



國立高雄應用科技大學

化學工程與材料工程系碩士班

碩士論文

PP/HDPE/PP 微多孔膜之製備及作為鋰電池隔離膜
之研究

**Study of the preparation of PP/HDPE/PP
micro-porous membrane and applied as a separator
of lithium batteries**

研究生：徐宗模 (Tsun-Mo Hsu)

指導教授：謝達華 教授 (Dr. Ta-Hua Hsieh)

黃俊欽 教授 (Dr. Chung-Ching Huang)

中華民國 一百零一年 六月

國立高雄應用科技大學
化學工程與材料工程系碩士班

碩士論文

PP/HDPE/PP 微多孔膜之製備及作為鋰電池隔離膜
之研究

**Study of the preparation of PP/HDPE/PP
micro-porous membrane and applied as a separator
of lithium batteries**

研究生：徐宗模 (Tsun-Mo Hsu)

指導教授：謝達華 教授 (Dr. Ta-Hua Hsieh)

黃俊欽 教授 (Dr. Chung-Ching Huang)

中華民國 一百零一年 六月

PP/HDPE/PP 微多孔膜之製備及作為鋰電池隔離膜之研究

**Study of the preparation of PP/HDPE/PP micro-porous
membrane and applied as a separator of lithium batteries**

指導研究生：徐宗模

Student : Tsung-Mo Hsu

指導教授：謝達華 教授
黃俊欽 教授

Advistor : Dr. Ta-Hua Hsieh
Dr. Chung-Ching Huang

國立高雄應用科技大學
化學工程與材料工程系碩士班

碩士論文

A Thesis

Submitted to

Department of Chemical and Materials Engineering
National Kaohsiung University of Applied Sciences

in Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of

Master of Engineering

in

Chemical and Materials Engineering

June 2012

Kaohsiung, Taiwan, Republic of China

中華民國 一 百 零 一 年 六 月

博碩士論文電子檔案上網授權書

(填妥列印紙本一份簽署後，請裝訂於紙本論文書名頁之次頁)

本授權書所授權之論文為授權人在 國立高雄應用科技大學 化學工程與材料工程系 _____ 組
100 學年度第二學期取得 碩士學位之論文。

論文題目：PP/HDPE/PP微多孔膜之製備及作為鋰電池隔離膜之研究

指導教授：黃俊欽謝達華

茲同意將授權人擁有著作權之上列論文全文(含摘要)，非專屬、無償授權國家圖書館及本人畢業學校圖書館，不限地域、時間與次數，以微縮、光碟或其他各種數位化方式將上列論文重製，並得將數位化之上列論文及論文電子檔以上載網路方式，提供讀者基於個人非營利性質之線上檢索、閱覽、下載或列印。

- 讀者基非營利性質之線上檢索、閱覽、下載或列印上列論文，應依著作權法相關規定辦理。

授權人：徐宗模

簽名：_____ 徐宗模

中華民國 101 年 06 月 29 日

指導教授簽名：_____



黃俊欽

國立高雄應用科技大學研究所學位論文考試審定書

本校 化學工程與材料工程系碩士班

研究生 徐宗模 所提之論文

PP/HDPE/PP微多孔膜之製備及作為鋰電池隔離膜之研究

合於 碩士 資格水準，業經本委員會評審認可。

學位考試委員會

召集人

莊朝印

簽章

委員

黃俊欽

韓于凱

謝遠華

何國賢

莊朝印

指導教授

謝遠華、黃俊欽

簽章

系所主管

吳茂松

簽章

中華民國 101 年 6 月 21 日

PP/HDPE/PP 微多孔膜之製備及作為鋰電池隔離膜之研究

學生：徐宗模

指導教授：謝達華 教授

黃俊欽 教授

國立高雄應用科技大學化學工程與材料工程系碩士班

摘要

近年來攜帶型電子產品及電動運輸器具蓬勃發展，對於動力供給的電池，需求也更加殷切，鋰二次電池本身具有高能量、高功率、重量輕、壽命長及環保性佳等優點，是目前最佳的移動式電源。最關鍵於鋰電池的安全性，也是成本比重最高的組件即是隔離膜，其主要功能是當電池出現異常溫度上升時，能使電池停止充放電反應，避免溫度過高導致電池發生爆炸。

本研究主要目的在探討以共押吹膜 (co-extrusion blowing film) 製程技術搭配薄膜二次拉伸，製備具有微孔尺度在 20~300nm、孔隙率 25-30%，且具有熱閉孔性及耐熱性之 PP/HDPE/PP 三層微多孔膜。首先以分子量分佈及黏度分子量大小篩選適當的 PP 及 HDPE，並以共押吹膜方法在高拉伸速度比(DDR > 50)的操作條件下，先將膜拉出分子順向性，再進行 MD 方向(與機械方向平行)之二次拉伸，使膜內部產生微多孔性。其中 PP 與 PE 在分子量及黏度上的搭配、各層厚度的設計、層與層之間界面的穩定控制、拉伸速度比、冷卻速率、二次拉伸的條件…等因素，對 PP/HDPE/PP 膜的孔隙率、微孔尺寸、機械強度、熱閉孔性、熱收縮性的影響，是本研究的主要重點。

結果顯示影響孔隙率的主要關鍵是塑料的選擇及拉伸速度比，引取速度愈快順向度愈高，愈能夠產生層狀結晶結構(row-nucleated lamellar structure)，然而拉伸倍率愈高薄膜結晶度也高，這都影響到薄膜的機械性質，使 MD 方向抗拉強度增加，熱收縮率少。第二步驟的二次拉伸，包括冷拉伸及熱拉伸，冷拉步驟是使結晶區與非結晶區之交界處產生應力集中而拉出細縫，熱拉步驟則是延伸微孔的尺寸大小，結果顯示拉伸倍率 200% 可得最大孔隙率(27.5%)。

關鍵字：共押出、隔離膜、孔隙率、熱閉孔性。

Study of the preparation of PP/HDPE/PP micro-porous membrane and applied as a separator of lithium batteries

Student : Tsung-Mo Hsu

Advisor : Professor Ta-Hua Hsieh

Professor Chung-Ching Huang

Abstract

In recent years taken electronics product and dynamoelectric conveyance tool booming development, for the battery of power supply, Demand more thriving and robust, lithium secondary batteries have high energy, high power, light weight, long life and environmental protection the good etc. that is the best mobile type currently the power. Most critical to the safety of lithium batteries, also cost-the highest proportion of component that is separator. Its main function is when the battery appear abnormal temperature rise, can make the battery stopped refreshing and discharging to reaction. Avoid temperature over high cause the battery explosion.

The main purpose of this research is to develop the technology which combine the co-extrusion blowing film process and second tensile stretch at transverse direction, for preparation of PP/PE/PP micro-porous membrane which have micro porous scale in the 20~300nm, 25~30% porosity, good heat resistance and the micro-porous inside the membrane can be closed when temperature increase; i.e.; thermal shutdown. At first, the materials of PP and HDPE are selected appropriately by molecular weight distribution and viscosity molecular weight. Then the PP/HDPE/PP three layer membrane with orientation in the machine direction are prepared by the co-extrusion blowing film process with very high draw down ratio ($DDR > 50$), then the second stretch in the MD direction (parallel machine direction) are executed to generated micro-porous membrane. These factors such as the the molecular weight distribution and viscosity molecule weight of PP and HDPE, the thickness of each layer, stability control of the interface between layers, draw down ratio, cooling rate, operation conditions of the second tensile stretch .. Etc; which affects the PP/HDPE/PP film porosity, pore size, mechanical strength, and properties of thermal shutdown is the main focus of this study.

Affect the porosity of the main key is the choice of plastic and draw down

ration, The DDR is faster the higher the orientation values, the more able to produce the row-nucleated lamellar structure. However, the higher the stretching ratio, the membrane crystallinity increase, so that the MD direction tensile strength increase, and less thermal shrinkage. The second step of the second stretch, including the cold stretching and hot stretching, cold-drawing step is to make the crystalline and non-crystalline region at the junction of the stress concentration and pull out the slit, hot drawing step is an extension of microporous size, the results show that the stretching ratio of 200% of the maximum porosity (27.5%).

Key words : co-extrusion, separator, porosity, thermal shutdown.

致謝

本研究承蒙指導教授 謝達華教授與 黃俊欽教授兩年來給予我最大的鼓勵及研究空間，不管是在實驗或論文上的悉心指導及諄諄教誨，以及生活上待人處事方面的教導與照顧，謹此致上最誠摯的敬意和感謝。

在此感謝口試委員 何國賢教授、韓于凱副教授、塑膠中心 莊朝印博士給予學生在論文上許多寶貴意見與建議，使論文更臻完善，在此特表感謝。還有化材系上的所有教過我的老師，因為有您們的教導，讓學生知識上的增長，由衷的感謝您們。

早在三年前未當研究生的時候就進入實驗室做專題並學習如何做研究，一路上的學習成長，感謝有學長北辰、宜振、成功、逸仁、欣學、士豪、佑宗、維彥、柏興、彥彰、義清、啟祥、永雋、裕峰、威珽、君達、耀竣、昆霖、聖彥、嘉基、翊鳴、幸男、崇文、立城、一帆、宏偉、鈺鈞、試閔及學姊 喬文、婉婷、乙玄，在學習的路上有您們教導指正，感謝同窗颯雅、采蓉、泓翔、信佑、靖萍、長庭、淑娟、欣瑜、文旺、易承、晨鋒在兩年的研究生涯裡曾經陪伴過我一起努力，當中的酸甜苦辣將是永遠的回憶，感謝高應大學弟佳哲、廷偉、景倫、嘉韋、致恒、一仙、晏彰、昱安及學妹宜珍、廷恩的協助與幫忙，本論文能夠撰寫完成要感謝的人太多了，如果以後看到此論文，而您是我認識且幫助過我的貴人，於此一併致上衷心的感謝。

最後由衷感謝上天的祖母及我的雙親與家人，祖母給我的勇氣與堅定使我努力不懈，父母親的健在讓我在高應大求學期間無後顧之憂，爸媽您們辛苦了!家人不斷的支持與鼓勵，讓我能專心學業，由於您們的關心包容與祝福，才能成就今日的我，感恩之心溢於言表，僅以簡單言詞表達心中最高之謝忱，感恩您們。

徐宗模 敬上

2012.07.01 於高雄

目錄

摘要	I
Abstract.....	II
致謝	IV
目錄	V
表目錄	VII
圖目錄	VIII
第一章、緒論	1
1.1 前言	1
1.2 研究動機與目的	2
第二章、原理與文獻回顧	4
2.1 電池的發展史與二次鋰電池的開發	4
2.2 二次鋰電池與隔離膜之簡介	6
2.3 隔離膜材料與製程簡介	8
2.4 隔離膜之特性與特殊安全考量	13
2.5 乾式製程之隔離膜微孔形成機制	18
2.6 押出成型螺桿之簡介	24
2.7 押出成型模頭之簡介	26
第三章、實驗步驟	31
3.1 實驗材料與藥品	31
3.2 儀器設備	32
3.3 隔離膜製備	35
3.4 儀器檢測分析	38
第四章、結果與討論	42
4.1 塑料流變性質與熱穩定性分析	42
4.2 不同拉伸速度與冷卻風量對隔離膜微孔之影響	47
4.3 不同的二次拉伸倍率對隔離膜的結晶度影響	56

4.4 不同二次拉伸倍率對隔離膜的空隙度影響	61
4.5 隔離膜 X-光繞射分析結果	66
4.6 隔離膜抗拉強度、穿刺強度與撕裂強度之測試結果	69
4.7 隔離膜熱收縮之測試結果	72
4.8 隔離膜熱閉孔溫度測試結果	74
第五章、結論與未來展望	76
5.1 結論	76
5.2 未來展望	76
參考文獻	78
附錄	81
個人簡歷表	92

表目錄

表 2.1 各種電池的發展年代	5
表 2.2.1 鋰電池常見之電極與電解質材料	7
表 2.4.1 鋰電池隔離膜一般要求表	17
表 4.2.1 二次拉伸前薄膜組成與厚度比例表	55
表 4.3.1 薄膜 DSC 特性表	58
表 4.3.2 單層 PP 不同拉伸倍率之 DSC 特性表	59
表 4.3.3 單層 HDPE 不同拉伸倍率之 DSC 特性表	60
表 4.4.1 不同拉伸倍率之隔離膜孔隙度對應表	62
表 4.6.1 單層 PP 隔離膜機械性質	70
表 4.6.2 單層 HDPE 隔離膜機械性質	70
表 4.6.3 三層 PP/HDE/PP 隔離膜機械性質	71
表 4.6.4 單層與三層隔離膜機械性質比較表	71
表 4.7.1 熱收縮結果表	73
表 5.1.1 市售隔離膜與本實驗隔離膜特性對照表	77

圖目錄

圖 1.2.1 2009~2014 年全球鋰電池隔離膜產值變化	3
圖 1.2.2 2009~2013 年全球鋰電池隔離膜產量與價格變化	3
圖 2.2.1 鋰電池工作原理示意圖	7
圖 2.3.1 隔離膜濕式製程示意圖	10
圖 2.3.2 隔離膜濕式製程流程圖	10
圖 2.3.3 隔離膜乾式製程流程圖	11
圖 2.3.4 Celgard 公司開發之三層隔離膜(PP/PE/PP)圖	11
圖 2.3.5 典型隔離膜之 SEM 圖：(a)濕式製程；(b)乾式製程	12
圖 2.3.6 德國 Degussa 公司之奈米陶瓷顆粒塗佈隔離膜	12
圖 2.3.7 Matsushita Battery Industrial (MBI)公司推出之熱阻層(Heat Resistance Layer) 隔離膜	12
圖 2.4.1 Asahi Kasei 所開發之無機摻混隔離膜	17
圖 2.5.1 球狀結晶示意圖	19
圖 2.5.2 微孔形成機制示意圖：(a)未經拉伸之分子排列, (b)拉伸後微孔形成之位置	20
圖 2.5.3 高分子在高剪切力下分子的順向形成過程：(a)Amorphous, (b)Growth phase, (c)Final morphology.	21
圖 2.5.4 聚丙烯薄膜經二次雙軸延伸後結晶型態示意圖	22
圖 2.5.5 不同冷卻溫度與拉伸速度對分子排列結構影響示意圖：P-1(冷卻溫度 120 °C)； P-2(冷卻溫度 40°C)	23
圖 2.6.1 螺桿示意圖	25
圖 2.6.2 拖曳流與壓力流之流線示意圖	25
圖 2.6.3 拖曳流與壓力流匯合後流線示意圖	25

圖 2.7.1 側向進料模頭示意圖	28
圖 2.7.2 中央進料模頭示意圖	28
圖 2.7.3 螺旋軸心模頭	29
圖 2.7.4 外部貼合式共擠押模頭	29
圖 2.7.5 巢穴式螺旋共擠押模頭	30
圖 2.7.6 堆砌式側向進料共擠押模頭	30
圖 3.3.1 本實驗整體流程圖	36
圖 3.3.2 單層與三層薄膜製備流程圖	37
圖 3.3.3 二次拉伸製程流程圖	37
圖 3.4.1 隔離膜實驗分析流程圖	42
圖 4.1.1 七種 PP 與四種 HDPE 210°C 黏度與剪切率曲線圖	44
圖 4.1.2 PP1005、PP6181 與 HDPE8003 之 200°C 黏度與剪切率曲線圖	44
圖 4.1.3 PP1005、PP6181 與 HDPE8003 之 210°C 黏度與剪切率曲線圖	45
圖 4.1.4 PP1005、PP6181 與 HDPE8003 之 220°C 黏度與剪切率曲線圖	45
圖 4.1.5 七種 PP 之 TGA 圖	46
圖 4.1.6 四種 HDPE 之 TGA 圖	46
圖 4.1.7 PP1005 與 HDPE8003 之 TGA 圖	47
圖 4.2.1 單層 PP 薄膜不同拉伸速度之冷卻曲線	50
圖 4.2.2 單層 PP 薄膜不同拉伸速度之 SEM 圖：(a)DDR30, (b)DDR50, (c)DDR65.	51
圖 4.2.3 單層 PP 薄膜不同冷卻風速之冷卻曲線	51
圖 4.2.4 單層 PP 薄膜不同冷卻風速之 SEM 圖：(a)3.2 m/s, (b)4.4 m/s, (c)5.1 m/s.	52
圖 4.2.5 單層 HDPE 薄膜不同拉伸速度之 SEM 圖：(a)DDR35, (b)DDR50, (c)DDR65.	52
圖 4.2.6 單層 HDPE 薄膜不同冷卻風速之 SEM 圖：(a)3.2 m/s, (b)4.4 m/s, (c)5.1 m/s.	53
圖 4.2.7 單層 HDPE 薄膜之 SEM 圖	53
圖 4.2.8 不同倍率雙層隔離膜外層(PP)之 SEM 圖：(a)40000X, (b)20000X, (c)10000X,	

(d)5000X.....	54
圖 4.2.9 不同倍率雙層隔離膜內層(HDPE)之 SEM 圖：(a)10000X, (b)5000X.....	54
圖 4.2.10 厚度比(0.6:0.2:0.6)三層隔離膜之 SEM 圖：(a)外層(PP), (b)內層(PP)....	55
圖 4.2.11 厚度比(0.6:0.2:0.3)三層隔離膜之 SEM 圖：(a)外層(PP), (b)內層(PP)....	56
圖 4.2.12 厚度比(0.6:0.2:0.3)三層隔離膜之 SEM 截面圖	56
圖 4.3.1 單層與雙層為拉伸前之 DSC 圖	58
圖 4.3.2 單層 PP 不同拉伸倍率之 DSC 圖	59
圖 4.3.3 單層 HDPE 不同拉伸倍率之 DSC 圖	60
圖 4.4.1 單層與三層薄膜之 Stress-Strain 特性圖	62
圖 4.4.2 不同拉伸倍率單層 PP 隔離膜之 SEM 圖：(a)2.0X, (b)2.5X, (c)3.0X.	63
圖 4.4.3 不同拉伸倍率單層 HDPE 隔離膜之 SEM 圖：(a)2.0X, (b)2.5X, (c)3.0X.	64
圖 4.4.4 不同拉伸倍率三層 PP/HDPE/PP 隔離膜之 SEM 圖:(a)2.0X, (b)2.5X, (c)3.0X.	65
圖 4.5.1 單層與三層薄膜之 XRD 圖	67
圖 4.5.2 不同拉伸速度單層 PP 之 Pole figure：(a) DDR65, (b) DDR35.....	67
圖 4.5.3 不同拉伸速度單層 HDPE 之 Pole figure：(a) DDR65, (b) DDR35.....	68
圖 4.6.1 拉伸試片：(a)PP, (b)HDPE, (c)PP/HDPE/PP；撕裂試片：(d)PP, (e)HDPE, (f)PP/HDPE/PP.....	69
圖 4.7.1 加熱前之試片	72
圖 4.7.2 加熱後之試片	72
圖 4.8.1 測試元件封裝前示意圖	74
圖 4.8.2 檢測裝置圖	75
圖 4.8.3 三層隔離膜之頻率應答分析圖	75

第一章、緒論

1.1 前言

近年來電子產品及電動運輸器具蓬勃發展，對於動力供給的鋰電池，需求也更加殷切，而其中鋰電池的安全性需求是最重要的評估項目之一；鋰離子電池中關鍵的材料包含正極材料、負極材料、電解液、隔離膜及罐體等。其中隔離膜是支撐整個電池架構的關鍵。目前隔離膜屬於高技術門檻產品，主要的供應商如美國 Polypore 集團子公司 Celgard、日本廠商旭化成(Asahi Kasei)、東麗東燃機能膜(Toray-Tonen Specialty)和宇部興產(Ube Industrial)，四家業者合計之市佔率超過 8 成。各大廠對自身製程技術相當保密外，甚至在學術文獻發表也相當少見，只能透過公開專利內容一窺端倪。在高技術障礙與投資金額大的情況下，使得隔離膜長久以來屬於寡佔市場，因可攜式電子產品如筆記型電腦、手機等應用市場持續成長，及各方看好未來電動車潛力市場之故，鋰電池與其材料產業發展持續受到注意。

由於鋰電池的電極產生的離子可以在電解液中流通產生電流，基本上是一種將化學能轉換成電能的裝置。其中隔離膜是技術門檻最高的組件，隔離膜的作用主要在隔離正負極板，防止正負電極間發生短路，並且讓帶正電的離子可自由通過；而當電池出現異常溫度上升時，隔離膜也必須能夠關閉原先作為離子通道的細孔，使電池停止充放電反應，避免溫度持續升高導致電池發生熱爆走(Thermal Runaway)，引起電池爆炸。隔離膜本身的強度、厚度、微孔分佈與熱啟動性等品質指標，決定了電池電容量、電池循環壽命、安全性等因素，因此在電池設計上，隔離膜扮演關鍵性的角色。隔離膜的製造上還具備有基材與製程兩項技術門檻。長久以來鋰電池隔離膜原材料的發展，因機械強度與化學安定性的要求，已經由過去強度與孔隙特性表現不易提升的不織布纖維製程，改用目前主流之聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)材料為主的聚烯烴體系，且因製程需求之故，製造鋰電池隔離膜所用之 PP、PE 原料在純度、分子結構穩定性與成膜時分子密度均一性，均非一般工業用之等級可達成，因此並非所有聚烯生產廠商均可供應電池製造等級之聚烯基材。另外由於 PP、PE 兩種材料之分子結構、分子量大小有別，造成

熔點、強韌度、脆折度、抗腐蝕性、觸感等等的性質均有差異，因此在主要的兩大基材系列、單層結構之微多孔膜以外，也有廠商投入發展安全性更高但製程更複雜的多層膜結構，以及在兩種聚烯材料成膜之後再塗佈其他材料的兩種研發方向，使隔離膜在電子絕緣、離子傳導、阻抗性、製造機械特性等指標上均持續發展。

1.2 研究動機與目的

鋰電池的興起是在 90 年代隨著手機發展的脚步而興起，一開始手機電池主要使用鎳氫電池、鎳鎘電池，鋰電池只占一部份，但由於鋰電池待機時間與使用時間較長，目前已逐漸取代鎳氫電池、鎳鎘電池。現在所有可攜式電子產品如數位相機、筆記型電腦、行動電話、衛星導航、攝錄影機、、、等 都可看到鋰電池的存在。對於台灣的電子產業當中，尤其是筆記型電腦與行動電話產品的製造是世界領先，但台灣的電池技術水平卻仍有大幅度的提升空間。

目前國內製造生產的鋰電池的正負極材料與電解質的廠商並不多，尤其生產製造隔離膜的廠商就只有一間，隔離膜是鋰電材料當中技術門檻高的一種高附加價值材料。根據工研院 IEK 2010/04 資料顯示隔離膜未來幾年的產值是持續成長^[1]，如圖 1.2.1 所示。圖 1.2.1 顯示，從 2009 年至 2014 預估平均每年成長率大約 12~15%，全球市場約 12 億美元。當中毛利率可維持在 50~70%，占鋰電池成本的 20~25%。而未來的隔離膜的產量與價格變化如圖 1.2.2 所示。圖 1.2.2 顯示，年產量是逐年增加因而價格會略微下滑，全球有近 95% 的隔離膜供應主要來自日本 Asahi Kasei Chemicals、Tonen、美國 Celgard 等三家公司，是非常寡佔的產業，許多技術 know how 由廠商掌握，其他廠商並不容易進入。

本研究的動機是有系統地針對隔離膜的製程技術進行學術解析，了解其關鍵技術及原理，才能有機會協助有興趣的廠商切入此一產業。

綜合以上說明；本研究之目的主要以共押製程技術探討三層隔離膜 (PP/HDPE/PP) 的基本相關特性，來簡化目前的製程技術，並探討乾式製程步驟中不同的參數變化對隔離膜的特性影響，解析 know how，瞭解 know why，以達到簡化製程並同時達到特性要求的目的，期望對國內的企業能有明確的幫助。

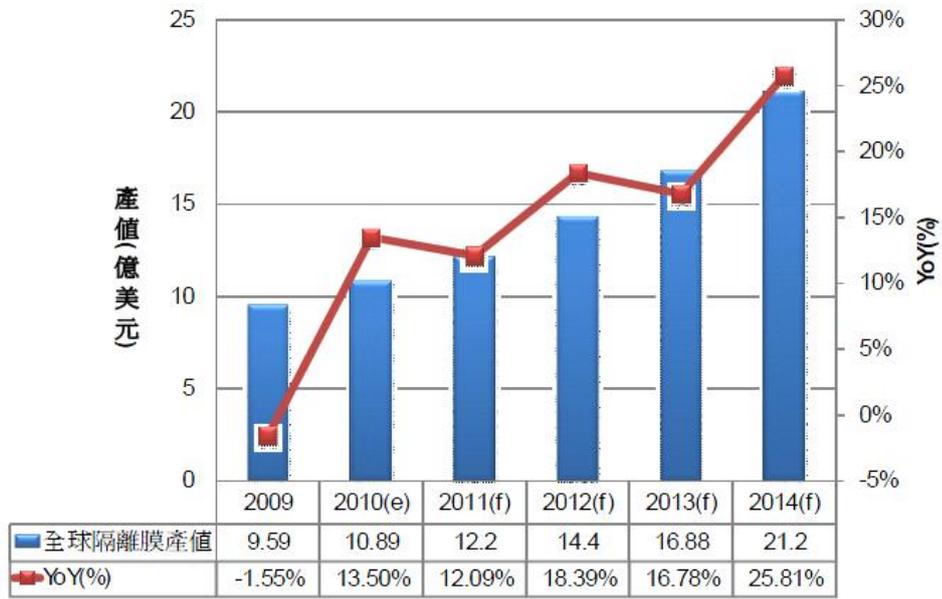


圖 1.2.1 2009~2014 年全球鋰電池隔離膜產值變化

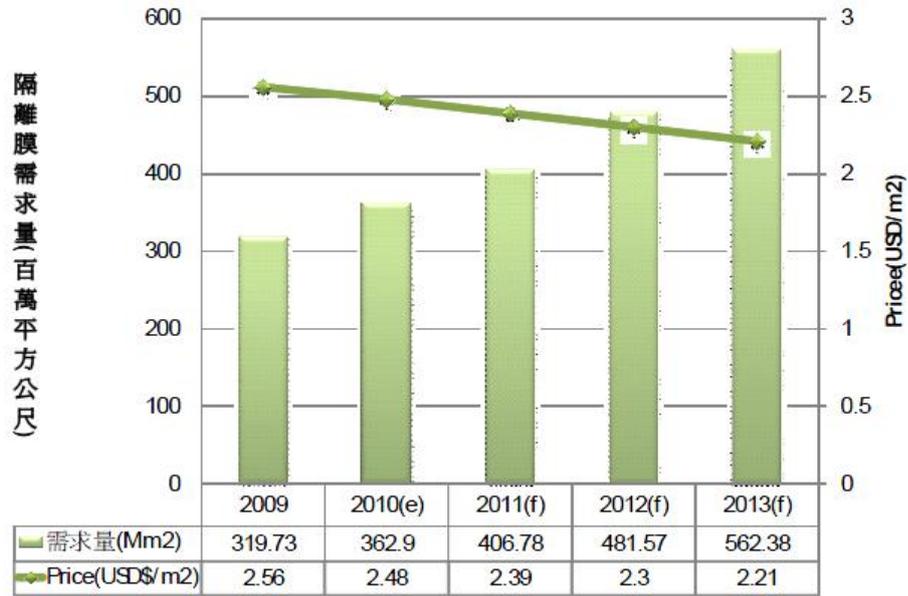


圖 1.2.2 2009~2013 年全球鋰電池隔離膜產量與價格變化

第二章、原理與文獻回顧

2.1 電池的發展史與二次鋰電池的開發

由於攜帶型電子產品的普及，帶動了各式各樣的電池發展。代表性的電池如乾電池、鉛蓄電池、鎳鎘電池等^[2]，由表 2.1 所示。表 2.1 顯示，各種電池的發展年代，由表中各種電池的發展年代來看，二次鋰離子電池實際上是近年來才開發出來的新型電池，早在西元 1980 年後半，由於二次鋰離子電池的原理逐漸確立，因此有各種不同的電池產品進行試作。隨著各種材料的開發成功，二次鋰離子電池逐漸應用在攜帶式電子產品中。

二次鋰離子電池是由歷史悠久的鉛蓄電池和鎳鎘電池等，一直延續至今，鋰離子二次電池相較於其他電池，具有高能量密度、高工作電壓及放電特性平穩等優點，現今的缺點則在於價格高及安全性較低，因此世界各國正積極研發，以期改善性能並降低成本以符合市場需求，未來更輕型的二次鋰離子電池和鋁積層包裝型的二次鋰離子電池將會是發展的方向之一。

自從日本 SONY 公司量產第一顆商用鋰離子二次電池以來^[3]，由於鋰離子二次電池是現有商品中具有最高之能量密度的二次電池，其密度約為鉛蓄電池的 3 倍、鎳鎘電池的 2 倍、鎳氫電池的 1.5~2 倍之間，並且由於鋰離子二次電池的出現僅是在近十年左右，因此在環保的要求下，可以重複使用的二次鋰電池本身的能量密度、使用壽命、安全性等各方面的性能提升與改進仍持續進行中。

世界上的主要生產鋰電池廠商有日本、韓國、臺灣、大陸四個電子產業發達國家。又以日本執世界之最。目前日本企業在日本國內及國外製造的鋰電池數量，約占全球產能之一半。

表 2.1 各種電池的發展年代

年	主要發明大事記	備考
BC248~AC 226	巴格達電池	最早的電池
1780	Galvani 動物電池	
1800	Volta 電池	開始進代電池發展
1833	法拉第定律	
1836	Daniel 電池	
1859	Plante'電池	錳電池
1881	Paste 式鉛蓄電池極板	
1882	Leuchs 鹼性錳電極材	
1888	Gassner 電池	乾電池
1898	Clad 式鉛蓄電池	鉛蓄電池開始使用
1899	Jungner 鎳鎘電池	發明鎳鎘電池
1901	Edison 鎳鹼性電池	
1932	燒結式鉛蓄電池極板	
1948	Neuman 完全密閉式鎳鎘電池	鎳鎘電池開始使用
1950 代	鹼性乾電池	
1958	Harris 有機電解質	金屬鋰電池研究開始
1973~1975	金屬鋰一次電池	金屬鋰一次電池開始使用
1978~1979	金屬鋰或合金/TiS ₂ 二次電池	
1980	Goodenough,水島發明 LiCoO ₂ 正極	鋰離子電池開始發展
	發現 Polyacetylene 電化學的參雜現象	
1985	發現碳素系負極	發明鋰離子二次電池
1986	鋰離子二次電池開始研究/金屬鋰 MoS ₂ 二次電池商品化	完成鋰離子二次電池
1989	金屬鋰 MoS ₂ 二次電池火災事故	
1991~	鋰二次電池的商品化	鋰離子二次電池開始使用
1999~	高分子鋰離子二次電池商品化	鋁積層外裝二次電池

2.2 二次鋰電池與隔離膜之簡介

事實上，「二次鋰電池」這個術語只是概念上的總稱，與它相關的電極及電解質材料實在是五花八門如表 2.2.1 所示，表 2.2.1 顯示出，關於這些材料的細目種類及特性，很多文獻^[4-7]都做過詳細的介紹和討論。簡單地說，電池依負極材料種類可分成傳統的「鋰電池」與新式的「鋰離子電池」兩種：前者之負極材料為純鋰金屬，而後者則為碳材。當初之所以有這樣的分別，主要是基於安全上的考量。這一點可以藉由它們各自的充放電原理來加以說明^[4,7-8]。

鋰電池的充放電原理是靠鋰離子在正負極之間作傳遞如圖 2.2.1 所示，圖 2.2.1 顯示，鋰電池充電的時候鋰離子是由鋰的氧化物、鋰鈷、鋰鈷鎳或鋰錳氧化物嵌入到正極材料裡面，在傳遞過程當中會經過隔離膜，透過電解液把鋰離子傳遞到負極材料裡面；放電的時候再從負極材料經過電解液、隔離膜回到正極材料原來的結構。

隔離膜在鋰電池中扮演關鍵性的角色，隔離膜在電池算是一種「鈍性元件」，本身並不參予正負極的電化學反應，其介於正極與負極之間以防止電極產生物理性的電接觸，而允許自由離子可於其間通過，電子流則被隔絕以防止短路發生。隔離膜主要是由高分子薄膜或是不織布(Non-woven)纖維材料所構成之多孔結構。實質上，它必須對於電解液或是電極材料具有化學以及電化學穩定性；並且必須具有一定的機械強度，使其能忍受電池於組裝過程中的高張力強度。

就結構上而言，隔離膜需具有足夠的孔隙度來吸收電解液，以維持較高的離子傳導度(Ionic Conductivity)。然而；隔離膜會增加電子阻抗，以及佔據電池中可利用的空間等不利於電池表現的因素。因此，隔離膜的選擇在電池表現上（如能量密度、功率密度，循環效能以及安全性等）扮演著重要的角色。對於高能量以及高功率密度的電池需求而言，在一定的機械強度要求下，其厚度須非常薄且具有高孔隙度。在電池安全性的考量下，隔離膜須能在電池溫度上升時啟動閉孔機制，以防止電池熱爆走(Thermal Runaway)發生，引起電池爆炸。

表 2.2.1 鋰電池常見之電極與電解質材料

負極	純鋰金屬(Li ⁰)	碳材 (石墨、焦炭、碳纖維)	鋰合金 (LiAl、LiSn)	過渡金屬化合物(LiWO ₂ 、LiMoO ₂ 、LiTiS ₂)
正極	嵌入式材料 (LiCoO ₂ 、LiNiO ₂ 、LiMn ₂ O ₄ 、TiS ₂ 、V ₂ O ₅ 、V ₆ O ₁₃ 、...)	共軛導電高分子 (Polyacetylene、Polypyrrole)	無機電解質 (SO ₂)	
電解質	液態有機電解質 鋰鹽 (如 LiClO ₄ 、LiPF ₆ 、LiAsF ₆ 、...) + 有機溶劑(如 EC、DMC、EMC、...)	高分子電解質 (PEO、PAN、PMMA、PVC、PVDF 等系列，又分成固態及塑化態)固態電解質(b-alumina、Li _{0.29} La _{0.57} TiO ₃ 、	固態電解質 (b-alumina、Li _{0.29} La _{0.57} TiO ₃ 、LiAlCl ₄ 、)	

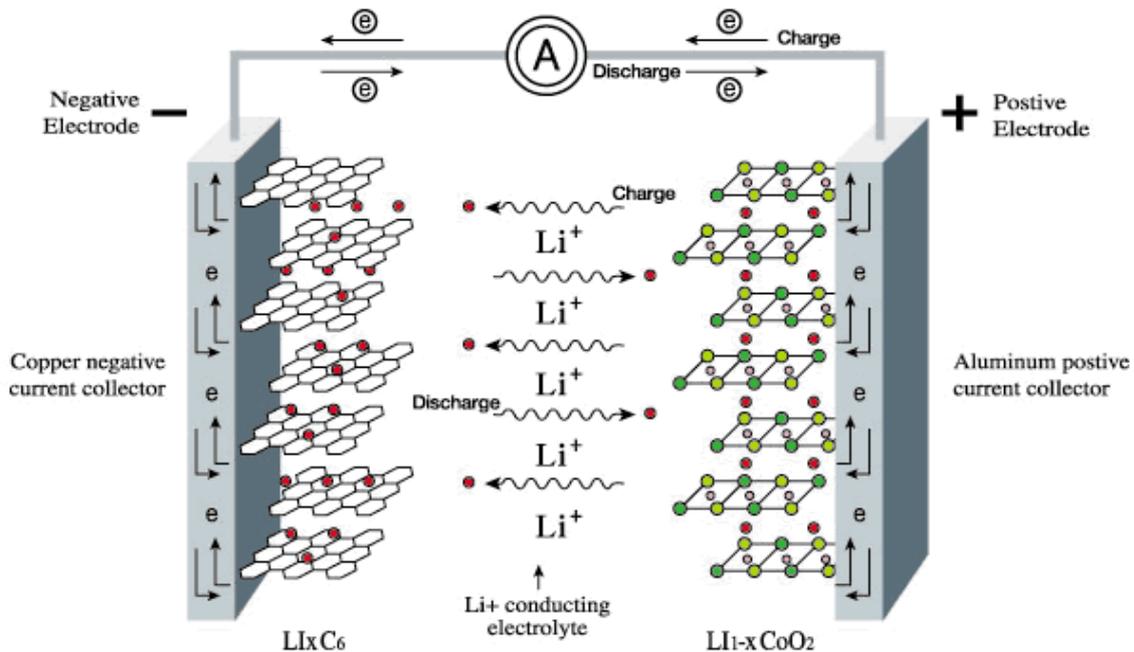


圖 2.2.1 鋰電池工作原理示意圖

2.3 隔離膜材料與製程簡介

目前在市場上，鋰離子電池隔離膜係由聚烯烴隔離膜(Polyolefine Separator)為主導，主要是以聚乙烯 PE(Polyethylene)、聚丙烯 PP(Polypropylene)或聚丙烯/ 聚乙烯(PP/PE)材質為主，其理由主要是成本低及良好的化學安定性。隔離膜用在鋰離子電池厚度一般在 10-40 μm 範圍，孔洞大小分佈在 30 nm (0.03 μm) 至 200 nm(0.2 μm)之間，遠比不織布隔離膜(Non-woven)要小得多、薄得多，主要原因在於鋰離子電池在製程與電容量上的需求，如避免電極顆粒（約 1 μm ）的透穿；厚度需薄且機械强度高以提高電容量，再加上防止鋰金屬形成枝晶(Dendrite)的穿刺，。

就製程而言可分濕式與乾式兩大類。濕式隔離膜是以日本 Tonen 與 Asahi 隔離膜為代表，而乾式隔離膜則以美國 Celgard 為主，其中乾式製程中雖不使用溶劑，具有不污染電池的優點，但實際上現在卻是以溼式法較為普遍。此外，兩種製程最後均採取至少一個方向的拉伸（orientation）動作，以便提昇孔隙度與薄膜強度^[9]。

Seyed H. Tabatabaei,^[10] 等人明確的說明了隔離膜做法有分做濕式與乾式兩種，然而目前為止，大多都是用以上兩種方式來製作單層隔離膜，如文中提到用 T-die 押出薄膜之後再經退火雙軸延伸再貼合，而成多層的隔離膜，探討利用不同的拉伸速度來增強隔離膜的抗拉強度，並且探討微孔大小對熱閉性的影響。

濕式作法主要是將低分子量石蠟以雙螺桿混煉加入 PE 與 PP 的混合物中，經平膜製程以 T-型模頭押出成為凝膠膜片，經雙軸延伸成為薄膜，後續再將石蠟萃取出來，並形成小孔^[11]。製程較複雜且萃取過程有溶劑污染的問題，是主要的缺點。其製程如圖 2.3.1、2.3.2 所示。圖 2.3.1、2.3.2 顯示，濕式製程的製造商多使用超高分子量的 PE(UHMWPE)做為隔離膜的材料，由於一般濕式製程所製造的隔離膜需再經過萃取出溶劑之步驟，然後沿著兩軸方向拉伸。兩軸拉伸的缺點是隔離膜受熱時，拉伸方向會產生收縮。

乾式製程是先以將聚烯烴樹酯融化之後押出成薄膜狀，退火之後先在低溫下拉伸使其產生細縫，然後再進一步在高溫下拉伸得到微多孔性的薄膜，如圖 2.3.3 所示。圖 2.3.3 顯示為乾式製程示意圖，以美國 Celgard Inc. 為代表。Celgard Inc. 為 Hoechst Celenase 在 1986 年技轉成立的公司，其製程乃利用拉伸力量拉開 Lamella 高分子薄膜以產生孔洞。Hoechst 在 60 年代發表了一連串的專利，其多孔性薄膜結構(Microporous Membrane Structure)也成了高分子物理描述 Lamella 孔洞表面結構的標準範例。

以 Celgard 公司開發三層隔離膜(PP/PE/PP)^[13]如圖 2.3.4 所示。是利用共擠押方式，搭配高的拉伸速度比(DRAW DOWN RATIO；DDR 約 100)成型三層結構薄膜，其優點是熔點較高且兼顧加工機械強度，藉由中間 PE 層在 130°C 左右閉孔，並由 PP 層在 165°C 前仍能保持機械強度及尺寸安定性。但其缺點是孔隙度過低、對部分電解液潤濕性不佳、及熱安定性侷限在 165°C 以下。

此外在隔離膜上添加化學物質進行修飾，以改善其機械性及熱安定性亦將是未來的發展重點，例如德國 Degussa 公司使用 PET 不織布材質作為基材，塗佈奈米陶瓷顆粒形成隔離膜如圖 2.3.5 所示。由圖 2.3.5 顯示出經塗佈陶瓷顆粒的隔離膜表面是粗糙的，同時對電解液有相當好之潤濕性，同時提升熱安定性至 260 °C，但此種隔離膜機械強度不佳是其缺點。Matsushita Battery Industrial (MBI)公司推出熱阻層(Heat Resistance Layer)技術電池，提升鋰電池之安全性，在極板與隔離膜中間加入一層金屬氧化物層如圖 2.3.6 所示，當電池被異物刺穿造成局部短路時，藉由熱阻層防止聚烯烴隔離膜過熱收縮，造成正負極極板短路引起爆炸。因此，利用隔離膜不同的特性進行複合應用，或在隔離膜上添加化學物質進行修飾，以改善其機械性及熱安定性將是未來鋰電池朝更高能量或功率密度設計的必然趨勢。

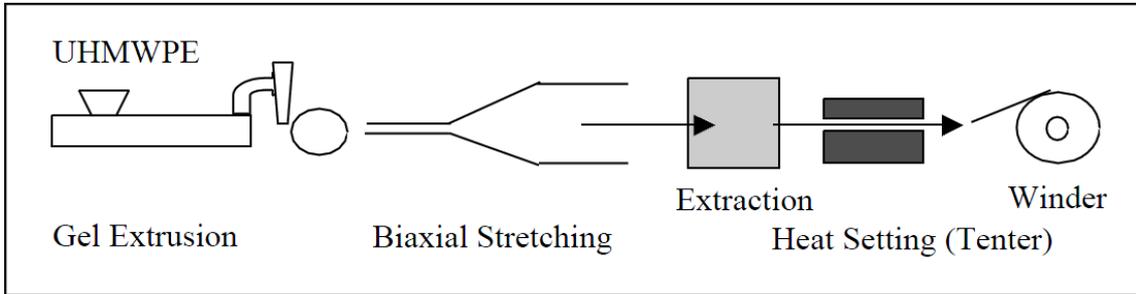


圖 2.3.1 隔離膜濕式製程示意圖

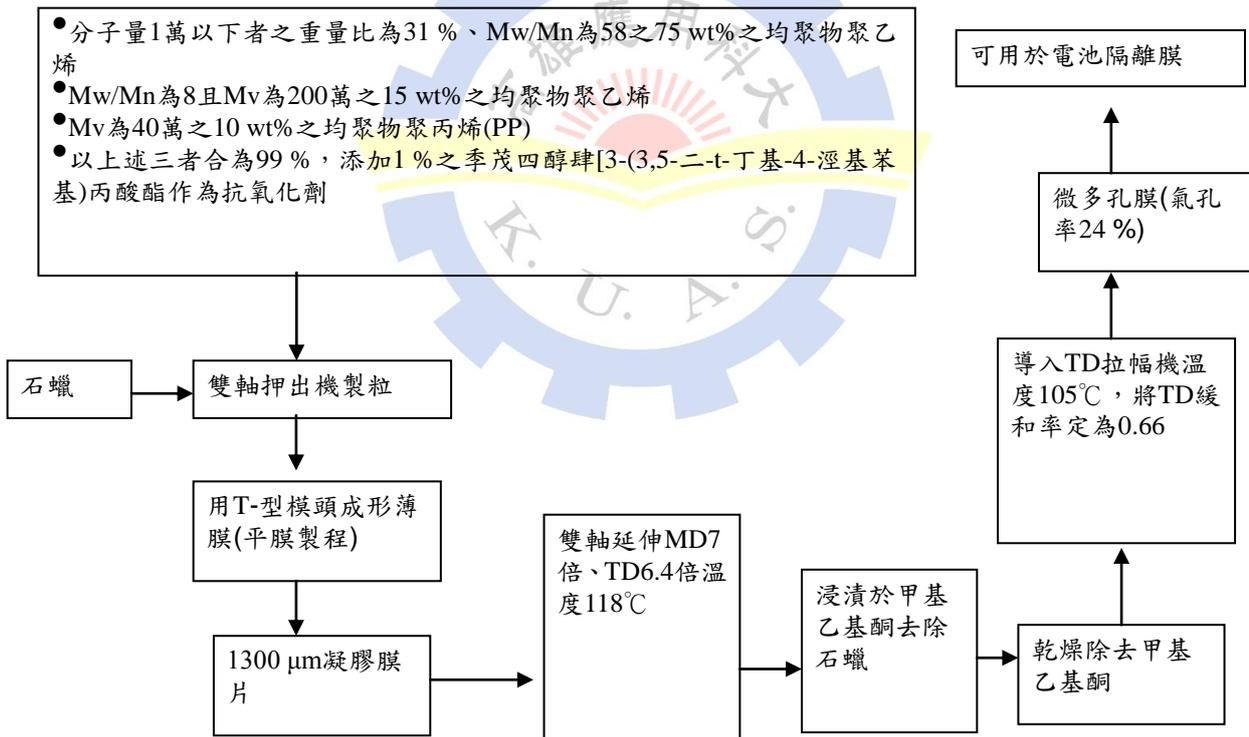


圖 2.3.2 隔離膜濕式製程流程圖

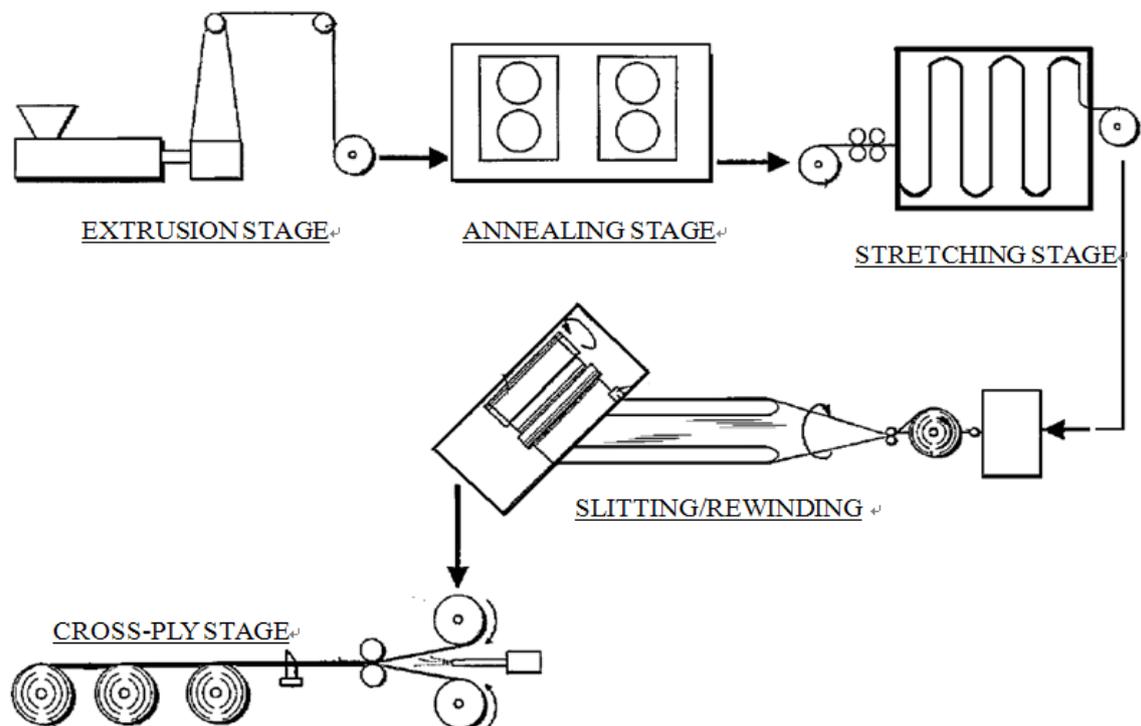


圖 2.3.3 隔離膜乾式製程流程圖^[12]

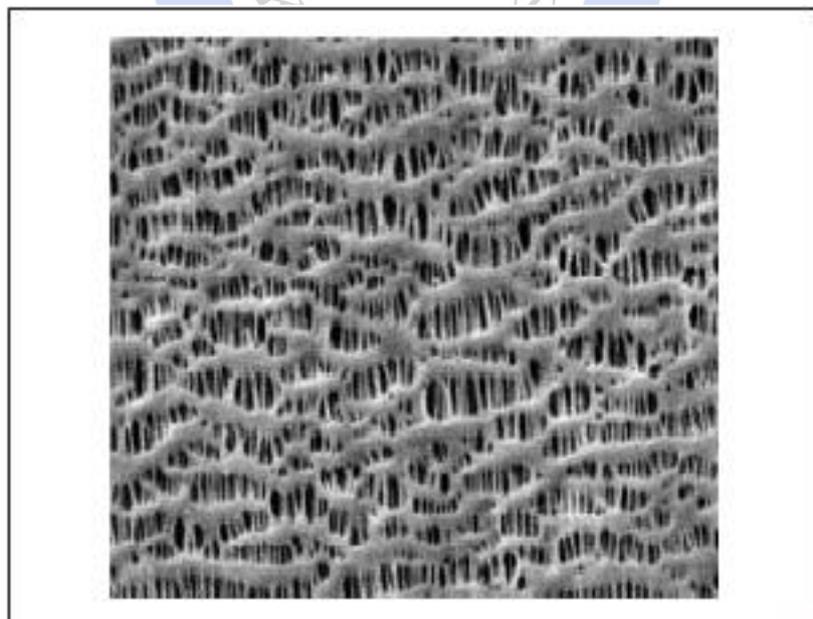


圖 2.3.4 Celgard 公司開發之三層隔離膜(PP/PE/PP)圖^[13]

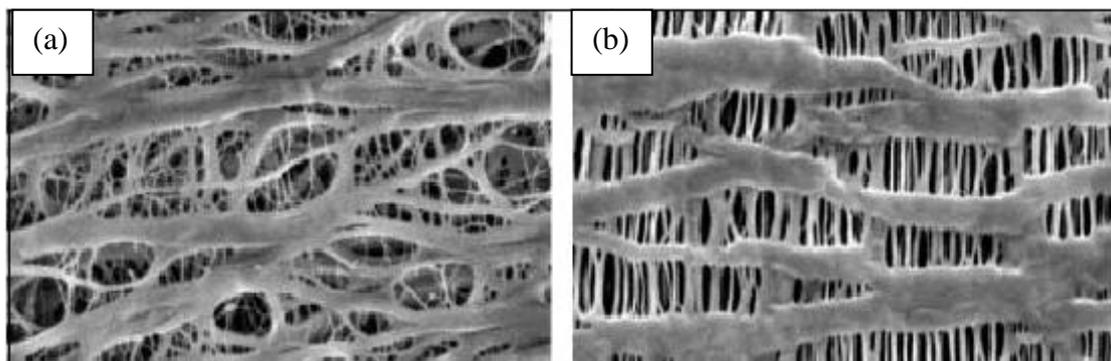


圖 2.3.5 典型隔離膜之 SEM 圖：(a)濕式製程；(b)乾式製程^[14]

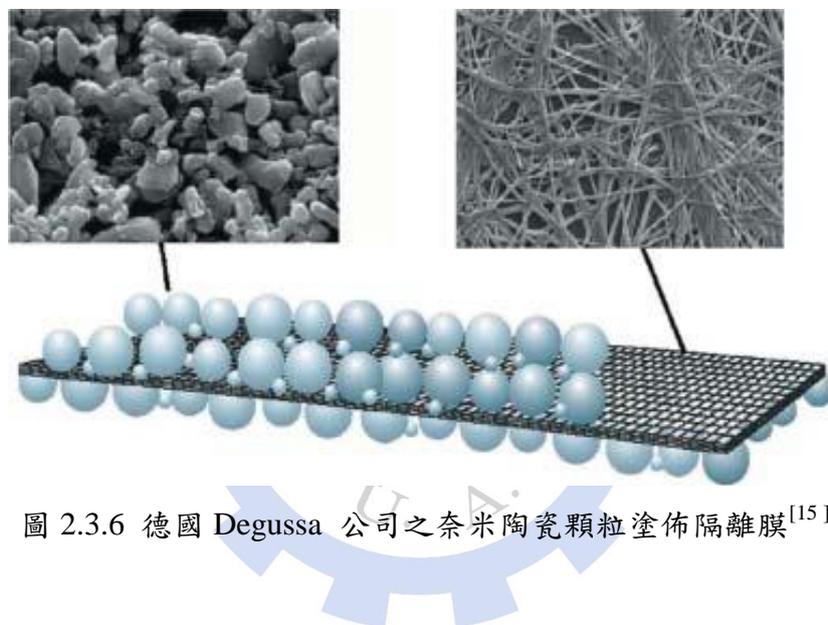


圖 2.3.6 德國 Degussa 公司之奈米陶瓷顆粒塗佈隔離膜^[15]

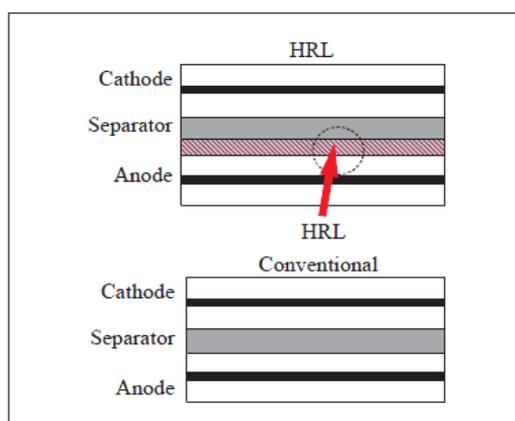


圖 2.3.7 Matsushita Battery Industrial (MBI)公司推出之熱阻層(Heat Resistance Layer) 隔離膜^[16]

2.4 隔離膜之特性與特殊安全考量

隔離膜並不參與電池中所進行的任何反應^[17]，然而基於其結構與特性對於電池性能所產生之直接影響，在選擇隔離膜時需考慮到以下幾點：1. 對電解液具耐化學性；2. 對電極具耐電化學性；3. 厚度；4. 孔隙度(Porosity)；5. 孔隙尺寸(Pore Size)；6. 滲透性(Permeability) - Gurley No., McMullin No.；7. 機械強度，足夠之拉伸強度(Tensile Strength)及穿刺強度(Puncture Strength)；8. 潤濕性(Wettability)；9. 熱收縮率(Shrinkage)；10. 熱閉孔(Thermal Shutdown)；11. 熱熔裂(Meltdown or High Temperature Melt Integrity)；12. 開孔結構(Open Pore)，避免電解液中或電極表面之金屬顆粒之電架橋(Electronic Bridging)效應；13. 具離子導電度而非電子導電度；14. 均勻的孔洞，以避免金屬顆粒之沈積；15. 價格。

事實上，現今鋰電池系統（包括鋰電池及鋰離子電池）所採用的隔離膜並非完全是針對其特定需求而設計製造的，甚至是取自於較早期含水系電解液（強酸或強鹼）的電池系統。到目前為止，除了對現行已經在商品上採用的隔離膜有在孔洞結構和熱性質上的分析之外^[18,19]，關於隔離膜是否適用於鋰電池系統的探討仍然不多。除了上述的條件之外，還有一些特性是值得鋰電池隔離膜應該另外考量的。

對鋰電池系統而言，因聚烯烴類材料的極性（polarity）低，而鋰電池常用的電解液成份多半是內含能夠促進鋰鹽溶解的高介電係數（dielectric constant）、高極性的有機溶劑，除非有扮演「潤溼劑」（wetting agent）角色的溶劑存在，否則這兩者之間的親合性（affinity）在許多狀況下可能會不盡理想。影響所及，即是電解液很可能因為對隔離膜的潤溼效果不好，所以整體所表現出來的離子導電度就遠不如原電解液的本質（intrinsic）導電度，而且下降程度還依電解液種類而有很大的差異^[20]。為了提昇隔離膜的可潤溼性，近年來已經出現對 PP 隔離膜進行表面改質的研究^[21]，希望藉由把例如丙烯酸（acrylic acid）或 DEGDM（diethyleneglycol-dimethacrylate）等之親水性單體（hydrophilic monomer）接枝

(graft) 到 PP 主幹來改善潤溼效果。

我們知道在負極為鋰金屬的鋰二次電池有可能會在反覆充放電之過程中產生鋰的樹枝狀結晶，從而導致電池的內部短路。事實上，對於充電條件不佳或循環次數夠多的鋰離子二次電池，類似的情形亦有可能發生。為了避免樹枝狀的鋰金屬輕易地透過隔離膜的孔洞而碰觸到另外一極，隔離膜的孔徑大小最好能夠再降低。另外，合理程度的孔洞彎曲度和更大的孔隙率以利達到更均勻的電流分佈，應該也有助於降低枝晶鋰的成長。

鋰電池可藉由不同的電池設計，設計出符合不同應用載具的電池，如能量型及功率型電池，在不同的電池設計中隔離膜選擇的優先順序會有些許不同。一般而言，在能量型電池中，隔離膜厚度、機械強度（拉伸強度、穿刺強度）及安全性（熱收縮率、熱閉孔、熱熔裂）會較被優先考慮；在功率型電池，特別是 EV (Electric Vehicle)、HEV (Hybrid Electric Vehicle) 中，滲透性(Porosity, Gurley No., McMullin No.)及安全性則是優先考慮的項目，McMullin Number 是決定隔離膜離子傳導度的指標之一（愈低愈好）；至於價格方面，目前隔離膜在鋰電池中所佔成本約在 2~3 成左右，仍有很大之降價空間。

隔離膜的一般規格要求如表 2.4.1 所示^[22]。由表 2.4.1 顯示，一般隔離膜的厚度約在 25 μm 左右，空隙度(Porosity %)最好能夠達到 40%，除了要求機械強度之外還要能夠達到熱性質的穩定度，熱收縮要小於 5%，且熱熔破裂溫度要能夠大於 150 $^{\circ}\text{C}$ ，在這之前的溫度要能夠在 130 $^{\circ}\text{C}$ 有熱閉孔功能，其餘一些就是潤濕性、化學穩定性、等。

隔離膜是具有高強度及低熱收縮性的電絕緣性多孔性薄膜，可避免正負極活性材料的直接接觸。假若電池因為放熱反應而過熱，或是受到外部高熱破壞時，隔離膜上的孔隙會關閉，使得電極間的離子無法傳導，進而達到切斷電池電流的功用^[23]。基本上閉孔(Shutdown)機制的啟動是到達材料的熔點時，隔離膜會從固態轉換成液態，以聚乙烯(Polyethylene)材質來說，其熔點大約在 130 $^{\circ}\text{C}$ 左右。然而

在熔融態中為了避免正負電極直接接觸，在熔化前都必須維持其完整性。隨著電池內部溫度持續上升，隔離膜最終會熔化破裂(Meltdown)，造成正負極接觸短路，進而導致爆炸。熔化破裂溫度與閉孔溫度的差異即為隔離膜的安全界線，在傳統或一般的聚烯烴(Polyolefin)隔離膜，其溫度差相當小，大約是在 30~50°C，且取決於原料的分子量。近年來隔離膜生產廠商已認知傳統隔離膜（主要為聚乙烯）的缺點，並嘗試一些方法來提升其安全性。到目前為止，尚未有量產的電池公司在實際上有任何充分解決上述問題的答案，以下列出到目前為止嘗試製造這類產品的公司為安全上的考量做出的改質。

1. Asahi 隔離膜（奈米陶瓷摻混）：Asahi 公司所開發出新的摻混隔離膜 (Inorganic-blended Separator; IBS) 具有良好的低離子阻抗、良好潤濕性、較高的熱穩定度及高機械強度，如圖 2.4.1 所示。將 IBS 應用於電池上有良好的效果，這是因為它的離子阻抗低，因此具有出色的高能量密度。

2. Hitachi Maxell Ltd.：已開發出一種新型的聚烯烴隔離膜，隔離膜上被覆用來增加鋰離子電池安全性的金屬氧化物奈米塗層，這種新的隔離膜顯示出小於正常情況十分之一的熱收縮量，可降低發生短路、起火的機會。

3. LG Chem's Proprietary Safety Reinforced Separator (SRS)：在隔離膜上塗覆陶瓷材料，做為電池電極間的半滲透絕緣膜。

4. MBI (Matsushita Battery Industrial Co., Ltd.)：在上一章節已有提到，他們利用熱阻層(HRL)技術成功改善電池安全性，此熱阻層是由電極表面的絕緣氧化金屬物所組成，甚至在短路發生時會終止反應而不會造成電池過熱。

5. Tonen Exxon Mobili's Separator：利用共擠出技術(Co-extrusion Technology) 開發新材質的隔離膜，可大幅降低隔離膜之熱收縮率（9%在 130°C/30 min，一般隔離膜為 35%）及提高熱熔化破裂溫度至 185°C（一般隔離膜為 155°C），進而提升電池之安全性。

除了工業界對隔離膜的改質研究外，學術界 Jang-Hoon Park,^[24] 等人利用 SiO₂/PMMA 來做 PE 隔離膜的改質劑，提升原本 PE 的耐熱性不佳問題，並且也以不降低原本 PE 隔離膜的吸濕性與離子傳導性能為目的；Je An Lee,^[25] 等人利用陰

離子增濕劑(Anion receptor)塗在隔離膜上來增加隔離膜的吸濕性，因而增加隔離膜在電解液中吸濕效果達到好的離子傳導；除了改質原本聚烯類的耐熱性與吸濕性特性之外，最近幾年也有漸漸改變原本常用的聚烯類來做隔離膜，Hao Li^[26]等人利用PVDF(poly vinylidene fluoride)混摻PDMS(poly dimethylsiloxane)當隔離膜基材，以不同混摻比例探討隔離膜特性，製程也以濕式為主，孔隙度有達55%以上，吸濕效率也大大提升，但是因為是濕式製程，仍有溶劑殘留問題。

目前對於鋰電池除了電容量、循環壽命等性能的需求提高外，安全性的考量也日益提升，目前國內外正由不同的研究主軸（如電極材料與電解液等）來解決這些問題，而隔離膜於鋰電池中扮演著重要的角色，功能性隔離膜的發展正是朝著提高電池安全性以及性能這兩個目標來進行，期待藉由隔離膜的進步使電池安全性提升，進而增加鋰電池應用面的廣度。

研究有關隔離膜的材料或是改質方面，近年來有增多趨勢，對於產業界所用的材料還是以聚烯類為大宗。針對利用乾式製程共押吹膜(coextrusion blowing film)來製作多層隔離膜的文獻幾乎沒有，大多都是以T-die 押出製程較多，市售的隔離膜製程也是如此。除此之外還能從公開專利得知製程步驟，但是如何真正有效利用共押吹膜(coextrusion blowing film)來快速製備隔離膜，突破只能製作單層或是雙層的問題，為本研究的重點。

表 2.4.1 鋰電池隔離膜一般要求表

Parameter	Goal
Thickness ^{a,b} (μm)	<25
Electrical Resistance (MacMullin no., ^c Dimensionless)	<8
Electrical Resistance (ohms cm ²)	<2
Gurley ^d (s)	~25/mil
Pore Size ^e (μm)	<1
Porosity (%)	~40
Puncture Strength ^f (g/mil)	>300
Mix Penetration Strength (kgf/mil)	>100
Shrinkage ^g (%)	<5% in both MD and TD
Tensile Strength ^h (%)	<2% Offset at 1000 psi
Shutdown Temp (°C)	~130
High-temp Melt Integrity (°C)	>150
Wettability	Complete Wet Out in Typical Battery Electrolytes
Chemical Stability	Stable in Battery for Logn period of Time
Dimensional Stability	Separator Should Lay Flat: be Stable in Electrolyte
Skew (mm/m)	<0.2

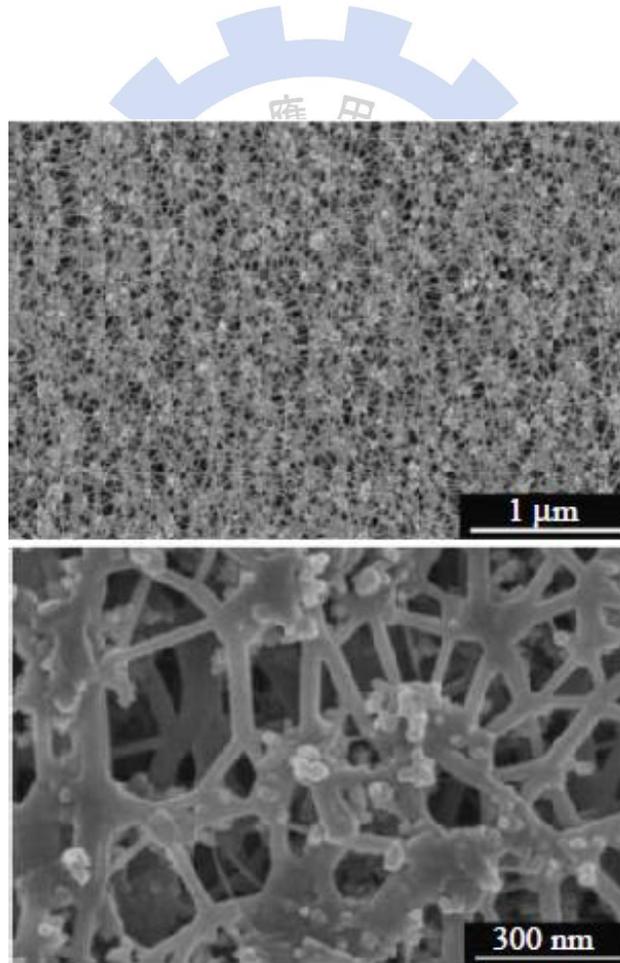


圖 2.4.1 Asahi Kasei 所開發之無機摻混隔離膜

2.5 乾式製程之隔離膜微孔形成機制

為了解聚烯烴類的隔離膜開孔機制，首先要先了解高分子材料的一些基本特性，以目前隔離膜最大宗的用料為聚丙烯 PP (Polypropylene)、聚乙烯 PE (polyethylene)，此兩種塑料都是結晶性塑料，所謂的結晶(crystallization)是指分子與分子之間有規則的排列，反之則是非結晶型態，分子與分子之間並無固定排列方向，在加工過程中冷卻溫度的高低與冷卻速度的快慢，直接影響到產品的結晶程度，因而影響到產品的一些特性，就以聚丙烯而言，塑料經過加熱塑化冷卻成型的過程中，結晶已經產生了，一般而言如果冷卻速率慢的時候，PP 本身分子內部的結晶度(Crystallinity)會比較高，而且是以球晶(Spherulite)的結晶型態呈現，如圖 2.5.1 所示。圖 2.5.1 顯示，球晶型態在微觀下其實是由許多分子鏈摺疊且一層一層堆疊的層狀結構(Lamella)，層與層之間的區域為非結晶區(Amorphous region)，球狀晶的成長是由晶核中心向外四周以放射狀方式所形成的一種結晶型態。

所以當高分子由高溫降至低溫的同時結晶也同時在形成，這時的溫度下降快慢就會影響到分子是否能夠時間形成結晶的型態，另外如在高分子的凝固點之前有外力使分子趨向同一方向去排列的因素存在時，當溫度降至凝固點時，結晶的型態就不會是無外力情況下的結果，這樣造成的結果就會影響到高分子的物性特性，譬如說機械強度、外觀、透明性、順向性、、、等。早在西元 1974 年 H.S. Bierenbaum, R. B. Isaacson, M. L. Druin and S. G. Plovan, 等人就提出高分子的微孔形成機制，如圖 2.5.2 所示^[27]。圖 2.5.2 顯示，高分子的半結晶型態中包含有 Lamella、Interlamella region、Bridging structure 三部分，經垂直的拉伸之後，結構上發生了變化，原本 Interlamella 緊接連著 Lamella，因拉伸關係 Interlamella 的分子鏈被拉開而產生微孔。

了解微孔的產生機制之外，要如何能夠拉出分散均勻的的微孔，且孔隙度要高的薄膜，就必須考量到分子結晶性問題，冷卻的過程中，晶向的成長方向受到

是否有外力能使分子朝同一方向去排列，這外力通常是指押出時的引取力量、引取速度，當然還有另一因素(溫度)也會影響分子鏈中片晶(Lamella)結構厚度大小，經二次拉伸後薄膜的孔洞之大小分佈結果是被證實有相當的差異性^[28]，如圖 2.5.3 所示。圖 2.5.3 顯示，高分子在熔膠狀態是非結晶型態，隨著剪切力的增加分子鏈的排列會順的同一方向成長結晶，最後形成 Shish 與 Kebab 的型態交織結構^[29]，如圖 2.5.4 所示。圖 2.5.4 顯示，薄膜經過雙軸延伸後有二次結晶的形成。然而想要有分佈均勻的孔洞，前提是要能夠有分佈均勻的 Lamella 結構，Seyed H. Tabatabaei, Pierre J. Carreau, Abdellah Ajji^[30] 等人研究如圖 2.5.5 所示。圖 2.5.5 顯示，經由冷卻滾輪溫度 120 °C 加上高的拉伸速率時，會得到同時存在有 Lamella 與 Spherulite 結晶型態產生，然而如果是冷卻滾輪溫度 40°C 搭配低的拉伸速率時，得到的結晶型態就只有 Spherulite 結晶存在。

因此想要得到適當型態的結晶薄膜，就必須同時考量冷卻溫度與拉伸速率的搭配，再經二次拉伸後才能夠形成均勻的微孔且孔隙度達隔離膜的要求程度。

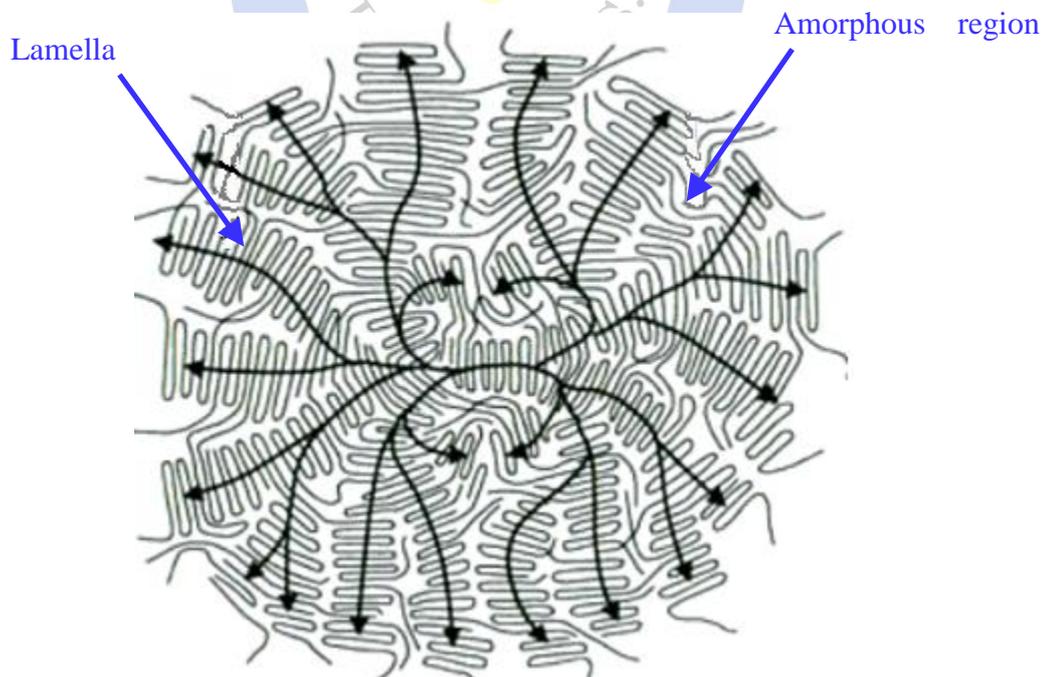


圖 2.5.1 球狀結晶示意圖

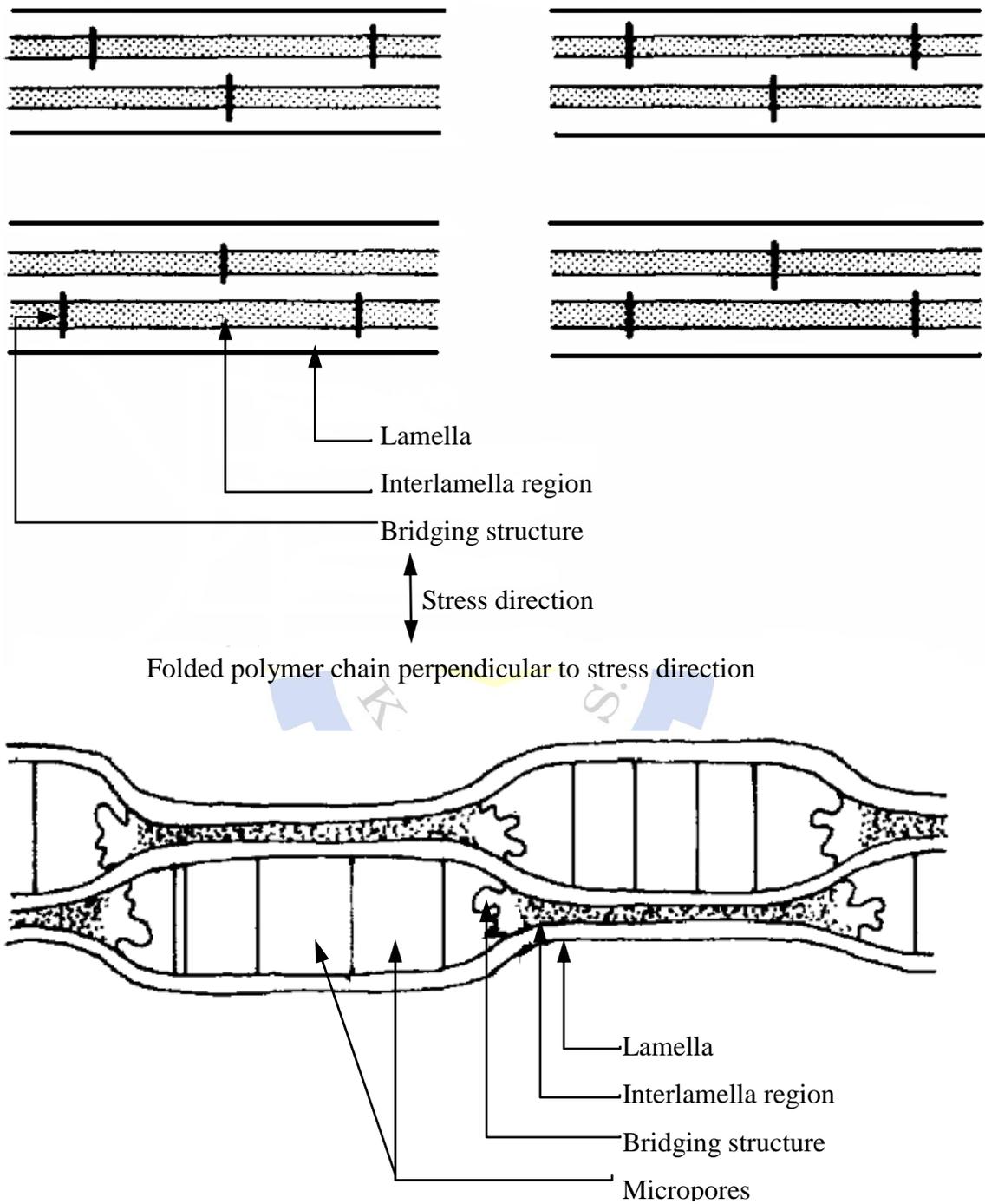


圖 2.5.2 微孔形成機制示意圖：(a)未經拉伸之分子排列, (b)拉伸後微孔形成之位置

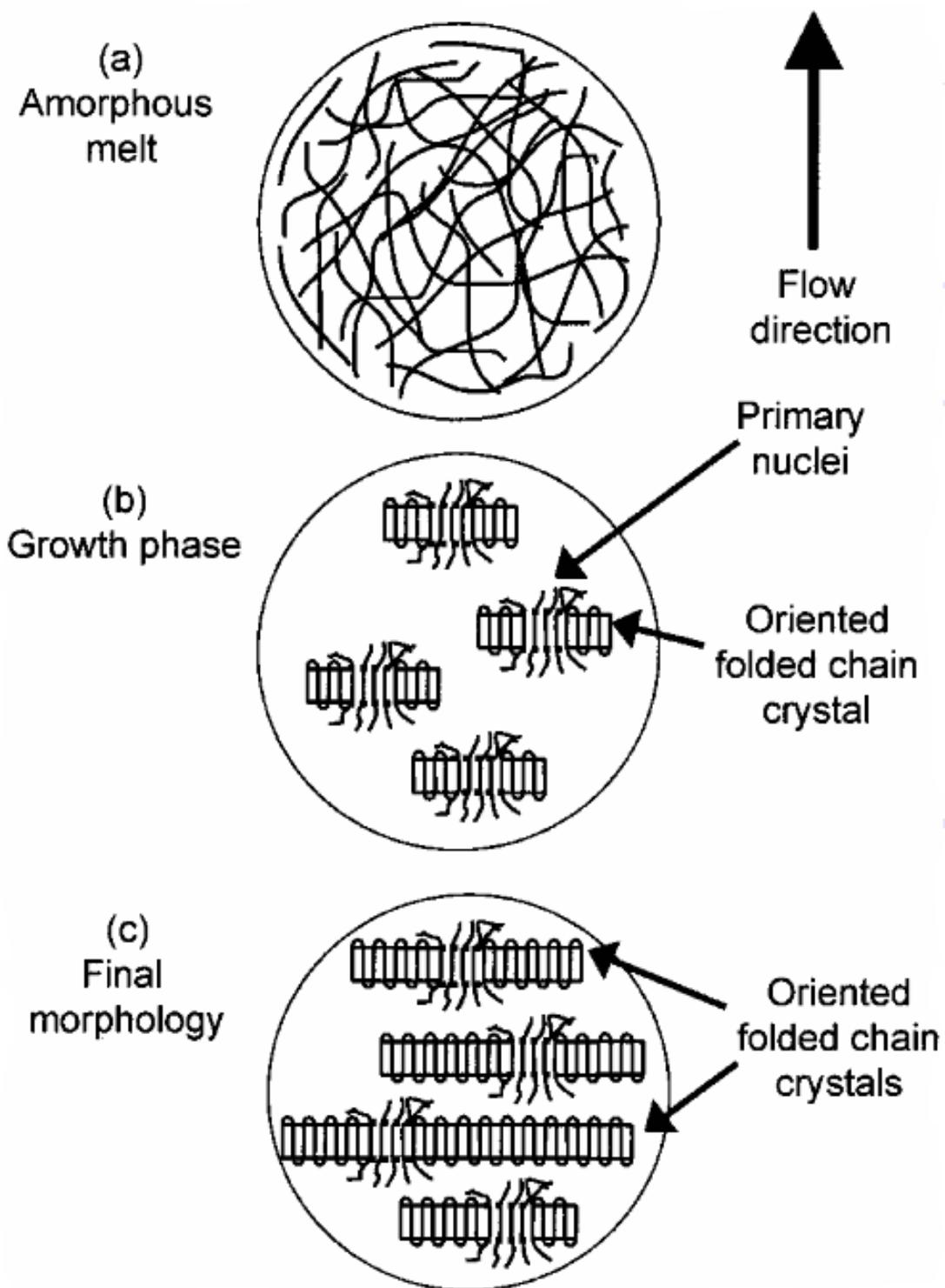


圖 2.5.3 高分子在高剪切力下分子的順向形成過程：(a)Amorphous, (b)Growth phase, (c)Final morphology.

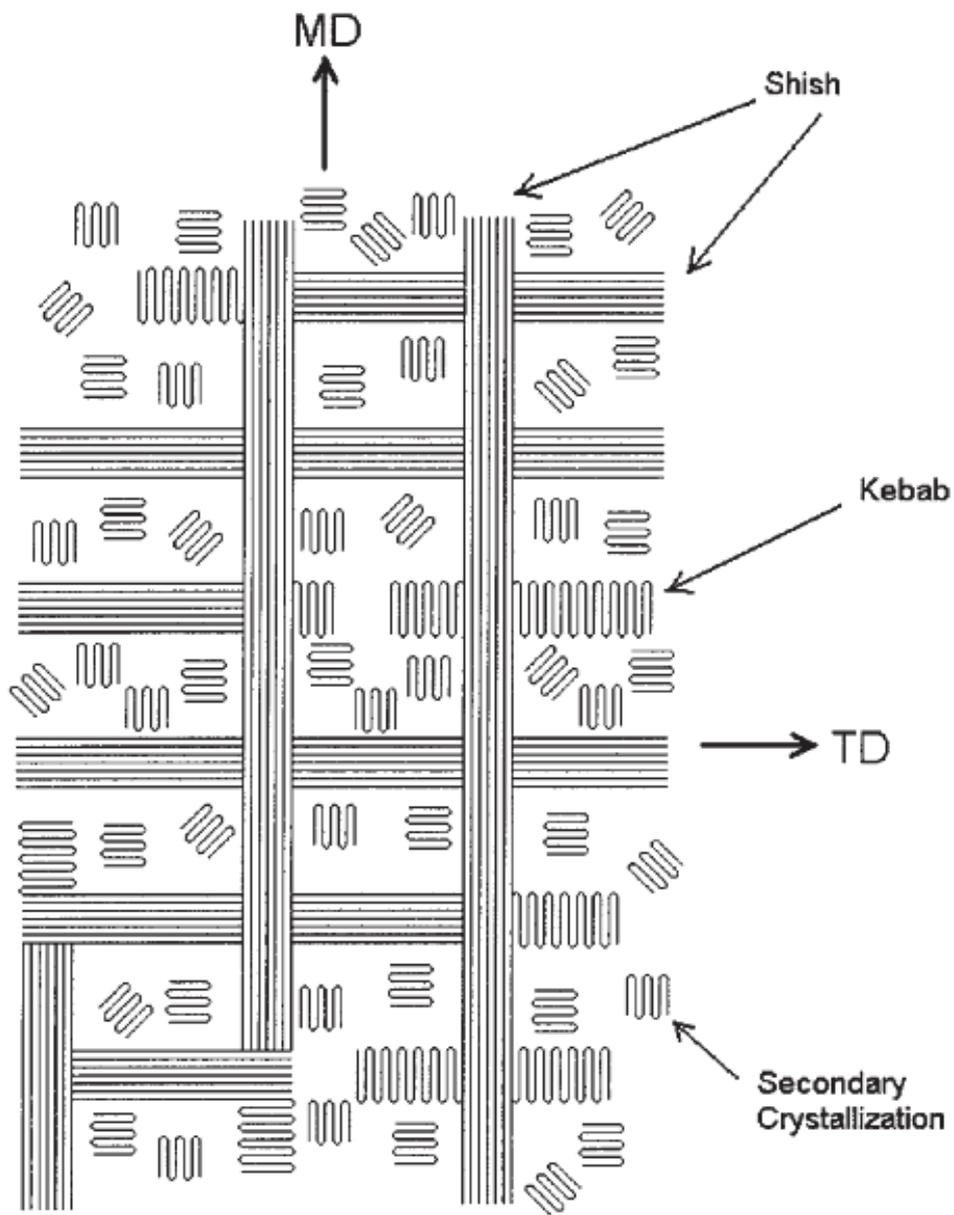


圖 2.5.4 聚丙烯薄膜經二次雙軸延伸後結晶型態示意圖

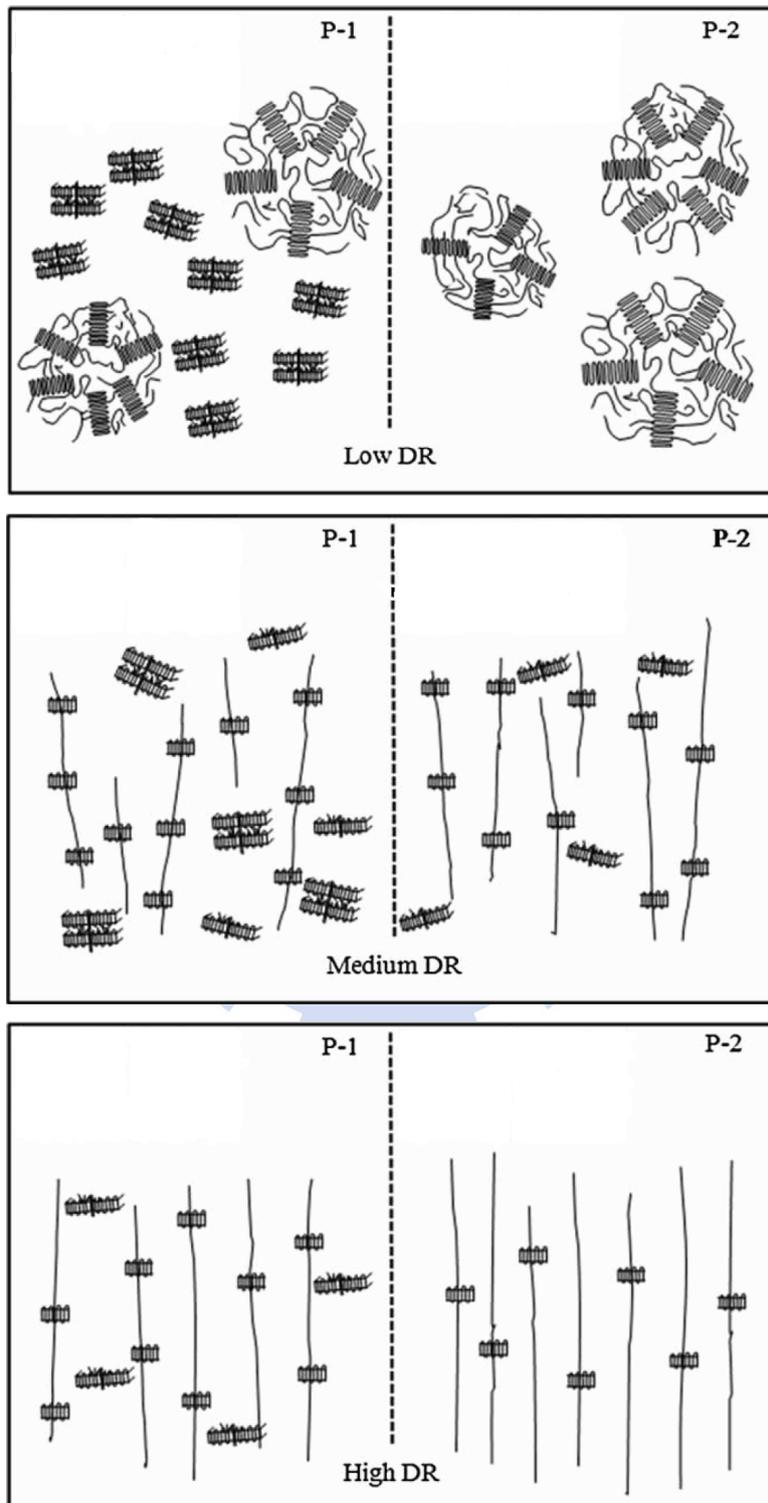


圖 2.5.5 不同冷卻溫度與拉伸速度對分子排列結構影響示意圖：P-1(冷卻溫度 120 °C)； P-2(冷卻溫度 40 °C)

2.6 押出成型螺桿之簡介

螺桿為押出製程中熔膠的提供單元，也是取決熔膠品質好與壞的重要一環，螺桿主要功能為熔化固體塑料、輸送熔膠、使塑料均質化並且提供熔膠押出模頭所需之壓力，而其構造如圖 2.6.1 所示。由圖 2.6.1 顯示，可依功能大致可分為三區，分別為進料區(Feeding section)、壓縮區(Compression section)與計量區(Metering section)。

進料區(又稱固體輸送區)之目的為將固體塑料顆粒壓縮並且順利的向前推動，在此段的輸送方式則靠著螺桿之拖曳導引輸送，即是利用塑料與套筒內側之摩擦力與塑料與螺桿表面之摩擦力之差，向前推送固體塑料，當塑料與套筒之摩擦力和塑料與螺桿表面摩擦力之差愈大，則輸送能力就愈大。為了增加塑料與套筒之摩擦力，可以將套筒表面加刻數條與螺桿平行之縱溝，使摩擦力大幅的提高，並且可以強迫固體塑料沿著螺桿軸向前進，而不是沿著螺桿作旋轉，因此可以提升固體輸送區之能力。

壓縮區在進料區末端，溝深沿著螺桿方向逐漸縮小之區域稱為壓縮區(又稱熔化區)，當固體塑料由進料區被輸送到此區時，固體顆粒摩擦熱與外部加熱使塑料開始熔化，而塑料熔化後體積開始縮小，需要利用縮小溝深來配合塑料的體積縮小，也由於溝深縮小使流動受到壓迫，此區之壓力呈現增大之狀態，進而對塑料產生增壓之效果。

計量區為螺桿中控制流量之最後一個區域，故稱為計量區(又稱熔膠輸送區)，當熔膠進入此區後被充份混合並且增壓，以便抵抗在螺桿前端的模頭阻力背壓。在此區之熔膠流動可分成兩種，一種為螺桿與套筒相對運動所產生之正向拖曳流(Drag flow)，一種為模頭背壓影響所產生的反向壓力流(Pressure flow)，如圖 2.6.2 所示。兩種流動疊加後則為熔膠之淨流動方向如圖 2.6.3 所示。一般為了提高熔膠均勻化與混合效果，會在計量段末端加裝混合元件，常用之混合元件基本上分成分配式混合元件(Distributive mixing element)與分散式混合元件(Dispersive

mixing element)兩種。

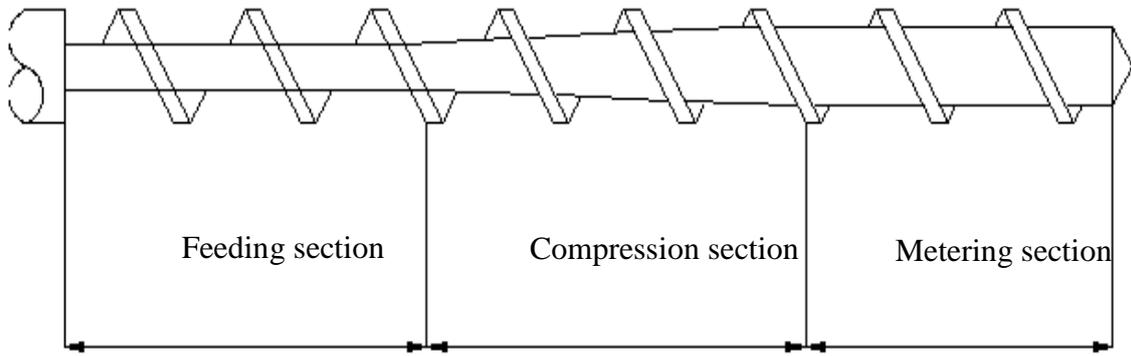


圖 2.6.1 螺桿示意圖

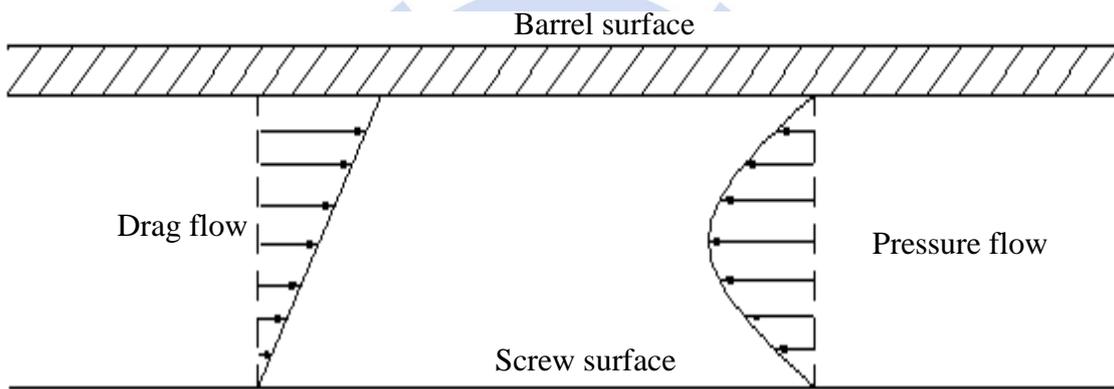


圖 2.6.2 拖曳流與壓力流之流線示意圖

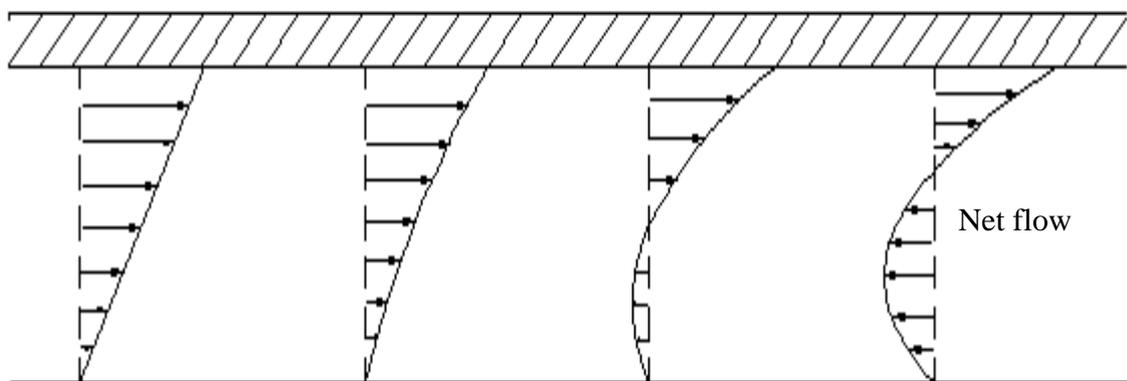


圖 2.6.3 拖曳流與壓力流匯合後流線示意圖

2.7 押出成型模頭之簡介

一般押出成型依照產品外觀與應用範圍之不同可分成異型模頭、管狀模頭、吹膜模頭與平板模頭，而本研究主要以螺旋吹膜模頭之共擠押成型製備隔離膜，共擠押成型簡單的說則是利用多個押出螺桿將性質不相同之高分子樹脂經由同一個多層模頭押出，並形成一多層膠膜之塑膠產品。薄膜成型法最常使用為平膜成型法與吹膜成型法兩種，而吹膜成型法為製備雙軸向延伸之薄膜，薄膜性質比單軸向延伸的平膜成型法較佳，在此將吹膜成型模頭與多層吹膜模頭之特性作一簡要之敘述，首先是吹膜成型模頭之分類如下：

1. 側向進料模頭(Side-Fed Mandrel Die)^[31] 如圖 2.7.1 所示。這是一種傳統的吹膜模頭，一般模頭軸向以 90°角與押出機相接，此種模頭目前已較少人在使用，主要是因為熔膠進入模頭內之流道時會分成兩股波前流動到軸心之另一側會合，而在熔膠入口側背面產生明顯之結合線，不只造成產品外觀之缺陷之外也影響薄膜之機械性質。
2. 中央進料模頭(Center-Fed Mandrel Die)^[31] 如圖 2.7.2 所示。此種模頭利用多個蜘蛛角(Spider)支撐住軸心，使熔膠流經蜘蛛腳區後均勻的徑向分配，有利於提高膜厚之均勻度，並且可以改善結合線對產品強度之影響，因為這些優點所以此種模頭比側向進料模頭更具適用性，故目前仍廣泛的被使用在工業上；但蜘蛛腳之分流作用會使多股熔膠分離與會合後在產品表面產生許多微小之結合線，導致薄膜之強度下降與表面性質不佳。
3. 螺旋軸心模頭(Spiral Mandrel Die)^[32] 如圖 2.7.3 所示。在模頭軸心上刻有數個螺旋溝與軸心漸縮角，讓熔膠從押出機進入模頭時經過螺旋溝的導引成軸向與橫向流動，並由圓管流動形成環狀流動，可以使熔膠相互混合而有效的消除熔膠結合線與得到均勻的薄膜厚度，因熔膠在模頭之流動行為成軸向與橫向流動，故在熔膠之溫度與塑化方面則較為均勻，而此種螺旋模頭為目前吹膜成型中最常使用之模頭種類。

多層共擠押吹膜模頭，主要分為以下三種：

1. 外部貼合式共擠押模頭(Externally Combining Coextrusion Die)^[33] 如圖 2.7.4 所示。此種模頭內之流道為獨立式之通道，因此熔膠並不會在模頭內接觸，直到模頭外部才貼合成多層膠膜，故可以容許黏度差異極大之熔膠共押。但其共押層數基本上通常為 2 層，如層數增加則會使模頭設計與製造上更加的困難。
2. 巢穴式螺旋共擠押模頭(Spiral Mandrel Die)^[34] 如圖 2.7.5 所示。在此種形式的模頭中，每層熔膠一開始都個別的進入獨立之流道，經由模頭之螺旋段導引成軸向與橫向流動，使螺旋溝內之熔膠與套層間隙之熔膠做充分的混合，然後在模頭出口前端之模唇段貼合並共押出多層薄膜。其模頭之優點為各層之熔膠流量可以被精確的控制，而且此種模頭所生產之多層薄膜則不易產生結合線，此外熔膠在模頭內貼合則可以增加彼此的黏合強度，但各層流道間之熱阻性不佳、層數變換之限制、內外層間熔膠滯留時間差異過大則為其之缺點。
3. 堆砌式側向進料共擠押模頭(Stacked Type Die)^[35] 如圖 2.7.6 所示。此種設計主要為提供更多層數之熔膠共擠模頭，使用多個進料塊堆疊而成，熔膠由側邊之進料塊進料，經過模塊上下之螺旋溝槽導引成環狀流動，再進到模頭軸心部分，並且由模頭底部逐一與各層之熔膠貼合，直到模唇段成為多層流動後共擠出多層膠膜。此種模頭因為上下之進料螺旋溝導引熔膠混合均勻可以有效的消除薄膜之結合線，並且利用獨立的進料塊可以作為阻隔熱能設計，此外增加或減少進料塊之數目可以輕易的改變層數之設計；但由於各層熔膠是沿模頭軸向距離逐一之接觸，所以應避免各層熔膠之間黏度差異太大而造成接觸界面不穩定之現象。

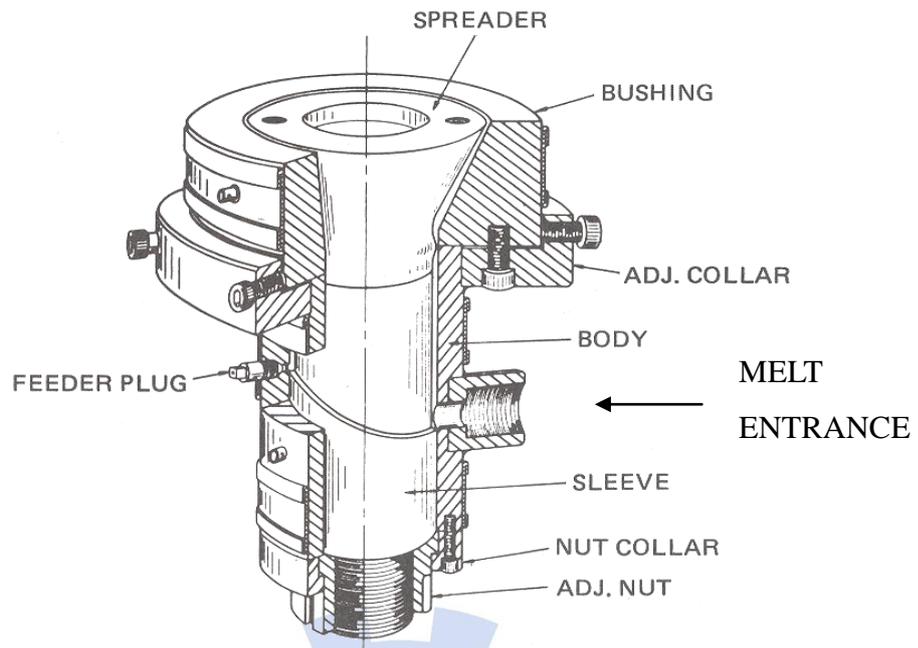


圖 2.7.1 側向進料模頭示意圖

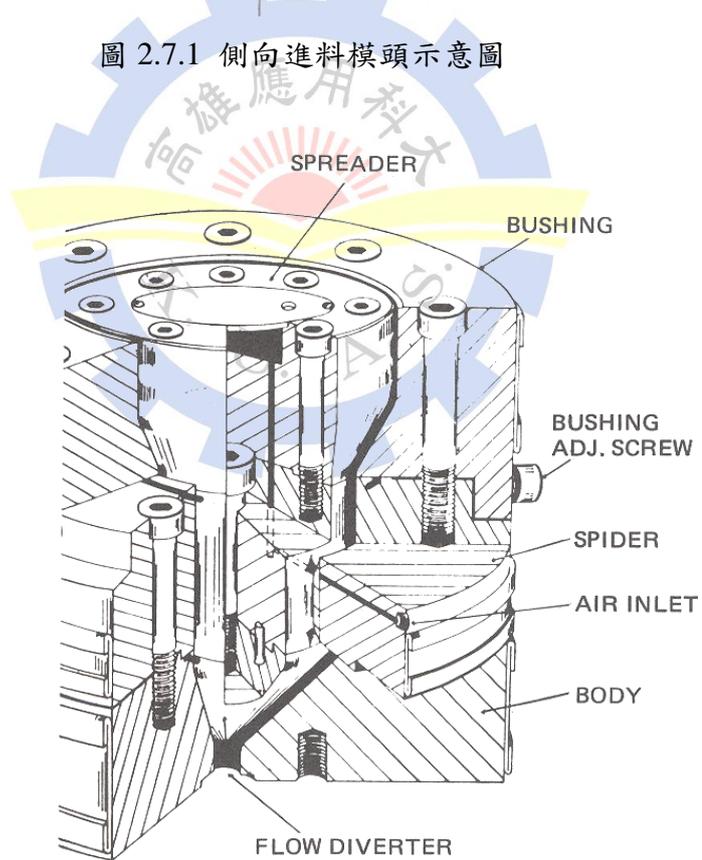


圖 2.7.2 中央進料模頭示意圖

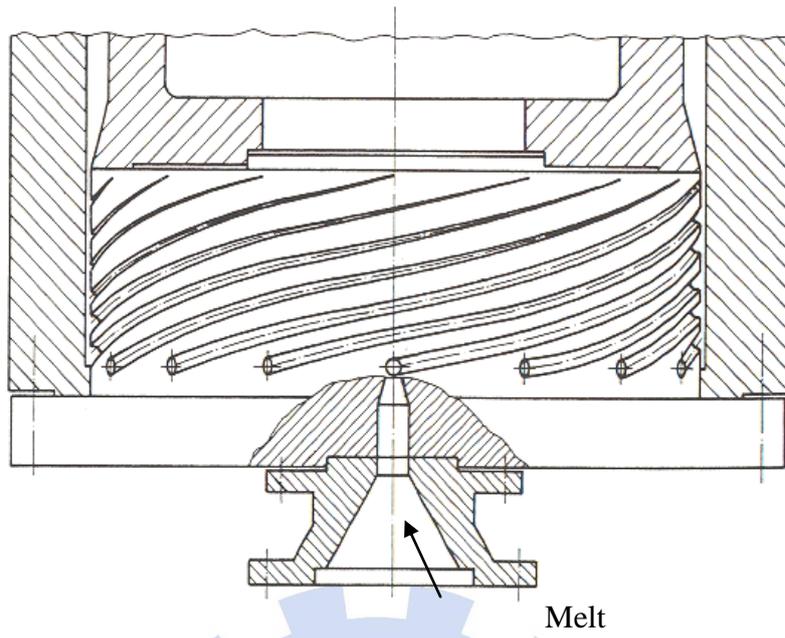


圖 2.7.3 螺旋軸心模頭

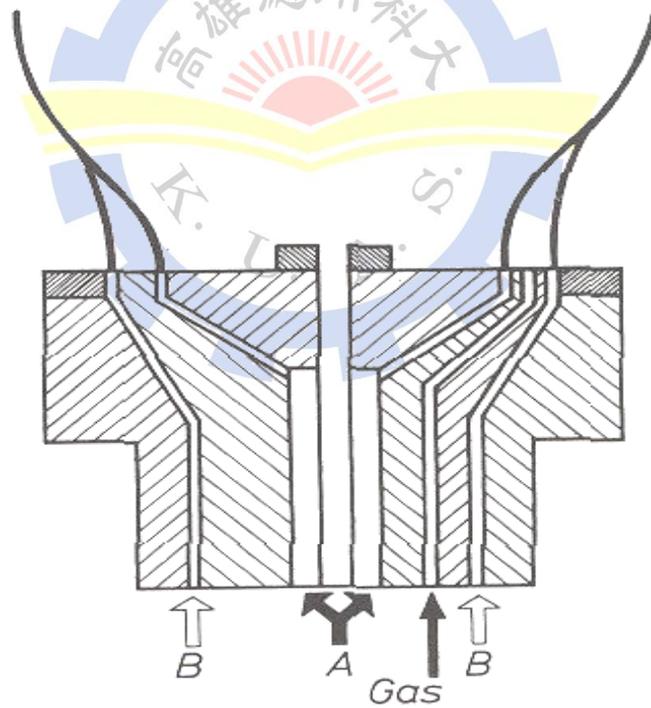


圖 2.7.4 外部貼合式共擠押模頭

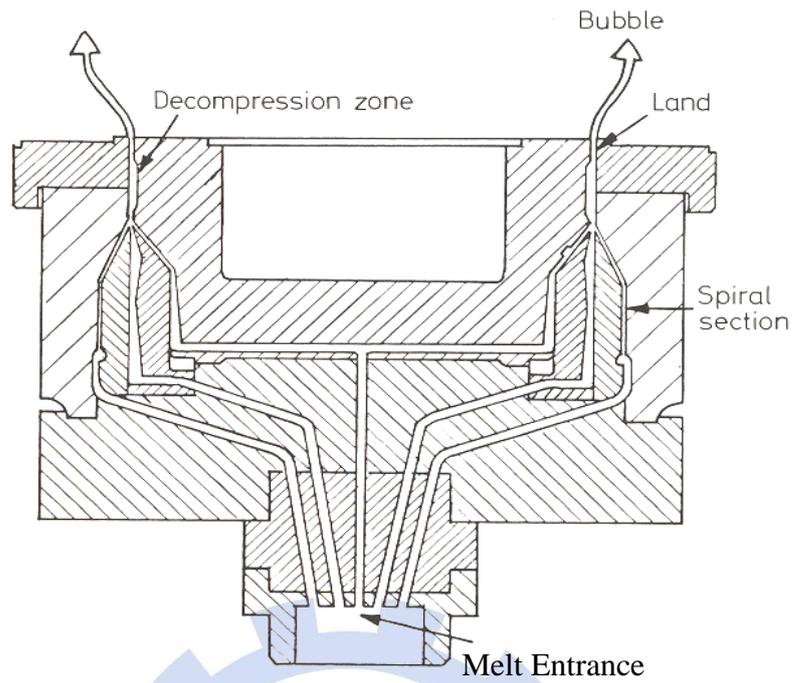


圖 2.7.5 巢穴式螺旋共擠押模頭

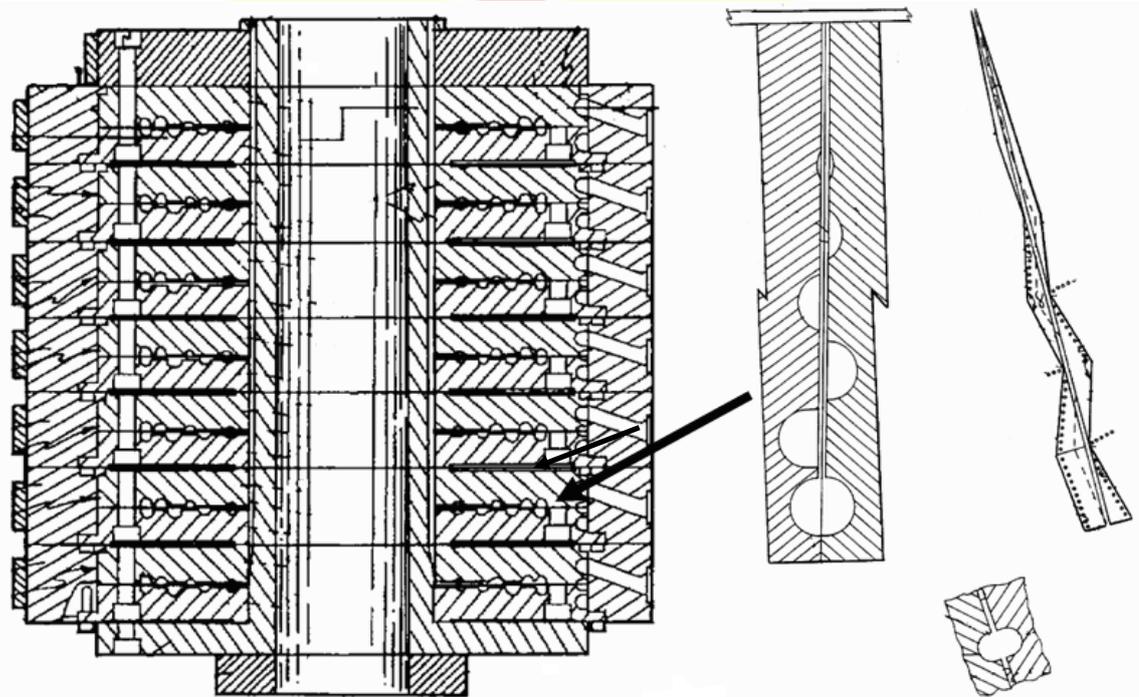


圖 2.7.6 堆砌式側向進料共擠押模頭

第三章、實驗步驟

3.1 實驗材料與藥品

1. 本實驗因需製備三層 PP/HDPE/PP 之隔離膜，故選用市面上常用的七種 PP 與四種 HDPE 作為隔離膜原料，材料物性表如附錄(表 1~表 11)所示。

2. Lithium perchlorate 過氯酸鋰

化學式： LiClO_4

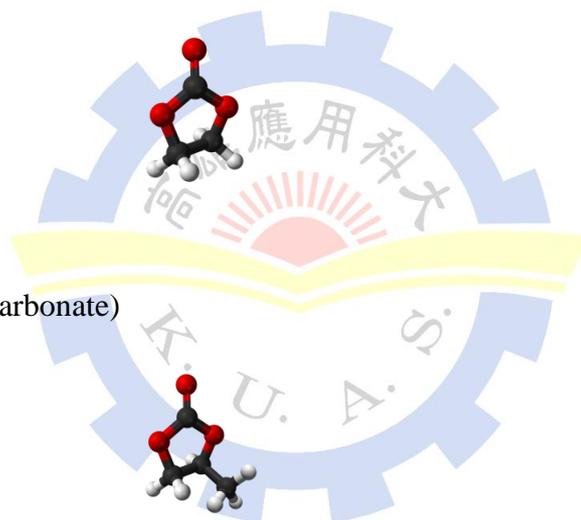
廠商：友和化學

3. EC (Ethylene carbonate)

化學式： $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_3$

結構式：

廠商：J.T. Baker



4. PC (Propylene carbonate)

化學式： $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$

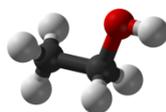
結構式：

廠商：J.T. Baker

5. 乙醇(Alcohol)

化學式： $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

結構式：



廠商：J.T. Baker

3.2 儀器設備

1. 三層共押出吹膜機(Three Layers Co-extrusion blowing Machine)

廠商：龍盟機械股份有限公司

型號： LM-AH42DH

單位：高雄應用科技大學模具工程系

2. 毛細管流變儀毛細管流變儀(Capillary Rheometers)

廠商：Göttfert

型號： Rheotester 1000

單位：高雄應用科技大學模具工程系

3. 真空烘箱(Programmable Vacuum Oven)

廠商：全華精密股份有限公司

型號：RPC45

單位：高雄應用科技大學模具工程系

4. 拉力試驗機(Material Tensile Testing Machine)

廠商：宏達儀器股份有限公司

型號：HT-2102AP

單位：高雄應用科技大學模具工程系

5. 厚度儀(Thickness Gage)

廠商：TECLOCK

型號：SM-1201LS

單位：高雄應用科技大學模具工程系

6. 多功能 X 光繞射儀 (Multi-function X-ray Diffractometer)
廠商：BRUKER
型號：D8 Discover
單位：國立中山大學貴儀中心
7. 恆電位電流儀 (Potentionstat/Galvanostat)
廠商：ECO Chemie
型號：AUTOLAB PGSTAT 30
單位：國立高雄應用科技大學化學工程與材料工程系
8. 熱重損失分析儀 ((Thermogravimetric Analysis, TGA)
廠商：TA Instruments
型號：SDT-Q600
單位：國立高雄應用科技大學化學工程與材料工程系
9. 示差式熱掃描卡計 (Differential Scanning Calorimetry, DSC)
廠商：Perkin Elmer
型號：STA 6000
單位：國立高雄應用科技大學化學工程與材料工程系
10. 比表面積測定儀 (Surface Area and Porosity Analyzer)
廠商：Micromeritics
型號：ASAP™ 2020
單位：國立高雄應用科技大學化學工程與材料工程系
11. 加熱板 (Hot plate)
廠商：Thermo Scientific
型號：HP
單位：國立高雄應用科技大學化學工程與材料工程系

12. 高解析場發射掃瞄電子顯微鏡(Ultrahigh Resolution Scanning Microscope, UHRFE-SEM)

廠商：ZEISS

型號：SUPRA® Series

單位：國立成功大學貴儀中心

13. 熱影像儀(Thermal Imaging Camera)

廠商：NEC Avio Infrared Technology

型號：G100EX

單位：國立成功大學機械工程系



3.3 隔離膜製備

本實驗所選用的材料為一般市售的七種 PP 與四種 HDPE 塑料，首先會每種塑料進行流變性質分析，得知每種塑料的黏度與剪切率之關係曲線，由於 PP 與 PE 之黏度(viscosity)不同，在界面的剪切率(shear rate)也不同，因此界面的剪切應力(shear stress)如果過大，將產生界面不穩定的現象，造成界面的不平整，經由交叉比對選擇適當的 PP 與 HDPE 來當三層共押出隔離膜的材料，本實驗整體流程如圖 3.3.1 所示。

(一) 塑料流變性質分析

首先將七種 PP 塑料與四種 HDPE 塑料在做毛細管檢測之前先經 80°C 烘箱持續 4 小時以上後取出待測，一般 PP 加工溫度為 180°C-250°C，設定檢測三種溫度條件為 190°C、210°C、230°C，剪切率 1000~5 (sec⁻¹)；同理 HDPE 檢測前先烘料，條件如同 PP 塑料，選定檢測溫度為 190°C、210°C、220°C，因 HDPE 加工溫度約 170°C~220°C，剪切率 1000~5 (sec⁻¹)；最後得知兩種黏度與剪切率曲線最相似的塑料，用來當作三層共押出之材料。

(二) 製備單層 PP、HDPE 及三層 PP/HDPE/PP 之薄膜

由 (一) 得知 PP-1005 與 HDPE-8003 為流變性質最為相近的塑料，分別先將塑料經由三層吹膜機，各自吹製成單層薄膜與三層薄膜。首先將 PP 與 HDPE 預烘 80°C 持續 4 小時以上，本實驗使用龍盟機械之三層吹膜機，當只做單層薄膜時，只開啟 A 螺桿加熱並搭配齒輪泵浦穩定控制押出量，當需製作三層薄膜時，同時開啟 A、B、C 螺桿加熱，同時搭配各螺桿的齒輪泵浦控制各層的押出量，製程流程如圖 3.3.2 所示。

(三) 二次拉伸

將製備好的單層 PP、單層 HDPE 及三層 PP/HDPE/PP 薄膜先進行退火的步驟，

再將退火後的薄膜分別取長 10 cm X 寬 5 cm 之大小試片做二次拉伸，拉伸步驟是利用宏達儀器的可控溫萬能拉力機，設定升溫條件及拉伸條件進行薄膜 MD 方向二次拉伸，經拉伸後之薄膜為最後成品隔離膜。

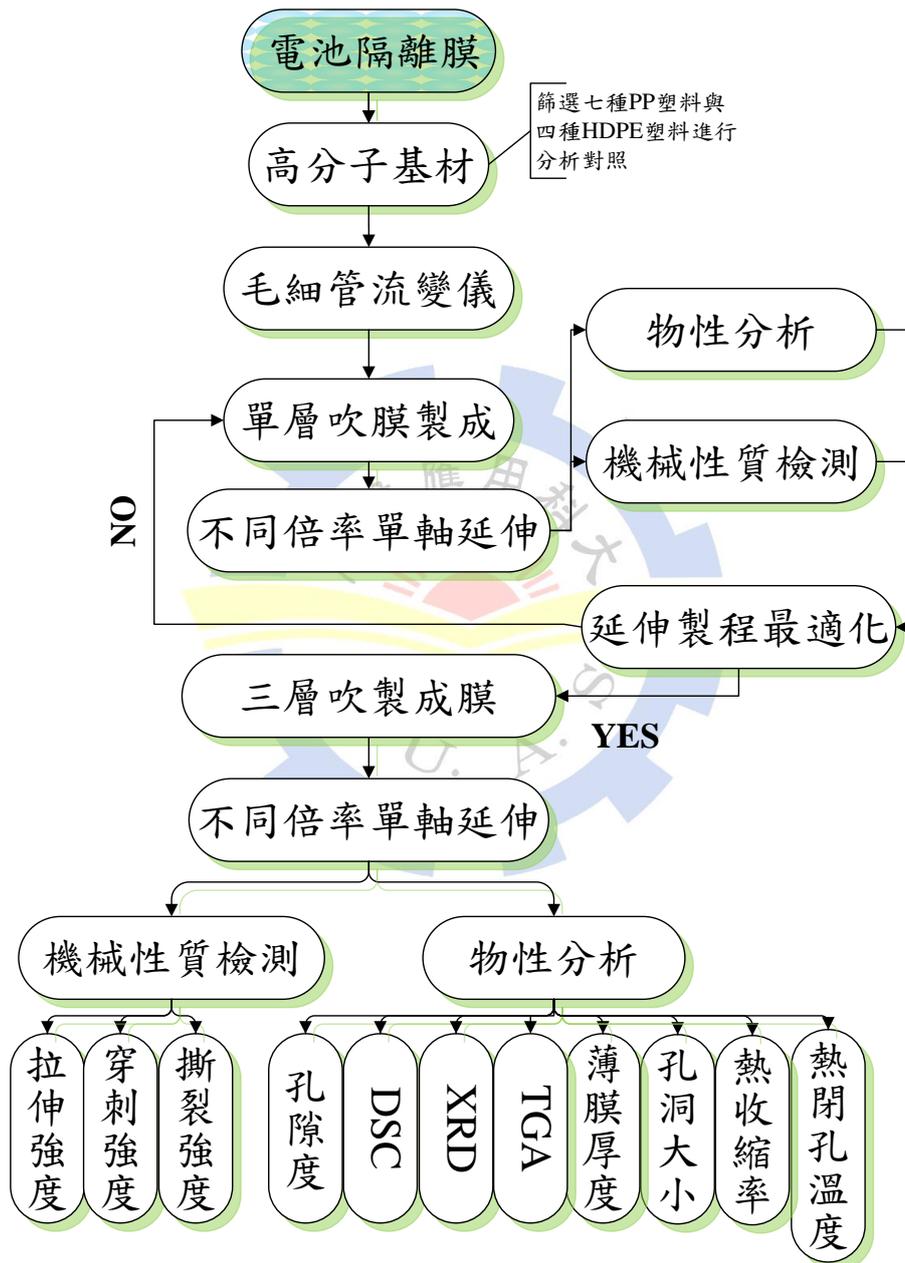


圖 3.3.1 本實驗整體流程圖

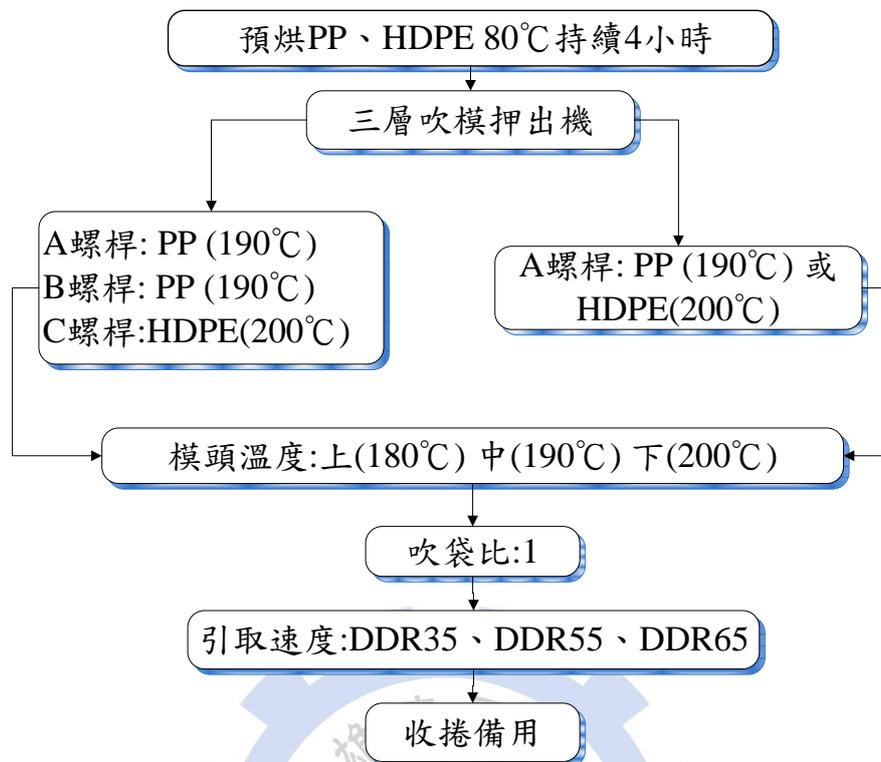


圖 3.3.2 單層與三層薄膜製備流程圖

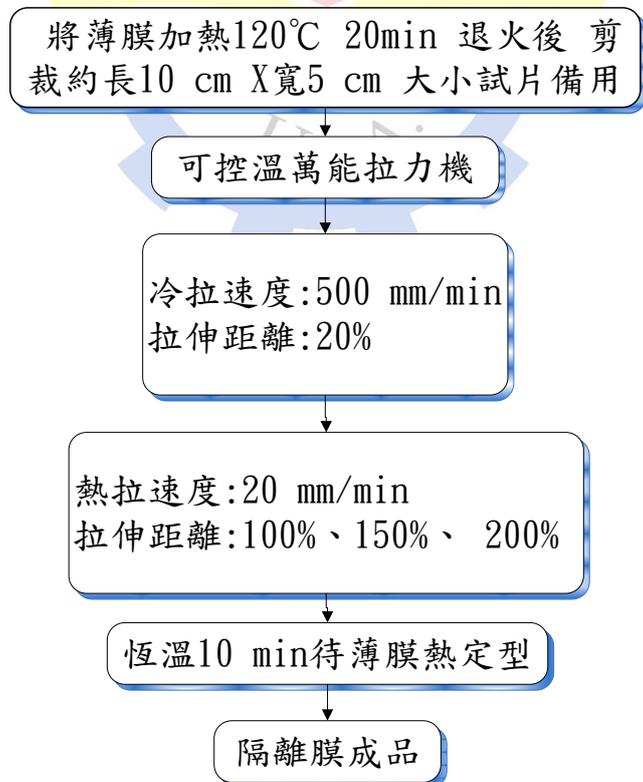


圖 3.3.3 二次拉伸製程流程圖

3.4 儀器檢測分析

在分析隔離膜的物性研究當中，各種不同儀器所能觀察的結果不盡相同。在本實驗中，最主要著重於瞭解薄膜再冷卻過程的快慢及分子的順向性影響二次拉伸時對形成微孔的大小、分佈情形作探討。因此在儀器分析實驗部分特別針對各種儀器的特性進行規劃，作為觀察高分子薄膜在經二次拉伸後的物性及機械性的變化情形。單層 PP、HDPE 及三層 PP/HDPE/PP 隔離膜實驗分析流程圖如圖 3.4.1 所示。

(一) 高解析場發射掃描電子顯微鏡(Ultrahigh Resolution Scanning Microscope, UHRFE-SEM)分析

掃描式電子顯微鏡(SEM) 主要是研究物體的表面形態及成分，其原理^[36] 是利用加熱鎢絲電子槍所射出的電子束經陽極靜電加速並經過電磁透鏡的聚集後，匯聚成一直徑約 5~10 nm 的細小電子束而聚集在能夠導電的樣品表面上，當電子發生彈性碰撞與非彈性碰撞之效果，而產生了各種訊號，所產生的訊號包括了二次電子(Secondary electron)、一次反射電子(Backscattered electron)、X 光射線及陰極螢光(Cathode luminescence) 等，經處理及放大器放大，並送至顯像管成像。由於掃描方向與角度的不同而表現出不同區域的相對明亮度，這種明亮度與對比可使影像產生三度空間的效果，因而顯現出樣品表面不平整的區域或凹痕，為材料表面特性提供了視覺效果。其操作程序為將所製得之隔離膜裁成適當大小黏在導電膠帶上，再鍍一層導電金膜後，送入儀器觀察照相。

(二) X-光射線繞射 (X-Ray diffraction, XRD) 分析

X 光繞射廣泛運用來探知物質的微結構，此波長為很短的電磁波輻射，波長範圍介於 0.1~100 Å 之間，當 X 光射線被晶體內有規則排列的原子散射時，散射光線間會有干涉現象(有建設性與破壞性干涉)，因此產生了繞射。利用布拉格定律(Bragg's Law) (式 1)去計算晶格間的距離。所以我們在此利用 X 光射線繞射儀(XRD) 分析樣品的繞射強度，並由特徵峰的大小判斷結晶的晶格單元及晶型。此

外，經由適當的比對，可由 X 光繞射光譜獲得結晶構造組成等資料，同時藉由繞射峰的譜寬可大略估計結晶區塊的大小和大略推出其結晶度。

將所製得之高分子隔離膜黏在載玻片上，以速率為 2 degree/min 掃描樣品，掃描範圍為 5 度~30 度，可藉由布拉格定律算出 d-spacing 及 domain size(式 2) 來探討內部結構的改變。

$$\text{布拉格定律 } \sin \theta = \frac{n\lambda}{2d} \dots\dots\dots (1)$$

$$\text{domain size} = \frac{0.9\lambda}{B \times \cos \theta} \dots\dots\dots (2)$$

d：結晶面間的距離

θ ：繞射角度

λ ：X 光的波長(1.5418nm)

n：整數值

B：繞射峰半高寬相對弧度

(三) 氮氣吸附及脫附測試

氣體吸附脫附法可以決定粉體多孔性固體樣品的 BET (Brmauer-Emmet-Teller)比表面積 (Specific surface area)、平均孔徑孔徑(mean pore size)等性質。此分析方法適用的量測範圍，在比表面積方面為 0.1-2000 m² g⁻¹，在孔徑方面則為 1-100 nm。為了解 PP/HDPE/PP 高分子薄膜的微孔結構，可以用此方法分析探討，所使用的儀器為 Micromeritics ASAP2010，工作氣體為氮氣(N₂)。秤取經二次拉伸後的薄膜試片 0.2 g，以 10⁻³ torr 真空度下，80°C 乾燥除水處理 4 小時，再裝入測量試管中進行測量。

(四) 微差掃描熱卡計 (Differential scanning calorimeter, DSC) 分析

微差掃描熱卡計(DSC)之原理為受測樣品與標準品(空盤)，在氮氣環境中以固定熱源速率加熱，測量維持測試樣品與參考樣品間達到熱平衡時所供應的熱量，以熱電偶偵測器偵測樣品之吸放熱行為，當樣品吸熱或放熱時就會產生一尖峰，即熱焓值 H (Enthalpy) 發生變化。但在特定的溫度如玻璃轉移溫度 (T_g) 時，則沒有尖峰產生，只有一轉折現象。這代表熱焓沒有變化而僅是比熱(specific heat) 發生改變。而在DSC 圖中曲線下之面積代表此一轉移所需的能量。若高分子有結晶，可藉著熔化吸收峰之面積求出相對結晶度^[37]。實驗步驟為將秤取 5~8 mg 薄膜置於微分示差掃描卡計的樣品盤中，掃描速率為 20 °C/min，實驗溫度範圍為 0 °C~240 °C，每個樣品掃描一圈，由 DSC 圖中之吸熱或放熱峰之大小，即可算得隔離膜之熔解熱結晶度，因吸熱峰面積等於熔融熱 ΔH_f (Heat of Fusion)，而熔融熱大小又正比於結晶度大小。因此 100 %理論結晶度 ΔH_f 與 ΔH_{fs} (sample 之 ΔH_f) 的比值就是結晶度，公式如(式3)所示。

$$\% \text{ Crystallinity} = \frac{\Delta H_{fs}}{\Delta H_f} \times 100\% \dots\dots\dots (3)$$

(五) 熱重分析儀 (Thermogravimetric analyzer, TGA) 分析

在穩定的環境下，將溫度隨著時間以固定的速率上升，觀察高分子薄膜在一定溫度範圍內其質量的變化。操作程序為取 3~5 mg 的高分子薄膜至於陶瓷盤中，再放置於熱重分析儀的天秤上，以 20 °C/min 的升溫速率加熱樣品，測量溫度範圍為 50 °C~650 °C，電腦同時記錄樣品在不同溫度下的重量，由所得之溫度對重量變化的曲線，即可得高分子隔離膜的熱分解溫度，進而得知其熱穩定性。

(六) 熱收縮檢測

熱收縮檢測是分析不同的拉伸倍率對熱收縮程度的影響，並確保隔離膜在高溫下能夠符合市售要求檢測規範標準，實驗是分別取單層 PP、HDPE 及三層 PP/HDPE/PP 隔離膜裁成(長 3 cm × 寬 3cm) 之待測試片，依照 ASTM D1204 規範檢測，先將烘箱預熱至 90°C，待溫度穩定後將試片放入烘箱持續 1 小時後取出，分別記錄加熱前後薄膜的 MD 及 TD 方向的長度變化求得熱收縮量。

(七) 機械性質檢測

機械性檢測是要測量隔離膜的抗拉強度、穿刺強度及撕裂強度，以上皆使用萬能拉力試驗機更換不同夾具即可測得，抗拉強度是依照 ASTM D882 規範內容做檢測，穿刺強度是依 ASTM F1342-05 規範內容做檢測，撕裂強度是依 ASTM D1938 規範內容做檢測。

(八) 熱閉孔溫度之檢測

將三層 PP/HDPE/PP 隔離膜剪裁成(長 4 cm×寬 2.5 cm)，浸泡於電解液中 12 小時後取出置於兩片金屬鈦電極片中熱壓封裝，量測時使用恆電位電流儀同時放至加熱板上慢慢升溫，設定掃描頻率量測其電阻值，每上升 10°C 掃描一次，量測其電阻值，當電阻值突然增大時之溫度為隔離膜之熱閉孔溫度。

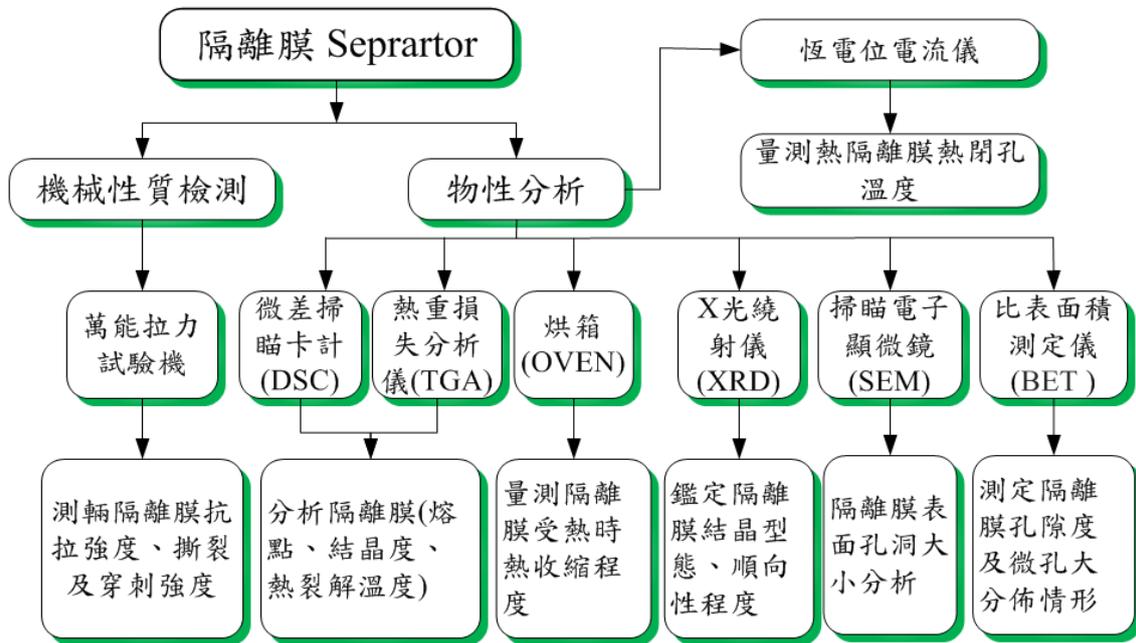


圖 3.4.1 隔離膜實驗分析流程圖

第四章、結果與討論

本論文主要是製備具微多孔三層結構之 PP/HDPE/PP 鋰電池隔離膜，並藉由 X-光繞射儀(XRD)、示差式熱掃描卡計(DSC)、熱重損失分析儀(TGA)、掃描式電子顯微鏡(SEM)、比表面積測定儀(BET)、熱影像儀等儀器探討不同拉伸速度、冷卻速度及不同二次拉伸倍率條件下，對隔離膜的基本物性及機械性質之影響。

4.1 塑料流變性質與熱穩定性分析

高分子加工中，以共押製程而言，兩種以上不同的塑料經螺桿塑化後由模頭押出成型，在流經模頭過程中，會因有黏度差異的關係造成層與層之間的界面不穩定問題產生，由於 PP 與 HDPE 之黏度不同，在介面剪切率也會不同，所以本實驗初步篩選的七種 PP 與四種 HDPE 先分別使用毛細管流變儀測量個別塑料黏度與剪切率的關係圖，如圖 4.1.1 所示。由圖 4.1.1 顯示，七種 PP 與四種 HDPE 的黏度與剪切率的關係圖，乍看下每種材料的曲線大致上呈現平行無交集的直線，代表在相同溫度下的各自黏度並不盡相同，但是在共押製程中，模頭溫度通常只能設定

一種溫度，意味著必須找到能有相同加工溫度的兩種塑料，才能有相同的黏度特性。

因此將篩選的七種 PP 與四種 HDPE 塑料黏度與剪切率曲線分別一一比對，結果得到其中兩支塑料的曲線是有交點，如圖 4.1.2 所示。圖 4.1.2 顯示，PP1005 與 HDPE8003 這兩種塑料，在加工溫度 210°C 時的曲線有交點，從這點得知，當加工溫度設定在 210°C 做共押出，能達到最小的黏度差異問題，反之 PP6181 在溫度 210°C 下仍然與 HDPE 的曲線沒有交集。另外並補上其它檢測溫度 200°C 與 220°C 的黏度與剪切率曲線圖，如圖 4.1.3、4.1.4 所示。由圖 4.1.3、4.1.4 顯示，PP1005 與 HDPE8003 在其它溫度下仍然會有相同的黏度特性。

接著將七種 PP 塑料與四種 HDPE 塑料經由熱重損失(TGA)分析，進而得知其熱穩定性，如圖 4.1.5、4.1.6 所示。由圖 4.1.5 顯示，以一般判定熱裂解點為當待測物整體重量損失達 3 wt % 時之溫度，故七種 PP 塑料的熱裂解起始點約在 250°C~285°C。由圖 4.1.6 顯示，四種 HDPE 塑料的熱裂解點約落在 305°C~310°C。

依塑料流變性質分析結果，決定用 PP1005 與 HDPE8003 做為本實驗之用料，此外 TGA 綜合分析得知，如圖 4.1.7 所示。圖 4.1.7 顯示，PP1005 熱裂解起始點約為 278°C、HDPE8003 約為 305°C。對於 HDPE 做為三層隔離膜之中間層結構部分，須具熱閉孔的功能，因此熱穩定性越高相對在耐高溫的特性就更佳，安全上的考量也越有利。

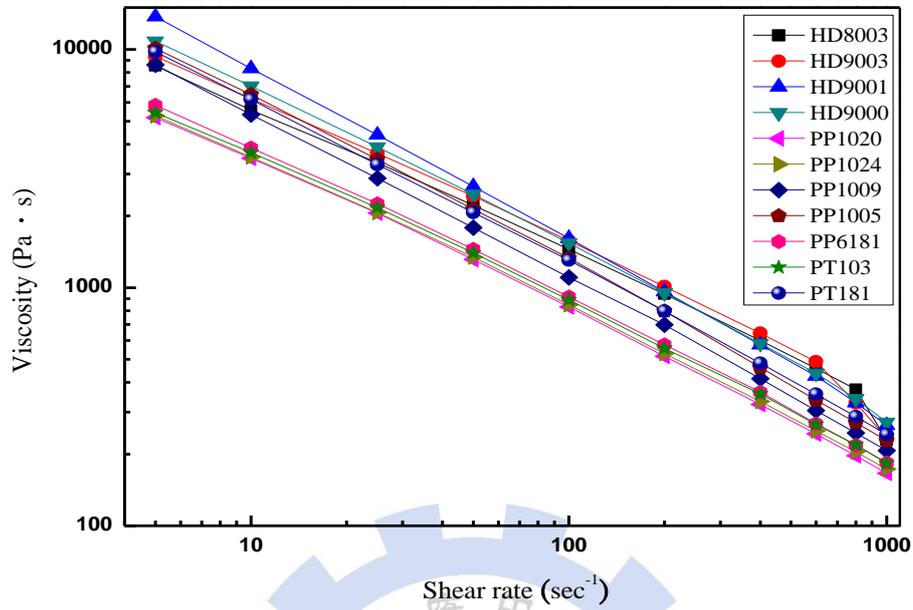


圖 4.1.1 七種 PP 與四種 HDPE 210°C 黏度與剪切率曲線圖

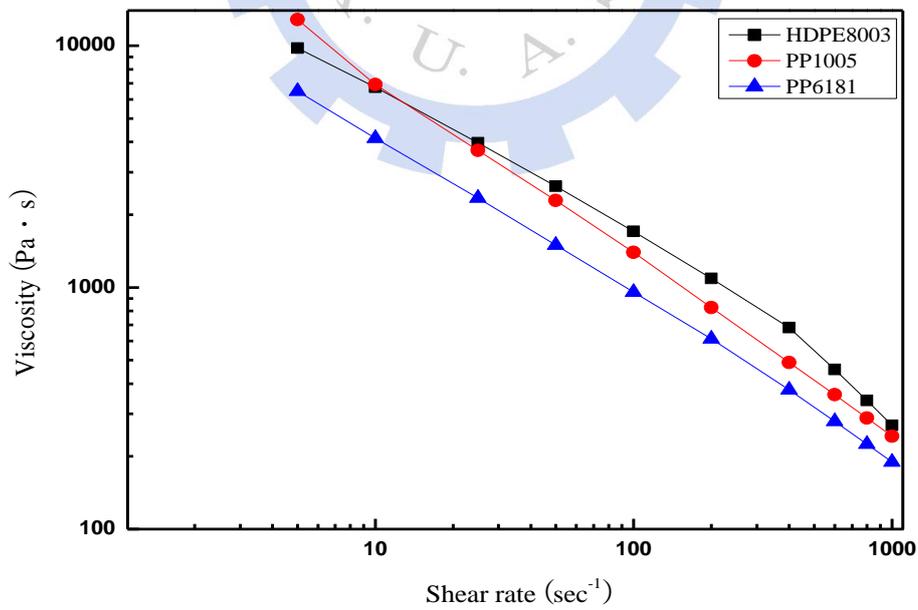


圖 4.1.2 PP1005、PP6181 與 HDPE8003 之 200°C 黏度與剪切率曲線圖

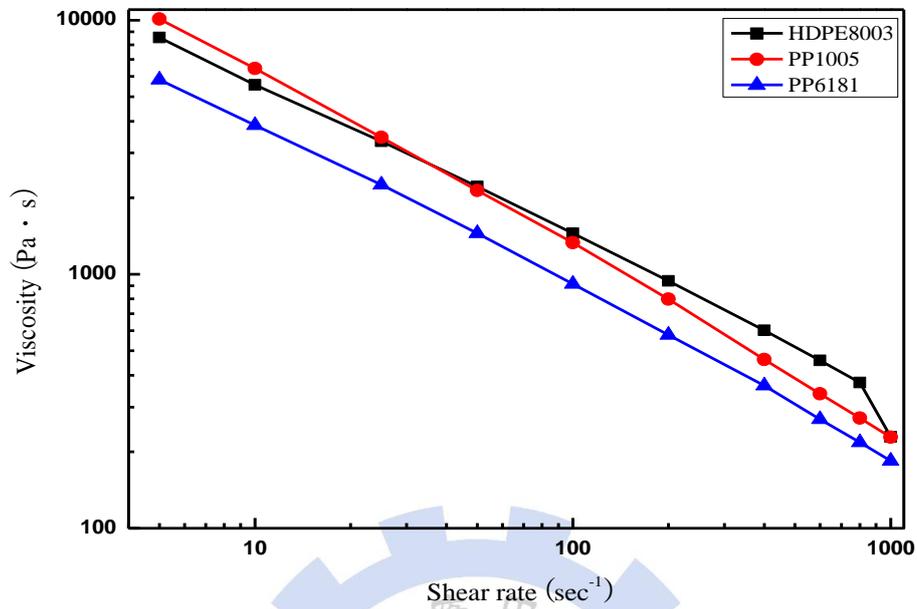


圖 4.1.3 PP1005、PP6181 與 HDPE8003 之 210°C 黏度與剪切率曲線圖

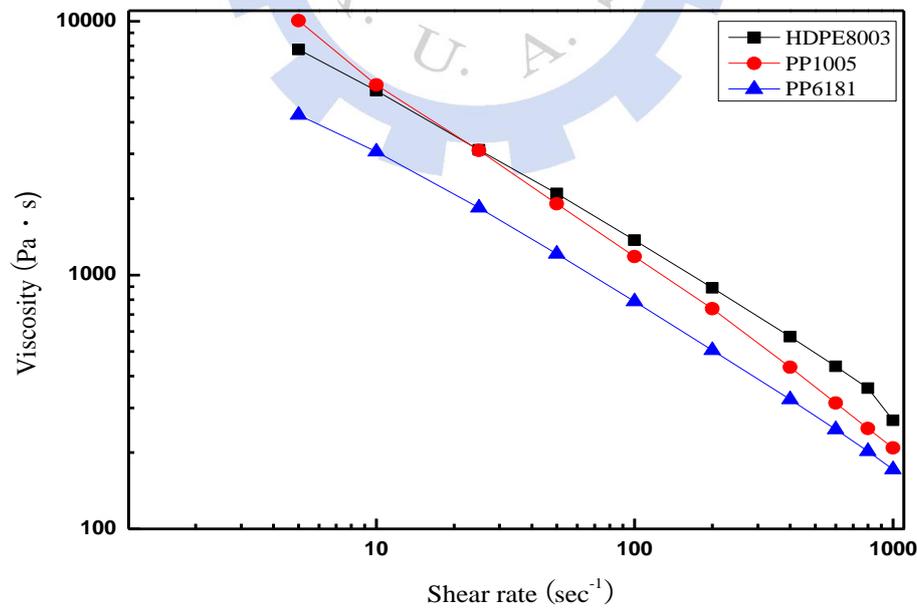


圖 4.1.4 PP1005、PP6181 與 HDPE8003 之 220°C 黏度與剪切率曲線圖

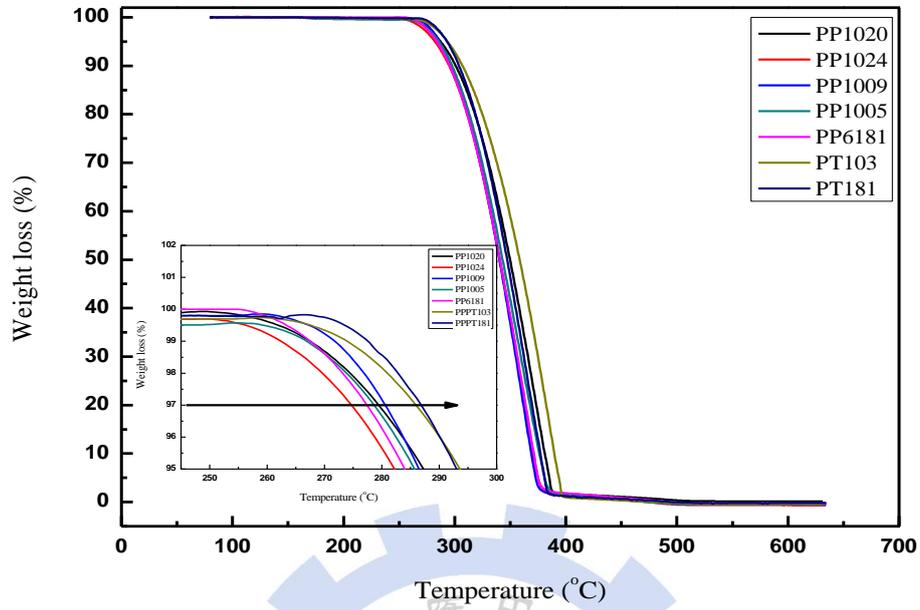


圖 4.1.5 七種 PP 之 TGA 圖

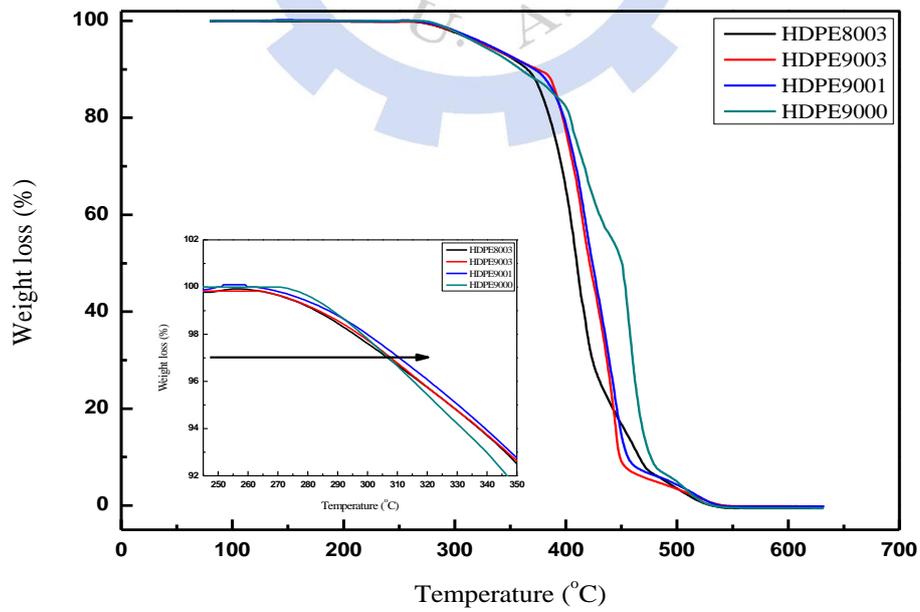


圖 4.1.6 四種 HDPE 之 TGA 圖

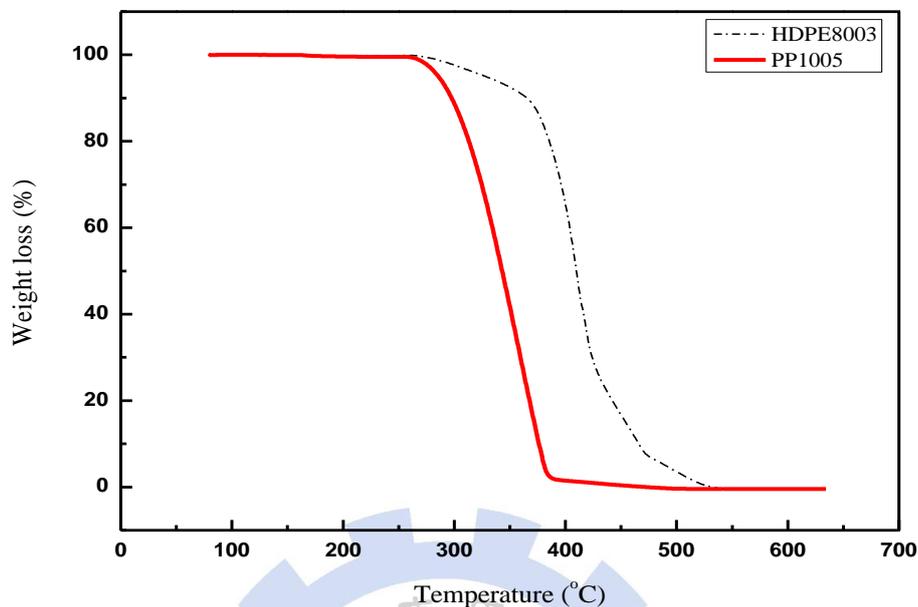


圖 4.1.7 PP1005 與 HDPE8003 之 TGA 圖

4.2 不同拉伸速度與冷卻風量對隔離膜微孔之影響

本實驗利用共押出吹膜製程製備隔離膜的前製膜，製程當中引取拉伸速度除了可控制薄膜厚度之外，當高分子在融熔態時受一外力牽引，分子鏈會受外力影響而朝相同方向去排列即所謂的順向性(Orientation)，且薄膜由融熔態為非結晶轉變為半結晶態的速度與結晶型態也會受影響，當然冷卻系統的風量也是影響薄膜的結晶型態的重點，須找到較佳的加工條件，才能使隔離膜在後續二次拉伸中得到較佳的孔徑及微孔分佈。

因此先利用紅外線熱影像儀拍下薄膜押出模頭時，受到不同拉伸速度及不同冷卻風量的冷卻曲線分佈，以單層 PP 為例固定螺桿押出量，調整不同的拉伸速度比 DDR，如圖 4.2.1 所示。由圖 4.2.1 顯示，PP1005 在不同的 DDR35、50、65 拉伸下，DDR 越高的條件，薄膜溫度降至 PP 的結晶溫度 109°C ，距離離開模頭的距離越近，表示薄膜因高拉伸速度後度也變薄，導致降至結晶溫度的距離縮短；拉伸

製備微孔膜時，被拉開的結構並不是單片堆疊的結晶結構，而是大約由 5~10 片的片晶所組成的堆積片晶結構(Lamella stacks)，在相同的押出條件下，增加引取速度即 DDR，單片片晶的厚度是會降低的，由圖 4.2.2 (a)、(b)、(c)所示。圖 4.2.2 (a)、(b)、(c)顯示，能夠清楚看到被拉開的 Lamella stacks 和連接微孔的 Bridging 結構，DDR 越高的微孔之間的 Lamella 會越薄，使微洞分散越均勻且微孔的分布區域是逐漸增加，孔徑大小並無太大變化，因此得到在冷卻風速 3.2 m/s 的條件下，DDR65 能拉出較均勻分佈的微孔。

若固定單層 PP 薄膜的押出量及 DDR35 的拉伸速度，改變冷卻風速的條件下，結果如圖 4.2.3 所示。由圖 4.2.2 顯示，冷卻風速逐漸增加時，同樣能縮短 PP 薄膜降至結晶溫度的距離，在此如將圖 4.2.1 與圖 4.2.3 比較時，可發現拉伸速度與冷卻風速的兩個操作條件中，增加拉伸速度的降溫程度小於增加冷卻風速的冷卻效果，這說明風速大小對薄膜的冷卻效率影響較劇。不同的風速下的單層 PP 薄膜二次拉伸後，如圖 4.2.4 所示。由圖 4.2.4 顯示，增加冷卻風速的結果是微孔數量的減少，推估其原因是因為降溫較快，薄膜溫度降至結晶溫度較快，所以分子在受拉伸力的影響變小使之順向性降低，導致分子順向度就不能夠像降溫較慢且拉伸速度快的薄膜一樣，所以二次拉伸的結果是微孔無法產生，綜合上述分析比較結果，單層 PP 薄膜在冷卻風速 3.2 m/s 及拉伸速度 DDR65 的條件下可得到最佳的微孔分佈。

將上述的條件應用在單層 HDPE 薄膜，如圖 4.2.5、4.2.6 所示。由圖 4.2.5 與圖 4.2.6 顯示，拉伸速度增加微孔的大小分佈確實有增加，如果是固定拉伸速度增加冷卻風速，影響微孔分佈及大小並不明顯。單層 PP 的最佳條件與單層 HDPE 最佳條件並不一致，由前述得知 PP 與 HDPE 的結晶溫度為 109°C 與 114°C，意味著相同的冷卻速率時 HDPE 會比 PP 還快開始結晶定型，受拉伸影響的效果就更小，導致相同溫度條件下加工，HDPE 的結晶型態會比 PP 結晶型態還不利於形成微孔，經提升模頭加熱溫度後，再做二次拉伸所得的結果，如圖 4.2.7 所示。圖 4.2.7 顯示，相同拉伸速度 DDR65 與冷卻速度 3.2 m/s 的條件所製備出的單層 HDPE 薄

膜，微孔的面積與均勻性分佈明顯增加。

以上分別得到單層 PP 與單層 HDPE 的較佳加工條件後，接著將兩種塑料利用共押出三層吹膜機製備三層結構 PP/HDPE/PP 之薄膜，再經二次拉伸得到微多孔膜。

製備三層結構的薄膜前，先以個別單層最佳的條件試做內(HDPE)外(PP)兩層的薄膜，厚度比例為 1:1，並經二次拉伸後觀察其表面微孔之大小分佈情形，如圖 4.2.8 所示。圖 4.2.8 顯示外層 PP 的微孔分佈與單層的分佈情形差異不大，然而內層 HDPE 部分，如圖 4.2.9 所示。由圖 4.2.9 顯示，微孔明顯分佈不均，推估是因為內層冷卻效率較差，影響結晶型態，使 Lamella 厚度增加，減少了能夠拉出微孔的 Interlamella region 結構層，所以改變兩層厚度比例或是同時增加冷卻速率，來改善內層冷卻效果。

然而製備三層結構 PP/HDPE/PP 隔離膜時，同樣也必須考量各層的厚度，這關係到層與層之前的剪切，因為畢竟 PP 與 HDPE 在黏度上還是有稍微差異，如果層與層之間的厚度搭配不妥，會造成介面不穩定而影響後續拉伸結果，加上先考慮最後成品的厚度加上需二次拉伸的倍率，外加因為實驗所使用的設備考量上中間層的押出螺桿押出量為最小，故初步先將三層的厚度比例設為 1:1:1，此時已是中間螺桿的押出量上限值，利用製作單層最佳的條件製備三層薄膜，結果如圖 4.2.10 所示。由圖 4.2.10 顯示，外層微孔分佈並沒有比雙層時的外層分佈情況佳，然而內層微孔就更不盡理想。

初步單層、雙層與三層厚度做比較，如表 4.2.1 所示。表 4.2.1 顯示層數越多，總厚度是逐漸增加，這就是單層的最佳條件套用在製作雙層或是三層時，結果並不盡相同，相同的拉伸與冷風風速，但是厚度卻增加，為了解決此問題可以減少各層厚度，或是增加冷卻速率，中間層因為螺桿押出量已是上限，故只能調整內外兩層的螺桿押出量，減少內層厚度並降低冷卻風的溫度，拉伸速度不變，試做結果如圖 4.2.11 所示。由 4.2.11 顯示，內外兩層的微孔分佈皆比未調整前均勻，

中間層的微孔大小由圖 4.2.12 所示。圖 4.2.12 顯示，可以清楚看出中間層是有微孔產生，三層之間的厚度比為(0.6:0.2:0.3)。

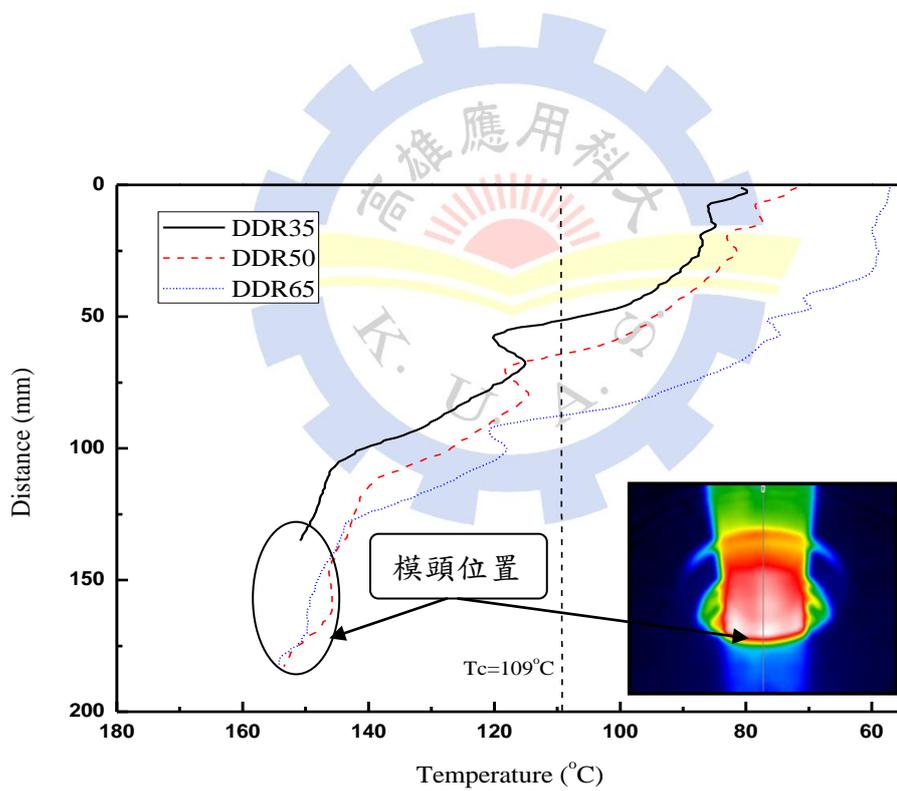


圖 4.2.1 單層 PP 薄膜不同拉伸速度之冷卻曲線

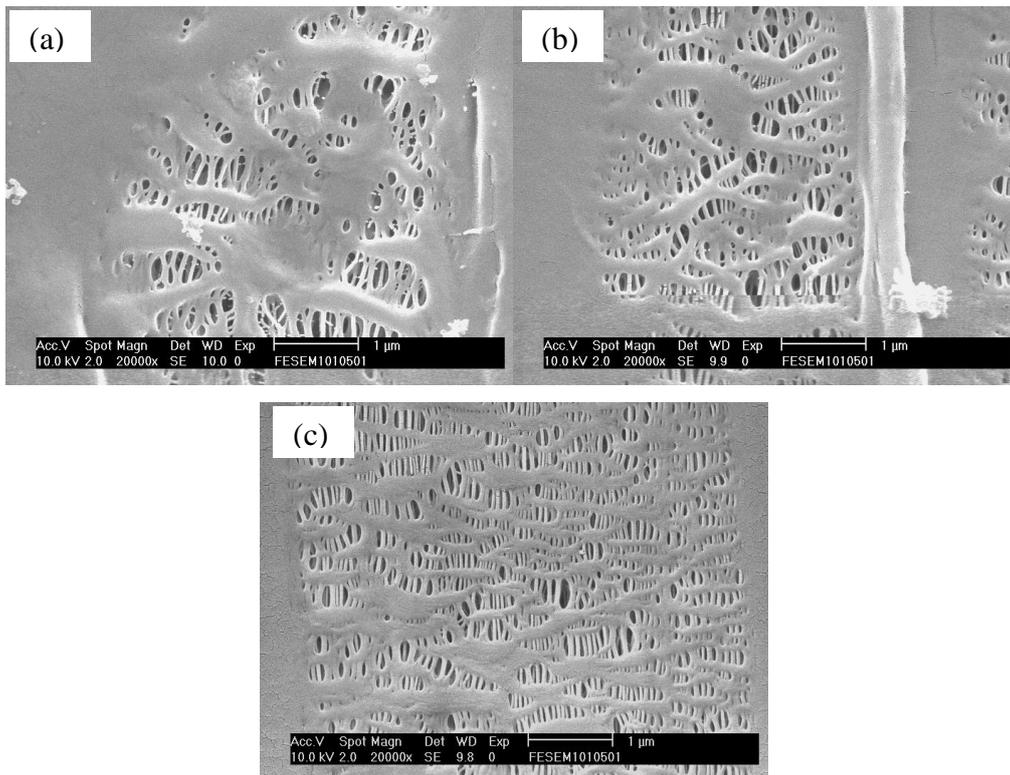


圖 4.2.2 單層 PP 薄膜不同拉伸速度之 SEM 圖：(a)DDR30, (b)DDR50, (c)DDR65.

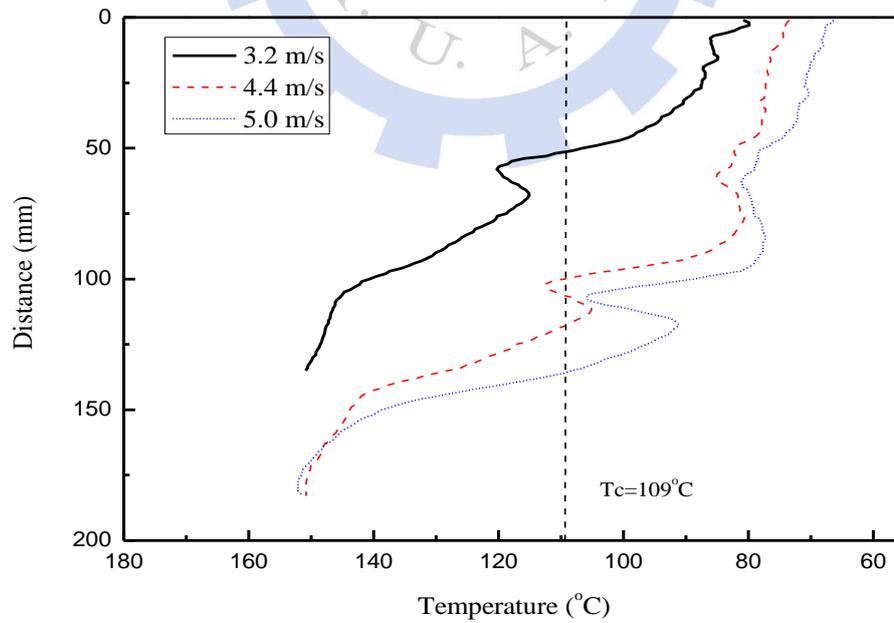


圖 4.2.3 單層 PP 薄膜不同冷卻風速之冷卻曲線

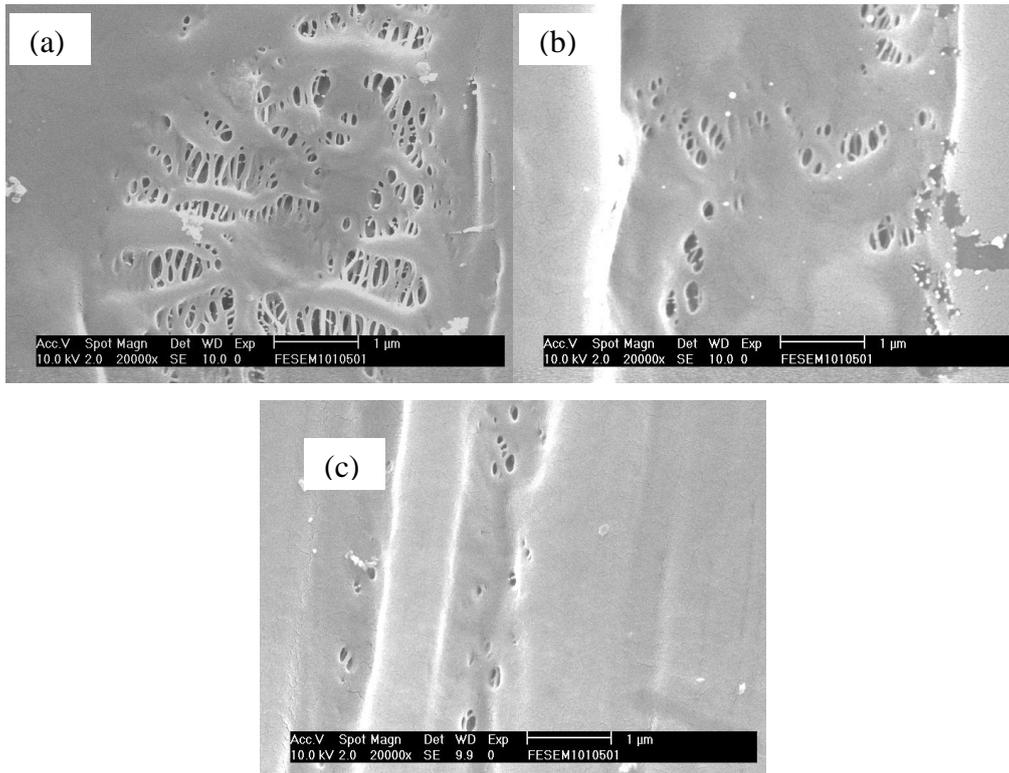


圖 4.2.4 單層 PP 薄膜不同冷卻風速之 SEM 圖：(a)3.2 m/s, (b)4.4 m/s, (c)5.1 m/s.

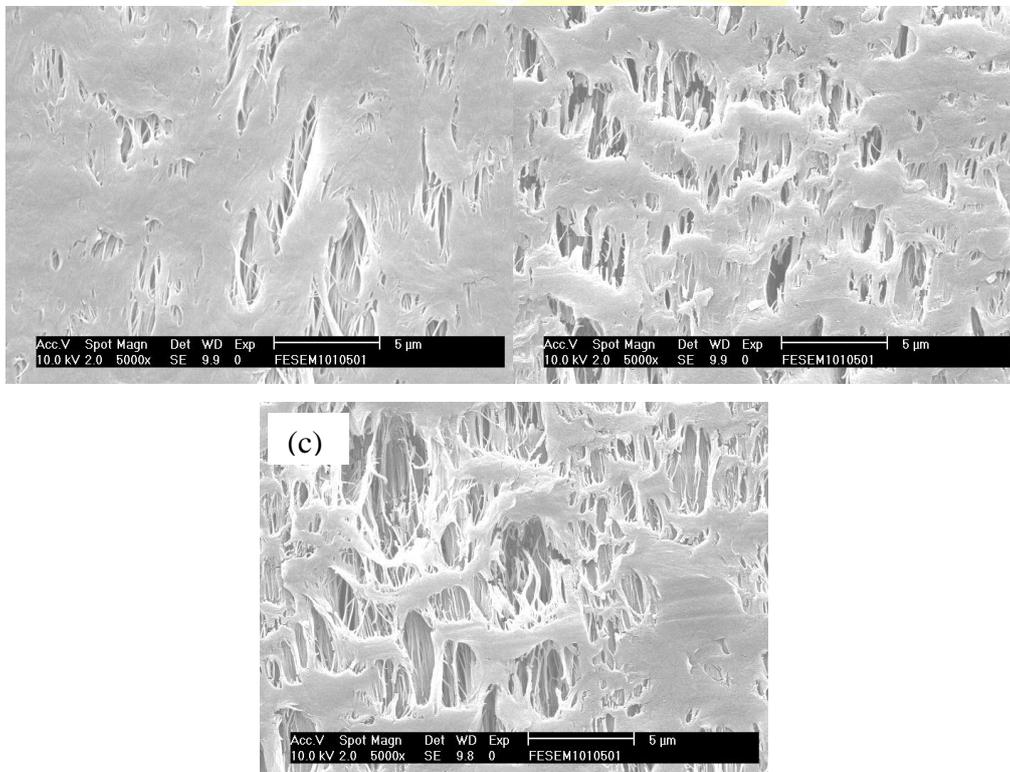


圖 4.2.5 單層 HDPE 薄膜不同拉伸速度之 SEM 圖：(a)DDR35, (b)DDR50, (c)DDR65.

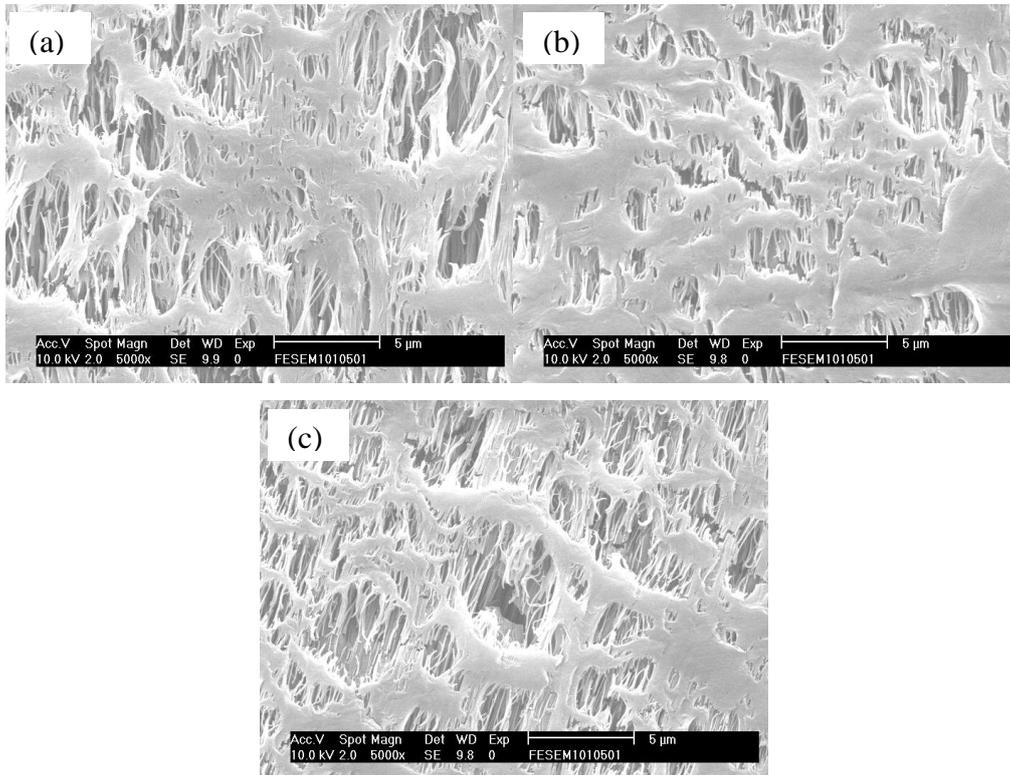


圖 4.2.6 單層 HDPE 薄膜不同冷卻風速之 SEM 圖：(a)3.2 m/s, (b)4.4 m/s, (c)5.1 m/s.

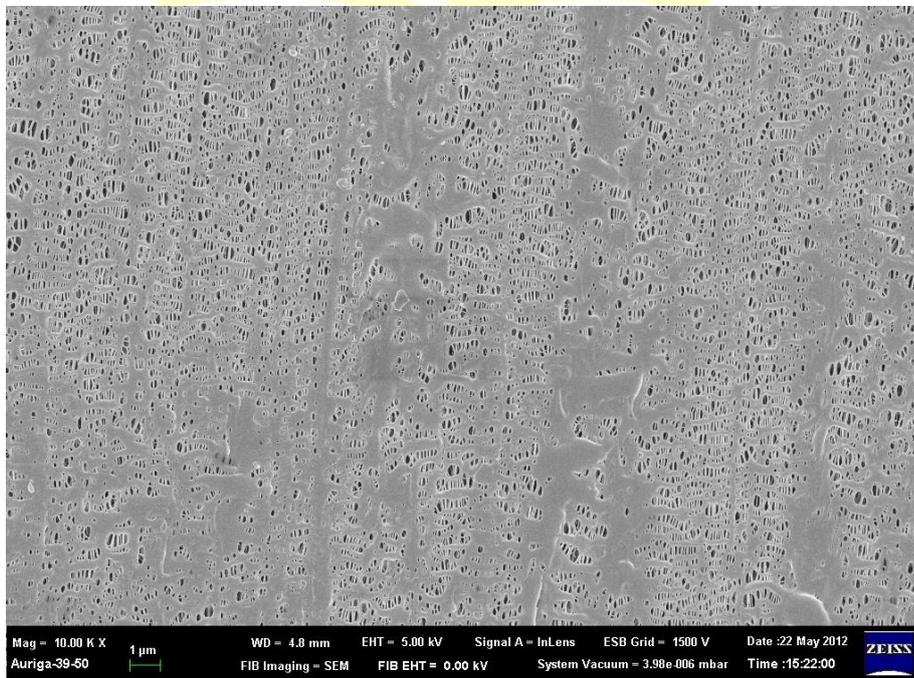


圖 4.2.7 單層 HDPE 薄膜之 SEM 圖

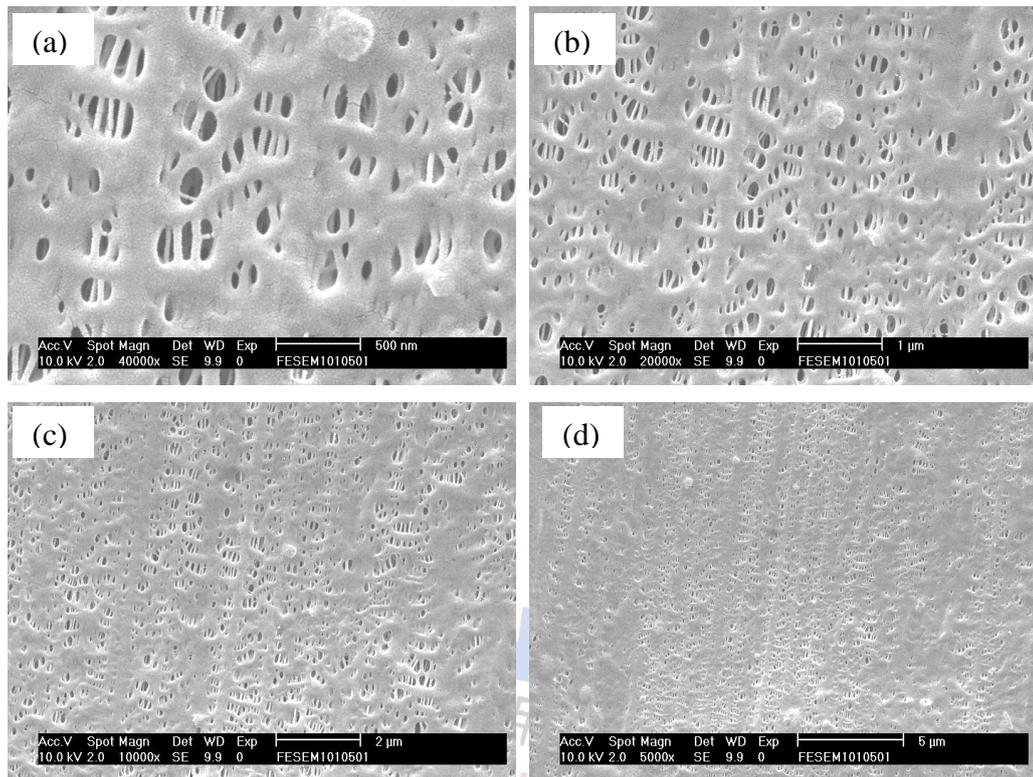


圖 4.2.8 不同倍率雙層隔離膜外層(PP)之 SEM 圖：(a)40000X, (b)20000X, (c)10000X, (d)5000X.

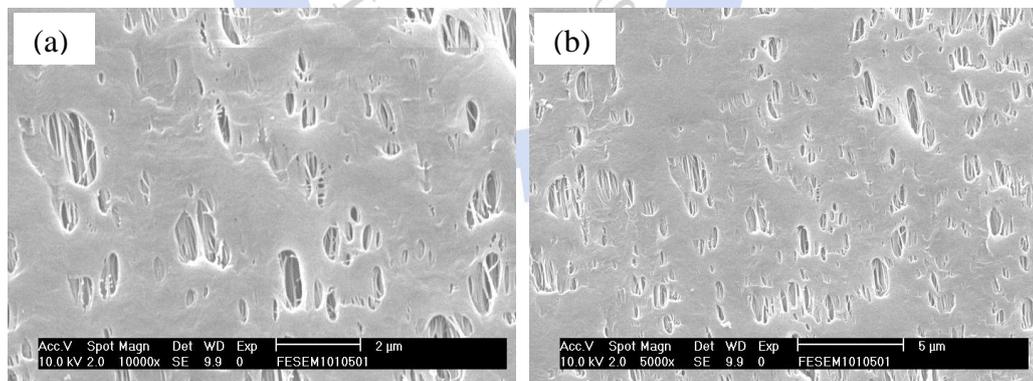


圖 4.2.9 不同倍率雙層隔離膜內層(HDPE)之 SEM 圖：(a)10000X, (b)5000X.

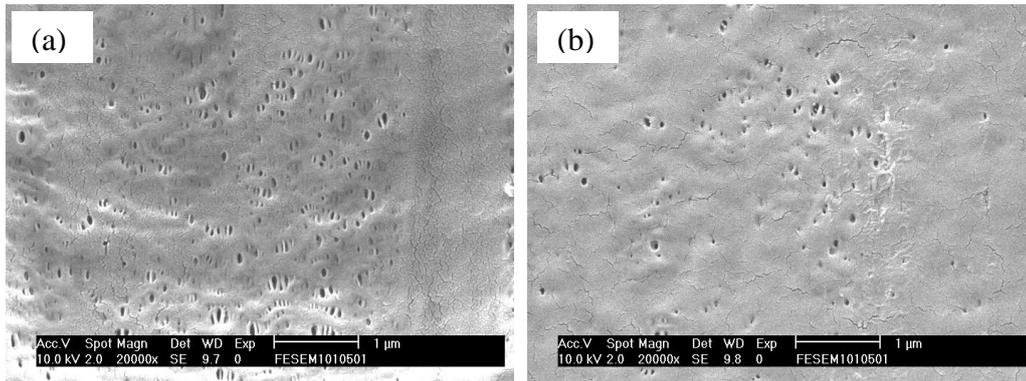


圖 4.2.10 厚度比(0.6:0.2:0.6)三層隔離膜之 SEM 圖：(a)外層(PP), (b)內層(PP)

表 4.2.1 二次拉伸前薄膜組成與厚度比例表

層數	組成	厚度比 ^{註1}	總厚度(μm)
單層	PP	1	$40 \pm 5 \mu\text{m}$
單層	HDPE	1	$40 \pm 5 \mu\text{m}$
雙層	PP/HDPE	0.6:0.6	$48 \pm 5 \mu\text{m}$
三層	PP/HDPE/PP	0.6:0.2:0.6	$56 \pm 5 \mu\text{m}$
三層	PP/HDPE/PP	0.6:0.2:0.3	$44 \pm 5 \mu\text{m}$

註 1：厚度比是以押出量換算，以單層押出量設為 1。

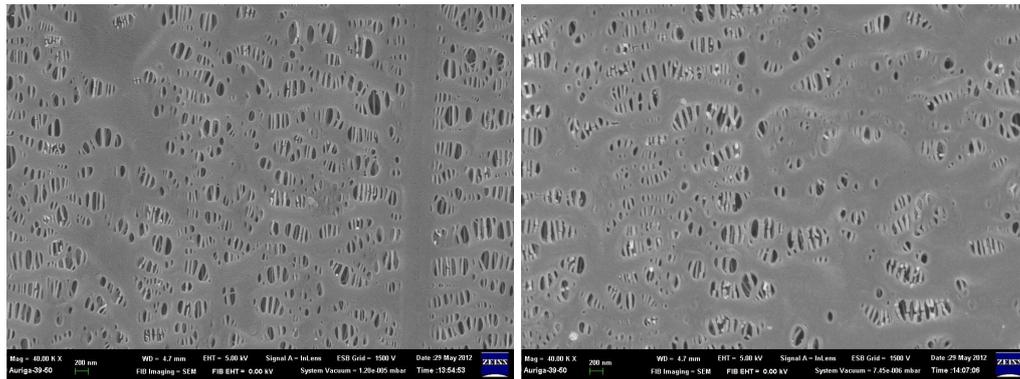


圖 4.2.11 厚度比(0.6:0.2:0.3)三層隔離膜之 SEM 圖：(a)外層(PP), (b)內層(PP)

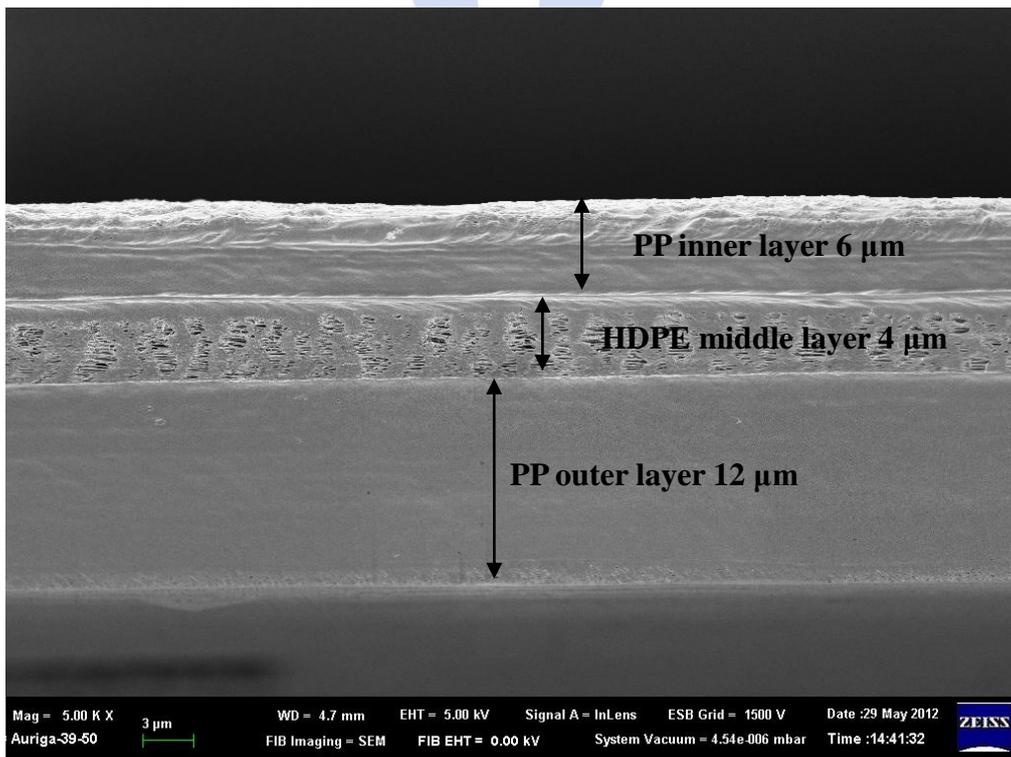


圖 4.2.12 厚度比(0.6:0.2:0.3)三層隔離膜之 SEM 截面圖

4.3 不同的二次拉伸倍率對隔離膜的結晶度影響

乾式製程的第二步驟就是將薄膜做二次拉伸，其中步驟分為退火、冷拉、熱

拉與熱定型四步驟。每個步驟的用意在此稍做說明；退火：薄膜在吹膜過程中受到拉伸的力量影響冷卻後薄膜分子內部多少會有殘留應力，退火的用意是減少消除薄膜本身的殘留應力，同時會影響到 Lamella 的厚度，為了使下一步驟拉伸時，減少因應力殘留所造成的均勻受力。冷拉：冷拉的用意就是直接用拉伸的力量將薄膜本身因結晶上的結構不一樣，造成 Lamella 與 interlamella region 的 Bidding 處產生微孔。熱拉：將冷拉造成的微孔大小，在受熱狀態下做延伸。熱定型：高分子鏈受外力拉伸多少會有彈性回復的情狀產生，所以在熱拉後恆溫維持一段時間，讓分子回彈力減至最小。

首先將製備好的拉伸薄膜做 DSC 檢測，由圖 4.3.1 所示。由 4.3.1 顯示，可得知各 PP、HDPE 各自單層的熔化峰都很明顯，表示為結晶性材料，在共押出時，仍然保有特徵熔化峰，由表 4.3.1 所示。表 4.3.1 顯示單層與三層薄膜的材料特性。

將單層 PP 與 HDPE 經不同拉伸倍率拉伸後，由 DSC 檢測薄膜結構變化如圖 4.3.2 所示。由圖 4.3.2 顯示，拉伸倍率越高時，本身熔點位置仍保持在 137°C 左右，但是熔融峰的面積會因此改變，得到數據由表 4.3.2 所示。表 4.3.2 顯示出愈高的拉伸倍率會導致薄膜結晶度的增加，這說明了在熱拉的同時分子間的排列有稍微重新排列導致，結晶度上升的趨勢。

同樣情況在單層 HDPE 薄膜也是這樣的趨勢，如圖 4.3.3 所示。由圖 4.3.3 顯示與單層 PP 的趨勢相同，由表 4.3.3 所示。表 4.3.3 顯示出與單層 PP 受拉伸倍率越高時結晶度也越高。

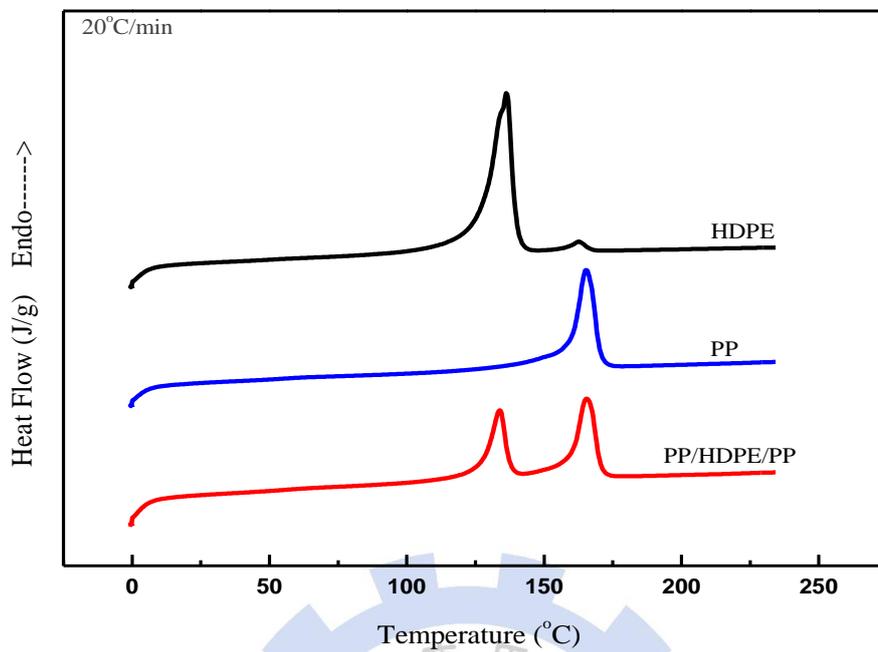


圖 4.3.1 單層與雙層為拉伸前之 DSC 圖

表 4.3.1 薄膜 DSC 特性表

組成	熔點(Tm) °C	ΔH_f (J/g)	結晶度(Xc %)
PP	165.0	77.13	51.4
HDPE	136.2	157.7	36.9
PP/HDPE/PP	165.4(PP) 134.8(HDPE)	47.4(PP) 36.4(HDPE)	-----

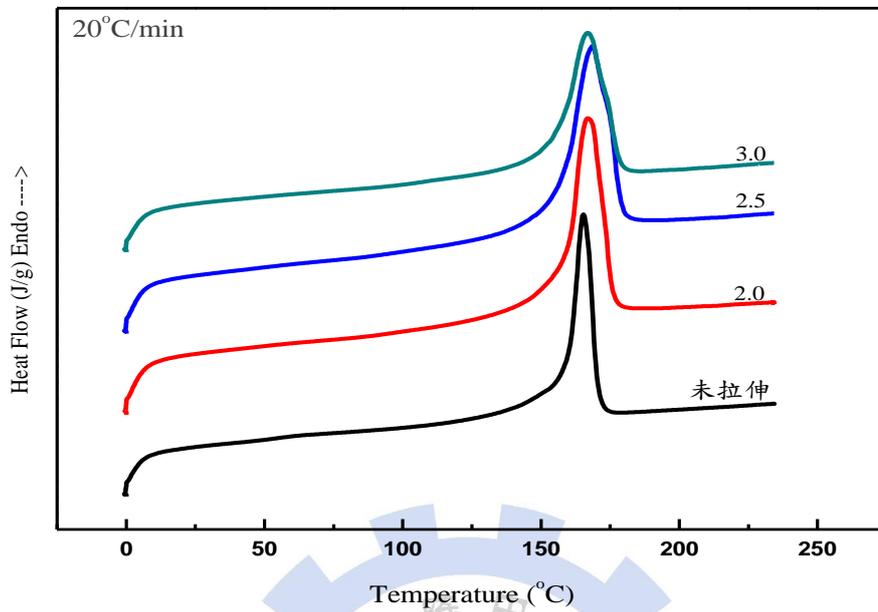


圖 4.3.2 單層 PP 不同拉伸倍率之 DSC 圖

表 4.3.2 單層 PP 不同拉伸倍率之 DSC 特性表

拉伸倍率	熔點 T_m (°C)	ΔH_f (J/g)	結晶度 X_c (%)
0	165.0	77.13	36.9
2.0	166.7	86.86	41.6
2.5	168.7	95.27	45.6
3.0	166.8	98.36	47.1

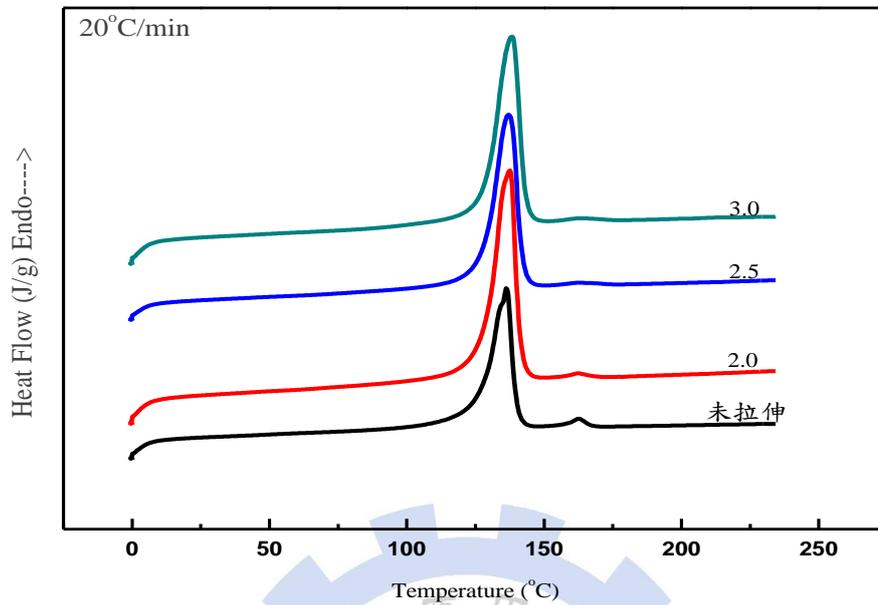


圖 4.3.3 單層 HDPE 不同拉伸倍率之 DSC 圖

表 4.3.3 單層 HDPE 不同拉伸倍率之 DSC 特性表

拉伸倍率	熔點 T_m (°C)	ΔH_f (J/g)	結晶度 X_c (%)
0	136.2	148.93	51.4
2.0	137.6	162.94	56.2
2.5	137.1	175.09	60.4
3.0	138.4	193.08	66.6

4.4 不同二次拉伸倍率對隔離膜的空隙度影響

二次拉伸的第二步驟為冷拉，拉伸的倍率可參照薄膜的應力應變曲線來決定，以 PP 為例，如圖 4.4.1 所示。由圖 4.4.1 顯示出 PP 的抗拉強度最大，次之為三層，最差為單層 HDPE。再由曲線上的變化來分析說明，高分子材料受拉伸時所呈現的曲線變化分成彈性變形區與塑性變形曲兩大區，中間的轉折點是降伏點，冷拉的倍率就是要達到薄膜的降伏點區域之後，此時分子間層剛剛被拉開即是微孔的產生，接著熱拉只是將微孔洞延伸變大，所以由圖 4.4.1 得知，單層與三層的薄膜降伏區約在 10~25 % 的應變區，所以本實驗以固定 20 % 的應變率做為單層與三層隔離膜的冷拉倍率初始點，改變不同的延伸倍率對隔離膜的孔隙度影響。

不同的拉伸倍率之隔離膜孔隙度分析是利用氮氣吸脫附儀器(BET)來檢測，可得微孔大小分佈並求得孔隙度，數據如表 4.4.1 所示。由表 4.4.1 結果顯示不管單層或是三層孔隙度隨拉伸倍率增加而增加。隔離膜表面形態及分佈如圖 4.4.2 至圖 4.4.4 所示。

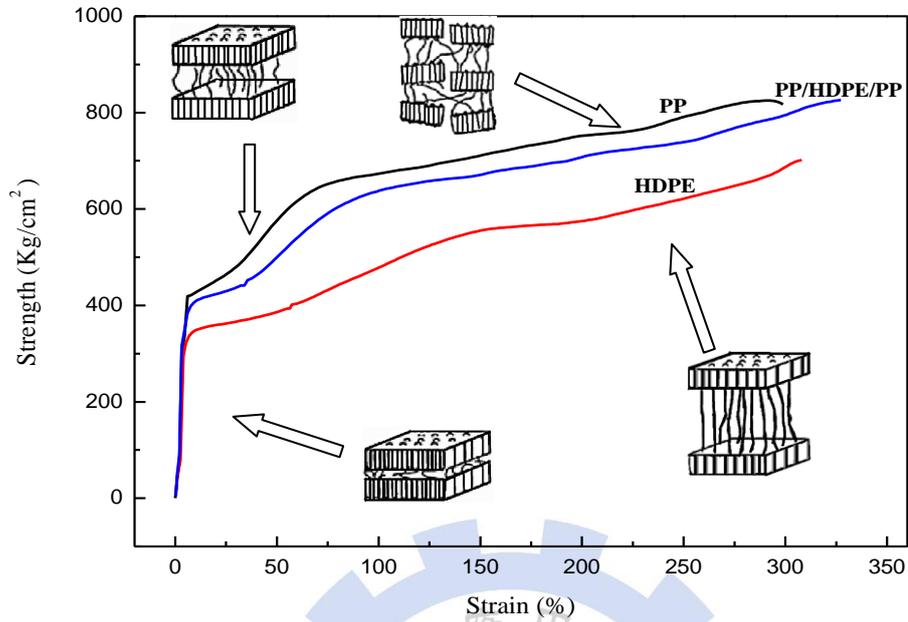


圖 4.4.1 單層與三層薄膜之 Stress-Strain 特性圖

表 4.4.1 不同拉伸倍率之隔離膜孔隙度對應表

Composition		Stretch ratio	2.0	2.5	3.0
		PP	Porosity (%)	21.2	30.6
	Pore Diameter Range (nm)	1.6-292.4	1.7-246.6	1.7-208.4	
HDPE	Porosity (%)	5.3	6.0	6.0	
	Pore Diameter Range (nm)	1.8-195.3	4.4-189.4	4.4-192.1	
PP/HDPE/PP	Porosity (%)	22.6	26.3	27.5	
	Pore Diameter Range (nm)	1.7-133.2	1.7-211.4	1.8-369.2	

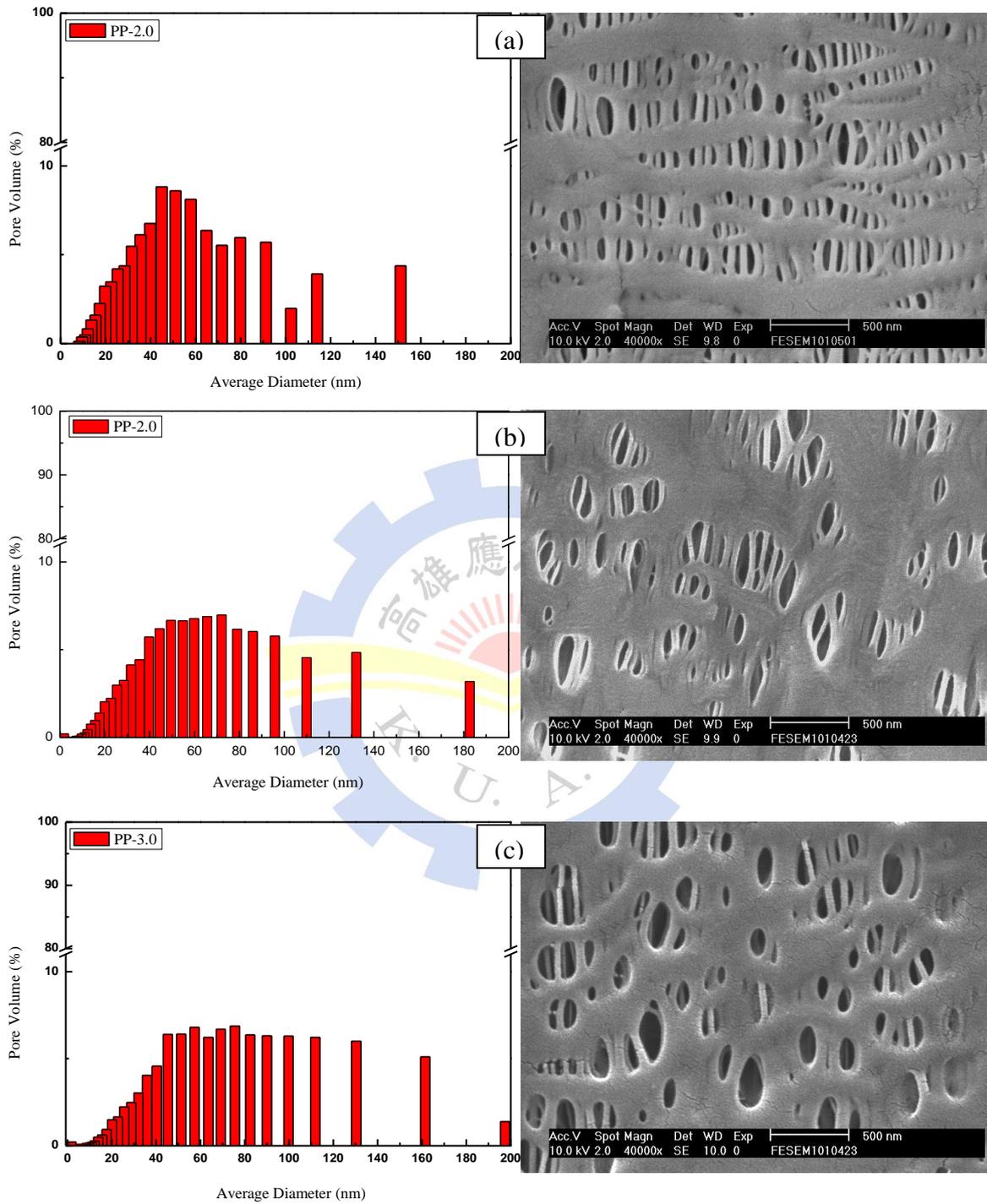


圖 4.4.2 不同拉伸倍率單層 PP 隔離膜之 SEM 圖：(a)2.0X, (b)2.5X, (c)3.0X.

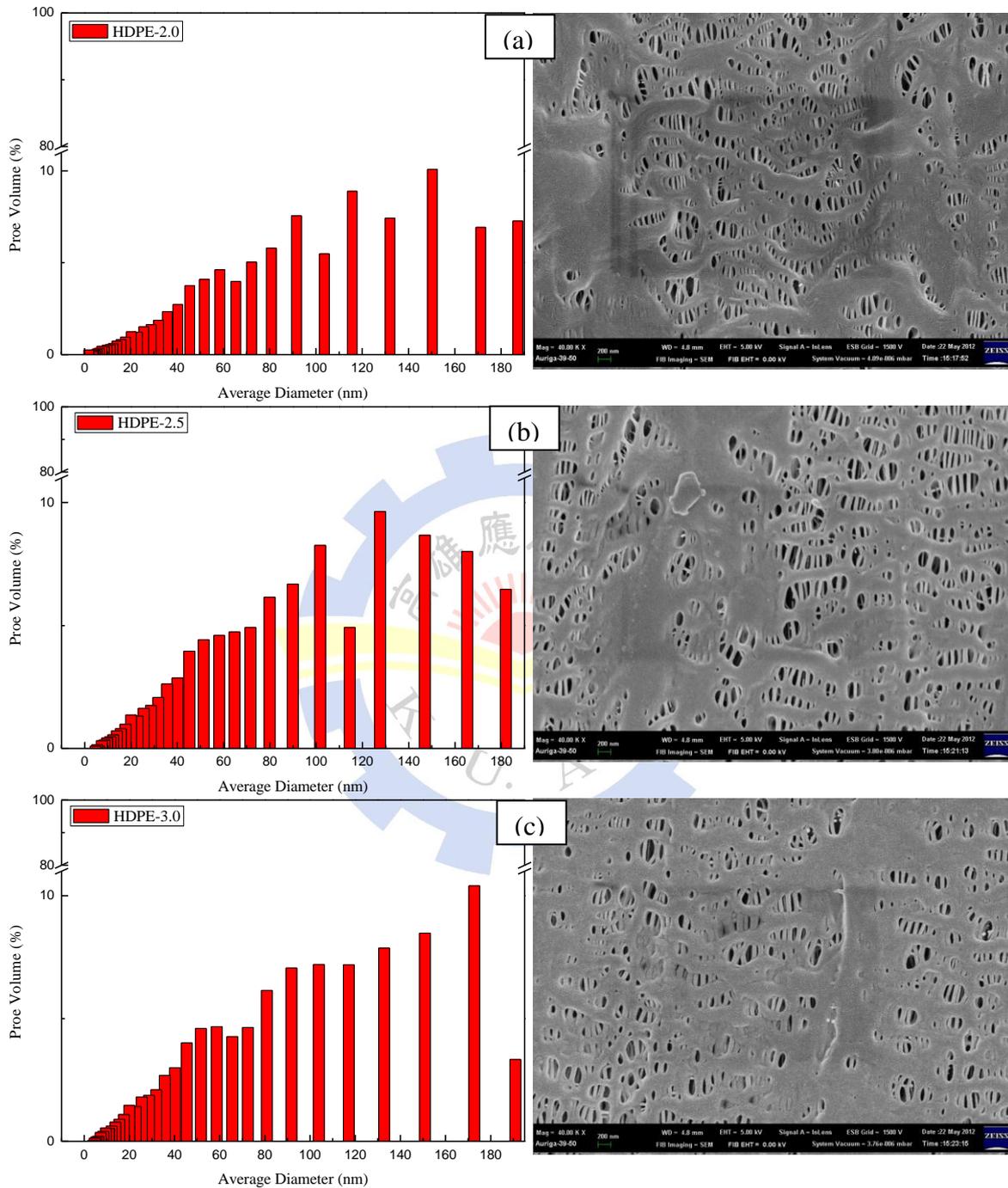


圖 4.4.3 不同拉伸倍率單層 HDPE 隔離膜之 SEM 圖：(a)2.0X, (b)2.5X, (c)3.0X.

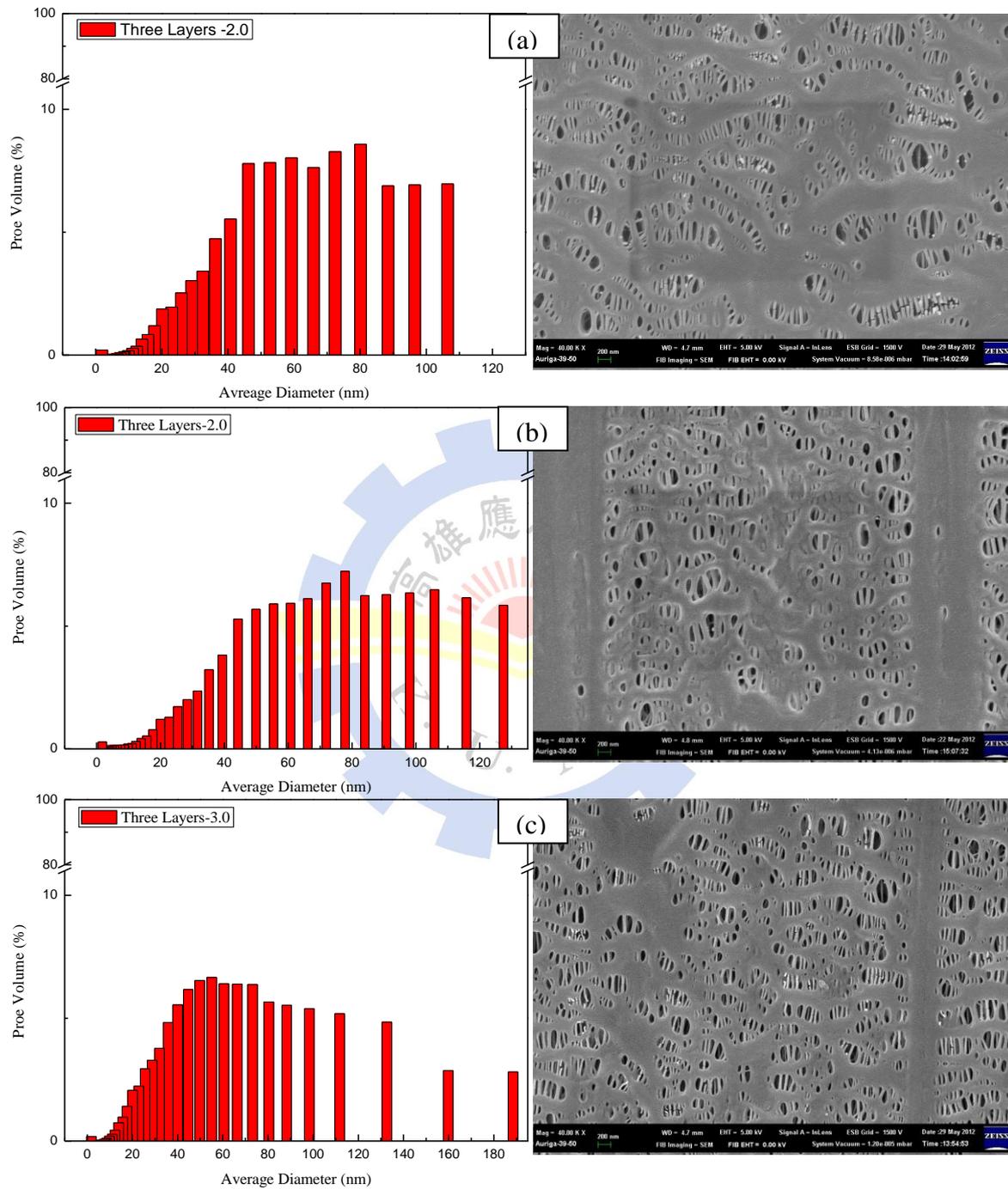


圖 4.4.4 不同拉伸倍率三層 PP/HDPE/PP 隔離膜之 SEM 圖：(a)2.0X, (b)2.5X, (c)3.0X.

4.5 隔離膜 X-光繞射分析結果

前面 2.3 節說明過 PP 與 HDPE 的材料特性為結晶性材料，因此利用 XRD 可鑑定薄膜的結晶型態，輔助說明分子的順向性程度多寡，如圖 4.5.1 所示。由圖 4.5.1 顯示，單層 PP 與單層 HDPE 分別有各自的特徵繞射結晶峰，以 PP 來講，有四個主要特徵繞射平面，分別是(110)、(040)、(130)與(111)平面，而 HDPE 則是(110)與(200)，利用這些平面來分析順向性的大小，因為只有在這些平面上才会有訊號產生。三層的 XRD 結晶繞射圖譜顯示出，同時包含 PP 與 HDPE 的特徵結晶繞射峰，代表著層與層之間並沒有互熔在一起，各層結晶結構仍然保持單一層的結晶特性。

利用 XRD 所得到 PP 與 HDPE 的特徵繞射平面後，選取最高拉伸速度 DDR65 與最慢拉伸速度 DDR35 之 PP 與 HDPE 薄膜，經由極圖(Pole figure)分析比較可得如圖 4.5.2 所示。由 4.5.2 顯示，拉伸速度越快的各平面中的等高線圖，會趨於 MD 方向集中，意味著順向性越高。

相同道理在單層 HDPE 之(Pole figure)如圖 4.5.3 所示。由圖 4.5.3 顯示，尤其是 DDR65 之(200)平面之等高線已往 MD 方向連接，而 DDR35 之(200)平面之等高線尚未明顯朝 MD 方向集中。以上只是輔助說明驗證拉伸速度的確會影響分子的順向性程度。

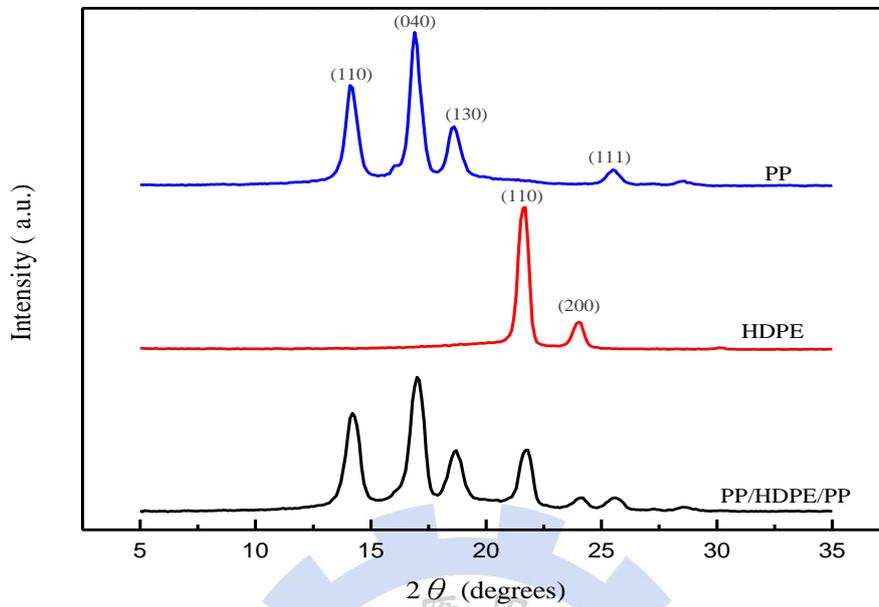


圖 4.5.1 單層與三層薄膜之 XRD 圖

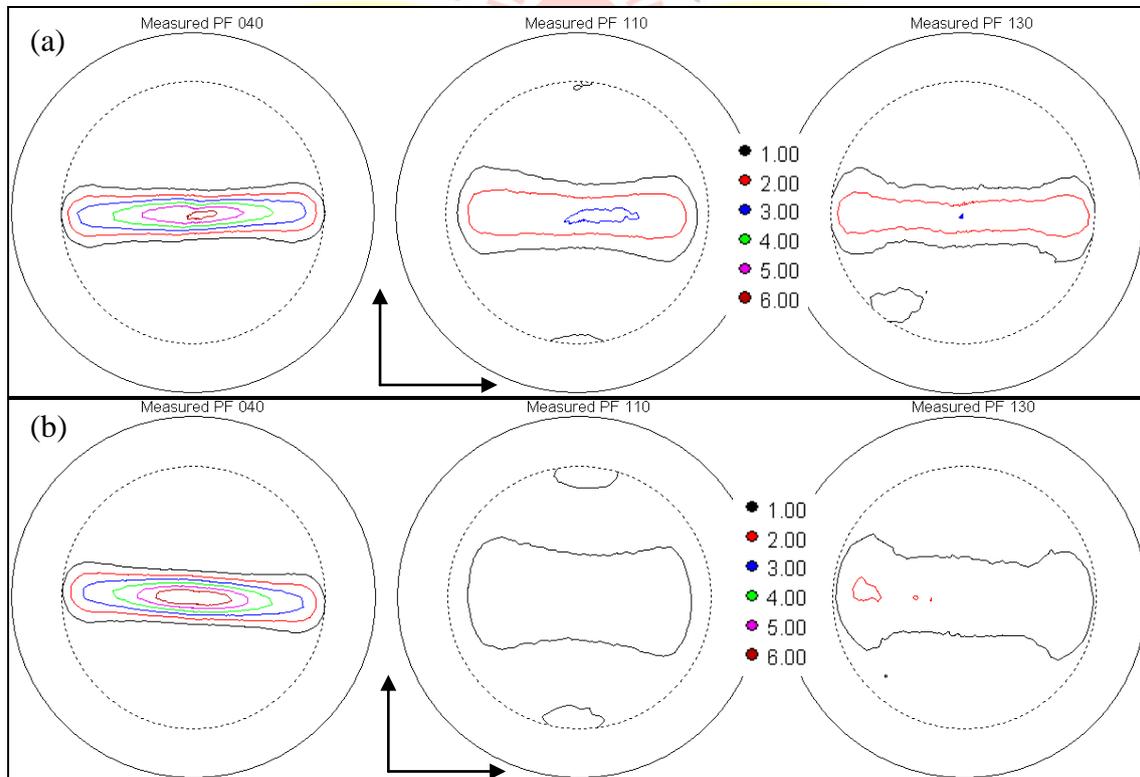


圖 4.5.2 不同拉伸速度單層 PP 之 Pole figure : (a) DDR65, (b) DDR35.

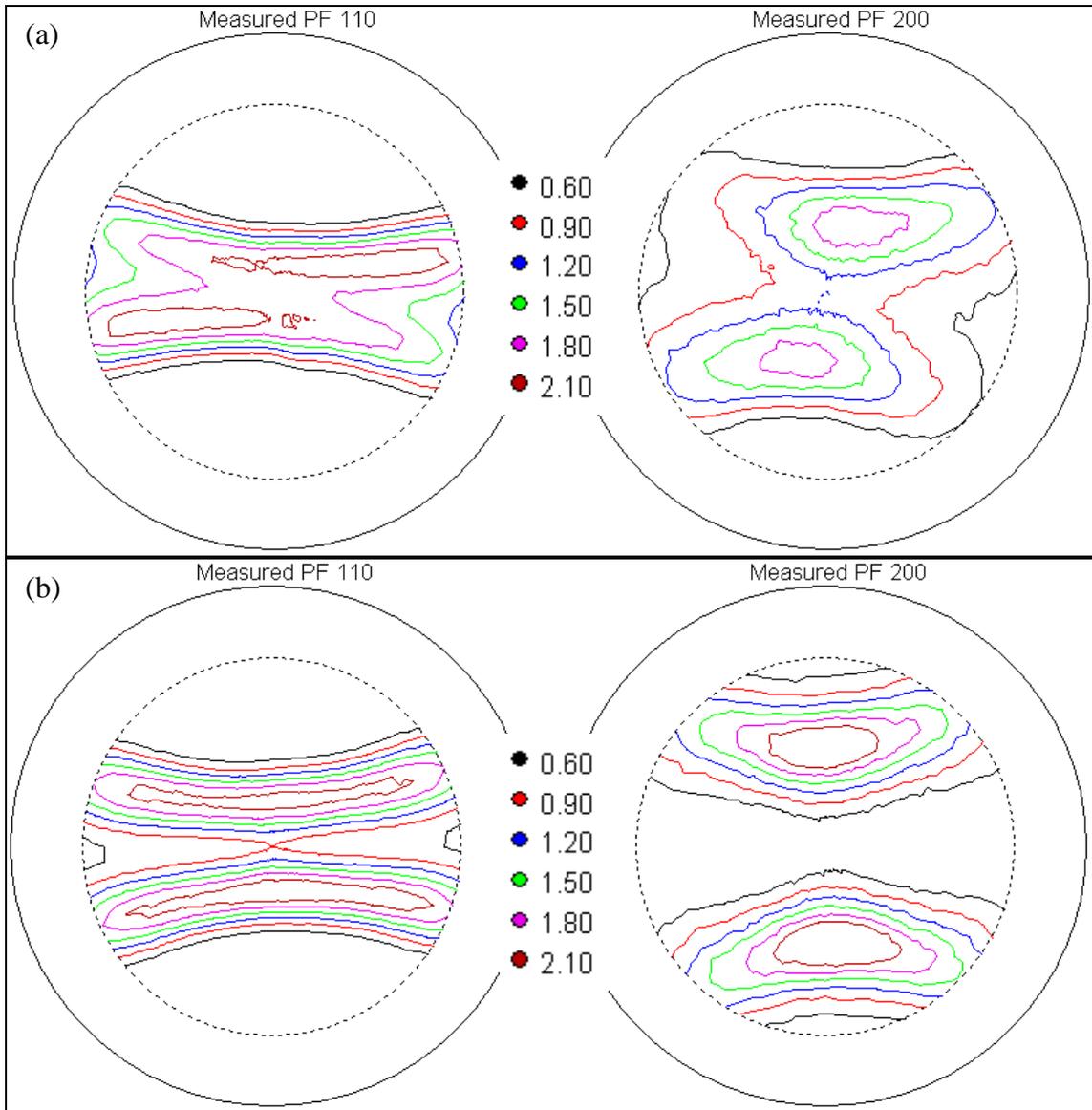


圖 4.5.3 不同拉伸速度單層 HDPE 之 Pole figure : (a) DDR65, (b) DDR35.

4.6 隔離膜抗拉強度、穿刺強度與撕裂強度之測試結果

抗拉強度是依照(ASTM D882)規範內容做檢測，穿刺強度是依照(ASTM F1342-05)規範內容做檢測，撕裂強度是依(ASTM D1938)規範內容做檢測，拉伸、撕裂與穿刺試片如圖 4.6.1 至圖 4.6.3 所示。所得結果如表 4.6.1 至表 4.6.3 所示。

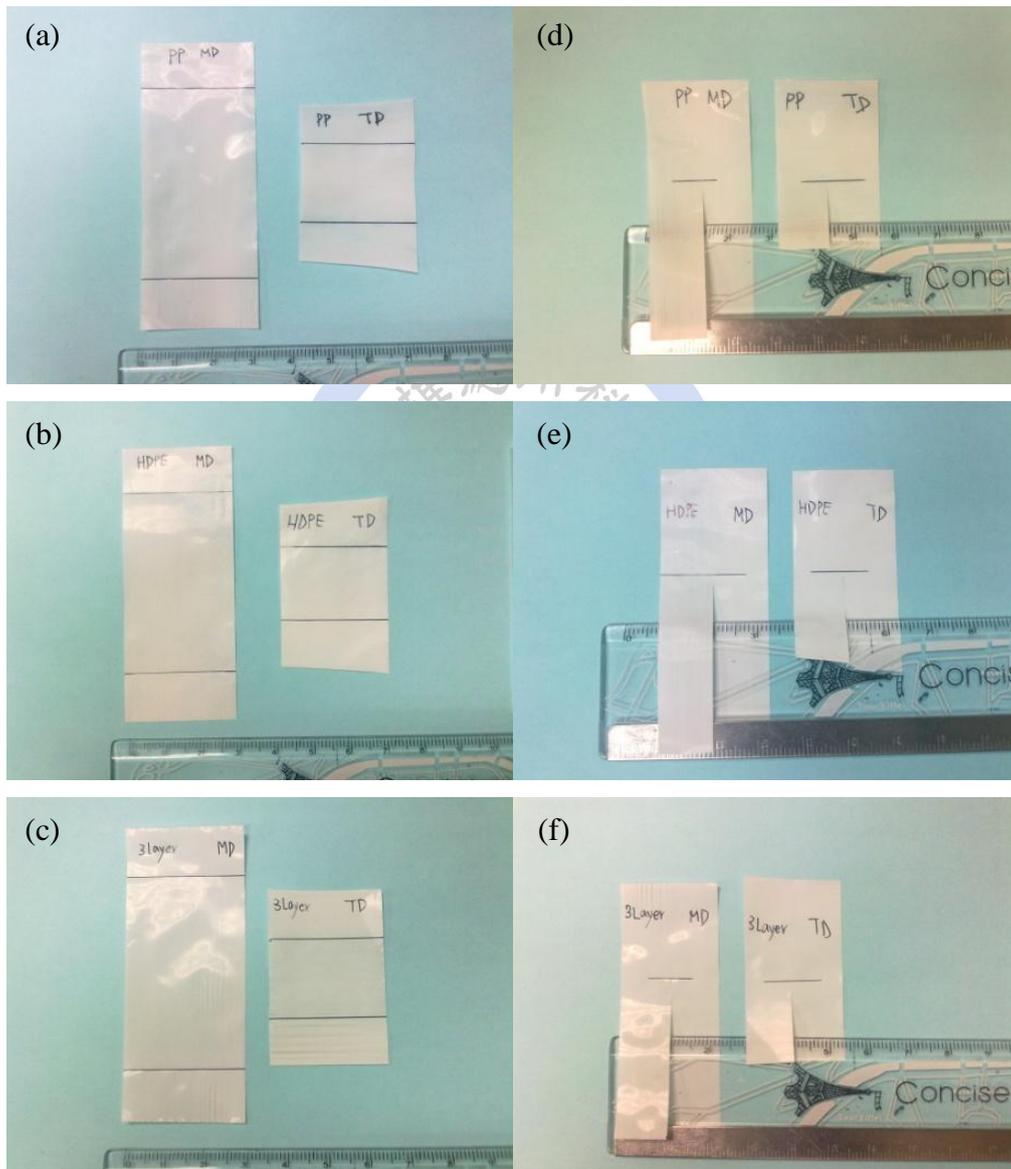


圖 4.6.1 拉伸試片：(a)PP, (b)HDPE, (c)PP/HDPE/PP；撕裂試片：(d)PP, (e)HDPE, (f)PP/HDPE/PP

表 4.6.1 單層 PP 隔離膜機械性質

Single-layer separator of PP						
Property		Times	1	2	3	Average value
		Peak Load (Kgf)	MD	4.60	5.20	5.10
TD	10.0		11.0	10.0	10.3	
Tensile Strength (Kgf/cm ²)	MD	515	573	572	553	
	TD	106	121	109	112	
Yield Strength (Kgf/cm ²)	MD	220	242	175	212	
	TD	56	59	68	61	
Peak Load of tear (Kgf)	MD	0.036	0.026	0.028	0.03	
	TD	---	---	---	---	
Peak Load of Puncture (Kgf)		0.7	0.5	0.5	0.57	

表 4.6.2 單層 HDPE 隔離膜機械性質

Single-layer separator of HDPE						
Property		Times	1	2	3	Average value
		Peak Load (Kgf)	MD	8.60	11.20	10.00
TD	0.70		0.70	0.70	0.70	
Tensile Strength (Kgf/cm ²)	MD	1426	1864	1518	1602	
	TD	109	124	135	123	
Yield Strength (Kgf/cm ²)	MD	596	603	603	601	
	TD	16	15	15	15	
Peak Load of tear (Kgf)	MD	0.012	0.016	0.017	0.015	
	TD	0.12	0.25	0.16	0.18	
Peak Load of Puncture (Kgf)		0.36	0.32	0.34	0.34	

表 4.6.3 三層 PP/HDE/PP 隔離膜機械性質

Single-layer separator of PP/HDE/PP						
Property		Times	1	2	3	Average value
Peak Load (Kgf)	MD		9.40	12.40	10.20	10.66
	TD		1.50	1.45	1.41	1.45
Tensile Strength (Kgf/cm ²)	MD		1554	2062	1704	1773
	TD		245	131	144	173
Yield Strength (Kgf/cm ²)	MD		572	906	676	718
	TD		25	28	23	25
Peak Load of tear (Kgf)	MD		0.021	---	0.015	---
	TD		0.018	0.031	0.021	0.07
Peak Load of Puncture (Kgf)			0.97	0.80	0.87	0.88

表 4.6.4 單層與三層隔離膜機械性質比較表

Mechanical properties of the separator					
Property		Component	PP	HDPE	PP/HDPE/PP
Peak Load (Kgf)	MD		4.97	9.93	10.66
	TD		10.3	0.70	1.45
Tensile Strength (Kgf/cm ²)	MD		553	1602	1773
	TD		112	123	173
Yield Strength (Kgf/cm ²)	MD		212	601	718
	TD		61	15	25
Peak Load of tear (Kgf)	MD		0.03	0.015	---
	TD		---	0.18	0.07
Peak Load of Puncture (Kgf)			0.57	0.34	0.88

4.7 隔離膜熱收縮之測試結果

將試片剪裁成(長 3.0 cm X 寬 3.0 cm)之大小，如圖 4.7.1 所示。放入烘箱(90 °C/1hr)加熱，加熱後如圖 4.7.2 所示。測量其 MD 與 TD 方向之變化量。結果如表 4.7.1 所示。由表 4.7.1 顯示，TD 方向幾乎是沒有改變，MD 方式是隨拉伸倍率增加而減少。

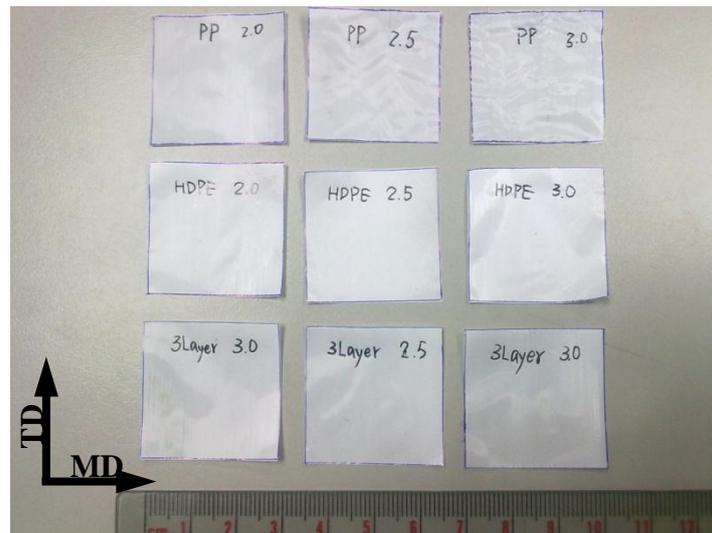


圖 4.7.1 加熱前之試片



圖 4.7.2 加熱後之試片

表 4.7.1 熱收縮結果表

Composition		Shrinkage (%)		
		Tensile 2.0	Tensile 2.5	Tensile 3.0
PP	MD	7.0	3.0	2.0
	TD	0.0	0.0	0.0
HDPE	MD	10.0	7.0	5.0
	TD	0.0	0.0	0.0
PP/HDPE/PP	MD	10.0	7.0	3.0
	TD	0.0	0.0	0.0



4.8 隔離膜熱閉孔溫度測試結果

本實驗只對三層隔離膜做熱閉孔溫度測試，首先將隔離膜裁成(長 3.5 cmX 3.5cm 寬)浸泡電解液 12 小時後取出放置兩片金屬電極中，如圖 4.8.1 所示。利用熱壓機熱壓封裝成待測元件，將元件放於兩金屬平板中並以固定重量(500 g)加壓於兩平板上為使之增加其加熱均勻性再放置加熱板上加熱，如圖 4.8.2 所示。加熱板由 40°C 逐漸升溫至 180°C，每上升 10°C 測一次其電阻值，直到曲線轉變成非導電圖形時為熱閉孔溫度，如圖 4.8.3 所示。由圖 4.8.3 顯示，當溫度升至 96°C 時的曲線呈現一半圓弧與上揚曲線，此時還是離子能導通的狀態下之圖形，當溫度升至 134°C 時的曲線變化成只有上揚的曲線情況，代表電極成不導通的情況，依此判定此溫度為隔離膜的閉孔溫度，推估此時的隔離膜中間層 HDPE 結構層已成如無洞型態，阻隔離子導通兩端電極板，而內外兩層 PP 結構仍舊維持原型態，因為 134°C 並未達到 PP 的熔點溫度。



圖 4.8.1 測試元件封裝前示意圖



圖 4.8.2 檢測裝置圖

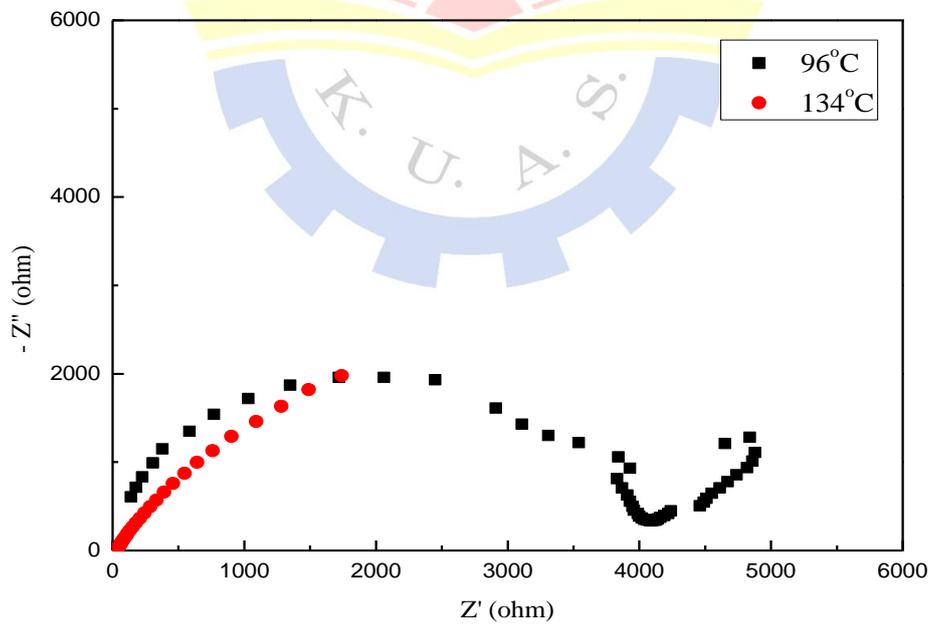


圖 4.8.3 三層隔離膜之頻率應答分析圖

第五章、結論與未來展望

5.1 結論

本研究主要目的在探討以共押吹膜 (co-extrusion blowing film) 製程技術搭配薄膜二次拉伸，製備具有微孔尺度在 20~300nm、孔隙率 25-30%，且具有熱閉孔性及耐熱性之 PP/HDPE/PP 三層微多孔膜。

並藉由 DSC、TGA、XRD、FESEM、BET、拉伸試驗機等儀器，探討不同引取速度與不同二次拉伸倍率對於隔離膜物性及微孔大小影響；並對照市售三層結構隔離膜特性比較，如表 5.1.1 所示。由表 5.1.1 顯示，本實驗的隔離膜厚度與市售相似，除穿刺強度有略優於市售，其餘特性略差於市售。

綜合以上結果有以下幾點結論：

- (1) 引取速度以 DDR65 為最佳速度並搭配冷卻風速 3.2 m/s，可得到最佳的分子順向性，從 XRD 極圖可證明。
- (2) 二次拉伸倍率愈大時，隔離膜的結晶度愈高，因而增加隔離膜的機械性質，同時孔隙率也會隨拉伸倍率變大而增加。
- (3) 機械強度以三層 PP/HDPE/PP 為最佳，依序是單層 HDPE、單層 PP，穿刺強度也是三層為最佳。
- (4) 熱收縮測試，二次拉伸倍率愈高，拉伸方向收縮程度愈小，以三層隔離膜為例，MD 方向拉伸倍率 100%、150%、200%，收縮為 10%、7%、3%。
- (5) 利用恆電位電流儀測試三層隔離膜的熱閉孔溫度，初步測得溫度是 134°C，與 HDPE 熔點溫度相近，符合理論情況。

5.2 未來展望

鋰電池的市場將來會是成長的趨勢，隔離膜的用量勢必隨著增加；以目前本研究所製備出的隔離膜，雖還未達市售標準，但大致了解整個製作過程，希望未來的研究能夠針對本文各項缺失逐一改善，大至總結以下幾項改善建議：

- (1) 製做薄膜的過程中，引取速度確實會影響薄膜的分子配向性，本實驗因為只做

- 吹袋比為 1 的薄膜，忽略橫軸對薄膜的影響，從抗拉強度得知 $MD > TD$ ，如欲雙軸的強度都提升，在製做薄膜過程就須考量 TD 方向的延伸。
- (2) 共押出吹膜製程的冷卻系統只靠冷卻風環冷卻，適當地控制風速、風溫，將會影響薄膜的結晶型態，以聚烯類高分子而言，慢冷時會是球晶(Spherulite)的型態呈現，快冷加上拉伸，得較多的 Lamella 與 Spherulite 結晶型態同時存在，對二次拉伸較有利產生微孔。
- (3) 除了製備出具有微孔的薄膜之外，因為是應用在鋰電池內部，會與電解液接觸，潤濕性愈高對離子傳導也較有利，但本實驗的所製備的隔離膜，表面並不是有很好的潤濕性，可從圖 4.8.1 看出，電解液在隔離膜上還是呈現完整液滴狀，表示潤濕性仍有待改善。
- (4) 孔隙度也是隔離膜的一項指標，因受機台延伸倍率的限制，已做到最大的延伸倍率，仍差市售 10%，相信如能增加延伸倍率，應可達到市售標準。

期許將來台灣的鋰電池產業原料不用仰賴進口(隔離膜部分)，能夠降低生產成本，就增加進爭力。

希望本研究成果有助於瞭解鋰電池隔離膜之製備技術，並協助有興趣之企業切入隔離膜產業的發展，共勉之。

表 5.1.1 市售隔離膜與本實驗隔離膜特性對照表

Basic Film Properties	Celgard® 2320 PP/HDPE/PP		
	Unit Measure	Typical Value	Typical Value
Thickness	µm	20	20
Gurley(JIS)	seconds	530	---
Porosity	%	39	27.5
PP Pore Size (Avg. Diameter)	µm	0.027	0.002-0.369
MD Shrinkage 90°C/1 Hour	%	0	3
TD Shrinkage 90°C/1 Hour	%	5	0
Puncture Strength	Grams	360	880
Tensile Strength, MD	Kg/cm ²	2050	1066
Tensile Strength, TD	Kg/cm ²	165	145
Thermal Shutdown Temp.	°C	130	134

參考文獻

1. 呂學隆，**2010**，鋰電池安全防線-隔離膜市場與技術發展動態，IEK 電子材料庫。
2. 林振華、林振富。充電式鋰離子電池材料與應用。全華書局，**2001**。
3. D. W. Ihm, J. G. Noh, J. Y. Kim, *Journal of Power Sources* 109,**2002**, 388–393.
4. D. Linden, *Handbook of Batteries*, 2nd ed., McGraw-Hill, New York, USA **1994**.
5. J. O. Besenhard, *Handbook of Battery Materials*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, **1999**.
6. M. Wakihara, O. Yamamoto, *Lithium Ion Batteries: Fundamentals and Performance*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany **1998**.
7. M. Winter, J. O. Besenhard, M. E. Spahr, P. Novák, “Insertion electrode materials for rechargeable lithium batteries”, *Adv. Mater.*, 10, **1998**, 725-763.
8. J. R. Owen, *Chem. Soc. Rev.*, 26, **1997**, 259-267.
9. R. Spotnitz, “Separators for lithium-ion batteries”, *Handbook of Battery Materials*, J. O. Besenhard, Editor, Wiley-VCH, Weinheim, Germany **1999**, 553-563.
10. S. H. Tabatabaieia, P. J. Carreaua, A. Ajji, *Journal of Membrane Science* , 345, **2009**, 148-159.
11. 日本專利特許 I297343 號公報，**2006**。
12. W. C. Yu, C. F. Dwigins, U. S. Patent : 5667911, **1997**.
13. 陳翁釗、謝登存，工業材料，No. 215, **2004**, 99-103.
14. <http://www.celgard.com/products/product-information.cfm>.
15. P. Kritzer, *J. Power Sources*, 161, **2006**, 1335.
16. <http://panasonic.co.jp/corp/news/official.data/data.dir/en061218-2/en061218-2.html>
17. 張國馨、謝登存，工業材料， No. 260, **2008**, 81-88.
18. R. Spotnitz, “Separators for lithium-ion batteries”, in *Handbook of Battery Materials*, J. O. Besenhard, Editor, p.553-563, Wiley-VCH, Weinheim, Germany **1999**.
19. G. Venugopal, J. Moore, J. Howard, S. Pandalwar, *J. Power Sources*, 77, **1999**, 34-41.
20. J.-Y. Sanchez and F. Alloin, *The Sixth International Symposium on Polymer Electrolytes*, Extended Abstracts No. V-03-IL, p.25, Hayama, Kanagawa, Japan, November 1-6, **1998**.
21. J. L. Gineste , G. Pourcelly, “Polypropylene separator grafted with hydrophilic monomers for lithium batteries”, *J. Membr. Sci.*, 107, **1995**, 155-164.

22. P. Arora, Z. Zhang, *Chem. Rev.* 104, **2004**, 4419.
23. 洪俊睿、謝登存，工業材料， No. 275, 2009, 66-76.
24. J. H. Park , J. H. Cho, W. Park, D. Ryoo, S. J. Yoon, J. H. Kim, Y. U. Jeong, S. Y. Lee , *Journal of Power Sources*, 195, **2010**, 8306–8310.
25. J. A. Lee, J. Y. Lee, M. H. Ryou, G. B. Han, J. N. Lee, D. J. Lee, J. K. Park, Y. M. Lee , *J. Solid State Electrochem*, 15, **2011**, 753-757.
26. H. Li, Y.M. Chen, X. T. Ma, J.L. Shi, B. K. Zhu, L. P. Zhu, *Journal of Membrane Science*, 379, **2011**, 397– 402.
27. H .S . Bierenbaum, R .B. Isaacson, M .L . Druin and S .G . Plovon, “Microporous polymeric films”, *Ind. Eng . Chem. Prod . Res . Dev .* , 13 (1), **1974**, 2.
28. R. H. Somani, B. S. Hsiao, *Macromolecules*, **2000**, 33, 9385-9394.
29. M. B. Elias, R. Machado, S. V. Canevarolo, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 59, **2000**, 143-155.
30. S. H. Tabatabaei, P. J. Carreau, A. Ajji, *Polymer*, 50, **2009**, 3981 – 3989.
31. S. Levy, J. F. Carley, New York, **1989**.
32. F. Hensen, Hanser Publishers, New York, **1988**.
33. W. Michaeli, Hanser Publishers, New York, **1992**.
34. C. Rauwendaal, Hanser Publishers, New York, **1990**.
35. Mavridis, U. S. Patent : 5716650, **1998**.
36. E. Peled, D. Golodnitsky, G. Ardel, *J. Electrochem. Soc.*, 144, **1997**, 208.
37. T. Sarada, L. C. Sawyer, *Journal of Membrane Science*, 15, **1983**, 97-113.
38. D. W. Ihm, J. G. Noh, J. Y. Kim, *Journal of Power Sources*, 109, **2002**, 388-393.
39. J. Kim, S. S. Kim, M. Park, M. Jang, *Journal of Membrane Science*, 318, **2008**, 201-209.
40. J. H. Park, J. H. Cho, W. Park, D. Ryoo, S. J. Yoon, J.H. Kim, Y. U. Jeong, S. Y. Lee, *Journal of Power Sources* , 195, **2002**, 3806-8310.
41. R. J. Gould, *Polymer Engineering and Science*, 28, 13, 1988, 857-861.
42. M. B. Elias, R. Machado, S. V. Canevarolo, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 59, **2000**, 143-155.
43. T. Lüpke, S. Dunger, J. Sänze, H. J. Radusch, *Polymer*, 45, **2004**, 6861-6872.
44. J. S. Park, S. J. Gown, Y. M. Lim, Y. C. Nho, *Macromolecular Research*, 17, 8, **2009**, 580-584.
45. A. Sheidaei, X. Xiao, X. Huang, J. Hitt, *Journal of Power Sources*, 196, **2011**, 8728-8734.

46. S. Y. Lee, S. Y. Park, H. S. Song, *Polymer*, 47, **2006**, 3540-3547.
47. X. M. Zhang, A. Ajji, *Polymer*, 46, **2005**, 3385-3393.
48. O. S. Carneiro, R. Reis, J. A. Covas, *Polymer Testing*, 27, **2008**, 527-537.
49. 梁育豪，國立成功大學化工系博士論文，**2007**。
50. 呂明怡，國立中央大學化學系碩士論文，**2004**。
51. 葉士豪，國立高雄應用科技大學碩士論文，**2009**。
52. 黃品翰，國立高雄應用科技大學碩士論文，**2007**。
53. 林佳怡，中華大學碩士論文，**2008**。
54. W. C. Yu, S. E. Hux, U. S. Patent : 5952120 ,**1999**.
55. W. C. Yu, U. S. Patent : 6057060, **2000**.
56. N. Kaimai, K. Takita, K. Kono, U. S. Patent : 5830554, **1998**.
57. H. Higuchi, K. Matsushita, M. Ezoe, T. Shinomura, U. S. Patent : 5385777, **1995**.
58. H. S. Bierenbaum, R. B. Isaacson, U. S. Patent : 3558764, **1969**.
59. J. T. Lundquist, Christian B. Lundsager, U. S. Patent : 4650730, **1987**.
60. M. W. Geiger, W. C. Yu, U. S. Patent : 5565281, **1996**.
61. W. C. Yu, U. S. Patent : 5691077, **1997**.
62. T. H. Yu, U. S. Patent : 6080507, **2000**.
63. R. M. Spotnitz, U. S. Patent : 6180280B1, **2001**.
64. R. W. Call, J. R. Dees, S. Ogura, D. K. Simmons, X. Wei, U. S. Patent : 6921608B2, **2005**.
65. K. Morigaki, N. Kabuto, K. Harauchi, U. S. Patent : 5597659, **1997**.
66. K. M. Abraham, M. Alamgir, *J. Electrochem. Soc.*, 142, **1995**, 3.
67. D. W. Kim, J. M. Ko, J. H. Chun, S. H. Kim, J. K. Park, *Electrochemistry Communication*, 3, **2001**, 535-538.
68. D. W. Kim, K. A. Noh, J. H. Chun, S. H. Kim, J. M. Ko, *Solid State Ionics*, 144, **2001**, 329-337.
69. D. W. Kim, B. Oh, J. H. Park, Y. K. Sun, *Solid State Ionics*, 138, **2000**, 41-49.
70. Y. Wang, J. T. Sejdic, R. Steiner, *Solid State Ionics*, 148, **2002**, 443-449.
71. I. Kuribayashi, *Journal of Power Sources*, 63, **1996**, 87-91.
72. P. P. Prosini, P. Villano, M. Carewska, *Electrochimica Acta*, 48, **2002**, 227-233.
73. M. K. Song, Y. T. Kim, J. Y. Cho, B. W. Cho, B. N. Popov, H. W. Rhee, *Journal of Power Sources*, 125, **2004**, 10-16.
74. Y. M. Lee, J. W. Kim, N. S. Cho, J. A. Lee, W. H. Seol, J. K. Park, *Journal of Power Sources*, 139, **2005**, 235-241.
75. P. Kritzer, *Journal of Power Sources*, 161, **2006**, 1335-1340.

附錄

表 1. 台塑 PP 1009 物性表

項目 Properties	單位 Unit	檢測方法 Test Method	平均值 Typical Value
熔融指數 Melt Index	g/10min	ISO1133	0.9
密度 Density	g/cm ³	ISO1183	0.90
熔點 Melting Point	°C	DSC	----
熱變形溫度 Heat Deflection Temperature	°C	ISO75	115
軟化點溫度 Vicat Softening Temperature	°C	ISO306	152
降伏點拉力強度 Tensile Strength at Yield	Kg/cm ²	ISO527	350
斷裂點伸長率 Tensile Elongation at Break	%	ISO527	300
洛氏硬度 Rockwell Hardness	R scale	ISO2039	105
高剛性系數 Flexural Modulus	Kg/cm ²	ISO178	13,500
IZDO 衝擊強度 IZDO Impact Strength	Kg.cm/cm notch	ISO180 23°C	8
收縮率 Mold Shrinkage	%	FPC Method	13.-1.7

表 2. 台塑 PP 1005 物性表

項目 Properties	單位 Unit	檢測方法 Test Method	平均值 Typical Value
熔融指數 Melt Index	g/10min	ISO1133	0.5
密度 Density	g/cm ³	ISO1183	0.90
熔點 Melting Point	°C	DSC	----
熱變形溫度 Heat Deflection Temperature	°C	ISO75	115
軟化點溫度 Vicat Softening Temperature	°C	ISO306	152
降伏點拉力強度 Tensile Strength at Yield	Kg/cm ²	ISO527	350
斷裂點伸長率 Tensile Elongation at Break	%	ISO527	300
洛氏硬度 Rockwell Hardness	R scale	ISO2039	105
高剛性系數 Flexural Modulus	Kg/cm ²	ISO178	13,500
IZDO 衝擊強度 IZDO Impact Strength	Kg.cm/cm notch	ISO180 23°C	9
收縮率 Mold Shrinkage	%	FPC Method	13.-1.7

表 3. 台塑 PP 1020 物性表

項目 Properties	單位 Unit	檢測方法 Test Method	平均值 Typical Value
熔融指數 Melt Index	g/10min	ISO1133	2.0
密度 Density	g/cm ³	ISO1183	0.90
熔點 Melting Point	°C	DSC	----
熱變形溫度 Heat Deflection Temperature	°C	ISO75	115
軟化點溫度 Vicat Softening Temperature	°C	ISO306	152
降伏點拉力強度 Tensile Strength at Yield	Kg/cm ²	ISO527	350
斷裂點伸長率 Tensile Elongation at Break	%	ISO527	400
洛氏硬度 Rockwell Hardness	R scale	ISO2039	105
高剛性系數 Flexural Modulus	Kg/cm ²	ISO178	13,500
IZDO 衝擊強度 IZDO Impact Strength	Kg.cm/cm notch	ISO180 23°C	7
收縮率 Mold Shrinkage	%	FPC Method	13.-1.7

表 4. 台塑 PP 1024 物性表

項目 Properties	單位 Unit	檢測方法 Test Method	平均值 Typical Value
熔融指數 Melt Index	g/10min	ISO1133	1.8
密度 Density	g/cm ³	ISO1183	0.9
熔點 Melting Point	°C	DSC	----
熱變形溫度 Heat Deflection Temperature	°C	ISO75	122
軟化點溫度 Vicat Softening Temperature	°C	ISO306	155
降伏點拉力強度 Tensile Strength at Yield	Kg/cm ²	ISO527	400
斷裂點伸長率 Tensile Elongation at Break	%	ISO527	200
洛氏硬度 Rockwell Hardness	R scale	ISO2039	110
高剛性系數 Flexural Modulus	Kg/cm ²	ISO178	16,000
IZDO 衝擊強度 IZDO Impact Strength	Kg.cm/cm notch	ISO180 23°C	8
收縮率 Mold Shrinkage	%	FPC Method	13.-1.7

表 5. 李長榮 PP 6181 物性表

項目 Properties	單位 Unit	檢測方法 Test Method	平均值 Typical Value
熔融指數 Melt Index	g/10min	ASTM D1238	1.6
密度 Density	g/cm ³	ASTM D792	0.90
熔點 Melting Point	°C	DSC	----
熱變形溫度 Heat Deflection Temperature	°C	ASTM D648	117
降伏點拉力強度 Tensile Strength at Yield	Kg/cm ²	ASTM D638	380
降伏點伸張率 Elongation at yield	%	ASTM D638	8
洛氏硬度 Rockwell Hardness	R scale	ASTM D785	104
彎曲彈性係數 Flexural modulus	Kg/cm ²	ASTM D790	18,400
IZDO 衝擊強度 IZDO Impact Strength	Kg.cm/cm notch	ASTM D256	2.7
收縮率 Mold Shrinkage	%	ASTM D995	1.4

表 6. 李長榮 PP PT181 物性表

項目 Properties	單位 Unit	檢測方法 Test Method	平均值 Typical Value
熔融指數 Melt Index	g/10min	ASTM D1238	0.4
密度 Density	g/cm ³	ASTM D792	0.90
熔點 Melting Point	°C	DSC	----
熱變形溫度 Heat Deflection Temperature	°C	ASTM D648	99
降伏點拉力強度 Tensile Strength at Yield	Kg/cm ²	ASTM D638	340
降伏點伸張率 Elongation at yield	%	ASTM D638	8
洛氏硬度 Rockwell Hardness	R scale	ASTM D785	95
彎曲彈性係數 Flexural modulus	Kg/cm ²	ASTM D790	14,200
IZDO 衝擊強度 IZDO Impact Strength	Kg.cm/cm notch	ASTM D256	8.0
收縮率 Mold Shrinkage	%	ASTM D995	1.6

表 7. 李長榮 PP PT103 物性表

項目 Properties	單位 Unit	檢測方法 Test Method	平均值 Typical Value
熔融指數 Melt Index	g/10min	ASTM D1238	1.6
密度 Density	g/cm ³	ASTM D792	0.9
熔點 Melting Point	°C	DSC	---
熱變形溫度 Heat Deflection Temperature	°C	ASTM D648	114
降伏點拉力強度 Tensile Strength at Yield	Kg/cm ²	ASTM D638	370
降伏點伸張率 Elongation at yield	%	ASTM D638	10
洛氏硬度 Rockwell Hardness	R scale	ASTM D785	97
彎曲彈性係數 Flexural modulus	Kg/cm ²	ASTM D790	15,900
IZDO 衝擊強度 IZDO Impact Strength	Kg.cm/cm notch	ASTM D256	3.0
收縮率 Mold Shrinkage	%	ASTM D995	1.5

表 8. 台塑 HDPE 8003 物性表

項目 Properties	單位 Unit	檢測方法 Test Method	平均值 Typical Value
熔融指數 Melt Index	g/10min	ASTM D1238	0.25
密度 Density	g/cm ³	ASTM D792	0.96
熔點 Melting Point	°C	DSC	134
降伏點拉力強度 Tensile Strength at Yield	Kg/cm ²	ASTM D638	300
拉力斷裂強度 Tensile Strength at Break	Kg/cm ²	ASTM D638	638
斷裂點伸張率 Elongation at break	%	ASTM D638	1000
IZDO 衝擊強度 IZDO Impact Strength	Kg.cm/cm notch	ASTM D256	25
硬度 Hardness	Shore D	ASTM D2240	69
耐環境應力龜裂性 ESCR	Hours	ASTM D1693	30

表 9. 台塑 HDPE 9003 物性表

項目 Properties	單位 Unit	檢測方法 Test Method	平均值 Typical Value
熔融指數 Melt Index	g/10min	ASTM D1238	0.25
密度 Density	g/cm ³	ASTM D792	0.95
熔點 Melting Point	°C	DSC	132
降伏點拉力強度 Tensile Strength at Yield	Kg/cm ²	ASTM D638	270
拉力斷裂強度 Tensile Strength at Break	Kg/cm ²	ASTM D638	300
斷裂點伸張率 Elongation at break	%	ASTM D638	1000
IZDO 衝擊強度 IZDO Impact Strength	Kg.cm/cm notch	ASTM D256	13
硬度 Hardness	Shore D	ASTM D2240	66
耐環境應力龜裂性 ESCR	Hours	ASTM D1693	200

表 10. 台塑 HDPE 9000 物性表

項目 Properties	單位 Unit	檢測方法 Test Method	平均值 Typical Value
熔融指數 Melt Index	g/10min	ASTM D1238	0.07
密度 Density	g/cm ³	ASTM D792	0.95
熔點 Melting Point	°C	DSC	130
降伏點拉力強度 Tensile Strength at Yield	Kg/cm ²	ASTM D638	260
拉力斷裂強度 Tensile Strength at Break	Kg/cm ²	ASTM D638	370
斷裂點伸張率 Elongation at break	%	ASTM D638	850
IZDO 衝擊強度 IZDO Impact Strength	Kg.cm/cm notch	ASTM D256	22
硬度 Hardness	Shore D	ASTM D2240	66
耐環境應力龜裂性 ESCR	Hours	ASTM D1693	500

表 11. 台塑 HDPE 9001 物性表

項目 Properties	單位 Unit	檢測方法 Test Method	平均值 Typical Value
熔融指數 Melt Index	g/10min	ASTM D1238	0.05
密度 Density	g/cm ³	ASTM D792	0.95
熔點 Melting Point	°C	DSC	130
降伏點拉力強度 Tensile Strength at Yield	Kg/cm ²	ASTM D638	260
拉力斷裂強度 Tensile Strength at Break	Kg/cm ²	ASTM D638	350
斷裂點伸張率 Elongation at break	%	ASTM D638	850
IZDO 衝擊強度 IZDO Impact Strength	Kg.cm/cm notch	ASTM D256	22
硬度 Hardness	Shore D	ASTM D2240	65
耐環境應力龜裂性 ESCR	Hours	ASTM D1693	>1000

【個人簡歷表】

	姓名	徐宗模	性別	男
	年齡	69 年次(1980)	出生地	台南市新營區
	通訊處	330 桃園縣桃園市長春路 147 號		
	身高	180cm	體重	70kg
	E-mail	a853069@gmail.com	行動電話	0922-556-060
學歷	國立高雄應用科技大學 化材所 (應屆) 就讀期間 2010-2012 國立高雄應用科技大學 化材系 (畢業) 就讀期間 2009-2010 明志技術學院 五專部 化工科 (畢業) 就讀期間 1996-2001			
經歷	五專：(85.9-90.6) 1.登山社社長 2.化學(工)乙丙級技能檢定助理 3.救國團高山訓練營隊輔 4.台塑大樓管理處營建部工讀生 5.林口大眾電腦工讀生 6.麥寮六輕台塑重工工讀生 7.仁武台塑氣乙烯廠工讀生 8.林口南亞檢驗課工讀生 服役：(90.11-92.10) 領導士兼參四綜合業務士 (90.11—92.10) (下士退伍) 工作：(92.12-95.3) 服務於健策精密股份有限公司 (92.11—96.3) (模具工程師) 二技：(97.9~99.6) 1.擔任班上輔導股長 2.光電材料實驗室專題生 3.大專生國科會計畫執行學生 碩士：(99.6~101.6) 1.光電材料實驗室 研究生 2.塑膠精密加工實驗室 研究生			
證照(書)	1.化學乙級 2.化學丙級 3.化工丙級 4.印刷電路板基礎工程結業證書 5.中華民國水上救生協會救生員教練 6.TQCAuotCAD2000(2D)(3D)證書			
專長	1.機械製圖 2.游泳教學 3.塑膠、沖壓模具維修 4.儀器分析 5.高分子加工。			

興趣	靜態: 棋藝、音樂欣賞、電影欣賞。 動態: 游泳、登山、跑步。
----	------------------------------------

