x}La_xZr_{1-y}Ti_yO₃

(PLZT)、PB(Mg₃Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃(PMN-PT)和二氧化铪(HfO₂)，显示了100以上的高介电常数，并具有压电性，这是因为当对其施加一定压力以使其延伸或收缩时，通过对其施加一定压力而产生的电荷会在两个表面之间产生电势差；因此上述无机粒子可以阻止由于外部冲击而在两个电极间产生的内部短路，因而进一步提高了电化学器件的稳定性。另外，当将具有高介电常数的无机粒子与具有锂离子转移能力的无机粒子混合时，它们的协同效应会加倍。

在本发明中，具有锂离子转移能力的无机粒子是指含有锂原子且具有不用存贮锂就能移动锂离子的功能的无机粒子。具有锂离子转移能力的无机粒子由于在其粒子结构中存在一种缺陷而可以转移和移动锂离子，因此可提高电池中锂离子的导电性，还提高了电池的性能。具有锂离子转移能力的无机粒子为选自如下物质中的任何一种无机粒子或至少两种无机粒子的混合物：磷酸锂(Li₃PO₄)、锂钛磷酸盐(Li_xTi_y(PO₄)₃, 0<x<2, 0<y<3)、锂铝钛磷酸盐(Li_xAl_yTi_z(PO₄)₃, 0<x<2, 0<y<1, 0<z<3)、(LiAlTiP)_xO_y型玻璃(0<x<4, 0<y<13)、锂镧钛酸盐(Li_xLa_yTiO₃, 0<x<2, 0<y<3)、锂锗的硫代磷酸盐(Li_xGe_yP_zS_w, 0<x<4, 0<y<1, 0<z<1, 0<w<5)、锂氮化物(Li_xN_y, 0<x<4, 0<y<2)、SiS₂型玻璃(Li_xSi_yS_z, 0<x<3, 0<y<2, 0<z<4)和P₂S₅型玻璃(Li_xP_yS_z, 0<x<3, 0<y<3, 0<z<7)，但不是限制性的。

在本发明的有机/无机复合隔膜中，尽管对多孔涂层中无机粒子的大小没有特别限制，但是如果可能的话，为了形成具有均一厚度的涂层且保证合适的孔隙率，无机粒子的大小优选为0.001~10 μm。如果粒度小于0.001 μm，由于分散性能劣化，就不能很容易地控制有机/无机复合隔膜的性能。如果粒度大于10 μm，则多孔涂层的厚度增加，这可劣化机械性能。另外，由于过大的孔径尺寸，在对电池充电或放电时，增加了电池内部短路的可能性。

在本发明的涂覆有多孔涂层有机/无机复合隔膜中，无机粒子对粘

合剂聚合物的重量比为 50:50~99:1，更优选 70:30~95:5。如果无机粒子对粘合剂聚合物的重量比小于 50:50，则聚合物的含量过大，使得有机/无机复合隔膜的热稳定性可能不会提高更多。另外，孔径大小和孔隙率会由于无机粒子间形成的间隙体积的减小而减小，因而引起电池性能的劣化。如果重量比超过 99:1，则多孔涂层的抗剥离性会弱化，这是因为粘合剂聚合物的含量太少。尽管对由无机粒子和粘合剂聚合物组成的多孔涂层的厚度没有特别限制，但优选 0.01~20 μm 。此外，对孔径大小和孔隙率没有特别限制，但优选孔径大小为 0.001~10 μm ，优选孔隙率为 10~90%。所述孔径大小和孔隙率主要取决于无机粒子的大小。例如，当无机粒子直径为 1 μm 以下时，形成的孔也大约为 1 μm 以下。上述孔后来充满电解质，充入的电解质具有转移离子的作用。如果孔径大小和孔隙率分别低于 0.001 μm 和 10%，则多孔涂层可用作抵抗层。如果孔径大小和孔隙率分别大于 10 μm 和 90%，则会劣化机械性能。

除了无机粒子和聚合物以外，本发明的有机/无机复合隔膜可还包含其它添加剂作为多孔涂层的组分。

此外，在本发明的有机/无机复合隔膜中，具有许多孔的多孔基底可以采用任何种类的多孔基底，只要其通常被用作电化学器件的隔膜，如聚烯烃多孔基底。例如，多孔基底可以为非织造织物或使用聚烯烃聚合物形成的膜，所述聚烯烃聚合物包括：聚乙烯如 HDPE(高密度聚乙烯)、LLDPE(线型低密度聚乙烯)、LDPE(低密度聚乙烯)和 UHMWPE(超高分子量聚乙烯)，聚丙烯，聚丁烯或聚戊烯，它们可以单独或组合使用。多孔基底的厚度优选为 5~50 μm ，但不限制于此；此外，多孔基底的孔径大小和孔隙率分别优选为 0.01~50 μm 和 10~95%，但不限制于此。

在下文中，作为例子描述了一种用于制造本发明的具有多孔涂层的有机/无机复合隔膜的方法，但本发明不限于此。

首先，将包含具有上述对水滴的接触角的第一和第二单体单元的共聚物溶于溶剂中，以制备粘合剂聚合物溶液。

随后，将无机粒子添加至粘合剂聚合物溶液中，接着分散到其中。溶剂优选具有与所使用粘合剂聚合物相似的溶解度参数，并优选具有低沸点。这将有助于混合物的均一性，且易于以后溶剂的去除。可使用溶剂的非限制性例子包括：丙酮、四氢呋喃、二氯甲烷、氯仿、二甲基甲酰胺、N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)、环己烷、水及它们的混合物。优选的是，在将无机粒子添加至粘合剂聚合物溶液以后，将无机粒子粉碎。此时，粉碎所需要的合适时间为1~20小时，经粉碎粒子的粒度范围优选为0.001~10 μm ，如上所述。可以使用常规的粉碎方法，尤其优选使用球磨机的方法。

此后，在湿度条件为10~80%下，用分散有无机粒子的粘合剂聚合物溶液涂覆聚烯烃多孔基底，然后干燥。

为了用分散有无机粒子的粘合剂聚合物溶液涂覆多孔基底，可以使用本领域熟知的普通涂覆方法。例如，可以使用各种方法，如浸涂、模涂(die coating)、辊涂、逗点涂覆(comma coating)或它们的组合。另外，多孔涂层可以选择性地在多孔基底的两个面上或仅在一个面上形成。

按上述制造的有机/无机复合隔膜可以用作电化学器件的隔膜。即，所述有机/无机复合隔膜可以有效地用作被放入阴极和阳极间的隔膜。此时，如果当注入液体电解质时将可胶凝聚合物用作粘合剂聚合物组分的情况下，那么在使用所述隔膜组装电池以后，注入的电解质可与聚合物反应，然后凝为胶体，从而形成凝胶型有机/无机复合电解质。

电化学器件可以为在其中可发生电化学反应的任何器件，电化学器件的具体例子包括：各种一次电池、二次电池、燃料电池、太阳能电池或电容器如超级电容器。特别地，在二次电池中，优选锂二次电池，其包括：锂金属二次电池、锂离子二次电池、锂聚合物二次电池或锂离子聚合物二次电池。

电化学器件可以根据本领域熟知的普通方法来制造。作为用于制造电化学器件的方法的一个实施方案，电化学器件可以通过如下步骤来制造：在阴极和阳极之间放入上述的有机/无机复合隔膜；以及向其中注入电解质溶液。

对于可以与本发明的有机/无机复合隔膜一起使用的电极没有特别限制，所述电极可以根据本领域技术人员熟知的一种常规方法，通过在集电器上沉积电极活性材料来制造。在电极活性材料中，阴极活性材料的非限制性例子可包括目前在常规电化学器件的阴极中使用的任意常规阴极活性材料。特别地，优选锂锰氧化物、锂钴氧化物、锂镍氧化物、锂铁氧化物或它们的锂复合氧化物作为阴极活性材料。此外，阳极活性材料的非限制性例子可包括目前在常规电化学器件的阳极中使用的任意常规阳极活性材料。特别地，优选锂嵌入材料如锂金属、锂合金、碳、石油焦、活性炭、石墨或其它含碳材料作为阳极活性材料。阴极集电器的非限制性例子包括由铝、镍或它们的组合形成的箔。阳极集电器的非限制性例子包括由铜、金、镍、铜合金或它们的组合形成的箔。

可用于本发明中的电解质溶液包括由式 A^+B^- 表示的盐，其中 A^+ 表示碱金属阳离子，其选自 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 和它们的组合； B^- 表示含有选自如下的阴离子的盐： PF_6^- 、 BF_4^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 ClO_4^- 、 AsF_6^- 、 $CH_3CO_2^-$ 、 $CF_3SO_3^-$ 、 $N(CF_3SO_2)_2^-$ 、 $C(CF_2SO_2)_3^-$ 和它们的组合。所述盐可溶于有机溶剂中或在有机溶剂中离解，所述有机溶剂选自：碳酸亚丙酯(PC)、碳酸亚乙酯(EC)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸二甲酯(DMC)、碳酸二丙酯

(DPC)、二甲亚砜、乙腈、二甲氧基乙烷、二乙氧基乙烷、四氢呋喃、N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)、碳酸甲乙酯(EMC)、 γ -丁内酯及它们的混合物。然而，可用于本发明中的电解质溶液不限于上面的例子。

更具体地，根据最终产品的制造方法和期望性能，可以在电池制造工艺过程中，在合适的步骤中注入电解质溶液。换句话说，可以在电池组装之前或在电池组装工艺的最后步骤过程中注入电解质溶液。

为了将本发明的有机/无机复合隔膜应用到电池，除了最经常使用的卷绕法之外，还可以使用堆叠(或层压)法或折叠法。由于本发明的有机/无机复合隔膜具有优良的抗剥离性，因此在电池组装工艺过程中无机粒子不易分离。

本发明的实施方式

在下文中，为了更好地理解本发明，将详细描述本发明的多个优选实施例。然而，可以用各种方式对本发明的实施例进行修改，不应将这些实施例解释为用于限制本发明的范围。本发明的实施例仅仅是为了本领域普通技术人员更好地理解本发明。

实施例 1

将含 5 mol%丙烯酸单元的 5 wt%丙烯酸丁酯-丙烯酸共聚物(丙烯酸丁酯单元对水滴的接触角为 80°，丙烯酸单元对水滴的接触角为 10°)添加至丙酮中，并于 50°C 下溶解大约 12 小时以制备粘合剂聚合物溶液。将 BaTiO₃ 粉末以聚合物混合物/BaTiO₃=10/90 的重量比添加至所制备的粘合剂聚合物溶液，然后通过球磨研磨将 BaTiO₃ 粉末粉碎并分散 12 小时以上，以制备浆体。在所制备的浆体中，可根据球磨研磨中所用珠子的大小(或直径)和球磨机的使用时间来控制 BaTiO₃ 的直径，但在本实施例 1 中，将 BaTiO₃ 粉末粉碎成约 400 nm 以制备浆体。使用浸涂法，将所制浆体用于涂覆厚度为 12 μm 的聚乙烯多孔隔膜(孔隙率为 45%)，将涂覆厚度控制在约 8 μm 。在聚乙烯多孔隔膜上形成的多孔涂

层中的孔径大小为 0.4 μm 的水平，孔隙率为 57%的水平。

实施例 2

除了使用含 5 mol%丙烯酸单元的丙烯腈-丙烯酸共聚物(丙烯腈单元对水滴的接触角为 85°)代替丙烯酸丁酯-丙烯酸共聚物以外，以与实施例 1 相同的方式制备有机/无机复合隔膜。

实施例 3

除了使用 Al_2O_3 粉末代替 BaTiO_3 粉末以外，以与实施例 1 相同的方式制备有机/无机复合隔膜。

实施例 4

除了将粘合剂聚合物/ BaTiO_3 的含量比改变为 5/95 以外，以与实施例 1 相同的方式制备有机/无机复合隔膜。

比较例 1

除了使用丙烯酸丁酯均聚物代替丙烯酸丁酯-丙烯酸共聚物以外，以与实施例 1 相同的方式制备有机/无机复合隔膜。

比较例 2

除了使用丙烯酸均聚物代替丙烯酸丁酯-丙烯酸共聚物以外，以与实施例 1 相同的方式制备有机/无机复合隔膜。然而，由于丙烯酸均聚物不溶于作为溶剂的丙酮中，因此不能制得用于形成多孔涂层的浆体。

比较例 3

除了使用丙烯腈均聚物代替丙烯酸丁酯-丙烯酸共聚物以外，以与实施例 1 相同的方式制备有机/无机复合隔膜。

制备阳极

向作为溶剂的 N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)中分别添加 96 wt%作为

阳极活性材料的炭粉、3 wt%作为偶联剂的聚偏二氟乙烯(PVdF)和1 wt%作为导电材料的炭黑，以制备阳极混合物浆体。将该阳极混合物浆体施用到作为阳极集电器的厚度为10 μm的铜(Cu)膜上，然后进行干燥以制备阳极，然后对该阳极进行辊压。

制备阴极

向作为溶剂的N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)中分别添加92 wt%作为阴极活性材料的锂钴复合氧化物、4 wt%作为导电材料的炭黑和4 wt%作为偶联剂的PVdF以制备阴极混合物浆体。将该阴极混合物浆体施用到作为阴极集电器的厚度为20 μm的铝(Al)膜上，然后进行干燥以制备阴极，然后对该阴极进行辊压。

制造电池

使用按上述制备的有机/无机复合隔膜和电极来制造电池，然后对其性能和安全性进行测试。

所述电池以如下方式组装：堆叠阳极、阴极和多孔的有机/无机复合隔膜，然后注入电解质(碳酸亚乙酯(EC)/碳酸甲乙酯(EMC)=1/2(体积比)，1 mol的六氟磷酸锂(LiPF₆)。

有机/无机复合隔膜的表面分析

图2是显示按照实施例1制造的有机/无机复合隔膜的多孔涂层表面和聚乙烯多孔膜表面的照片，所述照片使用SEM(扫描电子显微镜)拍摄。参见图2，可以发现，多孔涂层和聚乙烯多孔膜显示了均匀的约为1 μm以下的孔径大小。

有机/无机复合隔膜的热收缩率评价

将按照实施例1~4和比较例1~3制造的涂覆有电极活性材料的有机/无机复合多孔膜在150℃下保存1小时，然后对其热收缩率进行评价，评价结果列于下表1中。

作为实验结果，实施例 1~4 显示的收缩率基本上小于 10%，但比较例 1~3 显示的热收缩率在 60% 以上。同时，图 3 是显示本发明实施例 1 的有机/无机复合隔膜的照片，所述照片是在将所述隔膜单独放置于 150℃ 的烘箱内 1 小时后拍摄的。

表 1

条件	实施例				比较例	
	1	2	3	4	1	3
热收缩率	< 10%	< 10%	< 10%	< 5%	60%	60%

有机/无机复合隔膜的抗剥离性评价

为了评价在实施例和比较例的有机/无机复合隔膜上形成的多孔涂层的抗剥离性而进行了下面的实验。在此使用的术语“多孔涂层的剥离力”是指按照下面的试验测得的剥离力。

使用双面粘合带将实施例 1~4 和比较例 1~3 的各有机/无机复合隔膜固定到玻璃板上，然后将胶带(由 3M 生产的透明胶带)牢固地粘贴到暴露的多孔涂层上。

随后，如图 4 中所示，使用拉力测量装置测定分离胶带所需的力量以评价多孔涂层的剥离力。图 5 显示了相应获得的图。

对电池性能的测试

对分别具有阳极和阴极容量为 30 mAh 的电池以 0.5 C 进行充电，然后以 1.0 C 进行放电，它们的放电容量列于下表 2 中。将理解，与比较例 1~3 相比，实施例 1~4 的电池的性能大大提高了。

表 2

条件	实施例				比较例	
	1	2	3	4	1	3
容量	30.14	30.12	30.18	30.21	28.43	28.50

工业应用性

如上所述，本发明的涂覆有多孔涂层的有机/无机复合隔膜具有优良的热稳定性，因此它可阻止阳极和阴极间的电短路。另外，关于在电化学器件组装工艺过程中在多孔基底上形成的多孔涂层中的无机粒子的分离问题可得到解决。此外，由于多孔涂层和多孔基底间的粘合力很强，所以即使当电化学器件过热时，所述多孔涂层仍可有效地显示其抑制多孔基底热收缩的功能。因此，本发明大大提高了电化学器件的安全性，并有助于提高电池的性能。

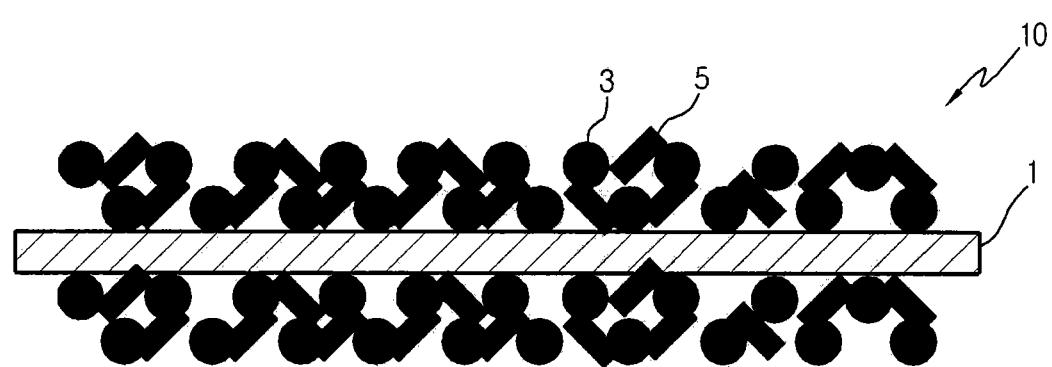


图1

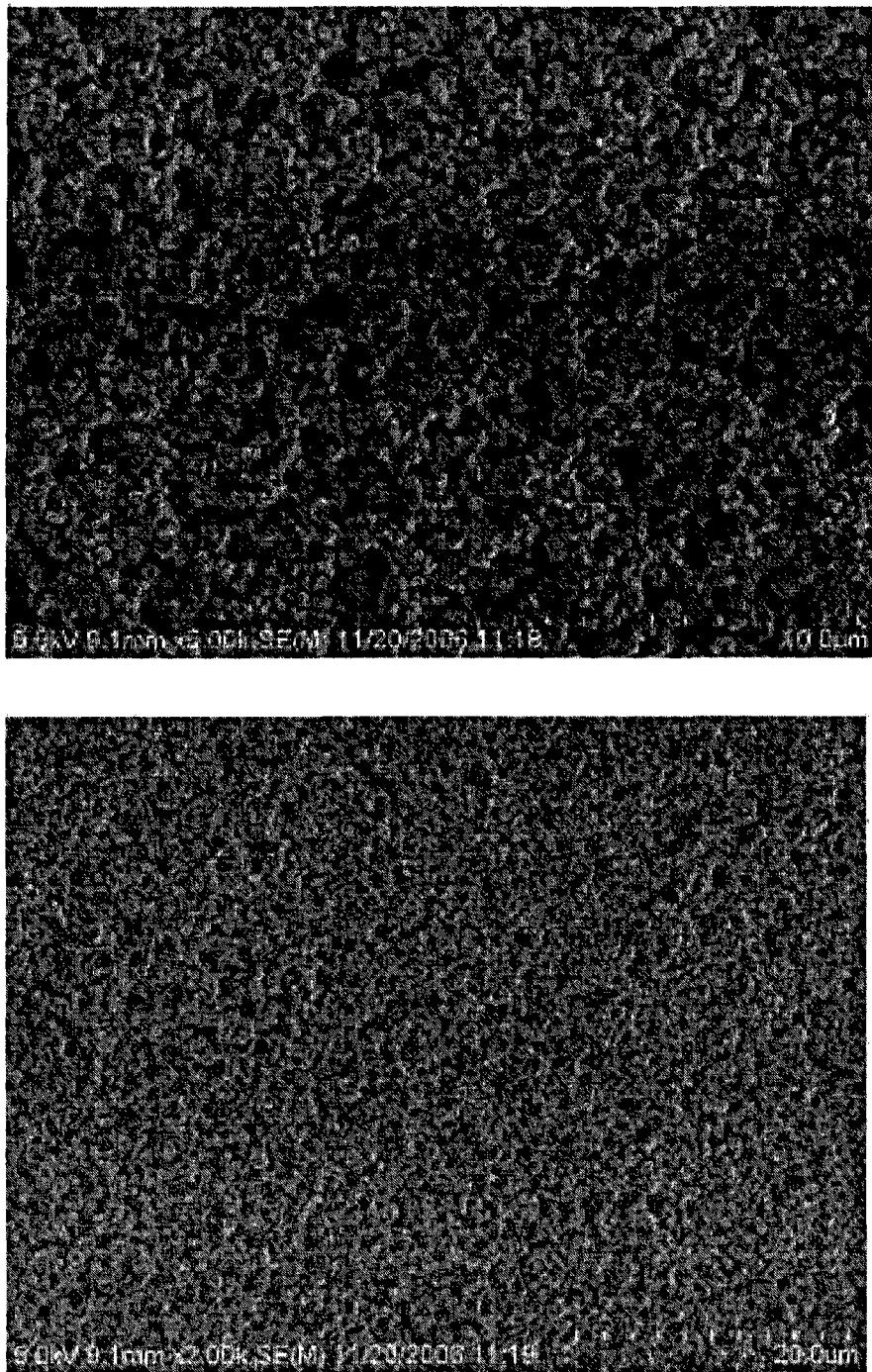


图2

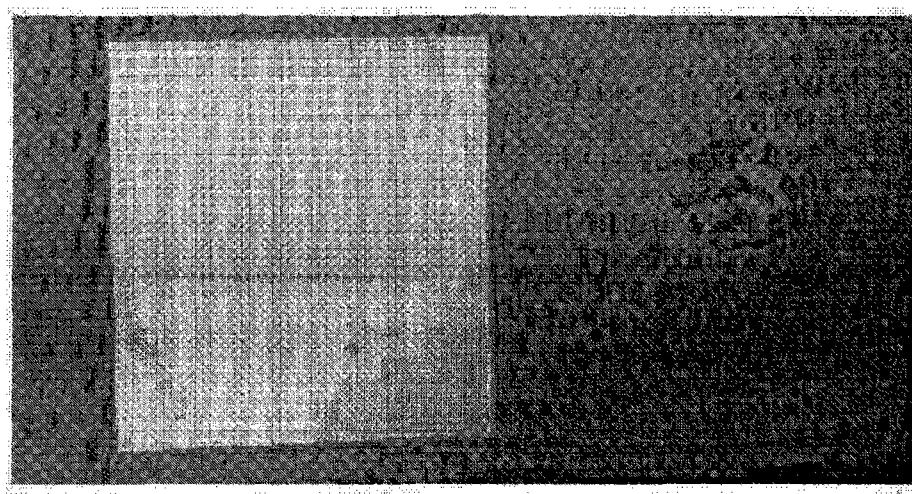


图3



图4

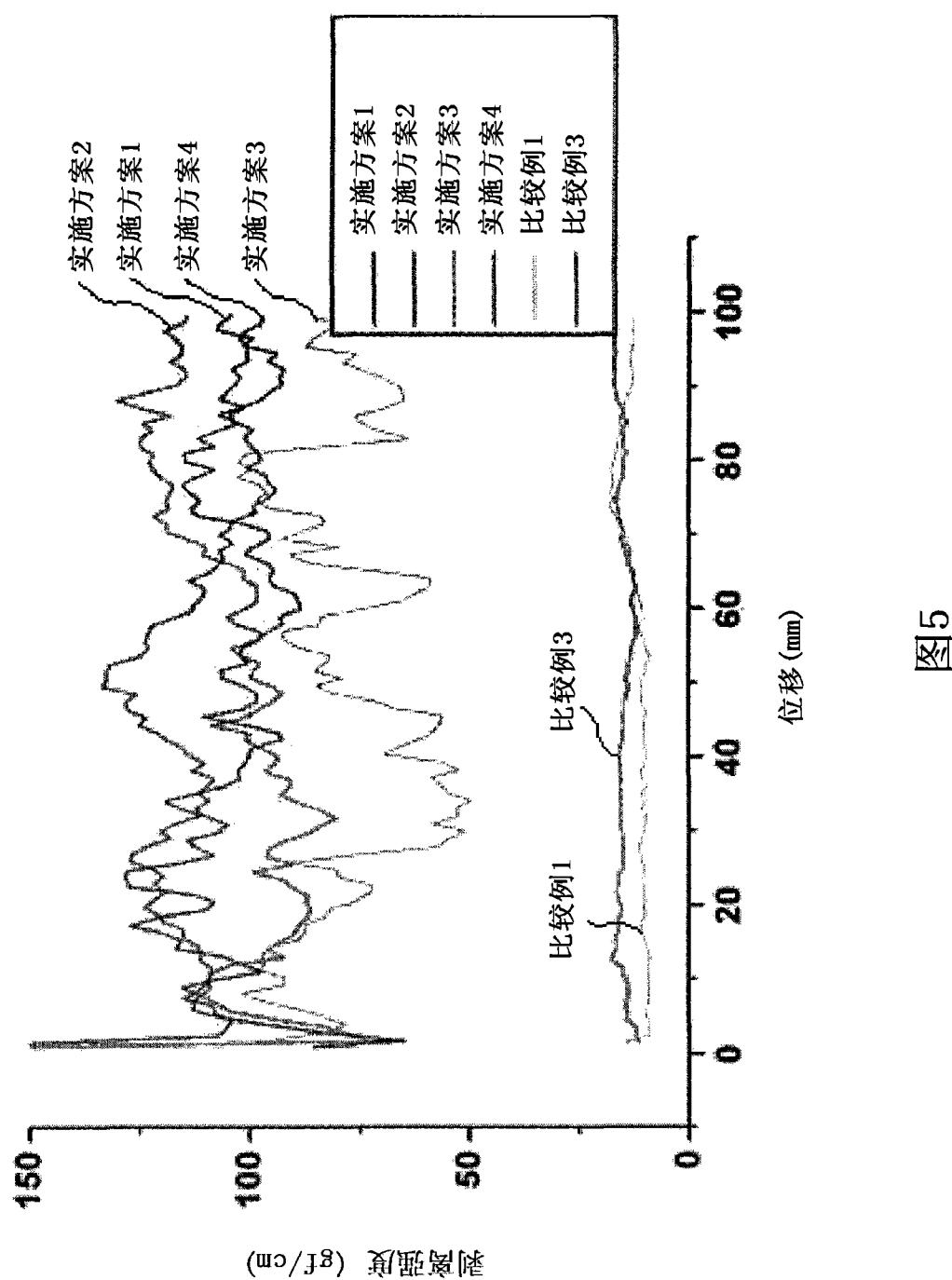


图5