



(21)申請案號：108121815

(22)申請日：中華民國 108 (2019) 年 06 月 21 日

(51)Int. Cl.：

**B32B5/22 (2006.01)****B32B27/06 (2006.01)****H01M2/14 (2006.01)****H01M2/16 (2006.01)****H01M10/052 (2010.01)**

(30)優先權：2018/06/22

南韓

10-2018-0072378

(71)申請人：南韓商 L G 化學股份有限公司 (南韓) LG CHEM, LTD. (KR)

南韓

(72)發明人：李柱成 LEE, JOO-SUNG (KR)；李娥英 LEE, A-YOUNG (KR)；陳善美 JIN, SUN-MI (KR)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：22 項 圖式數：0 共 46 頁

(54)名稱

用於電化學裝置之隔板、含有該隔板之電化學裝置以及該隔板之製造方法

(57)摘要

本發明提供一種用於電化學裝置之隔板，其包括：多孔聚合物基材；及形成在該多孔聚合物基材之至少一表面上且包括導熱無機粒子及核-殼粒子之多孔有機/無機塗層，其中該等粒子係藉由黏合劑聚合物彼此結合，並且其中該核-殼粒子包括核部分及圍繞該核部分之表面的殼部分，該核部分包括在 150 至 400°C 具有吸熱性質之金屬氫氧化物，該殼部分包括聚合物樹脂，並且該聚合物樹脂係水不溶性聚合物或交聯聚合物。本發明亦提供包括該隔板之電化學裝置。本發明可提供具有改善的吸熱效果及安全性之隔板，以及包括該隔板之電化學裝置。

Provided is a separator for an electrochemical device, including: a porous polymer substrate; and a porous organic/inorganic coating layer formed on at least one surface of the porous polymer substrate and including heat conductive inorganic particles and core-shell particles, wherein the particles are bound to one another by a binder polymer, and wherein the core-shell particle includes a core portion and a shell portion surrounding the surface of the core portion, the core portion includes a metal hydroxide having heat-absorbing property at 150-400°C, the shell portion includes a polymer resin, and the polymer resin is a water-insoluble polymer or crosslinked polymer. An electrochemical device including the separator is also provided. It is possible to provide a separator with an improved heat-absorbing effect and safety, and an electrochemical device including the same.



202012160

## 【發明摘要】

### 【中文發明名稱】

用於電化學裝置之隔板、含有該隔板之電化學裝置以及該隔板之製造方法

### 【英文發明名稱】

SEPARATOR FOR ELECTROCHEMICAL DEVICE,  
ELECTROCHEMICAL DEVICE COMPRISING THE SAME AND  
MANUFACTURING METHOD OF THE SEPARATOR

### 【中文】

本發明提供一種用於電化學裝置之隔板，其包括：多孔聚合物基材；及形成在該多孔聚合物基材之至少一表面上且包括導熱無機粒子及核-殼粒子之多孔有機/無機塗層，其中該等粒子係藉由黏合劑聚合物彼此結合，並且其中該核-殼粒子包括核部分及圍繞該核部分之表面的殼部分，該核部分包括在150至400℃具有吸熱性質之金屬氫氧化物，該殼部分包括聚合物樹脂，並且該聚合物樹脂係水不溶性聚合物或交聯聚合物。本發明亦提供包括該隔板之電化學裝置。本發明可提供具有改善的吸熱效果及安全性之隔板，以及包括該隔板之電化學裝置。

## 【 英文 】

Provided is a separator for an electrochemical device, including: a porous polymer substrate; and a porous organic/inorganic coating layer formed on at least one surface of the porous polymer substrate and including heat conductive inorganic particles and core-shell particles, wherein the particles are bound to one another by a binder polymer, and wherein the core-shell particle includes a core portion and a shell portion surrounding the surface of the core portion, the core portion includes a metal hydroxide having heat-absorbing property at 150-400 °C, the shell portion includes a polymer resin, and the polymer resin is a water-insoluble polymer or crosslinked polymer. An electrochemical device including the separator is also provided. It is possible to provide a separator with an improved heat-absorbing effect and safety, and an electrochemical device including the same.

【指定代表圖】無  
【代表圖之符號簡單說明】無

【特徵化學式】無

# 【發明說明書】

## 【中文發明名稱】

用於電化學裝置之隔板、含有該隔板之電化學裝置以及該隔板之製造方法

## 【英文發明名稱】

SEPARATOR FOR ELECTROCHEMICAL DEVICE,  
ELECTROCHEMICAL DEVICE COMPRISING THE SAME AND  
MANUFACTURING METHOD OF THE SEPARATOR

## 【技術領域】

本揭露係關於用於電化學裝置之隔板、包括該隔板之電化學裝置、以及用於製造隔板之方法。具體地，本揭露係關於用於具有高導熱率及吸熱功能的電化學裝置之隔板、包括該隔板之電化學裝置、以及用於製造隔板之方法。

本申請案主張於2018年6月22日在韓國提出的韓國專利申請案第10-2018-0072378的優先權，其揭露內容包括說明書及圖式在此以引用方式併入本文中。

## 【先前技術】

近來，儲能技術受到越來越多的關注。隨著能量儲存技術的應用已擴展到行動電話、攝錄影機及筆記型電腦之能量、甚至是電動車之能量，對於電化學裝置的研究及開

發已投入愈來愈多的努力。在這種情況下，電化學裝置備受矚目。在這類電化學裝置中，已集中在可充電之二次電池的開發。最近，關於設計新穎的電極及電池已進行積極研究，以便在開發這類電池時提高容量密度 (capacity density) 及比能 (specific energy)。

在市售之二次電池中，1990年代早期開發的鋰二次電池受到關注，因為與習知電池 (諸如 Ni-MH、Ni-Cd 及使用水性電解質的硫酸鉛電池) 相比，彼等具有更高的操作電壓及更高的能量密度。

雖然這類電化學裝置已由許多生產公司生產，但其安全特性顯示不同的跡象。評估及確保這類電化學裝置的安全性係非常重要的。最重要的考量係電化學裝置在發生故障時不應傷害使用者。為此目的，安全標準嚴格地控制電化學裝置中的起火及煙霧排放。關於電化學裝置的安全特性，當電化學裝置過熱而引起隔板的熱失控或穿孔時，存在很大的爆炸疑慮。具體地，通常用作為用於電化學裝置之隔板的聚烯烴系多孔基材，由於其材料性質及在其製造程序期間的特性 (包括取向) 而在 100°C 或更高的溫度下顯示出嚴重的熱收縮行為，從而引起陰極與陽極之間的短路。

為了解決上述電化學裝置的安全問題，已提出一種包括多孔有機/無機塗層之隔板，該多孔有機/無機塗層係藉由將過量無機粒子與黏合劑聚合物之混合物塗佈至具有複數個孔的多孔聚合物基材之至少一表面上所形成的。

然而，這類具有多孔有機/無機塗層之隔板在吸收當

電池溫度快速升高時所產生的熱方面受到限制。具體地，需要具有吸熱功能的層來控制穿刺安全性測試 (nail penetration safety test) 期間所產生的局部熱。然而，習知的隔板還未辨識出上述問題。

同時，韓國專利公開案第 10-2014-0037661 號提出了一種藉由使用導熱填料來擴散熱的方法，但無法吸收電池本身產生的熱。

## 【發明內容】

### [技術問題]

本揭露旨在提供一種用於電化學裝置之隔板，該隔板具有吸熱功能。

本揭露亦旨在提供一種用於電化學裝置之隔板，該隔板具有改善的吸熱功能，同時具有高導熱率。

此外，本揭露旨在提供一種包括該用於電化學裝置之隔板的電化學裝置。

容易理解的是，本揭露的這些及其他目的及優點可藉由所附申請專利範圍中所示的手段及其組合來實現。

### [技術性解決方案]

本揭露之一方面，提供一種如下列實施態樣中任一者之用於電化學裝置之隔板。

根據第一實施態樣，提供一種用於電化學裝置之隔板，其包括：

多孔聚合物基材；及

形成在該多孔聚合物基材之至少一表面上且包括導熱無機粒子及核-殼粒子之多孔有機/無機塗層，其中該等粒子係藉由黏合劑聚合物彼此結合，

其中該核-殼粒子包括核部分及圍繞該核部分之表面的殼部分，該核部分包括在150至400°C具有吸熱性質之金屬氫氧化物，該殼部分包括聚合物樹脂，並且該聚合物樹脂係水不溶性聚合物或交聯聚合物。

根據第二實施態樣，提供如第一實施態樣中所定義之用於電化學裝置之隔板，其中該導熱無機粒子之導熱率為20至350 W/m·K。

根據第三實施態樣，提供如第一或第二實施態樣中所定義之用於電化學裝置之隔板，其中該導熱無機粒子包括氧化鋁、氧化鎂、氧化鋅、氮化鋁、氮化硼、或彼等之二或更多者的混合物。

根據第四實施態樣，提供如第一至第三實施態樣中任一者所定義之用於電化學裝置之隔板，其中該核-殼粒子之直徑為50至900 nm，並且該殼部分之厚度為1至20 nm。

根據第五實施態樣，提供如第一至第四實施態樣中任一者所定義之用於電化學裝置之隔板，其中該金屬氫氧化物係包括選自由下列所組成之群組的至少一種元素之氫氧化物：鋁、鎂、矽、鋯、鈣、鋇、鋇、銻、錫、鋅及稀土元素。

根據第六實施態樣，提供如第一至第五實施態樣中任

一者所定義之用於電化學裝置之隔板，其中該水不溶性聚合物包括苯乙烯-丁二烯橡膠(SBR)、丙烯腈-丁二烯橡膠、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯橡膠、丙烯酸系共聚物、聚丙烯腈、聚氯乙烯、聚偏二氟乙烯、苯乙烯、聚氰基丙烯酸酯、或彼等之二或更多者的混合物。

根據第七實施態樣，提供如第一至第六實施態樣中任一者所定義之用於電化學裝置之隔板，其中該交聯聚合物在其主鏈(backbone)中包括羧基、羥基、環氧基、異氰酸酯基、羥甲基、胺基、氰乙基、或彼等之二或更多者的組合作為官能基。

根據第八實施態樣，提供如第一至第七實施態樣中任一者所定義之用於電化學裝置之隔板，其中，以100重量份該核部分計，該核-殼粒子包括0.5至3重量份之該殼部分。

根據第九實施態樣，提供如第一至第八實施態樣中任一者所定義之用於電化學裝置之隔板，其中，以100重量份該等導熱無機粒子計，該等核-殼粒子的存在量係30至90重量份。

根據第十實施態樣，提供如第一至第九實施態樣中任一者所定義之用於電化學裝置用之隔板，其中該多孔有機/無機塗層進一步包括吸熱有機粒子。

根據第十一實施態樣，提供如第一至第十實施態樣中任一者所定義之電化學裝置用之隔板，其中該吸熱有機粒子係熔點為100至150°C的聚合物。

根據第十二實施態樣，提供如第十或第十一實施態樣中所定義之用於電化學裝置之隔板，其中該吸熱有機粒子包括聚乙烯、聚丙烯、聚偏二氟乙烯、聚偏二氟乙烯共聚物、或彼等之二或更多者的混合物。

根據第十三實施態樣，提供如第十至第十二實施態樣中任一者所定義之用於電化學裝置之隔板，其中，以100重量份該等導熱無機粒子計，該等吸熱有機粒子的存在量係10至80重量份。

根據第十四實施態樣，提供如第十至第十三實施態樣中任一者所定義之用於電化學裝置之隔板，其中該有機/無機多孔塗層具有單層或多層結構。

根據第十五實施態樣，提供如第十四實施態樣中所定義之用於電化學裝置之隔板，其中該多層結構包含包括核-殼粒子之第一多孔有機/無機塗層，及形成在該第一多孔有機/無機塗層之表面上且包括吸熱有機粒子及導熱無機粒子之第二多孔有機/無機塗層，或者

包括吸熱有機粒子及導熱無機粒子之第一多孔有機/無機塗層，及形成在該第一多孔有機/無機塗層之表面上且包括核-殼粒子之第二多孔有機/無機塗層。

本揭露之另一方面，亦提供如下列實施態樣之電化學裝置。

根據第十六實施態樣，提供一種包括陰極、陽極及插在該陰極與該陽極之間的隔板之電化學裝置，其中該隔板係如第一實施態樣至第十五實施態樣中任一者所定義之

用於電化學裝置之隔板。

本發明之又另一方面，提供一種如下列實施態樣中任一者之製造用於電化學裝置之隔板的方法。

根據第十七實施態樣，提供一種製造用於電化學裝置之隔板的方法，其包括下列步驟：

製備多孔聚合物基材；及

在該多孔聚合物基材之至少一表面上形成多孔有機/無機塗層，其中該多孔有機/無機塗層包括導熱無機粒子及核-殼粒子，並且該等粒子係藉由黏合劑聚合物彼此結合，

其中該核-殼粒子包括核部分及圍繞該核部分之表面的殼部分，該核部分包括在150至400°C具有吸熱性質之金屬氫氧化物，該殼部分包括聚合物樹脂，並且該聚合物樹脂係水不溶性聚合物或交聯聚合物。

根據第十八實施態樣，提供如第十七實施態樣中所定義之製造用於電化學裝置之隔板的方法，其中該塗佈多孔有機/無機塗層之步驟包括將含有核-殼粒子、導熱無機粒子、黏合劑聚合物及溶劑之漿料施加至該多孔聚合物基材之至少一表面，接著乾燥的步驟。

根據第十九實施態樣，提供如第十七或第十八實施態樣中所定義之製造用於電化學裝置之隔板的方法，其中該塗佈多孔有機/無機塗層之步驟包括下列步驟：

將含有核-殼粒子、黏合劑聚合物及溶劑之漿料施加至該多孔聚合物基材之至少一表面，接著乾燥，以形成第

一多孔有機/無機塗層；並且將含有導熱無機粒子、黏合劑聚合物及溶劑之漿料施加至該第一多孔有機/無機塗層之表面，接著乾燥，以形成第二多孔有機/無機塗層；或者

下列步驟：將含有導熱無機粒子、黏合劑聚合物及溶劑之漿料施加至該多孔聚合物基材之至少一表面，接著乾燥，以形成第一多孔有機/無機塗層；並且將含有核-殼粒子、黏合劑聚合物及溶劑之漿料施加至該第一多孔有機/無機塗層之表面，接著乾燥，以形成第二多孔有機/無機塗層。

根據第二十實施態樣，提供如第十八實施態樣中所定義之製造用於電化學裝置之隔板的方法，其中該多孔有機/無機塗層進一步包括吸熱有機粒子。

根據第二十一實施態樣，提供如第十九實施態樣中所定義之製造用於電化學裝置之隔板的方法，其中該第一有機/無機塗層及該第二多孔有機/無機塗層之各者獨立地進一步包括吸熱有機粒子。

根據第二十二實施態樣，提供如第十八至第二十一實施態樣中任一者所定義之製造用於電化學裝置之隔板的方法，其中該溶劑包括丙酮、四氫呋喃、二氯甲烷、氯仿、二甲基甲醯胺、N-甲基-2-吡咯啉酮(NMP)及環己烷中任一者、或彼等之二或更多者的混合物。

[有益效果]

根據本揭露之實施態樣，可提供一種用於電化學裝置之隔板，其在該多孔有機/無機塗層中包括導熱無機粒子，並因此可快速地分散電池中所產生的熱以提高安全性。

根據本揭露之實施態樣，可提供一種用於電化學裝置之隔板，其在該多孔有機/無機塗層中包括具有吸熱性質之金屬氫氧化物，並因此更快速地吸收電池中所產生的熱以提高安全性。

根據本揭露之實施態樣，將該金屬氫氧化物結合至該核-殼粒子之核部分，並且該核部分之表面用包括聚合物樹脂之殼部分圍繞。因此，可抑制因從該金屬氫氧化物粒子釋出水所引起的電池性能降低。

根據本揭露之實施態樣，可提供一種使用該隔板並因此具有改善的安全性之電化學裝置。

### 【實施方式】

在下文中，將參考所附圖式詳細描述本揭露之較佳實施例。在描述之前，應當理解的是，說明書及所附申請專利範圍中使用的用語不應解釋為限於一般及字典上的含義，而是在允許發明人適當地定義用語以獲得最佳解釋之原則的基礎上，基於與本揭露的技術方面相對應之含義及概念來解釋。

本揭露係關於一種用於電化學裝置之隔板及包括該隔板之電化學裝置。

在諸如鋰二次電池的電化學裝置中，僅包括多孔聚合物基材之隔板在高溫下經歷熱收縮現象而引起陰極與陽極之間的短路。

為了防止這種熱收縮，習知的隔板包括含有無機粒子及黏合劑聚合物的多孔有機/無機塗層。

然而，在習知的多孔有機/無機塗層中，無機粒子僅僅改善熱收縮並且作用為抵抗外部的衝擊。因此，當電池中快速地產生熱時，不可能自主地吸收熱。

為了自主地減少電池中所產生的熱，根據本揭露之實施態樣的用於電化學裝置之隔板設置有包括導熱無機粒子及核-殼粒子之多孔有機/無機塗層。

本揭露之一方面，提供一種用於電化學裝置之隔板，其包括在多孔聚合物基材之至少一表面上的多孔有機/無機塗層，其中該多孔有機/無機塗層包括核-殼粒子。

根據本揭露之實施態樣，該核-殼粒子包括核部分及圍繞該核部分之表面的殼部分。

根據本揭露之實施態樣，該核部分包括在150至400°C具有吸熱性質之金屬氫氧化物。具體地，該金屬氫氧化物可在180至350°C、190至300°C、或200至250°C吸收熱量。

如本文中所使用，「在150至400°C具有吸熱性質之金屬氫氧化物」意指在上文所定義之溫度範圍內引起吸熱反應之金屬氫氧化物。可透過微差掃描熱量法(differential scanning calorimetry, DSC)分析金屬氫氧化物在上文所定義之溫度範圍內是否具有吸熱性質。

當該金屬氫氧化物在上文所定義之溫度範圍內進行吸熱反應時，可正常組裝及操作電池，並且根據該吸熱反應在熱失控(thermal runaway)時提高鋰二次電池的安全性。

根據本揭露之實施態樣，該金屬氫氧化物可為包括選自由下列所組成之群組的至少一種元素之氫氧化物：鋁、鎂、矽、鋯、鈣、鋇、鋇、銻、錫、鋅及稀土元素。

根據本揭露之實施態樣，該金屬氫氧化物可為氫氧化鋁或氫氧化鎂。

藉由在  $200^{\circ}\text{C}$  或更高的溫度下吸收熱，氫氧化鋁可分解成氧化鋁 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 及水 ( $\text{H}_2\text{O}$ )。在本文中，其吸收約  $1000\text{ J/g}$  的熱能。

藉由在  $350^{\circ}\text{C}$  或更高的溫度下吸收熱，氫氧化鎂可分解成氧化鎂 ( $\text{MgO}$ ) 及水 ( $\text{H}_2\text{O}$ )。在本文中，其吸收約  $1300\text{ J/g}$  的熱能。

因此，由於一旦電化學裝置中產生熱，該金屬氫氧化物粒子就透過吸熱反應吸收所產生的熱，故可更有效地提高電化學裝置的安全性。

根據本揭露之實施態樣，該核-殼粒子包括圍繞該核部分之表面的殼部分，其中該殼部分包括聚合物樹脂。

如本文中所使用，「殼部分」意指完全圍繞該核部分之整個表面的部分，使得該核部分之表面的任何部分可不曝露於外部，並且可不形成任何空位空間。

根據本揭露之實施態樣，該聚合物樹脂可為水不溶性聚合物或交聯聚合物。

如本文中所使用，「水不溶性聚合物」係指當 0.5 g 的聚合物在 25°C 下溶解於 100 g 的水時，顯示不溶物含量為 90 wt% 或更高之聚合物。當該核部分的表面被上述水不溶性聚合物完全圍繞時，在鋰二次電池的正常操作條件下可透過該金屬氫氧化物的吸熱反應從根本上中斷水。

根據本揭露之實施態樣，該水不溶性聚合物可為苯乙烯-丁二烯橡膠 (SBR)、丙烯腈-丁二烯橡膠、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯橡膠、丙烯酸系共聚物、聚丙烯腈、聚氯乙烯、聚偏二氟乙烯、苯乙烯、聚氰基丙烯酸酯、或彼等之二或更多者的混合物。

如本文中所使用，「交聯聚合物」係用於鍵聯相應聚合物之鏈以在用電解質浸漬時降低膨潤性，如此可防止電解質與該金屬氫氧化物直接接觸。製備這類交聯聚合物的方法之非限制性實例包括 UV 照射、熱聚合、起始劑聚合、或類似者。換言之，在本文中所使用之交聯聚合物係具有低電解質膨潤性之聚合物。因此，當根據本揭露使用該交聯聚合物時，可防止該金屬氫氧化物與電解質直接接觸，並因此防止由該金屬氫氧化物之吸熱反應所引起的水產生。

根據本揭露，該交聯聚合物沒有特別限制，只要其具有能夠交聯的官能基即可。

根據本揭露之實施態樣，該交聯聚合物在其主鏈中可包括羧基、羥基、環氧基、異氰酸酯基、羥甲基、胺基、氰乙基、或彼等之二或更多者的組合作為官能基。

根據本揭露之實施態樣，該交聯聚合物可為氰乙基聚乙烯醇。

根據本揭露之實施態樣，該等核-殼粒子的直徑對應於導熱無機粒子的直徑，並且該殼之厚度可為1至20 nm、2至19 nm或3至18 nm。當該等核-殼粒子具有這樣的直徑時，可適當地保持分散性，以確保該多孔有機/無機塗層中的緻密堆積結構以及導熱路徑，並防止因過大的直徑所導致之塗層厚度增加及電池能量密度降低。換言之，根據本揭露之實施態樣，該等核-殼粒子及該導熱無機粒子具有相同或類似的直徑，並因此可使該多孔有機/無機塗層中之結構更緻密，從而改善能量密度及熱收縮率。

根據本揭露之實施態樣，當殼厚度大於上文所定義之範圍時，該多孔有機/無機塗層變得過厚並中斷熱傳導。當殼厚度小於上文所定義之範圍時，該金屬氫氧化物可能與電解質接觸而引起副反應。

如本文中所使用，核-殼粒子的直徑意指「D50直徑」，並且可藉由與吸熱有機粒子的直徑相同的方法判定。

根據本揭露之實施態樣，該核-殼粒子可包括100重量份之該核部分及0.5至3重量份、0.8至2重量份、或0.9至1.5重量份之該殼部分。當殼部分之含量在上文所定義之範圍內時，可解決核部分中之該金屬氫氧化物中含有的水與高溫下的電解質之間的反應問題。

在本文中，該核-殼粒子中該核部分與該殼部分之重

量比可由使用穿透式電子顯微術 (transmission electron microscopy, TEM) 之分析來計算。具體地，可透過 TEM 分析來判定核-殼粒子的直徑及該殼部分的厚度，並由此計算該殼部分的含量。

根據本揭露之實施態樣，以 100 重量份該導熱無機粒子計，該等核-殼粒子之含量可為 30 至 90 重量份、50 至 85 重量份、或 70 至 80 重量份。當核-殼粒子的含量係在上文所定義之範圍內時，可改善熱收縮率，在進行的同時吸收電化學裝置中所產生的熱，並因此提供具有改善的安全性之隔板。

在根據本揭露之實施態樣的隔板中，該等核-殼粒子可藉由以下方法製備，但不限於此。

根據本揭露之實施態樣，首先將極性官能基引入聚合物樹脂中。該極性官能基係對金屬氫氧化物粒子具有親和力且能夠吸附該金屬氫氧化物的極性官能基。將引入了極性官能基的聚合物樹脂溶解於合適的溶劑中，然後將金屬氫氧化物粒子引入其中並透過珠磨機分散。以這種方式，可生產包括具有吸附性並均勻地吸附至該金屬氫氧化物粒子的表面上之聚合物樹脂的核-殼結構。

根據本揭露之實施態樣，以懸浮液的形式製備具有低玻璃轉移溫度之水不溶性聚合物，並將其與預先分散的金屬氫氧化物粒子混合。然後，在塗佈乾燥步驟期間，使該具有低玻璃轉移溫度之水不溶性聚合物塗佈並圍繞金屬氫氧化物粒子的表面，從而提供核-殼結構。

根據本揭露之實施態樣的隔板包括在多孔聚合物基材之至少一表面上的多孔有機/無機塗層，其中該多孔有機/無機塗層包括導熱無機粒子。

當核-殼粒子單獨存在於該多孔有機/無機塗層中時，雖然提供吸熱功能，但由於低導熱率而使得熱傳遞緩慢，並且無法提供任何提高電化學裝置之安全性的顯著效果。此外，由於對金屬外來物質之低抗性，可能無法提供提高電化學裝置之安全性的效果。

根據本揭露，將具有高導熱率之導熱無機粒子與該核-殼粒子組合使用，並因此可自主地吸收電化學裝置中所產生的熱並快速地分散所吸收的熱，從而提供一種具有改善的安全性之隔板。

根據本揭露之實施態樣，該等導熱無機粒子之導熱率可為 20 至 350 W/m·K、25 至 300 W/m·K、或 30 至 150 W/m·K。

當該等導熱無機粒子具有上文所定義之導熱率範圍時，可促進內部熱發射時的熱輻射，並因此提高安全性。

在本文中，該導熱率可藉由使用 TCi 儀器 (C-Therm Co.) 來判定。

根據本揭露之實施態樣，該導熱無機粒子可為氧化鋁、氧化鎂、氧化鋅、氮化鋁、氮化硼、或彼等之二或更多者的混合物。

根據本揭露之實施態樣，該等導熱無機粒子之直徑可為 50 至 900 nm、80 至 700 nm 或 100 至 500 nm。當該等導熱

無機粒子具有這樣的直徑時，可適當地保持分散性，以確保該多孔有機/無機塗層中的緻密堆積結構以及導熱路徑，並防止因過大的直徑所導致之塗層厚度增加及電池能量密度降低。

如本文中所使用，導熱無機粒子的直徑意指「D50直徑」，並且可藉由與吸熱有機粒子的直徑相同的方法判定。

根據本揭露之實施態樣的用於電化學裝置之隔板包括在多孔聚合物基材之至少一表面上的多孔有機/無機塗層，其中該多孔有機/無機塗層可進一步包括吸熱有機粒子。

該等吸熱有機粒子能夠吸收熱並以粒子狀態存在。由於該等吸熱有機粒子係以粒子狀態存在，因此可在該多孔有機/無機塗層中形成孔。

根據本揭露之實施態樣，該等吸熱有機粒子可為熔點為100至150°C的聚合物。當該等吸熱有機粒子具有上文所定義之熔點範圍時，彼等不會熔化，並因此允許鋰二次電池的組裝或正常操作。換言之，該等吸熱有機粒子在鋰二次電池之正常操作範圍內不會熔化。因此，該等吸熱有機粒子不會影響電池的運行。此外，在上文所定義之溫度範圍內，僅藉由使用該等吸熱有機粒子就可確保鋰二次電池的安全性不受習知陰極活性材料的自熱及熱失控影響。

根據本揭露之實施態樣，該等吸熱有機粒子沒有特別限制，只要彼等滿足100至150°C的熔點範圍即可。該等吸

熱有機粒子之非限制性實例包括聚乙烯、聚丙烯、聚偏二氟乙烯、聚偏二氟乙烯共聚物、或彼等之二或更多者的混合物。

根據本揭露之實施態樣，該等吸熱有機粒子之直徑可為50至800 nm、100至700 nm或150至500 nm。當該等吸熱有機粒子具有這樣的直徑時，可適當地保持分散性，以提供該多孔有機/無機塗層本身足夠的厚度，並因此防止因塗佈後過大的隔板厚度所導致之鋰二次電池能量密度降低的問題。

如本文中所使用，該等吸熱有機粒子之直徑意指「D50直徑」，並且係指基於體積之50%累積直徑。通常，可藉由使用光散射諸如雷射繞射程序來判定該直徑。

根據本揭露之實施態樣，以100重量份該導熱無機粒子計，該等吸熱有機粒子之含量可為10至80、20至70、或30至60重量份。當吸熱有機粒子的含量在上文所定義之範圍內時，可藉由吸收電化學裝置中所產生的熱來提高安全性，並藉由維持適當比例之導熱無機粒子以提供具有抗金屬外來物質之隔板。

根據本揭露之實施態樣，藉由進一步將吸熱有機粒子結合至包括該等核-殼粒子及導熱無機粒子之多孔有機/無機塗層中，可提供具有更加強化的吸熱功能之隔板。在這種情況下，可提供具有更加改善的安全性之隔板。具體地，有利的是可在高溫下長時間保持安全性。

根據本揭露之實施態樣，該多孔有機/無機塗層可具

有單層或多層結構。

根據本揭露之實施態樣，當該多孔有機/無機塗層具有多層結構時，導熱無機粒子可集中設置在特定層中以增加粒子的堆積密度並使平面方向中的該導熱率最大化。因此，可使該多孔塗層中之導熱無機粒子的比率最大化。

根據本揭露之實施態樣，該多層結構可包含包括核-殼粒子之第一多孔有機/無機塗層，及形成在該第一多孔有機/無機塗層之表面上且包括吸熱有機粒子及導熱無機粒子之第二多孔有機/無機塗層。

根據本揭露之另一實施態樣，該多層結構可包含包括吸熱有機粒子及導熱無機粒子之第一多孔有機/無機塗層，及形成在該第一多孔有機/無機塗層之表面上且包括核-殼粒子之第二多孔有機/無機塗層。

根據本揭露之實施態樣，在包括導熱無機粒子之層的情況下，以100重量份該總多孔有機/無機塗層計，該導熱無機粒子之含量可為40重量份或更多、或50重量份或更多。因此，可補充該多孔有機/無機塗層之導熱率。

根據本揭露之實施態樣，該隔板可為能夠在陰極活性材料之自熱溫度附近的溫度下吸熱之隔板。

根據本揭露之實施態樣，該隔板係設置有多孔有機/無機塗層而能夠在350°C或更低的溫度下吸熱之隔板。

如本文中所使用，「自熱溫度 (self-heating temperature)」係陰極中所使用的陰極活性材料在特定測量條件下開始放熱反應時所測得之最低溫度。

可藉由使用微差掃描熱量法(DSC)判定該自熱溫度。具體地，其中暴露於包括發生溫度增加(以 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率從 $30^{\circ}\text{C}$ 增加)的周圍條件的陰極活性材料之熱量變化的點，被定義為自熱溫度(self-heating temperature)。

根據本揭露之實施態樣，該隔板可為能夠在 $350^{\circ}\text{C}$ 或更低的溫度下吸熱之隔板。

根據本揭露之實施態樣，該黏合劑聚合物可為目前在所屬技術領域中用於形成多孔有機/無機塗層之黏合劑聚合物。具體地，可使用玻璃轉移溫度( $T_g$ )為 $-200$ 至 $200^{\circ}\text{C}$ 的聚合物。這是因為這類聚合物可改善最終形成之多孔塗層的機械性質，諸如可撓性及彈性。這類黏合劑聚合物作為黏合劑來作用，該黏合劑將該等無機粒子彼此連接並穩定地固定，並因此有助於防止具有多孔有機/無機塗層之隔板的機械性能降低。

此外，該黏合劑聚合物基本上不需要具有離子傳導性。然而，當使用具有離子傳導性的聚合物時，可進一步改善電化學裝置的性能。因此，可使用具有盡可能高之介電常數的黏合劑聚合物。事實上，由於電解質中鹽的解離度取決於用於該電解質的溶劑之介電常數，因此具有較高介電常數的黏合劑聚合物可改善電解質中的鹽解離度。黏合劑聚合物之介電常數可為 $1.0$ 至 $100$ (在 $1\text{ kHz}$ 的頻率下測量)，具體地為 $10$ 或更高。

除了上述功能之外，該黏合劑聚合物之特徵可在於用液體電解質浸漬時係凝膠化的，並因此顯示高度的膨潤。

因此，該黏合劑聚合物之溶解度參數(即，希爾德布蘭德溶解度參數(Hildebrand solubility parameter))為 15 至 45  $\text{MPa}^{1/2}$ 或 15 至 25  $\text{MPa}^{1/2}$ 及 30 至 45  $\text{MPa}^{1/2}$ 。因此，與疏水性聚合物諸如聚烯烴相比，可更頻繁地使用具有許多極性基團的親水性聚合物。當溶解度參數小於 15  $\text{MPa}^{1/2}$ 且大於 45  $\text{MPa}^{1/2}$ 時，該黏合劑聚合物難以用習知的電池用液體電解質膨潤。

該黏合劑聚合物的非限制性實例包括但不限於：聚偏二氟乙烯、聚偏二氟乙烯-共-六氟丙烯、聚偏二氟乙烯-共-三氯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚丙烯酸乙基己酯、聚丙烯酸丁酯、聚丙烯腈、聚乙烯基吡咯啉酮、聚乙酸乙烯酯、聚乙烯-共-乙酸乙烯酯、聚環氧乙烷、聚芳基酸酯、乙酸纖維素、乙酸丁酸纖維素、乙酸丙酸纖維素、氰乙基聚三葡萄糖(cyanoethylpullulan)、氰乙基聚乙烯醇、氰乙基纖維素、氰乙基蔗糖、聚三葡萄糖(pullulan)、羧甲基纖維素、單寧酸、或類似者。可單獨使用或組合使用這類黏合劑聚合物。

根據本揭露之實施態樣，該等導熱無機粒子及核-殼粒子之總重量與該黏合劑聚合物之重量比可為 50：50 至 99：1、或 65：35 至 99：1。當該等導熱無機粒子及核-殼粒子的組合重量與該黏合劑聚合物之重量比滿足上文所定義之範圍時，可解決因該黏合劑聚合物含量增加所導致之所得多孔有機/無機塗層之孔徑及孔隙度降低的問題，並解決因該黏合劑聚合物含量降低所導致之所得有機/無機

塗層之剝離抗性降低的問題。

根據本揭露之實施態樣，當該有機/無機多孔塗層進一步包括吸熱有機粒子時，該等吸熱有機粒子、導熱無機粒子及核-殼粒子之總重量與該黏合劑聚合物之重量的比可為50：50至99：1、或65：35至99：1。當該等吸熱有機粒子、導熱無機粒子及核-殼粒子的組合重量與該黏合劑聚合物之重量比滿足上文所定義之範圍時，可解決因該黏合劑聚合物含量增加所導致之所得多孔有機/無機塗層之孔徑及孔隙度降低的問題，並解決因該黏合劑聚合物含量降低所導致之所得有機/無機塗層之剝離抗性降低的問題。

根據本揭露之實施態樣，除了微膠囊及黏合劑聚合物之外，該隔板可進一步包括其他添加劑作為該多孔有機/無機塗層之成分。

儘管該多孔有機/無機塗層之厚度沒有特別限制，但該多孔有機/無機塗層之厚度可為1至10 $\mu\text{m}$ ，具體地為1.5至6 $\mu\text{m}$ 。當該多孔有機/無機塗層形成在該多孔基材的兩個表面上時，該多孔有機/無機塗層之總厚度可為2至20 $\mu\text{m}$ ，具體地為3至12 $\mu\text{m}$ 。

此外，儘管該多孔有機/無機塗層之孔隙度沒有特別限制，但該多孔有機/無機塗層之孔隙度較佳為35-65%。

在根據本揭露之實施態樣的隔板中，該多孔聚合物基材可為多孔聚合物膜基材或多孔聚合物非織網基材。

該多孔聚合物膜基材可包括多孔聚合物膜，該多孔聚

合物膜包括聚烯烴，諸如聚乙烯或聚丙烯。例如，這種聚烯烴多孔聚合物膜基材在80至130°C的溫度下實現關閉功能。

在本文中，該聚烯烴多孔聚合物膜可包括由聚乙烯，諸如高密度聚乙烯、線性低密度聚乙烯、低密度聚乙烯及超高分子量聚乙烯；聚丙烯；聚丁烯及聚戊烯單獨或組合形成的聚合物。

另外，多孔聚合物膜基材可以通過使用各種聚合物(例如聚酯)以及聚烯烴並將聚合物形成膜形狀來製備。該多孔聚合物膜基材可形成為具有二或更多個膜層的堆疊結構，其中各膜層可單獨或組合地包括上述聚合物，諸如聚烯烴及聚酯。

除了上述聚烯烴之外，該多孔聚合物膜基材及該多孔聚合物非織纖維網基材可包括聚對苯二甲酸乙二酯、聚對苯二甲酸丁二酯、聚酯、聚縮醛、聚醯胺、聚碳酸酯、聚醯亞胺、聚醚醚酮、聚醚砜、聚苯醚、聚苯硫醚、或類似者，單獨或組合使用。

儘管該多孔聚合物基材之厚度沒有特別限制，但該多孔聚合物基材之厚度可為1至100 $\mu\text{m}$ ，具體地為5至50 $\mu\text{m}$ 。儘管存在於該多孔聚合物基材之孔的孔徑及孔隙度亦沒有特別限制，但較佳地該孔徑及該孔隙度分別為0.01至50 $\mu\text{m}$ 及10至95%。

根據本揭露之實施態樣的隔板可藉由下列方法製造。

首先，製備多孔聚合物基材，並且在該多孔聚合物基

材之至少一表面上形成包括導熱無機粒子及核-殼粒子之多孔有機/無機塗層，其中該等粒子係藉由黏合劑聚合物彼此結合。

在本文中，該核-殼粒子包括核部分及圍繞該核部分之表面的殼部分，該核部分包括在150至400°C具有吸熱性質之金屬氫氧化物，該殼部分包括聚合物樹脂，並且該聚合物樹脂可為水不溶性聚合物或交聯聚合物。

根據本揭露之實施態樣，該塗佈多孔有機/無機塗層之步驟可包括將含有核-殼粒子、導熱無機粒子、黏合劑聚合物及溶劑之漿料施加至該多孔聚合物基材之至少一表面，接著乾燥的步驟。

根據本揭露之實施態樣，該塗佈多孔有機/無機塗層之步驟可包括下列步驟：將含有核-殼粒子、黏合劑聚合物及溶劑之漿料施加至該多孔聚合物基材之至少一表面，接著乾燥，以形成第一多孔有機/無機塗層；並且將含有導熱無機粒子、黏合劑聚合物及溶劑之漿料施加至該第一多孔有機/無機塗層之該表面，接著乾燥，以形成第二多孔有機/無機塗層。根據本揭露之另一實施態樣，該塗佈多孔有機/無機塗層之步驟可包括下列步驟：將含有導熱無機粒子、黏合劑聚合物及溶劑之漿料施加至該多孔聚合物基材之至少一表面，接著乾燥，以形成第一多孔有機/無機塗層；並且將含有核-殼粒子、黏合劑聚合物及溶劑之漿料施加至該第一多孔有機/無機塗層之該表面，接著乾燥，以形成第二多孔有機/無機塗層。

根據本揭露之實施態樣，當該多孔有機/無機塗層具有多層結構時，該等導熱無機粒子可集中設置在特定層中以增加粒子的密度並使平面方向中的該導熱率最大化。以這種方式，可使該多孔有機/無機塗層中之導熱無機粒子的比率最大化。

根據本揭露之實施態樣，可藉由將用於形成多孔有機/無機塗層之漿料施加至多孔聚合物基材來形成該多孔有機/無機塗層，該多孔有機/無機塗層包括導熱無機粒子及分散在含有分散在溶劑中的黏合劑聚合物之黏合劑聚合物分散體中之核-殼粒子，接著乾燥。

施加多孔有機/無機塗層的方法可包括狹縫塗佈程序或浸塗程序，但不限於此。狹縫塗佈程序包括將透過狹縫模具供應的組成物塗佈至基材的整個表面上，並且能夠取決於計量泵提供之通量控制塗層的厚度。此外，浸塗包括將基材浸入含有組成物的槽中以進行塗佈，並且能夠取決於該組成物的濃度及從該組成物槽中移出基材的速率來控制塗層的厚度。此外，為了更精確地控制該塗層厚度，可在浸漬後透過麥爾棒 (Mayer bar) 或類似者進行後計量 (post-metering)。

然後，將塗佈有如上所述之用於形成多孔有機/無機塗層的組成物之該多孔聚合物基材藉由使用乾燥器 (諸如烘箱) 乾燥，以在該多孔聚合物基材之至少一表面上形成多孔有機/無機塗層。

在該多孔有機/無機塗層中，該等導熱無機粒子及核-

殼粒子當彼等在包裝且彼此接觸時藉由該黏合劑聚合物彼此結合。因此，間隙體積係形成在該等導熱無機粒子及核-殼粒子之間，並且在該等導熱無機粒子及核-殼粒子之間的該等間隙體積變成空位空間以形成孔。

換言之，該黏合劑聚合物將該等導熱無機粒子與核-殼粒子彼此附接，使得彼等可保持彼等之結合狀態。例如，該黏合劑聚合物將該等導熱無機粒子及核-殼粒子彼此連接及固定。此外，該多孔有機/無機塗層之孔係由導熱無機粒子及核-殼粒子之間隙體積變成空位空間所形成的。該等空間可由該等導熱無機粒子及核-殼粒子界定，該等粒子實質上在該等導熱無機粒子及核-殼粒子的緊密堆積或緻密堆積結構中彼此面對。

根據本揭露之實施態樣，該溶劑可包括丙酮、四氫呋喃、二氯甲烷、氯仿、二甲基甲醯胺、N-甲基-2-吡咯啉酮(NMP)及環己烷中任一者、或彼等之二或更多者的混合物。換言之，在根據本揭露之實施態樣之隔板中，有機溶劑可用於製備用於形成多孔有機/無機塗層之漿料。當不使用有機溶劑但使用諸如水之非有機溶劑時，金屬氫氧化物在製備多孔有機/無機塗層期間可能具有增加的水含量，從而不利地影響該電池性能。

同時，在根據本揭露之實施態樣之製造隔板的方法中，該多孔有機/無機塗層可進一步包括吸熱有機粒子。

在根據本揭露之實施態樣之製造隔板的方法中，該第一多孔有機/無機塗層及該第二多孔有機/無機塗層之各者

可進一步包括吸熱有機粒子。

在本文中，在該多孔有機/無機塗層中，該等吸熱有機粒子、導熱無機粒子及核-殼粒子當彼等在包裝且彼此接觸時藉由該黏合劑聚合物彼此結合。因此，間隙體積係形成在該等吸熱有機粒子、導熱無機粒子及核-殼粒子之間，並且在該等吸熱有機粒子、導熱無機粒子及核-殼粒子之間的該等間隙體積變成空位空間以形成孔。

換言之，該黏合劑聚合物將該等吸熱有機粒子、導熱無機粒子與核-殼粒子彼此附接，使得彼等可保持彼等之結合狀態。例如，該黏合劑聚合物將該等吸熱有機粒子、導熱無機粒子及核-殼粒子彼此連接及固定。此外，該多孔有機/無機塗層之孔係由該等吸熱有機粒子、導熱無機粒子及核-殼粒子之間的間隙體積變成空位空間所形成的。該等空間可由該等吸熱有機粒子、導熱無機粒子及核-殼粒子界定，該等粒子實質上在該等吸熱有機粒子、導熱無機粒子及核-殼粒子的緊密堆積或緻密堆積結構中彼此面對。

根據本揭露之實施態樣，當在用於形成多孔有機/無機塗層之漿料的製備中形成包括含有金屬氫氧化物的核-殼粒子之漿料時，該溶劑僅限於有機溶劑，使得水吸附至金屬氫氧化物的問題係可預防的。與此相關的測試結果描述於比較例4。

根據本揭露之另一態樣的電化學裝置包括陰極、陽極及插置在該陰極與該陽極之間的隔板，其中該隔板係如上

所述之如本揭露之實施態樣的隔板。

該電化學裝置包括進行電化學反應的任何裝置，並且其具體實例包括所有類型之一次電池、二次電池、燃料電池、太陽能電池或諸如超級電容器裝置之電容器。具體地，在二次電池中，鋰二次電池係較佳的，包括鋰金屬二次電池、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。

與根據本揭露之隔板組合使用的兩個電極，陰極及陽極，沒有特別限制，並且可藉由使電極活性材料透過所屬技術領域中眾所周知的方法與電極集電器結合而獲得。在該電極活性材料中，陰極活性材料的非限制性實例包括可用於習知電化學裝置之陰極的習知陰極活性材料。具體地，較佳地使用鋰錳氧化物、鋰鈷氧化物、鋰鎳氧化物、鋰鐵氧化物或含有其組合之鋰複合氧化物。陽極活性材料的非限制性實例包括可用於習知電化學裝置之陽極的習知陽極活性材料。具體地，較佳地使用鋰嵌入材料，諸如鋰金屬或鋰合金、碳、石油焦、活性碳、石墨、人造石墨、天然石墨或其他碳質材料(carbonaceous material)。陰極集電器的非限制性實例包括由鋁、鎳或其組合製成的箔。陽極集電器的非限制性實例包括由銅、金、鎳、鎳合金或其組合製成的箔。

可用於根據本揭露之電化學裝置的電解質係具有  $A^+B^-$  結構之鹽，其中  $A^+$  包括鹼金屬陽離子，諸如  $Li^+$ 、 $Na^+$ 、 $K^+$  或其組合，並且  $B^-$  包括陰離子，諸如  $PF_6^-$ 、 $BF_4^-$ 、 $Cl^-$ 、

$\text{Br}^-$ 、 $\text{I}^-$ 、 $\text{ClO}_4^-$ 、 $\text{AsF}_6^-$ 、 $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ 、 $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2^-$ 、 $\text{C}(\text{CF}_2\text{SO}_2)_3^-$ 或其組合，該鹽係溶解或離解於有機溶劑中，該有機溶劑包括碳酸丙烯酯(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)、二甲亞砷、乙腈、二甲氧基乙烷、二乙氧基乙烷，四氫呋喃，N-甲基-2-吡咯啉酮(NMP)、碳酸甲乙酯(EMC)、 $\gamma$ -丁內酯( $\gamma$ -butyrolactone)或其組合。然而，本揭露不限於此。

取決於最終產品的製造程序及最終產品所需的性質，該電解質的注入可在製造電池的程序中以適當的步驟進行。換言之，電解質的注入可在電池組裝之前或在電池組裝的最後步驟中進行。

在下文中將更全面地描述實例，使得本揭露可容易地理解。然而，下列實例可以許多不同的形式實施，並且不應該解釋為受限於其中所闡述的例示性實施態樣。相反地，提供這些例示性實施態樣使得本揭露將詳盡及完整，並且將本揭露之範疇完全傳達給所屬技術領域中具有通常知識者。

## 實例 1

### (1)核-殼粒子之製備

首先，將3重量份作為交聯聚合物樹脂之氰乙基聚乙炔醇溶解於100重量份丙酮中，並且將20重量份作為具有吸熱性質的金屬氫氧化物粒子之氫氧化鋁( $\text{Al}(\text{OH})_3$ )粒子

(D50, 0.5  $\mu\text{m}$ )引入其中。在本文中，藉由微差掃描熱量法(DSC)分析氫氧化鋁的吸熱性質。該等核-殼粒子中該核部分與該殼部分之重量比可藉由透過穿透式電子顯微術(TEM)分析而測量粒子之直徑及殼之厚度來計算，其中，以100重量份該核部分計，該殼部分的存在量係2.48重量份。然後，透過珠磨機程序在室溫下進行攪拌12小時，以獲得核-殼粒子。當透過TEM觀察所得粒子時，該殼部分之平均厚度為8 nm，該核-殼粒子之平均直徑為508 nm。在本文中，丙酮之使用量為1,000 g。

## (2)隔板之製造

在室溫下，將作為導熱無機粒子之氧化鋅(LG Chem.，平均直徑(D50)：800 nm，導熱率：在25°C下為50 W/m·K)、由(1)獲得之該等核-殼粒子、及作為黏合劑聚合物之聚偏二氟乙烯-共-六氟丙烯polyvinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene(PVdF-HFP) (Solvay, Solef21510)以45：35：20之重量比分散在作為有機溶劑之丙酮中，以獲得用於形成多孔有機/無機塗層之漿料。在本文中，將該等導熱無機粒子以100g的量添加至該漿料中，該量相當於以100重量份該有機溶劑計為8重量份。

藉由使用浸塗程序將用於形成多孔有機/無機塗層之漿料施加至厚度為9 $\mu\text{m}$ 之聚乙烯多孔基材的兩個表面上，以形成多孔有機/無機塗層。該等多孔有機/無機塗層之各者的厚度為4 $\mu\text{m}$ 。

### (3)陰極之製造

將陰極活性材料( $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1})\text{O}_2$ )、導電材料(碳黑)及黏合劑聚合物(聚偏二氟乙烯)以 97 : 1.5 : 1.5之重量比引入N-甲基-2-吡咯啉酮(NMP)中，接著混合，以製備漿料。將所得之漿料塗佈在厚度為15  $\mu\text{m}$ 之鋁箔上，容量為5.1  $\text{mAh}/\text{cm}^2$ ，以獲得陰極。

### (4)陽極之製造

將石墨系陽極活性材料(人造石墨)、導電材料(碳黑)、羧甲基纖維素(CMC)及黏合劑聚合物(苯乙烯丁二烯橡膠，SBR)與水以96 : 0.5 : 1.5 : 2之重量比混合以製備漿料。將所得之漿料塗佈在厚度為8  $\mu\text{m}$ 之銅箔上，以獲得孔隙度為24%及NP餘量為105之陽極。

### (5)鋰二次電池之製造

首先，將 $\text{LiPF}_6$ 溶解於含有碳酸仲乙酯(EC)及碳酸甲乙酯(EMC)的有機溶劑中，以3 : 7(體積比)之比混合成1.0M的濃度，以製備非水性電解質。

然後，將該隔板插置在如上述所得到之該陰極與該陽極之間，並在90°C、8.5 MPa下進行壓製1秒鐘，以形成電極組件。將該電極組件容納在袋狀外殼中，並向其中注入該電解質以獲得鋰二次電池。

## 實例 2

首先，製備核-殼粒子漿料，其包括將得自實例 1 (1) 之 200 g 該等核-殼粒子分散於作為溶劑之 1000 g 丙酮中。

接著，將該核-殼粒子漿料塗佈在厚度為 9  $\mu\text{m}$  之聚乙烯多孔基材的兩個表面上並乾燥，以形成該第一多孔有機/無機塗層(核-殼粒子層)。在本文中，該第一多孔有機/無機塗層之厚度為 2  $\mu\text{m}$ 。

然後，將作為吸熱有機粒子之聚乙烯粒子(W400，Mitsui，熔點 121°C)、作為導熱無機粒子之氧化鋅(LG Chem.，D50，0.8  $\mu\text{m}$ ，導熱率：25°C 下為 50 W/m·K) 顆粒、作為分散劑之羧甲基纖維素(CMC, GL Chem, SG-L02) 及作為黏合劑聚合物之丙烯酸系共聚物(Toyo CSB130)以 30：68：1：1 之重量比分散在作為溶劑之水中，以獲得用於形成該第二有機/無機多孔塗層之漿料。在本文中，將該等導熱無機粒子以 100g 的量添加至該漿料中，該量相當於以 100 重量份該有機溶劑計為 20 重量份。

將所得之漿料進一步施加至該核-殼粒子層之表面達 2  $\mu\text{m}$  的厚度，接著乾燥，以形成該第二多孔有機/無機塗層，從而提供完成的隔板。在本文中，該第二多孔有機/無機塗層之厚度為 2  $\mu\text{m}$ 。

因此，以與實例 1 相同的方式，在該聚乙烯多孔基材的兩個表面之各者上，包括該第一多孔有機/無機塗層及該第二多孔有機/無機塗層之該等多孔有機/無機塗層的總厚度係 4  $\mu\text{m}$ 。此外，以與實例 1 相同的方式將所得隔板用

於獲得二次電池。

### 實例 3

以與實施例 2 相同的方式獲得隔板，除了將含有該等吸熱有機粒子及導熱無機粒子之漿料首先塗佈在該聚乙烯多孔基材上以形成該第一多孔有機/無機塗層，然後在該第一多孔有機/無機塗層上形成含有該等核-殼粒子之該第二多孔有機/無機塗層，與實例 2 之該多孔有機/無機塗層結構相反。此外，以與實例 1 相同的方式將所得隔板用於獲得二次電池。

### 比較例 1

以與實例 1 相同的方式獲得隔板及包括該隔板之鋰二次電池，除了沒有將殼部分引入至氫氧化鋁並且將用於形成多孔有機/無機塗層之漿料的溶劑改成 N-甲基-2-吡咯啉酮 (NMP)。

### 比較例 2

根據比較例 2，該第一多孔有機/無機塗層包括核-殼粒子，並且該第二多孔有機/無機塗層包括吸熱有機粒子及黏合劑聚合物。換言之，比較例 2 不包括導熱無機粒子。

具體地，以與實例 2 相同的方式獲得隔板及包括該隔板之鋰二次電池，除了藉由使用該吸熱有機粒子及黏合劑

聚合物以 99 : 1 之重量比形成該第二多孔有機/無機塗層，同時在製備如實例 2 之用於形成該第二有機/無機多孔塗層之漿料時，移除該導熱無機粒子及作為分散劑之羧甲基纖維素。

### 比較例 3

以與實例 2 相同的方式獲得隔板及包括該隔板之鋰二次電池，除了將包括重量比為 3 : 95 : 1 : 1 之該等吸熱有機粒子、導熱無機粒子、作為分散劑之羧甲基纖維素及黏合劑聚合物而沒有該等核-殼粒子之塗佈溶液施加達 4  $\mu\text{m}$  的厚度。換言之，使用與實例 2 相同之吸熱有機粒子、導熱無機粒子及該黏合劑聚合物。

### 比較例 4

以 100 重量份水計，將 0.4 重量份作為分散劑之羧甲基纖維素(CMC)溶解，並引入 40 重量份之氫氧化鋁( $\text{Al}(\text{OH})_3$ )粒子(D50, 0.5  $\mu\text{m}$ )。然後，透過珠磨機程序在室溫下進行攪拌 12 小時，以獲得水分散性塗佈溶液。在本文中，該氫氧化鋁粒子之引入量係 400 g。

將塗佈溶液施加至與實例 1 相同之聚乙烯多孔基材上達 2  $\mu\text{m}$  之厚度，然後將包括吸熱有機粒子、導熱無機粒子、作為分散劑之 CMC 及黏合劑聚合物的塗佈溶液以 48 : 50 : 1 : 1 之重量比進一步引入，以獲得隔板及包括該隔板之鋰二次電池。

同時，在本文中所使用之羧甲基纖維素具有類似絞紗的纖維結構。因此，彼不能形成圍繞氫氧化鋁整個表面的殼部分。

測試例

1) 鋰二次電池之高溫儲存測試

判定鋰二次電池在室溫下的0.2C放電容量並充滿電，然後判定在1 kHz的交流(AC)電阻，並將該電池在60°C的烘箱中儲存4週。儲存後，將該鋰二次電池冷卻至室溫，並再次判定在1 kHz的AC電阻。然後，在與初始判定相同的條件下再次判定0.2C放電容量，以確定在高溫下儲存4週後的電阻增加及容量降低。結果如下列表1所示。

[ 表 1 ]

|       | 電阻增加 (%) | 容量降低 (%) |
|-------|----------|----------|
| 實例 1  | 20.5     | 15.8     |
| 實例 2  | 16.9     | 9.8      |
| 實例 3  | 23.6     | 18.3     |
| 比較例 1 | 45.3     | 25.9     |
| 比較例 2 | 16.1     | 9.5      |
| 比較例 3 | 15.6     | 9.1      |
| 比較例 4 | 53.9     | 28.4     |

從以上結果可以看出，包括沒有引入殼部分之金屬氫氧化物粒子的比較例1及4由於在高溫及高電壓下的副反應而顯示出高的電阻增加，同時提供顯著降低的電池容量。

可看出當沒有引入殼部分時，鋰二次電池顯示出顯著降低的性能。

2) 鋰二次電池之穿刺安全性評估

鋰二次電池在室溫下充滿電，並且在GB/T條件下(釘直徑5 mm，穿刺速率25 mm/sec)進行穿刺測試。下列表2顯示穿刺後電池是否顯示起火，以及無起火時的最高溫度。

[ 表 2 ]

|       | 穿刺後起火 | 穿刺後的最高溫度( °C ) |
|-------|-------|----------------|
| 實例 1  | 無起火   | 41             |
| 實例 2  | 無起火   | 35             |
| 實例 3  | 無起火   | 32             |
| 比較例 1 | 無起火   | 40             |
| 比較例 2 | 起火    | 不適用            |
| 比較例 3 | 起火    | 不適用            |
| 比較例 4 | 無起火   | 34             |

在沒有使用導熱無機粒子之比較例2或沒有使用核-殼粒子之比較例3的情況下，穿刺後發生起火。因此，可看出該鋰二次電池憑藉著引入相應的塗層顯示出改善的安全性。換言之，僅同時使用導熱無機粒子及核-殼粒子可提供具有改善的安全性之鋰二次電池。

3) 鋰二次電池之高溫暴露測試(熱箱測試)

處於放電狀態的鋰二次電池在室溫 (23°C)或低溫 (10°C)下以 0.1C 的充電速率充電，使其可在充滿電的狀態下製備。在該熱箱測試中，將充滿電的電池引入能夠對流的烘箱中，以 5°C/min 的速率溫熱，並暴露於 150°C 下 1 小時。然後，測試電池是否起火。熱箱測試結果如下列表 3 所示。

[ 表 3 ]

|       | 充電期間溫度 (°C) | 在熱箱測試中起火 |
|-------|-------------|----------|
| 實例 1  | 23          | 無起火      |
|       | 10          | 起火       |
| 實例 2  | 23          | 無起火      |
|       | 10          | 無起火      |
| 實例 3  | 23          | 無起火      |
|       | 10          | 無起火      |
| 比較例 1 | 23          | 起火       |
|       | 10          | 起火       |
| 比較例 2 | 23          | 無起火      |
|       | 10          | 無起火      |
| 比較例 3 | 23          | 起火       |
|       | 10          | 起火       |
| 比較例 4 | 23          | 無起火      |
|       | 10          | 無起火      |

在實施例2及3的情況下，即使在低溫下充電，電池也不會起火。從結果可看出，使用吸熱有機粒子可提供具有改善的安全性之鋰二次電池。

相反地，在比較例1的情況下，該等核-殼粒子不具有殼部分，並且沒有使用吸熱有機粒子。因此，在熱箱測試中不可能移除電池中所產生的熱且電池失效。在比較例3的情況下，沒有使用核-殼粒子，並因此在穿刺安全性測試及熱箱測試兩者中電池均失效。

## 【發明申請專利範圍】

### 【第1項】

一種用於電化學裝置之隔板，其包含：

多孔聚合物基材；及

形成在該多孔聚合物基材之至少一表面上且包含導熱無機粒子及核-殼粒子之多孔有機/無機塗層，其中該等粒子係藉由黏合劑聚合物彼此結合，

其中該核-殼粒子包含核部分及圍繞該核部分之表面的殼部分，該核部分包含在150至400°C具有吸熱性質之金屬氫氧化物，該殼部分包含聚合物樹脂，並且該聚合物樹脂係水不溶性聚合物或交聯聚合物。

### 【第2項】

如請求項1所述之用於電化學裝置之隔板，其中該導熱無機粒子之導熱率為20至350 W/m·K。

### 【第3項】

如請求項1所述之用於電化學裝置之隔板，其中該導熱無機粒子包含氧化鋁、氧化鎂、氧化鋅、氮化鋁、氮化硼、或彼等之二或更多者的混合物。

### 【第4項】

如請求項1所述之用於電化學裝置之隔板，其中該核-殼粒子之直徑為50至900 nm，並且該殼部分之厚度為1至20 nm。

### 【第5項】

如請求項1所述之用於電化學裝置之隔板，其中該金

屬氫氧化物係含有選自由下列所組成之群組的至少一種元素之氫氧化物：鋁、鎂、矽、鋯、鈣、鋁、銻、銻、錫、鋅及稀土元素。

**【第6項】**

如請求項1所述之用於電化學裝置之隔板，其中該水不溶性聚合物包含苯乙烯-丁二烯橡膠(SBR)、丙烯腈-丁二烯橡膠、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯橡膠、丙烯酸系共聚物、聚丙烯腈、聚氯乙烯、聚偏二氟乙烯、苯乙烯、聚氰基丙烯酸酯、或彼等之二或更多者的混合物。

**【第7項】**

如請求項1所述之用於電化學裝置之隔板，其中該交聯聚合物在其主鏈(backbone)中包含羧基、羥基、環氧基、異氰酸酯基、羥甲基、胺基、氰乙基、或彼等之二或更多者的組合作為官能基。

**【第8項】**

如請求項1所述之用於電化學裝置之隔板，其中，以100重量份該核部分計，該核-殼粒子包含0.5至3重量份之該殼部分。

**【第9項】**

如請求項1所述之用於電化學裝置之隔板，其中，以100重量份該等導熱無機粒子計，該等核-殼粒子的存在量係30至90重量份。

**【第10項】**

如請求項1所述之用於電化學裝置之隔板，其中該多

孔有機/無機塗層進一步包含吸熱有機粒子。

【第11項】

如請求項10所述之用於電化學裝置之隔板，其中該吸熱有機粒子係熔點為100至150°C的聚合物。

【第12項】

如請求項10所述之用於電化學裝置之隔板，其中該吸熱有機粒子包含聚乙烯、聚丙烯、聚偏二氟乙烯、聚偏二氟乙烯共聚物、或彼等之二或更多者的混合物。

【第13項】

如請求項10所述之用於電化學裝置之隔板，其中，以100重量份該等導熱無機粒子計，該等吸熱有機粒子的存在量係10至80重量份。

【第14項】

如請求項10所述之用於電化學裝置之隔板，其中該有機/無機多孔塗層具有單層或多層結構。

【第15項】

如請求項14所述之用於電化學裝置之隔板，其中該多層結構包含：包括核-殼粒子之第一多孔有機/無機塗層，及形成在該第一多孔有機/無機塗層之表面上且包括吸熱有機粒子及導熱無機粒子之第二多孔有機/無機塗層，或者

包括吸熱有機粒子及導熱無機粒子之第一多孔有機/無機塗層，及形成在該第一多孔有機/無機塗層之表面上且包括核-殼粒子之第二多孔有機/無機塗層。

**【第16項】**

一種電化學裝置，其包含陰極、陽極及插置在該陰極與該陽極之間的隔板，其中該隔板係如請求項1至15中任一項所定義之用於電化學裝置之隔板。

**【第17項】**

一種製造用於電化學裝置之隔板的方法，其包含下列步驟：

製備多孔聚合物基材；及

在該多孔聚合物基材之至少一表面上形成多孔有機/無機塗層，其中該多孔有機/無機塗層包含導熱無機粒子及核-殼粒子，並且該等粒子係藉由黏合劑聚合物彼此結合，

其中該核-殼粒子包含核部分及圍繞該核部分之表面的殼部分，該核部分包含在150至400°C具有吸熱性質之金屬氫氧化物，該殼部分包含聚合物樹脂，並且該聚合物樹脂係水不溶性聚合物或交聯聚合物。

**【第18項】**

如請求項17所述之製造用於電化學裝置之隔板的方法，其中該塗佈多孔有機/無機塗層之步驟包含將含有核-殼粒子、導熱無機粒子、黏合劑聚合物及溶劑之漿料施加至該多孔聚合物基材之至少一表面，接著乾燥的步驟。

**【第19項】**

如請求項17所述之製造用於電化學裝置之隔板的方法，其中該塗佈多孔有機/無機塗層之步驟包含下列步

驟：

將含有核-殼粒子、黏合劑聚合物及溶劑之漿料施加至該多孔聚合物基材之至少一表面，接著乾燥，以形成第一多孔有機/無機塗層；並且將含有導熱無機粒子、黏合劑聚合物及溶劑之漿料施加至該第一多孔有機/無機塗層之該表面，接著乾燥，以形成第二多孔有機/無機塗層；或者

下列步驟：將含有導熱無機粒子、黏合劑聚合物及溶劑之漿料施加至該多孔聚合物基材之至少一表面，接著乾燥，以形成第一多孔有機/無機塗層；並且將含有核-殼粒子、黏合劑聚合物及溶劑之漿料施加至該第一多孔有機/無機塗層之該表面，接著乾燥，以形成第二多孔有機/無機塗層。

**【第20項】**

如請求項18所述之製造用於電化學裝置之隔板的方法，其中該多孔有機/無機塗層進一步包含吸熱有機粒子。

**【第21項】**

如請求項19所述之製造用於電化學裝置之隔板的方法，其中該第一有機/無機塗層及該第二多孔有機/無機塗層之各者獨立地進一步包含吸熱有機粒子。

**【第22項】**

如請求項18所述之製造用於電化學裝置之隔板的方法，其中該溶劑包含丙酮、四氫呋喃、二氯甲烷、氯仿、

二甲基甲醯胺、N-甲基-2-吡咯啉酮(NMP)及環己烷中任一者、或彼等之二或更多者的混合物。