



(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 201228074 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 07 月 01 日

(21)申請案號：099145167

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 12 月 22 日

(51)Int. Cl.：

H01M2/18 (2006.01)

H01M10/052 (2010.01)

(71)申請人：財團法人工業技術研究院 (中華民國) INDUSTRIAL TECHNOLOGY RESEARCH INSTITUTE (TW)

新竹縣竹東鎮中興路 4 段 195 號

(72)發明人：彭裕民 PENG, YU MIN (TW)；潘金平 PAN, JING PIN (TW)；王宗雄 WANG, TSUNG HSIUNG (TW)；楊長榮 YANG, CHANG RUNG (TW)

(74)代理人：洪澄文；顏錦順

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：22 項 圖式數：9 共 61 頁

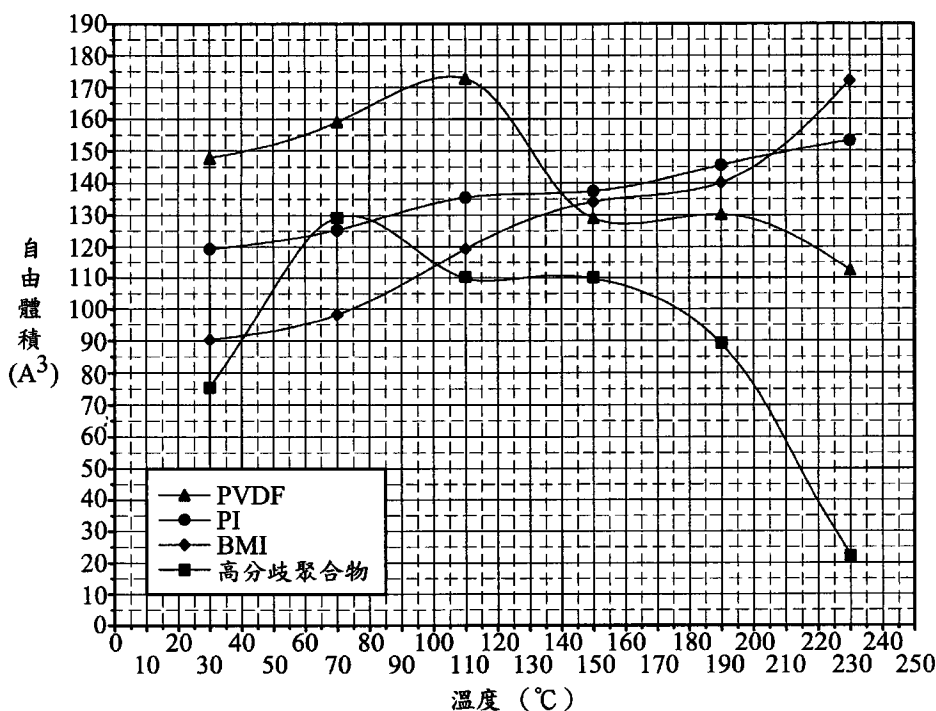
(54)名稱

二次電池、電池隔離膜及其製造方法

SECONDARY BATTERY, BATTERY SEPARATOR AND METHOD FOR MANUFACTURING THE SAME

(57)摘要

本發明提供一種電池隔離膜，包括：一具孔隙的高分歧聚合物(hyper-branched polymer)，其在一場效條件下產生閉孔機制，其中，該場效條件包括溫度大於 150°C、電壓達 20 伏特、電流達 6 安培或前述之至少一者；以及一多孔結構材料。本發明另提供上述電池膜的製造方法，以及包括上述電池隔離膜的二次電池。



六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關於電池隔離膜，且特別是有關於一種場效調變的電池隔離膜及其製造方法。

【先前技術】

隨著電子產業的進步，電池也被廣泛應用於各個層面，包括如行動電話、數位相機、筆記型電腦、甚或是電動車等。因此，電池的需求持續不斷的成長。然而，在追求電池效能提升的同時，其安全性也日益受到重視。

一般電池主要包括正負極、電解液、隔離膜等部分。藉由電極產生的離子，在電解液中流通產生電流，使化學能轉換為電能。鋰離子電池因具有高能量密度等優點，已成為電動車主要能量來源之一。然而，隨著動力電池能量密度提高，電池輸出功率與尺寸隨之增大，使得電池運作時會產生大量的熱。若無法有效率的將熱能排除，將造成電池溫度上升，而導致電解液起火爆炸，此為電池安全性之重要疑慮。

因此，電池隔離膜在鋰離子電池中扮演相當重要的角色。電池隔離膜介於正負極間，以避免兩電極產生物理性的接觸，而提升其安全性。目前亟需一種具有高孔隙度、熱阻斷性佳、且有場效調變機能的電池隔離膜。

【發明內容】

本發明一實施例提供一種電池隔離膜，包括：一具孔

隙的高分歧聚合物(hyper-branched polymer)，其在一場效條件下產生閉孔機制，其中，該場效條件包括溫度大於 150°C、電壓達 20 伏特、電流達 6 安培或前述之至少一者；以及一多孔結構材料。

本發明另一實施例提供一種電池隔離膜的製造方法，包括：提供一多孔結構膜；以及將一高分歧聚合物塗佈在該多孔結構膜上，以形成一電池隔離膜，該電池隔離膜包括具孔隙的該高分歧聚合物，其在一場效條件下產生閉孔機制，其中，該場效條件包括溫度大於 150°C、電壓達 20 伏特、電流達 6 安培或前述之至少一者。

本發明又一實施例提供一種電池隔離膜的製造方法，包括：將一多孔結構材料與一高分歧聚合物混合，以形成一混合物；以及該混合物進行一乾式或濕式製程，以形成一電池隔離膜，該電池隔離膜包括具孔隙的該高分歧聚合物，其在一場效條件下產生閉孔機制，其中，該場效條件包括溫度大於 150°C、電壓達 20 伏特、電流達 6 安培或前述之至少一者。

本發明又一實施例提供一種二次電池，包括：一正極與一負極；一電解液，設置於該正極及該負極之間；以及一如上述之電池隔離膜，設置於該正極及該負極之間，以隔離該正極及該負極。

為讓本發明之上述和其他目的、特徵、和優點能更明顯易懂，下文特舉出較佳實施例，並配合所附圖式，作詳細說明如下：

【實施方式】

以下將配合所附圖式詳述本發明之實施例，其中同樣或類似的元件將盡可能以相同的元件符號表示。在圖式中可能誇大實施例的形狀與厚度以便清楚表面本發明之特徵。在下文中將特別描述本發明裝置之元件或與之直接相關之元件。應特別注意的是，未特別顯示或描述之元件可以該技術人士所熟知之各種形式存在。此外，當某一層是被描述為在另一層(或基材)”上”時，其可代表該層與另一層(或基材)直接接觸，或兩者之間另有其他層存在。

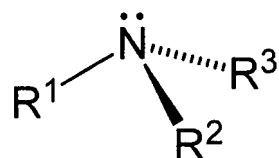
本發明一實施例提供一種場效致變的具孔隙的高分歧聚合物(hyper-branched polymer)，其在一場效條件下產生閉孔機制，其中，該場效條件包括溫度大於 150°C、電壓達 20 伏特、電流達 6 安培或前述之至少一者，故可應用於電池隔離膜的製造。所形成電池隔離膜的孔隙大小可介於約 0.2nm 至 500nm，最佳孔隙範圍在 0.3nm 至 300nm；孔隙度可約 10%至 80%，最佳孔隙度為 30%至 60%。當其轉變為閉孔結構時，其孔隙縮小約 35%至 70%，孔隙大小約 0.15nm 至 200nm，且薄膜上約 50%至 100%的孔隙皆呈閉孔結構，故可阻擋電池中的離子傳輸。

高分歧聚合物之定義為一具有分歧度(degree of branching、DB)大於 0.5 的聚合物，而分歧度可由以下之公式計算所得： $DB = (\sum D + \sum T) / (\sum D + \sum L + \sum T)$ 。其中，DB：分歧度、D：樹狀單元(dendritic unit，至少具有三個延伸連結鍵(linkage bonds)，單元內不含任何反應性基團)、L：線性單元(linear unit，單元兩個末端為可延伸的連

結鍵)、T：終端單元(terminal unit，單元含有一個末端連結鍵和至少一個具反應性基團)。

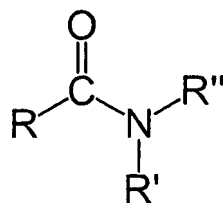
上述高分歧聚合物可由一含氮高分子與一具二酮基(diones)化合物反應而成，其中該含氮高分子包括胺(amine)、醯胺(amide)、醯亞胺(imide)、馬來醯亞胺(maleimides)、亞胺(imine)、或前述之組合，該具二酮基(diketonnes)化合物包括巴比土酸。應注意的是，此處所稱之“含氮高分子”，除了包括數量平均分子量 1500 以上之含氮化合物外，亦包括數量平均分子量 200 至 1500 之含氮寡聚物。

(A1)上述胺系(amines)的化學結構為：



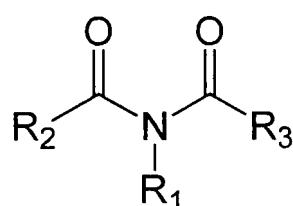
其中 R^1 、 R^2 及 R^3 可相同或不同，為 H、脂肪族(aliphatic)或芳香族(aromatic)，尤指一級胺(Primary amines， R^2 及 R^3 均為 H)。具體實例包括：1,1'-雙(甲氧基羰基)二乙烯胺(1,1'-bis(methoxycarbonyl)divinylamine；BDA)、N-甲基-N,N-二乙烯胺(N-methyl-N,N-divinylamine)、二乙烯基苯基胺(divinylphenylamine)等。

(A2)上述醯胺系(amides)的化學結構為：



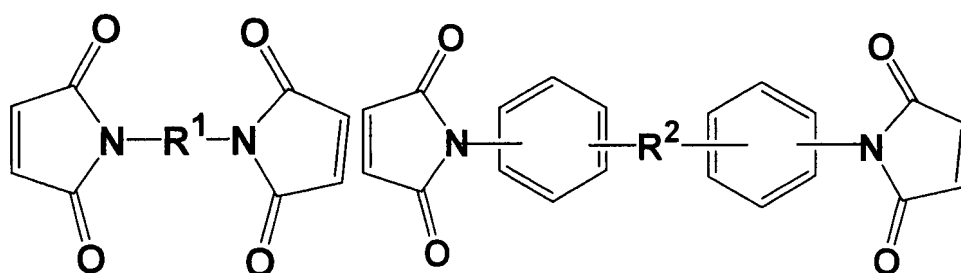
其中 R、R' 及 R'' 可相同或不同，為 H、脂肪族(aliphatic) 或芳香族(aromatic)，尤指一級醯胺(Primary amides，R' 及 R'' 均為 H)。具體實例包括：N-乙基基醯胺(N-Vinylamide)、二乙基基醯胺(divinylamide)、甲矽烷基(乙基)醯胺(Silyl(vinyl)amides)、乙醛酸化乙基醯胺(glyoxylated-vinyl amide)等。

(A3)上述醯亞胺系(imides)的化學結構為：



其中 R₁、R₂ 及 R₃ 可相同或不同，為 H、脂肪族(aliphatic) 或芳香族(aromatic)。具體實例包括：乙基醯亞胺(N-Vinylimide)、N-乙基基酞醯亞胺(N-Vinylphthalimide)、乙基乙基醯亞胺(vinylacetamide) 等二乙基醯亞胺(divinylimide)。

(A4)上述馬來醯亞胺系(maleimides)包括單馬來醯亞胺、雙馬來醯亞胺、三馬來醯亞胺及多馬來醯亞胺，其中雙馬來醯亞胺單體具有式(I)或式(II)所示結構：



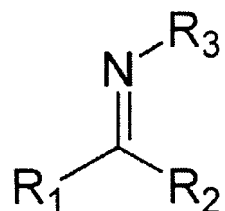
式(I)

式(II)

其中 R^1 為 $-RCH_2-(\text{alkyl})$, $-RNH_2R-$, $-C(O)CH_2-$, $-CH_2OCH_2-$, $-C(O)-$, $-O-$, $-O-O-$, $-S-$, $-S-S-$, $-S(O)-$, $-CH_2S(O)CH_2-$, $-(O)S(O)-$, $-C_6H_4-$, $-CH_2(C_6H_4)CH_2-$, $-CH_2(C_6H_4)(O)-$, 伸苯基, 伸聯苯基, 取代的伸苯基或取代的伸聯苯基, 及 R^2 為 $-RCH_2-$, $-C(O)-$, $-C(CH_3)_2-$, $-O-$, $-O-O-$, $-S-$, $-S-S-$, $-(O)S(O)-$, 或 $-S(O)-$ 。此外, 該雙馬來醯亞胺單體可擇自由 N,N' -雙馬來醯亞胺-4,4'-二苯基代甲烷(N,N' -bismaleimide-4,4'-diphenylmethane)、1,1'-(亞甲基雙-4,1-亞苯基)雙馬來醯亞胺 [$1,1'-(\text{methylenedi-4,1-phenylene})\text{bismaleimide}$]、 N,N' -(1,1'-二苯基-4,4'-二亞甲基)雙馬來醯亞胺 [$N,N'-(1,1'\text{-biphenyl-4,4'-diyl})\text{bismaleimide}$]、 N,N' -(4-甲基-1,3-亞苯基)雙馬來醯亞胺 [$N,N'-(4\text{-methyl-1,3-phenylene})\text{bismaleimide}$]、1,1'-(3,3'-二甲基-1,1'-二苯基-4,4'-二亞甲基)雙馬來醯亞胺 [$1,1'-(3,3'\text{dimethyl-1,1'-biphenyl-4,4'-diyl})\text{bismaleimide}$]、 N,N' -乙烯基二馬來醯亞胺(N,N' -ethylenedimaleimide)、 N,N' -(1,2-亞苯基)二馬來醯亞胺 [$N,N'-(1,2\text{-phenylene})\text{dimaleimide}$]、 N,N' -(1,3-亞苯基)二馬來醯亞胺 [$N,N'-(1,3\text{-phenylene})\text{dimaleimide}$]、 N,N' -雙馬來醯亞胺硫(N,N' -thiodimaleimid)、 N,N' -雙馬來醯亞胺二硫(N,N' -dithiodimaleimid)、 N,N' -雙馬來醯亞胺酮

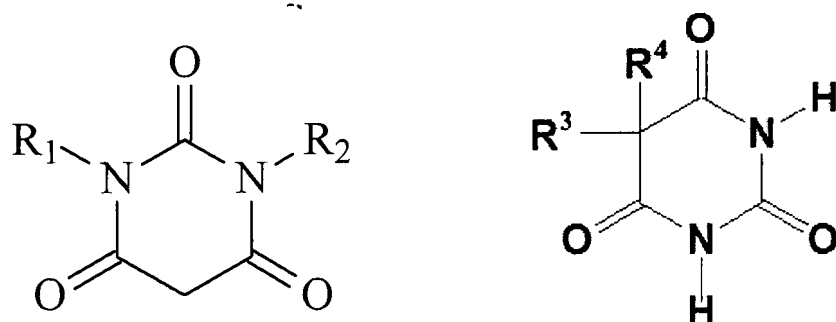
(N,N'-ketonedimaleimid)、N,N'-亞甲基雙馬來醯亞胺(N,N'-methylene-bis-maleinimid)、雙馬來醯亞胺甲-醚(bis-maleinimidomethyl-ether)、1,2-雙馬來醯亞胺基-1,2-乙二醇[1,2-bis-(maleimido)-1,2-ethandiol]、N,N'-4,4'-二苯醚-雙馬來醯亞胺(N,N'-4,4'-diphenylether-bis-maleimid)、及 4,4'-雙馬來醯亞胺-二苯砜[4,4'-bis(maleimido)-diphenylsulfone]所組成族群。

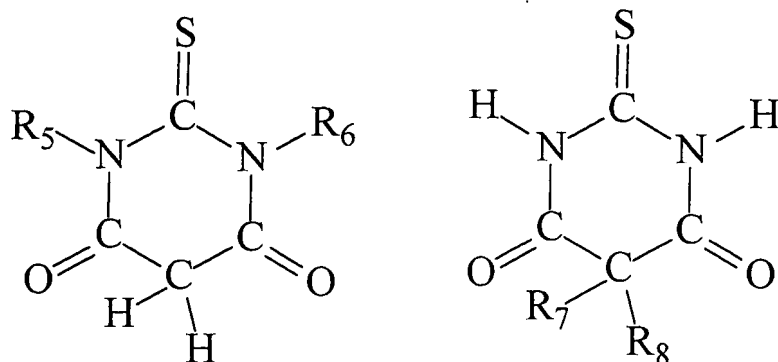
(A5)上述亞胺(imine)的化學結構為：



其中 R_1 、 R_2 及 R_3 可相同或不同，為 H、脂肪族(aliphatic)或芳香族(aromatic)。具體實例包括：乙烯基亞胺(divinylimine)、烯丙基亞胺(allylic imine)等。

(B)二酮基化合物(diketones)包括：(B1)巴比土酸和其衍生物，以及(B2)乙醯丙酮和其衍生物；其中，(B1)巴比土酸和其衍生物化學結構為：

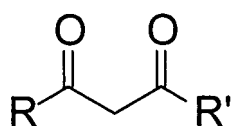




其中， R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 及 R^8 係為相同或不同之取代基，包括 H, CH_3 , C_2H_5 , C_6H_5 , $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, 或 $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{---C---CH}_2\text{---CH}_2\text{---CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$;

其中 R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4 均為 H 者為巴比土酸。

而(B2)乙醯丙酮和其衍生物的化學結構為：



R、R'可為脂肪族(aliphatic)或芳香族(aromatic)或雜環族；其中，R、R'均為甲基(methyl)時，該化合物為乙醯丙酮。

二酮化合物(B)所需總用量與胺(amines)、醯胺(amides)、醯亞胺(imides)、馬來醯亞胺(maleimides)、亞胺(imines)系列單體(A)的莫耳比率可為 1:20~4:1，較佳比例範圍為 1:5~2:1，更佳比率範圍為 1:3~1:1。

在本發明一實施例中，製備含雙馬來醯亞胺寡合物之高分歧聚合物，其中該雙馬來醯亞胺寡合物為一種具高分

歧結構(hyper branch architecture)或多雙鍵反應官能機群(multi double bond reactive functional groups)之多功能型雙馬來醯亞胺寡合物。該高分歧結構(hyper branch architecture)主要是以雙馬來醯亞胺為結構基質(architecture matrix)，該巴比土酸以其自由基形態接枝雙馬來醯亞胺的雙鍵上，使雙馬來醯亞胺之雙鍵可開雙邊或單側，並進行分歧化(branching)及序化(ordering)的構形組織聚合反應，用以形成分歧段結構，並持續聚合接枝成高分歧結構。此外，藉由控制濃度比率、添加程序步驟、反應溫度、作用時間和環境氣氛，可變化及操控其分歧化度(degree of branching) 和 聚合度(degree of polymerization)、結構的組織構形及分子量大小，用以形成高純度之多功能型雙馬來醯亞胺寡合物。其中該高分歧結構其分歧段組合為 $-[(\text{雙馬來醯亞胺單體}) + (\text{巴比土酸})_x]_m-$ ，X係為0~4，而重複單位數(repeating unit)m值小於20。

其製備方式可為將含雙馬來醯亞胺基團化合物及巴比土酸在一溶劑系統下進行聚合反應，其中該反應亦可在一起始劑的存在下進行。其中，該含雙馬來醯亞胺基團化合物與巴比土酸的莫耳比可介於20:1至1:5之間，較佳介於5:1至1:2之間。

該溶劑系統並無限定，可例如為 γ -丁內酯(γ -butyrolactone、GBL)、N-甲基吡咯烷酮(1-methyl-2-pyrrolidinone、NMP)、N,N-二甲基乙胺

(dimethylacetamide、DMAC)、二甲基甲醯胺 (N,N-dimethylformamide、DMF)、二甲基亞砜 (Dimethyl sulfoxide、DMSO)、二甲胺 (Dimethylamine、DMA)、四氫呋喃 (tetrahydrofuran、THF)、丁酮 (methyl ethyl ketone、MEK)、碳酸丙烯酯 (propylene carbonate、PC)、水、異丙醇 (isopropylalcohol、IPA)、或是其混合。

而該起始劑可為能產生自由基之化合物，比如：過氧化物自由基起始劑或是偶氮化合物自由基起始劑，可例如為 2,2'-偶氮雙(異丁腈)、2,2'-偶氮雙(2-氰基-2-丁烷)、二甲基-2,2'-偶氮雙(異丁酸甲酯)、4,4'-偶氮雙(4-氰基戊酸)、1,1'-偶氮雙(環己烷腈)、2-(第三丁基偶氮)-2-氰基丙烷、2,2'-偶氮雙[2-甲基-N-(1,1)-雙(羥甲基)-2-羥乙基]丙醯胺、2,2'-偶氮雙[2-甲基-N-羥乙基]-丙醯胺、2,2'-偶氮雙(N,N'-二亞甲基丁腈)二氫氯酸、2,2'-偶氮雙(2-腈丙烷)二氫氯酸、2,2'-偶氮雙(N,N'-二亞甲基異丁胺)、2,2'-偶氮雙(2-甲基-N-[1,1-雙(羥甲基)-2-羥乙基]丙醯亞胺)、2,2'-偶氮雙(2-甲基-N-[1,1-雙(羥甲基)乙基]丙醯亞胺)、2,2'-偶氮雙[2-甲基-N-(2-羥乙基)丙醯亞胺]、2,2'-偶氮雙(異丁醯胺)二水合物、2,2'-偶氮雙(2,2,4-三甲基戊烷)、2,2'-偶氮雙(2-甲基丙烷)、過乙酸第三丁酯、第三丁基過氧醋酸酯、第三丁基過氧苯甲酸酯、第三丁基過氧辛酸酯、第三丁基過氧新癸酸酯、第三丁基過氧異丁酸酯、第三戊基過氧第三戊酸酯、第三丁基過氧第三戊酸酯、二異丙基過氧

二碳酸酯、二環己基過氧二碳酸酯、二枯基過氧化物、二苯醌基過氧化物、二月桂醌基過氧化物、過氧二硫酸鉀、過氧二硫酸銨、二第三丁基過氧化物、二第三丁基次亞硝酸鹽、二枯基次亞硝酸鹽。關於上述高分歧聚合物之製備及特性，可參照申請人之相關專利 TW 201024343、US 20100167101、US 20100143767、TW 201025697。

上述高分歧聚合物具有場效作動的性質，亦即，電流、電壓、溫度、或光皆會造成其自由體積的改變。例如，在約 70°C 下，高分歧聚合物具有最大的自由體積，使電解液中的離子(例如為鋰離子)可自由通過，因此可適用於電池隔離膜。然而，隨著電池溫度持續升高，高分歧聚合物的自由半徑會逐漸縮小，亦即其孔隙大小會逐漸縮小，使得電解液中的離子傳輸速度減緩，可避免電池溫度繼續快速上升。當電池溫度大於約 150°C 時，高分歧聚合物則會逐漸產生再反應的交聯作用，以減縮其結構內的自由體積，當溫度達到 200°C 以上，則結構內的自由體積已小到無法讓溶劑化之鋰離子順利通過，形同阻絕而完全閉孔的效果，使得電池內離子傳輸受到阻隔而減緩或停止，故可避免電池的溫度繼續上升，且該高分歧聚合物本身具有絕佳的絕緣性、耐熱性與化學穩定性，亦有良好的電解液保液能力，對電池的電性能和安全性均有提升的效果。

第 1 圖為在本發明一實施例中，製造電池隔離膜的流程圖。步驟 102 提供多孔結構膜。步驟 104 為將高分歧聚合物塗佈於多孔結構膜上，以形成步驟 106 的電池隔離膜。

在步驟 102 中，提供多孔結構膜，其係以乾式製程或濕式製程成膜。乾式製程例如將多孔隙結構材料熔融後壓出成薄膜狀；之後進行退火並在低溫下拉伸使其產生空孔，然後於高溫下再拉伸，以得到微孔性之結構薄膜。濕式製程例如將多孔結構材料與稀釋劑(diluent)在高溫下混合熔融之後加工成片狀，然後進行拉伸以製作成薄膜；最後，再從膜層的結構中，以揮發性溶劑(如 Trichloroethylene)萃取出內含之稀釋劑，而其原所佔的空間，即是多孔結構膜中的成形孔洞。上述稀釋劑例如可包括 γ -丁內酯(γ -butyrolactone、GBL)、N-甲基咯烷酮(1-methyl-2-pyrrolidinone、NMP)、N,N-二甲基乙胺(dimethylacetamide、DMAC)、二甲基甲醯胺(N,N-dimethylformamide、DMF)、二甲基亞砷(Dimethyl sulfoxide、DMSO)、二甲胺(Dimethylamine、DMA)、四氫呋喃(tetrahydrofuran、THF)、丁酮(methyl ethyl ketone、MEK)、碳酸丙烯酯(propylene carbonate、PC)、異丙醇(isopropylalcohol、IPA)、或前述之組合。

多孔結構材料可包括聚乙烯膜、聚丙烯膜、聚四氟乙烯膜、聚醯胺膜、聚氯乙烯膜、聚二氟乙烯膜、聚苯胺膜、聚亞醯胺膜、不織布、聚對苯二甲二乙酯(polyethylene terephthalate)、聚苯乙烯(polystyrene、PS)、纖維素(cellulose)、或前述之組合。

在一實施例中，在進行步驟 104 之前，先對多孔結構膜進行一改質處理。改質處理方式係在多孔結構膜的表面

先進行鹼化，之後在 40℃ 至 80℃ 之 N-甲基咯烷酮 (N-Methyl-2-pyrrolidone; NMP) 溶劑中進行馬來西亞胺苯基酸 (Maleimidobenzoic Acid) 的脫水接枝反應，透過多種材料的性能組配和結構設計，並運用多層次接枝反應技術，先使馬來西亞胺苯基酸能披覆接枝於多孔結構材料表層上，然後再加入單體組系統，於 40℃ 至 80℃ 之 NMP 溶劑中持續進行反應，以在多孔結構材料的表層臨場 (in-situ) 形成高分歧結構的聚合物。此外，亦可使用電漿表面處理技術，在多孔結構表面形成帶電荷的狀況，用以引發單體組在其上進行臨場 (in-situ) 披覆之聚合反應。

步驟 104 為將高分歧聚合物塗佈於多孔結構膜上，以形成步驟 106 的電池隔離膜。其中，高分歧聚合物的塗佈方法可包括旋轉塗佈 (spin coating)、鑄膜 (casting)、棒狀塗佈 (bar coating)、刮刀塗佈 (blade coating)、滾筒塗佈 (roller coating)、線棒塗佈 (wite bar coating)、浸漬塗佈 (dip coating) 等。

在本發明一實施例中，以浸泡沉積披覆方式，將高分歧聚合物塗佈於多孔結構膜上。參照第 5 圖，利用隔離膜放送捲軸 502 以滾輪 512 將待表面處理之多孔結構膜置入於高分歧聚合物溶液 504 中，可調整溶液的溫度 (室溫至 100℃) 進行隔離膜浸泡沉積披覆的表面改質作業，而後將其置於具有紅外光加熱片 506 的烘乾箱 508 中加熱烘乾，經隔離膜回收捲軸 510，而得到多層的電池隔離膜。

在本發明又一實施例中，以臨場 (in situ) 合成披覆方

式，將高分歧聚合物塗佈於多孔結構膜上。參照第 6 圖，利用隔離膜放送捲軸 602 以滾輪 612 將待表面處理之多孔結構膜置入於有高分歧聚合物單體組溶液 604 中，可調整溶液的反應溫度(室溫至 150℃)，進行隔離膜臨場合成披覆的表面改質作業，而後將其置於具有紅外光加熱片 606 的烘乾箱 608 中加熱烘乾，經隔離膜回收捲軸 610，而得到多層的電池隔離膜。

在本發明另一實施例中，高分歧聚合物在塗佈之前，先進行改質處理。改質處理方式係在高分歧聚合物結構的表面先進行鹼化，之後在 40℃ 至 80℃ 之 NMP 溶劑中進行馬來西亞胺苯基酸(Maleimidobenzoic Acid)的脫水接枝反應，透過多種材料的性能組配和結構設計，並運用多層次接枝反應技術，先使馬來西亞胺苯基酸能披覆接枝於高分歧聚合物材料表層上，然後再將表面鹼化改質之多孔結構材料膜含浸於馬來西亞胺苯基酸披覆改質之高分歧聚合物溶液中，於 40℃ 至 80℃ 之 NMP 溶劑中持續進行反應，以在表面鹼化改質之多孔結構材料的表層臨場(in-situ)披覆形成高分歧結構的聚合物。此外，亦可使用電漿表面處理技術，在多孔結構表面形成帶電荷的狀況，用以引發馬來西亞胺苯基酸披覆改質之高分歧聚合物在其上進行臨場(in-situ)披覆作用。

在本發明另一實施例中，先將高分歧聚合物與黏結劑(binder)混合後，再將其塗佈在多孔結構膜上。其中，黏結劑可包括聚二氟乙烯、苯乙烯丁二烯橡膠、聚醯胺、三聚

氰胺樹脂、或前述之組合。

在步驟 106 中，形成電池隔離膜。上述電池隔離膜包括多孔結構膜及高分歧聚合物，其中高分歧聚合物其在場效條件下產生閉孔機制，高分歧聚合物在多孔結構膜上所形成的膜層孔隙大小，可介於約 0.2nm 至 500nm，其膜厚小於約 5 μ m，較佳介於約 0.3 至 300nm。

第 2 圖為在本發明另一實施例中，製造電池隔離膜的流程圖。在步驟 202 中，將多孔結構材料與高分歧聚合物混合，以形成混合物。在步驟 204 中，進行乾式或濕式製程以形成步驟 206 的電池隔離膜。在本實施例中，所形成的電池隔離膜為單一膜層。

在步驟 202 中，將多孔結構材料與高分歧聚合物混合，以形成混合物。其中，多孔結構材料可包括聚乙烯、聚丙烯、聚四氟乙烯、聚醯胺、聚氯乙烯、聚二氟乙烯、聚苯胺、聚亞醯胺、不織布、聚對苯二甲二乙酯(polyethylene terephthalate)、聚苯乙烯(polystyrene, PS)、纖維素(cellulose)、或前述之組合。高分歧聚合物可為一含氮高分子與一具二酮基(diketon)化合物反應而成，其中該含氮高分子包括胺(amine)、醯胺(amide)、醯亞胺(imide)、馬來醯亞胺(maleimides)、雙馬來醯亞胺、或前述之組合，該具二酮基(diketon)化合物包括巴比土酸。在本發明一實施例中，將含有高分歧聚合物單體組的溶液加入多孔結構材料溶液中，置入於反應槽內，可調整溶液的反應溫度(室溫至 150 $^{\circ}$ C)，進行臨場混鍊融合反應，使多孔結構材料與高分

歧聚合物能混鍊均勻，並建構半互貫穿型結構體(semi-IPN)於溶劑系統中。

在本發明另一實施例中，上述混合物更包括黏結劑(binder)，包括聚二氟乙烯、苯乙烯丁二烯橡膠、聚醯胺、三聚氰胺樹脂、或前述之組合。

在本發明另一實施例中，在多孔結構材料及高分歧聚合物混合之前，可對多孔結構材料進行改質處理。改質處理方式係在多孔結構膜的表面先進行鹼化，之後在 40℃ 至 80℃ 之 NMP 溶劑中進行馬來西亞胺苯基酸(Maleimidobenzoic Acid)的脫水接枝反應，透過多種材料的性能組配和結構設計，並運用多層次接枝反應技術，先使馬來西亞胺苯基酸能披覆接枝於多孔結構材料表層上，然後再加入單體組系統，於 40℃ 至 80℃ 之 NMP 溶劑中持續進行反應，以在多孔結構材料的表層臨場(in-situ)形成高分歧結構的聚合物。此外，亦可使用電漿表面處理技術，在多孔結構表面形成帶電荷的狀況，用以引發單體組在其上進行臨場(in-situ)披覆之聚合反應。在本發明另一實施例中，在多孔結構材料及高分歧聚合物混合之前，可對高分歧聚合物進行改質處理。改質處理方式係在高分歧聚合物結構的表面先進行鹼化，之後在 40℃ 至 80℃ 之 NMP 溶劑中進行馬來西亞胺苯基酸(Maleimidobenzoic Acid)的脫水接枝反應，透過多種材料的性能組配和結構設計，並運用多層次接枝反應技術，先使馬來西亞胺苯基酸能披覆接枝於高分歧聚合物材料表層上，然後再將表面鹼化改質之多

孔結構材料膜含浸於馬來西亞胺苯基酸披覆改質之高分歧聚合物溶液中，於 40°C 至 80°C 之 NMP 溶劑中持續進行反應，以在表面鹼化改質之多孔結構材料的表層臨場(in-situ)披覆形成高分歧結構的聚合物。此外，亦可使用電漿表面處理技術，在多孔結構表面形成帶電荷的狀況，用以引發馬來西亞胺苯基酸披覆改質之高分歧聚合物在其上進行臨場(in-situ)披覆作用。

在步驟 204 中，將上述混合物進行乾式或濕式製程，以形成步驟 206 的電池隔離膜。乾式製程可例如將上述混合物熔融後壓出成薄膜狀。之後進行退火，而後在低溫下拉伸使其產生孔洞。濕式製程可例如將上述混合物與稀釋劑(diluent)在高溫下混合以形成單一膜，接著在後續冷卻步驟中分離上述混合物與稀釋劑。而後，再從膜層的結構中，萃取出稀釋劑，而其原所佔的空間，即是多孔結構膜中的成形孔洞。在本發明一實施例中，可以抽絲或電紡方式製備纖維型態的電池隔離膜。

在步驟 206 中，形成電池隔離膜。上述電池隔離膜包括多孔結構材料及高分歧聚合物所形成的單一膜層，其中高分歧聚合物可其在場效條件下產生閉孔機制，高分歧聚合物在多孔結構膜上所形成的膜層孔隙大小，可介於約 0.2nm 至 500nm，其膜厚小於約 5 μ m，較佳介於約 0.3 至 300nm。

第 3 圖顯示本發明一實施例之鋰電池的剖面示意圖，其包含一對正極極板 302 與負極極板 304。正極極板 302

與負極極板 304 之間具有隔離膜 306。在隔離膜 306 中含有電解質溶液。此外，在上述結構之外可具有封裝結構，用以包覆正極極板 302、負極極板 304、隔離膜 306、以及電解質溶液(未顯示)含浸於隔離膜中。在本發明一實施例中，隔離膜 306 為多孔結構材料及高分歧聚合物所形成的單一膜層。在本發明另一實施例中，隔離膜 306 為多孔結構材膜及高分歧聚合物所形成的多層膜層。

第 3 圖中具有高分歧聚合物的隔離膜，在二次電池中，可防止電池過熱而造成安全上的威脅。高分歧聚合物對電極極板材料有良好的親和附著能力，並在電池組裝過程兩者接觸後，能於充放電及老化(aging)作業時，可在有電解液的介質環境中，產生臨場(in-situ)的連結作用，而使隔離膜與電極極板間有更佳的密合效果，會減降鋰離子的傳輸阻抗。傳統的電池隔離膜之閉孔層例如為聚乙烯(PE)，當溫度升高至閉孔溫度(130°C 附近)時，聚乙烯層將熔化以封住孔隙，阻斷鋰離子的傳輸，以避免電池持續反應產生過熱甚至燃燒爆炸的現象。然而，由於在電池達到閉孔溫度之前，電解液中的離子仍持續快速的傳輸，因此即使在隔離膜閉孔後，電池溫度也無法立刻停止上升。此外，聚乙烯熔化後可能無法完全覆蓋住整個隔離膜，因此仍會保有部分孔隙，使電池中的反應仍在繼續進行，甚至會過度熔融，使正負電極發生接觸，引起內短路連鎖反應，造成熱失控(Thermal runaway)與燃燒爆炸的嚴重後果。

然而，在本發明一實施例中之電池隔離膜，其在場效

調變的調控條件下產生閉孔機制，並可再進一步形成閉孔結構。例如，以溫度調控而言，由於高分歧聚合物的自由體積在約 70°C 達到最大後，接著會隨著溫度上升而減小。亦即，當電池溫度達約 70°C 至 80°C 時，電池隔離膜的孔隙就會開始縮小，使得電解液中的離子傳輸速率開始減緩。因此，當電池溫度達到 200°C 而形成閉孔結構之前(例如在 150°C 時)，電池的反應即已在一較慢的條件下進行，故閉孔後即可較有效避免溫度上升。

此外，相較於傳統隔離膜的孔隙，具有高分歧聚合物的孔隙較小，其優點在於當溫度上升時，高分歧聚合物的自由體積縮小時，鋰離子的傳輸立即受到阻礙，因此傳輸速率開始降低，電池的反應速率也因而降低。由於傳統的隔離膜孔隙較鋰離子大很多，因此若要減緩鋰離子的傳輸速率，孔隙必須收縮相當大的比例，亦即必須在隔離膜完全閉孔的情況下，才可以降低電池內離子的傳輸速率。然而，由於較大的孔洞需要大量的多孔結構膜(如聚乙烯)熔化，因此通常傳統的隔離膜在高溫時也只能部分閉孔，而無法完全閉孔。

此外，傳統的聚乙烯的隔離膜在達到閉孔溫度而熔化後，即喪失原本多孔隔離膜的功效。然而，高分歧聚合物在達閉孔溫度前，其自由體積大小的改變為可逆反應。亦即，含有高分歧聚合物的電池隔離膜，在溫度上升到約 70°C 時，電池的反應速率就會受到自由體積縮小的限制，因此也降低了電池溫度持續上升至閉孔溫度的機率，而可延長

電池的壽命。並且，隨著溫度的上升而逐步控制電池中的離子傳輸速率，也有穩定電池中電流、電壓的功效。

另外，傳統電池隔離膜的研究方向，在於提升隔離膜的耐熱溫度。但事實上，當電池溫度大於 200°C 時，電池的電極將開始裂解，進而在高溫下與電解液反應，而仍有燃燒爆炸的危險。因此，提升電池隔離膜的耐熱溫度，並無法有效的增加電池的安全性。然而，由於高分歧聚合物本身為耐熱材料，且在約 70°C 至 80°C 時，就會開始降低電池內的離子反應速率，且在 150°C 時即可產生對溶劑化鋰離子具有阻絕作用的閉孔機制，使溫度的上升予以趨緩，甚至有抑制溫度上升的機制效果，因此不會有電池溫度過高而導致電池電極裂解的危險，以及可避免電極材料與電解液持續產生氧化還原反應而造成熱失控(Thermal runaway)與燃燒爆炸的現象。

然而，即使超過閉孔溫度後電池仍繼續升溫，高分歧聚合物在更高溫時會裂解成具滅火機能的化學結構體，諸如 CO_2 、 NO_2 等，故使所形成的電池隔離膜更具安全性。

將高分歧聚合物應用於電池隔離膜時，除了上述的優點，還可提升電池的充放電速率。

高分歧聚合物的高分歧的特性，使得分子不易親合，因此自然形成孔隙結構。相較於傳統乾式成膜的製程，以機械力拉伸所形成的隔離膜不僅孔洞較大，且必須具有較大的膜厚，以免拉伸時造成隔離膜破裂。

在本發明一實施例中所形成的隔離膜膜厚較薄，也故

以降低電解液中離子傳輸的阻力，因而提升充放電效率。

另外，傳統上，二次鋰電池所使用的隔離膜例如包括聚乙烯(polyethylene, PE)、聚丙烯(polypropylene, PP)等。所使用的電解液，例如包括碳酸二乙酯(Diethyl Carbonate, DEC)、碳酸乙烯酯(ethylene carbonate, EC)、碳酸丙烯酯(propylene carbonate, PC)等。對聚乙烯及聚丙烯而言，碳酸丙烯酯及碳酸乙烯酯的潤濕性(wetting)不佳，會造成鋰離子無法順利通過隔離膜。因此，傳統鋰離子二次電池的電解液需包括對聚乙烯及聚丙烯潤濕度較佳的碳酸二乙酯，其含量需在電解液中佔 50%以上。然而，鋰對碳酸二乙酯的解離常數低，因此，此時需要大量的鋰鹽才能釋放出足夠的鋰離子在電池中反應，因而也增加了製程的成本。

然而，在本發明一實施例中，將高分歧聚合物應用於電池隔離膜，可改變電解液對隔離膜的潤濕性，因而可改變電解液組成的配比。若二次電池具有含高分歧聚合物之隔離膜，其電解液的碳酸二乙酯含量可降低，例如為 10% 至 50%，較佳為 20%至 45%。在一比較例中，電解液的組成例如可為 EC:PC:DEC=3:2:5(v:v:v)、EC:PC:DEC=1:1:1(v:v:v)、或 EC:PC:DEC=2:1:2(v:v:v)。由於電解液對具高分歧聚合物之隔離膜潤濕性較佳，鋰離子的傳輸速率增快，使得充放電速率可以提升。此外，降低電解液中碳酸二乙酯的含量，可使更多的鋰離子解離出來，因而提升電池的電容量。另外，高分歧聚合物分子亦可提升隔離膜對電解液的保液效能。

【實施例 1】 高分歧聚合物的製造**高分歧聚合物-a**

將 2.55 克(0.0071M) N,N'-4,4'-二苯基甲烷-雙馬來醯亞胺與 0.45 克(0.0036M) 巴比土酸置於 250 毫升四頸反應器中，後加 97.00 克之 N-甲基吡咯酮(NMP)攪拌使其溶解；接著於氮氣及 130°C 條件下反應 48 小時，獲得固含量 3.0 % 之含氮高分子，其 DSC(10°C/min @N₂)顯示結果熱作動溫度範圍在 90°C 至 260°C，最佳熱作動溫度範圍為 140°C 至 200°C。

高分歧聚合物-b

將 16.97 克(0.0474M) N,N'-4,4'-二苯基甲烷-雙馬來醯亞胺與 3.033 克(0.0237M) 巴比土酸置於 250 毫升四頸反應器中，後加 80.00 克之 γ -丁基內酯(GBL)攪拌使其溶解；接著於氮氣及 130°C 條件下反應 6 小時，獲得固含量 20% 之含氮高分子，其 DSC(10°C/min @N₂)顯示結果熱作動溫度範圍在 100°C 至 240°C，最佳熱作動溫度範圍為 120°C 至 180°C。

高分歧聚合物-c

將 6.36 克(0.0178M) N,N'-4,4'-二苯基甲烷-雙馬來醯亞胺與 1.14 克(0.0089M) 巴比土酸置於 250 毫升四頸反應器中，後加 92.50 克之 N-甲基吡咯酮(NMP)與 N,N'-二甲基乙醯胺(N,N'-Dimethyl acetamide，簡稱 DMAC)依重量比為 1:1 所組合的共溶劑系統攪拌使其溶解；接著於氮氣及 130

℃條件下反應 12 小時，獲得固含量 7.5% 之含氮高分子，其 DSC(10℃/min @N₂)顯示結果熱作動溫度範圍在 90℃至 260℃，最佳熱作動溫度範圍為 140℃至 200℃。。

高分歧聚合物-d

將 2.55 克(0.0071M) N,N' -4,4' -二苯基甲烷-雙馬來醯亞胺與 0.45 克(0.0039M) 乙醯丙酮(acetylactone)置於 250 毫升四頸反應器中，後加 97.00 克之二甲基甲醯胺(N,N-Dimethylformamide, DMF)溶劑攪拌使其溶解；接著於氮氣及 130℃條件下反應 48 小時，獲得固含量 3.0% 之含氮高分子，其 DSC(10℃/min @N₂)顯示結果熱作動溫度範圍在 150℃至 250℃，最佳熱作動溫度範圍為 170℃至 210℃。

高分歧聚合物-e

將 2.55 克(0.0071M) 多馬來醯亞胺與 0.45 克(0.0029M) 1,3 二甲基巴比土酸置於 250 毫升四頸反應器中，後加 97.00 克之丙烯碳酸酯(Propylene Carbonate)與碳酸二乙酯(diethyl carbonate, DEC)依體積比為 4：6 所組合的共溶劑系統攪拌使其溶解；接著於氮氣及 130℃條件下反應 48 小時，獲得固含量 3.0% 之含氮高分子，其 DSC(10℃/min @N₂)顯示結果熱作動溫度範圍在 170℃至 280℃，最佳熱作動溫度範圍為 190℃至 240℃。

高分歧聚合物-f

將 1.23 克(0.0026M) 多馬來醯亞胺與 1.77 克(0.014M) 巴比土酸置於機械攪拌反應器中，於氮氣及 130℃ 條件 (500rpm)下固態攪拌反應 30 分鐘，獲得含氮高分子，其 DSC(10℃/min @N₂)顯示結果熱作動溫度範圍在 180℃ 至 250℃，最佳熱作動溫度範圍為 190℃ 至 230℃。

高分歧聚合物-g

將 2.8 克(0.0060M) 多馬來醯亞胺與 0.20 克(0.0016M) 巴比土酸置於機械攪拌反應器中，於氮氣及 130℃ 條件 (500rpm)下固態攪拌反應 30 分鐘，獲得含氮高分子，其 DSC(10℃/min @N₂)顯示結果熱作動溫度範圍在 130℃ 至 240℃，最佳熱作動溫度範圍為 160℃ 至 220℃。

高分歧聚合物-h

將 2.55 克(0.0071M) N,N'-4,4'-二苯基甲烷-雙馬來醯亞胺和 1.54 克(0.0071M) 對位馬來醯亞胺苯基酸與 0.91 克(0.0071M) 巴比土酸置於 250 毫升四頸反應器中，後加 95.00 克之 N-甲基吡咯酮(NMP)攪拌使其溶解；接著於氮氣及 130℃ 條件下反應 24 小時，獲得固含量 5.0% 之含氮高分子，其 DSC(10℃/min @N₂)顯示結果熱作動溫度範圍在 90℃ 至 220℃，最佳熱作動溫度範圍為 130℃ 至 180℃。

高分歧聚合物-I

將 0.85 克(0.0024M) N,N'-4,4'-二苯基甲烷-雙馬來醯亞胺與 0.15 克(0.0012M) 巴比土酸置於 250 毫升四頸反應器中，後加 9 克之 N-甲基吡咯酮(NMP)溶液，並加熱至 60℃ 下攪拌使其溶解；再將 100 克 PAN(polyacrylnitrile)/DMAC 溶液[固含量為 10wt%] 加入於上述溶液中。接著於氮氣及 130℃ 條件下反應 24 小時，獲得固含量為 10% 之(PAN-STOBA)-DMAC/NMP 溶液。運用脈衝電紡方式製成纖維布型態，再經過壓合[壓力為 7N]後，完成不織布的隔離膜，其 DSC(10℃/min @N₂)顯示結果熱作動溫度範圍在 180℃ 至 300℃，最佳熱作動溫度範圍為 240℃ 至 280℃。

【比較例 1】

將聚對苯二甲乙酯(polyethylene terephthalate；PET)多孔結構材料溶於 N,N'-二甲基乙醯胺(N,N'-Dimethyl acetamide；DMAC)溶劑中，配製成固含量為 10wt%的溶液。然後再將上述之 PET 溶液輸送至針頭形成液滴，並施加以 40KV 的電壓，使 PET 溶液液滴表面噴射出一帶電液柱，在電場作用下劇烈的甩動延伸，過程中其結構內的溶劑會迅速揮發，即可製成纖維直徑為奈米等級之不織布膜(non-woven mats)。最後，再經過熱壓(200kg)和滾壓(20kg)的密合程序，以形成密合型之 PET 不織布隔離膜，作為電池隔離膜。其膜厚介於約 10um 至 50um，孔隙大小介於約 0.5um 至 2um。

【比較例 2】

將聚丙烯多孔結構材料溶於 N,N'二甲基乙醯胺 (N,N'Dimethyl acetamide ; DMAC) 溶劑中，配製成固含量為 10wt% 的溶液。然後再將上述之聚丙烯溶液輸送至針頭形成液滴，並施加以 40KV 的電壓，使聚丙烯溶液液滴表面噴射出一帶電液柱，在電場作用下劇烈的甩動延伸，過程中其結構內的溶劑會迅速揮發，即可製成纖維直徑為奈米等級之不織布膜(non-woven mats)。最後，再經過熱壓(200kg)和滾壓(20kg)的密合程序，以形成密合型之聚丙烯不織布隔離膜，作為電池隔離膜。其膜厚介於約 10um 至 50um，孔隙大小介於約 0.5um 至 2um。

【比較例 3】

將聚苯胺多孔結構材料溶於 N,N'二甲基乙醯胺 (N,N'Dimethyl acetamide ; DMAC) 溶劑中，配製成固含量為 10wt% 的溶液。然後再將上述之聚苯胺溶液輸送至針頭形成液滴，並施加以 40KV 的電壓，使聚苯胺溶液液滴表面噴射出一帶電液柱，在電場作用下劇烈的甩動延伸，過程中其結構內的溶劑會迅速揮發，即可製成纖維直徑為奈米等級之不織布膜(non-woven mats)。最後，再經過熱壓(200kg)和滾壓(20kg)的密合程序，以形成密合型之聚苯胺不織布隔離膜，作為電池隔離膜。其膜厚介於約 10um 至 50um，孔隙大小介於約 0.5um 至 2um。

【比較例 4】

將聚乙烯多孔結構材料溶於 N,N'-二甲基乙醯胺 (N,N'-Dimethyl acetamide; DMAC) 溶劑中，配製成固含量為 10wt% 的溶液。然後再將上述之聚乙烯溶液輸送至針頭形成液滴，並施加以 40KV 的電壓，使聚乙烯溶液液滴表面噴射出一帶電液柱，在電場作用下劇烈的甩動延伸，過程中其結構內的溶劑會迅速揮發，即可製成纖維直徑為奈米等級之不織布膜(non-woven mats)。最後，再經過熱壓(200kg)和滾壓(20kg)的密合程序，以形成密合型之聚乙烯不織布隔離膜，作為電池隔離膜。其膜厚介於約 10um 至 50um，孔隙大小介於約 0.5um 至 2um。

【實施例 2】

以聚對苯二甲二乙酯作為多孔結構膜進行壓合後，再將其置入於含有高分歧聚合物的溶液中，調整溶液的溫度(室溫至 100°C)，進行時間 10min 至 6 小時後，以丙酮或是丙酮/甲醇(1:1,v:v)清洗數次，再以 40°C 至 80°C 紅外光加熱器烘乾，以形成具高分歧聚合物之多孔結構不織布隔離膜。其膜厚介於約 10um 至 50um，孔隙大小介於約 0.5um 至 2um。

由於高分歧聚合物分子不易親合，因此自然形成孔隙結構，其孔隙較傳統隔離膜小，且膜厚較薄，故可降低電解液中離子傳輸的阻力，因而提升充放電效率。

【實施例 3】

以聚丙烯作為多孔結構膜進行壓合後，再將其置入於含有高分歧聚合物的溶液中，調整溶液的溫度(室溫至 100℃)，進行時間 10min 至 6 小時後，以丙酮或是丙酮/甲醇(1:1,v:v)清洗數次，再以 40℃至 80℃紅外光加熱器烘乾，以形成具高分歧聚合物之多孔結構不織布隔離膜。其膜厚介於約 10um 至 50um，孔隙大小介於約 0.5um 至 2um。

【實施例 4】

將含有高分歧聚合物單體組的溶液加入聚苯胺、纖維素所形成的多孔結構材料溶液，置入於反應槽內，調整溶液的反應溫度(室溫至 150℃)，進行臨場混鍊融合反應，使多孔結構材料與高分歧聚合物能混鍊均勻，並建構半互貫穿型結構體(semi-IPN)於溶劑系統中；之後以電紡絲技術製備纖維型態的改質型隔離膜，以增益隔離膜的特性機能。其膜之孔隙大小可介於約 0.2nm 至 500nm，最佳孔隙範圍在 0.3nm 至 300nm；孔隙度可約 10%至 80%，最佳孔隙度為 30%至 60%。

比較例 3 所形成的膜層在壓合前後厚度差異大，如第 7 圖所示，PAN 結構經熱壓及滾壓製程後，其結構連結相當緻密，對溶劑化鋰離子的傳輸並非有利。反觀，第 8 圖所示經高分歧聚合物改質之多功能 PAN 結構，因高分歧材料的結構異斥性，使分子間維持固定的距離，因此壓合前後膜層的厚度差異小，孔隙尺度較小而孔隙率有增加的現

象，且所形成的的孔隙大小和孔隙分布亦較平均。

此外，相較於比較例，本實施例所形成的電池隔離膜具有較小的孔隙，故當電池溫度上升使得其自由體積縮小時，鋰離子的傳輸速率即開始降低，阻止電池繼續升溫，而增加電池的安全性。

【實施例 5】

將聚丙烯所形成的多孔結構膜置入於含有高分歧聚合物單體組的溶液中，調整溶液的反應溫度(室溫至 150℃)，進行隔離膜臨場合成披覆的表面改質作業，以增益隔離膜的特性機能。其膜厚介於約 10um 至 50um，孔隙大小介於約 0.5um 至 2um。

比較 1 至 4 及實施例 1 至 4 的結果如下表 1。平均厚度的測試方法參照 ASTM D5947-96；伸張強度的測試方法參照 ASTM D882；通氣度的測試方法參照 ASTM D726；最大孔徑及平均孔徑的測試方法參照 ASTM E128-99；熱收縮率的測試方法參照 ASTM D1204；熱穩定溫度的測試方法參照 ASTM D1204。

表 1

比較例與實施例			比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	實施例 2	實施例 3	實施例 4	實施例
組成			PET/纖維素	PP/纖維素	PAN/纖維素	PE	PET/纖維素-高 分 支 聚 合 物	PP/纖維素-高 分 支 聚 合 物	PAN-高 分 支 聚 合 物/ 纖維素	PE-高 分 支 聚 合 物
主成分			PET/纖維素	PP/纖維素	PAN/纖維素	PE	PET/纖維素	PP/纖維素	PAN/纖維素	PE
高 分 支 聚 合 物 種 類							高 分 支 聚 合 物-a	高 分 支 聚 合 物-b	高 分 支 聚 合 物-i	高 分 支 聚 合 物-e
浸 泡 溫 度 或 混 鍊 溫 度							25°C	80°C	130°C	50°C
隔 離 膜 顏 色			白色	白色	白色	白色	土黃色	淡土黃色	土黃色	淡土黃色
性質 (properties)	方向	單位 (Unit)								
平均重量 (average weight)		g/m ²	16.0	16.1	26.8	10.5	16.9	16.7	20.4	10.8
平均厚度 (Mean thickness)		μm	30	25	27	25	30	25	27	25
伸張強度 (tensile strength)	MD	Kg/cm ²	650	1150	500	1350	685	1210	522	1375

	TD	Kg/cm ³	440	112	450	1100	460	120	426	1150
孔隙率 (porosity)		%	55	40	35	41	54	40	45	41
通氣度 (gurley value)		Sec	8	25	44	22	8	25	16	22
對 PE、EC、GBL 的潤濕性 (wettability)			差	差	好	差	好	好	非常好	好
最大孔徑 (max pore size)		μm	2.0	4.4	0.9	0.04*0.9(長 條型孔洞之 雙軸)		4.1	1.2	0.04*0.9(長 條型孔洞 之雙軸)
平均孔徑 (mean pore size)		Mm	0.7	2.1	0.3		0.6	1.9	0.5	
在 90°C/1hr 熱收縮 率 (heat shrinkage)	MD	%	1.3	3.4	1.5		1.2	2.9	1.6	21.3
	TD	%	1.1	1.5	1.0	4.2	1.1	1.4	1.1	3.7
熔融溫度 (melt-down temperature)		°C	253	160	270	132	261	166	275	143
關閉溫度 (shut-down temperature)		°C	235	140	245	120	245	145	250	135
熱穩定溫度 (temperature stability)		°C	215	120	225	100	225	125	230	115

由表 1 可知，具有高分歧聚合物的電池隔離膜可具有較佳的伸張強度、較佳的熱收縮率、及/或較佳的熱穩定性。在實施例 4 中，具有高分歧聚合物的電池隔離膜因其纖維較細，且經熱壓成膜後孔隙率可大幅提高。另外，其通氣度與溶劑潤濕性也較為優異。

【實施例 6】

分別以不織布/PET(表面改質)、不織布/PET(Mitsubishi Paper)、不織布/PP($15\text{mg}/\text{cm}^2$)作為多孔結構膜進行壓合後，再將其置入於含有高分歧聚合物的溶液中，調整溶液的溫度(室溫至 100°C)進行隔離膜浸泡沉積披覆的表面改質作業，以增益所形成電池隔離膜的特性機能。改質處理方式係在多孔結構膜的表面先進行鹼化，之後在 40°C 至 80°C 之 NMP 溶劑中進行馬來西亞胺苯基酸(Maleimidobenzoic Acid)的脫水接枝反應，透過多種材料的性能組配和結構設計，並運用多層次接枝反應技術，先使馬來西亞胺苯基酸能披覆接枝於多孔結構材料表層上，然後再加入單體組系統，於 40°C 至 80°C 之 NMP 溶劑中持續進行反應，以在多孔結構材料的表層臨場(in-situ)形成高分歧結構的聚合物。此外，亦可使用電漿表面處理技術，在多孔結構表面形成帶電荷的狀況，用以引發單體組在其上進行臨場(in-situ)披覆之聚合反應。

其中，高分歧聚合物對不織布多孔結構膜的披覆效果優劣依序為 PET(表面改質)、PET(Mitsubishi Paper)、

PP(15mg/cm²)。

此外，以合成混練方式電紡製作聚苯胺-高分歧聚合物之纖維結構尺寸比僅用聚苯胺製造的隔離膜細，且呈現的孔隙率及孔隙均勻度也較聚苯胺的隔離膜佳。以 SEM-EDX 檢析表面改質隔離膜，出現有含氮的訊號，顯示在不織布隔離膜表面的確有披覆一層含氮的高分子材料。

【實施例 7】

比較例與實施例中的各種隔離膜材料與組態，進行 γ -丁內酯(γ -butyrolactone、GBL)、N-甲基咯烷酮(1-methyl-2-pyrrolidinone、NMP)、碳酸丙烯酯(propylene carbonate、PC)、碳酸二甲酯(Dimethylene Carbonate、DMC)、碳酸二乙酯(Diethylene Carbonate、DEC)，以及 EC:PC:DEC=3:2:5 與 EC:PC:DEC=2:1:2 等溶劑系列之潤濕試驗；上述各隔離膜對各溶劑系統有不同的潤濕效果。

其中，以聚乙烯(polyethylene，PE)、聚丙烯(polypropylene，PP)、聚對苯二甲乙酯[(polyethylene terephthalate)，PET]為結構主體之隔離膜對諸如 γ -丁內酯(γ -butyrolactone、GBL)、N-甲基咯烷酮(1-methyl-2-pyrrolidinone、NMP)、碳酸丙烯酯(propylene carbonate、PC)等極性溶劑的潤濕效果較差，而對碳酸二甲酯(Dimethylene Carbonate、DMC)、碳酸二乙酯(Diethylene Carbonate、DEC)等非極性溶劑的潤濕性較好。

而高分歧聚合物對 γ -丁內酯 (γ -butyrolactone、GBL)、N-甲基吡咯烷酮 (1-methyl-2-pyrrolidinone、NMP)、碳酸丙烯酯 (propylene carbonate、PC) 等極性溶劑卻有極佳的潤濕效果；此外，經過高分歧聚合物改質之 PE、PP、PET 隔離膜，其對 EC:PC:DEC=3:2:5(v:v:v) 與 EC:PC:DEC=2:1:2(v:v:v) 等溶劑系列均有良好的潤濕性。

由於高分歧聚合物對碳酸二乙酯的排斥性，使鋰鹽受到電池驅動力而穿過隔離膜時，鋰離子周圍的碳酸二乙酯會被排斥在隔離膜外而不會通過隔離膜，因此可視為鋰離子與周圍溶劑所形成的整體體積縮小，通過隔離膜的阻力因而變小，傳輸速度加快。因此，由具高分歧聚合物的隔離膜所形成的二次電池可具有較快速的充放電速率。

【實施例 8】

將含有鋰鎳鈷錳正極極板配合標準制式鋰電池商用 MCMB2528 (Osaka Gas Co., Japan) 石墨負極極板，以及實施例 5 之含有高分歧結構聚合物之改質型多孔性隔離膜，捲繞形成電池芯 (jelly roll)，配合鋁外殼形構成 503759 (0.5cm 厚、3.7cm 寬、5.0cm 長) 電池，其間保持三邊封口 (封口壓合條件：4.0 kgf/cm²，180°C/3s) 與一邊未封口；最後將標準鋰電池電解液 (1.1M LiPF₆/EC+PC+DEC (體積比 EC:PC:DEC=3:2:5))，由另一邊未封口灌入，抽氣後進行最後封口 (封口壓合條件：4.0 kgf/cm²，180°C/3s)，其中電池電解液灌液量為 4.2g/顆，最後再以標準化

成程序 (formation)，進行鋰電池活化即得實施例之參考鋰離子電池成品。

再將上述之鋰離子電池以 6C/30V 進行過電壓放電試驗；並在試驗後，取出正極極板，進行 SEM/EDX 的成分檢析，數據結果如下，顯示在正極材料表面貼附一層含有高分歧聚合物之隔離膜層能抑制正極材料結構中氧氣的產生與釋出。

	正極材料貼附 隔離膜	最初正極材料含氧量 對鎳鈷錳含量的比率	試驗後正極材料含氧量 對鎳鈷錳含量的比率
比較例	未改質	1.4%-4.0%	1.2%-1.5%
實施例	改質	4.3%-4.8%	3.8%-4.3%

【實施例 9】以正子消散光譜(PAS)檢析材料之自由體積的變溫試驗

以正子消散光譜 (Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy; PALS) 檢析待測材料的自由體積在不同溫度下之變化，將實施例 1 之高分歧聚合物-a 溶液，逐步滴入以丙酮:甲醇=1:1 組合的溶劑系統中，則高分歧聚合物會形成細微之沉積顆粒；之後再經 0.2um PTFT 過濾膜過濾並取出過濾膜上的固體粉末，並將其置入 60℃ 真空烘箱內烘乾，所得到的固體粉末即為高分歧聚合物之固體。

將上述所得到之高分歧聚合物固體與其反應單體材料-雙馬來醯亞胺(BMI；(N,N' -4,4' -二苯基甲烷-雙馬來醯亞胺)，得自 Aldrich)，以及商品 DuPont 聚亞醯胺膜(PI film，得自 DuPont Kapton Film，厚度 25um)、PVdF (得自

Atofina)，分別進行正子消散光譜(PAS，輻射源為 ^{22}Na)之變溫檢析，選取的檢測溫度為 30°C 、 70°C 、 110°C 、 150°C 、 190°C 及 230°C ，於不同溫度下檢測上述材料結構之自由體積隨溫度變化的情形，並將得自於變溫試驗 PAS 檢測結果一併繪示於第 4 圖作比較。

第 4 圖為高分歧聚合物在不同溫度下的自由半徑。以正子消散光譜儀測得室溫下，高分歧聚合物的自由體積半徑約 2.63 埃。溫度在約 70°C 下，高分歧聚合物的自由體積半徑約 3.14 埃。溫度在約 150°C 下，高分歧聚合物的自由體積半徑約 2.97 埃。溫度在約 190°C 下，高分歧聚合物的自由體積半徑約 2.78 埃。溫度在約 230°C 下，高分歧聚合物的自由體積半徑約 1.73 埃。

聚亞醯胺(Polyimide, PI)為線性高分子結構,自由體積的溫變結果如預期呈正向上揚趨勢;聚二氟乙烯(PVDF)為一般常見的多孔隙結構材料，在鋰電池中作為電極材料與導電材的黏結劑，一般可在 150°C 長期運作，由圖中聚二氟乙烯的自由體積溫變結果推論,若聚二氟乙烯經過 110 至 150°C 的退火作業處理,則可符合 150°C 長期運作的規格性能。然而，雖然從自由體積溫變結果顯示，聚二氟乙烯在 110°C 至 230°C 間體積相較於室溫有減縮的現象,但仍不具可阻擋溶劑化鋰離子的效果。比較高分歧聚合物及聚二氟乙烯，尤其對鋰離子電池的安全熱作動機制和應對溫度表現方面，高分歧聚合物均優於聚二氟乙烯。

由第 4 圖可知，高分歧聚合物合成單體之自由體積之

變化會隨溫度變化而增大，與一般高分子材料隨著溫度增加，會增加分子鏈之擾動進而反應在自由體積尺寸變大相同。然而高分歧聚合物材料當溫度由室溫升高至 70°C 時，此時自由體積尺寸最大。當溫度達到 150°C 時，自由體積尺寸陡降。因此與一般高分子自由體積與溫度變化之行為大不相同。

更詳細的看，當溫度升高至 70°C 時，高分歧聚合物自由體積最大，溶劑化鋰離子可自由通過，故可符合電池的運作。當溫度提升至 150°C 時，高分歧聚合物自由體積開始急遽下降，代表高分歧聚合物開始作動閉鎖結構內自由體積空間，有助於減少鋰離子的傳導。當溫度達到 230°C 時，高分歧聚合物之自由體積已小於溶劑化鋰離子的自由體積，亦即高分歧聚合物呈現溶劑化鋰離子無法通過的閉孔結構，因此可有效阻止反應繼續進行。

相較於傳統隔離膜材料聚亞醯胺(polyimide; PI)、聚二氟乙烯(polyvinylidene fluoride; PVDF)、或反應單體之雙馬來醯亞胺(BMI; (N,N' -4,4' -二苯基甲烷-雙馬來醯亞胺))的自由體積隨溫度增加而增加，因此並無溫度上升而形成閉孔結構之特性。

【實施例 10】

將用以形成實施例 1 之高分歧聚合物-a 的 N,N' -4,4' -二苯基甲烷-雙馬來醯亞胺與巴比土酸反應單體組合，分別以不同莫耳比例進行合成試驗。將上單體以特定組合比

例分別置入於 PC 溶劑中攪拌溶解，配製固含量為 20wt% 的 PC 溶液；並加熱至 130℃ 持續攪拌 6 小時後取出，即為高分歧聚合物溶液所得到之高分歧聚合物。

其中，以純 N,N' -4,4' -二苯基甲烷-雙馬來醯亞胺單體所形成的聚合物分歧度為 0%；以 N,N' -4,4' -二苯基甲烷-雙馬來醯亞胺與巴比土酸反應單體組合莫耳比例 10:1 所形成的高分歧聚合物，其分歧度為 32%；以 N,N' -4,4' -二苯基甲烷-雙馬來醯亞胺與巴比土酸反應單體組合莫耳比例 5:1 所形成的高分歧聚合物，其分歧度為 67%；以 N,N' -4,4' -二苯基甲烷-雙馬來醯亞胺與巴比土酸反應單體組合莫耳比例 2:1 所形成的高分歧聚合物，其分歧度為 84%；；以 N,N' -4,4' -二苯基甲烷-雙馬來醯亞胺與巴比土酸反應單體組合莫耳比例 1:1 所形成的高分歧聚合物，其分歧度為 98%。

再將上述高分歧聚合物溶液與反應單體 N,N' -4,4' -二苯基甲烷-雙馬來醯亞胺溶液 (20wt% in PC) 進行 TGA (Thermal Gravimetric Analysis) 之檢測，溫度範圍從室溫至 800℃，溫升速率為 10℃/min，氣氛為氮氣 (20ml/min)。在 TGA 的檢析圖譜中，重量降低少，表示其將小分子如水或溶劑保留在高分子網絡之中的能力高，亦即其保液能力越佳。故從 TGA 的檢析圖譜顯示高分歧聚合物具有保液的能力，且隨分歧度的增加，其保液能力亦有較大提升的效果。當分歧度為 0% 之聚合物 (第 9A 圖)，其保液率也為 0；分歧度為 32% 之高分歧聚合物 (第 9B 圖)，

其保液率僅有 0.72%。分歧度為 67%之高分歧聚合物(第 9C 圖)，其保液率增至 1.66%，但上述三者的保液率仍在 2% 以下。然而當分歧度從 67%增加為 84%時(第 9D 圖)，其保液率則從 1.66%升到 3.43%。若分歧度達到 98%(第 9E 圖)時，則其保液率增加到 4.93%。

雖然本發明已以數個較佳實施例揭露如上，然其並非用以限定本發明，任何所屬技術領域中具有通常知識者，在不脫離本發明之精神和範圍內，當可作任意之更動與潤飾，因此本發明之保護範圍當視後附之申請專利範圍所界定者為準。

【圖式簡單說明】

第 1 圖為在本發明一實施例中，製造電池隔離膜的流程圖。

第 2 圖為在本發明另一實施例中，製造電池隔離膜的流程圖。

第 3 圖為根據本發明一實施例所形成的二次電池。

第 4 圖為根據本發明一實施例，高分歧聚合物在不同溫度下之自由體積。

第 5 圖為根據本發明一實施例，進行浸泡沉積披覆方式的示意圖。

第 6 圖為根據本發明一實施例，進行臨場合成披覆方式的示意圖。

第 7A-7B 圖為根據本發明一比較例，所形成隔離膜在壓合前後之 SEM 圖。

第 8A-8B 圖為根據本發明一實施例，所形成隔離膜在壓合前後之 SEM 圖。

第 9A-9E 圖為根據本發明一實施例，所形成聚合物之 TGA 圖。

【主要元件符號說明】

102、104、106、202、204、206~步驟；

302~正極極板；

304~負極極板；

306~隔離膜；

502、602~隔離膜放送捲軸；

504~高分歧聚合物溶液；

506、606~紅外光加熱片；

508、608~烘乾箱；

510、610~隔離膜回收捲軸；

512、612~滾輪；

604~高分歧聚合物單體組。

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號： 99145169

※ 申請日： 99.12.22

※IPC 分類： H01M 2/18 (2006.01)
H01M 10/052 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

二次電池、電池隔離膜及其製造方法/Secondary battery, battery separator and method for manufacturing the same

二、中文發明摘要：

本發明提供一種電池隔離膜，包括：一具孔隙的高分歧聚合物(hyper-branched polymer)，其在一場效條件下產生閉孔機制，其中，該場效條件包括溫度大於 150°C、電壓達 20 伏特、電流達 6 安培或前述之至少一者；以及一多孔結構材料。本發明另提供上述電池膜的製造方法，以及包括上述電池隔離膜的二次電池。

三、英文發明摘要：

The present disclosure provides a battery separator including a porous hyper-branched polymer which forms a closed-pore mechanism at a field-effective condition including at a temperature of above 150°C, a voltage of 20V, a current of 6A or at least one of the previously mentioned; and a porous structure material. The invention also provides a method for manufacturing the battery separator and a secondary battery having the battery separator.

七、申請專利範圍：

1.一種電池隔離膜，包括：

一具孔隙的高分歧聚合物(hyper-branched polymer)，其在一場效條件下產生閉孔機制，其中，該場效條件包括溫度大於 150°C、電壓達 20 伏特、電流達 6 安培或前述之至少一者；以及

一多孔結構材料。

2.如申請專利範圍第 1 項所述之電池隔離膜，該多孔結構材料與該具孔隙的高分歧聚合物形成一單一膜層。

3.如申請專利範圍第 1 項所述之電池隔離膜，該具孔隙的高分歧聚合物為形成在該多孔結構材料上的一塗層。

4.如申請專利範圍第 2 項所述之電池隔離膜，其中該多孔結構材料包括聚乙烯(polyethylene)、聚丙烯(polypropylene)、聚四氟乙烯(poly(tetrafluoroethylene))、聚醯胺(polyamide)、聚氯乙烯(poly(vinyl chloride))、聚二氟乙烯(polyvinylidene fluoride)、聚苯胺(polyaniline)、聚亞醯胺(polyimide)、不織布(nonwoven)、聚對苯二甲二乙酯(polyethylene terephthalate)、聚苯乙烯(polystyrene, PS)、或前述之組合。

5.如申請專利範圍第 1 項所述之電池隔離膜，其中該高分歧聚合物為一含氮高分子與一具二酮基(diketones)化合物反應而成，其中該含氮高分子包括胺(amine)、醯胺(amide)、醯亞胺(imide)、馬來醯亞胺(maleimides)、亞胺(imine)、或前述之組合，該具二酮基(diketones)化合物包括巴比土酸(barbituric acid, BTA)。

6.如申請專利範圍第 1 項所述之電池隔離膜，更包括一黏結劑(binder)。

7.如申請專利範圍第 6 項所述之電池隔離膜，其中該黏結劑包括聚二氟乙烯、苯乙烯丁二烯橡膠、聚醯胺、三聚氰胺樹脂、或前述之組合。

8.如申請專利範圍第 1 項所述之電池隔離膜，其中該電池隔離膜的孔隙大小介於約 0.2nm 至 500nm；孔隙度約 10% 至 80%。

9.如申請專利範圍第 1 項所述之電池隔離膜，該具孔隙的高分歧聚合物在溫度大於 70°C 時開始縮孔。

10.一種電池隔離膜的製造方法，包括：

提供一多孔結構膜；以及

將一高分歧聚合物塗佈在該多孔結構膜上，以形成一電池隔離膜，該電池隔離膜包括具孔隙的該高分歧聚合物，其在一場效條件下產生閉孔機制，其中，該場效條件包括溫度大於 150°C、電壓達 20 伏特、電流達 6 安培或前述之至少一者。

11.如申請專利範圍第 10 項所述之電池隔離膜的製造方法，該多孔結構膜包括聚乙烯膜、聚丙烯膜、聚四氟乙烯膜、聚醯胺膜、聚氯乙烯膜、聚二氟乙烯膜、聚苯胺膜、聚亞醯胺膜、不織布、聚對苯二甲二乙酯(polyethylene terephthalate)、聚苯乙烯(polystyrene, PS)、或前述之組合。

12.如申請專利範圍第 10 項所述之電池隔離膜的製造方法，其中該高分歧聚合物為一含氮高分子與一具二酮基

(diones)化合物反應而成，其中該含氮高分子包括胺(amine)、醯胺(amide)、醯亞胺(imide)、馬來醯亞胺(maleimides)、亞胺(imine)、或前述之組合，該具二酮基(diketon)化合物包括巴比土酸。

13.如申請專利範圍第 10 項所述之電池隔離膜的製造方法，其中在塗佈該高分歧聚合物之前，更包括對該多孔結構膜進行一濕式表面鹼化改質處理或一乾式表面電漿改質處理。

14.如申請專利範圍第 10 項所述之電池隔離膜的製造方法，其中在塗佈該高分歧聚合物之前，更包括對該高分歧聚合物進行一濕式表面鹼化改質處理或一乾式表面電漿改質處理。

15.如申請專利範圍第 10 項所述之電池隔離膜的製造方法，更包括在塗佈該高分歧聚合物之前，將該高分歧聚合物與一黏結劑(binder)混合。

16.一種電池隔離膜的製造方法，包括：

將一多孔結構材料與一高分歧聚合物混合，以形成一混合物；以及

該混合物進行一乾式或濕式製程，以形成一電池隔離膜，該電池隔離膜包括具孔隙的該高分歧聚合物，其在一場效條件下產生閉孔機制，其中，該場效條件包括溫度大於 150°C、電壓達 20 伏特、電流達 6 安培或前述之至少一者。

17.如申請專利範圍第 16 項所述之電池隔離膜的製造

方法，該多孔結構材料包括聚乙烯、聚丙烯、聚四氟乙烯、聚醯胺、聚氯乙烯、聚二氟乙烯、聚苯胺、聚亞醯胺、不織布、聚對苯二甲二乙酯(polyethylene terephthalate)、聚苯乙烯(polystyrene, PS)、或前述之組合。

18.如申請專利範圍第 16 項所述之電池隔離膜的製造方法，其中該高分歧聚合物為一含氮高分子與一具二酮基(diones)化合物反應而成，其中該含氮高分子包括胺(amine)、醯胺(amide)、醯亞胺(imide)、馬來醯亞胺(maleimides)、亞胺(imine)、或前述之組合，該具二酮基(diketonates)化合物包括巴比土酸。

19.如申請專利範圍第 16 項所述之電池隔離膜的製造方法，其中在混合之前，更包括對該多孔結構材料進行一濕式表面鹼化改質處理或一乾式表面電漿改質處理。

20.如申請專利範圍第 16 項所述之電池隔離膜的製造方法，其中在混合之前，更包括對該高分歧聚合物進行一濕式表面鹼化改質處理或一乾式表面電漿改質處理。

21.如申請專利範圍第 16 項所述之電池隔離膜的製造方法，更包括將該高分歧聚合物、該多孔結構材料及一黏結劑(binder)混合。

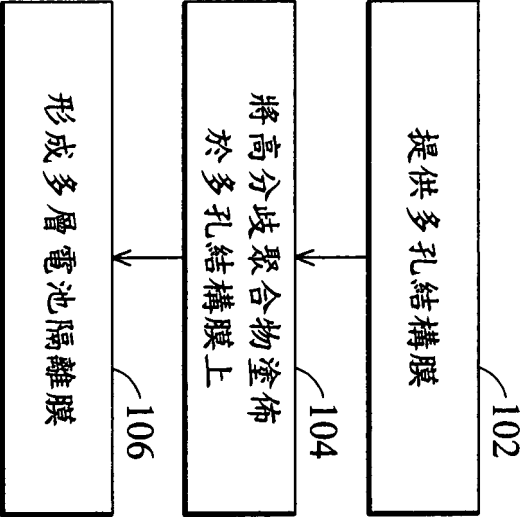
22.一種二次電池，包括：

一正極與一負極；

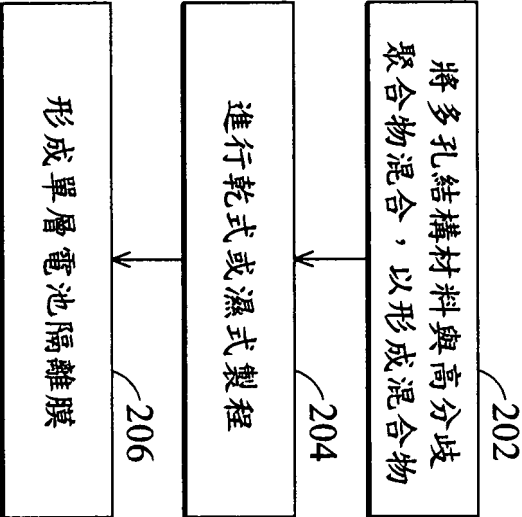
一電解液，設置於該正極及該負極之間；以及

一如申請專利範圍第 1 項所述之電池隔離膜，設置於該正極及該負極之間，以隔離該正極及該負極。

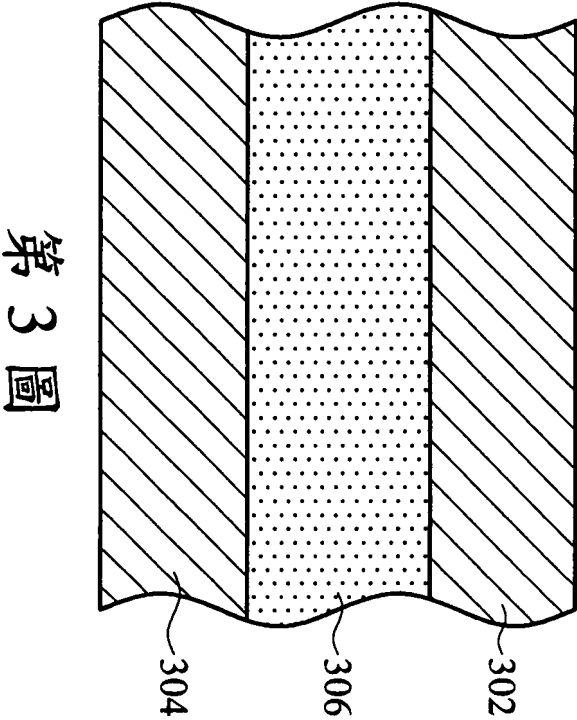
八、圖式：(如後所述)



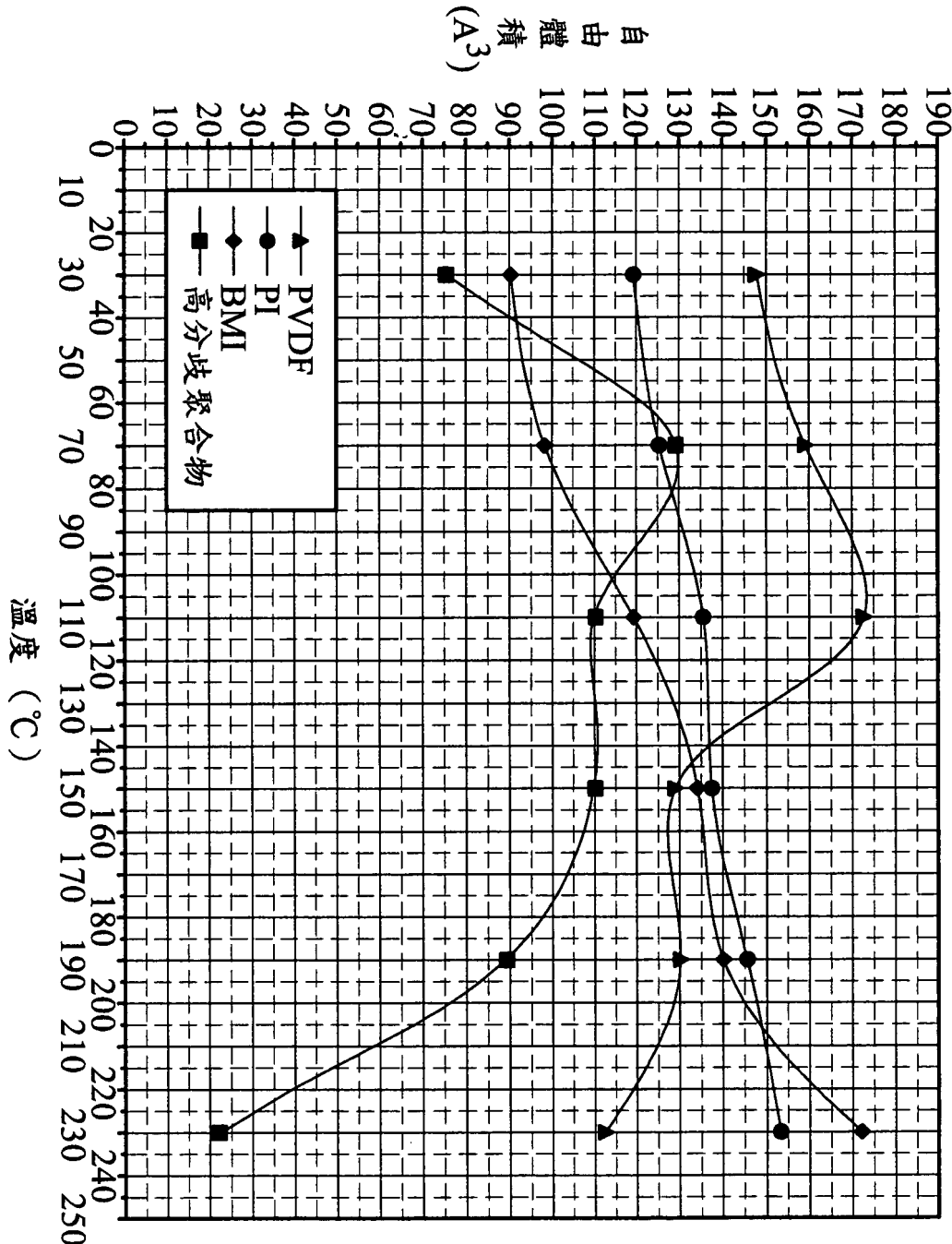
第 1 圖



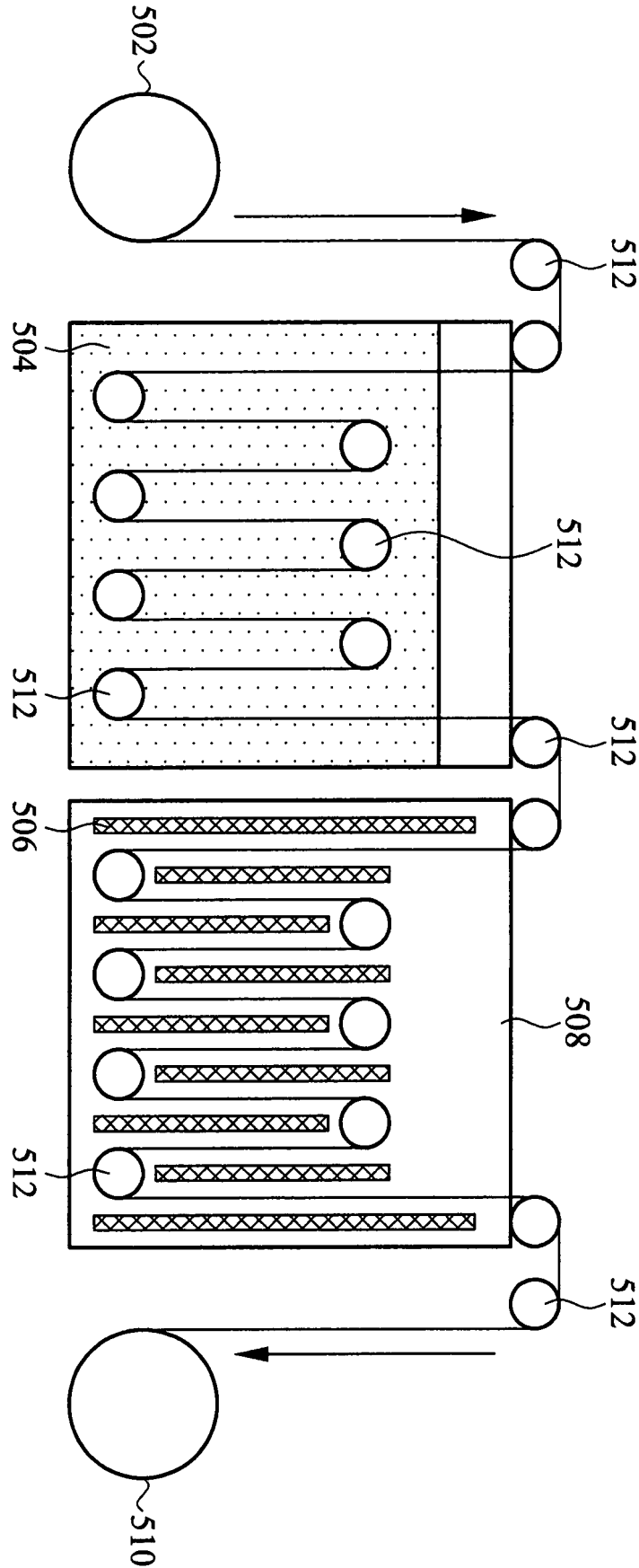
第 2 圖



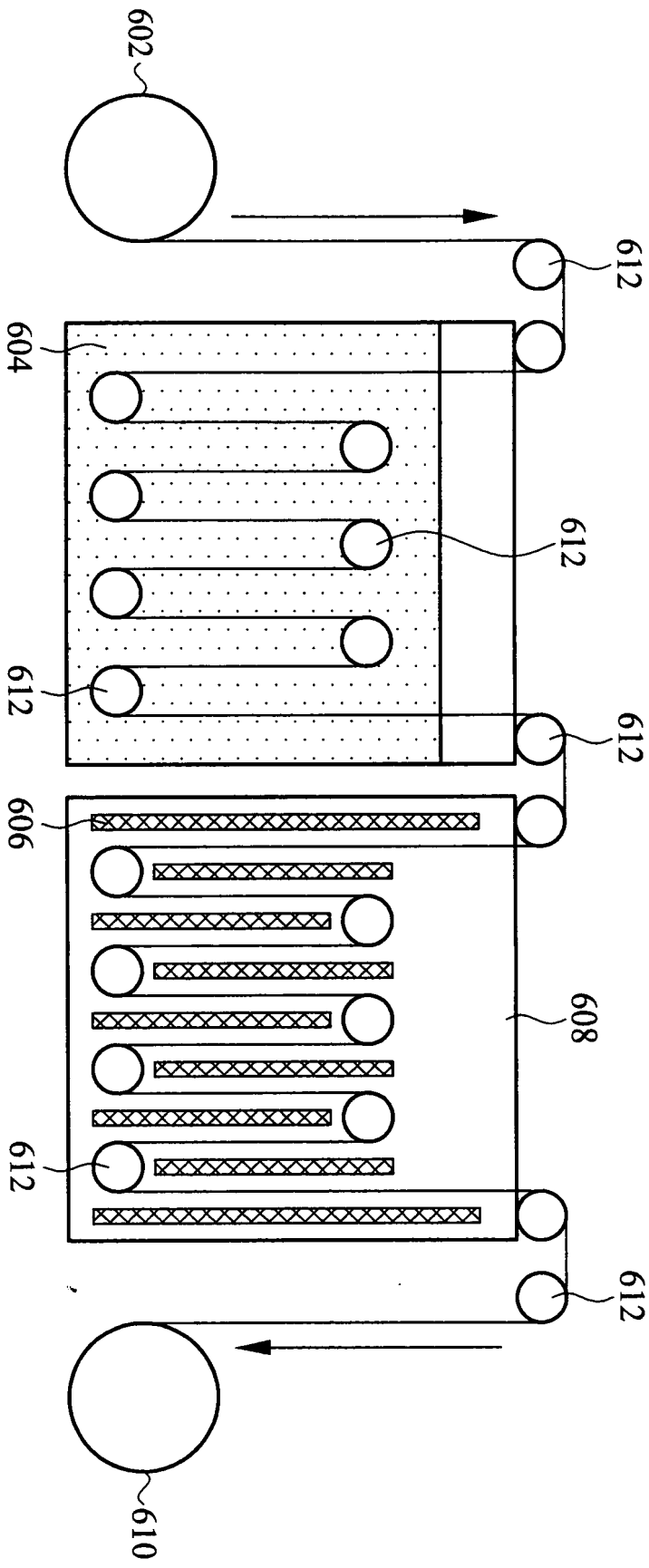
第 3 圖



第 4 圖



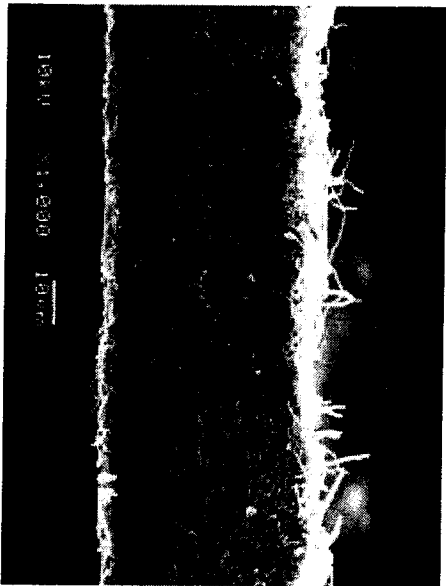
第 5 圖



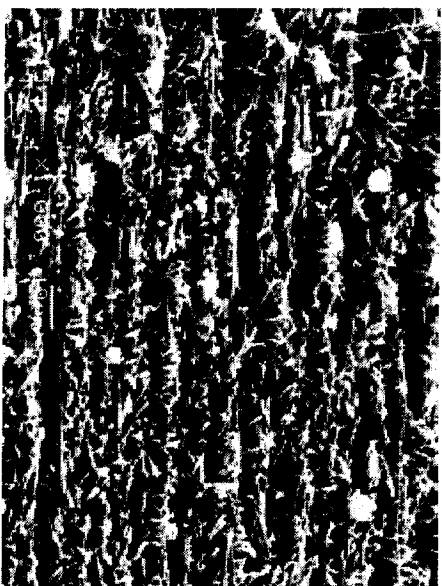
第 6 圖



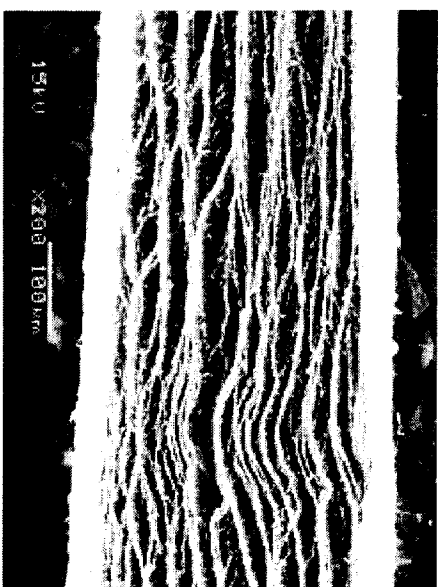
第 7A 圖



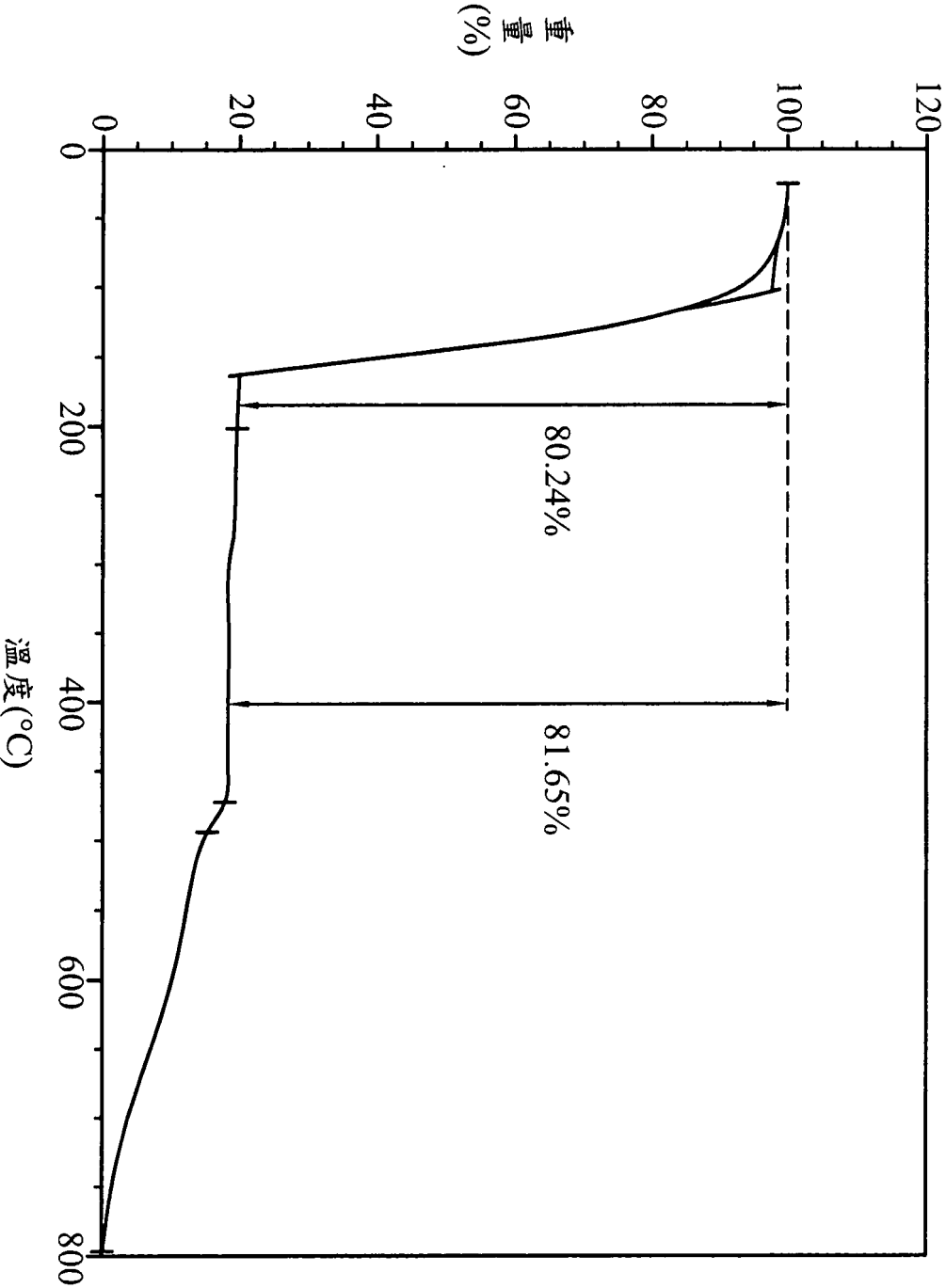
第 7B 圖



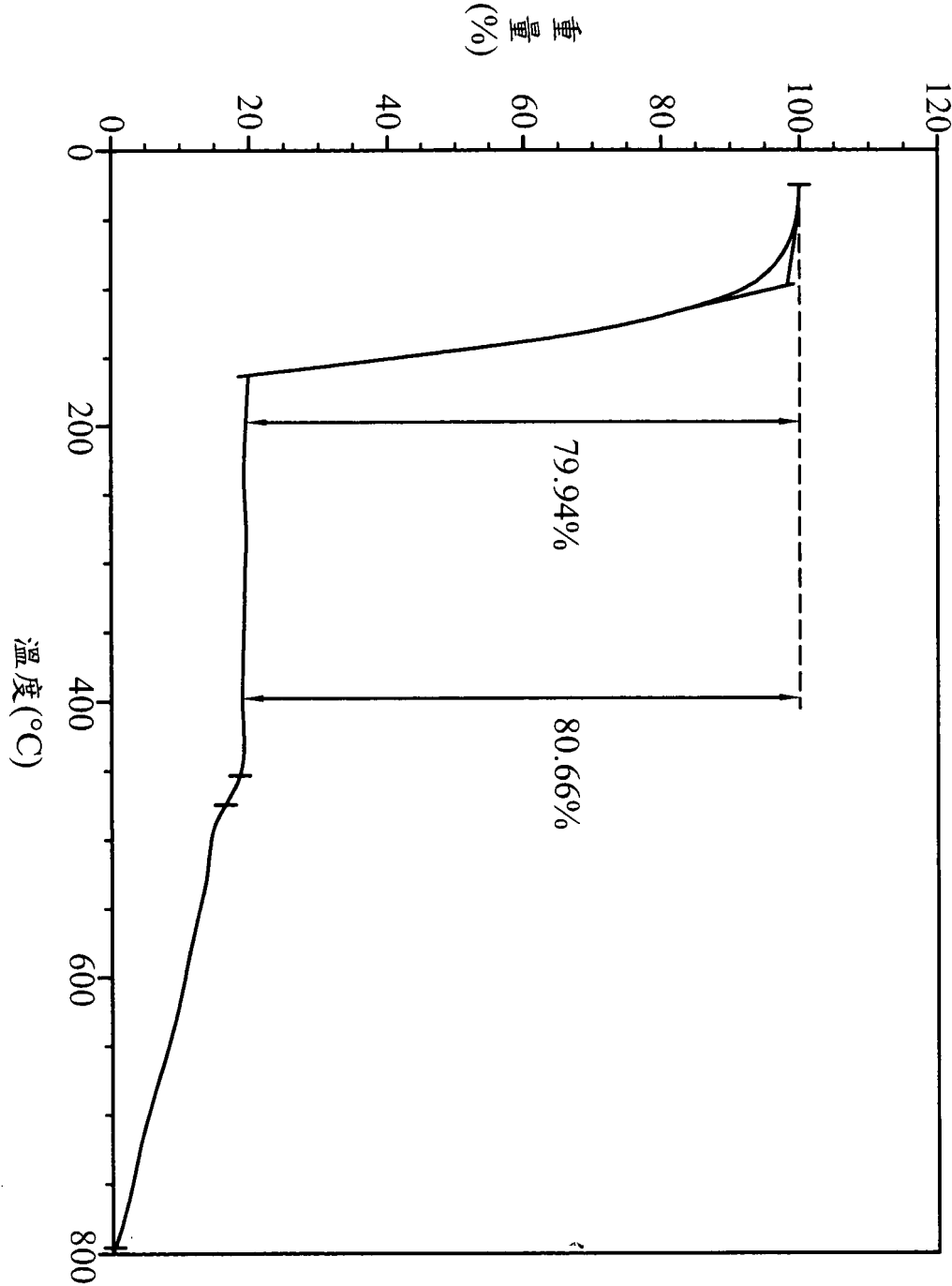
第 8A 圖



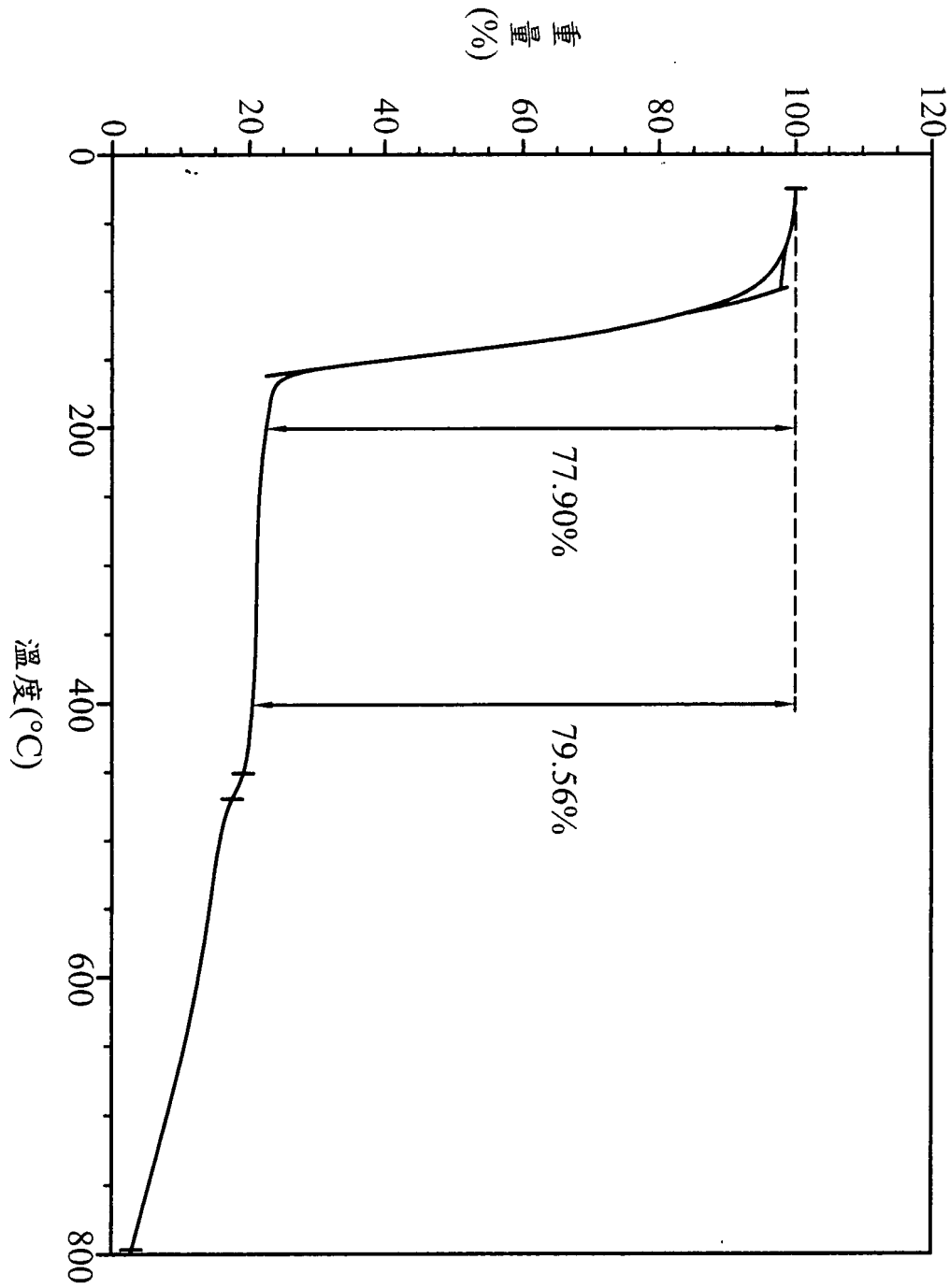
第 8B 圖



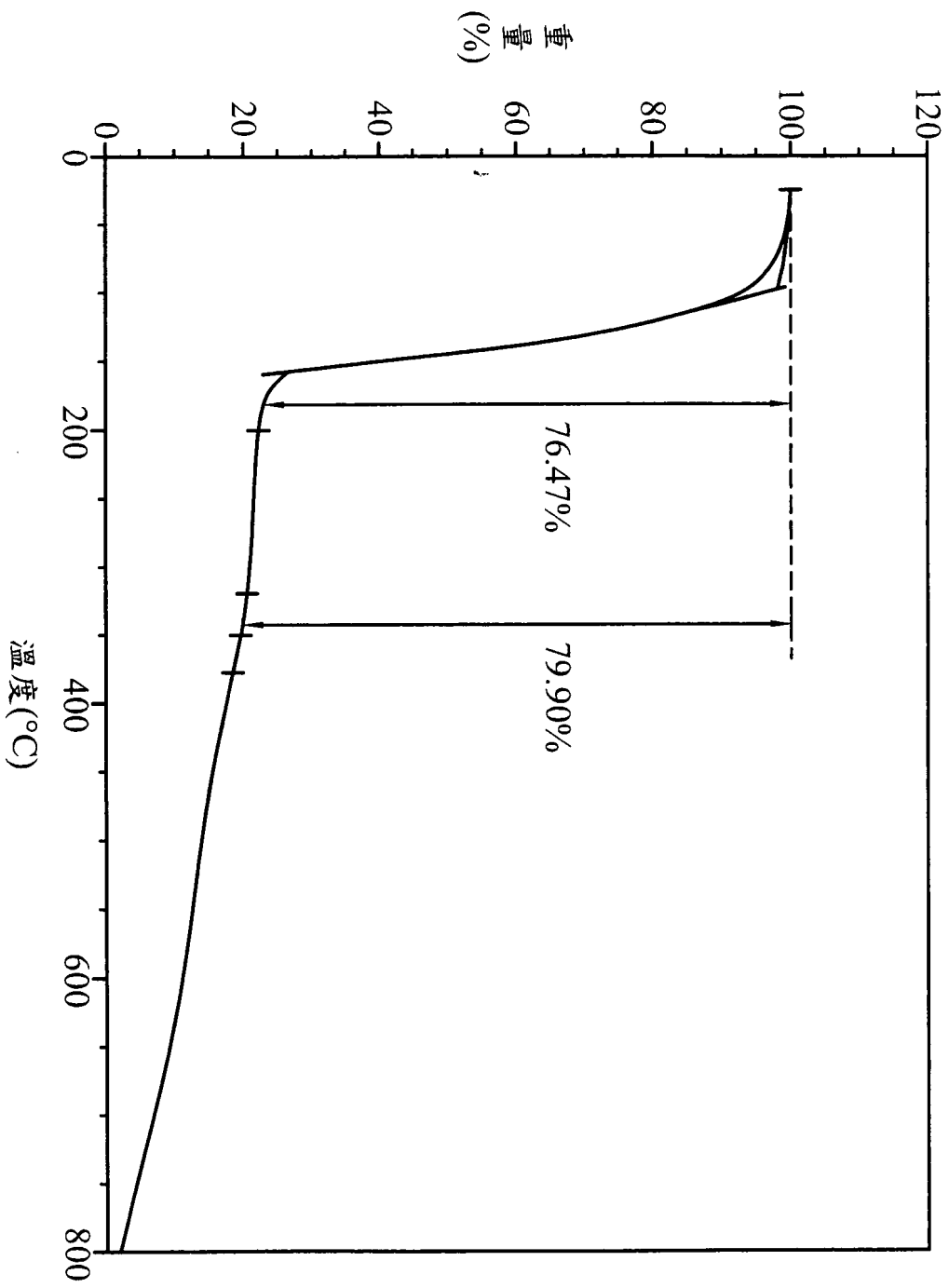
第9A圖



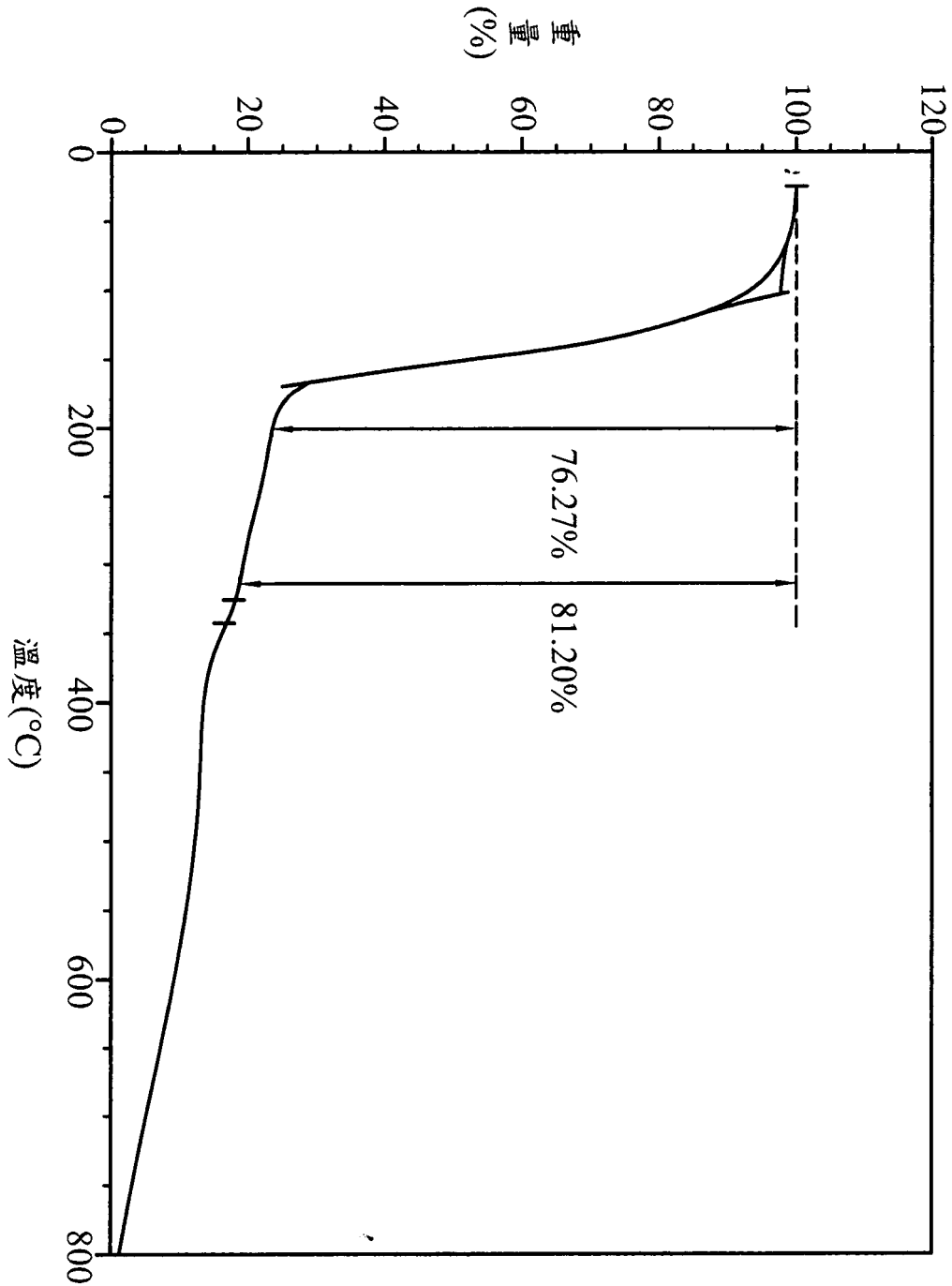
第9B圖



第9C圖



第9D圖



第9E圖

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第（ 4 ）圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無。

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。