

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

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



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200580042056.2

[45] 授权公告日 2009 年 8 月 5 日

[11] 授权公告号 CN 100524896C

[22] 申请日 2005.12.7

[21] 申请号 200580042056.2

[30] 优先权

[32] 2004.12.7 [33] KR [31] 10-2004-0102535

[86] 国际申请 PCT/KR2005/004174 2005.12.7

[87] 国际公布 WO2006/062349 英 2006.6.15

[85] 进入国家阶段日期 2007.6.7

[73] 专利权人 株式会社 LG 化学

地址 韩国首尔

[72] 发明人 金锡九 李相英 安淳昊 石正敦
龙贤姮

[56] 参考文献

US6544682B1 2003.4.8

WO03/065481A1 2003.8.7

US5728482A 1998.3.17

审查员 焦延峰

[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 王海川 樊卫民

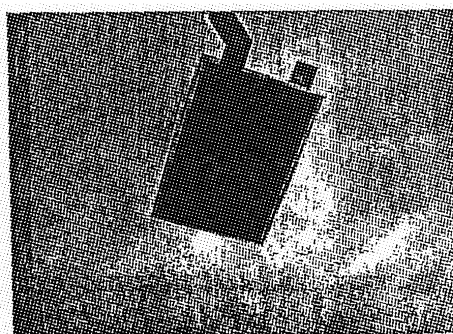
权利要求书 3 页 说明书 16 页 附图 3 页

[54] 发明名称

经表面处理的微孔膜及由其制备的电化学装置

[57] 摘要

本发明公开了一种多孔膜，其包含：(a)具有孔的多孔基材；和(b)涂层，该涂层形成于选自基材表面和存在于基材中的一部分孔的至少一个区域上，其中该涂层包含有丁苯橡胶。另外本发明也公开了一种使用该多孔膜作为隔板的电化学装置。该多孔膜涂布有丁苯橡胶，其橡胶特性可进行控制，因而提供了改善的抗刮伤性和与其他基材的附着性。当将该多孔膜用作电化学装置的隔板时，可提高电化学装置的安全性，并防止电化学装置质量的劣化。



1. 一种多孔膜，其包含：
 - (a) 具有孔的多孔基材；和
 - (b) 涂层，其形成在选自基材表面和存在于基材中的一部分孔的至少一个区域上，
其中所述涂层包含含有亲水性官能团的丁苯橡胶，且其中所述多孔膜用作电化学装置的隔板。
2. 根据权利要求1所述的膜，其中所述丁苯橡胶的玻璃化转变温度为 25°C 或更低。
3. 根据权利要求1所述的膜，其中所述亲水性官能团与电极形成氢键。
4. 根据权利要求1所述的膜，其中通过以下物质的聚合而得到所述丁苯橡胶：(a)含丁二烯基团的单体和含苯乙烯基团的单体；或(b)含丁二烯基团的单体、含苯乙烯基团的单体和含亲水性基团的单体，所述含亲水性基团的单体具有至少一个选自以下的亲水性官能团：羧酸、腈、羟基、巯基、醚、酯、酰胺、胺基和卤素原子。
5. 根据权利要求4所述的膜，其中所用含苯乙烯基团的单体和含丁二烯基团的单体的重量百分数之比为 1：99-99：1。
6. 根据权利要求1所述的膜，其中所述丁苯橡胶的平均分子量为 10,000-1,000,000。
7. 根据权利要求1所述的膜，其中所述涂层的厚度为 0.001 μm -10 μm 。

8. 根据权利要求 1 所述的膜，其中所述具有孔的多孔基材是选自如下的一种：

(a) 有机/无机复合多孔膜，其包括所述具有孔的多孔基材，并在所述多孔基材的表面上和/或存在于所述多孔基材中的一部分孔上涂布有包含无机粒子与粘合聚合物的混合物的涂层；和

(b) 有机/无机复合多孔膜，其包含无机粒子和部分或全部形成于所述无机粒子表面上的粘合聚合物涂层。

9. 根据权利要求 8 所述的膜，其中所述无机/有机复合多孔膜(a)和(b)包含无机粒子和粘合聚合物，所述无机粒子由粘合聚合物而自身连接和固定，并且所述无机/有机复合多孔膜(a)和(b)具有由所述无机粒子的间隙体积形成的孔结构。

10. 根据权利要求 8 所述的膜，其中所述隔板和所述多孔基材包含选自以下的至少一种材料：聚酯、聚缩醛、聚酰胺、聚酰亚胺、聚醚醚酮、聚醚砜、聚苯醚、聚苯硫醚和聚烯烃。

11. 根据权利要求 8 所述的膜，其中所述多孔基材为包括膜或多孔网的纤维基材。

12. 根据权利要求 8 所述的膜，其中所述无机粒子为选自如下的至少一种粒子：(a)介电常数为 5 或更高的无机粒子；和(b)具有锂离子传导性的无机粒子。

13. 根据权利要求 12 所述的膜，其中所述介电常数为 5 或更高的无机粒子为 BaTiO_3 、 $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ 、 $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_3$ 、 $\text{Pb}(\text{Mg}_3\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 、 HfO_2 、 SrTiO_3 、 SnO_2 、 CeO_2 、 MgO 、 NiO 、 CaO 、 ZnO 、 ZrO_2 、 Y_2O_3 、 Al_2O_3 或 TiO_2 ；和

具有锂离子传导性的无机粒子为选自如下的至少一种粒子： Li_3PO_4 ； $\text{Li}_x\text{Ti}_y(\text{PO}_4)_3$ 其中 $0 < x < 2$ 且 $0 < y < 3$ ； $\text{Li}_x\text{Al}_y\text{Ti}_z(\text{PO}_4)_3$ 其中 $0 < x < 2$ ，

$0 < y < 1$ 且 $0 < z < 3$; $(\text{LiAlTiP})_x\text{O}_y$ 型玻璃其中 $0 < x < 4$ 且 $0 < y < 13$; $\text{Li}_x\text{La}_y\text{TiO}_3$ 其中 $0 < x < 2$ 且 $0 < y < 3$; $\text{Li}_x\text{Ge}_y\text{P}_z\text{S}_w$ 其中 $0 < x < 4, 0 < y < 1, 0 < z < 1$ 且 $0 < w < 5$; Li_xN_y 其中 $0 < x < 4$ 且 $0 < y < 2$; SiS_2 型玻璃 $\text{Li}_x\text{Si}_y\text{S}_z$ 其中 $0 < x < 3, 0 < y < 2$ 且 $0 < z < 4$; 和 P_2S_5 型玻璃 $\text{Li}_x\text{P}_y\text{S}_z$ 其中 $0 < x < 3, 0 < y < 3$ 且 $0 < z < 7$ 。

14. 根据权利要求 8 所述的膜, 其中所述粘合聚合物的溶解度参数在 $15\text{-}45\text{Mpa}^{1/2}$ 之间。

15. 根据权利要求 8 所述的膜, 其中所述粘合聚合物为选自如下的至少一种: 聚偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物、聚偏二氟乙烯-三氯乙烯共聚物、聚甲基丙烯酸甲酯、聚丙烯腈、聚乙烯基吡咯烷酮、聚乙烯酯、聚乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、聚氧化乙烯、乙酸纤维素、乙酸丁酸纤维素、乙酸丙酸纤维素、氰乙基普鲁兰多糖、氰乙基聚乙烯醇、氰乙基纤维素、氰乙基蔗糖、普鲁兰多糖和羧甲基纤维素。

16. 根据权利要求 8 所述的膜, 其中以无机粒子和粘合聚合物的混合物为 100wt% 计, 所述无机粒子的用量为 50-99wt%。

17. 根据权利要求 1 所述的膜, 其孔径为 $0.001\ \mu\text{m}$ - $10\ \mu\text{m}$ 之间, 孔隙率为 10-99%。

18. 一种电化学装置, 其包括阴极、阳极、隔板和电解质, 其中所述隔板为权利要求 1-17 任一项所述的多孔膜。

19. 根据权利要求 18 所述的电化学装置, 其为锂二次电池。

经表面处理的微孔膜及由其制备的电化学装置

技术领域

本发明涉及一种多孔膜，该膜用一种能够改善其与其它基材的附着性、抗刮伤性和耐磨性的聚合物进行了表面处理。本发明也涉及一种包含上述多孔膜作为隔板的电化学装置。

背景技术

近年来，能源储存技术正引起越来越大的兴趣。电池已被广泛地用于移动电话、便携式摄录影机、笔记本电脑、个人电脑(PC)及电动车的能量来源，引起对它们的深入研究和发 展。在这方面，电化学装置受到了广泛关注。特别是可再充电的二次电池的发展已经成为关注的焦点。

在目前可用的二次电池中，在 1990 年代早期所研发的锂二次电池具有比使用水性电解质的传统电池(例如 Ni-MH 电池、Ni-Cd 电池、 $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-Pb}$ 电池)更高的驱动电压和能量密度。锂二次电池因具有上述的优点而被关注。通常，锂二次电池是通过形成阳极、阴极、和置于两电极之间的隔板的组件而制成。在上述组件中，置于电池两电极之间的隔板是一个用于防止阴极和阳极之间直接接触而引起内部短路的元件。并且，该隔板也用作电池中的离子流通道，有助于改善电池的安全性。

然而，通过使用聚烯烃系的隔板并以如上所述相同方式制造的传统电池，经常引起粘结不良、隔板与电极之间分离，以及通过隔板孔的锂离子转移效率低的问题，导致电池质量的劣化。此外，传统的隔板是由化学稳定的材料，如聚烯烃或含氟聚合物制成的，当暴露于电池内的氧化气氛或还原气氛中时，其不会分解且不会发生任何反应。

然而，这种材料的机械强度不足，因此会在组装电池时引起隔板剥离或破裂的问题，导致由电池的內部短路而引起的电池安全性的下降。而且，为了改善耐热性并提供高的介电常数，传统的隔板涂布有无机粒子。然而，因为隔板与无机粒子之间的结合力差，该粒子会从隔板上脱离，因此无法获得所需的效果。

附图简述

结合附图，本发明的上述和其它目的、特征和优点由以下的详细说明将变得更加显而易见。其中：

图 1 是一幅照相，其示出根据实施例 1 层压电极和多孔膜之后，电极与涂布有丁苯橡胶 (SBR) 的有机 / 无机复合多孔膜 ($\text{BaTiO}_3/\text{PVdF-HFP}$) 之间的附着性评估结果；

图 2 是一幅照相，其示出根据比较例 1 层压电极及多孔膜之后，电极与有机 / 无机复合多孔膜 ($\text{BaTiO}_3/\text{PVdF-HFP}$) 之间的附着性评估结果；

图 3 是一幅照相，其示出根据实施例 1 使用涂布有丁苯橡胶 (SBR) 的有机 / 无机复合多孔膜 ($\text{BaTiO}_3/\text{PVdF-HFP}$) 进行剥离试验的结果；

图 4 是一幅照相，其示出根据比较例 1 使用有机 / 无机复合多孔膜 ($\text{BaTiO}_3/\text{PVdF-HFP}$) 进行剥离试验的结果。

发明内容

因此，针对上述问题作出本发明。本发明的发明人已经发现，当在隔板表面上或存在于隔板中的一部分孔上用赋予优异附着性和机械强度的丁苯橡胶 (SBR) 涂刷隔板时，该隔板显示出与其它基材、优选与电极的改善的附着性，且避免了电化学装置组装过程中隔板的剥离和破损，因而使用该隔板的电化学装置可以具有提高的安全性，且能避免品质劣化。

因此，本发明的目的之一是提供一种涂布有丁苯橡胶的多孔膜，其具有优异的附着性和机械强度。本发明的另一目的是提供一种制造

上述多孔膜的方法。本发明的又一目的是提供一种使用上述多孔膜作为隔板的电化学装置。

根据本发明的一个方面，提供一种多孔膜，其包含：(a)具有孔的多孔基材；和(b)涂层，其形成在选自基材表面和存在于基材中的一部分孔的至少一个区域上，其中该涂层包括丁苯橡胶。本发明还提供了一种使用上述多孔膜作为隔板的电化学装置。

下文将更详细地说明本发明。

根据本发明的多孔膜，其特征在于，多孔基材的表面上和/或存在于基材中的一部分孔上涂布有丁苯橡胶。由于丁苯橡胶的物理性能，这种涂布的多孔膜可提高电池的安全性并防止电池质量的劣化。

(1)这种在具有孔的多孔基材表面和/或在存在于多孔基材中的一部分孔上涂布有丁苯橡胶的多孔膜，能提高电池的安全性。

如上所述，传统隔板通常使用聚烯烃聚合物。然而，聚烯烃聚合物的机械强度不足，因此在电池组装期间会引起隔板剥离和破裂的问题，导致由内部短路等引起的电池安全性的劣化。

相反地，根据本发明的多孔膜得益于丁苯橡胶的低玻璃化转变温度(T_g)所提供的橡胶特性，从而具有改善的抗刮伤性并可更长时间保持该膜中存在的孔结构。因此，包含该多孔膜作为隔板的电化学装置可提供改善的安全性。

此外，当用于该多孔膜的丁苯橡胶包含有亲水性官能团时，该多孔膜表现出进一步提高的附着性。因此，根据本发明的多孔膜与其他基材(例如电极)持续保持紧密接触，以防止两电极因内部或外部因素所造成的隔板的外部应力下降和热安全性降低而引起的彼此直接接触。

因此，可避免内部短路。

进一步，如上所述，当为了改善耐热性和导电性将无机粒子分散或涂布于传统的聚烯烃系隔板上时，该涂布于隔板上的无机粒子会从隔板上脱离，因而无法获得所需的效果。然而，在根据本发明的多孔膜中，将丁苯橡胶涂层引入到有机/无机复合多孔膜上，该多孔膜具有由无机粒子的间隙体积所形成的孔结构，同时能维持本身的该孔结构。因此，可实现丁苯橡胶所提供的优异的附着性，同时保持无机粒子所提供的改善耐热性和机械强度的效果。特别地，当将丁苯橡胶涂布于多孔膜的表面上并渗透进存在于膜中的一部分孔内时，有可能会产生上述效果的协同作用。

(2)在具有孔的多孔基材表面上和/或在存在于该多孔基材中的一部分孔上涂布有丁苯橡胶的多孔膜，能防止电池品质的劣化。

例如在通过将隔板置于电池的阴极和阳极之间的传统电池组装方法中，电极和隔板之间经常因为较差的附着性而产生彼此分离。这样，在电池的电化学反应中，不能有效地通过隔板的孔进行锂离子的转移，从而导致电池品质的劣化。

然而，在根据本发明涂布有丁苯橡胶的多孔膜中，可通过在丁苯橡胶的制备过程中控制单体种类和用量来获得优异的附着性。因此，由于多孔膜与电极之间的紧密接触，在电池电化学反应以及组装电池的过程中可维持锂离子的连续转移，从而可防止电池品质的劣化。

(3)根据本发明的多孔膜是通过涂布如下物质而得到的：(i)具有孔的多孔基材；(ii)有机/无机复合多孔膜，其包含具有孔的多孔膜，并在所述多孔基材表面上和/或存在于所述多孔基材中的一部分孔上涂布有包含无机粒子和粘合聚合物的混合物的涂层；和(iii)有机/无机复合多孔膜，其包含无机粒子和直接用丁苯橡胶在无机粒子的部分或全部表面

上形成的粘合聚合物涂层。因此，该无机粒子通过多孔基材和粘合聚合物表面上存在的孔被自身连接或固定。此外，无机粒子的间隙体积允许活性层类型或自支撑类型的无机/有机复合多孔膜的孔结构本身可被保持原样，并且该孔结构和丁苯橡胶涂层可被物理性、紧密地结合。因此可解决不良机械性能，如脆性的问题。此外，随后通过孔结构注入的液体电解质，显著减少了无机粒子中以及无机粒子与粘合聚合物之间产生的界面阻力。而且，通过孔可以顺利地完成锂离子转移，并且大量的电解质可通过孔结构注入，使得电池的品质提高。

除以上的优点之外，可防止使用本发明多孔膜的隔板发生剥离和破裂。因此在电池的组装过程中可提高可加工性。

用于本发明的多孔膜的涂布材料，包括本领域的技术人员所公知的丁苯橡胶，而无特别的限制。优选丁苯橡胶(SBR)，因为其对电解质具有低的渗透率，因而在电池内溶解或变形的可能性低。特别优选玻璃化转变温度(T_g)为室温(25°C)或更低温度的 SBR。

通过调整含苯乙烯基团的单体和含丁二烯基团的单体的混合比例可对丁苯橡胶(SBR)的物理性能进行控制，以使其存在于玻璃态或橡胶态，从而有助于提高隔板的抗刮伤性和电池的安全性。此外，SBR 可以包含多种各种类型和各种用量的具有亲水性官能团的单体，该亲水性官能团可以与其它基材(例如电极)形成氢键，以增加附着性。因此，SBR 可以改善与电极的附着性。考虑到以上的特性，可用于本发明的 SBR 优选具有至少一个亲水性官能团，所述亲水性官能团选自：马来酸、丙烯酸、丙烯酸酯、羧酸酯、腈、羟基、巯基、醚、酯、酰胺、胺、乙酸酯基团和卤素原子。

可用于本发明的丁苯橡胶可包含、但不限于用本领域目前所用的常规方法所制备的 SBR，其通过聚合以下物质而得到：(a)含丁二烯基团的单体和含苯乙烯基团的单体；或(b)本领域的技术人员公知的含丁

二烯基团的单体、含苯乙烯基团的单体和含亲水性基团的单体。对含亲水性基团的单体没有特别限制，其非限制性的实例包括含有至少一个选自以下基团的亲水性官能团的单体：马来酸、丙烯酸、丙烯酸酯、羧酸、腈、羟基和乙酸酯基团。

其中，含苯乙烯基团的单体与含丁二烯基团的单体的混合比范围为 1:99 到 99:1，但并不限制于此。所述丁苯橡胶的苯乙烯基团的含量优选为 50wt% 或更少。

虽然对丁苯橡胶的平均分子量(MW)没有特别的限制，但是 SBR 的分子量优选为 10,000-1,000,000。此外，SBR 橡胶的形态也没有特别的限制，SBR 橡胶优选以通过溶液共聚合反应获得的乳液形态存在。因为 SBR 可直接以乳液形态使用或者是分散于水后使用，所以不需要另外的有机溶剂和另外的移除有机溶剂的步骤。

形成于多孔膜上的该 SBR 涂层，其厚度优选为 0.001-10 μ m，但并不限制于此。如果厚度小于 0.001 μ m，那么充分地改善附着性和机械强度是不可能的。另一方面，如果厚度大于 10 μ m，SBR 涂层则可能作为阻抗层，导致电池的品质劣化。

除了 SBR 外，形成于本发明多孔膜上的涂层可进一步包含本领域的技术人员公知的其它添加剂。这种添加剂的非限制性实例包含可增加结合力的增稠剂或硅烷偶联剂。

本发明待被 SBR 涂布的基材包含任何多孔的基材，只要其可作为锂离子流动的通道并用作接纳(receiving)电解质的空间即可，而无论基材的组成元素和组成成分如何。

该多孔基材可大致归类为如下三类，但并不限制于此。第一类为(a)本领域的技术人员公知的传统隔板。第二类为(b)有机/无机复合多孔

膜，其包括具有孔的多孔膜，并在多孔基材的表面上和/或存在于多孔基材中的一部分孔上涂布有包含无机粒子和粘合聚合物的混合物的涂层。第三类是(c)有机/无机复合多孔膜，其包含无机粒子和部分或全部形成于无机粒子表面上的粘合聚合物涂层。可使用上述各类的组合。其中，有机/无机复合多孔膜(b)和(c)包含通过粘合聚合物而自身连接并固定的无机粒子，并具有由无机粒子的间隙体积形成的孔结构。特别优选无机/有机复合多孔膜(b)和(c)，因为这种多孔膜由于无机粒子的存在，即使在丁苯橡胶表面涂层因电池中的内部或外部因素而部分或全部地破损，也不太可能产生两电极间的完全短路。即使发生任何短路，无机粒子也会防止该短路区扩展，而使电池安全性得到改善。

在隔板(a)和有机/无机复合多孔膜(b)的情况下，多孔基材的非限制实例包括：聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚酯、聚缩醛、聚酰胺、聚碳酸酯、聚酰亚胺、聚醚醚酮、聚醚砜、聚苯醚、聚苯硫醚(polyphenylene sulfidro)、聚萘二甲酸乙二醇酯、聚偏二氟乙烯、聚氧化乙烯、聚丙烯腈、聚偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物、聚乙烯、聚丙烯、或其组合。然而，亦可使用本领域普通技术人员公知的其他聚烯烃类基材。

用于隔板(a)和有机/无机复合多孔膜(b)的多孔基材可以为膜或纤维的形态。当该多孔基材为纤维状时，其可以是形成多孔网的非织网(优选包含长纤维的纺粘型网或熔喷型网)。

虽然对用于隔板(a)和有机/无机复合多孔膜(b)的多孔基材的厚度没有特别的限制，但是该多孔基材的厚度优选 $1\mu\text{m}$ - $100\mu\text{m}$ ，更优选 $5\mu\text{m}$ - $50\mu\text{m}$ 。虽然对多孔基材的孔径和孔隙率没有特别的限制，但所述多孔基材的孔隙率优选为 5%-99%，优选孔径(直径)范围为 $0.01\mu\text{m}$ 至 $50\mu\text{m}$ ，更优选 $0.1\mu\text{m}$ - $20\mu\text{m}$ 。

在上述三种类型的多孔基材中，有机/无机复合多孔膜(b)包含具有

孔的多孔基材，并涂布有无机粒子与粘合聚合物的混合物，而有机/无机复合多孔膜(c)是一种包含无机粒子和粘合聚合物的自支撑膜。这些类型的多孔基材允许在无机粒子中形成间隙体积，因而可用于形成微孔并作为间隔物来维持该物理形状。在此，该粘合聚合物起到使无机粒子自身固定并连接的作用。

无机粒子的选择没有特别限制，只要电化学稳定即可。换句话说，可用于本发明的无机粒子并没有特殊限制，只要它们在施加其上的电池驱动电压的范围内(例如：基于 Li/Li^+ 为 0-5V)不会产生氧化和/或还原反应即可。特别优选使用离子导电性尽可能高的无机粒子，因为这种无机粒子可以通过增加电化学装置中的离子导电性而提高电化学装置的质量。此外，当使用高密度的无机粒子时，其在涂布步骤中不易分散且可能增加待制造的电池的重量。因此，优选使用密度尽可能低的无机粒子。而且，当使用高介电常数的无机粒子时，其可有助于增加液态电解质中电解质盐、如锂盐的解离度，因而提高了电解质的离子导电性。另外，因为无机粒子的特性在于，其物理性质甚至在 200℃或更高的高温下都不会改变，所以使用无机粒子的该有机/无机复合多孔膜可具有优异的耐热性。

因为这些原因，可用于有机/无机复合多孔膜(b)和(c)的无机粒子选自：常规的具有为 5 或更高、优选 10 或更高的高介电常数的无机粒子，具有锂导电性的无机粒子，或它们的混合物。这是因为，这种无机粒子由于具有耐热性和导电性，所以可改善电池的安全性并可防止电池质量的劣化。

介电常数为 5 或更高的无机粒子的具体非限制性实例包括：
 BaTiO_3 、 $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3(\text{PZT})$ 、 $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_3(\text{PLZT})$ 、
 $\text{PB}(\text{Mg}_3\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3(\text{PMT-PT})$ 、氧化铪(HfO_2)、 SrTiO_3 、 SnO_2 、 CeO_2 、
 MgO 、 NiO 、 CaO 、 ZnO 、 ZrO_2 、 Y_2O_3 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 SiC 或其混合物。

在此使用的“具有锂离子传导性的无机粒子”是指含有锂元素并具有不储存锂而传导锂离子能力的无机粒子。具有锂离子传导性的无机粒子，因其结构中存在缺陷，所以能传导和转移锂离子，从而能提高锂离子传导性并有助于改善电池的质量。这种具有锂离子传导性的无机粒子的非限制性实例包括：磷酸锂(Li_3PO_4)；磷酸钛锂($\text{Li}_x\text{Ti}_y(\text{PO}_4)_3$, $0 < x < 2$, $0 < y < 3$)；磷酸钛铝锂($\text{Li}_x\text{Al}_y\text{Ti}_z(\text{PO}_4)_3$, $0 < x < 2$, $0 < y < 1$, $0 < z < 3$)； $(\text{LiAlTiP})_x\text{O}_y$ 型玻璃($0 < x < 4$, $0 < y < 13$)，例如 $14\text{Li}_2\text{O}-9\text{Al}_2\text{O}_3-38\text{TiO}_2-39\text{P}_2\text{O}_5$ ；钛酸镧锂($\text{Li}_x\text{La}_y\text{TiO}_3$, $0 < x < 2$, $0 < y < 3$)；硫代磷酸锗锂($\text{Li}_x\text{Ge}_y\text{P}_z\text{S}_w$, $0 < x < 4$, $0 < y < 1$, $0 < z < 1$, $0 < w < 5$)，例如 $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ ；氮化锂类(Li_xN_y , $0 < x < 4$, $0 < y < 2$)，例如 Li_3N ； SiS_2 型玻璃($\text{Li}_x\text{Si}_y\text{S}_z$, $0 < x < 3$, $0 < y < 2$, $0 < z < 4$)，例如 $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Li}_2\text{S-SiS}_2$ ； P_2S_5 型玻璃($\text{Li}_x\text{P}_y\text{S}_z$, $0 < x < 3$, $0 < y < 3$, $0 < z < 7$)，例如 $\text{LiI-Li}_2\text{S-P}_2\text{O}_5$ ；或它们的混合物。

以上所述的无机粒子，例如 $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ (PZT)、 $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_3$ (PLZT)、 $\text{Pb}(\text{Mg}_3\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ (PMT-PT)、氧化铪(HfO_2)等，具有 100 或更高的高介电常数。该无机粒子也具有压电性，以致当施加一定压力对它们进行拉引或压缩时，通过电荷形成在两表面之间可产生电位。因此，该无机粒子可防止两电极间的内部短路，从而有助于改善电池的安全性。此外，当这种具有高介电常数的无机粒子与具有锂离子传导性的无机粒子结合使用时，可以获得协同作用。

根据本发明的有机/无机复合多孔膜，可通过控制无机粒子的大小、无机粒子的含量以及无机粒子与粘合聚合物的混合比来形成具有数微米大小尺寸的孔。控制孔径和孔隙度也是可能的。

虽然对无机粒子的大小没有特别的限制，但是优选无机粒子的大小为 $0.01\mu\text{m}$ - $10\mu\text{m}$ 。此外，无机粒子的含量也没有特别的限制。然而，在形成无机/有机复合多孔膜的无机粒子和粘合聚合物的混合物中，以混合物的总重量为 100wt% 计，无机粒子的存在量优选为 50-99wt%，

更特别为 60-95wt%。

可用于有机/无机复合多孔膜 (b)和(c)中的粘合聚合物，包括现有技术中目前所用的聚合物。取决于电池中所用的具体电解质，优选使用溶解度参数为 $15-45\text{MPa}^{1/2}$ 的聚合物，更优选使用在电解质中可溶胀并且溶解度参数为 $18.0-30[\text{J}^{1/2}/\text{cm}^{3/2}]$ 的聚合物。该粘合聚合物使无机粒子自身连接并稳定地固定。因此，粘合聚合物有助于防止最终的有机/无机复合多孔膜的机械性能劣化并有助于增加电解质的渗透率，从而提高电池的质量。

可用于本发明的粘合聚合物的非限制性实例包括：聚偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物、聚偏二氟乙烯-三氯乙烯共聚物、聚甲基丙烯酸甲酯、聚丙烯腈、聚乙烯基吡咯烷酮、聚乙酸乙烯酯、聚乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、聚氧化乙烯、乙酸纤维素、乙酸丁酸纤维素、乙酸丙酸纤维素、氰乙基普鲁兰多糖、氰乙基聚乙烯醇、氰乙基纤维素、氰乙基蔗糖、普鲁兰多糖、羧甲基纤维素或其混合物。

有机/无机复合多孔膜(a)和(b)可以通过本领域的技术人员公知的传统方法进行制造。本方法的实施方式之一包含以下步骤：(a)将聚合物溶解于溶剂中，以形成聚合物溶液；(b)将无机粒子加入到步骤(a)所得的聚合物溶液中，并使其混合；和(c)将步骤(b)所得的粘合聚合物与无机粒子的混合物涂布于基材上，随后干燥，并可任选地移除基材。

如上所述获得的有机/无机复合多孔膜可以以上述的三种类型(a)-(c)提供。在这些类型中，单独使用无机粒子与粘合聚合物的混合物获得的有机/无机复合多孔膜(c)由于存在于无机粒子中的间隙体积而具有微米级的孔结构，该无机粒子的功能不仅是支撑物，也是间隔物。此外，通过将上述混合物涂布于多孔基材上而形成的有机/无机复合多孔膜(b)，包含多孔基材本身所提供的孔，并且因基材上无机粒子中存在的间隙体积而在基材以及活性层上具有孔结构。

尽管对将丁苯橡胶涂布于选自(a)-(c)的任一类型基材上而形成的成品多孔膜的孔径及孔隙度没有特别的限制，但该多孔膜的空隙度优选 10-99%，孔径(直径)优选 $0.001-10\ \mu\text{m}$ 。如果成品多孔膜的孔径小于 $0.001\ \mu\text{m}$ 且孔隙度小于 10%，那么电解质就无法顺利地通过多孔膜，导致电池质量劣化。另一方面，如果成品多孔膜的孔径大于 $10\ \mu\text{m}$ 且孔隙度大于 99%，那么该多孔膜无法保持物理性能，从而可能导致阴极和阳极间的内部短路。而且，多孔膜的厚度也没有特别的限制。然而，优选多孔膜的厚度为 $1-100\ \mu\text{m}$ ，更优选 $5-50\ \mu\text{m}$ 。如果多孔膜的厚度小于 $1\ \mu\text{m}$ ，它就无法保持物理性能。另一方面，如果多孔膜的厚度大于 $100\ \mu\text{m}$ ，那么它会起到阻抗层的作用。

在制造涂布有丁苯橡胶的多孔膜的方法的一个实施方式中，将具有孔的多孔基材用丁苯橡胶进行涂布，然后干燥经涂布的基材。

其中，丁苯橡胶可以以乳液的形式加以使用。而且，丁苯橡胶可以分散到具有与橡胶的溶解度参数相似的溶解度参数和低沸点的溶剂中，优选分散到水中，然后使用。

为了用丁苯橡胶乳化液涂布上述三种类型的多孔膜，可使用本领域的技术人员公知的任何方法。可使用各种不同的方法，包括浸涂法、模具涂布法、辊式涂布法、刮刀式涂布法(comma coating)，或其组合。此外，当将含有无机粒子和聚合物的混合物涂布到多孔基材上时，多孔基材的两表面其中之一或两者均可被涂布。干燥的步骤可以以本领域的技术人员通常公知的方法进行。

如上所述获得的本发明的多孔膜，可作为用作电化学装置中的隔板。

此外，本发明提供了一种电化学装置，其包括阴极、阳极、根据

本发明的涂布有丁苯橡胶的多孔膜、和电解质。

这种电化学装置包含任何其中发生电化学反应的装置，其具体实例包括所有类型的一次电池、二次电池、燃料电池、太阳能电池或电容器。该电化学电池特别是一种锂二次电池，包括二次锂金属电池、二次锂离子电池、二次锂聚合物电池、或二次锂离子聚合物电池。

根据本发明的使用多孔膜的电化学装置可以以本领域的技术人员公知的常规方法加以制造。在制造电化学装置的方法的一实施方式中，该电化学装置的组装是将涂布有丁苯橡胶的多孔膜置于阴极和阳极之间以形成一组件，然后将电解质注入该组件中。

同时，本发明的多孔膜与其它基材(优选两电极)的附着性很大程度上取决于用以形成涂层的丁苯橡胶的物理性能。事实上，通过高极性或低玻璃化转变温度的丁苯橡胶，可获得优异的附着性。本发明的多孔膜可用于要求电极和隔板之间附着性的各种方法中，包括卷绕方法、层压或层叠方法、和折叠方法。因此，电化学装置可以通过多种不同类型的方法制造。

用于本发明的电化学装置的电极，可以根据本领域的技术人员公知的方法，通过将电极活性材料涂布在集流器上而形成。

特别地，阴极活性材料可以包含目前用于常规电化学装置阴极的任何常规的阴极活性材料。该阴极活性材料具体的非限制性实例包括锂嵌入材料，例如锂锰氧化物、锂钴氧化物、锂镍氧化物、锂铁氧化物或其复合氧化物。此外，阳极活性材料可以包含目前用于常规电化学装置阳极的任何常规的阳极活性材料。该阳极活性材料具体的非限制性实例包括锂嵌入材料，例如锂金属、锂合金、碳、石油焦、活性炭、石墨或其它碳质材料。阴极集流器的非限制性实例包括由铝、镍或其组合制成的箔。阳极集流器的非限制性实例包括由铜、金、镍、

铜合金或其组合所制成的箔。

可用于本发明的电解质包括用式 A^+B^- 表示的盐，其中 A^+ 代表碱金属阳离子，选自由 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 和其组合， B^- 代表阴离子，选自由 PF_6^- 、 BF_4^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 ClO_4^- 、 AsF_6^- 、 $CH_3CO_2^-$ 、 $CF_3SO_3^-$ 、 $N(CF_3SO_2)_2^-$ 、 $C(CF_2SO_2)_3^-$ 及其组合，该盐可溶解于或解离于选自如下的有机溶剂：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)、二甲基亚砜、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)、乙基甲基碳酸酯(EMC)、 γ -丁内酯及它们的混合物。但是，可用于本发明的电解质并不限于上述实例。

更特别地，根据所使用的特定制造方法和最终产品所需的性能，在电化学装置的制造过程中，可在合适的步骤中注入电解质。换句话说，电解质可在电化学装置组装前注入，或者是在组装电化学装置过程中的最后一个步骤注入。

以上述方法获得的电化学装置的外形没有特别限制。该电化学装置可以是圆柱形、棱柱形、袋形或币形的电化学装置。

实施本发明的最佳实施方式

参考下文详细说明的本发明的优选实施方式，但应理解为，下述实施例只是示例性的，本发明并不限于此。

[实施例 1]

1-1.涂布有 SBR 的有机/无机复合多孔膜的制造

将 PVdF-HFP 共聚物(聚偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物)以约 5wt% 的量添加到四氢呋喃(THF)中，并于 50°C 下在其中溶解约 12 小时或更长，以形成聚合物溶液。向上述制备的聚合物溶液中加入钛酸钡($BaTiO_3$)，直到以固体含量计其浓度为 20wt%，从而分散在该聚合物溶液中。由

此获得混合溶液($\text{BaTiO}_3/\text{PVdF-HFP}=70:30$ (重量百分比))。然后,将上述制备的混合溶液通过使用浸涂法涂布在厚度约 $20\text{ }\mu\text{m}$ 的聚对苯二甲酸乙二醇酯多孔基材上(孔隙率: 80%),涂层厚度约 $2\text{ }\mu\text{m}$ 。以孔隙计测量后,渗入并涂布在聚对苯二甲酸乙二醇酯多孔基材上的活性层的孔径为 $0.4\text{ }\mu\text{m}$,孔隙度为 58%。

如上所得到的有机/无机复合多孔膜,以含有分散其中的 5wt% 丁苯橡胶(LG Chem. Ltd.)的溶液以浸涂法进行涂布,然后干燥。该丁苯橡胶由苯乙烯(23%)、丁二烯(67%)、氰基(5%)和羧基(5%)构成。

1-2. 锂二次电池的制造

(阴极的制造)

向作为溶剂的 N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)中,加入 94wt% 的锂钴复合氧化物(LiCoO_2)作为阴极活性材料、43wt% 的碳黑作为导电剂和 3wt% 的 PVDF(聚偏二氟乙烯)作为粘合剂,以形成阴极用浆料。将该浆料涂布于厚度 $20\text{ }\mu\text{m}$ 、作为阴极集电器的铝箔上,后经干燥形成阴极。

(阳极的制造)

向作为溶剂的 N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)中,加入 96wt% 的碳粉作为阳极活性材料、3wt% 的 PVDF(聚偏二氟乙烯)作为粘合剂和 1 wt% 的碳黑作为导电剂,以形成阳极用的混合浆料。将该浆料涂布于厚度 $10\text{ }\mu\text{m}$ 、作为阳极集电器的铜箔上,后经干燥形成阳极。

(电池的制造)

将上述获得的阴极和阳极与上述实施例 1-1 中所获得的有机/无机复合多孔膜一起层压,以形成组件。然后向其中注入含 1M 六氟磷酸锂(LiPF_6)的电解质(碳酸亚乙酯(EC)/碳酸亚丙酯(PC)/碳酸二乙酯(DMC)=30: 20: 50(重量百分比),以提供锂二次电池。

[比较例 1]

重复实施例 1，以提供有机/无机复合多孔膜及锂二次电池，不同之处在于有机/无机复合多孔膜 ($\text{BaTiO}_3/\text{PVdF-HFP}$) 并没有涂布含有分散其中的丁苯橡胶的溶液。

[实验例 1]

评估粘合能力和附着性

进行如下的试验，以评估根据本发明的涂布有 SBR 的有机/无机复合多孔膜的粘合能力和附着性。

1-1 评估与其它基材的附着性

将实施例 1 和比较例 1 的每个有机/无机复合多孔膜与电极层压，并评估膜与电极间的附着性。

评估之后，根据本发明的涂布有丁苯橡胶的有机/无机复合多孔膜 ($\text{BaTiO}_3/\text{PVdF-HFP}$) 显示出优异的与电极的附着性(参见图 1)，而根据比较例 1 的有机/无机复合多孔膜显示出差的附着性(参见图 2)。

1-2 评估粘合能力

将根据实施例 1 和比较例 1 的每个有机/无机复合多孔膜用作样品。为实施剥离试验，将市购自 3M company 的胶带贴至每个膜样品上，然后摘除。

在试验后，本发明的涂布有丁苯橡胶的多孔膜显示出在无机粒子中以及在聚酯基材与膜之间显著提高的粘合能力(参见图 3)。相反地，根据比较例 1 未涂布的有机/无机复合多孔膜显示出差的粘合能力(参见图 4)。

从上述的结果可以看出，根据本发明涂布有丁苯橡胶的有机/无机复合多孔膜，可以显著提高粘合能力和附着性。

工业实用性

从上文可以看出，根据本发明，能提供优异的附着性和机械强度的涂布有丁苯橡胶的有机/无机复合多孔膜，能提供改善的抗刮伤性和与其它基材的附着性。因此，当将该多孔膜用于电化学装置的隔板时，可提高电化学装置的安全性并避免电化学装置质量的劣化。

虽然本发明结合目前所认为的最实用和最佳的实施方案对本发明进行了阐述，但可以理解的是，本发明并不限于所公开的实施方案和附图。相反，其旨在将各种变化和变型都涵盖在所附权利要求书的精神和保护范围内。



图1

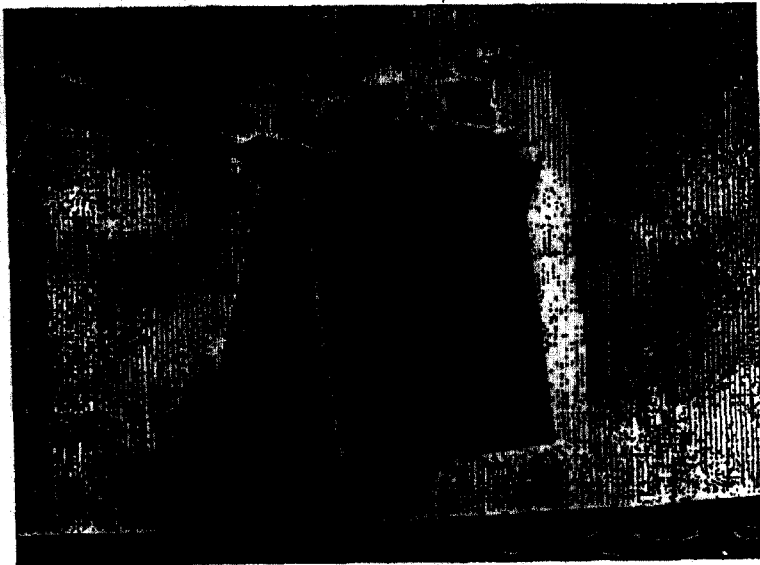


图2

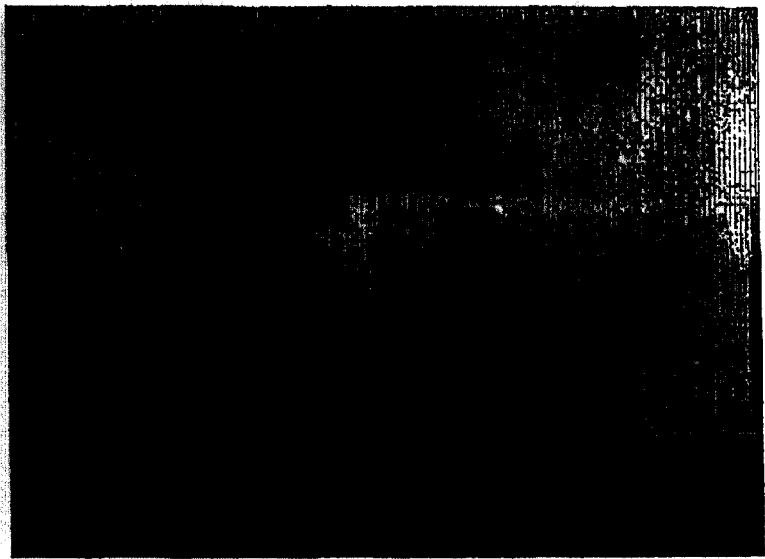


图3

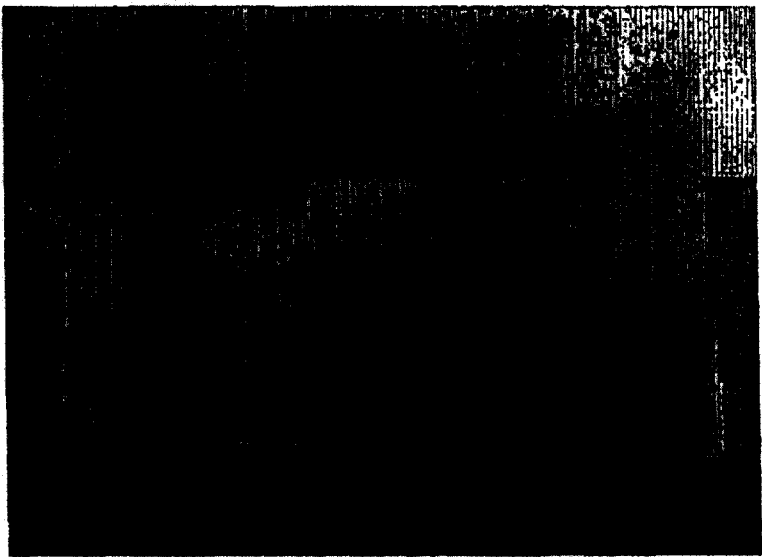


图4