



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101385164 B

(45) 授权公告日 2012. 07. 18

(21) 申请号 200780005757. 8

(22) 申请日 2007. 02. 16

(30) 优先权数据

10-2006-0015183 2006. 02. 16 KR

(85) PCT申请进入国家阶段日

2008. 08. 15

(86) PCT申请的申请数据

PCT/KR2007/000848 2007. 02. 16

(87) PCT申请的公布数据

W02007/094641 EN 2007. 08. 23

(73) 专利权人 株式会社 LG 化学

地址 韩国首尔

(72) 发明人 徐大钟 李相英 金锡九 洪章赫

(74) 专利代理机构 北京北翔知识产权代理有限公司 11285

代理人 钟守期 唐铁军

(51) Int. Cl.

H01M 4/02 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1325145 A, 2001. 12. 05,

US 6096453 A, 2000. 08. 01,

US 6287728 B1, 2001. 09. 11,

WO 2005076388 A1, 2005. 08. 18,

审查员 朱科

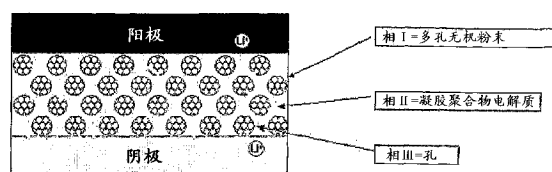
权利要求书 1 页 说明书 13 页 附图 5 页

(54) 发明名称

有机 / 无机复合电解质及其制备的电化学装置

(57) 摘要

本发明公开了一种表面含有有机 / 无机复合多孔涂层的电极, 所述涂层含有多孔无机粒子和一种粘合剂聚合物, 其中所述多孔无机粒子具有可使电解质溶剂中的溶剂化的锂离子 (Li^+) 从其中通过的尺寸的孔。还公开了一种制备所述电极的方法及使用所述电极的电化学装置。由于在多孔无机粒子中存在许多孔结构, 因此在本发明电极上形成的所述有机 / 无机复合多孔涂层为锂离子传导提供了另一路径。因此, 当使用有机 / 无机复合多孔涂层替代电池中常规聚合物基隔膜时, 由于有机 / 无机复合多孔涂层的降低的重量, 所述电池可提供改进的品质和增加的每单位重量的能量密度。



1. 一种制备有机 / 无机复合多孔涂层的电极的方法,所述方法含有以下步骤:
 - (a) 将无机前体和可热分解化合物分散在一种分散介质中,使该无机前体溶液雾化,并实施热解和结晶过程,从而制得多孔无机粒子;
 - (b) 向溶有粘合剂聚合物的聚合物溶液中添加所述多孔无机粒子并使其混合;并且
 - (c) 将步骤 (b) 的混合物涂敷到预先形成的电极上,并使涂层干燥。
2. 权利要求 1 的方法,其中所述多孔无机粒子中的孔之间相互连接。
3. 权利要求 1 的方法,其中所述多孔无机粒子具有 30 ~ 95% 的孔隙率。
4. 权利要求 1 的方法,其中所述多孔无机粒子具有 1 ~ 4g/cc 的密度和 10 ~ 50m²/g 的表面积。
5. 权利要求 1 的方法,其中所述电极包括通过将多孔无机粒子与粘合剂聚合物的混合物涂敷到电极表面并形成孔结构而形成的有机 / 无机复合多孔涂层,所述电极含有结合至集电器的电极活性材料粒子,其中所述多孔无机粒子相互连接并且它们之间通过粘合剂聚合物而固定,并且所述多孔无机粒子之间的间隙体积形成孔结构。
6. 权利要求 1 的方法,其中所述有机 / 无机复合多孔涂层用作防止阴极和阳极相互直接接触并允许锂离子 (Li⁺) 从其中通过的隔膜。
7. 权利要求 1 的方法,其中所述多孔无机粒子为至少一种选自以下的粒子:(a) 具有 5 或更大的介电常数的无机粒子;和 (b) 具有锂离子电导率的无机粒子。
8. 权利要求 1 的方法,其中所述多孔无机粒子具有 0.01 ~ 10 μm 的尺寸。
9. 权利要求 1 的方法,其中所述粘合剂聚合物具有 15 ~ 45MPa^{1/2} 的溶度参数。
10. 权利要求 1 的方法,其中使用 10 : 90 ~ 99 : 1 重量比的所述多孔无机粒子和粘合剂聚合物。
11. 权利要求 1 的方法,其中所述有机 / 无机复合多孔涂层具有 1 ~ 100 μm 的厚度。
12. 权利要求 1 的方法,其中所述可热分解化合物为在比无机化合物熔点低的温度下可分解或热解的聚合物或发泡剂。
13. 权利要求 1 的方法,其中步骤 (a) 的热解在比无机化合物熔点低并且比所述可热分解化合物的分解温度高的温度下进行。

有机 / 无机复合电解质及其制备的电化学装置

技术领域

[0001] 本发明涉及一种含有能替代隔膜的涂层并确保电化学装置的改进的品质和安全性的电极,涉及所述电极的制备方法,及含有所述电极的电化学装置。

背景技术

[0002] 最近,对能量贮存技术的兴趣逐渐增加。电池已被广泛用作便携式电话、摄录一体机 (camcorder)、笔记本电脑、个人电脑及电动车中的能源,从而导致了对其进行的大量研究和开发。在这点上,电化学装置是极受关注的对象。特别地,可充电二次电池的发展成为关注的焦点。

[0003] 在当前使用的二次电池之中,1990 年代初期开发的锂二次电池使得电压和能量密度高于使用含水电解质的常规电池 (例如 Ni-MH 电池、Ni-Cd 电池和 H_2SO_4 -Pb 电池),从而使其在二次电池领域中受到瞩目。但是,锂二次电池具有由于使用有机电解质而导致的起火和爆炸造成的关于安全性的问题,并且锂二次电池需通过复杂过程制备。最近出现的锂离子聚合物电池解决了上述二次锂离子电池的缺点,从而变成新一代电池的最佳候选之一。但是,所述二次锂离子聚合物电池同二次锂离子电池相比仍具有较低的容量。特别是它们在低温下显示出不足的放电容量。因此,迫切需要改进二次锂离子电池。

[0004] 二次锂离子电池已被许多电池生产者生产出。但是,大多数锂二次电池具有取决于多种因素的不同的安全特性。电池安全性的评估是需要考虑的极重要事项。具体而言,应该保护使用者免受故障电池的伤害。因此,在电池的起火和燃烧方面,电池的安全性受安全标准的严格限制。已做了许多尝试来解决关于电池安全性的问题。但是,由于外部冲击 (特别是消费者滥用电池的情况) 导致的受迫内部短路造成的电池的起火问题仍未解决。

[0005] 更根本的是,当前可用的锂离子电池和锂离子聚合物电池使用聚烯烃基隔膜以防止阴极和阳极之间的短路。但是,由于所述聚烯烃基隔膜使用具有 200°C 或更低熔点的聚合物组分,并进行拉伸步骤来控制其孔径和孔隙率以使用作隔膜,因此它们具有的缺点在于它们在暴露于高温时展示出高的热收缩特性。换言之,由于内部和 / 或外部因素,当电池温度升高时,所述隔膜可收缩或熔化。因此,极有可能由于隔膜的收缩或熔化而在直接相互接触的阴极和阳极之间短路,产生意外事故,例如由电能快速释放而引起的电池的起火和爆炸。

[0006] 为解决上述与聚烯烃基隔膜相关的问题,作了许多使用能够代替常规隔膜的无机材料来开发电解质的尝试。

[0007] 美国专利 No. 6, 432, 586 公开了涂敷有无机层的聚烯烃基隔膜,所述无机层例如碳酸钙、二氧化硅等。但是,只使用聚烯烃基聚合物的隔膜不能提供电池安全性的显著改进,特别是在防止高温时的热收缩方面。

[0008] 此外,Creavis Co. (德国) 已经开发了一种含有涂敷有二氧化硅 (SiO_2) 或三氧化二铝 (Al_2O_3) 的无纺聚酯载体的有机 / 无机复合物隔膜。但是,对于上述隔膜,无纺聚酯载体不能够天然地提供优良的机械和物理性能,并且聚酯的化学结构易于发生电化学反应。

因此,认为上述隔膜在实际使用中表现出许多问题(“Desalination”,第146卷,第23页(2002))。

[0009] 因此,迫切需要开发可改进电化学装置的品质和安全性的隔膜,或也可用作隔膜的复合电解质。

附图说明

[0010] 本发明的前述及其他目标、特征及优点将从以下结合附图的详细描述中变得更加明显,其中:

[0011] 图1为展示本发明的含有有机/无机复合多孔涂层的电极及其在电池中的功能的示意图;

[0012] 图2为展示由SEM(扫描电子显微镜检术)摄取的实施例1中所用多孔无机粒子的照片;

[0013] 图3为展示由SEM摄取的对照实施例1中所用非多孔无机粒子的照片;

[0014] 图4为展示由SEM摄取的对照实施例3中所用的微孔(由IUPAC所定义)无机粒子(沸石)的照片;

[0015] 图5为展示由SEM摄取的常规聚烯烃基隔膜的表面(5a)和剖面(5b)的照片;

[0016] 图6为展示本发明含有有机/无机复合多孔涂层的电极的照片;

[0017] 图7为展示本发明由SEM摄取的含有有机/无机复合多孔涂层的电极表面的照片;

[0018] 图8为展示制备多孔无机粒子的方法及由其制得的多孔无机粒子的结构的示意图;

[0019] 图9为展示有机/无机复合多孔涂层的负载量随多孔无机粒子含量比例的变化图;和

[0020] 图10为展示有机/无机复合多孔涂层的渗透性/孔隙率随多孔无机粒子含量比例的变化图。

发明内容

[0021] 技术问题

[0022] 本发明的发明人已发现,有机/无机复合多孔涂层——其通过将无机粒子与能够用电解质使之溶胀的聚合物的混合物直接涂敷到电极表面而形成——可代替常规隔膜,并被牢固地结合至涂层和电极之间的界面以防止热收缩,从而产生电化学装置的安全性的改进。

[0023] 但是,所述无机粒子应以高比例用在有机/无机复合多孔涂层中以确保涂层的足够的安全性。无机粒子可能作为锂离子(Li^+)运动的阻抗层,使得锂离子电导率的下降导致电池品质变差。此外,所述无机粒子层重量的增加导致每单位重量的电池的能量密度的下降。

[0024] 为此,本发明人已进行了许多研究来解决上述问题。根据本发明,能够起隔膜作用的有机/无机复合多孔涂层在预先形成的电极上形成,其中所述涂层含有具有许多孔的多孔无机粒子,每一个孔具有可使锂离子(Li^+)从其中通过的尺寸。

[0025] 技术方案

[0026] 本发明的一个方面提供了一种表面包括含有多孔无机粒子和一种粘合剂聚合物的有机 / 无机复合多孔涂层的电极, 其中所述多孔无机粒子包括具有可使溶解在电解质溶剂中的溶剂化的锂离子 (Li^+) 从其中通过的尺寸的孔; 和一种电化学装置, 优选为含有所述电极的锂二次电池。

[0027] 本发明的另一方面提供了一种制备具有有机 / 无机复合多孔涂层的电极的方法, 所述方法包括以下步骤: (a) 将无机前体和可热分解的化合物分散在一种分散介质中, 雾化该无机前体溶液, 并实施一个热分解和一个结晶过程, 从而制得多孔无机粒子; (b) 向溶解有粘合剂聚合物的聚合物溶液中添加所述多孔无机粒子并使之混合; 和 (c) 将步骤 (b) 的混合物涂敷到预先形成的电极上并使涂层干燥。

[0028] 下文中, 将对本发明进行更详细的说明。

[0029] 本发明的特征在于形成了一种也可用作电极基质上的隔膜的有机 / 无机复合多孔涂层, 和在于在涂层中使用多孔无机粒子。这样, 本发明提供了一种不仅用作“隔膜”(其防止阴极和阳极直接相互接触, 并提供使锂离子运动的路径), 而且用作“电极”(其能够可逆地嵌入 / 脱出锂) 的新型整体式复合电极。

[0030] 在阴极和阳极之间插入隔膜, 以防止两电极直接相互接触, 并且不仅提供了作为电池中电化学反应的活性组分的锂离子 (Li^+) 从其中通过的路径, 而且提供了能够浸渍传导锂离子的电解质的空间。锂离子通道和待浸渍电解质的空间取决于隔膜中的孔。因此, 孔径和孔隙率是控制电池中离子电导率的重要因素, 并与电池的品质直接相关。

[0031] 换言之, 当锂离子在阴极和阳极之间运动时, 在两电极之间插入的隔膜中的孔可充分用作锂离子的通道, 只要它们具有等于或大于锂离子直径的直径。供参考地, 锂离子具有几个埃 ($\text{\AA}$) 的直径。但是实际上, 锂离子不单独运动, 而是以被许多电解质分子溶剂化的形式运动, 包括起锂离子传导介质功能的碳酸酯基化合物。因此, 如果隔膜只具有接近于锂离子直径的孔径或孔隙率, 则电池中锂离子的运动和离子电导率下降, 导致电池品质变差。例如, 当碳酸亚乙酯 (EC)、碳酸二甲酯 (DMC) 等用作电解质时, 锂离子在两电极之间以围绕有四个 EC 或 DMC 分子的溶剂化形式运动。在这种情况下, 所述溶剂化锂离子可具有约 2nm 或更大的尺寸。因此, 需要考虑锂离子的尺寸以及电解质分子的尺寸以便改进电池的品质。

[0032] 但是, 大多数引入常规有机 / 无机复合层的无机粒子为没有孔 (见图 3) 或者——即便有孔——具有小于 2nm 直径的不均匀微孔 (微孔由 IUPAC 定义) (见图 4) 的非多孔无机粒子。

[0033] 本发明的有机 / 无机复合多孔涂层同常规有机 / 无机复合层的区别在于, 使用具有均匀孔径和孔隙率的多孔无机粒子, 并且控制粒子的孔径以使被电解质溶剂溶剂化的锂离子 (Li^+) 可通过该孔 (见图 2)。

[0034] 由于存在于本发明所用多孔无机粒子中的孔具有可使被电解质溶剂分子溶剂化的锂离子充分从其中通过的尺寸, 因此所述孔可与用作隔膜的有机 / 无机复合涂层一起用作锂离子的又一通道。因此, 改进了电池中的锂离子电导率并活化了电池中的电化学反应, 从而获得与使用常规聚烯烃基隔膜的电池相同的品质 (见下表 3)。与常规聚烯烃基隔膜相反的是, 所述有机 / 无机复合多孔涂层在高温下不会导致热收缩 (见下表 2)。

[0035] 此外, 尽管现有技术所用的无机粒子用作阻断锂离子运动的阻抗层, 但所述多孔

无机粒子由于存在许多孔并填充有大量的电解质,因此展示出对于电解质的高溶胀度。因此,所述多孔无机粒子具有电解质的离子电导率,或增加有机 / 无机复合多孔涂层的离子电导率,导致电池品质的改进。

[0036] 此外,因为所述有机 / 无机复合多孔涂层使用具有许多孔的多孔无机粒子,因此其具有降低的重量,从而增加了电化学装置的每单位重量的能量密度(见下表 1)。

[0037] < 多孔无机粒子 >

[0038] 对可在本发明中使用的多孔无机粒子的组成、孔隙率或形式没有具体限制,只要所述多孔无机粒子具有可使被电解质分子溶剂化的锂离子充分从其中通过的孔径。

[0039] 所述孔优选包括具有 2nm 或更大平均直径的中孔,或具有 50nm 或更大平均直径的大孔。更优选地,所述孔包括具有 50nm 和 1 μm 之间的平均直径的大孔。如果所述孔具有小于 0.002 μm 的尺寸,则孔太小以至于不能被电解质浸渍。另一方面,如果孔具有大于 1 μm 的尺寸,则具有所述增加的尺寸的多孔无机粒子可能导致最终形成的有机 / 无机复合多孔涂层的厚度的增加。

[0040] 供参考地,中孔和大孔意指分别具有 2 ~ 50nm 和 50nm 或更大孔径的孔,如 IUPAC(国际纯粹与应用化学联合会)所定义的。具有小于 2nm 直径的孔被定义为微孔。

[0041] 优选地,所述孔之间是相互连接的以使锂离子可通过存在于无机粒子中的孔结构。

[0042] 对所述多孔无机粒子的孔隙率没有具体限制,并且所述孔隙率可控制在 10 ~ 95% 的范围内。优选地,所述多孔无机粒子具有 50 ~ 90% 的孔隙率。如果多孔粒子具有小于 30% 的孔隙率,则它不可能使存在于多孔粒子中的孔充分地被电解质浸渍和改进电池的品质。如果多孔粒子具有大于 95% 的孔隙率,则多孔粒子可能具有较低的机械强度。

[0043] 此外,所述多孔无机粒子由于存在于粒子中的孔而具有显著增加的表面积,导致密度的降低。实际上,当使用具有高密度的无机粒子时,在涂敷步骤过程中使粒子分散是困难的。并且,在此情况下存在的其他问题是,所述高密度粒子可导致电池重量的增加。因此,优选多孔粒子具有尽可能低的密度。例如,多孔无机粒子具有 1 ~ 4g/cc 的密度和 10 ~ 50m²/g 的表面积。

[0044] < 有机 / 无机复合多孔涂层 >

[0045] 在本发明电极表面形成的有机 / 无机复合多孔涂层的一种组分为现有技术中通常使用的一种粘合剂聚合物。

[0046] 所述粘合剂聚合物优选具有尽可能低的玻璃化转变温度(T_g),更优选 T_g 在 -200°C 和 200°C 之间,因为它们可改进最终涂层的机械性能例如柔性和弹性。

[0047] 当粘合剂聚合物具有离子电导率时,其还可改进电化学装置的性能。因此,粘合剂聚合物优选具有尽可能高的介电常数。实际上,由于电解质中盐的离解度取决于电解质中所用溶剂的介电常数,因此具有较高介电常数的聚合物可增加本发明中所用电解质中盐的离解度。聚合物的介电常数可在 1.0-100 的范围内(在 1kHz 的频率下进行测量),并且优选为 10 或更大。

[0048] 此外,当使用具有对于电解质的高溶胀度的粘合剂聚合物时,所述粘合剂聚合物可吸收渗入的电解质,因此所述粘合剂聚合物可将电解质的离子电导率赋予所述有机 / 无机复合多孔涂层或可改进电解质的离子电导率。更具体而言,现有技术所用无机粒子的表

面用作阻断锂离子运动的阻抗层。但是,当粘合剂聚合物具有对于电解质的高溶胀度时,在多孔无机粒子的表面上和 / 或在无机粒子的间隙体积中形成的孔中,在无机粒子和电解质之间产生的界面阻力减小,所以溶剂化的锂离子可被拉向孔的内部并向其运动。所述改进的锂离子电导率可活化电池中的电化学反应并可改进电池的品质。此外,当使用可胶化并可被液态电解质溶胀的粘合剂聚合物时,所述粘合剂聚合物可通过渗入的电解质和聚合物之间的反应而形成凝胶型有机 / 无机复合电解质。所述电解质显示出高的离子电导率和高溶胀度,从而有助于电池性能的改进。因此,优选使用具有 15 和 $45\text{MPa}^{1/2}$ 之间、更优选 15 和 $25\text{MPa}^{1/2}$ 之间、及 30 和 $45\text{MPa}^{1/2}$ 之间的溶度参数的聚合物。如果粘合剂聚合物具有小于 $15\text{MPa}^{1/2}$ 或大于 $45\text{MPa}^{1/2}$ 的溶度参数,则难于用电池的常规液态电解质使粘合剂聚合物溶胀。

[0049] 本发明可使用的粘合剂聚合物的非限制性实例包括聚偏 1,1-二氟乙烯-共-六氟丙烯、聚偏 1,1-二氟乙烯-共-三氯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚丙烯腈、聚乙烯吡咯烷酮、聚乙酸乙烯酯、聚乙烯-共-乙酸乙烯酯、聚环氧乙烷、乙酸纤维素、乙酸-丁酸纤维素、乙酸-丙酸纤维素、氰乙基支链淀粉、氰乙基聚乙烯醇、氰乙基纤维素、氰乙基蔗糖、支链淀粉、羧甲基纤维素、丙烯腈-苯乙烯-丁二烯共聚物、聚酰亚胺,或其混合物。其他物质可单独使用或结合使用,只要它们满足上述特征。

[0050] 在本发明电极表面形成的有机 / 无机复合多孔涂层的其他组分为如上所述的多孔无机粒子。

[0051] 对无机粒子无具体限制,只要它们是电化学稳定的。换言之,对本发明可使用的多孔无机粒子无具体限制,只要它们在其所应用的电池的驱动电压范围内不进行氧化和 / 或还原(例如, $0-5\text{V}$ 对 Li/Li^+),特别地,优选使用具有尽可能高的离子电导率的无机粒子,因为这种无机粒子可改进电化学装置的离子电导率和品质。此外,优选使用具有高介电常数的无机粒子,因为它们可有助于增加液态电解质中电解质盐的离解度,所述电解质盐例如锂盐,从而改进电解质的离子电导率。因此,优选使用具有 5 或更大、优选 10 或更大的高介电常数的无机粒子、具有锂离子电导率的无机粒子,或它们的混合物。

[0052] 具有 5 或更大的介电常数的无机粒子的具体非限制性实例包括: 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 、 Y_2O_3 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 SiC , 或它们的混合物。

[0053] 如本说明书中所用,“具有锂离子电导率的无机粒子”指的是含有锂元素并且具有传导锂离子而不贮存锂的能力的无机粒子。具有锂离子电导率的无机粒子由于其结构中存在的缺陷而可传导锂离子并使其运动,从而可改进锂离子电导率。所述具有锂离子电导率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 ($0 < x < 4$, $0 < y < 13$) 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 ($\text{Li}_x\text{La}_y\text{TiO}_3$, $0 < x < 2$, $0 < y < 3$)、硫代磷酸锆锂 ($\text{Li}_x\text{Ge}_y\text{P}_z\text{S}_w$, $0 < x < 4$, $0 < y < 1$, $0 < z < 1$, $0 < w < 5$), 例如 $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ 、氮化锂 (Li_xN_y , $0 < x < 4$, $0 < y < 2$) 如 Li_3N 、 SiSi_2 型玻璃 ($\text{Li}_x\text{Si}_y\text{S}_z$, $0 < x < 3$, $0 < y < 2$, $0 < z < 4$) 如 Li_3PO_4 - Li_2S - SiS_2 、 P_2S_5 型玻璃 ($\text{Li}_x\text{P}_y\text{S}_z$, $0 < x < 3$, $0 < y < 3$, $0 < z < 7$) 如 LiI - Li_2S - P_2S_5 , 或它们的混合物。具有锂离子电导率的无机粒子的具体实例包括 $(\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5})\text{TiO}_3$ 、 $\text{Li}_{2x}\text{Ca}_{0.5-x}\text{TaO}_3$ 、 $\text{Li}_{0.2}[\text{Ca}_{1-y}\text{Sr}_y]_{0.4}\text{TaO}_3$ 、 $\text{Li}_6\text{BaLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ 、

Li_3VO_4 、 $\text{Li}_3\text{PO}_4/\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{S-GeS}_2\text{-P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S-GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5\text{-SiS}_2$ 等。

[0054] 特别地,在上述无机粒子中, 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) 或二氧化铪 (HfO_2) 具有 100 或更大的高介电常数,并且由于施用预定压力引起的伸长或压缩时产生的电荷而展示出压电性,导致两表面之间的电势差。因此,所述具有压电性的粒子可防止由外部冲击产生的两电极之间的内部短路,从而可有助于改进电池的安全性。此外,具有高介电常数的无机粒子与具有锂离子电导率的无机粒子的结合可提供协同效应。

[0055] 虽然对无机粒子的尺寸无具体限制,但是无机粒子优选具有 $0.01\text{-}10\text{ }\mu\text{m}$ 的尺寸。如果尺寸小于 $0.01\text{ }\mu\text{m}$,则无机粒子具有较差的可分散性,以致有机 / 无机复合多孔涂层结构及物理特性不易控制。如果尺寸大于 $10\text{ }\mu\text{m}$,则得到的有机 / 无机复合多孔涂层在相同固体含量的情况下具有增加的厚度,导致机械性能变差。此外,所述过大的孔可增加重复充电 / 放电循环过程中内部短路的可能性。

[0056] 无机粒子以形成有机 / 无机复合多孔涂层的无机粒子与粘合剂聚合物的混合物的形式存在,以混合物总重量为 100 重量份计,优选以 $10\sim 99$ 重量份的量,并且更特别是以 $50\sim 95$ 重量份的量存在。如果无机粒子的含量小于 10 重量份,则粘合剂聚合物存在的量很大以致于无机粒子之间形成的间隙体积减小,从而降低了孔径和孔隙率,导致制得的电池的品质变差。如果无机粒子的含量大于 99 重量份,则所述聚合物含量太低以致于不能提供无机粒子之间的足够的粘合,导致最终形成的有机 / 无机复合多孔涂层的机械性能变差。

[0057] 本发明的有机 / 无机复合多孔涂层除无机粒子和粘合剂外,还可含有本领域技术人员已知的常规添加剂。

[0058] 虽然对通过将无机粒子和粘合剂聚合物的混合物涂敷至电极基质上而形成的有机 / 无机复合多孔涂层的结构没有具体限制,但是所述多孔涂层可具有以下两种结构类型中的任何一种。

[0059] 本发明的多孔涂层的第一个实施方案含有粘合剂聚合物层和具有可使锂离子从其中通过的孔的无机粒子,所述无机粒子被分别地分散在粘合剂聚合物层中而相互不连接。本发明的多孔涂层的第二个实施方案含有通过粘合剂聚合物相互连接并固定的多孔无机粒子,其中多孔无机粒子之间的间隙体积形成一个多孔结构。在一个特别优选的实施方案中,多孔结构在有机 / 无机复合多孔涂层和多孔无机粒子中形成。

[0060] 在第二个实施方案中,多孔无机粒子不仅用于通过所述互相连接的无机粒子之间的间隙体积形成孔,而且用于保持作为一种隔离物的有机 / 无机复合层的物理形状。

[0061] 对所述有机 / 无机复合多孔涂层的厚度没有具体限制。并且,可以独立地控制阴极和阳极上每一个涂层的厚度。根据本发明,优选控制涂层的厚度在 $1\sim 100\text{ }\mu\text{m}$ 、更优选 $1\sim 30\text{ }\mu\text{m}$ 的范围内,以便降低电池的内电阻。

[0062] 此外,有机 / 无机复合多孔涂层优选具有 $0.002\sim 10\text{ }\mu\text{m}$ 的孔径和 $5\sim 95\%$ 的孔隙率,但不限于此。

[0063] 根据本发明,电极的表面可以通过本领域技术人员已知的常规方法涂敷多孔无机粒子和粘合剂聚合物的混合物。在所述涂敷方法的一个优选实施方案中,将所述多孔无机

粒子添加到溶解有粘合剂的聚合物溶液中并与其混合,然后将该混合物涂敷在预先形成的电极基质上并进行干燥。

[0064] 在本说明书中,多孔无机粒子可根据本领域所用的常规方法进行制备,例如,自组装方法、溶胶-凝胶法、浓缩-干燥法、喷雾热解法、或它们的结合。尤其优选喷雾热解法。

[0065] 根据一个优选实施方案,多孔无机粒子可通过将无机前体和可热分解的化合物分散在一种分散介质中、雾化该无机前体溶液、并实施一个热分解及一个结晶过程进行制备。

[0066] 对无机前体没有具体限制,只要它们含有至少一种常规无机组分即可。例如,在制备氧化铝的情况下,可使用含铝的盐,例如硝酸铝、氯化铝、乙酸铝、硫酸铝等。而且,具有稳定分散相的纳米氧化铝例如气相氧化铝(fumed alumina)也可用作前体物质。

[0067] 对可热分解化合物无具体限制,只要它们在比无机粒子的熔化温度低的温度下能分解或热解即可。这样的实例包括聚合物或发泡剂。特别地,优选聚苯乙烯。虽然对可热分解化合物的形状也没有具体限制,但是均一孔的形成需要珠状化合物。

[0068] 为通过喷雾热解法制备多孔粒子,需要将已制备的均匀尺寸的、可热分解的珠体(例如,本发明中为聚苯乙烯)分散在无机前体溶液中。将所述前体溶液通过液态气溶胶发生器雾化,然后使获得的微滴通过一个高温反应器,进行干燥和热分解过程,并进行结晶从而生产出无机多孔粒子。

[0069] 对用于热处理的温度没有具体限制,只要其比无机化合物的熔点低并比可热分解化合物的分解温度高即可。热处理之后的可热分解化合物在反应器中全部分解,并且填充该化合物的部分变为孔。根据可热分解化合物的尺寸和混合比,得到的无机多孔粒子可具有不同的孔径和孔隙率。

[0070] 之后,添加无机多孔粒子并将其溶解在聚合物溶液中。在本说明书中,用于溶解聚合物的溶剂的非限制性实例包括丙酮、四氢呋喃、二氯甲烷、氯仿、二甲基甲酰胺、N-甲基-2-吡咯烷酮、环己烷、水,或它们的混合物。

[0071] 优选在将无机多孔粒子添加到制备的聚合物溶液中之后实施粉碎无机粒子的步骤。可使用常规粉碎方法,优选使用球磨机的方法。

[0072] 为控制最终形成的有机/无机复合多孔涂层的孔径、孔隙率和厚度,可适当控制可控制隔膜的孔的因素,例如孔径、孔隙率、尺寸(粒子直径)、无机多孔粒子的含量、及无机多孔粒子与粘合剂聚合物的组合(混合)比。例如,随着无机粒子(I)与聚合物(P)的重量比(I/P)的增加,本发明的有机/无机复合多孔涂层的孔隙率也增加。因此,在固体含量(无机粒子的重量+粘合剂聚合物的重量)相同的情况下,有机/无机复合多孔涂层的厚度增加。此外,孔径的增加同无机粒子中孔的形成成比例。当无机粒子的尺寸(粒子直径)增加时,无机粒子之间的间隙距离增加,从而孔径增加。

[0073] 将制备的无机多孔粒子与粘合剂聚合物的混合物涂敷到制备的具有孔的多孔基质上,接着进行干燥,得到本发明的有机/无机复合多孔涂层。在本说明书中,关于涂敷步骤,可使用本领域技术人员已知的任何方法,包括浸涂、捋涂、辊涂、间歇涂敷(comma coating)或它们的结合。

[0074] 由于本发明的含有有机/无机复合多孔涂层的电极通过将涂层直接涂敷到电极基质的表面同时形成孔结构而形成——所述电极基质包括结合至集电器的电极活性材料粒子,因此所述电极活性材料层及所述有机/无机复合多孔涂层可相互固着并牢固地物理

地或有机地相互结合。因此,与机械性能相关的问题,例如脆性,可依靠电极基质和有机/无机复合多孔涂层之间优良的界面粘附力而改进。

[0075] 此外,本发明的复合电极含有:(a) 包括结合至集电器的电极活性材料粒子并形成孔结构的电极基质;(b) 在电极基质上形成并且具有孔结构的有机/无机复合多孔涂层;以及作为形成涂层的孔的一个因素并且其中具有许多孔的多孔无机粒子。上述每一个组成元素具有由孔形成的均一孔结构,所述孔具有可使被电解质溶剂分子溶剂化的锂离子通过的尺寸(见图7),并且孔结构保持相互独立,从而形成独特的三孔结构。因此,当用电解质使电极溶胀时,可显著降低界面阻力。并且,上述三孔结构促进了锂离子的传导,从而使电池品质的降低最小化(见图1)。

[0076] 本发明的含有有机/无机复合多孔涂层的电极不仅可用作电极,而且可用作电化学装置、优选锂二次电池中的隔膜。特别地,当用液态电解质进行溶胀时能够凝胶化的聚合物被用于有机/无机复合涂层中时,聚合物可在电解质注入时与电解质进行反应从而形成凝胶型有机/无机复合电解质。

[0077] 此外,本发明提供了一种含有一个阴极、一个阳极和一种电解质的电化学装置,其中阴极和阳极中的任何一个或两个是含有本发明的有机/无机复合多孔涂层的电极。

[0078] 所述电化学装置包括电化学反应发生在其中的任何装置,并且所述电化学装置的具体实例包括所有种类的原电池、二次电池、燃料电池、太阳能电池或电容器。特别地,所述电化学装置为锂二次电池,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。

[0079] 所述电化学装置可通过本领域技术人员已知的常规方法制备。在制备所述电化学装置的方法的一个实施方案中,形成具有一个阴极和一个阳极的电极组件,并将电解质注入所述电极组件中。虽然常规电化学装置通过在阴极和阳极之间插入一个隔膜进行组装,但本发明只使用含有有机/无机复合多孔涂层的电极。因此,可以根据本发明简化电化学装置的制备方法。

[0080] 对可与本发明的有机/无机复合多孔涂层结合应用的阴极、阳极和电解质无具体限制。可使用在常规电化学装置中通常使用的任何阴极、阳极和电解质。

[0081] 特别地,由于本发明的电极是也用作隔膜的整体式电极,因此不需要使用常规微孔隔膜。但是,根据制成的电化学装置的具体用途和特征,本发明的电极可与微孔隔膜结合应用。

具体实施方式

[0082] 现将对本发明优选实施方案进行详细描述。应该理解的是,以下实施例仅为说明性的,并且本发明不限于此。

[0083] [实施例1~3]

[0084] 实施例1

[0085] 1-1. 氧化铝多孔无机粒子的制备

[0086] 将硝酸铝——一种氧化铝前体化合物——溶解在作为溶剂的蒸馏水中至0.2M的浓度。硝酸铝完全溶解在蒸馏水之后,将预先形成的具有100nm直径的聚苯乙烯珠粒以基于待制备的氧化铝重量计3重量份的量添加到该溶液中,并剧烈搅拌该混合物。图8为

由 SEM 摄取的聚苯乙烯珠粒的照片。将按以上所述得到的前体溶液引入喷雾热解体系中从而提供多孔氧化铝无机粒子。图 2 和 8 为由 SEM 摄取的多孔氧化铝粒子的照片。

[0087] 1-2. 含有有机 / 无机复合多孔涂层的电极的制备

[0088] 向溶剂 N- 甲基 -2- 吡咯烷酮 (NMP) 中添加 96 重量 % 的碳粉作为阳极活性材料、3 重量 % 的 PVdF (聚偏 1,1- 二氟乙烯) 作为粘合剂和 1 重量 % 的炭黑作为导电试剂,从而形成阳极混合浆体。将该浆体涂敷到具有约 10 μm 厚度的作为阳极集电器的 Cu 箔上,然后干燥从而形成阳极。然后,将该阳极进行辊轧。

[0089] 向溶剂 N- 甲基 -2- 吡咯烷酮 (NMP) 中添加 92 重量 % 的锂钴复合氧化物作为阴极活性材料、4 重量 % 的炭黑作为导电试剂和 4 重量 % 的 PVDF 作为粘合剂,从而形成阴极浆体。将该浆体涂敷到具有约 20 μm 厚度的作为阴极集电器的 Al 箔上,然后干燥从而形成阴极。然后,将该阴极进行辊轧。

[0090] (电极表面涂敷)

[0091] 将具有 20 ~ 25MPa^{1/2} 的溶度参数的约 5 重量 % 的 PVdF-CTFE 聚合物 (聚偏 1,1- 二氟乙烯 - 氯三氟乙烯共聚物) 添加到丙酮中并在 50℃ 下用约 12 小时或更长时间在其中溶解,从而提供聚合物溶液。向该预先制成的聚合物溶液中,添加基于固体含量计 20 重量 % 的量的按实施例 1-1 中所述得到的具有 100nm 平均孔径和 50% 孔隙率 (参见图 2) 的多孔 Al₂O₃ 粉末,并且将该多孔 Al₂O₃ 粉末通过使用球磨机进行粉碎和分散达 12 小时或更长时间,从而提供浆体。在该浆体中,多孔 Al₂O₃ 粒子的粒子直径可根据该珠粒的尺寸 (粒度) 和球磨时间进行控制。在该实施例中,将多孔 Al₂O₃ 粒子粉碎成约 1 μm 的尺寸从而提供浆体。然后,将该浆体经由一个浸涂过程涂敷到预先形成的阴极和阳极的表面至约 15 μm 的厚度,并进行干燥,从而提供含有有机 / 无机复合多孔涂层的电极。

[0092] 图 6 和 7 分别为由 SEM 摄取的含有使用多孔粒子的有机 / 无机复合多孔涂层的电极的照片和电极表面的照片。通过使用孔度计测量孔径和孔隙率之后,在电极上形成的有机 / 无机复合多孔涂层具有 0.49 μm 的孔径、60% 的孔隙率,并且其结构如图 7 中所示。

[0093] 1-3. 锂二次电池的制备

[0094] 组装按实施例 1-2 中所述得到的阳极和阴极从而提供一个电极组件,并将含有溶于 30/20/50 的重量比 (EC/PC/DEC) 的 EC、PC 和 DEC 的 1M 六氟磷酸锂 (LiPF₆) 的电解质注入其中,从而提供锂二次电池。

[0095] 实施例 2

[0096] 除使用具有 22 ~ 30MPa^{1/2} 的溶度参数的 PVDF-HFP 代替 PVDF-CTFE 外,重复实施例 1,从而提供一个含有有机 / 无机复合多孔涂层 (PVdF-HFP/ 多孔 Al₂O₃) 的电极和使用该电极的锂二次电池。通过使用孔度计测量孔径和孔隙率之后,在电极上形成的有机 / 无机复合多孔涂层具有 0.51 μm 的孔径和 62% 的孔隙率。

[0097] 实施例 3

[0098] 除用具有与多孔 Al₂O₃ 粉末相同孔径和孔隙率的多孔 TiO₂ 粉末代替多孔 Al₂O₃ 粉末之外,重复实施例 1,从而提供一个含有有机 / 无机复合多孔涂层 (PVdF-CTFE/TiO₂) 的电极和使用该电极的锂二次电池。通过使用孔度计测量孔径和孔隙率之后,在电极上形成的有机 / 无机复合多孔涂层具有 0.37 μm 的孔径和 65% 的孔隙率。

[0099] [对照实施例 1 ~ 3]

[0100] 对照实施例 1

[0101] 除不使用多孔粒子而是使用具有相同组成的非多孔粒子（见图 3）之外，电极和锂二次电池以与实施例 1 中所述相同的方式提供。通过使用孔度计测量孔径和孔隙率之后，在电极上形成的有机 / 无机复合多孔涂层具有 $0.43\ \mu\text{m}$ 的孔径和 53% 的孔隙率。

[0102] 对照实施例 2

[0103] 除使用常规电极和 PP/PE/PP 隔膜代替有机 / 无机复合多孔涂层之外，锂二次电池以与实施例 1 中所述相同的方式提供。

[0104] 图 5a 和 5b 为由 SEM 摄取的展示 PP/PE/PP 的表面和剖面的照片，并且所述隔膜具有约 40% 的孔隙率。

[0105] 对照实施例 3

[0106] 除使用具有 1nm 孔径和 33% 孔隙率的沸石代替多孔无机粒子 (Al_2O_3) 外，重复实施例 1，从而提供一个含有有机 / 无机复合多孔涂层的电极和使用该电极的锂二次电池。图 4 为由 SEM 摄取的具有 1nm 孔径的沸石的照片。

[0107] 通过使用孔度计测量孔径和孔隙率之后，在电极上形成的有机 / 无机复合多孔涂层具有 $0.37\ \mu\text{m}$ 的孔径和 68% 的孔隙率。

[0108] 实验实施例 1：多孔无机粒子的表征

[0109] 实施以下试验来表征实施例 1 和 2 中所用多孔无机粒子 (Al_2O_3)。

[0110] 作为对照试验，使用具有与所述多孔粒子相同组成并用于对照实施例 1 中的非多孔 Al_2O_3 ，和对照实施例 3 中所用的沸石。

[0111] 首先，通过 SEM（扫描电子显微镜检术）观测粒子的形状。观测之后，发现对照实施例 1 中所用非多孔 Al_2O_3 粒子没有孔并且以一种不规则形式存在（见图 3）。即使对照实施例 3 中所用沸石有孔，也可看到所述孔太小以致不能由 SEM 观测到（见图 4）。相反，本发明实施例中所用多孔 Al_2O_3 粒子具有球形粒子的形状并且在粒子表面和其内部均含有孔（见图 2 和 8）。

[0112] 以上形态特征可通过表面积分析来确定。通过氮吸附法确定每一个粒子的表面积之后，发现对照实施例 1 中所用非多孔 Al_2O_3 粒子具有低达 $6.4\text{m}^2/\text{g}$ 的表面积，而实施例 1 和 2 中所用多孔 Al_2O_3 粒子具有 $33.9\text{m}^2/\text{g}$ 的表面积（见表 1），其同非多孔粒子的表面积相比增加了约 5 倍。可以估计到，所述表面积增的加源于多孔 Al_2O_3 粒子中存在的孔。

[0113] 实验实施例 2：有机 / 无机复合多孔涂层的表征

[0114] 实施以下试验来对在本发明的电极上形成的有机 / 无机复合多孔涂层进行表面分析。

[0115] 2-1. 表面分析 (SEM)

[0116] 对实施例 1 的含有多孔 Al_2O_3 /PVdF-CTFE 涂层的复合电极进行表面分析。

[0117] 当通过使用扫描电子显微镜检术 (SEM) 进行分析时，实施例 1 的复合电极展示出由电极基质中和含有 Al_2O_3 粒子的有机 / 无机复合多孔涂层中具有 $1\ \mu\text{m}$ 或更小尺寸的孔形成的均一的孔结构（见图 7）。并且，可以看到，多孔粒子中具有孔。

[0118] 2-2. 物理特性的分析

[0119] 使用实施例 1 的含有多孔 Al_2O_3 /PVdF-CTFE 涂层的复合电极作为试样。对照试验使用的是对照实施例 1 的含有非多孔 Al_2O_3 /PVdF-CTFE 涂层的复合电极、对照实施例 2 的常

规聚乙烯隔膜,和对照实施例 3 的含有使用具有约 1nm 孔径的微孔(如 IUPAC 所定义)的沸石的有机/无机复合多孔涂层的电极。

[0120] 下表 1 展示了同具有相同厚度的对照实施例 1~3 的涂层特征相比的实施例 1 的有机/无机复合多孔涂层的特征。如表 1 中所见,实施例 1 的使用多孔无机粒子的有机/无机复合多孔涂层的每单位面积的重量相当于对照实施例 1 的使用非多孔无机粒子的有机/无机复合多孔涂层的每单位面积重量的一半或更少。并且,同对照实施例 1 的涂层相比,实施例 1 的复合多孔涂层具有更高的孔隙率和更高的离子电导率(见表 1)。特别地,所述有机/无机复合多孔涂层同含有具有 1nm 尺寸微孔的多孔涂层的对照实施例 3 相比展示出更高的孔径和孔隙率。

[0121] 此外,测量每一个试样和对照样的离子电导率。在本说明书中,通过以下步骤由 AC 阻抗测定法测定离子电导率:在具有单位面积的不锈钢(SUS)电极之间放置实施例 1 和对照实施例 1~3 的复合电极或隔膜,用电解质使所述隔膜或复合电极充分溶胀,并且用 SUS 电极密封隔膜或复合电极同时使它们相互紧密接触。实际上,可以看到的是,实施例 1 的使用多孔无机粒子的有机/无机复合多孔涂层具有优良的离子电导率(见表 1)。这表明孔是由有机/无机复合多孔涂层中无机粒子之间的间隙体积形成的,以及表明存在于多孔无机粒子中的孔结构促进了溶剂化的锂离子的运动和传导,导致了离子电导率的显著改进。因此,可以预期,所述改进的离子电导率会导致电池品质的改进。

[0122] [表 1]

[0123]

	实施例 1	对照实施例 1	对照实施例 2	对照实施例 3
BET 表面积 (无机粒子)	33.9	6.4		90
密度 (无机粒子)	2.71	4.08		2.2
涂层厚度(μm)	5	5		5
涂层重量(g/m^2)	3.94	8.4		5.4
孔隙率(%)	77.5	46.8	35	65
离子电导率(S/cm)	4.8×10^{-4}	2.5×10^{-4}	2.0×10^{-4}	2.8×10^{-4}

[0124] 2-3. 多孔无机粒子和有机/无机复合多孔涂层之间相互关系的分析

[0125] 使用实施例 1 的含有多孔 Al_2O_3 /PVdF-CTFE 涂层的复合电极作试样。

[0126] 测定了有机/无机复合多孔涂层的物理特性例如负载量、空气渗透性和孔隙率作为多孔无机粒子的含量的函数。测定之后,可以看到,随着以用于形成涂层的粘合剂聚合物和多孔无机粒子的混合物为 100 重量%计的多孔无机粒子含量增加,有机/无机复合涂层的重量降低(见图 9)。此外,可以看到,随多孔无机粒子含量的增加,有机/无机复合多孔

涂层的孔隙率增加而其空气渗透性降低（见图 9 和 10）。

[0127] 实验实施例 3：电极收缩率的评估

[0128] 为评估高温下的电极收缩率，使用实施例 1 的电极作为试样，并使用对照实施例 1 的电极和对照实施例 2 的 PP/PE/PP 隔膜作为对对照样。

[0129] 在 150℃的高温下贮存 1 小时后，检查每一个试样和对对照样的热收缩率。对照实施例 2 的聚烯烃基隔膜产生约 60%的热收缩率，并且沿制备隔膜过程中施用拉力的方向表现出严重的收缩（见表 2）。相反，实施例 1 和对照实施例 1 的含有有机 / 无机复合多孔涂层的电极在高温贮存之前和之后均未表现出收缩。

[0130] [表 2]

[0131]

	实施例 1	对照实施例 1	对照实施例 2
收缩率	0%	0%	60%

[0132] 实验实施例 4：锂二次电池品质的评估

[0133] 实施以下实验是为了通过测量每一个电池的电容和充电率（C-rate）特征来评估实施例 1 和对照实施例 1 和 2 的每一个锂二次电池的品质。

[0134] 将每一个具有 760mAh 电容的电池在 0.2C、0.5C、1C 和 2C 的放电速率下进行循环。下表 3 展示了每一个电池的放电容量，该容量基于充电率特征进行表达。

[0135] 试验之后，可以看到，同对照实施例 1 的使用常规非多孔粒子的电池相比，实施例 1 的使用多孔无机粒子的锂二次电池表现出优良的充电率特征。并且，在充电率特征方面，实施例 1 的电池可与对照实施例 2 的使用常规隔膜的电池相匹敌（见表 3）。

[0136] [表 3]

[0137]

	实施例 1 (mAh)	对照实施例 1 (mAh)	对照实施例 2 (mAh)
0.2C	760	755	759
0.5C	757	751	757
1C	744	739	745
2C	694	686	695

[0138] 实验实施例 5：锂二次电池安全性的评估

[0139] 实施以下试验来评估实施例 1 和对照实施例 1 和 2 的每一个锂二次电池的安全性。将每一个电池在 150℃和 160℃的高温下贮存 1 小时。表 4 展示了贮存之后每一个电池的情况。

[0140] 试验之后，不论形成有机 / 无机复合多孔涂层的无机粒子的孔隙率如何，实施例 1 和对照实施例 1 的使用含有有机 / 无机复合多孔涂层的电极的每一个电池在高温贮存条件下未发生起火和燃烧，从而显示出优良的安全性。但是，对照实施例 2 的使用常规隔膜的电

池在相同条件下发生起火和燃烧（见表 4）。

[0141] [表 4]

[0142]	热箱 (°C/1hr)	
	150°C	160°C
[0143]	实施例 1	通过
	对照实施例 1	通过
	对照实施例 2	未通过

[0144] 工业适用性

[0145] 从上述内容中可以看到，能够替代常规隔膜的本发明的有机 / 无机复合多孔涂层使用具有可使锂离子从其中通过的孔的多孔无机粒子。因此，本发明的有机 / 无机复合多孔涂层提供了锂离子传导的另一路径和用电解质浸渍的另一空间，从而导致电池品质的改进。并且，本发明的有机 / 无机复合多孔涂层具有减少的重量，从而可增加每单位重量的能量密度。此外，本发明的有机 / 无机复合多孔涂层在高温贮存条件下未发生热收缩，并且即使在高温贮存条件下也可防止阴极和阳极之间的内部短路，从而可改进电化学装置的安全性。

[0146] 虽然已对本发明的多种优选实施方案为说明之目的进行了描述，但是本领域的技术人员将认识到的是，在未偏离所附权利要求书中公开的本发明范围和主旨的情况下，各种改变、添加和取代均是可行的。

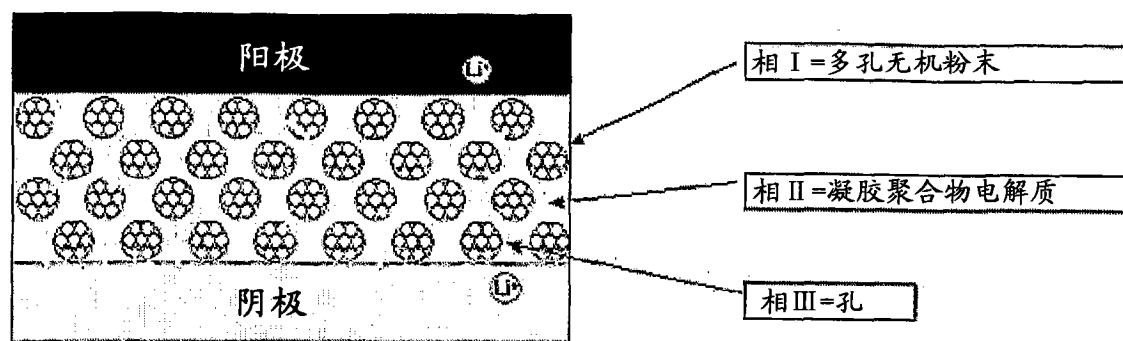


图 1



图 2



图 3



图 4

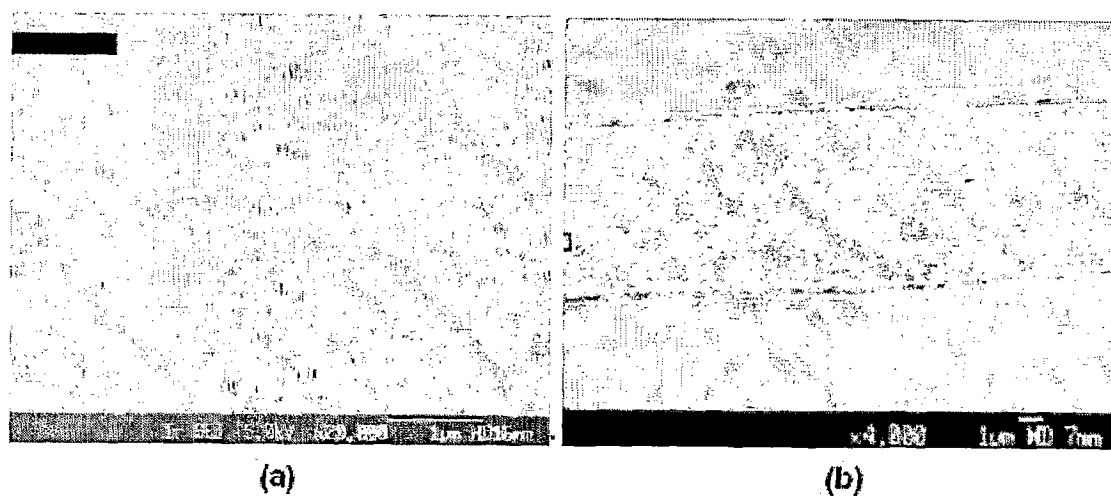


图 5

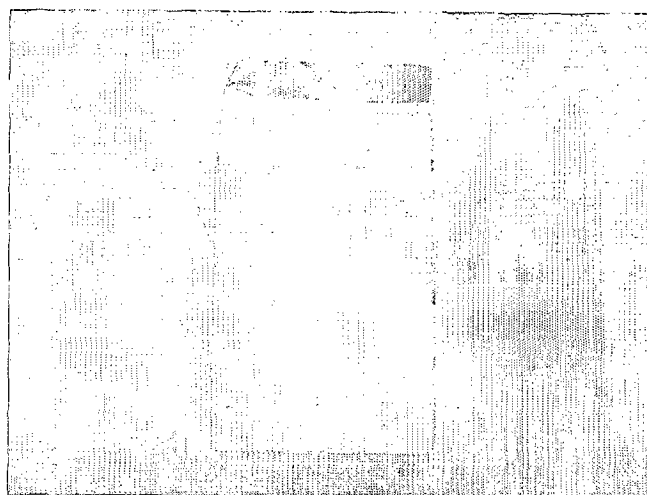


图 6

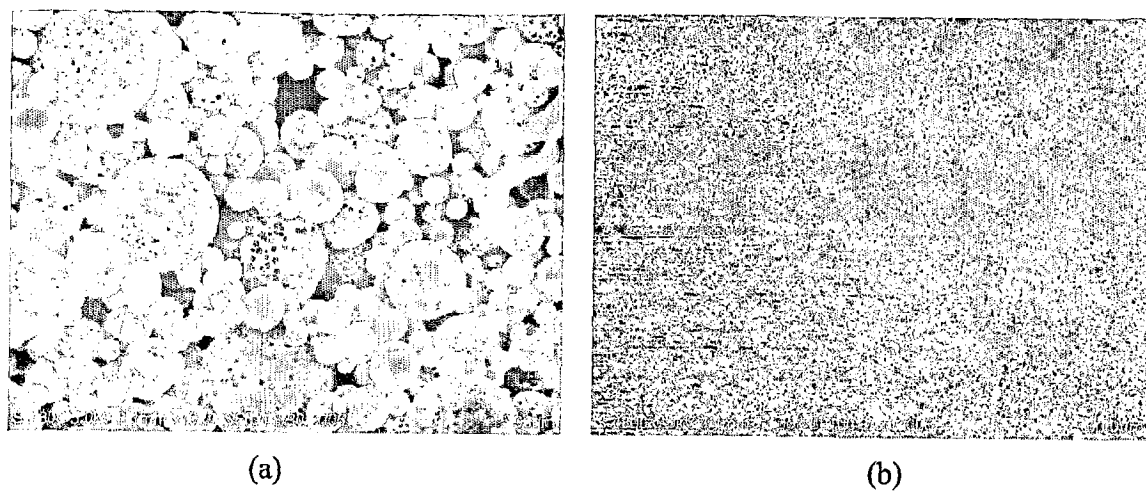


图 7

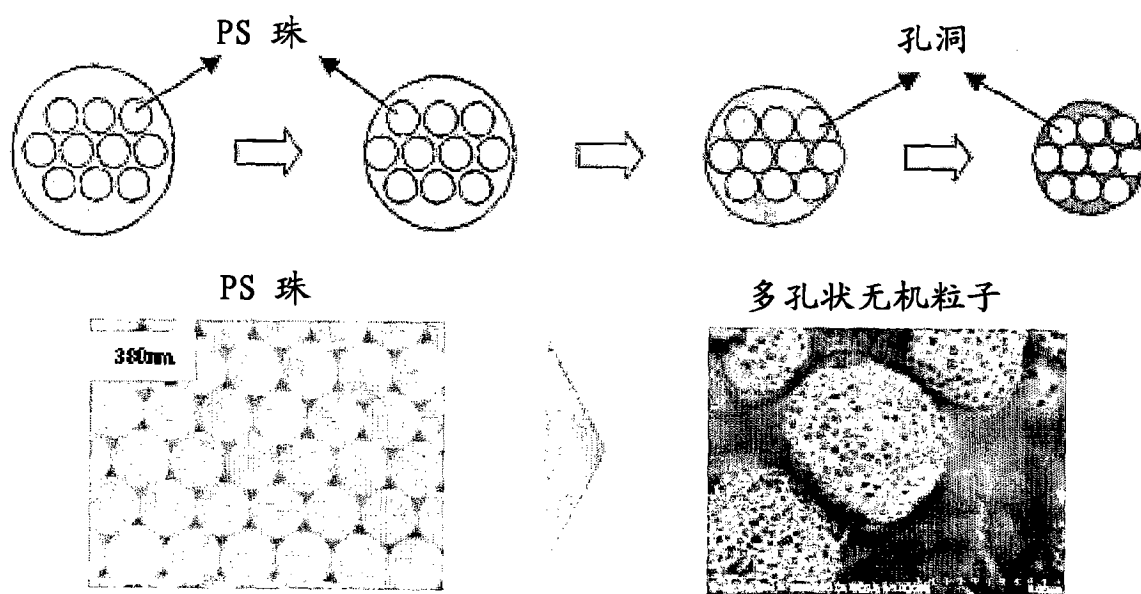


图 8

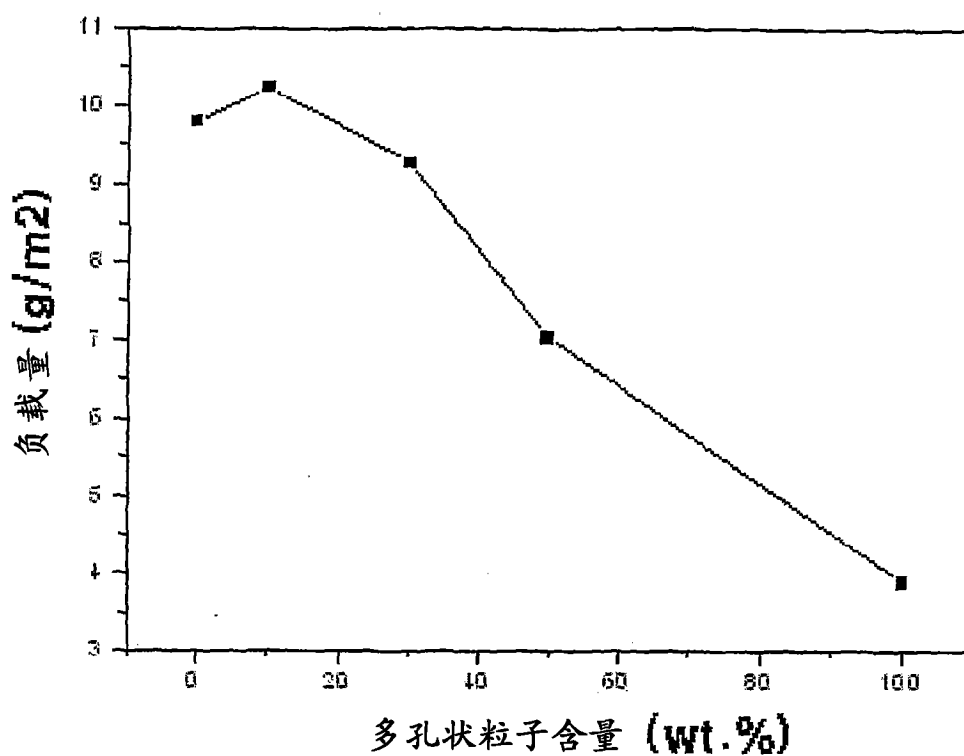


图 9

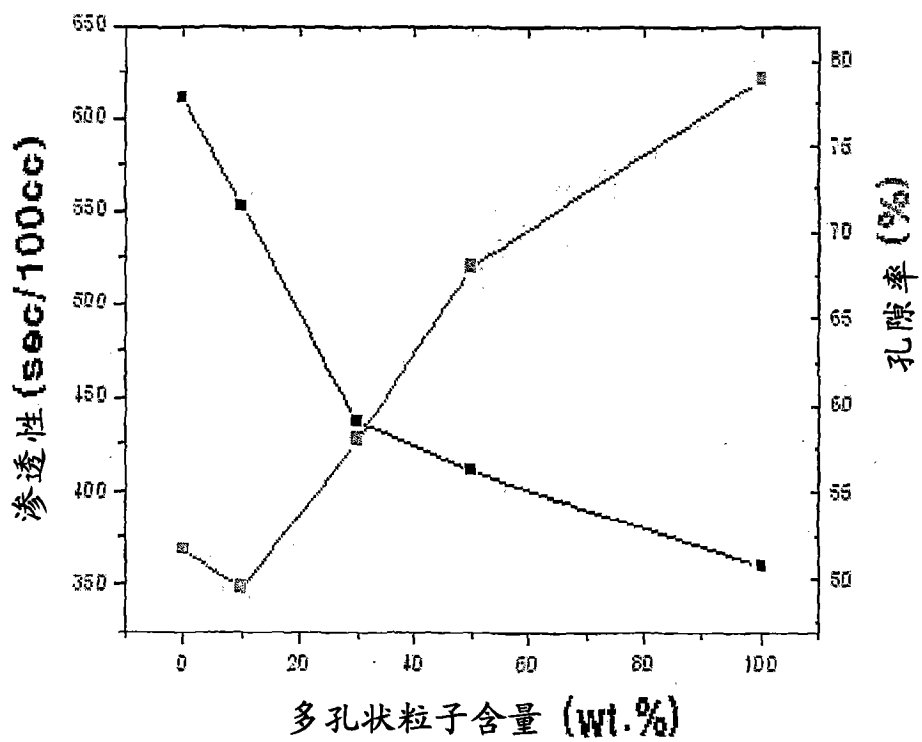


图 10