



(21)申請案號：104111110

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 11 月 09 日

(51)Int. Cl. : H01M2/16 (2006.01)

(30)優先權：2011/11/11 南韓

10-2011-0117862

(71)申請人：L G 化學股份有限公司 大韓民國 150-721 首爾特別市 永登浦汝矣大路 LG 雙子大樓 128 (南韓) LG CHEM, LTD. (KR)

(72)發明人：李柱成 LEE, JOO-SUNG (KR)；陳善美 JIN, SUN-MI (KR)；金鍾勳 KIM, JONG-HUN (KR)；河廷玟 HA, JEONG-MIN (KR)；柳寶炅 RYU, BO-KYUNG (KR)；金陣宇 KIM, JIN-WOO (KR)

(74)代理人：葉璟宗；鄭婷文；詹富閔

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：12 項 圖式數：3 共 30 頁

(54)名稱

分隔件及包含其之電化學裝置

SEPARATOR AND ELECTROCHEMICAL DEVICE HAVING THE SAME

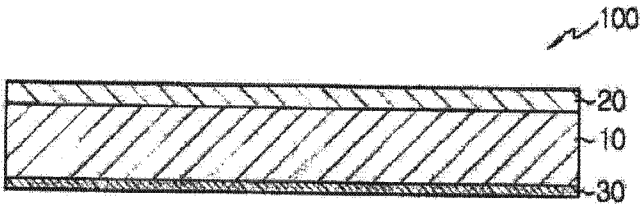
(57)摘要

本發明係有關於一種用於電化學裝置之分隔件以及具有其之電化學裝置。本發明分隔件包括多孔性基板；第一多孔性塗佈層，形成於多孔性基板之一表面上，包含無機顆粒及第一黏結劑聚合物之混合物；以及第二多孔性塗佈層，形成於多孔性基板另一面上，包含藉由乾燥溶劑、非溶劑及第二黏結劑聚合物之混合物所獲得之產物。

因形成於本發明分隔件一面上之多孔性有機-無機塗佈層，其具有優異熱安全性；並且因藉由塗佈並乾燥黏結劑聚合物及非溶劑之混合物所形成之黏結劑薄膜於其另一面上所製成之多孔性塗佈層，其具有較佳黏著性。此外，分隔件可減少厚度以降低電化學裝置阻抗及提高其電容。

The present invention refers to a separator for an electrochemical device and an electrochemical device having the same. More specifically, the separator of the present invention comprises a porous substrate; a first porous coating layer formed on one surface of the porous substrate and comprising a mixture of inorganic particles and a first binder polymer; and a second porous coating layer formed on the other surface of the porous substrate and comprising a product obtained by drying a mixture of a solvent, a non-solvent and a second binder polymer.

Such separator of the present invention can have good thermal safety due to a porous organic-inorganic coating layer formed on one surface thereof, and superior adhesiveness due to a porous coating layer made of a binder thin film formed by applying and drying a mixture of a binder polymer and a non-solvent on the other surface thereof. Also, the separator can have a decreased thickness to reduce the resistance of electrochemical device and improve the capacity thereof.



- 100 . . . 分隔件
- 10 . . . 多孔性基板
- 20 . . . 第一多孔性塗佈層
- 30 . . . 第二多孔性塗佈層

圖 1

圖 1

發明摘要

※ 申請案號：104111110 (由 101141777 分割)

※ 申請日：101.11.9

※IPC 分類：H01M 2/16 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

分隔件及包含其之電化學裝置 /SEPARATOR AND
ELECTROCHEMICAL DEVICE HAVING THE SAME

【中文】

本發明係有關於一種用於電化學裝置之分隔件以及具有其之電化學裝置。本發明分隔件包括多孔性基板；第一多孔性塗佈層，形成於多孔性基板之一表面上，包含無機顆粒及第一黏結劑聚合物之混合物；以及第二多孔性塗佈層，形成於多孔性基板另一面上，包含藉由乾燥溶劑、非溶劑及第二黏結劑聚合物之混合物所獲得之產物。

因形成於本發明分隔件一面上之多孔性有機-無機塗佈層，其具有優異熱安全性；並且因藉由塗佈並乾燥黏結劑聚合物及非溶劑之混合物所形成之黏結劑薄膜於其另一面上所製成之多孔性塗佈層，其具有較佳黏著性。此外，分隔件可減少厚度以降低電化學裝置阻抗及提高其電容。

【英文】

The present invention refers to a separator for an electrochemical device and an electrochemical device having the same. More specifically, the separator of the present invention comprises a porous substrate; a first porous coating layer formed on one surface of the porous substrate and comprising a mixture of inorganic particles and a first binder polymer; and a second porous coating layer formed on the other surface of the porous substrate and comprising a product obtained by drying a mixture of a solvent, a non-solvent and a second binder polymer.

Such separator of the present invention can have good thermal safety due to a porous organic-inorganic coating layer formed on one surface thereof, and superior adhesiveness due to a porous coating layer made of a binder thin film formed by applying and drying a mixture of a binder polymer and a non-solvent on the other surface thereof. Also, the separator can have a decreased thickness to reduce the resistance of electrochemical device and improve the capacity thereof.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：圖（ 1 ）。

【本代表圖之符號簡單說明】：

100	分 隔 件
10	多 孔 性 基 板
20	第 一 多 孔 性 塗 佈 層
30	第 二 多 孔 性 塗 佈 層

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

發明專利說明書

【發明名稱】(中文/英文)

分隔件及包含其之電化學裝置 /SEPARATOR AND ELECTROCHEMICAL DEVICE HAVING THE SAME

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種用於如鋰二次電池之電化學裝置之分隔件及一具有其之電化學裝置。更具體地，本發明係有關於一種分隔件，其具有：一第一多孔性塗佈層，其包括一有機-無機混合物；及一第二多孔性塗佈層，其係一使用非溶劑之黏結劑層；以及使用其之電化學裝置。

【先前技術】

【0002】 近年來，對於能源儲存技術的興趣逐漸增加。於行動電話、攝錄影機、筆記型電腦、個人電腦、及電動車等領域中，電化學裝置已廣泛使用作為能量來源，從而導致深入的研究及發展。在這方面，電化學裝置係饒有興趣的課題之一。具體而言，可充電之二次電池之發展已成為關注的焦點。迄今，此類電池之研究及發展係著重於新型電極及電池之設計以提高電容密度及比能量。

【0003】 許多二次電池目前已上市。其中，相較於習知水性電解質系電池，例如，鎳氫(Ni-MH)、鎳鎘(Ni-Cd)、及硫酸鉛電池，發展於 1990 年代早期之鋰二次電池，因其高

操作電壓及高能量密度，而特別受到關注。然而，當碰到所用用中的有機電解質時，此等鋰離子電池將遭受安全性問題，如失火或爆炸，且其複雜不利於製造。爲了克服鋰離子電池之缺點，已發展鋰離子聚合物電池作爲下個世代之電池。許多研究仍致力於提高鋰離子聚合物電池相較於鋰離子電池相對低的電容及不充足的低溫放電電容。

【0004】 許多公司已製造各種具有不同安全特性的電化學裝置。評估並確保此等電化學裝置之安全性是至關重要的。關於安全性最重要的考量係電化學裝置之操作失敗或失靈不應導致使用者受傷。爲了此目的，標準規範嚴格限制電化學裝置之潛在危險(如：失火或排煙)。電化學裝置之過熱可能導致熱失控，或分隔件之穿孔可能造成爆炸的風險增加。具體而言，基於材料特性及包含拉伸之製程，於溫度爲 100 °C 或以上時，於習知使用作爲電化學裝置之分隔件之多孔性聚烯烴基板會受到嚴重的熱收縮。此熱收縮行爲可能導致陰極及陽極間之電短路。

【0005】 爲了解決上述電化學裝置之安全性問題，係提供一種分隔件，其包括：一高度多孔性基板；以及一多孔性有機/無機塗佈層，其係藉由塗佈一過量無機顆粒及一黏結劑聚合物之混合物於該多孔性基板之至少一面上而形成。然而，若該多孔性有機/無機塗佈層形成於該多孔性基板之兩面，該分隔件之厚度變得太厚，從而降低電化學裝置之電容量並增加其阻抗，並且，若該多孔性有機/無機塗佈層形成於該多孔性基板之一面，將降低另一面之黏著性。

【發明內容】

【0006】 [技術問題]

【0007】 本發明係設計以解決先前技術之問題，因此本發明之一目的係在於提供一分隔件，其具有一多孔性有機-無機塗佈層，該多孔性有機-無機塗佈層可具有優異的熱安全性、低阻抗及較佳黏著性。

【0008】 [技術解決方案]

【0009】 本發明之一態樣係提供一種分隔件，包括：一多孔性基板；一第一多孔性塗佈層，形成於該多孔性基板之一表面上，且包含一無機顆粒及一第一黏結劑聚合物之混合物；以及一第二多孔性塗佈層，形成於該多孔性基板之另一表面上，且包含一藉由乾燥一溶劑、一非溶劑及一第二黏結劑聚合物所獲得之產物。

【0010】 該第二多孔性塗佈層可形成於該多孔性基板之部分另一表面上。

【0011】 再者，該分隔件更可包括一電極黏著層，形成於該第一多孔性塗佈層之表面且包含一第三黏結劑聚合物。

【0012】 該多孔性基板可由一聚烯烴系 (polyolefin-based) 聚合物所製成，但並不特別以此為限。較佳地，該多孔性基板可選自：聚乙烯 (polyethylene)、聚丙烯 (polypropylene)、聚丁烯 (polybutylene)、及聚戊烯

(polypentene)。

【0013】 該溶劑可為丙酮 (acetone)、四氫氟喃 (tetrahydrofuran)、二氯甲烷 (methylene chloride)、三氯甲烷 (chloroform)、二甲基甲醯胺 (dimethylformamide)、N-甲基-2-吡咯啉酮 (N-methyl-2-pyrrolidone)、或環己烷 (cyclohexane)，但並不特別以此為限。

【0014】 再者，該非溶劑可為甲醇 (methanol)、乙醇 (ethanol)、異丁醇 (isopropyl alcohol)、或水，但並不特別以此為限。

【0015】 於本發明中，該溶劑及該非溶劑之重量比較佳為 50:50 至 99:1。

【0016】 使用於本發明中的該無機顆粒可為具有 5 或更高介電常數之無機顆粒、具有輸送鋰離子能力之無機顆粒、或其混合物。

【0017】 該具有 5 或更高介電常數之無機顆粒的例子包括鈦酸鋇 (BaTiO_3)、銦鈦酸鉛 ($\text{Pb}(\text{Zr}_x, \text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$, PZT, $0 < x < 1$)、銦鈦酸鉛鐳 ($\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_3$, PLZT, $0 < x < 1$, $0 < y < 1$)、鈮鎂酸鉛 ($((1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_{3-x}\text{PbTiO}_3$, PMN-PT, $0 < x < 1$)、氧化鈦 (hafnia, HfO_2)、鈦酸鋇 (SrTiO_3)、二氧化錫 (SnO_2)、二氧化鈾 (CeO_2)、氧化鎂 (MgO)、氧化鎳 (NiO)、氧化鈣 (CaO)、氧化鋅 (ZnO)、二氧化銦 (ZrO_2)、二氧化矽 (SiO_2)、三氧化二釷 (Y_2O_3)、三氧化二鋁 (Al_2O_3)、碳化矽 (SiC)、二氧化鈦 (TiO_2) 之無機顆粒、及其混合物，但不特別以此為限。

【0018】 再者，該具有輸送鋰離子能力之無機顆粒的例

子包括磷酸鋰(lithium phosphate, Li_3PO_4)、磷酸鋰鈦(lithium titanium phosphate, $\text{Li}_x\text{Ti}_y(\text{PO}_4)_3$, $0 < x < 2$, $0 < y < 3$)、磷酸鋰鋁鈦(lithium aluminum titanium phosphate, $\text{Li}_x\text{Al}_y\text{Ti}_z(\text{PO}_4)_3$, $0 < x < 2$, $0 < y < 1$, $0 < z < 3$)、 $(\text{LiAlTiP})_x\text{O}_y$ 型玻璃($0 < x < 4$, $0 < y < 13$)、鈦酸鋰鋇(lithium lanthanum titanate, $\text{Li}_x\text{La}_y\text{TiO}_3$, $0 < x < 2$, $0 < y < 3$)、硫代磷酸鋰鍺(lithium germanium thiophosphate, $\text{Li}_x\text{Ge}_y\text{P}_z\text{S}_w$, $0 < x < 4$, $0 < y < 1$, $0 < z < 1$, $0 < w < 5$)、氮化鋰(lithium nitride, Li_xN_y , $0 < x < 4$, $0 < y < 2$)、二硫化矽型玻璃(SiS_2 type glass, $\text{Li}_x\text{Si}_y\text{S}_z$, $0 < x < 3$, $0 < y < 2$, $0 < z < 4$)、硫化磷型玻璃(P_2S_5 type glass, $\text{Li}_x\text{P}_y\text{S}_z$, $0 < x < 3$, $0 < y < 3$, $0 < z < 7$)之顆粒、及其混合物，但不特別以此為限。

【0019】 本發明之分隔件可用於一電化學裝置中，例如，一鋰二次電池及一超級電容裝置。

【0020】 [有利效果]

【0021】 因一多孔性有機-無機塗佈層形成於其一表面上，本發明之分隔件可具有優異的熱安全性，且因於分隔件之另一面有一塗佈並乾燥一黏結劑聚合物與一非溶劑之混合物而形成之黏結劑薄膜所製成之多孔性塗佈層，而有較佳的黏著性。再者，該分隔件可具有一減少的厚度以降低電化學裝置之阻抗並提高其電容。

【圖式簡單說明】

【0022】 附圖表示本發明較佳實施例，並連同上述的發

明內容，用於提供進一步了解本發明的技術精神。然而，本發明並不被解釋為僅限於附圖。

圖 1 顯示根據本發明之一較佳實施例之分隔件剖視圖。

圖 2 係根據本發明一較佳實施例之一以黏結劑聚合物薄膜製成之多孔性塗佈層表面之掃描式電子顯微鏡照片。

圖 3 係根據本發明一較佳實施例之分隔件剖面之掃描式電子顯微鏡照片。

【實施方式】

【0023】 以下，將參考圖式更詳細描述本發明。如前所述，應當瞭解的是，使用於說明書及隨附申請專利範圍之術語不應解釋為僅限於一般及字典之意思，在允許發明適當地定義術語最好的解釋的原則上，基於對應之本發明技術態樣而解釋。

【0024】 圖 1 顯示根據本發明之一較佳實施例之分隔件剖視圖。然而，該實施例及圖式僅為一用以說明之目的較佳例，不應意圖限制本發明之範疇，故應當了解的是，其他等同物或修飾可做其修改而不悖離本發明之精神及範疇。

【0025】 根據本發明之一分隔件 100 具有一多孔性基板 10；一第一多孔性塗佈層 20，形成於該多孔性基板之一表面上，且包含一無機顆粒及一第一黏結劑聚合物之混合物；以及一第二多孔性塗佈層 30，形成於該多孔性基板之另一表面上，且包含一藉由乾燥一溶劑、一非溶劑及一第

二黏結劑聚合物所獲得之產物。

【0026】 該多孔性基板 10 可為任何習知用於電化學裝置之平坦多孔性基板，包括以各種聚合物製成之薄膜或無紡纖維形式。例如，一聚烯烴系薄膜，其使用於電化學裝置中做為一分隔件，特別是一鋰二次電池；或者，可使用一以聚乙烯對苯二甲酸酯(polyethylene terephthalate)製成之無紡纖維；其材料或形式可根據其所需目的而選擇。例如，該聚烯烴系薄膜可由一聚烯烴系聚合物獲得，例如，聚乙烯(polyethylene)，如高密度聚乙烯(high-density polyethylene)、線性低密度聚乙烯(linear low-density polyethylene)、低密度聚乙烯(low-density polyethylene)及超高分子量聚乙烯(ultra-high molecular weight polyethylene)、聚丙烯(polypropylene)、聚丁烯(polybutylene)、聚戊烯(polypentene)、或其混合物；該無紡纖維可由一纖維獲得，該纖維可由如聚烯烴系聚合物或具有比聚烯烴系聚合物更高耐熱性之聚合物所製得。較佳地，該多孔性基板之厚度為 1 至 100 微米，更佳地，為 5 至 50 微米，但並不特別以此為限。此外，多孔性基板具有 0.01 至 50 微米之孔徑，且孔隙度為 10 至 95%，但並不特別以此為限。

【0027】 於根據本發明之多孔性基板 10 之一面上，可形成該第一多孔性塗佈層 20，其係由一無機顆粒及一第一黏結劑聚合物之混合物所構成。該第一多孔性塗佈層 20 係藉由塗佈一漿料於該多孔性基板 10 之一表面上並接著乾燥其之而形成，該漿料包括一無機顆粒及一第一黏結劑聚合

物之混合物。於該第一多孔性塗佈層 20 中，該第一黏結劑聚合物提供該無機顆粒黏著性，從而使得該無機顆粒可彼此固定(如：該黏結劑聚合物連接並固化該無機顆粒固化於其中)。此外，該第一多孔性塗佈層 20 藉由該黏結劑聚合物接觸該多孔性基板 10，並對一電極活性材料具有黏著性。於該第一多孔性塗佈層 20 中，該無機顆粒實質上呈現彼此連接以形成一緊密堆疊之結構，且產生於彼此接觸之該無機顆粒之間隙體積變成該第一多孔性塗佈層 20 之孔洞。該具有此一第一多孔性塗佈層 20 之分隔件 100 具有優異的耐熱性及強化的穩定性，然而，因該黏結劑聚合物而可能有一較高的電阻。據此，爲了將因該黏結劑聚合物導致之電阻最小化，於本發明之分隔件 100 中，該第一多孔性塗佈層 20 係僅提供於該多孔性基板之一面，而非其兩面。

【0028】 再者，若該由一無機顆粒及一第一黏結劑聚合物之混合物所製成之第一多孔性塗佈層 20 形成於該多孔性基板之兩面上，該分隔件之厚度變厚，從而劣化該電化學裝置之電容。據此，於本發明中，該第一多孔性塗佈層 20 僅形成於該多孔性基板 10 之一面上以提高電化學裝置之電容。同時，該第一多孔性塗佈層 20 之該多孔性基板 10 所未形成於其上的另一面可能對電極之黏著性較差。據此，爲了提供與電極較佳的黏著性，於本發明之分隔件 100 中，係提供一由黏結劑聚合物製成之第二多孔性塗佈層 30 於該多孔性基板之另一側。然而，若塗佈於該多孔性基板上之黏結劑聚合物以習知塗佈方法製作，該黏結劑聚合物會滲

透到多孔性基板之孔洞中，降低多孔性基板之孔隙度，從而導致阻抗增加。據此，於本發明之分隔件 100 中，係使用一非溶劑以加速該第二黏結劑聚合物與非溶劑間之相分離，從而將該第二黏結劑聚合物滲透入該多孔性基板之孔洞的情形降到最低。此外，該第二多孔性塗佈層 30 可僅形成於該多孔性基板之部分表面以將該多孔性基板之孔隙度降低及阻抗增加的情形降到最低。

【0029】 再者，該分隔件可更包括一電極黏著層，其形成於該第一多孔性塗佈層之表面且包含一第三黏結劑聚合物。

【0030】 若該無機顆粒係電化學穩定，其並不特別受限。意即，可使用於本發明之無機顆粒並不特別受限，除非於所應用之電化學裝置之操作電壓範圍(例如：基於 Li/Li^+ ，為 0 至 5V)中發生氧化還原反應。具體而言，於液態電解質中，具有高介電常數之無機顆粒可用以提高一如鋰鹽之電解質鹽的解離速率，從而提高電解質之離子導電度。

【0031】 基於上述理由，使用於本發明之無機顆粒較佳包括具有 5 或更高介電常數之無機顆粒，更佳為具有 10 或更高介電常數之無機顆粒。

【0032】 具有 5 或更高介電常數之無機顆粒之例子包括鈦酸鋇(BaTiO_3)、銦鈦酸鉛($\text{Pb}(\text{Zr}_x, \text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ ，PZT， $0 < x < 1$)、銦鈦酸鉛鐳($\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_3$ ，PLZT， $0 < x < 1$ ， $0 < y < 1$)、鈮鎂酸鉛($((1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_{3-x}\text{PbTiO}_3$ ，PMN-PT， $0 < x < 1$)、氧化

鈺(hafnia, HfO_2)、鈦酸鋇(SrTiO_3)、二氧化錫(SnO_2)、二氧化鈾(CeO_2)、氧化鎂(MgO)、氧化鎳(NiO)、氧化鈣(CaO)、氧化鋅(ZnO)、二氧化鋯(ZrO_2)、二氧化矽(SiO_2)、三氧化二釷(Y_2O_3)、三氧化二鋁(Al_2O_3)、碳化矽(SiC)、二氧化鈦(TiO_2)之無機顆粒、及其混合物，但並不僅限於此。

【0033】 再者，作為該無機顆粒，可使用具有輸送鋰離子能力之無機顆粒，例如；可使用能輸送鋰離子而不抓住其之含鋰無機顆粒。具有輸送鋰離子能力之無機顆粒的例子包括磷酸鋰(lithium phosphate, Li_3PO_4)、磷酸鋰鈦(lithium titanium phosphate, $\text{Li}_x\text{Ti}_y(\text{PO}_4)_3$, $0 < x < 2$, $0 < y < 3$)、磷酸鋰鋁鈦(lithium aluminum titanium phosphate, $\text{Li}_x\text{Al}_y\text{Ti}_z(\text{PO}_4)_3$, $0 < x < 2$, $0 < y < 1$, $0 < z < 3$)、 $(\text{LiAlTiP})_x\text{O}_y$ 型玻璃($0 < x < 4$, $0 < y < 13$)、鈦酸鐳鋰(lithium lanthanum titanate, $\text{Li}_x\text{La}_y\text{TiO}_3$, $0 < x < 2$, $0 < y < 3$)、硫代磷酸鋰鍺(lithium germanium thiophosphate, $\text{Li}_x\text{Ge}_y\text{P}_z\text{S}_w$, $0 < x < 4$, $0 < y < 1$, $0 < z < 1$, $0 < w < 5$)、氮化鋰(lithium nitride, Li_xN_y , $0 < x < 4$, $0 < y < 2$)、二硫化矽型玻璃(SiS_2 type glass, $\text{Li}_x\text{Si}_y\text{S}_z$, $0 < x < 3$, $0 < y < 2$, $0 < z < 4$)、硫化磷型玻璃(P_2S_5 type glass, $\text{Li}_x\text{P}_y\text{S}_z$, $0 < x < 3$, $0 < y < 3$, $0 < z < 7$)之顆粒、及其混合物，但並不以此為限。

【0034】 無機顆粒之尺寸並不特別限制，但其平均粒徑較佳為 0.001 至 10 微米，以形成具有均勻厚度之塗佈層及適當的孔隙度。當無機顆粒之平均粒徑低於 0.001 微米時，顆粒分散性可能劣化。當無機顆粒之平均粒徑高於 10 微米時，形成之塗佈層厚度可能增加。

【0035】 較佳地，該黏結劑聚合物具有-200至200°C之玻璃轉移溫度(T_g)，從而提高機械性質，如最終形成之塗佈層之可撓曲性及延展性。

【0036】 再者，該黏結劑聚合物並不需具有離子導電度，然而，具有離子導電度之聚合物可使用以提高電化學裝置之性能。據此，用於本發明之黏結劑聚合物較佳包括具有高介電常數之黏結劑聚合物。實際上，於一電解質溶液中，鹽類之解離速率與該電解質溶液之介電常數相關。因此，當該黏結劑聚合物之介電常數較高時，可增加鹽類於電解質溶液中之解離速率。據此，於本發明中，該黏結劑聚合物可具有1.0至100之介電常數(測量頻率=1 kHz)，較佳為10或以上之介電常數。

【0037】 此外，當該黏結劑聚合物浸漬於一液態電解質溶液中時，可使該黏結劑聚合物凝膠化以表現與該電解質溶液之潤濕性。據此，較佳地，該黏結劑聚合物具有15至45 MPa^{1/2}之溶解度參數，更佳地，具有15至25 MPa^{1/2}之溶解度參數，最佳地，具有30至45 MPa^{1/2}之溶解度參數。據此，相較於如聚烯烴之疏水性聚合物，具有許多極性官能基之親水性聚合物利於使用作為該黏結劑聚合物。當該聚合物之溶解度參數低於15 MPa^{1/2}或高於45 MPa^{1/2}時，該聚合物較難以浸漬於習知用於電池之液態電解質溶液。

【0038】 黏結劑聚合物之非限定例子包括聚偏氟乙烯-co-六氟丙烯 (polyvinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene)、聚偏氟乙烯-co-三氯乙烯

(polyvinylidene fluoride-co-trichloroethylene)、聚甲基丙烯酸甲酯(polymethyl methacrylate)、聚丁基丙烯酸酯(polybutyl acrylate)、聚丙烯腈(polyacrylonitrile)、聚乙烯吡咯啉酮(polyvinylpyrrolidone)、聚乙酸乙烯酯(polyvinyl acetate)、聚乙烯醇(polyvinyl alcohol)、聚乙烯-co-乙酸乙烯酯(polyethylene-co-vinyl acetate)、聚乙烯氧化物(polyethylene oxide)、聚芳香酯(polyarylate)、醋酸纖維素(cellulose acetate)、醋酸丁酸纖維素(cellulose acetate butyrate)、醋酸丙酸纖維素(cellulose acetate propionate)、氰乙基水溶性多醣(cyanoethylpullulan)、氰乙基聚乙烯醇(cyanoethyl polyvinyl alcohol)、氰乙基纖維素(cyanoethyl cellulose)、氰乙基蔗糖(cyanoethyl sucrose)、支鏈澱粉(pullulan)、羧甲基纖維素(carboxymethyl cellulose)、及分子量為 10,000 g/mol 或以下之低分子量化合物。

【0039】 該無機顆粒及該黏結劑聚合物較佳以重量比 50:50 至 99:1，更佳以重量比 70:30 至 95:5 之比例來使用。當該無機顆粒及該黏結劑聚合物之重量比低於 50:50 時，聚合物含量增加而降低形成之塗佈層之孔洞大小及孔隙度。當該黏結劑聚合物含量高於 99 重量份時，該聚合物含量降低而該降低形成之塗佈層之抗撕裂性質。

【0040】 該第一多孔性塗佈層 20 係藉由塗佈一漿料於該多孔性基板之一面上並乾燥所塗佈之漿料而形成，該漿料係透過溶解一無機顆粒及第一黏結劑聚合物之混合物於一溶劑中而獲得。較佳地，用於該漿料之溶劑具有與所使

用之黏結劑聚合物相似之溶解度參數，且具有低沸點，從而達成均勻混合物及易於之後移除溶劑。可用於本發明之溶劑之非限定例子包括丙酮 (acetone)、四氫氟喃 (tetrahydrofuran)、二氯甲烷 (methylene chloride)、三氯甲烷 (chloroform)、二甲基甲醯胺 (dimethylformamide)、N-甲基-2-吡咯啉酮 (N-methyl-2-pyrrolidone)、環己烷 (cyclohexane)、及其混合物所組成之群組。

【0041】 該非溶劑可為甲醇、乙醇、異丙醇或水，且可根據所使用之第二黏結劑聚合物之種類而適當地選用。該溶劑及非溶劑較佳係以重量比 50:50 至 99:1 混合使用，並塗佈於該多孔性基板之另一面上，接著進行乾燥以形成該第二多孔性塗佈層 30。當該非溶劑含量高於 50wt%時，會發生凝膠化而難以製備一黏結劑溶液。當該非溶劑含量低於 1wt%時，將難以獲得因使用該非溶劑之效果。

【0042】 該第二塗佈層較佳具有 0.5 至 5 微米之厚度。

【0043】 因此，根據本發明，具有多功能層之分隔件可使用作為一電化學裝置之分隔件，該分隔件插置於陰極及陽極之間，其中，於該分隔件中，即便於過熱狀態下，以無機材料製作之該第一多孔性塗佈層能防止該陰極及該陽極間之短路。

【0044】 本發明之電化學裝置可為任何可能於其中發生電化學反應之裝置，而該電化學裝置之具體例子包括所有種類的一次電池、二次電池、燃料電池、太陽能電池或如超級電容之電容器。具體而言，於二次電池中，較佳為

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之鋰二次電池。

【0045】 本發明之電化學裝置可選擇性使用一藉由於一有機溶劑中溶解一鹽類而獲得之電解質。該鹽類具有以 A^+B^- 所示之結構，其中， A^+ 為一鹼金屬陽離子，如： Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、及其組合； B^- 為一陰離子，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。有機溶劑的例子包括碳酸丙烯酯(propylene carbonate, PC)、乙烯碳酸酯(ethylene carbonate, EC)、碳酸二乙酯(diethyl carbonate, DEC)、碳酸二甲酯(dimethyl carbonate, DMC)、碳酸二丙酯(dipropyl carbonate, DPC)、二甲亞砜(dimethyl sulfoxide)、乙腈(acetonitrile)、乙二醇二甲醚(dimethoxyethane)、二乙氧基乙烷(diethoxyethane)、四氫呋喃(tetrahydrofuran)、N-甲基-2-吡咯啉酮(N-methyl-2-pyrrolidone, NMP)、碳酸甲乙酯(ethyl methyl carbonate, EMC)、 γ -丁內酯(γ -butyrolactone)，但並不僅限於此。

【0046】 於該電化學裝置之製程中，根據其製程及最終產品所需之物性，可以任何適當的步驟導入該電解質。具體而言，於組裝一電池前或於組裝之最後步驟中，可導入該電解質。

【0047】 本發明之分隔件可插置於該二次電池之陰極及陽極之間，且在堆疊複數個單元及電極以組成一電極組的情況中，可插置於相鄰單元或電極間。該電極組可具有

各種形式，如：簡單堆疊、膠捲(jelly-roll)型、及堆疊折疊(stack-folding)型。

【0048】 根據本發明之一實施例，可藉由插置本發明之分隔件於塗佈各個活性材料之陰極及陽極間而製造該電極組，接著依序捲繞該陰極/分隔件/陽極。另外，可藉由彎折該陰極/分隔件/陽極而製造該分隔件以具有一固定距離，其產生一鋸齒型(zigzag-type)之重疊結構。於此，該捲繞或彎折之電極組可包含複數個交替堆疊之電極及分隔件，從而提供一較高的電容量。

【0049】 根據本發明之另一實施例，可藉由層疊作為一重複單元之該陰極/分隔件/陽極或該陽極/分隔件/陰極而製造該電極組，其中本發明之分隔件係使用作為一分隔件。

【0050】 根據本發明之又一實施例，可藉由一折疊膜來堆疊複數個具有全電池(full-cell)或二分電池(bi-cell)結構之單元電池。可使用習知絕緣膜或本發明之分隔件作為該折疊膜。該全電池結構意指一電池結構，其包括至少一具有一分隔件插置於不同極性電極間之電池。全電池結構的例子可包括陰極/分隔件/陽極及陰極/分隔件/陽極/分隔件/陰極/分隔件之結構。該二分電池結構意指一電池結構，其包括至少一具有一分隔件插置於不同極性電極間之電池，其中最外部電極具有相同極性。二分電池之例子可包括陰極/分隔件/陽極/分隔件/陰極以及陽極/分隔件/陰極/分隔件/陽極之結構。

【0051】 使用折疊膜之單元電池之堆疊可以各種方式

進行。例如，在一縱向上延伸之折疊膜之一面上，以一前述間隔來排列複數個單元電池，且該些排列之單元電池及該折疊膜係於一方向上捲繞以製造一電極組。因此，所製造之電極組具有一單元電池插置於該捲繞之折疊膜間之結構。於另一例子中，在一縱向延伸之折疊膜之兩面上，以一前述間隔來排列複數個單元電池，且該些排列之單元電池及該折疊膜係於一方向上捲繞以製造一電極組。因此，所製造之電極組具有一單元電池插置於該捲繞之折疊膜間之結構。對該單元電池之排列間隔以及在每一單元電池中最外部電極極性進行選擇，從而使得與折疊膜接觸之頂部電池及底部電池具有不同極性。舉例而言，可選擇該單元電池之排列間隔以及在每一單元電池中最外部電極極性以形成一電極組，例如：陰極/分隔件/陽極/折疊膜/陰極/分隔件/陽極/折疊膜/陰極之結構。

【0052】 於另一例中，在一縱向上延伸之折疊膜之一面上，以一前述間隔來排列複數個單元電池，且該些排列之單元電池及該折疊膜係彎折為一鋸齒形狀以製造一單元電池排列於該彎折之折疊膜間之電極組。因此，將該電極製造為一單元電池插置於該彎折且層疊之折疊膜間之結構。於又一例中，在一縱向上延伸之折疊膜之兩面上，以一前述間隔來排列複數個單元電池，且該些排列之單元電池及該折疊膜係彎折為一鋸齒形狀以製造一單元電池排列於該彎折之折疊膜間之電極組。因此，將該電極組製造為一單元電池插置於該彎折且層疊之折疊膜間之結構。對該單元

電池之排列間隔以及在每一單元電池中最外部電極極性進行選擇，從而使得與折疊膜接觸之頂部電池及底部電池具有不同極性。舉例而言，可選擇該單元電池之排列間隔以及在每一單元電池中最外部電極極性以形成一電極組，例如：陰極/分隔件/陽極/折疊膜/陰極/分隔件/陽極/折疊膜/陰極之結構。

【0053】 使用折疊膜之電極之堆疊可以各種方式進行。例如，一陰極及一陽極可依序排列於該折疊膜之一面上，且於一方向上捲繞所排列之電極以及折疊膜以製造一電極組。因此，所製造之電極組具有一電極插置於該捲繞之折疊膜間之結構。於另一例中，複數個電極排列於該折疊膜之兩面上，且於一方向上捲繞所排列之電極以及折疊膜以製造一電極組。因此，所製造之電極組具有一電極插置於該捲繞之折疊膜間之結構。於該些電極之排列間隔及其極性進行選擇，從而使得與折疊膜接觸之頂電極及底電極具有不同極性。舉例而言，可選擇該些電極之排列間隔以及在每一電極之極性以形成一電極組，例如：陰極/折疊膜/陽極/折疊膜/陰極之結構。

【0054】 於另一例中，一陰極及一陽極可依序排列於該折疊膜之一面上，且於一方向上彎折所排列之電極以及折疊膜以製造一電極組，其中，該些電極係排列於該彎折之折疊膜之間。因此，所製造之電極組具有一電極插置於該彎折且層疊之折疊膜間之結構。於又一例中，複數個電極排列於該折疊膜之兩面上，且於一方向上彎折所排列之電

極以及折疊膜以製造一電極組，其中，該些電極係排列於該彎折之折疊膜之間。因此，所製造之電極組具有一電極插置於該彎折且層疊之折疊膜間之結構。於該些電極之排列間隔及其極性進行選擇，從而使得與折疊膜接觸之頂電極及底電極具有不同極性。舉例而言，可選擇該些電極之排列間隔以及在每一電極之極性以形成一電極組，例如：陰極/折疊膜/陽極/折疊膜/陰極之結構。

【0055】 於此，可選擇用於製造一電極組之折疊膜之長度以容許在堆疊如上述之最後一個單元電池後，至少有一捲繞用於該電極組。然而，該電極組可以各種形式獲得，且其形式本發明並不特別限制。

【0056】 以下，為更好地了解，將詳細描述本發明之各種較佳實施例。然而，可以各種方式對本發明之實施例進行修飾，且其不應被解釋為本發明之範疇之限制。本發明之實施例僅為使本領域技術人員能更加了解本發明。

【0057】 實施例

【0058】 實施例 1：具有多孔性有機-無機塗佈層及使用非溶劑之黏結劑薄膜之分隔件之製造

【0059】 聚偏氟乙烯-三氟氯乙烯 (Polyvinylidene fluoride-chlorotrifluoroethylene, PVdF-CTFE) 共聚物以及氰乙基水溶性多醣係以重量比 10:2 添加至丙酮中，並於 50°C 下溶解 12 小時，以獲得一第一聚合物溶液。將作為無機顆粒之 Al_2O_3 粉末添加於該第一聚合物溶液中且該聚合物及該無機顆粒之重量比為 10:90，接著，藉由球磨法粉碎並分散該

無機顆粒 12 小時，以獲得一含有具有平均粒徑為 600 微米之無機顆粒之漿料。

【0060】 於此，係以 80:20 之重量比混合丙酮及甲醇，添加聚偏氟乙烯 - 六氟丙烯 (polyvinylidene fluoride-hexafluoropropylene, PVdF-HFP) 共聚物並於 50°C 下溶解 12 小時，以獲得一第二聚合物溶液。

【0061】 前述準備之漿料係藉由縫模塗佈法塗佈於一作為基板之 16 微米厚之多孔性聚烯烴薄膜 (Celgard, C210) 之一面上，且該第二聚合物溶液係藉由輥塗佈法塗佈於該基板之另一面上，接著，於設定為 70°C 之烘箱中乾燥。由塗佈該漿料所獲得之第一多孔性塗佈層經確定其厚度為 6.9 微米，且由使用非溶劑之第二聚合物溶液所獲得之第二多孔性塗佈層經確定其厚度為 0.9 微米。所準備之分隔件從而具有一 772 sec/100cc 之優異的格利數 (Gurley number)。

【0062】 實施例 2：藉由多層塗佈法製造之具有多孔性有機-無機塗佈層及使用非溶劑之黏結劑薄膜之分隔件

【0063】 除了於該多孔性基板之一面上，藉由滑槽塗佈法 (slide-slot coating method) 塗佈該漿料作為一下層並接著塗佈該第一聚合物溶液作為一上層，以製備一分隔件之外，係重複實施例 1 之製程。

【0064】 該第一多孔性塗佈層，更形成一額外聚合物薄膜，經確認，其具有一 7.5 微米之厚度；由使用非溶劑之第二聚合物溶液所獲得之第二多孔性塗佈層經確認其厚度為

0.9 微米。所準備之分隔件從而具有一 780 sec/100cc 之優異的格利數。

【0065】 比較例 1：不使用非溶劑之具有黏結劑薄膜之分隔件之製造

【0066】 除了於製備該第二聚合物溶液中，將聚偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物僅溶解於作為溶劑之丙酮中，以製備一分隔件之外，係重複實施例 1 之製程。由塗佈該漿料所獲得之第一多孔性塗佈層經確認其厚度為 6.8 微米，且由使用非溶劑之第二聚合物溶液所獲得之第二多孔性塗佈層經確認其厚度為 0.9 微米。所製備之分隔件從而具有一 1542 sec/100cc 之格利數。

【0067】 試驗例 1：分隔件表面之觀察

【0068】 實施例 1 製備之分隔件之表面及剖面之 SEM 照片係各自獨立如圖 2 及圖 3 所示。

【0069】 圖 3 係根據本發明較佳實施例之分隔件之剖面之 SEM 照片。

【0070】 試驗例 2：電池輸出之量測

【0071】 於實施例 1 及比較例 1 中之每一分隔件係插置於一陰極及一陽極之間，其中該第一多孔性塗佈層係接觸該陰極之表面，該第二多孔性塗佈層係接觸該陽極，以製備一堆疊之二分電池。該二

分電池係再焊接於該第二多孔性塗佈層上，接著進行堆疊以製備一電極組。每一電極組係測量於各種電量狀態(states of charge，SOC)下之放電電阻。其結果如表 1 所示。

【0072】 表 1

SOC	實施例 1	比較例 1
95%	57.1 mΩ	59.5 mΩ
50%	58.7 mΩ	60.0 mΩ
30%	63.9 mΩ	65.5 mΩ

【0073】 如表 1 所示，具有實施例 1 之分隔件之電極組呈現比具有比較例 1 之分隔件之電極組較低之放電電阻。

【符號說明】

【0074】

- 100
- 10
- 20
- 30
- 分隔件
- 多孔性基板
- 第一多孔性塗佈層
- 第二多孔性塗佈層

申請專利範圍

1. 一種分隔件，包括：

多孔性基板；

多孔性塗佈層，形成於所述多孔性基板之一個表面上，且包含無機顆粒及第一黏結劑聚合物之混合物；以及

電極黏著層，形成於所述多孔性基板之另一表面上，且包含第二黏結劑聚合物。

2. 如申請專利範圍第1項所述之分隔件，其中第二多孔性塗佈層形成於所述多孔性基板之所述另一表面的一部分上。

3. 如申請專利範圍第1項所述之分隔件，更包括第二電極黏著層，所述第二電極黏著層形成於所述多孔性塗佈層之所述一個表面上，且包含第三黏結劑聚合物。

4. 如申請專利範圍第1項所述之分隔件，其中所述多孔性基板以聚烯烴系(polyolefin-based)聚合物所製成。

5. 如申請專利範圍第4項所述之分隔件，其中所述多孔性基板以聚烯烴系聚合物所製成，所述聚烯烴系聚合物選自由聚乙烯(polyethylene)、聚丙烯(polypropylene)、聚丁烯(polybutylene)及聚戊烯(polypentene)所組成之群組。

6. 如申請專利範圍第1項所述之分隔件，其中所述無機顆粒選自由具有5或更高介電常數之無機顆粒、具有輸送鋰離子能力之無機顆粒及其混合物所組成之群組。

7. 如申請專利範圍第6項所述之分隔件，其中所述具有5或更高介電常數之無機顆粒選自由鈦酸鋇(BaTiO_3)、鋇鈦

酸鉛 ($\text{Pb}(\text{Zr}_x, \text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$, PZT , $0 < x < 1$) 、 鋯 鈦 酸 鉛 鐳 ($\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_3$, PLZT , $0 < x < 1$, $0 < y < 1$) 、 鋰 鎂 酸 鉛 ($((1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3)_x\text{PbTiO}_3$, PMN-PT , $0 < x < 1$) 、 氧化 鈹 (hafnia , HfO_2) 、 鈦 酸 鋇 (SrTiO_3) 、 二 氧 化 錫 (SnO_2) 、 二 氧 化 鈾 (CeO_2) 、 氧 化 鎂 (MgO) 、 氧 化 鎳 (NiO) 、 氧 化 鈣 (CaO) 、 氧 化 鋅 (ZnO) 、 二 氧 化 鋯 (ZrO_2) 、 二 氧 化 矽 (SiO_2) 、 三 氧 化 二 釷 (Y_2O_3) 、 三 氧 化 二 鋁 (Al_2O_3) 、 碳 化 矽 (SiC) 、 二 氧 化 鈦 (TiO_2) 之 無 機 顆 粒 及 其 混 合 物 所 組 成 之 群 組 。

8. 如 申 請 專 利 範 圍 第 6 項 所 述 之 分 隔 件 , 其 中 所 述 具 有 輸 送 鋰 離 子 能 力 之 無 機 顆 粒 選 自 由 磷 酸 鋰 (lithium phosphate , Li_3PO_4) 、 磷 酸 鋰 鈦 (lithium titanium phosphate , $\text{Li}_x\text{Ti}_y(\text{PO}_4)_3$, $0 < x < 2$, $0 < y < 3$) 、 磷 酸 鋰 鋁 鈦 (lithium aluminum titanium phosphate , $\text{Li}_x\text{Al}_y\text{Ti}_z(\text{PO}_4)_3$, $0 < x < 2$, $0 < y < 1$, $0 < z < 3$) 、 $(\text{LiAlTiP})_x\text{O}_y$ 型 玻 璃 ($0 < x < 4$, $0 < y < 13$) 、 鈦 酸 鋰 鋰 (lithium lanthanum titanate , $\text{Li}_x\text{La}_y\text{TiO}_3$, $0 < x < 2$, $0 < y < 3$) 、 硫 代 磷 酸 鋰 鍺 (lithium germanium thiophosphate , $\text{Li}_x\text{Ge}_y\text{P}_z\text{S}_w$, $0 < x < 4$, $0 < y < 1$, $0 < z < 1$, $0 < w < 5$) 、 氮 化 鋰 (lithium nitride , Li_xN_y , $0 < x < 4$, $0 < y < 2$) 、 二 硫 化 矽 型 玻 璃 (SiS_2 type glass , $\text{Li}_x\text{Si}_y\text{S}_z$, $0 < x < 3$, $0 < y < 2$, $0 < z < 4$) 、 硫 化 磷 型 玻 璃 (P_2S_5 type glass , $\text{Li}_x\text{P}_y\text{S}_z$, $0 < x < 3$, $0 < y < 3$, $0 < z < 7$) 之 顆 粒 及 其 混 合 物 所 組 成 之 群 組 。

9. 如 申 請 專 利 範 圍 第 1 項 所 述 之 分 隔 件 , 其 中 所 述 第 一 黏 結 劑 聚 合 物 及 所 述 第 二 黏 結 劑 聚 合 物 各 自 獨 立 地 選 自 由 聚 偏 氟 乙 烯 - 共 - 六 氟 丙 烯 (polyvinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) 、 聚 偏 氟 乙 烯 - 共 - 三 氯 乙 烯

(polyvinylidene fluoride-co-trichloroethylene)、聚甲基丙烯酸甲酯(polymethyl methacrylate)、聚丁基丙烯酸酯(polybutyl acrylate)、聚丙烯腈(polyacrylonitrile)、聚乙烯吡咯啉酮(polyvinylpyrrolidone)、聚乙酸乙烯酯(polyvinyl acetate)、聚乙烯醇(polyvinyl alcohol)、聚乙烯-共-乙酸乙烯酯(polyethylene-co-vinyl acetate)、聚乙烯氧化物(polyethylene oxide)、聚芳香酯(polyarylate)、醋酸纖維素(cellulose acetate)、醋酸丁酸纖維素(cellulose acetate butyrate)、醋酸丙酸纖維素(cellulose acetate propionate)、氰乙基水溶性多醣(cyanoethylpullulan)、氰乙基聚乙烯醇(cyanoethyl polyvinyl alcohol)、氰乙基纖維素(cyanoethyl cellulose)、氰乙基蔗糖(cyanoethyl sucrose)、支鏈澱粉(pullulan)、羧甲基纖維素(carboxymethyl cellulose)、分子量為10,000 g/mol以下之低分子量化合物及其混合物所組成之群組。

10. 如申請專利範圍第3項所述之分隔件，其中所述第三黏結劑聚合物選自由聚偏氟乙烯-共-六氟丙烯(polyvinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene)、聚偏氟乙烯-共-三氯乙烯(polyvinylidene fluoride-co-trichloroethylene)、聚甲基丙烯酸甲酯(polymethyl methacrylate)、聚丁基丙烯酸酯(polybutyl acrylate)、聚丙烯腈(polyacrylonitrile)、聚乙烯吡咯啉酮(polyvinylpyrrolidone)、聚乙酸乙烯酯(polyvinyl acetate)、聚乙烯醇(polyvinyl alcohol)、聚乙烯-共-乙酸乙烯酯(polyethylene-co-vinyl acetate)、聚乙烯氧化物(polyethylene oxide)、聚芳香酯(polyarylate)、醋酸纖維素(cellulose

acetate)、醋酸丁酸纖維素(cellulose acetate butyrate)、醋酸丙酸纖維素(cellulose acetate propionate)、氰乙基水溶性多醣(cyanoethylpullulan)、氰乙基聚乙烯醇(cyanoethyl polyvinyl alcohol)、氰乙基纖維素(cyanoethyl cellulose)、氰乙基蔗糖(cyanoethyl sucrose)、支鏈澱粉(pullulan)、羧甲基纖維素(carboxymethyl cellulose)、分子量為10,000 g/mol以下之低分子量化合物及其混合物所組成之群組。

11. 一電化學裝置，包括陰極、陽極及插置於所述陰極及所述陽極間之分隔件，其中所述分隔件為如申請專利範圍第1至9項中任一項所述之分隔件。

12. 如申請專利範圍第11項所述之電化學裝置，其為鋰二次電池。

圖式

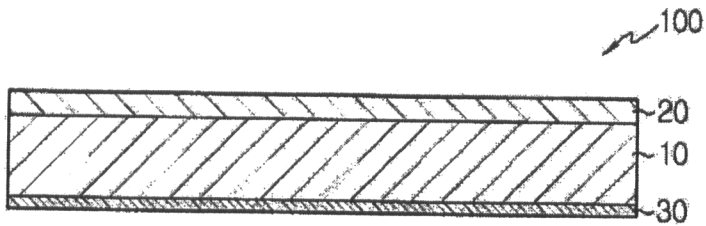


圖1

圖 1

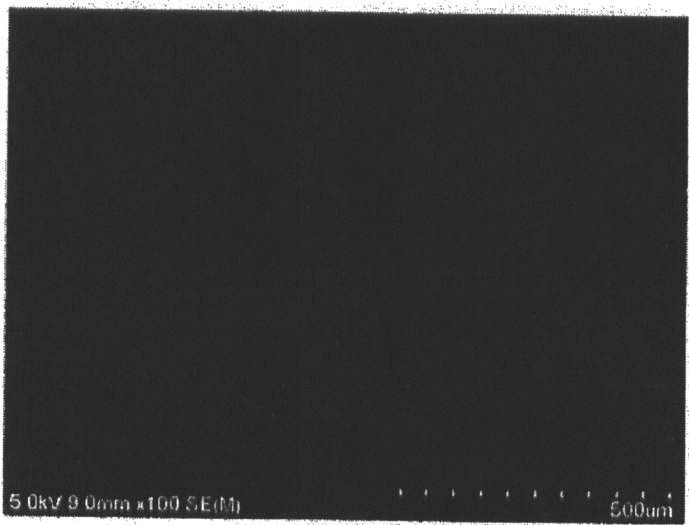


圖2

圖 2

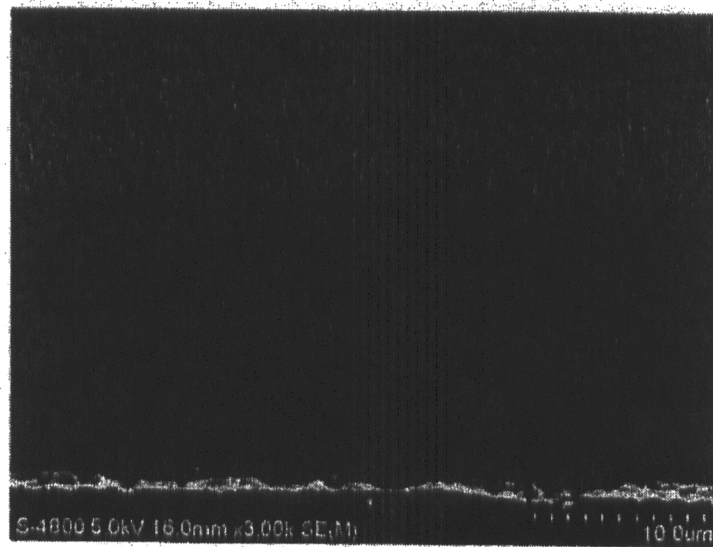


圖3

ALUMINUM

ALUMINUM

ALUMINUM

ALUMINUM