



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201136005 A1

(43)公開日：中華民國 100 (2011) 年 10 月 16 日

(21)申請案號：099144085

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 12 月 15 日

(51)Int. Cl.：

H01M2/16 (2006.01)

H01M4/66 (2006.01)

H01M4/74 (2006.01)

D04H1/42 (2006.01)

D04H1/72 (2006.01)

(30)優先權：2009/12/15 美國

61/286,623

(71)申請人：杜邦股份有限公司 (美國) E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY (US)
美國

(72)發明人：阿羅拉 潘卡 ARORA, PANKAJ (US)；巴茲那 史蒂芬妮 法蘭柯斯 BAZZANA, STEPHANE FRANCOIS (FR)；丹尼斯 T 約瑟夫 DENNES, T. JOSEPH (US)；
荷洛卡 艾瑞克 P HOLOWKA, ERIC P. (US)；克許那墨西 拉克許米
KRISHNAMURTHY, LAKSHMI (IN)；馬露爾 史蒂芬 MAZUR, STEPHEN
(US)；西蒙斯 葛林 E SIMMONDS, GLEN E. (US)

(74)代理人：黃章典

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：14 項 圖式數：11 共 63 頁

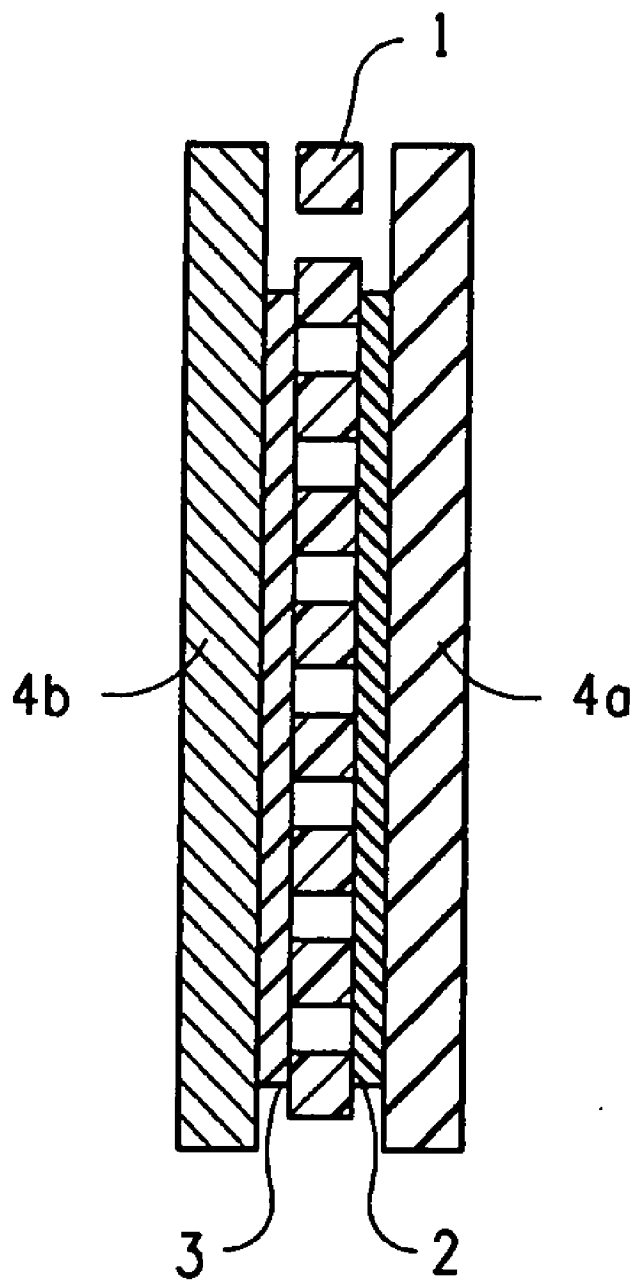
(54)名稱

用於增加聚醯亞胺奈米網之強度及溶劑抗性之方法

METHOD FOR INCREASING THE STRENGTH AND SOLVENT RESISTANCE OF POLYIMIDE
NANOWEBS

(57)摘要

本發明提供一種用於改良聚醯亞胺奈米網之性質的方法，該方法包括以高於其醯亞胺化溫度至少 50°C 之溫度處理一主要由一芳族聚醯亞胺之複數奈米纖維所組成之奈米網一段約 5 秒鐘至約 20 分鐘範圍內的期間，以藉此製備一改良之奈米網。亦提供者為一種包括該改良之奈米網的多層物品以及包括該多層物品之電化學電池單元。



1：奈米網隔板

2：負電極

3：正電極

4a：金屬箔

4b：金屬箔



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201136005 A1

(43)公開日：中華民國 100 (2011) 年 10 月 16 日

(21)申請案號：099144085

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 12 月 15 日

(51)Int. Cl.：

H01M2/16 (2006.01)

H01M4/66 (2006.01)

H01M4/74 (2006.01)

D04H1/42 (2006.01)

D04H1/72 (2006.01)

(30)優先權：2009/12/15 美國

61/286,623

(71)申請人：杜邦股份有限公司 (美國) E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY (US)
美國

(72)發明人：阿羅拉 潘卡 ARORA, PANKAJ (US)；巴茲那 史蒂芬妮 法蘭柯斯 BAZZANA, STEPHANE FRANCOIS (FR)；丹尼斯 T 約瑟夫 DENNES, T. JOSEPH (US)；
荷洛卡 艾瑞克 P HOLOWKA, ERIC P. (US)；克許那墨西 拉克許米
KRISHNAMURTHY, LAKSHMI (IN)；馬露爾 史蒂芬 MAZUR, STEPHEN
(US)；西蒙斯 葛林 E SIMMONDS, GLEN E. (US)

(74)代理人：黃章典

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：14 項 圖式數：11 共 63 頁

(54)名稱

用於增加聚醯亞胺奈米網之強度及溶劑抗性之方法

METHOD FOR INCREASING THE STRENGTH AND SOLVENT RESISTANCE OF POLYIMIDE
NANOWEBS

(57)摘要

本發明提供一種用於改良聚醯亞胺奈米網之性質的方法，該方法包括以高於其醯亞胺化溫度至少 50°C 之溫度處理一主要由一芳族聚醯亞胺之複數奈米纖維所組成之奈米網一段約 5 秒鐘至約 20 分鐘範圍內的期間，以藉此製備一改良之奈米網。亦提供者為一種包括該改良之奈米網的多層物品以及包括該多層物品之電化學電池單元。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於奈米網聚醯亞胺隔板(nanoweb polyimide separators)於鋰(Li)及鋰離子(Li離子)電池和其他電化學電池單元(cell)之應用。

【先前技術】

現代能量儲存裝置的一個重要實務面向為持續增加的能量密度及功率密度。已發現安全性是主要考量。目前商業上廣泛使用的鋰離子電池單元是一般使用上最高能量密度電池的一種，且其需要多層級的安全裝置，包括外部保險絲及溫度感測器，其可在過熱時停止電池單元運作以避免因為電池隔板發生機械故障而造成的短路。若因為隔板之機械或熱故障而發生短路，鋰離子(Li離子)電池也會產生爆炸及火災。Li離子二次電池在多次放電與充電週期的耐用度上存在特別挑戰。市面上販售的Li離子電池通常使用微孔性聚丙烯來作為一電池隔板。微孔性聚丙烯在120℃下會開始收縮，因而限制了電池製造方法、電池的使用溫度以及電池可提供的功率。

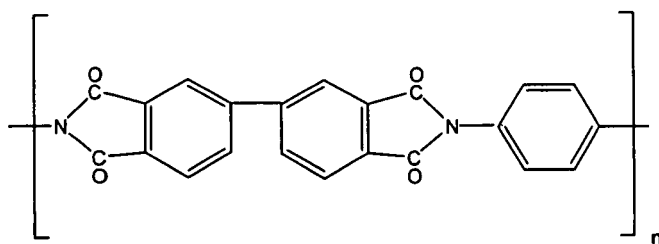
在製造與使用上，市場上常見的捲繞式電化學裝置施加很強的機械應力在裝置隔板上。而這些應力會造成製造缺陷和裝置故障。機械應力可包括例如隔板製造過程中用以產生緊密捲繞的隔板強張力和壓縮力。於製造完成後，裝置層仍處於壓縮和張力應力狀態。此外，所製造的裝置在使用期間可能受到搖晃和衝擊應力之影響。

選擇用於Li離子電池和其他高能量密度之電化學裝置的改良隔板之標準非常複雜。適合的隔板結合了良好的電化學性質(例如高電化學穩定性、充電/放電/再充電遲滯、第一週期不可逆容量損失(first cycle irreversible capacity loss)等)與良好的機械特性(例如強度、韌性及熱穩定性)。

過去已曾研究過將已知高性能聚合物用作為電池隔板。其中一類的聚合物為聚醯亞胺。

Handbook of Batteries, David Lindon and Thomas Reddy, ed., McGraw-Hill, (3rd edition), 2002中說明第一週期放電容量損失是二次電池的一個重要指標(P. 35.19)。其中也提到已發現非織隔板通常強度不足以用於Li和Li離子電池(P. 35.29)。因此，傾向於使用低熔點聚乙烯微孔膜作為Li和Li離子電池中的隔板。然而，聚乙烯微孔膜在熱方面上並不適於高溫，此高溫有時相關於快速放電之終端使用或高溫環境中之終端使用。

Huang等人在Adv. Mat. DOI: 10.1002/adma.200501806中揭露了一種製備聚醯亞胺奈米纖維之墊子的方法，其係藉由電紡(electrospinning)聚醯胺酸(polyamic acid)後使其醯亞胺化成以下結構所示之聚合物。



之後將製得之墊子加熱至430℃並維持30分鐘，藉此增加強度。其並未提及電池隔板。

Kim等人在美國專利公開第2005/0067732號中揭露了一種製備聚合性奈米網的方法，其係藉由電吹(electroblowing)包含聚醯亞胺溶液之聚合物溶液。其並未提及電池隔板。

Honda等人在JP2004-308031A中揭露了聚醯亞胺奈米網之製備方法，其係藉由電紡聚醯胺酸溶液，之後再進行醯亞胺化。其揭露作為一電池隔板之應用。

Nishibori等人在JP2005-19026A中揭露了將聚合物鏈中具有碓官能性之聚醯亞胺奈米網作為一鋰金屬電池之隔板的用途。其記載聚醯亞胺係可溶解於有機溶劑中，且奈米網係藉由電紡聚醯亞胺溶液之方式製備。其中並無示範實際電池。其中揭露將奈米網加熱至約200℃。

Jo等人在WO2008/018656中揭露了將聚醯亞胺奈米網用作為Li和Li離子電池之電池隔板。

EP 2,037,029揭露了將聚醯亞胺奈米網用作為Li和Li離子電池之電池隔板。

目前仍存在以特定材料製成之Li和Li離子電池的需求，且該材料結合了良好的電化學性質(例如高電化學穩定性、充電/放電/再充電遲滯、第一週期不可逆容量損失等)與良好的機械特性(例如強度、韌性及熱穩定性)。

【發明內容】

在一態樣中，本發明提供一種多層物品，其包括一第一

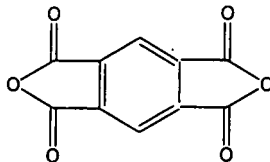
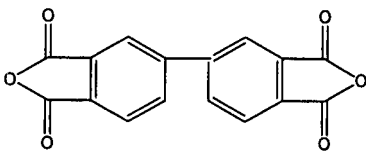
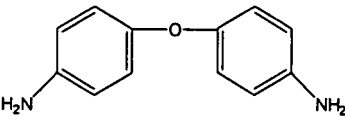
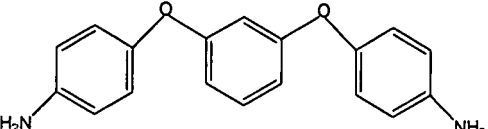
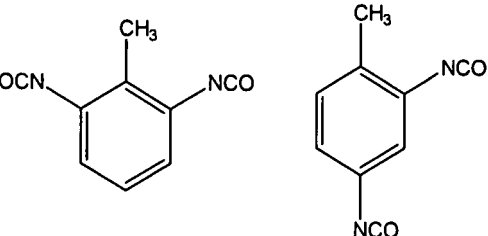
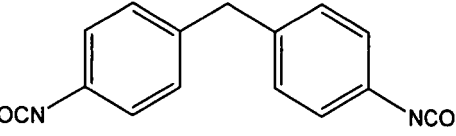
電極材料、一第二電極材料以及一介於第一與第二電極材料之間並與二者接觸的多孔性隔板，其中該多孔性隔板包括一奈米網，其包括複數奈米纖維，且其中奈米纖維係主要由一全芳族聚醯亞胺所組成。

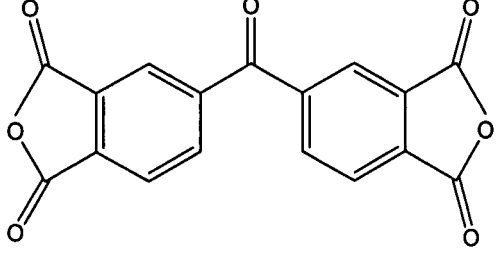
在另一態樣中，本發明提供一種電化學電池單元，其包括一殼體，該殼體具有置於其內的電解質以及一至少部分浸入該電解質中之多層物品；該多層物品包括一第一金屬電流收集器、一與該第一金屬電流收集器電性導通接觸之第一電極材料、一與該第一電極材料離子性導通接觸之第二電極材料、一該介於第一與第二電極材料之間並與二者接觸的多孔性隔板；以及一與第二電極材料電性導通接觸之第二金屬電流收集器，其中該多孔性隔板包括一奈米網，其包括複數奈米纖維，且其中奈米纖維係主要由一全芳族聚醯亞胺所組成。

在另一態樣中，本發明提供一種製造一奈米網之方法，其係藉由組合複數奈米纖維以形成一奈米網，其中該等奈米纖維包括一聚醯胺酸；；於一選定溫度下醯亞胺化該等聚醯胺酸奈米纖維，以提供一包括聚醯亞胺奈米纖維之奈米網；以及以高於該選定溫度至少50°C之溫度處理該奈米網一段約5秒至約20分鐘範圍內的期間。

【實施方式】

為本發明之目的，將採用表1所示與聚醯亞胺領域慣例相符之縮寫與命名：

表1		
縮寫	化學名稱	化學結構
PMDA	焦蜜石酸二酐	 PMDA
BPDA	聯苯四羧酸二酐	 BPDA
ODA	氧二苯胺	 ODA
RODA	1,3-雙(4-胺基苯氧基)苯	 RODA
PDA	1,4苯二胺	 PDA
TDI	2,4-甲苯二異氰酸酯及2,6甲苯二異氰酸酯	
MDI	亞甲基二苯4,4'-二異氰酸酯	

BTDA	3,3',4,4'-二苯基酮四羧酸二酐	
------	---------------------	--

應了解的是，未列於表1之其他二酐和其他二胺若符合文後所述之條件，則其亦可用於本發明。

Li離子電池之實用隔板的一個重要屬性是其可在使用條件下維持高度機械完整性。若隔板中缺乏足夠的機械完整性，則電池不僅可能會停止運作，還可能會發生短路和爆炸。眾所周知，聚醯亞胺在廣泛之各種環境下均具有相當強度及化學惰性。然而，當接觸常見之電解質溶劑時，許多聚醯亞胺會出現不理想的高溶劑吸收現象，同時伴隨著強度與韌性的降低。在極端情形下，聚合物甚至可能會溶解。電池隔板當然為絕緣且因此不導電。

本發明之物品包括一聚醯亞胺奈米網隔板，相較於本領域的聚醯亞胺奈米網隔板，其展現理想的高強度和韌性及理想的低溶劑吸收，且在溶劑暴露後展現理想的高強度維持能力。此外，該聚醯亞胺奈米網隔板亦展現理想的電化學穩定性和性能。適用於實施本發明之聚醯亞胺奈米網隔板包括複數奈米纖維，其中該等奈米纖維係主要由一全芳族聚醯亞胺所組成。適用於本發明之該聚醯亞胺隔板在1300小時的暴露後展現低於20重量%之電解質吸收。根據後文之定義，本領域之聚醯亞胺奈米網隔板包括非全芳族奈米纖維，且已發現其具有超過兩倍的溶劑吸收量以及伴

隨而來的更嚴重的性質劣化。

本發明更提供一種電化學電池單元，其包括本發明之物品，即本文所述之聚醯亞胺奈米網隔板，以作為一介於第一電極材料與第二電極材料之間的隔板。

本發明提供一種改良適用於本發明之聚醯亞胺奈米網隔板之性質的方法，其係藉由以高於其醯亞胺化溫度至少 50°C 之溫度處理該聚醯亞胺奈米網一段 5 秒-20 分鐘的期間。所形成的奈米網與處理前相比具有較佳的強度與較低的溶劑吸收。

為本發明之目的，應使用 ISO 9092 對於用語「非織」物品之定義：「有方向性或任意排列的纖維之人造片材、網或毛層，其利用磨擦力及/或內聚力及/或附著力結合，排除經梭織、針織、簇絨、應用接結紗或絲之縫合或應用濕式縮絨法進行縮絨之紙張和產品，不論其是否經過額外針縫。纖維可為天然或人造來源者。其可為短絲或連續絲或就地形成者。」於本文中，用語「奈米網」代表非織物品之子集合，其中稱為「奈米纖維」之纖維的特徵在於截面直徑小於 1 微米。用於本文之奈米網定義一相對平坦、撓性且多孔之平面結構，且係由鋪設一或多條連續絲所形成。

於本文中，用語「奈米纖維」係指數目平均直徑小於 1000 nm、甚至小於 800 nm、甚至介於約 50 nm 及 500 nm 之間以及甚至介於約 100 nm 及 400 nm 之間之纖維。在非圓形截面奈米纖維之情形中，本文之用語「直徑」係指最大截

面尺寸。本發明採用之奈米纖維主要由一或多種全芳族聚醯亞胺所組成。舉例而言，本發明採用之奈米纖維可由超過80 wt%的一或多種全芳族聚醯亞胺、超過90 wt%的一或多種全芳族聚醯亞胺、超過95 wt%的一或多種全芳族聚醯亞胺、超過99 wt%的一或多種全芳族聚醯亞胺、超過99.9 wt%的一或多種全芳族聚醯亞胺或100 wt%的一或多種全芳族聚醯亞胺製備而得。

奈米網可由選自於由電吹、電紡及熔吹所組成之群組之方法製造。後文所示之特定實施例採用的奈米網係由電吹法製得。電吹聚合物溶液以形成奈米網之某些細節係載於前文引述之Kim等人之文獻。

於本文中，用語「全芳族聚醯亞胺」係特指至少90%醯亞胺化之聚醯亞胺，且其中至少95%聚合物骨架中相鄰苯環間之鍵聯係由共價鍵或醚鍵聯所達成。至多25%、較佳至多20%、最佳至多10%的鍵聯可由脂族碳、硫化物、碲、磷化物或磷(phosphone)官能性或其組合所達成。至多5%組成聚合物骨架的芳環可具有脂族碳、硫化物、碲、磷化物或磷之環取代基。90%醯亞胺化意指聚醯胺酸前驅物90%的醯胺酸官能性被轉化為醯亞胺。適用於本發明之全芳族聚醯亞胺較佳係100%醯亞胺化，且較佳為不含脂族碳、硫化物、碲、磷化物或磷。

適用於本發明之聚醯亞胺奈米網之製備係利用聚醯胺酸奈米網的醯亞胺化，其中該聚醯胺酸為一或多種芳族二酐與一或多種芳族二胺之反應製得的縮合聚合物。適合的芳

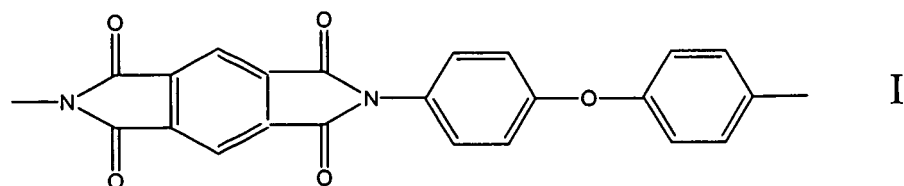
族二酐包括但不限於焦蜜石酸二酐(PMDA)、聯苯四羧酸二酐(BPDA)及其混合物。適合的二胺包括但不限於氧二苯胺(ODA)、1,3-雙(4-胺基苯氧基)苯(RODA)及其混合物。較佳之二酐包括焦蜜石酸二酐、聯苯四羧酸二酐及其混合物。較佳之二胺包括氧二苯胺、1,3-雙(4-胺基苯氧基)苯及其混合物。最佳者為PMDA與ODA。

於本文之聚醯胺酸奈米網醯亞胺化過程中，係先於溶液中製備聚醯胺酸；常用溶劑為二甲基乙醯胺(DMAC)或二甲基甲醯胺(DMF)。在一適於實施本發明之方法中，該聚醯胺酸之溶液係利用電吹法形成至奈米網中，如後文所詳述者。在另一適於實施本發明之方法中，聚醯胺酸之溶液係利用電紡法形成至奈米網中，如前文引述之Huang等人之文獻所述。在任一種情形中，均需使奈米網由聚醯胺酸溶液所形成，且所形成之奈米網進行醯亞胺化。有別於在電化學電池單元之奈米網隔板的領域中隔板所採用的溶劑可溶性聚醯亞胺，本發明採用的全芳族聚醯亞胺係高度不可溶。本領域之技術人士可選擇電吹或電紡一聚醯亞胺之溶液或聚醯胺酸之溶液，之後再進行醯亞胺化。本發明之技術人士必須先從聚醯胺酸形成奈米網，之後再醯亞胺化所形成之奈米網。

欲簡便地醯亞胺化所形成之聚醯胺酸奈米網，可先將奈米網於約100℃之溫度下在具有氮氣吹洗之真空烘箱中進行溶劑萃取；於萃取後，將奈米網加熱至約300至350℃之溫度約10分鐘或更短、較佳為5分鐘或更短、更佳為30秒

或更短，以完全醯亞胺化該奈米網。根據本文方法之醯亞胺化會達到至少90%、較佳為100%的醯亞胺化。在大部分的情形中，分析方法顯示很少達到100%的醯亞胺化，即便是進行長時間的醯亞胺化。為了實際目的，當醯亞胺化百分比對時間之曲線的斜率為零時，即達成完全的醯亞胺化。

在一實施例中，聚醯亞胺奈米網實質上由焦蜜石酸二酐(PMDA)與氧二苯胺(ODA)所形成之聚醯亞胺奈米纖維所組成，其具有以下結構所示之單體單元，



一般係使用形成單體單元之縮合反應物的名字來稱呼聚醯亞胺。本文將延續此慣例。因此，主要由結構I所示之單體單元所組成的聚醯亞胺乃稱為PMDA/ODA。

儘管本發明並不受其限制，咸信聚合方法也會影響電解質溶液中聚醯亞胺的行為。使二酐過量的化學計量配置(Stoichiometric configurations)會形成具有胺端基的聚醯亞胺。此等胺端基具有可與電解質溶液交互作用的活性氫。藉由調整化學計量以使二酐輕微過量，或利用單酐(例如鄰苯二甲酸酐)使胺進行端蓋(end-capping)，可使此等活性氫失去活性，因而減少與電解質溶液之交互作用。

在一態樣中，本發明提供一種多層物品，其包括一第一

電極材料、一第二電極材料以及一介於第一與第二電極材料之間並與二者接觸的多孔性隔板，其中該多孔性隔板包括一奈米網，其包括複數奈米纖維，且其中奈米纖維係主要由全芳族聚醯亞胺所組成。在一實施例中，該第一及第二電極材料為相異者，且該多層係可用於電池。在另一實施例中，該第一及第二電極材料為相同者，且該多層物品係可用於電容器，特別是一類稱為「電子雙層電容器」之電容器。

在一實施例中，該第一電極材料、該隔板以及該第二電極材料係以一積層品之形式彼此黏著接觸。在一實施例中，該等電極材料係與聚合物和其他添加劑結合而形成膏(paste)並黏著性地施用至該奈米網隔板之相對表面。可使用壓力及/或熱以形成一黏著積層品。

在一實施例中，其中本發明之多層物品可用於鋰離子電池者，一負電極材料包括一Li離子之插嵌材料(intercalating material)，例如碳，較佳為石墨、焦炭、鈦酸鋰、Li-Sn合金、Si、C-Si複合材料或其混合物；且一正電極材料包括鋰鈷氧化物、磷酸鋰鐵、鋰鎳氧化物、磷酸鋰錳、磷酸鋰鈷、MNC ($\text{LiMn}(1/3)\text{Co}(1/3)\text{Ni}(1/3)\text{O}_2$)、NCA ($\text{Li}(\text{Ni}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{Al}_z)\text{O}_2$)、鋰錳氧化物或其混合物。

在一實施例中，該多層物品更包括至少一與該第一或第二電極材料之至少一者黏著性接觸之金屬電流收集器。該多層物品較佳為進一步包括一與各該電極材料黏著性接觸之金屬電流收集器。

在另一態樣中，本發明提供一種電化學電池單元，其包括一殼體，該殼體具有置於其內的電解質以及一至少部分浸入該電解質中之多層物品；該多層物品包括一第一金屬電流收集器、一與該第一金屬電流收集器電性導通接觸之第一電極材料、一與第一電極材料離子性導通接觸之第二電極材料、一介於第一電極材料與第二電極材料之間並與二者接觸的多孔性隔板；以及一與第二電極材料電性導通接觸之第二金屬電流收集器，其中該多孔性隔板包括一奈米網，其包括複數奈米纖維，且其中該等奈米纖維係主要由全芳族聚醯亞胺所組成。離子性導通元件與材料運送離子，而電性導通元件與材料傳輸電子。

在該電化學電池單元之一實施例中，該第一與第二電極材料為相異者，且該電化學電池單元為一電池，較佳為一鋰離子電池。在該電化學電池單元之另一實施例中，該第一與第二電極材料為相同者，且該電化學電池單元為一電容器，較佳為一電子雙層電容器。當本文提及電極材料為相同者時，代表該等電極材料包括相同化學組成。然而，其於某些結構成分(例如粒徑)上可不相同。

在本發明多層物品之又一實施例中，至少一電極材料係披覆至作為電流收集器之非多孔性金屬片上。在較佳實施例中，兩電極材料均被披覆。在該電化學電池單元之電池實施例中，該等金屬電流收集器包括不同金屬。在該電化學電池單元之電容器實施例中，該等金屬電流收集器包括相同金屬。適用於本發明之金屬電流收集器較佳為金屬

箔。

圖1所示者為本發明物品之一實施例。參見圖1所示，本發明之物品包括一多孔性奈米網隔板1，其主要由聚醯亞胺奈米纖維(主要由全芳族聚醯亞胺所組成)所組成，其介於一負電極2與一正電極3之間，各電極係分別沉積於非多孔性導電金屬箔4a與4b上。在一實施例中，該負電極2包括碳，特別是石墨，且該金屬箔4a為銅箔。在另一實施例中，該正電極3為鋰鈷氧化物、磷酸鋰鐵或鋰錳氧化物，且該金屬箔4b為鋁箔。

在一實施例中，該多層物品包括

一第一層，其包括一第一金屬電流收集器；

一第二層，其包括該第一電極材料，其與該第一金屬電流收集器黏著性接觸；

一第三層，其包括該多孔性隔板，其與該第一電極材料黏著性接觸；

一第四層，其包括該第二電極材料，其黏著性接觸該多孔性隔板；

以及

一第五層，其包括一第二金屬電流收集器，其黏著性接觸該第二電極材料。

在一實施例中，第一層為銅箔，且第二層為碳，較佳為石墨。在另一實施例中，第三層為一奈米網，主要由PMDA/ODA之奈米纖維所組成。在另一實施例中，第四層為鋰鈷氧化物，且第五層為鋁箔。在一實施例中，第一層

為銅箔，第二層為碳，較佳為石墨，第三層為主要由PMDA/ODA之奈米纖維所組成之奈米網，第四層為鋰鈷氧化物，且第五層為鋁箔。

在又一實施例中，該箔於兩面上係披覆有正電極或負電極活性材料。藉此，利用交替層疊該雙面箔與隔板，如圖2所示者，即可形成一任意尺寸與電壓的堆疊。所示堆疊包括複數彼此互連之本發明多層物品(如圖1所示)。參見圖2，複數多孔性聚醯亞胺奈米網隔板1係與負電極2與正電極3之交替層堆疊在一起。在一實施例中，負電極材料2為碳，較佳為石墨，沉積於銅箔4a之兩面上，且正電極材料3為鋰鈷氧化物，沉積於鋁箔4b之兩面上。

本發明物品之另一實施例如圖3a所示。參見圖3a，本發明之物品包括適用於本發明之多孔性奈米網隔板1，其係主要由一全芳族聚醯亞胺之奈米纖維所組成且係介於一負電極2與一正電極3之間，各電極係直接沉積於奈米網之相對表面上。電極材料係利用本領域所知之方法沉積至該奈米網上，包括膏壓出、印刷。在一實施例中，該負電極包括碳，較佳為石墨。在另一實施例中，該正電極包括鋰鈷氧化物、磷酸鋰鐵或鋰錳氧化物，較佳為鋰鈷氧化物。

圖3a組態之又一實施例係示於圖3b，其中一層金屬箔4係加至圖3a之結構，如圖所示。在一較佳實施例中，係對圖3b之多層結構進行積層，以提供緊密的表面而在該些層間形成表面接觸及黏合。

再參見圖2，當圖2所示之層疊堆疊容設於液密式殼體

5(其可為含有一液體電解質6之金屬「罐」)中時，可形成本發明之電化學電池單元。在又一實施例中，該液體電解質包括一有機溶劑以及一溶於其中之鋰鹽。在另一實施例中，該鋰鹽為LiPF₆、LiBF₄或LiClO₄。在又一實施例中，該有機溶劑包括一或多種碳酸烷酯。在又一實施例中，該一或多種碳酸烷酯包括碳酸仲乙酯與碳酸二甲酯之混合物。鹽和溶劑濃度之最佳範圍可根據所使用之特定材料以及使用之預期條件而變化；例如根據所欲之操作溫度。在一實施例中，該溶劑為70體積份碳酸仲乙酯與30體積份碳酸二甲酯，且該鹽為LiPF₆。抑或是該電解質鹽可包括六氟磷酸鋰、雙三氟甲磺醯胺鋰、雙(草酸)硼酸鋰、二氟草酸硼酸鋰或多氟化團簇陰離子(polyfluorinated cluster anions)之Li⁺鹽或其組合。

抑或是該電解質溶劑可包括碳酸仲丙酯、仲乙甘醇或聚(仲乙甘醇)之酯、醚或三甲基矽烷衍生物或其組合。此外，該電解質可包括已知可改良Li離子電池之性能或穩定性的各種添加劑，例如於K. Xu in Chem. Rev., **104**, 4303 (2004)以及S.S. Zhang in J. Power Sources, **162**, 1379 (2006)中所提及者。

至於該層疊堆疊，圖2所示之堆疊可由圖1所示之多層物品所取代。其中圖未示但亦存在者可為一種用以連接電池單元之個別負及正端子至外部電負載或充電手段之手段。若堆疊中的個別電池單元係彼此串聯電性連接，由正到負，則堆疊之輸出電壓會等於各電池單元之合併電壓。若

組成堆疊的個別電池單元係彼此並聯電性連接，則堆疊之輸出電壓會等於單一電池單元之電壓。電機領域之一般技藝人士可知何時串聯排列才適當，而何時並聯排列才適當。

鋰離子電池有許多種形式，包括圓柱型、稜柱型、袋型、捲繞型和積層型。鋰離子電池可用於許多不同應用(例如例如消費性電子產品、動力工具及油電混合電動車)。鋰離子電池之製造方法與其他電池如NiCd及NiMH相似但更為敏感，因為Li離子電池中所使用材料的反應性。

適用於本發明一實施例之鋰離子電池單元之正及負電極彼此形式相似，且係以類似製程於類似或相同的設備上製造。在一實施例中，活性材料係披覆於一金屬箔之兩面，較佳為Al箔或Cu箔，其作為電流收集器，藉此傳導進出電池單元之電流。在一實施例中，係將石墨碳披覆於銅箔上以製備負電極。在一實施例中，係將鋰金屬氧化物(例如LiCoO₂)披覆於Al箔上以製備正電極。在又一實施例中，將經披覆之箔捲繞於大卷軸上，並將其於100-150°C之溫度範圍下乾燥，之後再送入一乾燥室中進行電池單元製造。

參見圖4a，針對每一電極，該活性材料41係與一黏結劑溶液42與導電填充劑43(例如乙炔黑)結合。如此形成的組合物係由一精度調整器44進料至一混合槽45，並於其中進行混合直到產生一均勻外觀。適合的黏結劑包括但不限於聚(二氟亞乙烯)均聚物和共聚物、苯乙烯丁二烯橡膠、聚

四氟乙烯以及聚醯亞胺。所形成的料漿之後重力進料或壓力進料至一泵46，並由該泵抽運通過一濾器47後到達一披覆頭48。該披覆頭沉積一控制量之料漿至從一進料輥410所進料的一移動金屬箔49之表面。以一系列輥411將經披覆之箔運送通過一設定於100至150℃之烘箱412。將一置於烘箱入口的刀口413設於箔上方並距該箔一可調整距離處；可藉由調整該刀口與該箔之間的間隙來控制如此形成之電極的厚度。於烘箱中，溶劑揮發，典型為通過一溶劑回收單元414。之後將乾燥後的電極運送至一捲收輥415。

乾燥後的電極厚度通常在50至150微米範圍內。若於箔之兩面產生一披覆較為理想，則單面披覆箔乃再進料至披覆機中，但以未披覆之面接受料漿沉積。於披覆後，將所形成之電極壓延，並選擇性將其切成用於不同尺寸電池之窄帶。箔帶邊緣的任何毛邊均可能在電池單元中產生內部短路，因此必須非常精密地製造並維護裁切機。

在本發明電化學電池單元之一實施例中，本文之電極組合併為一用於圓柱型電池單元之螺旋捲繞結構。適用於一螺旋捲繞電極組合併之結構乃如圖5所示。在一替代性實施例中，本文之電極組合併與圖2類似之堆疊結構，且適用於稜柱型電池單元中。稜柱型電池單元亦可以捲繞形式製成。於稜柱型電池單元之情形中，係將該捲繞式電池單元壓製成一矩形結構，之後將其推入一矩形殼體中。

欲形成本發明Li離子電池單位之圓柱型實施例，首先係將電極組合併捲繞成圖5所示之螺旋結構。之後將一極柄

(tab)施加於電極邊緣以將電極連接至其對應端子。在高功率電池單位之情形中，較理想係使用複數沿著電極帶邊緣焊接之極柄來運載高電流。之後將極柄焊接至罐體，並將該螺旋捲繞之電極組合併插入一圓柱殼體中。然後將該殼體密封，但留下一個開口用於將電解質注入殼體中。之後填充電解質至電池單元，並將電池單元密封。電解質通常為鹽(LiPF₆)與碳酸鹽基溶劑之混合物。

電池單元之組裝通常於一「乾燥室」內進行，因為電解質會與水反應。濕氣會使LiPF₆水解而形成HF，而其可劣化電極並對電池單元之性能產生不良影響。

於電池單元組裝完畢後，使其進行至少一次精確控制的充電/放電週期來活化工作材料，進而使其成形(活化)。對大部分鋰離子化學而言，此涉及在負(碳)電極上產生SEI(固體電解質界面(solid electrolyte interface))層。此為一鈍化層，且對於避免鋰化碳與電解質進一步反應而言非常重要。

在一實施例中，本發明之多層物品包括一奈米網，其為一如後所述之改良奈米網。在另一實施例中，此處之電化學電池單元包括一改良奈米網的奈米網隔板，如後所述。在一實施例中，一改良之奈米網之特徵在於至少0.2之結晶度指數。在一實施例中，該改良之奈米網為一主要由具有至少0.2之結晶度指數之PMDA/ODA的奈米纖維所組成之奈米網。

在本發明又一態樣中，所提供者為一種用於製備奈米網

之方法，其中該奈米網包括複數奈米纖維，且其中該等奈米纖維係主要由全芳族聚醯亞胺所組成。所製備之奈米網可為一改良之奈米網，也就是物理性質上具有較高強度、較低電解質溶劑吸收以及降低之電解質溶劑誘導損失者。在一較佳實施例中，本文中改良之奈米網之特徵在於至少0.2之結晶度指數。此處所使用之用語「結晶度指數」係定義如後。當將如此製備之改良之奈米網作為如先前所述之鋰離子電池中的隔板時，其可提供較佳的安全性。高強度及韌性是鋰離子電池的關鍵特性，如前所述。在使用中(即在電解質溶劑之存在下)維持該等性質也是一樣重要。儘管本發明之奈米網隔板已提供了優異的強度、韌性，並在溶液暴露下維持前述特性，但本發明之改良之奈米網隔板進一步改善該主要由全芳族聚醯亞胺之奈米纖維所組成之奈米網。儘管不限制本發明，咸信所觀察到的性質改良至少有部分是因為改良之奈米網中結晶度的增加所造成。

相較於本領域已知者，採用本發明之奈米網隔板的鋰離子電池在熱應力與機械衝擊上均具有優異的耐用度。採用本發明之改良之奈米網隔板的鋰離子電池而有進一步之改善。

本發明之改良奈米網隔板的製備，係藉由將主要由全芳族聚醯亞胺之奈米纖維所組成之奈米網加熱至一退火範圍內的溫度，且使其具有改良之結晶度、強度和降低的溶劑吸收。退火範圍與材料之組成高度相關。對於PMDA/ODA而言，退火範圍是400-500℃。對於BPDA/RODA而言，退

火範圍約為 200°C ；若加熱到 400°C ，BPDA/RODA會分解。一般而言，於本文之方法中，退火範圍開始於高於其醯亞胺化溫度至少 50°C 之溫度。針對本發明之目的，一特定聚醯胺酸奈米網的醯亞胺化溫度係低於 500°C 之溫度，此時在熱重分析中，若加熱速率為 $50^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ，則%重量損失/ $^{\circ}\text{C}$ 會減少至低於1.0，較佳低於0.5，且精確度為重量%的 $\pm 0.005\%$ 及 $\pm 0.05^{\circ}\text{C}$ 。根據本文之方法，係將全芳族聚醯亞胺奈米網於退火範圍內加熱一段5秒鐘至20分鐘的期間，較佳為5秒鐘至10分鐘。

在一實施例中，先將藉由溶液之縮合聚合反應及隨後奈米網的電吹步驟製得的PMDA/ODA醯胺酸在具有氮氣吹洗之真空烘箱中加熱到約 100°C 以移除殘餘溶劑。於移除溶劑後，將該奈米網加熱(較佳於一惰性氣氛中，如氫或氮氣)至 $300\text{-}350^{\circ}\text{C}$ 範圍內的溫度並維持少於15分鐘之期間，較佳為少於10分鐘，更佳為少於5分鐘，最佳為少於30秒鐘，直到至少90%的醯胺官能性轉化為(醯亞胺化)醯亞胺官能性，較佳為直到100%的醯胺官能性被醯亞胺化。之後將藉此醯亞胺化之奈米網加熱至 $400\text{-}500^{\circ}\text{C}$ 範圍內的溫度一段5秒鐘至20分鐘的期間，較佳在 $400\text{-}450^{\circ}\text{C}$ 之範圍內，直到達到0.2之結晶度指數。

在另一態樣中，本發明提供一種電化學雙層電容器(EDLC)。EDLC是能量儲存裝置，其具有可高達數法拉的電容。雙層電化學電容器內的電荷儲存是一種表面現象，其發生於電極(通常為碳)與電解質之界面。於雙層電容器

中，隔板吸收並保留電解質，藉此維持電解質與電極間的緊密接觸。在充電與放電期間，隔板所扮演之角色是使正電極與負電極電性絕緣，並促進電解質內的離子轉移。電化學雙層電容器通常製作成一圓柱捲繞設計，其中兩個碳電極與隔板被捲繞在一起，且較理想者為具有高強度之隔板，以避免兩電極間的短路。

實例

測試方法

結晶度指數方法

本文所使用的參數「結晶度指數」係指由廣角X射線繞射(WAXD)所測得的相對結晶度參數。以設有拋物X射線鏡與平行板準直器的PANalytical X'Pert MPD利用銅輻射收集X射線繞射數據。藉由將薄膜堆疊至總厚度約0.7 mm以製備用於穿透幾何之樣本。以0.1度之步進尺寸在3至45度之 2θ (two-theta)範圍內收集數據。每個數據點的計數時間最小為10秒，且樣本以每秒鐘轉0.1圈的速率繞著穿透軸旋轉。

所產生的WAXD掃描結果由三種貢獻所組成：1)背景訊號；2)來自有序但非晶區域的散射；3)來自晶形區域的散射。將一多項式背景配適至繞射數據的基線。選擇背景函數作為 2θ 繞射角變數中的一個第三階多項式。之後將減去數據的背景最小平方配適至一系列高斯峰，其代表有序非晶或晶形成分。根據相同組成但結晶度大不相同的大量樣本所得經驗決定哪些峰代表晶形區域。所選取之晶形峰的

積分值相對於減去背景後整體掃描曲線的積分值之比例即為結晶度指數。

表2所示之峰係得自PMDA-ODA聚醯亞胺。

由於確認哪些峰夠陡峭而應被視為晶相之部分或多或少有些主觀，樣本的絕對晶形含量仍為未知者。然而，以前述方式測得的結晶度指數卻可讓我們比較相同聚合物類型的兩種聚合物的相對結晶度。

表 2

WAXD (2 θ 度)

11.496

15.059

16.828

22.309

醯亞胺化程度(DOI)之測定

量測一特定樣本的紅外線光譜，並計算1375 cm⁻¹下醯亞胺C-N的吸收相對於1500 cm⁻¹下對位取代C-H的吸收之比例。將此比例作為醯亞胺化程度(DOI)。已發現，一經醯亞胺化條件處理一段超過欲達到最大醯亞胺化所需之時間的PMDA/ODA聚醯胺酸奈米網具有約0.57之DOI。相較之下，一PMDA/ODA膜樣本具有0.65之DOI。此差異可能來自樣本效應，例如膜中不存在的奈米纖維之定向。

針對本發明之目的，以0.57之1375/1500 cm⁻¹峰比例代表100%醯亞胺化之PMDA/ODA奈米網來計算DOI。欲測定一特定樣本的%醯亞胺化，於計算時將1375/1500峰之比例



作為0.57之百分比。

以 ATR-IR 分析本文之聚醯亞胺奈米網，該 ATR-IR 在 Nicolet Magna 560 FTIR (ThermoFisher Scientific) 上使用一 DuraSamplIR (ASI Applied Systems) 配件。收集 4000-600 cm^{-1} 之光譜並校正 ATR 效應(穿透深度對應頻率)。

溶劑吸收

將 1 平方公分的樣品水平置於一片皺鋁箔上，該皺鋁箔係置於一密封 20 mL 閃爍瓶內，且瓶內含有 1.5 mL 的 70/30 (v/v) 碳酸甲乙酯與碳酸仲乙酯之混合物。將樣本懸浮於該液體混合物上，並僅使其接觸溶劑蒸氣。在記錄的時間點將樣本自瓶中移除，快速於一微量天平稱重，並放回該密封瓶中。

黏度測定

使用一 Brookfield Engineering HADV-II+ 可程式化黏度計測定溶液黏度，該黏度計設有一 RV/HA/HB-5 或 -6 轉軸，且以 NIST 可追溯聚矽氧流體校正。將轉軸浸入室溫聚合物溶液，直到液位到達轉軸上的刻度。開啟馬達並將 RPM 設在可產生 10-20% 額定扭矩者。對於 40-70 泊的溶液而言，已發現 10-20 rpm 適合 RV/HA/HB-5 轉軸，而 20 rpm 適合 HA/HB-6 轉軸。

纖維尺寸測定

利用以下方法測定奈米纖維直徑。

1. 以包括 20~60 條可量測纖維之放大率拍攝奈米網表面的一或多張 SEM(掃描電子顯微鏡)影像。

2. 針對每一影像，選取肉眼判斷代表奈米網之平均外觀的三個點。

3. 使用影像分析軟體來量測 60 至 180 條纖維的纖維直徑，並計算選取區域的平均數。

聚合物製備

聚(醯胺酸)溶液 1 (PAA-1)

於 55 加侖 Ross VersaMixer 不鏽鋼槽中，將 43.13 lbs 的 PMDA (DuPont Mitsubishi Gas Ltd.) 與溶於 353 lb 的 DMF 中之 1.30 lbs 的鄰苯二甲酸酐 (Aldrich Chemical) 及 40.48 lbs 的 4,4 ODA (Wakayama Seika) 結合。先將 ODA 加入 DMF，之後加入 PMDA 並於最後加入鄰苯二甲酸酐，使前述物質混合並於室溫下攪拌 26 小時以使其反應形成聚醯胺酸。之後以一 25 微米 7" 金屬葉濾器過濾聚醯胺酸，並將其置入一冷凍庫內之 55 加侖桶中。以 GPC 量測，所形成的聚醯胺酸具有 133,097 道耳頓之重量平均分子量，且其室溫溶液黏度為 60 泊。

聚(醯胺酸)溶液 2 (PAA-2)

於 100 加侖攪拌不鏽鋼反應器中，將 33.99 kg 的 PMDA (DuPont Mitsubishi Gas Ltd.) 與溶於 215.51 kg 的 DMF (DuPont) 中之 1.43 kg 的鄰苯二甲酸酐 (Aldrich Chemical) 及 32.19 kg 的 4,4 ODA (Wakayama Seika) 結合。先將 ODA 加入 DMF，之後加入 PMDA 並於最後加入鄰苯二甲酸酐，使前述物質混合並於室溫下攪拌 30 小時以使其反應形成聚醯胺酸。所形成的聚醯胺酸具有 58 泊之室溫溶液黏度。

聚(醯胺酸)溶液 3 (PAA-3)

於實驗室經攪拌之 1 L 玻璃壺中，將 53.87 g 的 PMDA (Aldrich Chemical) 與溶於 417.31 g 的 DMAC (Chromosolv Plus) 中之 1.49 g 的鄰苯二甲酸酐 (Baker ACS) 及 50.46 g 的 4,4 ODA (Aldrich Chemical) 結合，以獲得化學計量為 98% 且固體重量含量為 20% 之聚醯胺酸。先將 ODA 加入 DMAC，之後加入 PMDA 並於最後加入鄰苯二甲酸酐，使前述物質混合並於室溫下攪拌 18 小時以使其反應形成聚醯胺酸。所形成的聚醯胺酸具有 88 泊之室溫溶液黏度。

聚(醯胺酸)溶液 4 (PAA-4)

於實驗室經攪拌 1 L 玻璃壺中，將 24.02 g 的 BPDA (Aldrich Chemical) 與溶於 193.5 g 的 DMF (Chromosolv Plus) 中之 0.49 g 的鄰苯二甲酸酐 (Baker ACS) 及 24.35 g 的 4,4 RODA (1,3-伸苯二氧二苯胺) (Aldrich Chemical) 結合。先將 RODA 加入 DMF，之後加入 BPDA 並於最後加入鄰苯二甲酸酐，使前述物質混合並於室溫下攪拌 18 小時以使其反應形成聚醯胺酸。所形成的聚醯胺酸具有 60 泊之室溫溶液黏度。

聚(醯胺酸)溶液 5-12 (PAA-5-PAA-12)

採用所述用於聚(醯胺酸)溶液 3 及 4 之設備與程序，由各種反應物製備數種額外的聚(醯胺酸)溶液。反應物種類、其莫耳比以及所製備之各聚醯胺酸溶液的固體百分比乃示於表 3。

表3										
PAA-	單體(莫耳比)							溶劑&固體 wt%		黏度 (泊)
	PMDA	ODA	RODA	BPDA	DADPM	PPD	鄰苯二甲酸酐	DMF	DMAC	
3	0.98	1							20	88
4			1	0.98			0.04	20.0		60
5	0.98	1					0.04	20.0		27
6	0.982	1					0.036	19.3		55
7				0.98	0.5	0.5	0.04	23.0		272
8		1		0.99			0.02	20.0		460
9	0.98		1				0.04	20.0		113
10	0.98	0.5				0.5	0.04	20.0		78
11				0.98	0.5	0.5	0.04		20.4	72
12	0.98				0.5	0.5	0.04		20.1	163



對照聚合物

使用市售的溶劑可溶性聚醯亞胺來製造後文之比較例。其係得自 HP Polymers 之 P84 與 P84HT。P84 是 2,4 TDI/2,6 TDI/ MDI 與 BTDA 的共縮合物。P84HT 是 2,4 TDI/2,6 TDI 與 BTDA/PMDA 的共縮合物。

奈米網製備

裝置

電紡是一種已知的技術，記載於例如 **The Encyclopedia of Polymer Science and Technology**, DOI 10.1002/0471440264.pst554。在電紡領域中，已發現紡紗變得不穩定且纖維開始「任意甩動(whip around)」。由於甩動作用，纖維直徑減少至理想範圍。電紡的生產力極低，若是從單一紡點，通常在毫升每小時的範圍內。為了試圖解決電紡細纖維時的生產力問題，乃引進所謂電吹的技術。於電吹過程中，在纖維被紡紗的同時，將紊流氣流引導至纖維，藉此形成聚合物纖維的「雲」，其會被吹落至標的表面上並被靜電吸引。吹力與靜電力的結合大大提升系統的生產力。電吹之詳細說明可見美國專利申請案公開第 2005/0067732 號。

以前述電吹法由聚(醯胺酸)溶液製備奈米網。圖 6 所示者為適合的電吹裝置之一實施例。於該製程中，由鼓桶內將 PAA 溶液抽運至一攪拌儲存槽(圖未示)中並通過一 25 微米網篩(圖未示)。使用高壓空氣(圖未示)將來自儲存槽的 PAA 溶液充入一齒輪泵 100(圖未示)。齒輪泵 100 接著進料

至一紡嘴102，其具有76個紡絲嘴排列於1 m寬的紡嘴，且紡絲嘴彼此間隔1 cm。於該紡嘴與一鋼網電性接地收集輸送機110之間施加一DC電壓差(DCD)。將來自空氣壓縮機101且作為製程氣體的壓縮空氣通過一加熱器(圖未示)進料至該紡嘴，並經由導氣槽孔106自該紡嘴排出，該等導氣槽孔係位於含有紡絲嘴之紡嘴的刀口側面中。各紡絲嘴之特徵在於直徑 d 為0.25 mm而長度為2.5 mm。鼓風機112以一配管長度連接至一穿孔式空氣收集檯114，以於1 m寬的鋼網電性接地收集輸送機110下產生真空，其中該鋼網輸送機係由一滾輪116所帶動，且由3個其他旋轉滾輪115所支撐。纖維103會被空氣所吹動並被電位吸引以於鋼網電性接地收集輸送機110之表面形成一網105。該網會通過一熱風乾燥機107並捲繞於一捲繞器109上。

第二種電吹裝置係如圖7所示。以注射器(圖未示)手動將聚合物溶液加入250 ml的Hoke鋼瓶200中。使用高壓氮氣供應201將溶液送到10 cm寬的紡嘴102，其具有3個直徑0.38 mm且長度3.8 mm的噴嘴，噴嘴彼此間隔1 cm且對中於紡嘴內。將加熱的壓縮空氣108進料至紡嘴並由槽孔106排出。纖維103會被空氣所吹動並被DC電壓電位(DCD)吸引至金屬板收集器202，其維持接地連接至電池驅動的捲收體203。將一卷紗布(scrim)材料204設置於板收集器之末端。亦將加熱的高壓空氣208吹入一含有整個紡紗裝置之Plexiglas®外殼207。利用廢氣鼓風機206來維持外殼內的大氣壓力並移除所有蒸發的溶劑。在圖6和圖7中編號相同

的零件係為相同者。

奈米網製備

奈米網#1 (NW-1)

參見圖6，將50 kg的PAA-1置入所述裝置中，並於排出壓力3.5巴及溫度39℃下由紡絲嘴104排出。於69℃下以5,042 m/min之速度從槽孔106射出製程氣體，該等槽孔具有一間隙，其尺寸「a」為0.7 mm。於電性接地之鋼網電性接地收集輸送機110上收集奈米纖維網之形式的產物。噴嘴至收集器的距離為30 cm。所施加的電位差為85 kV。

於180℃下將奈米網105通過熱風乾燥機107歷時3分鐘。之後將乾燥的奈米網捲繞成一卷。然後將所製備的聚醯胺酸奈米網退繞，藉由在Glenro中波長紅外線爐加熱至約325C之溫度1 ½分鐘以使其醯亞胺化，並將其再捲繞。之後將網退繞，並以1800磅/線性吋之壓力在一不銹鋼壓延輥和一覆棉壓延輥間於BF Perkins壓延機上進行壓延，然後將其再捲繞。

奈米網# 2 (NW-2)

將50 kg的PAA-2-置入圖6所示裝置中。根據製備NW-1之製程將溶液進行電吹，不同之處在於溶液係在37℃之溫度下由紡絲嘴104排出。以5,833 m/min及72℃從槽孔106進料製程氣體，該等槽孔具有一間隙，其尺寸「a」為0.6 mm，藉此形成聚醯胺酸纖維之奈米網。之後手動退繞奈米網，並利用手動式滾刀切斷器將其裁切成約12"長且10"寬的手抄片(hand sheet)。之後將手抄片以1800磅/線性吋

之壓力及室溫下在一硬質鋼輥和一覆棉輥間於BF Perkins 壓延機上進行壓延。

奈米網#3 (NW-3)

手動將 60 cc 的 PAA-3 置入圖 7 所示裝置中。噴嘴 104 到平板收集器 202 之距離為 35.6 cm，而施加至噴嘴與帶體間的電位差為 110 kV。溶液排出壓力為 32 psig，且製程氣體速度於 22°C 之溫度下為 4480 m/min。將輔助空氣供應 205 加熱至 102°C，並以 9 立方呎/分鐘之流率將其吹入纖維紡紗腔 207。將奈米網結構置於鋁箔紗布上。

奈米網#4-13 (NW 4-13)

利用製備 NW-3 所使用的設備與程序以使用 PAA-4-PAA-12 製備奈米網。特定成分與條件係歸納於表 4。

表 4

聚合物#	紡紗#	製程氣 體溫度	製程氣 體流量	製程氣 體速度	溶液 溫度	溶液進 料壓力	輔助空 氣溫度	輔助空 氣流量	溶液 數量
		C	cfm	m/min	C	psi	C	cfm	cc
PAA-3	NW-3	22	19	4480	24	32	102	9	50
PAA-4	NW-4	20	17	4009	24	40	100	14	50
PAA-4	NW-5	20	19	4480	26	40	70	34	50
PAA-5	NW-6	20	19	4480	20	20	103	14	60
PAA-6	NW-7	20	17	4009	25	110	114	12	50
PAA-7	NW-8	23	12	2830	27	150	115	12	30
PAA-8	NW-9	21	19	4480	27	120	70	19	30,35,35
PAA-9	NW-10	21	19	4480	26	60	70	19-24	50
PAA-10	NW-11	24	19	4480	28	65	70	34	50
PAA-11	NW-12	23	10	2358	24	35	70	10	30
PAA-12	NW-13	19	10	2358	22	50	70	10	30

對照奈米網 A-D (CNW-A-D)

由非全芳族對照性聚合物 P84 及 P84HT 進一步製備奈米網。將其稱為 CNW 1-3。

將 12.5 克的 P84HT 聚醯亞胺 200 篩目粉末 (HP Polymer Inc.) 於一真空烘箱中在 90°C 下乾燥過夜，之後在室溫下將其溶解於 50 ml 的 DMF，以形成 25 固體重量%的聚醯亞胺溶液，其溶液黏度為 43 泊。將此溶液稱為 S-1。

以類似方式將 12.5 克的 P84 粉末乾燥並在室溫下溶解於 50 ml 的 DMF，以再次形成 25 固體重量%之聚醯亞胺溶液，其黏度為 43 泊，將其稱為 S-2。

以類似方式將 12.5 克的 P84 乾燥並在室溫下溶解於 50 ml 的 DMAC，以再次形成 25 固體重量%之聚醯亞胺溶液，其溶液黏度並未記錄，將其稱為 S-3。

之後使用製備 NW-3 的條件與方法，以注射器手動將所製備的各個聚醯亞胺溶液置入圖 E-2 所示之電吹裝置。將奈米網結構置於一聚酯紗布上。各聚合物溶液之其他參數乃列於表 5。

表 5

聚 合 物 #	CNW	製程 氣體 溫度	製程 氣體 速度	空氣 間隙	溶液 溫度	溶液進 料壓力	輔助 空氣 溫度	輔助 空氣 流量	溶液 數量
		C	m/min	Mil	C	psi	C	cfm	cc
S1	A	20	3773	25	25	60-80-100	70	29	51
S1	B	19	3773	25	24	60	70	34	50
S2	C	10	4009	25	22	100	131	10	50
S3	D	21	2358	20	25	50	70	8	25

將形成的網從紗布上剝下，並手動裁切成約12"長且4"寬的手抄片。之後在對流烘箱中乾燥手抄片以使其冷卻，並以1500磅/線性吋之壓力在一鋼壓延輥和一覆棉壓延輥間於BF Perkins壓延機上進行壓延。將其中一個CNW-B片在對流烘箱中再次加熱至400°C之溫度兩分鐘。後處理設定可見表6。

表 6

奈米網#	乾燥溫度(°C)	乾燥時間 (min)	退火溫度(°C)
CNW-A	200	30	無
CNW-B	200	2	400
CNW-B	200	2	無
CNW-C	200	2	無
CNW-D	180	5	無

實例 1-4 及 比較例 A

在整卷NW-1之醯亞胺化及壓延完成後，以約8°C/min之速率將IR烘箱從325°C加熱到450°C。將壓延過的網退繞，並於加熱起點將其再送入烘箱中，藉此獲得在不同溫度下退火的樣本，其可由初始溫度325°C及拿取樣本時所經過的時間進行計算。此等樣本係示於表7。以前文所述之方法確認各個樣本的結晶度指數(C.I.)、醯亞胺化程度(DOI)及溶劑吸收%。結果如表7所示。

表7

實例	經過時間 (min)	約略最大溫度(°C)	DOI	C.I.	溶劑吸收 (%)
1	0.2	325	0.93	0.11	22.5
2	5.3	370	0.94	0.25	21.2
3	10.5	410	0.91	0.36	19.5
4	42	450	0.92	0.40	18.8

實例4之厚度為37微米，且具有17.3克/平方公尺之基重；67.5%之孔隙度。孔隙度之測定係藉由將樣本重量除以樣本尺寸以提供一視密度。將此密度與聚醯亞胺的已知密度1.43 gm/cc作比較。因此，孔隙度(%)=100×(1-視密度/1.43)。抗張強度為21.8 Mpa，而張力模數為979.7 MPa (根據ISO 9073-3)。藉由檢視掃描電子顯微鏡影像及利用影像分析軟體來估算100條纖維的直徑，可求得平均纖維直徑為531奈米。

使用各個如此退火之NW-1樣本製備三個鈕扣型電池單元。

由市售零件(Pred Materials International, Inc., New York, NY 10165)將鈕扣型電池單元(CR2032型)與以下組件組裝在一起：Cu箔上之負電極石墨，60±3 μm厚(Japan Pionics Co. Ltd., 由Pred Materials International批發)，直徑5/8"圓盤為1.5±0.1 mAh/cm²。正電極為Al箔上之LiCoO₂，60±3 μm厚(Japan Pionics Co. Ltd., 由Pred

Materials International 配售)，直徑 9/16" 圓盤為 1.5 ± 0.1 mAh/cm²。電解質溶液為溶於碳酸伸乙酯/碳酸甲乙酯 (Ferro) 之重量比 2:1 混合物中的 1.0 M 的 LiPF₆，其係於 Ar 套手工作箱中儲存及配量。

將直徑 11/16" 之圓盤形式多孔性聚烯烴 (Celgard LLC, Charlotte, NC 28273) 作為一比較例，以代表現有市售隔板。

在減壓下將電池單元硬體於 90°C 下乾燥過夜，並將其置入填充有 Ar 的套手工作箱進行保存、填充及組裝。將電池單元與兩層插入於正電極與負電極間的隔板組裝在一起、填充電解質溶液、以壓合過的聚烯烴襯墊密封並移出套手工作箱。

於環境溫度下使用 Maccor Series 4000 電池測試儀 (Maccor, Inc. Tulsa, OK 74107) 進行電池單元測試。首先使各個電池單源進行六個成形週期 (formation cycles)，條件為 0.25 mA 下，介於 2.7 及 4.2 V 之間，且每個半週期之間有一次 10 分鐘的休止期間，之後再進行 250 個在 1.0 mA 充電而在 2.5 mA 下放電的週期，且每個半週期之間有一次 10 分鐘的休止期間。記錄每個週期充電和放電的容量 (以 mAh 表示)。結果如表 8 所示。

表8				
實例	成形週期			第5次放電 mAh
	第1次充電 mAh	第1次放電 mAh	第1週期 容量損失	
1-1	3.10	2.73	11.9%	2.69
1-2	2.97	2.61	12.0%	2.56
1-3	2.86	2.44	14.7%	2.44
2-1	2.97	2.60	12.4%	2.53
2-2	2.90	2.55	12.1%	2.49
2-3	2.99	2.61	12.6%	2.55
3-1	2.94	2.57	12.7%	2.50
3-2	2.96	2.59	12.4%	2.57
3-2	2.97	2.59	12.7%	2.52
4-1	3.01	2.64	12.4%	2.56
4-2	2.81	2.45	12.8%	2.38
4-3	2.96	2.58	12.8%	2.52

實例5

於NW-2製備後，將已乾燥及壓延但尚未醞亞胺化的PAA奈米纖維之奈米網樣本加熱，此係藉由將樣本置於墊有Kapton®膜之金屬托盤上，並將托盤連同其上之樣本置入預熱到200℃至475℃之溫度範圍的實驗室對流烘箱中2分

鐘而達成。於475C下加熱2分鐘之樣本的平均纖維直徑為707 nm，且孔隙度為50.5%。未進一步加熱之樣本的平均纖維直徑為775 nm，且孔隙度為50.8%。

亦量測醯亞胺化程度(DOI)、結晶度指數(C.I.)及抗張強度(ISO 9073-3;)。結果如表9所示，且以圖形方式呈現於圖8及9。

表9					
實例	退火溫度	張力	DOI	C.I.	基重
	C	(psi)	(%)		gsm
5-1	180	1077	29.3	0.06	18.4
5-2	200	1193	39.5	0.04	18.1
5-3	250	3441	84.4	0.05	17.5
5-4	300	4841	96.5	0.11	17
5-5	350	5047	97.9	0.14	16.3
5-6	400	5793	95.8	0.25	16
5-7	425	6461	98.6	0.22	16
5-8	450	7167	95.1	0.33	16
5-9	475	7427	94.4	0.4	16

這些實驗顯示，當藉由在300℃下加熱2分鐘以完成醯亞胺化時，結晶度和斷裂強度隨著退火溫度從300℃到450℃穩定的增加。

實例6-11以及對照實例AA-EE

在200℃下將奈米網#3、5、7、8、9、10及11於空氣對流烘箱中乾燥2分鐘。之後根據表10之條件對其進行壓延、醯亞胺化及退火。

表10

奈米網#	壓延		醃亞胺化		退火	
	壓力 (pli)	前/後 醃亞胺化	溫度 °C	時間 (分鐘)	溫度 (°C)	時間 (分鐘)
3	1500	前	350	2	450	2
5	1500	前	220	30	無	無
7	1500	前	350	2	450	2
8	1500	前	無	無	無	無
9	750	後	275	10	無	無
10	1500	前	350	2	450	2
11	1500	前	350	2	450	2

根據實例1 -4之方法及使用之設備，將如此處理之奈米網以及CNW-B與CNW-D併入鈕扣型電池單元中；測定第一成形週期不可逆容量損失。亦將其與一Celgard®市售隔板比較。結果如表11所示。表11亦顯示在暴露於碳酸伸乙酯與碳酸二甲酯之混合物蒸氣1300小時後的溶劑吸收%。

表11

實例	網#	聚合物	退火 溫度 (°C)	第1週期 容量損 失 (%)	測試 之電 池單 元#	溶劑吸 收(%)
6	NW-3	PMDA/ODA	450	12.1	4	未測試
7	NW-7	PMDA/ODA	450	14.5	8	20.3
8	NW-9	BPDA/ODA	275	14.6	6	16.9
9	NW-5	BPDA/RODA	220	13.3	5	13.8

10	NW-10	PMDA/RODA	450	13.1	5	10.3
11	NW-11	PMDA/ODA/PPD	450	15	8	未測試
比較例 實例AA	NW-8	BPDA/DADPM/P PD	450	13.8	1	26
比較例 實例BB	CNW-D	P84	180	17	6	60.8
比較例 實例CC	CNW-B	P84HT	200	20	5	56.4
比較例 實例DD	NA	Celgard	NA	12.8	3	未測試
比較例 實例EE	CNW-B	P84HT	200			51.9

實例 12、對照實例 FF 及 JJ

裁切一個 NW-1 的 8.5×10 吋樣本以及兩個 CNW-B 的 8.5×10 吋樣本。將其中一個 CNW-B 樣本在 400℃ 下退火 2 分鐘；以及將 NW-1 樣本在 450℃ 下退火 2 分鐘。從每個如此製備之奈米網裁切出 5 mm×60 mm 之樣本，並測定其斷裂強度。將樣本夾在一實驗臺上的彈簧秤，之後手動拉樣本的另一端直到樣本斷裂，以測定斷裂強度。將斷裂之負載除以截面積即可計算斷裂強度。

將另外四個得自各奈米網之 5 mm×60 mm 樣本在室溫下浸入碳酸甲乙酯與碳酸伸乙酯之溶液 (70/30, v/v) 一週七天，之後以去離子水將其充分潤洗，並在氮氣吹洗之真空烘箱中於 100℃ 下乾燥 16 小時。再次測定斷裂強度。結果乃彙整於表 12。各數據點代表四次測定值的平均值。

表12

	電解質接觸前	電解質接觸後	退火溫度
實例12 (PMDA/ODA)	345.2 kg/cm ²	330.0 kg/cm ²	450°C
對照實例FF (P84 HT 400 C)	127.7 kg/cm ²	14.82 kg/cm ²	400°C
對照實例JJ (P84 HT)	39.45 kg/cm ²	5.002 kg/cm ²	未退火

實例13及對照實例KK

將 8.5"×10" 的 CNW-B 及 NW-2 片於 300°C 下退火 2 分鐘。如此處理後的 NW-2 樣本之醃亞胺化程度經測定為 96.5%。將如此加熱後的樣本裁切成 5×60 mm 的帶體。以前述之彈簧秤法測定每個樣本的四個帶體之斷裂強度。將各樣本的另外四個帶體浸入密封閃爍瓶內的碳酸甲乙酯 (TCI) 與碳酸伸乙酯 (Sigma Aldrich) 之溶液 (70/30, v/v) 歷時一段 48 小時的期間，之後以去離子水將其充分潤洗，並在具有 N₂ 吹洗之真空烘箱中於 105°C 下乾燥 2 小時。之後測定以溶劑如此處理之樣本的斷裂強度。結果乃彙整於表 13 及圖 10。各數據點代表四次測定值的平均值。表 13 顯示兩個奈米網於溶劑暴露之前與之後的斷裂負載、厚度以及基重。

表13

	電解質接觸前	電解質接觸後	退火溫度
實例13)	18.0 kg/cm2/gsm	17.4 kg/cm2/gsm	300°C
對照實例CNW-B	3.63 kg/cm2/gsm	0.290 kg/cm2/gsm	300°C

實例 14

將四片 8.5"×10"之BPDA/RODA樣本於空氣對流烘箱中以 200°C 加熱 2分鐘及 220°C 加熱 30分鐘，並依序於棉輥及金屬壓延輥之間以 1500 pli壓延。於壓延後，將樣本在溫度範圍 300-450°C 下在空氣對流烘箱中退火兩分鐘。根據前述方法測定各樣本之結晶度指數。利用手秤將 6×0.5 cm的帶體拉伸直到斷裂以測定斷裂強度，並記錄各樣本斷裂所需之力量。圖 11及表 14顯示此等樣本中斷裂強度與結晶度之相關性。

表14			
實例	退火溫度	斷裂應力	結晶度
	C	Kg/cm2	指數
14-1	220	253	0.04
14-2	300	255	0.05
14-3	400	330	0.14
14-4	450	378	0.18

實例 15

電子雙層電容器之製備

於 350°C 下醃亞胺化 2分鐘並在之後於 450°C 下退火 2分鐘

的NW-3之性質如表15所示。

表15

基重(gsm)	14
厚度(um)	22
孔隙度(%)	57
Gurley (sec)	7.75
伸張斷裂強度(Kg/cm ²)	311
模數(Kg/cm ²)	3743

鈕扣型電池單元之組裝

將2032型鈕扣型電池單元(Hohsen Corp., Osaka Japan via Pred Materials, New York, USA.)之殼體、蓋體、襯墊、波形彈簧與圓隔盤存放於在氫氣下運轉之套手工作箱(Vacuum Atmosphere Company, Hawthorne, CA)中。從一片材沖壓出兩個0.625吋直徑的商品級碳披覆(含PTFE黏結劑之活性碳)鋁箔電極。將製得之電極圓盤在真空烘箱(Neytech, Model Number 94-94-400)中於90℃下乾燥18小時。從8吋×10吋的NW-3樣本沖壓出兩個0.75吋直徑的圓盤，之後並將圓盤於Neytech真空烘箱中在90℃下乾燥18小時。電解質溶液(Digirena®之1 M四氟硼酸四乙基銨溶於乙腈中)係得自Honeywell (Morristown, NJ)。

在套手工作箱內組裝該鈕扣型電池單元。將PP襯墊推入上蓋中。將第一碳電極圓盤置入鈕扣型電池單元之殼體內，並以塑膠吸量管添加四滴電解質。將兩層NW-3圓盤置於溼電極上方，之後置放第二碳電極。添加四滴電解質

至該第二電極。將圓隔盤放在第二碳電極上，之後置放波形彈簧與裝有襯墊的蓋體。以自動化鈕扣型電池單元壓合機(Hohsen Corporation，型號HSACC-D2032)壓合組裝完畢的鈕扣型電池單元。抹去鈕扣型電池單元外部的過量電解質，並從套手工作箱移出電池單元進行後續活化與電化學測試。

電池單元測試

將2032鈕扣型電池單元電子雙層電容器於1.0 V與2.5 V之間在10 mA電流下循環5個週期。所有的循環測試(先於10 mA下定流充電，之後於10 mA下定流放電，兩者以15分鐘休止步驟分隔)均使用Maccor之32通道循環器(型號4000)完成。週期編號4及5的充電與放電電容如表16所示。

表16

週期編號	充電電容(F)	放電電容(F)
四	2.605	2.573
五	2.760	2.570

【圖式簡單說明】

圖1為本文之多層物品一實施例的示意圖。

圖2為本文之多層物品另一實施例的示意圖。

圖3a及3b為本發明之多層物品其他實施例的示意圖。

圖4為本文之多層物品一實施例的組合方法示意圖。

圖5為本文之多層物品螺旋捲繞實施例的示意圖。

圖 6 為一適合的電吹裝置示意圖。

圖 7 為另一適合的電吹裝置示意圖。

圖 8 為實例 5 所製備樣本之抗張強度與醃亞胺化程度對溫度之比較圖。

圖 9 為實例 5 所製備樣本之結晶度指數 (crystallinity index) 與抗張強度對溫度之比較圖。

圖 10 為顯示溶劑暴露分別對於實例 13 之樣本與對照實例 CNW-B 之樣本的抗張強度影響之長條圖。

圖 11 為顯示實例 14 之樣本其斷裂強度與結晶度指數之關係之長條圖。

【主要元件符號說明】

1	奈米網隔板
2	負電極
3	正電極
4	金屬箔
4a	金屬箔
4b	金屬箔
5	殼體
6	電解質
41	活性材料
42	黏結劑溶液
43	導電填充劑
44	精度調整器
45	混合槽

46	泵
47	濾器
48	披覆頭
49	金屬箔
100	齒輪泵
101	空氣壓縮機
102	紡嘴
103	纖維
104	紡絲嘴
105	網
106	槽孔
107	熱風乾燥機
108	壓縮空氣
109	捲繞器
110	鋼網電性接地收集輸送機
112	鼓風機
114	穿孔式空氣收集檯
115	旋轉滾輪
116	滾輪
200	鋼瓶
201	高壓氮氣供應
202	平板收集器
203	捲收體
204	紗布材料

205	輔助空氣供應
206	廢氣鼓風機
207	外殼
208	高壓空氣
410	進料輥
411	輥
412	烘箱
413	刀口
414	溶劑回收單元
415	捲收輥
a	尺寸
d	直徑
DCD	DC 電壓差



發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：99144085

DOCH 1/42 (2006.01)

※ 申請日：99.12.15

※IPC 分類：~~B04G~~ H01M 26/06

1/2 (2006.01)
2/6
4/6
4/7

一、發明名稱：(中文/英文)

用於增加聚醯亞胺奈米網之強度與耐溶劑性之方法

METHOD FOR INCREASING THE STRENGTH AND SOLVENT
RESISTANCE OF POLYIMIDE NANOWEBS

二、中文發明摘要：

本發明提供一種用於改良聚醯亞胺奈米網之性質的方法，該方法包括以高於其醯亞胺化溫度至少 50°C 之溫度處理一主要由一芳族聚醯亞胺之複數奈米纖維所組成之奈米網一段約 5 秒鐘至約 20 分鐘範圍內的期間，以藉此製備一改良之奈米網。亦提供者為一種包括該改良之奈米網的多層物品以及包括該多層物品之電化學電池單元。

三、英文發明摘要：

This invention provides a method for enhancing the properties of polyimide nanowebs, the method comprising subjecting a nanoweb consisting essentially of a plurality of nanofibers of an aromatic polyimide to a temperature at least 50°C higher than the imidization temperature thereof for a period of time in the range of 5 seconds to 20 minutes, thereby preparing an enhanced nanoweb. Also provided is a multi-layer article comprising the enhanced nanoweb, and an electrochemical cell comprising the multi-layer article.

七、申請專利範圍：

1. 一種用於製造一奈米網之方法，其包括(a)組裝複數奈米纖維以形成一奈米網，其中該等奈米纖維包括一聚醯胺酸；(b)於一選定溫度下醯亞胺化該等聚醯胺酸奈米纖維，以提供一包括聚醯亞胺奈米纖維之奈米網；以及(c)以高於該選定溫度至少 50°C 之溫度處理該奈米網一段約 1 至約 20 分鐘範圍內的期間。
2. 如請求項 1 所述之方法，其中該奈米網包括一改良之奈米網。
3. 如請求項 1 所述之方法，更包括依序層疊一第一電極材料、該奈米網以及一第二電極材料，以由此製備一多層物品。
4. 如請求項 1 所述之方法，其中該聚醯亞胺包括一全芳族聚醯亞胺。
5. 如請求項 4 所述之方法，其中該全芳族聚醯亞胺包括 PMDA/ODA。
6. 如請求項 3 所述之方法，其中於該多層物品中，該第一電極材料、該奈米網以及該第二電極材料係以一積層品之形式彼此黏著性接觸而放置。
7. 如請求項 3 項或第 6 項所述之方法，其進一步包括放置至少一金屬電流收集器，其與該第一或第二電極材料之至少一者黏著性接觸。
8. 如請求項 3 所述之方法，其進一步包括依序層疊一第一層，其包括一第一金屬電流收集器；

一 第二層，其包括該第一電極材料，其與該第一金屬電流收集器黏著性接觸；

一 第三層，其包括該奈米網，其與該第一電極材料黏著性接觸；

一 第四層，其包括該第二電極材料，其黏著性接觸該奈米網；

以及

一 第五層，其包括一第二金屬電流收集器，其黏著性接觸該第二電極材料。

9. 如請求項8所述之方法，其中該第一金屬電流收集器為銅箔；該第一電極材料為石墨；該聚醯亞胺為PMDA/ODA，該第二電極材料為鋰鈷氧化物；且該第二金屬電流收集器為鋁箔。
10. 如請求項3或第6所述之方法，其中該第一及第二電極材料為相同者。
11. 如請求項3或第6所述之方法，其中該第一及第二電極材料為相異者。
12. 如請求項3所述之方法，其中該第一及第二電極材料為相同者。
13. 如請求項3所述之方法，其中該第一及第二電極材料為相異者
14. 如請求項8所述之方法，其中該第一及第二金屬電流收集器為鋁箔，該第一及第二電極材料為碳，且該聚醯亞胺為PMDA/ODA。

八、圖式：

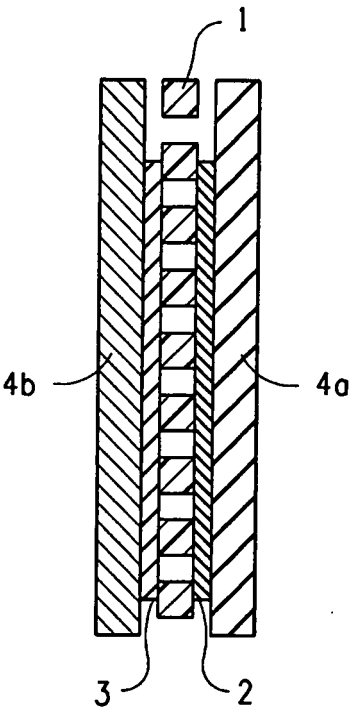


圖1

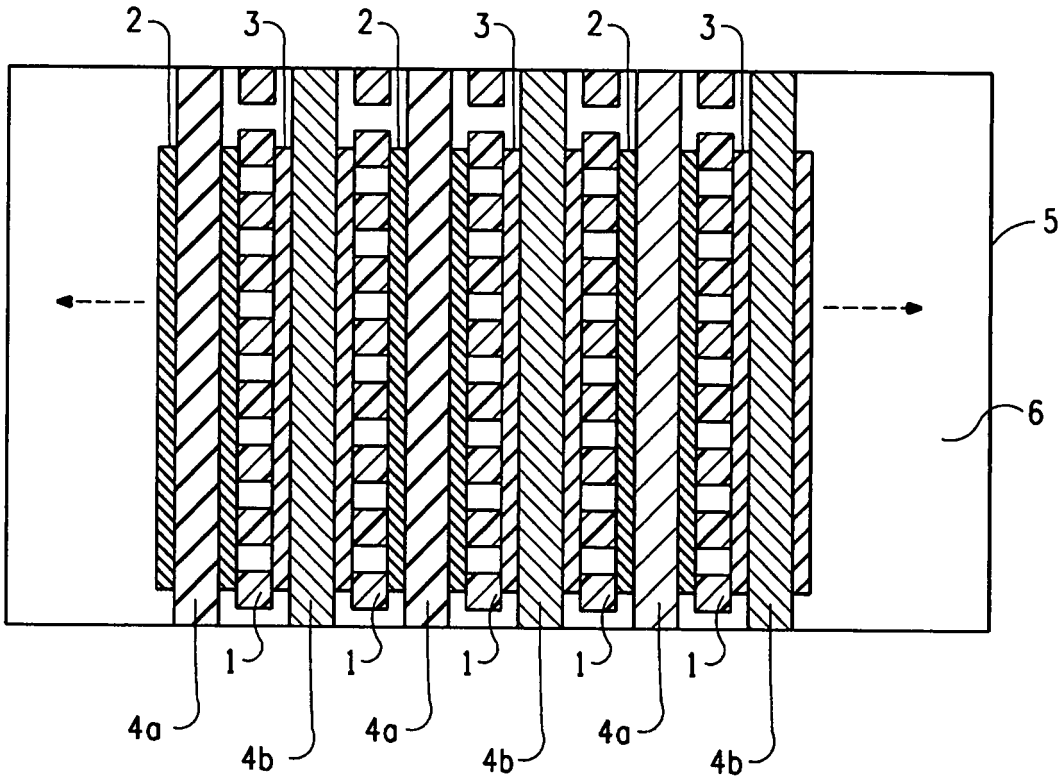


圖2

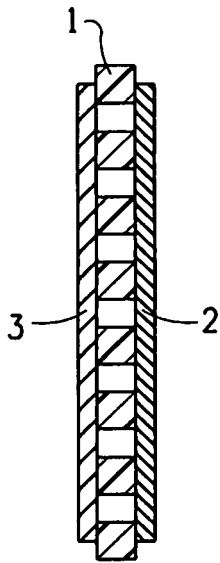


圖 3A

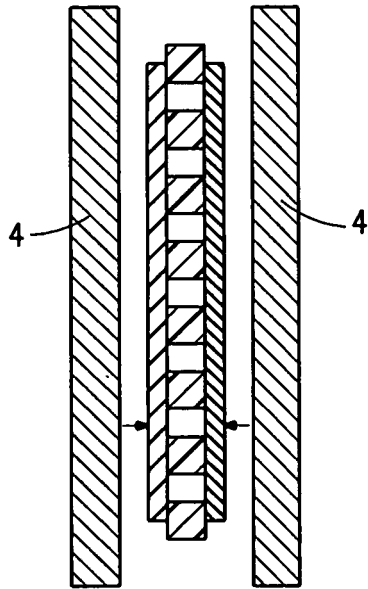


圖 3B



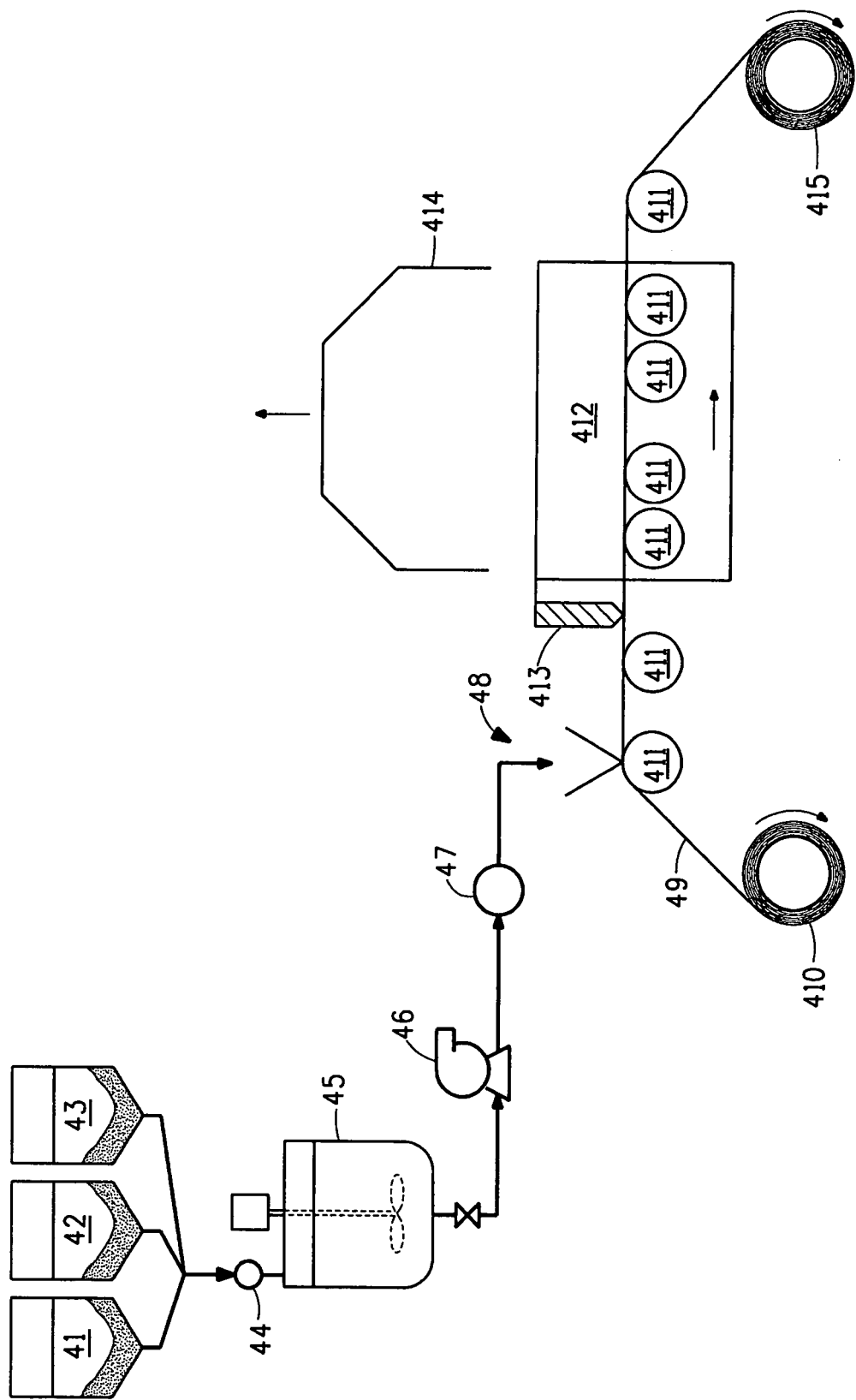


圖 4

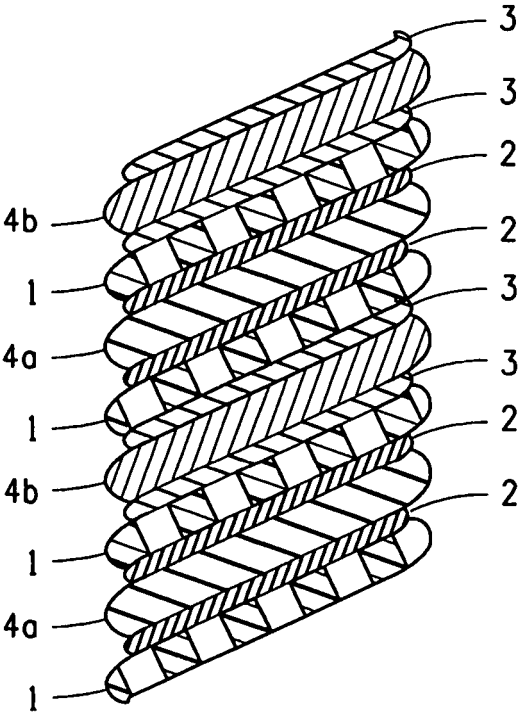


圖5



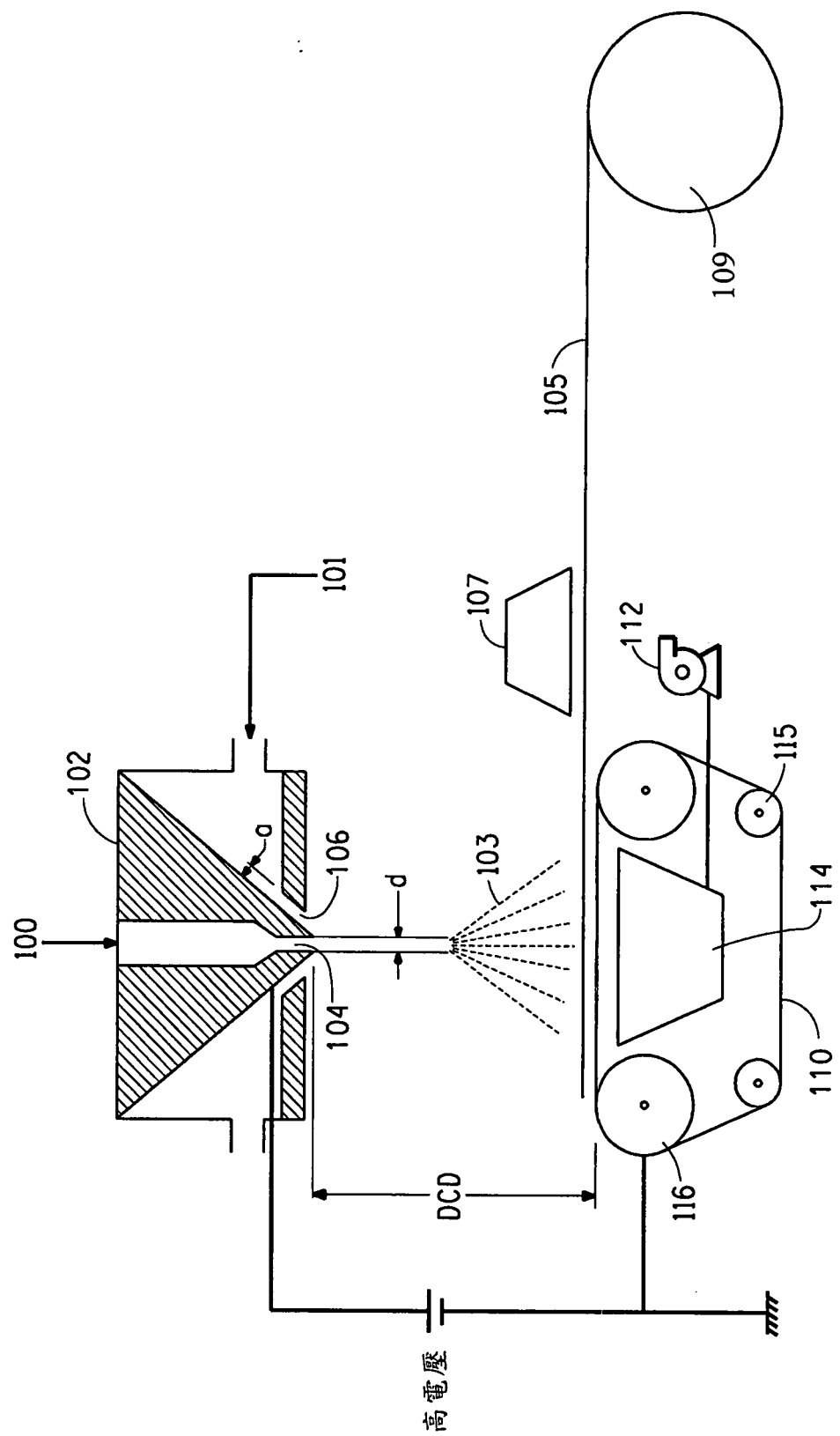


圖6

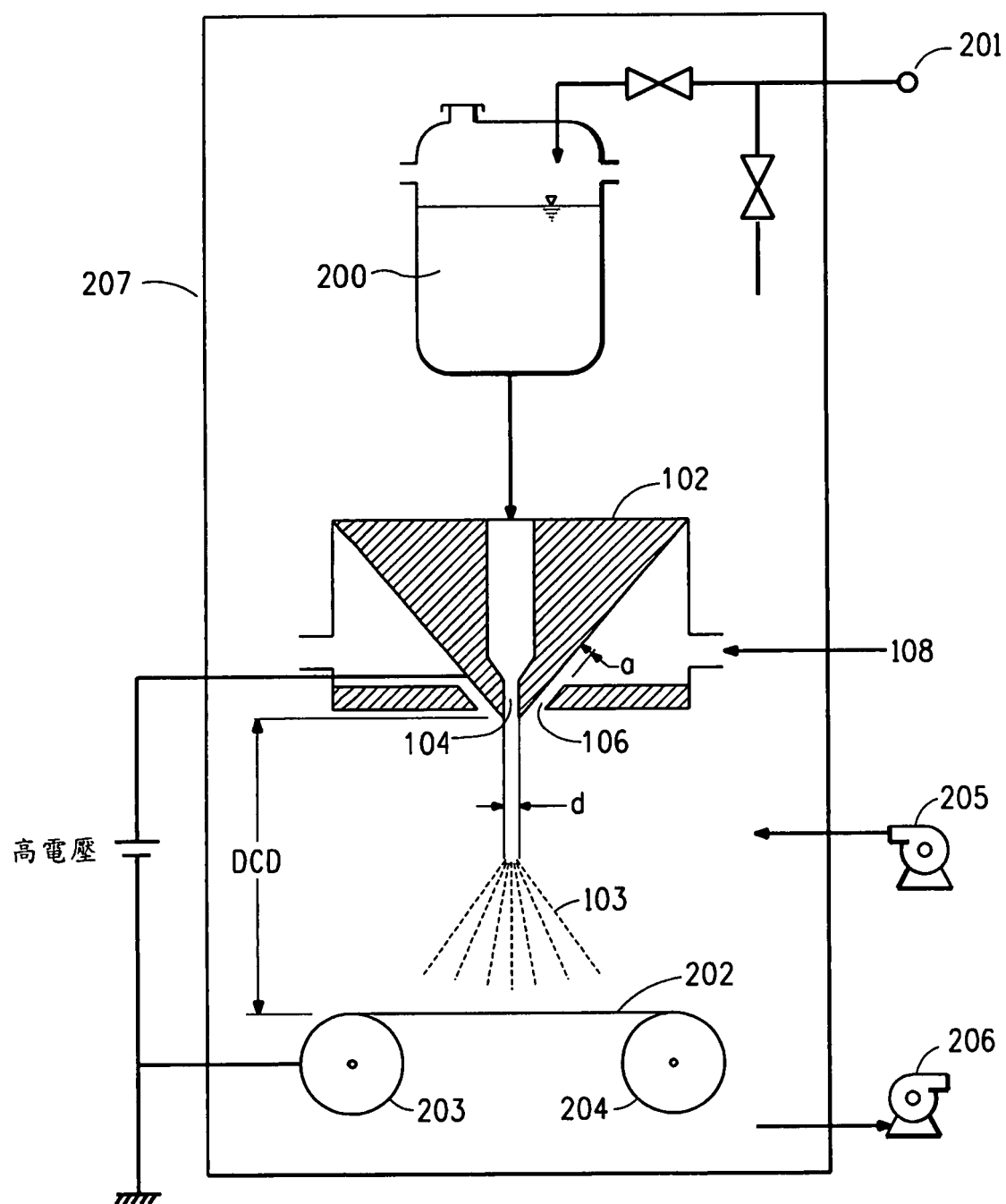


圖 7

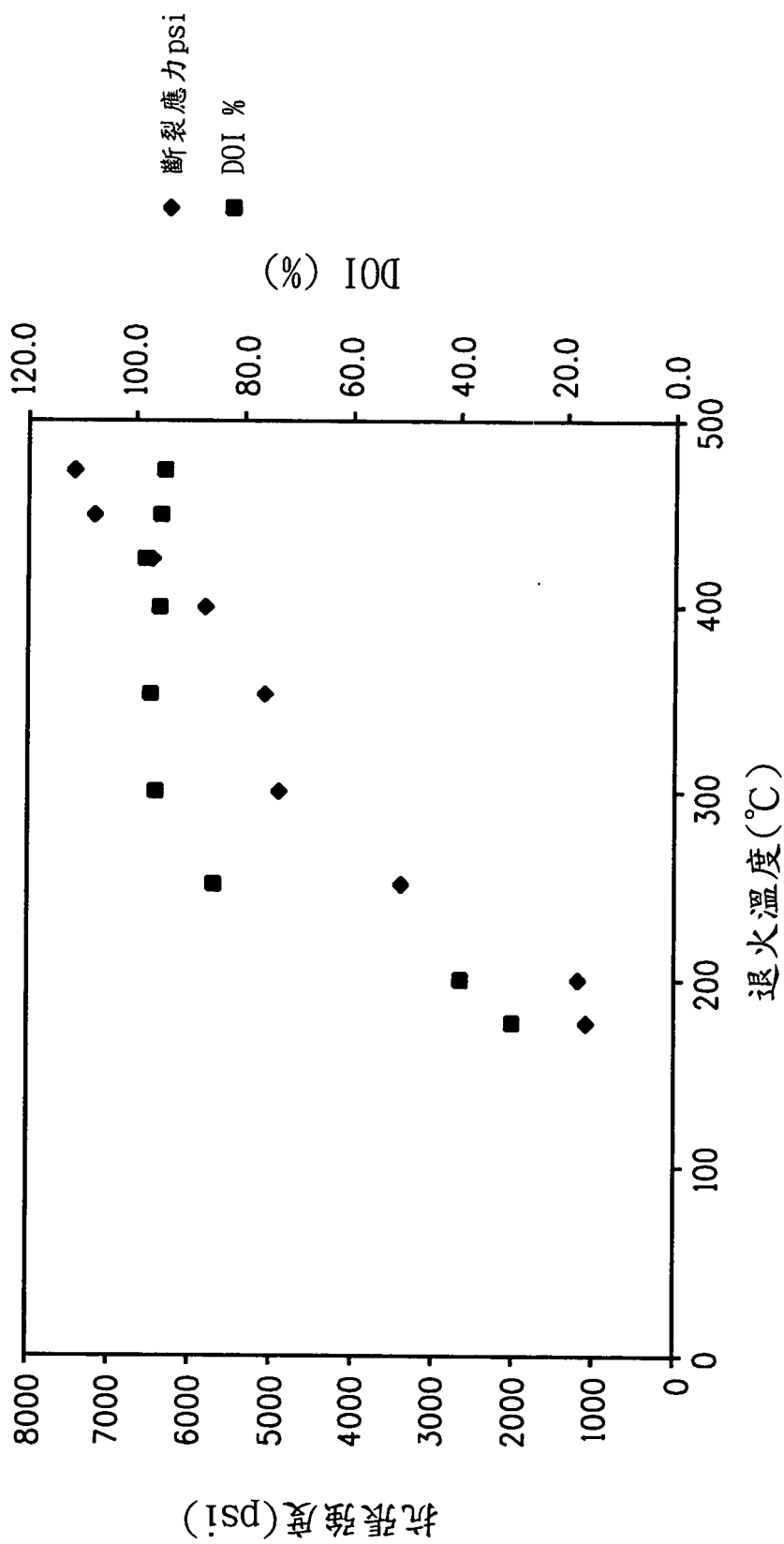


圖8

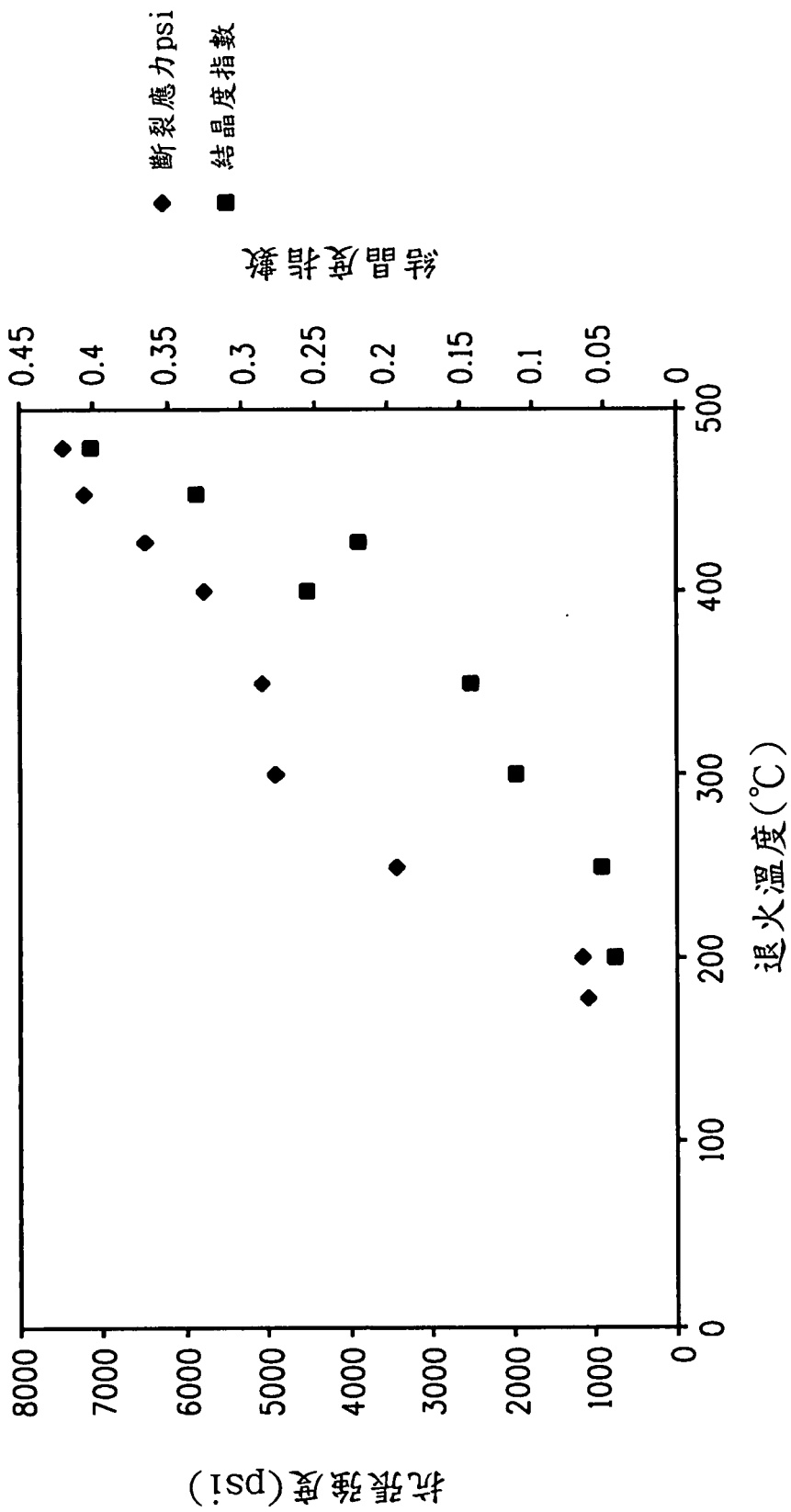


圖 9

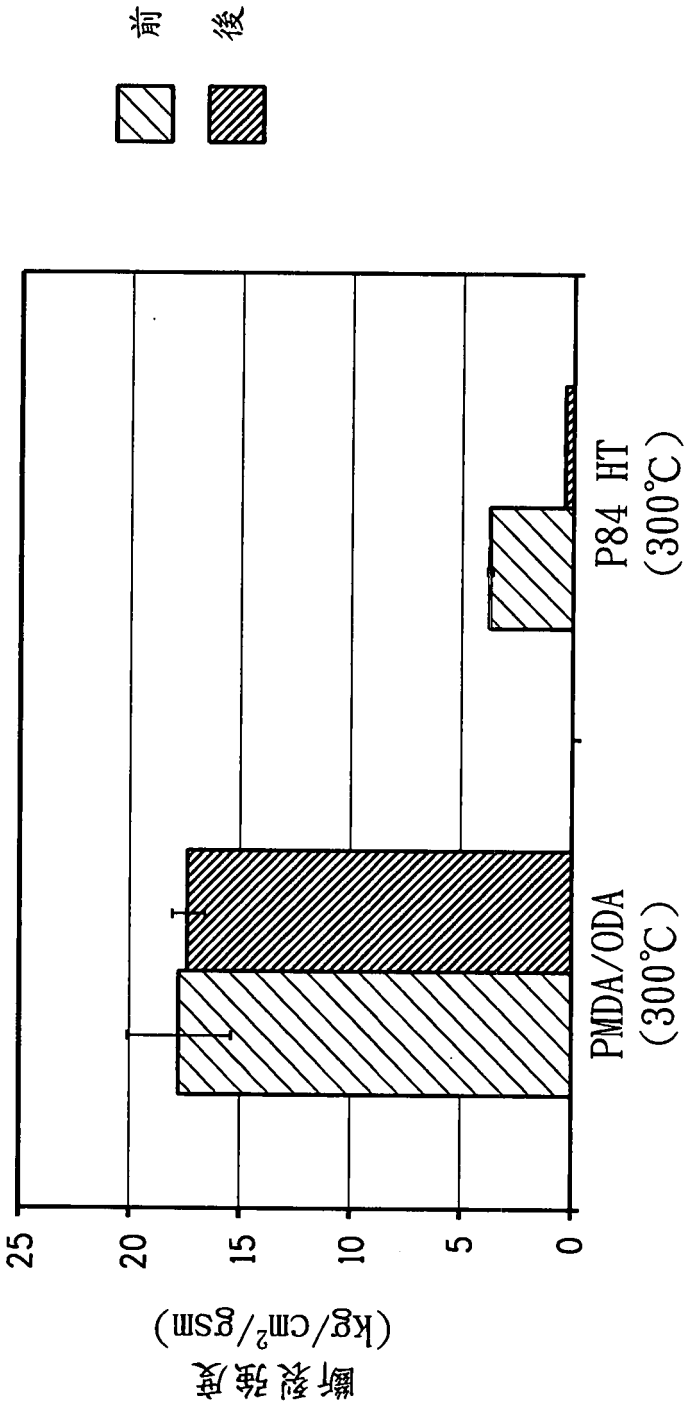


圖10

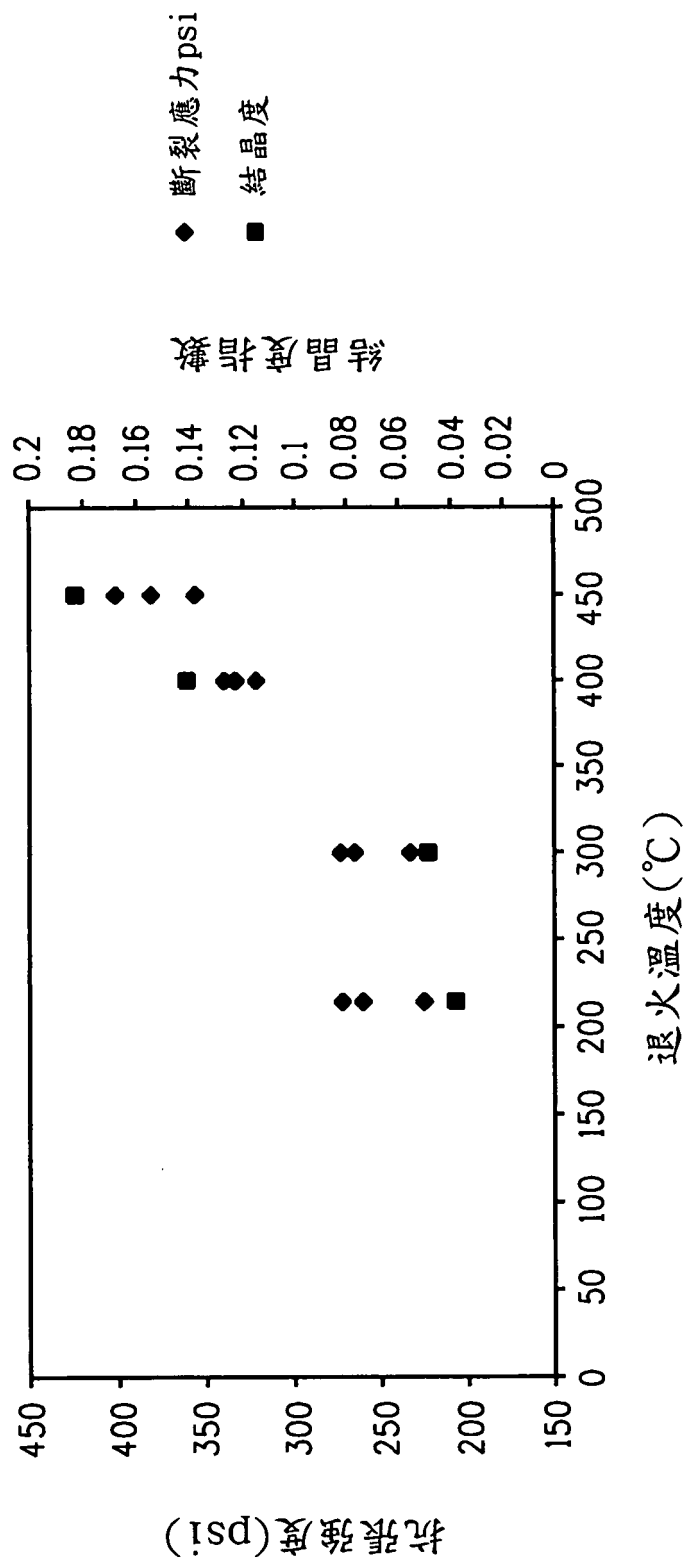


圖11

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (1) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

1	奈米網隔板
2	負電極
3	正電極
4a	金屬箔
4b	金屬箔

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)

