



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200580027284.2

[45] 授权公告日 2010年3月10日

[11] 授权公告号 CN 100593872C

[22] 申请日 2005.8.17

[21] 申请号 200580027284.2

[30] 优先权

[32] 2004.9.2 [33] KR [31] 10-2004-0070096

[32] 2004.9.2 [33] KR [31] 10-2004-0070095

[32] 2005.2.3 [33] KR [31] 10-2005-0009999

[86] 国际申请 PCT/KR2005/002674 2005.8.17

[87] 国际公布 WO2006/025662 英 2006.3.9

[85] 进入国家阶段日期 2007.2.12

[73] 专利权人 株式会社 LG 化学

地址 韩国首尔

[72] 发明人 龙贤姮 李相英 金锡九 安淳昊

石正敦

[56] 参考文献

US4637990A 1987.1.20

CN1423363A 2003.6.11

JP56-32674A 1981.4.2

EP1049188A1 2000.11.2

US6281257B1 2001.8.28

US5707567A 1998.1.13

JP11-80395A 1999.3.26

审查员 赵 慧

[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 刘 慧 杨 青

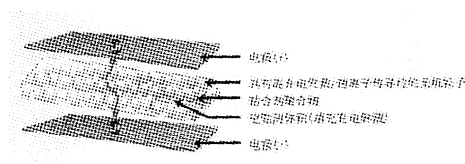
权利要求书 3 页 说明书 25 页 附图 2 页

[54] 发明名称

有机/无机复合多孔薄膜和由其制备的电化学
装置

[57] 摘要

本发明公开了有机/无机复合多孔薄膜，其包括：(a)无机粒子；和(b)在无机粒子的表面的一部分或全部上形成的粘合剂聚合物涂层，其中无机粒子通过粘合剂聚合物在自身之间互连和固定，无机粒子之间的空隙间体积形成微孔结构。本发明还公开了制造这种薄膜的方法和包括这种薄膜的电化学装置。包括有机/无机复合多孔薄膜的电化学装置表现出提高的安全性和性能。



1. 用于电化学装置隔膜的有机/无机复合多孔薄膜，其包括：
(a) 无机粒子，其具有在 $0.001\mu\text{m}$ 和 $10\mu\text{m}$ 之间的尺寸；和
(b) 在无机粒子的表面的一部分或全部上形成的粘合剂聚合物涂层，其中无机粒子通过粘合剂聚合物在自身之间互连和固定，无机粒子之间的空隙间体积形成微孔结构，
其中所述粘合剂聚合物具有在 15 和 $45\text{MPa}^{1/2}$ 之间的溶解度参数，
所述无机粒子为选自以下中的至少一种：(a) 介电常数为 5 以上的无机粒子，和 (b) 具有锂离子传导性的无机粒子；
且其中以无机粒子和粘合剂聚合物的混合物为 $100\text{wt}\%$ 计，所述无机粒子在所述混合物中的含量为 $50\text{-}99\text{wt}\%$ 。

2. 根据权利要求 1 的薄膜，其中介电常数为 5 以上的无机粒子为：
 BaTiO_3 ； $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ ； $\text{Pb}(\text{Mg}_3\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ ； HfO_2 ； SrTiO_3 ； SnO_2 ；
 CeO_2 ； MgO ； NiO ； CaO ； ZnO ； ZrO_2 ； Y_2O_3 ； Al_2O_3 ； TiO_2 或 SiC 。

3. 根据权利要求 1 的薄膜，其中具有锂离子传导性的无机粒子为选自以下中的至少一种：

Li_3PO_4 ；

$\text{Li}_x\text{Ti}_y(\text{PO}_4)_3$ ，其中 $0 < x < 2$ ， $0 < y < 3$ ；

$\text{Li}_x\text{Al}_y\text{Ti}_z(\text{PO}_4)_3$ ，其中 $0 < x < 2$ ， $0 < y < 1$ ， $0 < z < 3$ ；

$(\text{LiAlTiP})_x\text{O}_y$ 型玻璃，其中 $0 < x < 4$ ， $0 < y < 13$ ；

$\text{Li}_x\text{La}_y\text{TiO}_3$ ，其中 $0 < x < 2$ ， $0 < y < 3$ ；

$\text{Li}_x\text{Ge}_y\text{P}_z\text{S}_w$ ，其中 $0 < x < 4$ ， $0 < y < 1$ ， $0 < z < 1$ ， $0 < w < 5$ ；

Li_xN_y ，其中 $0 < x < 4$ ， $0 < y < 2$ ；

$\text{Li}_x\text{Si}_y\text{S}_z$ ，其中 $0 < x < 3$ ， $0 < y < 2$ ， $0 < z < 4$ ；和

$\text{Li}_x\text{P}_y\text{S}_z$ ，其中 $0 < x < 3$ ， $0 < y < 3$ ， $0 < z < 7$ 。

4. 根据权利要求 1 的薄膜，其中粘合剂聚合物具有在 -200°C 和 200

°C之间的玻璃化转变温度 (T_g)。

5. 根据权利要求1的薄膜, 其中粘合剂聚合物为选自以下中的至少一种: (偏二氟乙烯-六氟丙烯)共聚物、(偏二氟乙烯-三氯乙烯)共聚物、聚甲基丙烯酸甲酯、聚丙烯腈、聚乙烯吡咯烷酮、聚乙酸乙烯酯、(乙烯-乙酸乙烯酯)共聚物、聚氧化乙烯、醋酸纤维素、醋酸丁酸纤维素、醋酸丙酸纤维素、氰基乙基普鲁兰多糖、氰基乙基聚乙烯醇、氰基乙基纤维素、氰基乙基蔗糖、普鲁兰多糖、羧甲基纤维素、丙烯腈-苯乙烯-丁二烯共聚物和聚亚酰胺。

6. 根据权利要求1的薄膜, 其具有在 $0.001\mu\text{m}$ 和 $10\mu\text{m}$ 之间的孔尺寸。

7. 根据权利要求1的薄膜, 其具有在 5%和 95%之间的孔隙率。

8. 根据权利要求1的薄膜, 其具有在 $1\mu\text{m}$ 和 $100\mu\text{m}$ 之间的厚度。

9. 电化学装置, 包括:

(a) 正极;

(b) 负极;

(c) 插在正极和负极之间的如权利要求 1-8 中任一项所述的有机/无机复合多孔薄膜; 和

(d) 电解液。

10. 根据权利要求9的电化学装置, 其为锂二次电池。

11. 根据权利要求9的电化学装置, 其还包括微孔隔膜。

12. 根据权利要求11的电化学装置, 其中微孔隔膜为聚烯烃基隔膜, 或熔点为 200°C 以上的选自以下的至少一种多孔衬底: 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、聚亚酰胺、聚醚醚酮、聚醚砜、聚苯醚、聚苯硫醚和聚乙烯萘。

13. 制造如权利要求 1-8 中任一项所述的有机/无机复合多孔薄膜的方法，其包括步骤：

(a) 将粘合剂聚合物溶解在溶剂中形成聚合物溶液，所述粘合剂聚合物具有在 15 和 45MPa^{1/2} 之间的溶解度参数；

(b) 向由步骤 (a) 得到的聚合物溶液中加入无机粒子并混合它们，所述无机粒子具有在 0.001 μ m 和 10 μ m 之间的尺寸；和

(c) 在衬底上涂敷由步骤 (b) 得到的无机粒子和粘合剂聚合物的混合物，然后干燥，然后分开衬底，

其中所述无机粒子为选自以下中的至少一种：(a) 介电常数为 5 以上的无机粒子，和 (b) 具有锂离子传导性的无机粒子；

且其中以无机粒子和粘合剂聚合物的混合物为 100wt% 计，所述无机粒子在所述混合物中的含量为 50-99wt%。

有机/无机复合多孔薄膜和由其制备的电化学装置

技术领域

本发明涉及一种新型的有机/无机复合多孔薄膜，与常规聚烯烃基隔膜相比，其表现出优异的热安全性和锂离子传导性以及高的电解质溶胀程度，并涉及包括它的电化学装置，该装置能确保安全性并具有提高的性能。

背景技术

最近，对能量储存技术的兴趣日益增加。电池已被普遍用作移动电话、小型可携式摄象机、笔记本电脑、PC 和电动车中的能源，导致对它们的广泛研究和开发。关于这一点，电化学装置是最为关注的主题。尤其是可再充电二次电池的开发成为关注的焦点。

二次电池为能借助化学能和电能之间的可逆互换来反复充电和放电循环的化学电池，并可分成 Ni-MH 二次电池和锂二次电池。锂二次电池包括二次锂金属电池、锂二次离子电池、锂二次聚合物电池、锂二次离子聚合物电池等。

由于锂二次电池具有比使用含水电解质的常规电池（如 Ni-MH 电池）高的驱动电压和能量密度，因此许多制造公司在商业上制造它们。但是，大多数锂二次电池具有不同的安全特性，这取决于几种因素。电池的安全性评价和保证是要考虑的非常重要的因素。因此，安全标准对电池安全性在着火和燃烧方面有严格限制。

为了防止正极和负极之间的短路，目前使用的锂离子电池和锂离子聚合物电池使用聚烯烃基隔膜。但是，由于这种聚烯烃基隔膜具有 200℃ 或更低的熔点，因此它们存在缺陷，即当电池温度因内部和/或外

部因素而升高时，它们会收缩或熔化，导致体积变化。因此，存在由薄膜的收缩或熔化引起的正极和负极之间短路的很大可能性，从而导致意外事故，如由电能散发引起的电池爆炸。因此，必需提供一种在高温下不会引起热收缩的隔膜。

为了解决与聚烯烃基隔膜有关的上述问题，已进行了使用无机材料用作常规隔膜替代物开发电解质的多种尝试。这种电解质可大致被分成两类。第一类是通过单独使用具有锂离子传导性的无机粒子或通过使用与聚合物基质混合的具有锂离子传导性的无机粒子得到的固体复合电解质。参见日本公开专利 No.2003-022707、[“Solid State Ionics” -vol.158, n.3, p.275, (2003)]、[“Journal of Power Sources” -vol.112, n.1, p.209, (2002)]、[“Electrochimica Acta” -vol.48, n.14, p.2003, (2003)]等。但是，已知这种复合电解质是不可取的，因为与液体电解质相比，它们具有低的离子传导性，并且当它们被混合时，无机材料和聚合物之间的界面电阻高。

第二类是通过使具有锂离子传导性的无机粒子与由聚合物和液体电解质形成的凝胶聚合物电解质混合或不混合得到的电解质。在这种情况下，引入比聚合物和液体电解质数量小的无机材料，因此其仅仅具有辅助由液体电解质产生的锂离子传导性的补充功能。

但是，由于按如上所述制备的电解质在其中没有孔，或即使有的话，也只是具有通过引入人工增塑剂形成的大小为几个埃（Å）的孔和低的孔隙率，因此电解质不能充分地用作隔膜，导致电池性能降低。

发明内容

我们发现，通过使用（1）无机粒子和（2）粘合剂聚合物形成的有机/无机复合多孔薄膜能改善常规聚烯烃基隔膜差的热安全性。另外，我们发现，由于有机/无机复合多孔薄膜具有由存在于薄膜中的无机粒子形成的微孔结构，因此它能提供增加的液体电解质能渗入的空间体

积，导致锂离子传导性和电解质溶胀程度的提高。因此，有机/无机复合多孔薄膜能提高使用它作为隔膜的电化学装置的性能和安全性。

因此，本发明的目的是提供能提高电化学装置的性能和安全性的有机/无机复合多孔薄膜、制造它的方法和包括它的电化学装置。

根据本发明的一个方面，提供有机/无机复合多孔薄膜，其包括：
(a) 无机粒子；和 (b) 在无机粒子的表面的一部分或全部上形成的粘合剂聚合物涂层，其中无机粒子通过粘合剂聚合物在自身之间互连和固定，无机粒子之间的空隙间体积形成微孔结构。还提供包括它的电化学装置（优选锂二次电池）。

根据本发明的另一个方面，提供制造有机/无机复合多孔薄膜的方法，其包括步骤：
(a) 将粘合剂聚合物溶解到溶剂中形成聚合物溶液；
(b) 向由步骤 (a) 得到的聚合物溶液中加入无机粒子并混合它们；
和 (c) 在衬底上涂敷由步骤 (b) 得到的无机粒子和粘合剂聚合物的混合物，然后干燥，然后分开衬底。

下文中，将更详细地说明本发明。

本发明特征在于提供新型的有机/无机复合多孔薄膜，其足够用作隔膜来防止电池正极和负极之间的电接触和使离子从中通过，并表现出优异的热安全性、锂离子传导性和高的电解质溶胀程度。

通过使用无机粒子和粘合剂聚合物得到有机/无机复合多孔薄膜。由无机粒子之间的空隙间体积形成的均匀耐热微孔结构允许有机/无机复合多孔薄膜用作隔膜。另外，如果使用在被液体电解质溶胀时能被凝胶化的聚合物作为粘合剂聚合物成分，则有机/无机复合多孔薄膜也可用作电解质。

有机/无机复合多孔薄膜的具体特征如下。

(1) 根据本发明的有机/无机复合多孔薄膜由于其中存在的无机粒子而表现出提高的热安全性。

换句话说, 尽管常规聚烯烃基隔膜由于它们具有 120-140°C 的熔点而在高温下引起热收缩, 但包括无机粒子和粘合剂聚合物的有机/无机复合多孔薄膜由于无机粒子的耐热性而不会引起热收缩。因此, 使用上述有机/无机复合多孔薄膜作为隔膜的电化学装置不会导致由正极和负极之间的内部短路引起的安全性降低, 即使在极端条件下, 如高温、过充电等。因此, 这种电化学装置与常规电池相比具有优异的安全性特性。

(2) 通过使用无机粒子和粘合剂聚合物形成的常规固体电解质没有孔结构, 或即使有的话, 也是具有孔尺寸为几个埃的不规则孔结构。因此, 它们不能充分用作锂离子可通过的隔片, 导致电池性能降低。相反, 根据本发明的有机/无机复合多孔薄膜具有由无机粒子之间的空隙间体积形成的均匀微孔结构, 如图 1 和 2 所示, 并且微孔结构允许锂离子平滑地从中经过。因此, 可通过微孔结构引入大量电解质, 从而得到高的电解质溶胀程度, 导致电池性能的提高。

(3) 可通过改变无机粒子的粒径和无机粒子与聚合物的混合比控制有机/无机复合多孔薄膜的孔尺寸和孔隙率。微孔结构随后充满液体电解质, 于是可大大降低无机粒子之间或无机粒子和粘合剂聚合物之间产生的界面阻力。

(4) 当有机/无机复合多孔薄膜中使用的无机粒子具有高的介电常数和/或锂离子传导性时, 无机粒子可提高锂离子传导性以及耐热性, 从而有助于电池性能提高。

(5) 当有机/无机复合多孔薄膜中使用的粘合剂聚合物为表现出高的电解质溶胀程度的那种时，在电池组装后注入的电解质可渗入到聚合物内，得到的包含渗入其中的电解质的聚合物具有传导电解质离子的能力。因此，与常规有机/无机复合电解质相比，根据本发明的有机/无机复合多孔薄膜可提高电化学装置的性能。另外，有机/无机复合多孔薄膜提供了优点，即与常规疏水聚烯烃基隔膜相比，与电池电解质的润湿性得到提高，并允许使用极性电池电解质。

(6) 最后，如果粘合剂聚合物为在被电解质溶胀时能凝胶化的那种，则聚合物与随后注入的电解质反应并凝胶化，从而形成凝胶型有机/无机复合电解质。与常规凝胶型电解质相比，这种电解质更易于生产，并表现出优异的离子传导性和高的电解质溶胀程度，从而有助于提高电池性能。

在根据本发明的有机/无机复合多孔薄膜中存在的一种组分是现有技术中目前使用的无机粒子。无机粒子允许在它们之间形成空隙间体积，借此用于形成微孔和保持如隔片的物理形状。另外，由于无机粒子特征在于它们的物理性质即使在 200°C 以上的高温下也不会变化，因此使用无机粒子的有机/无机复合多孔薄膜具有优异的耐热性。

对无机粒子的选择没有特殊限制，只要它们在电化学上是稳定的即可。换句话说，对可在本发明中使用的无机粒子没有特殊限制，只要它们在实际应用的电池的驱动电压（例如基于 Li/Li^+ 的 0-5V）范围内不会发生氧化和/或还原即可。特别地，优选使用具有尽可能高的离子传导性的无机粒子，因为这种无机粒子能提高离子传导性和电化学装置的性能。另外，当使用具有高密度的无机粒子时，它们在涂敷步骤中存在分散困难，并可增加要被制造的电池的重量。因此，优选使用具有尽可能低的密度的无机粒子。此外，当使用具有高介电常数的无机粒子时，它们会有助于增加电解质盐如锂盐在液体电解质中的溶解程度，从而提高电解质的离子传导性。

出于这些原因，优选使用具有 5 以上、优选 10 以上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。

具有 5 以上的介电常数的无机粒子的具体非限制性例子包括 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)、 $\text{Pb}(\text{Mg}_3\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ (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。

本文使用的“具有锂离子传导性的无机粒子”是指包含锂元素并具有传导锂离子而不会存储锂的能力的无机粒子。具有锂离子传导性的无机粒子可由于它们结构中存在的缺陷而传导和输送锂离子，因此可提高锂离子传导性和有助于提高电池性能。这种具有锂离子传导性的无机粒子的非限制性例子包括：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 $14\text{Li}_2\text{O-9Al}_2\text{O}_3\text{-38TiO}_2\text{-39P}_2\text{O}_5$ 、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($\text{Li}_x\text{Ge}_y\text{P}_z\text{S}_w$, $0 < x < 4$, $0 < y < 1$, $0 < z < 1$, $0 < w < 5$)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 、 SiS_2 型玻璃($\text{Li}_x\text{Si}_y\text{S}_z$, $0 < x < 3$, $0 < y < 2$, $0 < z < 4$)如 $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Li}_2\text{S-SiS}_2$ 、 P_2S_5 型玻璃($\text{Li}_x\text{P}_y\text{S}_z$, $0 < x < 3$, $0 < y < 3$, $0 < z < 7$) 如 $\text{LiI-Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ 或它们的混合物。

根据本发明，使用具有较高介电常数的无机粒子代替没有反应性或具有较低介电常数的无机粒子。此外，本发明还提供无机粒子作为隔膜的新用途。

从未用作隔膜的上述无机粒子例如 $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ (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)、二氧化铪(HfO_2)等具有 100 以上的高介电常数。无机粒子还具有压电性，因而

当它们在一定压力施加下被拉伸或压缩时，会因电荷形成而在两个表面之间产生电势。因此，无机粒子可防止两个电极之间的内部短路，从而有助于提高电池安全性。另外，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联合时，可得到协同效应。

通过控制无机粒子的尺寸、无机粒子的含量和无机粒子与粘合剂聚合物的混合比，根据本发明的有机/无机复合多孔薄膜可形成尺寸为几个微米的孔。还可以控制孔尺寸和孔隙率。

尽管对无机粒子的尺寸没有特殊限制，但无机粒子优选具有 0.001-10 μm 的尺寸，以便形成具有均匀厚度的薄膜和提供合适的孔隙率。当尺寸小于 0.001 μm 时，无机粒子具有差的分散性，从而不能容易地控制有机/无机复合多孔薄膜的物理性质。当尺寸大于 10 μm 时，得到的有机/无机复合多孔薄膜在相同的固体含量下具有增加的厚度，导致机械性能下降。此外，这种过度大的孔可能会增加反复充电/放电循环中产生内部短路的可能性。

以混合物的总重量为 100wt%计，形成有机/无机复合多孔薄膜的无机粒子和粘合剂聚合物的混合物中存在的无机粒子量为 50-99wt%，更尤其数量为 60-95wt%。当无机粒子的含量小于 50wt%时，就存在大量粘合剂聚合物使得无机粒子之间形成的空隙间体积减小，因此降低了孔尺寸和孔隙率，导致电池性能下降。当无机粒子的含量大于 99wt%时，聚合物含量低得不能在无机粒子之间提供足够的粘合，导致最终形成的有机/无机复合多孔薄膜的机械性能下降。

在根据本发明的有机/无机复合多孔薄膜中存在的另一成分为现有技术中目前使用的粘合剂聚合物。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 $^{\circ}\text{C}$ 和 200 $^{\circ}\text{C}$ 之间。具有如上所述的低 T_g 的粘合剂聚合物是优选的，因为它们能提高最终形成的薄膜的机械性能如柔性和弹性。聚合物用作在自身之间互连和稳定地固

定无机粒子的粘合剂，因此防止了最终形成的有机/无机复合多孔薄膜的机械性能降低。

当粘合剂聚合物具有离子传导性时，它还可进一步提高电化学装置的性能。但是，不是必需使用具有离子传导性的粘合剂聚合物。因此，粘合剂聚合物优选具有尽可能高的介电常数。因为盐在电解质中的离解程度取决于电解质中所用溶剂的介电常数，具有较高介电常数的聚合物可提高盐在本发明所用电解质中的离解程度。聚合物的介电常数可为 1.0-100（在 1kHz 的频率下测量），并优选 10 以上。

除了上述功能外，本发明中使用的粘合剂聚合物可进一步特征在于当被液体电解质溶胀时被凝胶化，因此表现出高的溶胀程度。因此，优选使用溶解度参数在 15 和 45 MPa^{1/2} 之间、更优选在 15 和 25 MPa^{1/2} 之间和在 30 和 45 MPa^{1/2} 之间的聚合物。因此，具有大量极性基团的亲水聚合物比疏水聚合物如聚烯烃更优选。当粘合剂聚合物具有小于 15 MPa^{1/2} 或大于 45 MPa^{1/2} 的溶解度参数时，难以被电池的常规液体电解质溶胀。

可在本发明中使用的粘合剂聚合物的非限制性例子包括(偏二氟乙烯-六氟丙烯)共聚物、(偏二氟乙烯-三氯乙烯)共聚物、聚甲基丙烯酸甲酯、聚丙烯腈、聚乙烯吡咯烷酮、聚乙酸乙烯酯、(乙烯-乙酸乙烯酯)共聚物、聚氧化乙烯、醋酸纤维素、醋酸丁酸纤维素、醋酸丙酸纤维素、氰基乙基普鲁兰多糖(pullulan)、氰基乙基聚乙烯醇、氰基乙基纤维素、氰基乙基蔗糖、普鲁兰多糖、羧甲基纤维素、丙烯腈-苯乙烯-丁二烯共聚物、聚亚酰胺或它们的混合物。其它材料可单独使用或联合使用，只要它们满足上述特征即可。

有机/无机复合多孔薄膜还可包括除了无机粒子和粘合剂聚合物以外的添加剂。

当通过使用无机粒子和粘合剂聚合物制造有机/无机复合多孔薄膜时，可通过三种实施方案实现薄膜，但不限于此。

第一种是通过使用无机粒子和粘合剂聚合物的混合物而没有辅助衬底时形成的有机/无机复合多孔薄膜。第二种是通过在具有孔的多孔衬底上涂敷混合物形成的有机/无机复合多孔薄膜，其中涂敷在多孔衬底上的薄膜包括通过多孔衬底的表面上或衬底的部分孔上涂敷无机粒子和粘合剂聚合物的混合物得到的活性层。第三种为通过在正极和/或负极上涂敷混合物形成的有机/无机复合多孔薄膜。第三种为整体电极和薄膜。

在根据本发明的有机/无机复合多孔薄膜的第二种实施方案中，对涂有无机粒子和粘合剂聚合物的混合物的衬底没有特殊限制，只要它为具有孔的多孔衬底即可。但是，优选使用熔点为 200℃ 以上的耐热多孔衬底。这种耐热多孔衬底可提高有机/无机复合多孔薄膜在外部和/或内部热冲击下的热安全性。可使用的熔点为 200℃ 以上的多孔衬底的非限制性例子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、聚亚酰胺、聚醚醚酮、聚醚砜、聚苯醚、polyphenylene sulfidro、聚乙烯萘或它们的混合物。但是，可使用其它耐热工程塑料，没有特殊限制。

尽管对多孔衬底的厚度没有特殊限制，但多孔衬底优选具有 1 和 100 μm 之间的厚度，更优选 5 和 50 μm 之间。当多孔衬底具有小于 1 μm 的厚度时，难以保持机械性能。当多孔衬底具有大于 100 μm 的厚度时，它可能会起电阻层的作用。

尽管对多孔衬底的孔尺寸和孔隙率没有特殊限制，但多孔衬底优选具有在 5% 和 95% 之间的孔隙率。孔尺寸（直径）优选为 0.01-50 μm ，更优选为 0.1-20 μm 。当孔尺寸和孔隙率分别小于 0.01 μm 和 5% 时，多孔衬底可能会起电阻层的作用。当孔尺寸和孔隙率分别大于 50 μm 和

95%时，难以保持机械性能。

多孔衬底可呈膜或纤维的形式。当多孔衬底为纤维状时，它可为形成多孔网的无纺布网（优选包括长纤维的纺粘型网或熔吹型网）。

纺粘过程通过一系列步骤连续进行，并提供通过加热和熔化、拉伸形成的长纤维，再通过热空气形成网。熔吹过程进行聚合物的纺丝，其中聚合物能通过具有几百个小孔的喷丝头形成纤维，并因此提供具有因直径为 $10\mu\text{m}$ 或更小的微纤维互连产生的蜘蛛网结构的三维纤维。

可在根据本发明的各种实施方案中形成的有机/无机复合多孔薄膜特征在于薄膜包括微孔结构。首先，通过单独使用无机粒子和聚合物的混合物形成的有机/无机复合多孔薄膜具有由用作载体以及隔片的无机粒子之间的空隙间体积形成的微孔结构。其次，通过在多孔衬底上涂敷混合物形成的有机/无机复合多孔薄膜具有因多孔衬底自身中存在的孔造成的既存在于衬底又存在于活性层中的孔结构和在衬底上形成的活性层中无机粒子之间的空隙间体积。最后，通过在电极表面上涂敷混合物得到的有机/无机复合多孔薄膜具有以与电极中电极活性材料颗粒形成的孔结构相同的方式由无机粒子之间的空隙间体积形成的均匀孔结构。因此，根据本发明的有机/无机复合多孔薄膜的任何实施方案都利用这种微孔结构而具有增加的电解质可渗入的空间体积。因此，可提高锂离子的分散性和导电性，导致电池性能提高。

有机/无机复合多孔薄膜的孔尺寸和孔隙率主要取决于无机粒子的尺寸。例如，当使用颗粒直径为 $1\mu\text{m}$ 或以下的无机粒子时，形成的孔因此也具有 $1\mu\text{m}$ 或以下的尺寸。孔结构充满随后注入的电解质，电解质用于传导离子。因此，孔的尺寸和孔隙率是控制有机/无机复合多孔薄膜离子传导性的重要因素。优选地，根据本发明的有机/无机复合多孔薄膜的孔尺寸和孔隙率分别为 $0.01-10\mu\text{m}$ 和 5-95%。

对根据本发明的有机/无机复合多孔薄膜的厚度没有特殊限制。可根据电池性能控制厚度。根据本发明，薄膜优选具有在 1 和 100 μm 之间的厚度，更优选在 2 和 30 μm 之间。薄膜厚度的控制可有助于提高电池性能。

对根据本发明的有机/无机复合多孔薄膜中无机粒子对聚合物的混合比例没有特殊限制。可根据最终要形成的薄膜的厚度和结构控制混合比例。

有机/无机复合多孔薄膜可与微孔隔膜（例如聚烯烃基隔膜）一起应用到电池上，取决于最终形成的电池的特性。

可通过本领域技术人员已知的常规方法制造有机/无机复合多孔薄膜。制造根据本发明的有机/无机复合多孔薄膜的方法的一种实施方案包括步骤：（a）将粘合剂聚合物溶解到溶剂中形成聚合物溶液；（b）向由步骤（a）得到的聚合物溶液中加入无机粒子并混合它们；和（c）在衬底上涂敷由步骤（b）得到的混合物，然后干燥，然后分开衬底。

下文中，将详细说明制造根据本发明的有机/无机复合多孔薄膜的方法。

（1）首先，将粘合剂聚合物溶解在合适的有机溶剂中提供聚合物溶液。

优选溶剂具有类似于所用粘合剂聚合物溶解度参数的溶解度参数和低的沸点。这种溶剂可与聚合物均匀混合，并在涂敷聚合物后能被容易地除去。可使用的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、水和它们的混合物。

(2) 然后，向由前面步骤得到的聚合物溶液中加入无机粒子并分散，提供无机粒子和粘合剂聚合物的混合物。

优选在将无机粒子加入到粘合剂聚合物溶液后进行粉碎无机粒子的步骤。粉碎所需要的时间适当地为 1-20 小时。粉碎颗粒的颗粒尺寸优选为 0.001-10 μm 。可使用常规粉碎方法，优选使用球磨的方法。

尽管对包含无机粒子和粘合剂聚合物的混合物的组成没有特殊限制，但这种组成可有助于控制最终形成的有机/无机复合多孔薄膜的厚度、孔尺寸和孔隙率。

换句话说，当无机粒子 (I) 对聚合物 (P) 的重量比 (I/P) 增加时，根据本发明的有机/无机复合多孔薄膜的孔隙率增加。因此，有机/无机复合多孔薄膜的厚度在相同固体含量 (无机粒子的重量+粘合剂聚合物的重量) 下增加。另外，孔尺寸与无机粒子之间的孔形成成比例地增加。当无机粒子的尺寸 (颗粒直径) 增加时，无机粒子之间的空隙间距离也增加，从而增加了孔尺寸。

(3) 将无机粒子和粘合剂聚合物的混合物涂敷到衬底上，然后干燥，然后分开衬底得到有机/无机复合多孔薄膜。

可使用的衬底的具体例子包括现有技术中通常使用的 Teflon 片等，但不限于此。

为了用无机粒子和粘合剂聚合物的混合物涂敷多孔衬底，可使用本领域技术人员已知的任何方法。可使用各种方法，包括浸涂、模涂、辊涂、comma 涂或它们的组合。

在这个步骤中，当衬底为具有孔的多孔衬底或预成形电极时，可得到各种有机/无机复合多孔薄膜。无机粒子和聚合物的混合物可被涂

敷在多孔衬底的表面上、电极表面上和衬底中存在的部分孔上。在这个步骤中，可省略分开衬底的步骤。

如上所述得到的根据本发明的有机/无机复合多孔薄膜可用作电化学装置中的隔膜，优选在锂二次电池中。另外，有机/无机复合多孔薄膜可在一个或两个表面上涂有常规聚合物（例如，能被电解质溶胀的聚合物）以使用作隔膜。

如果薄膜中使用的粘合剂聚合物为在被液体电解质溶胀时能凝胶化的聚合物，则聚合物可在通过使用隔膜组装电池后与注入的电解质反应，因此被凝胶化形成凝胶型有机/无机复合电解质。

与根据现有技术的凝胶型聚合物电解质相比，根据本发明的凝胶型有机/无机复合电解质可被容易地制备，并由于其微孔结构而具有充满液体电解质的大的空间，因而表现出优异的离子传导性和高的电解质溶胀程度，导致电池性能提高。

此外，本发明提供电化学装置，包括：（a）正极；（b）负极；（c）插在正极和负极之间的根据本发明的有机/无机复合多孔薄膜；和（d）电解质。

这种电化学装置包括发生电化学反应的任何装置，其具体例子包括各种原电池、二次电池、燃料电池、太阳能电池或电容器。特别地，电化学装置为锂二次电池，包括锂二次金属电池、锂二次离子电池、锂二次聚合物电池或锂二次离子聚合物电池。

根据本发明，电化学装置中包含的有机/无机复合多孔薄膜用作隔膜。如果薄膜中使用的聚合物为在被液体电解质溶胀时能凝胶化的聚合物，则薄膜还可用作电解质。

除了上述有机/无机复合多孔薄膜外，还可一起使用微孔隔膜。可使用的微孔隔膜的具体例子包括目前使用的聚烯烃基隔膜或熔点为200℃的选自以下的至少一种多孔衬底：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、聚亚酰胺、聚醚醚酮、聚醚砜、聚苯醚、polyphenylene sulfidro 和聚乙烯萘。

可通过本领域技术人员已知的常规方法制造电化学装置。在制造电化学装置的方法的一种实施方案中，通过使用插在正极和负极之间的有机/无机复合多孔薄膜组装电化学装置，然后注入电解质。

可通过按照本领域技术人员已知的方法在电流集电器上施加电极活性材料来形成能与根据本发明的有机/无机复合多孔薄膜一起应用的电极。特别地，正极活性材料可包括常规电化学装置的正极中目前使用的任何常规正极活性材料。正极活性材料的具体非限制性例子包括嵌锂材料，如锂锰氧化物、锂钴氧化物、锂镍氧化物、锂铁氧化物或它们的复合氧化物。另外，负极活性材料可包括常规电化学装置的负极中目前使用的任何常规负极活性材料。负极活性材料的具体非限制性例子包括嵌锂材料，如锂金属、锂合金、碳、石油焦、活性炭、石墨或其它碳质材料。正极电流集电器的非限制性例子包括由铝、镍或其组合形成的箔。负极电流集电器的非限制性例子包括由铜、金、镍、铜合金或其组合形成的箔。

可在本发明中使用的电解质包括用式 A^+B^- 表示的盐，其中 A^+ 代表选自 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 和它们的组合中的碱金属阳离子， B^- 代表选自 PF_6^- 、 BF_4^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 ClO_4^- 、 ASF_6^- 、 $CH_3CO_2^-$ 、 $CF_3SO_3^-$ 、 $N(CF_3SO_2)_2^-$ 、 $C(CF_2SO_2)_3^-$ 和它们的组合中的阴离子，以及溶解或离解在有机溶剂中的盐，其中有机溶剂选自碳酸丙烯酯（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）、碳酸乙基甲酯（EMC）、 γ -丁内酯和它们的混合

物。但是，可在本发明中使用的电解质不限于上述例子。

更特别地，根据制造方法和最终产品的所需性能，可在电化学装置的制造过程中在合适的步骤中注入电解质。换句话说，可在组装电化学装置前或在组装电化学装置的最后步骤中注入电解质。

可用于应用有机/无机复合多孔薄膜到电池上的方法不仅包括隔膜和电极的常规卷绕方法，而且包括隔膜和电极的层压（堆叠）和折叠方法。

当根据本发明的有机/无机复合多孔薄膜应用于层压方法时，可显著地提高电池的热安全性，因为与通过卷绕方法形成的电池相比，通过层压和折叠方法形成的电池通常表现出更剧烈的隔膜热收缩。另外，当使用层压方法时，存在这样一种优点，即利用根据本发明的有机/无机复合多孔薄膜中存在的聚合物的优异粘合性可容易地组装电池。在这种情况下，可根据无机粒子和聚合物的含量和性质控制粘合性。更特别地，当聚合物的极性增加和当聚合物的玻璃化转变温度（ T_g ）或熔点（ T_m ）降低时，在有机/无机复合多孔薄膜和电极之间可得到更高的粘合性。

附图说明

当结合附图时，从下面的详细描述中将能更清楚本发明的上述和其他目的、特征和优点，其中：

图 1 为显示根据本发明的有机/无机复合多孔薄膜的示意图；

图 2 为显示根据实施例 1 的有机/无机复合多孔薄膜（PVdF-HFP/BaTiO₃）的扫描电镜（SEM）照片；

图 3 为显示比较例 1 中使用的聚烯烃基隔膜（PP/PE/PP）的 SEM 照片；

图 4 为显示根据比较例 4 的通过使用增塑剂制造的多孔薄膜的 SEM 照片。

图 5 为显示根据实施例 1 的有机/无机复合多孔薄膜 (PVdF-HFP/BaTiO₃)与目前使用的 PP/PE/PP 隔膜和 PE 隔膜在各自样品保持在 150°C 下 1 小时后比较的照片;

图 6 为显示包括根据比较例 1 的目前使用的 PP/PE/PP 隔膜的锂二次电池和包括根据实施例 1 的有机/无机复合多孔薄膜 (PVdF-HFP/BaTiO₃) 的电池的过充电试验结果的照片; 和

图 7 为显示离子传导性随根据本发明的有机/无机复合多孔薄膜中无机粒子含量变化的图。

具体实施方式

现在将对本发明的优选实施方案详细进行说明。应认识到, 下面的实施例仅仅是说明性的, 本发明不限制于此。

参考实施例. 离子传导性随无机粒子含量的变化

观察根据本发明的有机/无机复合体系以确定离子传导性随无机粒子含量的变化。

将根据本发明的有机/无机复合薄膜浸渍到包含溶解在其中的 1M 六氟磷酸锂 (LiPF₆) 的由碳酸乙烯酯/碳酸丙烯酯/碳酸二乙酯 (EC/PC/DEC=30:20:50, 以 wt%计) 的电解质中。在 25°C 的温度下通过使用 Metrohm 712 仪器测量浸渍了电解质的薄膜的离子传导性。

如图 7 所示, 当无机粒子的含量增加时, 离子传导性也增加。尤其当使用 50wt%或更高的无机粒子时, 离子传导性显著增加。

[实施例 1-9]

有机/无机复合多孔薄膜的制备和使用它制造锂二次电池

实施例 1

1-1. 有机/无机复合多孔薄膜(PVdF-HFP/BaTiO₃)的制备

向四氢呋喃(THF)中加入数量为约 5wt%的 PVdF-HFP 聚合物(聚

偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物)，并在 50℃下在其中溶解约 12 小时以上形成聚合物溶液。向如上所述得到的聚合物溶液中加入以总固体含量基计浓度为 20wt%的颗粒直径为约 400nm 的 BaTiO₃ 粉末，然后分散形成混合溶液（BaTiO₃/PVdF-HFP=80:20（重量比））。然后，通过使用刮刀涂敷方法将按如上所述得到的混合溶液涂敷在 Teflon 片上。涂敷后，干燥 THF，并分开 Teflon 片得到最终的有机/无机复合多孔薄膜（见图 1）。最终的薄膜具有约 30μm 的厚度。在用孔隙率计测量后，最终的有机/无机复合多孔薄膜具有 0.4μm 的孔尺寸和 60%的孔隙率。

1-2. 锂二次电池的制造

（正极的制造）

向作为溶剂的 N-甲基-2-吡咯烷酮（NMP）中加入 94wt%的作为正极活性材料的锂钴复合氧化物（LiCoO₂）、3wt%的作为导电剂的碳黑和 3wt%的作为粘合剂的 PVdF（聚偏二氟乙烯），形成正极用浆液。将浆液涂在厚度为 20μm 的作为正极集电器的 Al 箔上，并干燥形成正极。

（负极的制造）

向作为溶剂的 N-甲基-2-吡咯烷酮（NMP）中加入 96wt%的作为负极活性材料的碳粉末、3wt%的作为粘合剂的 PVdF（聚偏二氟乙烯）和 1wt%的作为导电剂的碳黑，形成负极用混合浆液。将浆液涂在厚度为 10μm 的作为负极集电器的 Cu 箔上，并干燥形成负极。

（电池的制造）

用如实施例 1-1 中所述得到的有机/无机复合多孔薄膜堆叠按如上所述得到的正极和负极，形成组件。然后，向其中注入电解质（碳酸乙烯酯(EC)/碳酸丙烯酯(PC) /碳酸二乙酯(DEC)=30:20:50(wt%)，包含 1M 六氟磷酸锂（LiPF₆）），得到锂二次电池。

实施例 2

重复实施例 1 得到锂二次电池，除了使用 BaTiO_3 和 Al_2O_3 （重量比=20: 80）的混合粉末代替 BaTiO_3 粉末得到有机/无机复合多孔薄膜（PVdF-HFP/ BaTiO_3 - Al_2O_3 ）。在用孔隙率计测量后，最终的有机/无机复合多孔薄膜具有 $25\mu\text{m}$ 的厚度、 $0.3\mu\text{m}$ 的孔尺寸和 57% 的孔隙率。

实施例 3

重复实施例 1 得到锂二次电池，除了使用 PMNPT（铌酸镁铅-钛酸铅）粉末代替 BaTiO_3 粉末得到有机/无机复合多孔薄膜（PVdF-HFP/PMNPT）。在用孔隙率计测量后，最终的有机/无机复合多孔薄膜具有 $30\mu\text{m}$ 的厚度、 $0.3\mu\text{m}$ 的孔尺寸和 60% 的孔隙率。

实施例 4

重复实施例 1 得到锂二次电池，除了不使用 PVdF-HFP 外，而是将约 2wt% 的羧甲基纤维素（CMC）聚合物加入到水中，并在 60°C 下在其中溶解约 12 小时以上形成聚合物溶液，并使用聚合物溶液得到有机/无机复合多孔薄膜（CMC/ BaTiO_3 ）。在用孔隙率计测量后，最终的有机/无机复合多孔薄膜具有 $25\mu\text{m}$ 的厚度、 $0.4\mu\text{m}$ 的孔尺寸和 58% 的孔隙率。

实施例 5

重复实施例 1 得到锂二次电池，除了使用 PZT 粉末代替 BaTiO_3 粉末得到有机/无机复合多孔薄膜（PVdF-HFP/PZT）。在用孔隙率计测量后，最终的有机/无机复合多孔薄膜具有 $25\mu\text{m}$ 的厚度、 $0.4\mu\text{m}$ 的孔尺寸和 62% 的孔隙率。

实施例 6

重复实施例 1 得到锂二次电池，除了使用 PLZT 粉末代替 BaTiO_3 粉末得到有机/无机复合多孔薄膜（PVdF-HFP/PLZT）。在用孔隙率计测量后，最终的有机/无机复合多孔薄膜具有 $25\mu\text{m}$ 的厚度、 $0.3\mu\text{m}$ 的孔尺寸和 58% 的孔隙率。

实施例 7

重复实施例 1 得到锂二次电池,除了使用 HfO_2 粉末代替 BaTiO_3 粉末得到有机/无机复合多孔薄膜 (PVdF-HFP/ HfO_2)。在用孔隙率计测量后,最终的有机/无机复合多孔薄膜具有 $28\mu\text{m}$ 的厚度、 $0.4\mu\text{m}$ 的孔尺寸和 60%的孔隙率。

实施例 8

重复实施例 1 得到锂二次电池,除了使用数量为总固体含量 20wt% 的颗粒直径为约 400nm 的磷酸钛锂 ($\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$) 粉末代替 BaTiO_3 粉末得到厚度为约 $20\mu\text{m}$ 的有机/无机复合多孔薄膜 (PVdF-HFP/ $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$)。在用孔隙率计测量后,最终的有机/无机复合多孔薄膜具有 $0.5\mu\text{m}$ 的孔尺寸和 62%的孔隙率。

实施例 9

重复实施例 1 得到锂二次电池,除了使用 BaTiO_3 和 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ (重量比=50:50) 的混合粉末代替 BaTiO_3 粉末得到有机/无机复合多孔薄膜 (PVdF-HFP/ $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ - BaTiO_3)。在用孔隙率计测量后,最终的有机/无机复合多孔薄膜具有 $25\mu\text{m}$ 的厚度、 $0.3\mu\text{m}$ 的孔尺寸和 60%的孔隙率。

[比较例 1-4]

比较例 1

重复实施例 1 得到锂二次电池,除了使用常规聚丙烯/聚乙烯/聚丙烯 (PP/PE/PP) 隔膜 (见图 3) 外。

比较例 2

重复实施例 1 得到有机/无机复合多孔薄膜和包括它的锂二次电池,除了使用重量比为 20:80 的 BaTiO_3 和 PVdF-HFP。在用孔隙率计测量 BaTiO_3 /PVdF-HFP 后,最终的有机/无机复合多孔薄膜具有 $0.01\mu\text{m}$

或以下的孔尺寸和约 10%的孔隙率。

比较例 3

重复实施例 1 得到有机/无机复合多孔薄膜和包括它的锂二次电池，除了使用重量比为 10:90 的 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 和 PVdF-HFP。在用孔隙率计测量 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{PVdF-HFP}$ 后，最终的有机/无机复合多孔薄膜具有 $0.01\mu\text{m}$ 或以下的孔尺寸和约 5%的孔隙率。

比较例 4. 使用增塑剂制造多孔薄膜

选择碳酸二甲酯 (DMC) 作为增塑剂，并与 PVdF-HFP 以 30:70 (基于 wt%基) 的比例一起和作为溶剂的 THF 形成多孔薄膜。通过使用甲醇从薄膜中萃取薄膜中作为增塑剂使用的碳酸二甲酯，得到最终的多孔薄膜和包括它的锂二次电池。在用孔隙率计测量多孔 PVdF-HFP 薄膜后，多孔薄膜具有 $0.01\mu\text{m}$ 或以下的孔尺寸和约 30%的孔隙率 (见图 4)。

试验例 1. 有机/无机复合多孔薄膜的表面分析

进行下面的试验以分析根据本发明的有机/无机复合多孔材料薄膜的表面。

该试验中所使用的样品为根据实施例 1 得到的 PVdF-HFP/ BaTiO_3 。作为对照，使用根据比较例 1 的 PP/PE/PP 隔膜和根据比较例 4 的使用增塑剂的多孔薄膜。

当使用扫描电镜 (SEM) 分析时，根据比较例 1 的 PP/PE/PP 隔膜和根据比较例 4 的多孔薄膜表现出常规微观结构 (见图 3 和 4)。更特别地，根据比较例 4 的多孔薄膜具有独立地由薄膜表面上存在的无机粒子形成的致密孔结构。认为致密孔结构因增塑剂的人工萃取而形成。

相反，根据本发明的有机/无机复合多孔薄膜表现出由作为薄膜主

要组分的无机粒子（例如，具有高介电常数和/或锂离子传导性的无机粒子）形成的微孔结构。另外，可看到聚合物被涂敷在无机粒子的表面上（见图2）。

试验例 2. 有机/无机复合多孔薄膜的热收缩评价

进行下面的试验以比较有机/无机复合多孔薄膜和常规隔膜。

使用根据实施例 1 的有机/无机复合多孔薄膜（PVdF-CTFE/BaTiO₃）作为样品。使用常规 PP/PE/PP 隔膜和 PE 隔膜作为对照。

在 150℃ 的高温下存放 1 小时后检查每个试验样品的热收缩。试验样品在 150℃ 下经过 1 小时后提供了不同的结果。作为对照的 PP/PE/PP 隔膜由于高温而收缩，只留下其外部形状。同样，PE 隔膜收缩至其原始尺寸的约 1/10。相反，根据本发明的有机/无机复合多孔薄膜表现出良好的结果，没有热收缩（见图 5）。

从上文可看出，根据本发明的有机/无机复合多孔薄膜具有优异的热安全性。

试验例 3. 锂二次电池安全性评价

进行下面的试验以评价包括根据本发明的有机/无机复合多孔薄膜的每个锂二次电池的安全性。

使用根据实施例 1-9 的锂二次电池作为样品。作为对照，使用的是根据比较例 1 的使用目前应用的 PP/PE/PP 隔膜的电池、根据比较例 2 的使用 BaTiO₃/PVdF-HFP 薄膜（重量比=20:80，以 wt%计）作为隔膜的电池、和根据比较例 3 的使用 LiTi₂(PO₄)₃/PVdF-HFP 薄膜（重量比=10:90，以 wt%计）作为隔膜的电池。

3-1. 热箱试验

在 150°C 和 160°C 的高温下存放每个电池 1 小时，然后检查。结果显示在下面的表 1 中。

在高温下存放后，当在 160°C 下存放 1 小时时，根据比较例 1 的使用目前应用的 PP/PE/PP 隔膜的电池引起爆炸。这表明，当在高温下存放时，聚烯烃基隔膜引起强烈的热收缩、熔化和破裂，导致电池两个电极（即正极和负极）之间的内部短路。相反，包括根据本发明的有机/无机复合多孔薄膜的锂二次电池表现出能防止着火和燃烧的安全状态，即使在 160°C 的高温下（见表 1）。

因此，可看出，包括根据本发明的有机/无机复合多孔薄膜的锂二次电池具有优异的热安全性。

[表 1]

	热箱试验条件	
	150°C/ 1 hr	160°C/ 1 hr
实施例1	O	O
实施例2	O	O
实施例3	O	O
实施例4	O	O
实施例5	O	O
实施例6	O	O
实施例7	O	O
实施例8	O	O
实施例9	O	O
比较例1	O	X
比较例2	O	O
比较例3	O	O

3-2. 过充电试验

在 6V/1A 和 10V/1A 的条件下对每个电池进行充电，然后检查。结果显示在下面的表 2 中。

在检查后，根据比较例 1 的使用目前应用的 PP/PE/PP 隔膜的电池

爆炸（见图 6）。这表明，聚烯烃基隔膜由于电池的过充电而收缩，引起电极间的短路，导致电池安全性降低。相反，包括根据本发明的有机/无机复合多孔薄膜的每个锂二次电池在过充电条件下都表现出优异的安全性（见表 2 和图 6）。

[表 2]

	过充电试验条件	
	6V / 1A	10V / 1A
实施例1	O	O
实施例2	O	O
实施例3	O	O
实施例4	O	O
实施例5	O	O
实施例6	O	O
实施例7	O	O
实施例8	O	O
实施例9	O	O
比较例1	O	X
比较例2	O	O
比较例3	O	O

试验例 4. 锂二次电池的性能评价

进行下面的试验以确定包括根据本发明的有机/无机复合多孔薄膜的每个锂二次电池的充电/放电容量。

使用根据实施例 1-9 的锂二次电池作为样品。作为对照，使用的是根据比较例 1 的使用目前应用的 PP/PE/PP 隔膜的电池、根据比较例 2 的使用 BaTiO₃/PVdF-HFP 薄膜（重量比=20:80，以 wt%计）作为隔膜的电池、根据比较例 3 的使用 LiTi₂(PO₄)₃/PVdF-HFP 薄膜（重量比=10:90，以 wt%计）作为隔膜的电池和根据比较例 4 的使用通过使用增塑剂得到的多孔 PVdF-HFP 薄膜作为隔膜的电池。

在 0.5C、1C 和 2C 的放电速度下对容量为 760mAh 的每个电池进行循环。下面的表 3 显示了每个电池的放电容量，容量基于 C-速度特性表示。

进行试验后，与使用由根据本发明的上面实施例得到的有机/无机复合多孔薄膜和常规聚烯烃基隔膜作为隔膜的电池相比，使用包括以 20: 80 的比例（以 wt%计）含有高介电常数无机粒子和粘合剂聚合物的混合物的有机/无机复合多孔薄膜作为隔膜的比较例 2 的电池和使用包括以 10: 90 的比例（以 wt%计）含有具有锂离子传导性的无机粒子和粘合剂聚合物的混合物的有机/无机复合多孔薄膜作为隔膜的比较例 3 的电池都表现出随放电速度的明显容量下降（见表 3）。这表明，与聚合物相比的无机粒子的这种较低量可降低由无机粒子之间的空隙间体积形成的孔结构中的孔尺寸和孔隙率，导致电池性能下降。另外，使用具有通过使用增塑剂人工形成的孔结构的多孔薄膜作为隔膜的比较例 4 的电池也以与比较例 2 和 3 的电池相同的方式表现出随放电速度的明显容量降低。

相反，包括根据本发明的有机/无机复合多孔薄膜的锂二次电池在不超过 2C 的放电速度下表现出可与使用常规聚烯烃基隔膜的电池相比的 C-速度特性（见表 3）。

[表 3]

	放电速度(mAh)		
	0.5C	1C	2C
实施例1	757	746	694
实施例2	756	748	693
实施例3	756	744	691
实施例4	758	747	694
实施例5	759	750	698
实施例6	755	742	690
实施例7	758	747	694
实施例8	756	745	793
实施例9	757	746	792
比较例1	758	746	693
比较例2	695	562	397
比较例3	642	555	385
比较例4	698	585	426

工业实用性

从上文可看出，根据本发明的有机/无机复合多孔薄膜包括无机粒子和粘合剂聚合物，其中无机粒子通过粘合剂聚合物在自身之间互连和固定，无机粒子之间的空隙间体积形成耐热的微孔结构。因此，可增加充满电解质的空间，并因此提高电解质溶胀程度和锂离子传导性。因此，根据本发明的有机/无机复合多孔薄膜有助于提高使用它作为隔膜的锂二次电池的热安全性和性能。

尽管结合目前被认为是最实用和优选的实施方案描述了本发明，但应认识到，本发明不限制于公开的实施方案和图。相反，意欲覆盖在附加权利要求的精神和范围内的各种改进和变化。

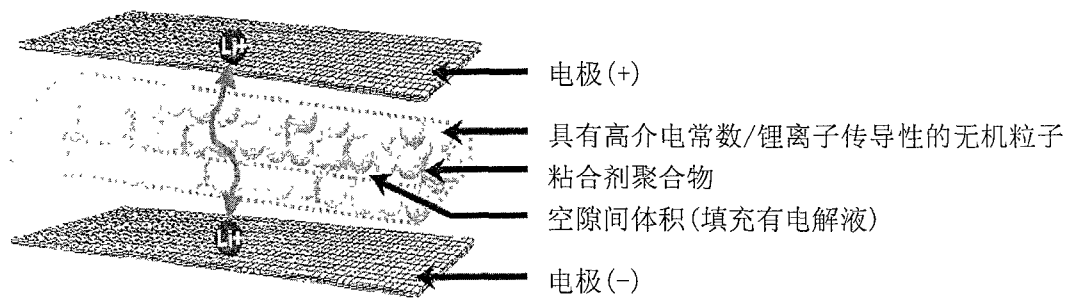


图 1

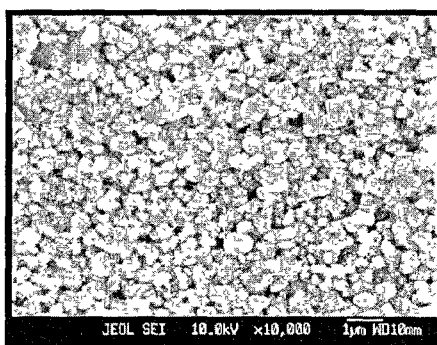


图 2

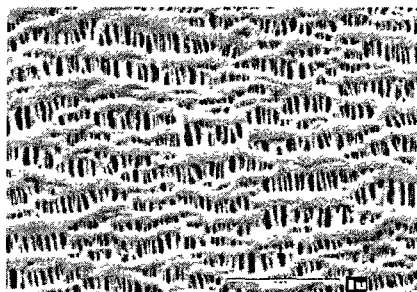


图 3

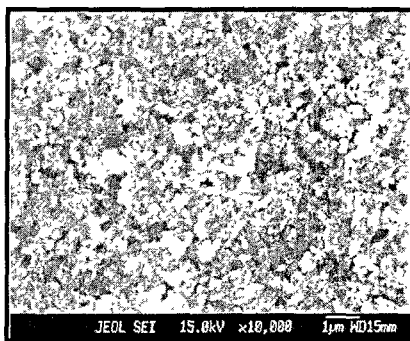


图 4

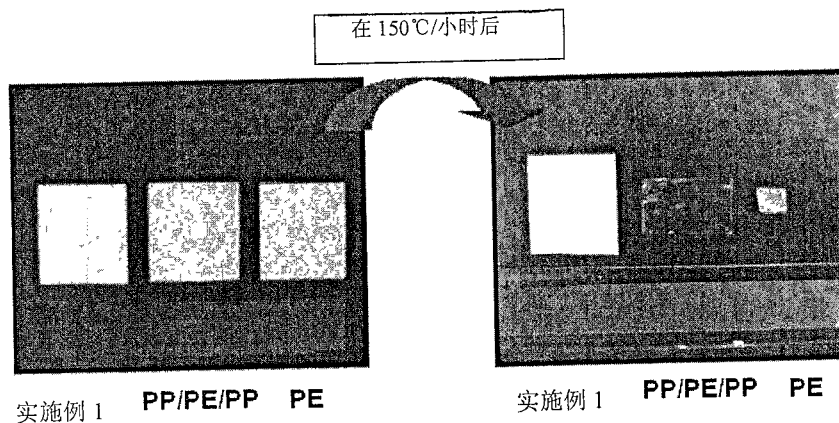
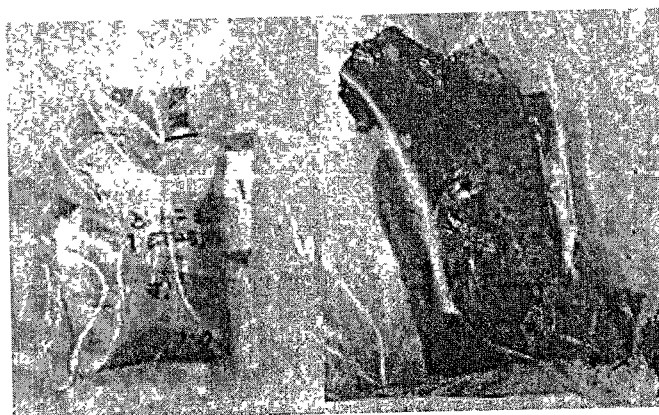


图 5



实施例 1 比较例 1

图 6

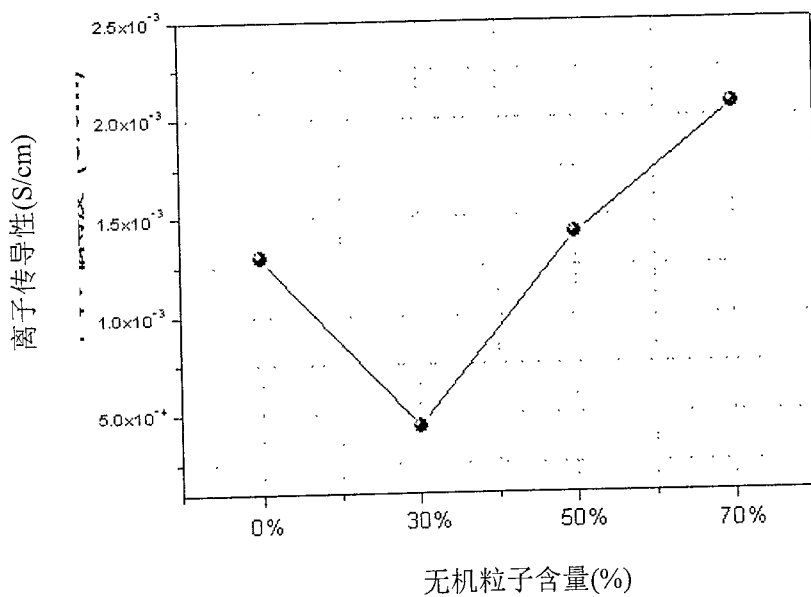


图 7