



(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 201229093 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 07 月 16 日

(21)申請案號：100145518

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 12 月 09 日

(51)Int. Cl.：

**C08G73/10 (2006.01)**

**D01F6/74 (2006.01)**

**H01M2/16 (2006.01)**

**B01D71/40 (2006.01)**

(30)優先權：2010/12/09

美國

12/963,927

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

(72)發明人：丹尼斯 T 喬瑟夫 DENNES, T. JOSEPH (US)；馬舒爾 史蒂芬 MAZUR, STEPHEN (US)

(74)代理人：陳傳岳；郭雨嵐

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：15 項 圖式數：8 共 56 頁

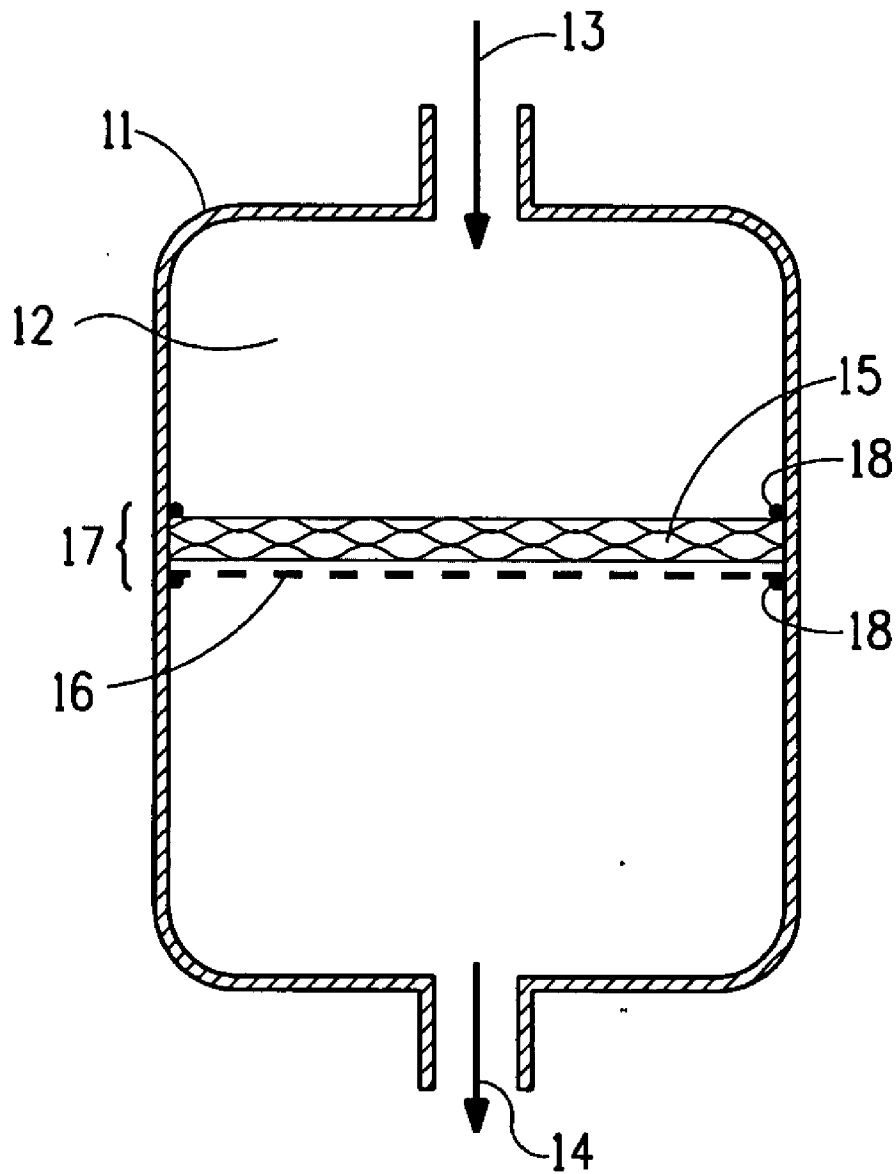
(54)名稱

具醯胺化表面之聚醯亞胺奈米網及其製造方法

POLYIMIDE NANOWEB WITH AMIDIZED SURFACE AND METHOD FOR PREPARING

(57)摘要

本發明係關於具有醯胺改質表面之芳族聚醯亞胺奈米網的製備與用途。用途包括作為一過濾介質以及在電池中作為一隔板，特別是鋰離子電池。本發明亦關於一種過濾裝置，其包含該具有醯胺改質表面之芳族聚醯亞胺奈米網。本發明進一步關於一種多層物品，其包含該具有醯胺改質表面之芳族聚醯亞胺奈米網，並且關於一種包含該多層物品之電化學電池單元。



- 11：殼體
- 12：內部空間
- 13：輸入通口
- 14：輸出通口
- 15：奈米網
- 16：支撐構件
- 17：濾器構件
- 18：密封件



(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 201229093 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 07 月 16 日

(21)申請案號：100145518

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 12 月 09 日

(51)Int. Cl.：

**C08G73/10 (2006.01)**

**D01F6/74 (2006.01)**

**H01M2/16 (2006.01)**

**B01D71/40 (2006.01)**

(30)優先權：2010/12/09

美國

12/963,927

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

(72)發明人：丹尼斯 T 喬瑟夫 DENNES, T. JOSEPH (US)；馬舒爾 史蒂芬 MAZUR, STEPHEN (US)

(74)代理人：陳傳岳；郭雨嵐

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：15 項 圖式數：8 共 56 頁

(54)名稱

具醯胺化表面之聚醯亞胺奈米網及其製造方法

POLYIMIDE NANOWEB WITH AMIDIZED SURFACE AND METHOD FOR PREPARING

(57)摘要

本發明係關於具有醯胺改質表面之芳族聚醯亞胺奈米網的製備與用途。用途包括作為一過濾介質以及在電池中作為一隔板，特別是鋰離子電池。本發明亦關於一種過濾裝置，其包含該具有醯胺改質表面之芳族聚醯亞胺奈米網。本發明進一步關於一種多層物品，其包含該具有醯胺改質表面之芳族聚醯亞胺奈米網，並且關於一種包含該多層物品之電化學電池單元。

## 六、發明說明：

### 【發明所屬之技術領域】

本發明係關於具有醯胺改質表面之芳族聚醯亞胺奈米網（aromatic polyimide nanoweb）的製備與用途。用途包括作為一過濾介質以及在電池中作為一隔板，特別是鋰離子電池。本發明亦關於一種過濾裝置，其包含該具有醯胺改質表面之芳族聚醯亞胺奈米網。本發明進一步關於一種多層物品，其包含該具有醯胺改質表面之芳族聚醯亞胺奈米網，並且關於一種包含該多層物品之電化學電池單元。

### 【先前技術】

聚醯亞胺由於同時具有強度、在各式不同環境中的化學惰性以及熱穩定性，在市場上已長期受到重視。在過去幾年中，已由聚醯亞胺製成電紡（electrospun）或電吹（electroblown）不織奈米網，並且首度同時具備聚醯亞胺所亟需性質以及高多孔性之片型結構。

共同申請案 61/286618、61/286628 與 61/286623 揭露了全芳族聚醯亞胺奈米網作為 Li 離子電池與其他電化學電池單元中之隔板的用途。

Honda 等人在 JP2004-308031A 中揭露了聚醯亞胺奈米網之製備方法，其係藉由電紡聚醯胺酸（polyamic acid）溶液接著進行醯亞胺化而製備。已揭露數千種聚醯亞胺組成物，包括芳族聚醯亞胺。已揭露作為一電池隔板之應用。

Jo 等人之 WO2008/018656 揭露了一非全芳族聚醯亞胺奈米網在 Li 與 Li 離子電池中作為一電池隔板的用途。

Hayes 之歐洲專利 0 401 00581 揭露了將煙類接枝到一半透性 ( semipermeable )、選擇性滲透 ( permselective ) 聚醯亞胺膜之表面。

已知聚醯亞胺在溫度高於 100°C 時易受水解而不穩定。亦已知要將聚醯亞胺膜黏附於某些基材 ( 如環氧樹脂 )，常需要在層之間使用特殊配方之黏著劑。

針對各式最終用途，所亟需者為改質芳族聚醯亞胺奈米網之表面化學以改良相容性、增加或降低可濕性、保護表面免受化學侵蝕，同時保有奈米網結構之多孔性。

### 【發明內容】

在一態樣中，本發明提供一種包含芳族聚醯亞胺 ( aromatic polyimide ) 奈米纖維 ( nanofiber ) 之奈米網的物品，該奈米網具有一自由表面區域，該自由表面區域之至少一部分包含一二級醯胺 ( secondary amide )，該二級醯胺包含一含一烴基自由基之官能基。

在一實施例中，該官能基進一步包含一含氧、氮或硫之官能基。在一進一步實施例中，該含氧、氮或硫之官能基為一胺基基團。

在另一態樣中，本發明提供一種用於化學改變一芳族聚醯亞胺奈米網之表面的方法，該方法包含使一芳族聚醯亞胺奈米網接觸一一級胺 ( primary amine ) 之溶

液，接觸溫度該範圍在室溫至 150°C 之間，接觸期間範圍在 1 至 240 分鐘之間，其中該一級胺包含一含一烴基自由基之官能基。

在一實施例中，該官能基進一步包含一含氧、氮或硫之官能基。在一進一步實施例中，該含氧、氮或硫之官能基為一胺基基團。

在另一態樣中，本發明提供一種用於過濾之方法，該方法包含使一固體與一流體之混合物可濕性地碰撞於一表面改質之聚醯亞胺奈米網的表面，而使該混合物之一富含流體部分輸送通過該表面改質之聚醯亞胺奈米網，而該混合物之一富含固體部分則未輸送通過，並且其中該表面改質之聚醯亞胺奈米網包含一含芳族聚醯亞胺奈米纖維之奈米網，該奈米網具有一自由表面區域，該自由表面區域之至少一部分包含一二級醯胺，該二級醯胺包含一含一烴基自由基之官能基。

在一實施例中，該官能基進一步包含一含氧、氮或硫之官能基。在一進一步實施例中，該含氧、氮或硫之官能基為一胺基基團。

在另一態樣中，本發明提供一種過濾裝置，該裝置包含一殼體，該殼體提供有一第一通口以引入一擬過濾之混合物，以及一第二通口以排出一濾出流體，該殼體包含一表面改質之聚醯亞胺奈米網，該奈米網係密封設置以使擬過濾之混合物可濕性地碰撞於該奈米網的表面，而使該混合物之一富含流體部分輸送通過該表面改質之聚醯亞胺奈米網，而該混合物之一富含固體部分則未輸送通過，並且其中該表面改質之聚醯亞胺奈米網包

含一含芳族聚醯亞胺奈米纖維之奈米網，該奈米網具有一自由表面區域，該自由表面區域之至少一部分包含一二級醯胺，該二級醯胺包含一含一烴基自由基之官能基。

在一實施例中，該官能基進一步包含一含氧、氮或硫之官能基。在一進一步實施例中，該含氧、氮或硫之官能基為一胺基基團。

在另一態樣中，本發明提供一種多層物品，該多層物品包含一第一電極材料、一第二電極材料與一設置於該第一與第二電極材料間且與其接觸之多孔性隔板，其中該多孔性隔板包含一含芳族聚醯亞胺奈米纖維之奈米網，該奈米網具有一自由表面區域，該自由表面區域之至少一部分包含一二級醯胺，該二級醯胺包含一含一烴基自由基之官能基。

在一實施例中，該官能基進一步包含一含氧、氮或硫之官能基。在一進一步實施例中，該含氧、氮或硫之官能基為一胺基基團。

在另一態樣中，本發明提供一種電化學電池單元，該電池單元包含一設置於其中之殼體、一電解質與一至少部分浸入於該電解質中之多層物品；該多層物品包含一第一金屬電流收集器、一與該第一金屬電流收集器電傳導性接觸之第一電極材料、一與該第一電極材料離子傳導性接觸之第二電極材料、一設置於該第一電極材料與該第二電極材料間且與其接觸之多孔性隔板；以及一與該第二電極材料電傳導性接觸之第二金屬電流收集器，其中該多孔性隔板包含一含芳族聚醯亞胺奈米纖維

之奈米網，該奈米網具有一自由表面區域，該自由表面區域之至少一部分包含一二級醯胺，該二級醯胺包含一含一烴基自由基之官能基。

在一實施例中，該官能基進一步包含一含氧、氮或硫之官能基。在一進一步實施例中，該含氧、氮或硫之官能基為一胺基基團。

### 【實施方式】

本發明提供表面改質之芳族聚醯亞胺奈米網，其各式特徵為表面張力改變、新穎之化學官能性與對化學劣化之抵抗力提高。該表面改質之芳族聚醯亞胺奈米網可用於作為過濾介質與在電池中作為隔板，特別是鋰離子電池。

針對本發明之用途，用語「不織（nonwoven）」應使用 ISO 9092 之定義：「一經製造且具有方向性排列或雜亂排列纖維之片體、網體或毛層，其由摩擦力與/或內聚力與/或黏附力所結合，排除紙張與編織、針織、簇絨、縫合合併接結紗（binding yarn）或絲或者以濕式縮絨法氈化之產品，無論是否有額外之縫紉」。纖維可為天然或人造來源者。它們可為短纖或連續絲或者就地形成。用語「奈米網」如本文中所用者，代表不織物品之一子集，其中該纖維係指定為「奈米纖維」，其特徵在於截面直徑小於 1 微米。用於本文之奈米網定義一相對平坦、撓性且多孔之平面結構，且係由鋪設一或多條連續絲所形成。



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

本發明採用之奈米纖維主要由一或多種全芳族聚醯亞胺所組成。舉例而言，本發明採用之奈米纖維可由超過 80 重量百分比的一或多種全芳族聚醯亞胺、超過 90 重量百分比的一或多種全芳族聚醯亞胺、超過 95 重量百分比的一或多種全芳族聚醯亞胺、超過 99 重量百分比的一或多種全芳族聚醯亞胺、超過 99.9 重量百分比的一或多種全芳族聚醯亞胺或 100 重量百分比的一或多種全芳族聚醯亞胺製備而得。

適用於本發明之奈米網可藉由一選自由下列所組成之群組的方法而製成：電吹、電紡或熔吹一聚醯胺酸（PAA）溶液，接著醯亞胺化所製得之 PAA 奈米網。後文所示之特定實施例採用的奈米網係由電吹法製得。藉由電吹聚合物溶液以形成一奈米網的某些細節係描述於 Kim 等人之美國公開專利專請案第 2005/0067732 號。

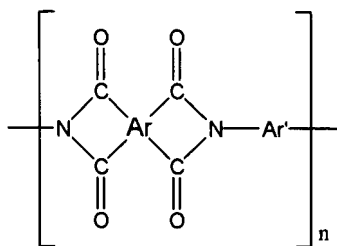
包含芳族聚醯亞胺奈米纖維之奈米網係適用於實施本發明。芳族聚醯亞胺之特徵在於在其聚合物主鏈重複單元中具有至少一個芳族部分（aromatic moiety）。為簡潔起見，如本文中所採用者，應將用語「奈米網」理解為意指「一包含芳族聚醯亞胺奈米纖維之奈米網」。合適之奈米網係藉由醯亞胺化一聚醯胺酸而形成，該聚

醯胺酸的特徵在於在其聚合物主鏈重複單元中具有至少一個芳族部分。一合適之 PAA 係藉由縮聚至少一種甲酸二酐與至少一種二胺而製備，至少其中一者為芳族。

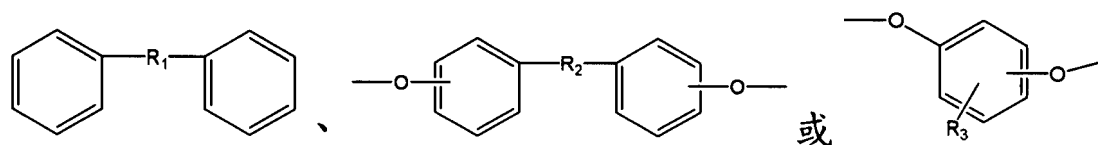
在一實施例中，該芳族聚醯亞胺為一全芳族聚醯亞胺。用語「全芳族聚醯亞胺奈米網」係指一由醯亞胺化一 PAA 奈米網而形成之奈米網，前述 PAA 係藉由縮聚至少一種芳族羧酸二酐與至少一種芳族二胺而製備。在一實施例中，適用於本文之全芳族聚醯亞胺奈米網包含一至少 90% 醯亞胺化之聚醯亞胺，並且其中至少 95% 的聚合物主鏈中之相鄰苯環間的鍵聯係由一共價鍵或一醚鍵聯所達成。至多 25%、較佳至多 20%、最佳至多 10% 的鍵聯可由脂族碳、硫化物、碲、磷化物(phosphide)或膦(phosphone)官能性或其組合所達成。至多 5% 的構成該聚合物主鏈之芳環可具有脂族碳、硫化物、碲、磷化物或膦之環取代基。90% 醯亞胺化意指 90% 的聚醯胺酸前驅物之醯胺酸官能性已轉化為醯亞胺。較佳的是，該全芳族聚醯亞胺未含有脂族碳、硫化物、碲、磷化物或膦。

合適之芳族二酐包括但不限於均苯四羧酸二酐(PMDA)、聯苯四羧酸二酐(BPDA)與其混合物。合適之芳族二胺包括但不限於氧二苯胺(ODA)、1,3-雙(4-氨基苯氧基)苯(RODA)與其混合物。較佳之二酐包括焦蜜石酸二酐、聯苯四羧酸二酐與其混合物。較佳之二胺包括氧二苯胺、1,3-雙(4-氨基苯氧基)苯與其混合物。最佳者為 PMDA 與 ODA。

合適之全芳族聚醯亞胺係以下列結構式描述

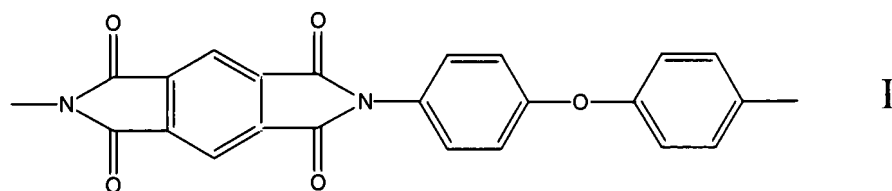


其中  $n \geq 500$ ，較佳為  $y \geq 1000$ ，Ar 與 Ar' 各獨立為形成自一芳族化合物之一芳族自由基，該芳族化合物包括但不限於苯、萘、聯苯、二苯胺、二苯基酮、二苯烯基（其中該烯基包含 1-3 個碳）、二苯磺酮（diphenylsulfonone）、二苯硫醚（diphenylsulfide）、二苯磷（diphenylphosphone）、磷酸二苯酯（diphenylphosphate）、吡啶、



其中 R1、R2 與 R3 獨立為一具有 1-3 個碳之烯基自由基。

在一實施例中，該聚醯亞胺奈米網主要由形成自焦蜜石酸二酐（PMDA）與氧基二苯胺（ODA）之聚醯亞胺奈米纖維所組成，其具有以下列結構代表之重複單元，



聚醯亞胺一般係指形成該重複單元之縮合反應物的名稱。本文將延續此操作方式。因此，該聚醯亞胺主要由結構 I 所代表之重複單元所組成，結構 I 係指稱為 PMDA/ODA。

雖然本文之發明並非僅限於此，但據信聚合方法可影響一芳族聚醯亞胺奈米網之化學惰性。過多二酐會導致具有帶化學活性氫之胺端基的聚醯亞胺。藉由調整其化學計量以使二酐稍微過量，或者藉由以單酐（如鄰苯二甲酐）終端封阻該胺，而將這些活性氫去活化。

先在溶液中製備該聚醯胺酸；一般溶劑為二甲基乙醯胺（DMAC）或二甲基甲醯胺（DMF）。在一適用於實施本發明之方法中，係藉由電吹該聚醯胺酸溶液而形成一奈米網，如 Kim 等人之文獻中所述，詳細內容後述。在另一適用於實施本發明之方法中，係藉由電紡該聚醯胺酸溶液而形成一奈米網，如 Huang et al., Adv. Mat. DOI: 10.1002/adma.200501806 所述。用於本發明之全芳族聚醯亞胺係高度不可溶。本發明之技術人士必須先從聚醯胺酸形成奈米網，之後再醯亞胺化所形成之奈米網。

欲簡便地醯亞胺化所形成之聚醯胺酸奈米網，可先將奈米網在約 100°C 之溫度下在具有氮氣吹洗之真空烘箱中進行溶劑萃取；在萃取後，接著將該奈米網加熱至

300 至 350°C 之溫度歷時約 10 分鐘或更短時間，較佳為 5 分鐘或更短時間，以徹底醃亞胺化該奈米網。根據本文之方法進行醃亞胺化可達到至少 90%，較佳為 100% 的醃亞胺化。在大部分的情形中，分析方法顯示醃亞胺化鮮少可達到 100%，即便是進行長時間的醃亞胺化。為實用的目的起見，當醃亞胺化百分比對時間之曲線的斜率為零時，即視為達到徹底醃亞胺化。

適用於實施本發明之芳族聚醃亞胺奈米網可為所謂的增強型奈米網，其特徵在於結晶度指數為至少 0.2。在一實施例中，該增強型奈米網主要由結晶度指數為至少 0.2 之 PMDA/ODA 奈米纖維所組成。一增強型芳族聚醃亞胺奈米網的特徵在於強度較高、電解質溶劑吸收較低以及電解質溶劑引起的物理性質損失降低，此係相較於對應的未強化芳族聚醃亞胺奈米網。據信該增強型芳族聚醃亞胺奈米網中所觀察到的性質強化至少部分來自於結晶度之增加，此結晶度增加係在製備一增強型奈米網之程序中所發展出來。

適用於本發明之增強型芳族聚醃亞胺奈米網係藉由在一退火範圍內加熱一芳族聚醃亞胺奈米網而製備。退火範圍與材料之組成高度相關。對於 PMDA/ODA 而言，退火範圍為 400 至 500°C。對於 BPDA/RODA 而言，其為約為 200°C；若加熱到 400°C，BPDA/RODA 會分解。一般而言，於本文之方法中，退火範圍開始之溫度係高於其醃亞胺化溫度至少 50°C。針對本發明之目的，一特定芳族聚醃亞胺奈米網之醃亞胺化溫度為低於 500°C 之溫度，在此溫度下在加熱率為 50°C/min 下進

行熱重分析，其熱逸失%/°C 會減少至低於 1.0，較佳為低於 0.5，而精確度為 $\pm 0.005\%$ （以重量%計）以及 $\pm 0.05^\circ\text{C}$ 。該全芳族聚醯亞胺奈米網係在退火範圍中加熱一段 5 秒鐘至 20 分鐘的期間，較佳為 5 秒鐘至 10 分鐘的期間。

在一實施例中，一藉由縮聚自溶液接著電紡該奈米網而製成之 PMDA/ODA 醯胺酸奈米網，係先於真空烘箱中加熱至約  $100^\circ\text{C}$  以移除殘餘溶劑。在溶劑移除後，將該奈米網加熱至在  $300\text{--}350^\circ\text{C}$  範圍之溫度並保持一段低於 15 分鐘的期間，較佳為低於 10 分鐘，最佳為低於 5 分鐘，直到至少 90% 的醯胺官能性已轉化（醯亞胺化）為醯亞胺官能性，較佳為直到 100% 的醯胺官能性已醯亞胺化。而後將如上醯亞胺化之奈米網加熱至在  $400\text{--}500^\circ\text{C}$  範圍之溫度，較佳為在  $400\text{--}450^\circ\text{C}$  範圍，加熱一段 5 秒鐘至 20 分鐘的期間，直到達到結晶度指數為 0.2。

本文所使用的參數「結晶度指數」係指由廣角 X 射線繞射（WAXD）所測得的相對結晶度參數。此 WAXD 掃描係由下列所組成：1）一背景訊號；2）來自有序但非晶質區的散射；3）來自結晶質區的散射。辨識為結晶質峰之峰下積分值對整體掃描區線下積分值扣除背景值的比例即為結晶度指數。

在一態樣中，本發明提供一種包含芳族聚醯亞胺奈米纖維之物品，該奈米網具有一表面，該表面之至少一部分包含一二級醯胺，該二級醯胺包含一含一烴基自由基之官能基。該烴基自由基可為飽和或烯烴不飽和，並且可包括一芳族取代基。在一實施例中，該烴基自由基

為一飽和烴。在一進一步實施例中，該烴為一烷基自由基。在一進一步實施例中，該烷基自由基為一正烷基自由基之形式。在一進一步實施例中，該正烷基自由基之長度範圍為 10 至 30 個碳之間。在又一進一步實施例中，該正烷基自由基之長度為 15 至 20 個碳。

在一實施例中，該官能基進一步包含一含氧、氮或硫之官能基。在一進一步實施例中，該含氧、氮或硫之官能基為一胺基基團。

適用於本文用途之奈米網係由隨機重疊之纖維所構成，其特徵在於具有一自由表面區域。該奈米網之自由表面區域為能夠被一液體或氣體試劑接觸的表面區域。該奈米網之自由表面區域為基本上為各組成纖維之表面區域的加總，扣除因兩或多個纖維重疊而阻擋掉之區域。直接測量自由表面區域的方法係為熟知，諸如氮吸附法、壓汞孔隙儀測定法（mercury porosimetry）與氦比重瓶測定法（helium pycnometry）。針對本發明之目的，一合適聚醯亞胺奈米網的特徵在於孔隙率為介於 20 與 80% 間。在一實施例中，其孔隙率範圍係在 30 至 60% 之間。

在另一態樣中，本發明提供一種用於化學改變一芳族聚醯亞胺奈米網之表面的方法，該方法包含使一芳族聚醯亞胺奈米網接觸一一級胺之溶液，接觸溫度範圍在室溫至 150°C 之間，接觸期間範圍在 1 至 240 分鐘之間，其中該一級胺包含一含一烴基自由基之官能基。該烴基自由基可為飽和或烯烴不飽和，並且可包括一芳族取代基。在一實施例中，該烴基自由基為一飽和烴。在一進

一步實施例中，該烴為一烷基自由基。在一進一步實施例中，該烷基自由基為一正烷基自由基之形式。在一進一步實施例中，該正烷基自由基之長度範圍為 10 至 30 個碳之間。在又一進一步實施例中，該正烷基自由基之長度為 15 至 20 個碳。

在一實施例中，該官能基進一步包含一含氧、氮或硫之官能基。在一進一步實施例中，該含氧、氮或硫之官能基為一胺基基團。

雖然對於該胺溶液之濃度未有特別限制，在實施本發明時發現，在以重量計約 1% 或更低的濃度下，對於該聚醯亞胺奈米網表面幾乎沒有可觀察到之效應。

在醯胺化該聚醯亞胺奈米網表面後，所亟需者為在數個甲苯洗劑中潤洗該如上處理之奈米網以去除未反應之胺。在某些情況下，所亟需者為乾燥該醯胺化之聚醯亞胺奈米網。乾燥在 95°C 下達成。

在本文方法之一實施例中，該一級胺溶液之濃度範圍係在 0.1 至 0.5 M 之間。在一實施例中，該段期間範圍係在 1 至 60 分鐘之間。

適用於形成該脂族胺溶液之溶液包括但不限於 N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、N-甲基吡咯啉酮、甲苯與萘類。在一實施例中，該溶劑為 N,N-二甲基甲醯胺。適用於實施本發明之脂族胺包括但不限於十八胺 (octadecylamine)、十六胺 (hexadecylamine) 或十二胺 (dodecylamine)、己二胺、組織胺、乙二胺。

在另一態樣中，本發明提供一種用於過濾之方法，該方法包含使一固體與一流體之混合物可濕性地碰撞



於一表面改質之聚醯亞胺奈米網的表面，而使該混合物之一富含流體部分輸送通過該表面改質之聚醯亞胺奈米網，而該混合物之一富含固體部分則未輸送通過，並且其中該表面改質之聚醯亞胺奈米網包含一含芳族聚醯亞胺奈米纖維之奈米網，該奈米網具有一自由表面區域，該自由表面區域之至少一部分包含一二級醯胺，該二級醯胺包含一含一烴基自由基之官能基。該烴基自由基可為飽和或烯烴不飽和，並且可包括一芳族取代基。在一實施例中，該烴基自由基為一飽和烴。在一進一步實施例中，該烴為一烷基自由基。在一進一步實施例中，該烷基自由基為一正烷基自由基之形式。在一進一步實施例中，該正烷基自由基之長度範圍為 10 至 30 個碳之間。在又一進一步實施例中，該正烷基自由基之長度為 15 至 20 個碳。

在一實施例中，該官能基進一步包含一含氧、氮或硫之官能基。在一進一步實施例中，該含氧、氮或硫之官能基為一胺基基團。

在該方法之一實施例中，該奈米纖維的特徵在於數量平均直徑小於 1000 nm、甚至小於 800 nm、甚至介於約 50 nm 及 500 nm 之間以及甚至介於約 100 nm 及 400 nm 之間之纖維。在非圓形截面奈米纖維之情形中，本文所用之用語「直徑」係指最大截面尺寸。

在該方法之一實施例中，該芳族聚醯亞胺為一全芳族聚醯亞胺。在一實施例中，該全芳族聚醯亞胺為一 PMDA/ODA。

本文之奈米網相當適用於所謂的深層過濾，以自一流體流中移除細小的微粒物質。在一實施例中，該流體混合物為一帶有微粒物質之氣體且該微粒物質夾帶於該氣體中。在另一實施例中，該流體混合物為一帶有微粒物質之液體且該微粒物質夾帶於該液體中。在一進一步實施例中，該氣體為一氣體混合物。在又一實施例中，該液體為一液體混合物。本發明之表面改質芳族聚醯亞胺奈米網的特徵在於可調整其表面對於一液體之親和力，取決於該二級醯胺之烴基自由基的特定選擇。舉例而言，如比較例 A 所示，一未經醯胺化表面改質之芳族聚醯亞胺奈米網的水接觸角為  $105^\circ$ ，而在實例 9 中，在以十八胺醯加以胺化後，其接觸角為  $146^\circ$ ，指示其疏水性顯著增加。本文之表面改質芳族聚醯亞胺奈米網，係特別適用於在強鹼條件下以及在特徵在於高水蒸氣含量之環境中的過濾應用。本文之表面改質芳族聚醯亞胺奈米網顯示在水蒸氣存在下，其膨脹明顯降低而尺寸不穩定性亦隨之降低。流體之輸送可藉由現有方式如重力、壓力與毛細作用而達成。

在另一態樣中，本發明提供一種過濾裝置，該裝置包含一殼體，該殼體提供有一第一通口以引入一擬分離之混合物，以及一第二通口以排出一濾出流體，該殼體包含一表面改質之聚醯亞胺奈米網，該奈米網係密封設置以使該混合物可濕性地碰撞於該奈米網的表面，而使該混合物之一富含流體部分輸送通過該表面改質之聚醯亞胺奈米網，而該混合物之一富含固體部分則未輸送通過，並且其中該表面改質之聚醯亞胺奈米網包含一含

芳族聚醯亞胺奈米纖維之奈米網，該奈米網具有一自由表面區域，該自由表面區域之至少一部分包含一二級醯胺，該二級醯胺包含一含一烴基自由基之官能基。該烴基自由基可為飽和或烯烴不飽和，並且可包括一芳族取代基。在一實施例中，該烴基自由基為一飽和烴。在一進一步實施例中，該烴為一烷基自由基。在一進一步實施例中，該烷基自由基為一正烷基自由基之形式。在一進一步實施例中，該正烷基自由基之長度範圍為 10 至 30 個碳之間。在又一進一步實施例中，該正烷基自由基之長度為 15 至 20 個碳。

在一實施例中，該官能基進一步包含一含氧、氮或硫之官能基。在一進一步實施例中，該含氧、氮或硫之官能基為一胺基基團。

在該過濾裝置之一實施例中，該奈米纖維的特徵在於數量平均直徑小於 1000 nm、甚至小於 800 nm、甚至介於約 50 nm 及 500 nm 之間以及甚至介於約 100 nm 及 400 nm 之間之纖維。在非圓形截面奈米纖維之情形中，本文所用之用語「直徑」係指最大截面尺寸。

在該過濾裝置之一實施例中，該芳族聚醯亞胺為一全芳族聚醯亞胺。在一實施例中，該全芳族聚醯亞胺為一 PMDA/ODA。

在一實施例中，該過濾裝置進一步包含一剛性支撐構件，以防止該表面改質之芳族聚醯亞胺奈米網因為該奈米網厚度間的壓力差而扭曲變形。該剛性支撐構件為一開放設計結構以容許該濾出流體在流出該奈米網時能夠自由流動。該過濾裝置之一個實施例係示於圖 1。

請參照圖 1，11 為一殼體並定義出一內部空間 12。一合適殼體可由任何適用於特定過濾應用之材料而製成。針對多種應用，不鏽鋼，特別是 316 型為一可接受之殼體材料。如圖所示該殼體提供有一輸入通口 13（擬過濾之混合物係透過該輸入通口而引入至該內部空間 12），以及一輸出通口 14（該濾出流體係藉由該輸出通口而移出）。本文之表面改質芳族聚醯亞胺奈米網 15 係與一剛性支撐構件 16 組合，該剛性支撐件具有一開放結構以形成一濾器構件 17。該濾器構件 17 係設置於該內部空間 12 內以分隔固體與濾出流體，並且係藉由使用密封件 18 而密封固定於其內以防止滲漏。任何該項技術中習知且適用於特定過濾應用的密封裝置皆適用於實施本發明。合適的密封裝置包括 O 形環、墊片（兩者皆為橡膠與金屬）、填隙材料、油脂與類似者。

在以上討論中，應將用語「適用」理解為意指該過濾裝置之結構材料必須考慮擬分離混合物之化學性質以及過濾溫度而選擇，因此一方面該結構材料不會遭受腐蝕、破裂或其他劣化作用，而另一方面可避免該流體流之污染。

在另一態樣中，本發明提供一種多層物品，該多層物品包含一第一電極材料、一第二電極材料與一設置於該第一與第二電極材料間且與其接觸之多孔性隔板，其中該多孔性隔板包含一含複數奈米纖維之奈米網，其中該奈米纖維主要由芳族聚醯亞胺所組成，該奈米網具有一自由表面區域，該自由表面區域之至少一部分包含一二級醯胺，該二級醯胺包含一含一烴基自由基之官能

基。該烴基自由基可為飽和或烯烴不飽和，並且可包括一芳族取代基。在一實施例中，該烴基自由基為一飽和烴。在一進一步實施例中，該烴為一烷基自由基。在一進一步實施例中，該烷基自由基為一正烷基自由基之形式。在一進一步實施例中，該正烷基自由基之長度範圍為 10 至 30 個碳之間。在又一進一步實施例中，該正烷基自由基之長度為 15 至 20 個碳。

在一實施例中，該官能基進一步包含一含氧、氮或硫之官能基。在一進一步實施例中，該含氧、氮或硫之官能基為一胺基基團。

在該過濾裝置之一實施例中，該奈米纖維的特徵在於數量平均直徑小於 1000 nm、甚至小於 800 nm、甚至介於約 50 nm 及 500 nm 之間以及甚至介於約 100 nm 及 400 nm 之間之纖維。在非圓形截面奈米纖維之情形中，本文所用之用語「直徑」係指最大截面尺寸。

在該多層物品之一實施例中，該芳族聚醯亞胺為一全芳族聚醯亞胺。在一實施例中，該全芳族聚醯亞胺為一 PMDA/ODA。

在一實施例中，該第一及第二電極材料為不同者，且本文之多層物品係可用於電池。在另一實施例中，該第一及第二電極材料為相同者，且本文之多層物品係可用於電容器，特別是一類稱為「電子雙層電容器」之電容器。

在一實施例中，該第一電極材料、該隔板以及該第二電極材料係以一層合物之形式彼此黏著接觸。在一實施例中，各電極材料係與一或多種聚合物與其他添加劑

組合以形成一膏，該膏係黏著施用於該具有兩相對表面之奈米網隔板的一表面。可使用壓力及/或熱以形成一黏著層合物。

在一本發明之多層物品可用於鋰離子電池之實施例中，該第一電極材料為一包含一用於 Li 離子之插層材料的負電極材料。在一實施例中，該負電極材料係選自由碳、石墨、煤焦、鈦酸鋰、Li-Sn 合金、Si、C-Si 複合材料與其混合物所組成之群組。在一進一步實施例中，該第二電極材料為一正電極材料，其係選自由鋰鈷氧化物、磷酸鐵鋰、鋰鎳氧化物、磷酸鋁鋰、磷酸鈷鋰、MNC ( $\text{LiMn} (1/3) \text{Co} (1/3) \text{Ni} (1/3) \text{O}_2$ )、NCA ( $\text{Li} (\text{Ni}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{Al}_z) \text{O}_2$ )、鋰錳氧化物與其混合物所組成之群組。

在一實施例中，該多層物品進一步包括至少一個與該第一或第二電極材料之至少一者黏著性接觸之金屬電流收集器。該多層物品較佳為進一步包括一與各該電極材料黏著性接觸之金屬電流收集器。

在本發明多層物品之一進一步實施例中，該電極材料之至少一者係塗布於一作為一電流收集器之非多孔性金屬片上。在一較佳實施例中，兩電極材料皆如上塗布。在本文之電化學電池單元的電池實施例中，該金屬電流收集器包含不同金屬。在本文之電化學電池單元的電容器實施例中，該金屬電流收集器包含相同金屬。適用於本發明之金屬電流收集器較佳為金屬箔。

圖 2 描繪本發明多層物品之一個實施例。請參照圖 2，其中所描繪之本發明多層物品包一多孔性奈米網隔

板 21，其主要由聚醯亞胺奈米纖維（主要由一全芳族聚醯亞胺所組成）所組成並設置於一負電極 22 與一正電極 23 間，各電極係分別沉積於一非多孔性導電金屬箔 24a 與 24b 上。在一實施例中，該負電極 22 包含碳，較佳為石墨，而該金屬箔 24a 為銅箔。在另一實施例中，該正電極 23 為鋰鈷氧化物、磷酸鐵鋰或鋰錳氧化物，而該金屬箔 24b 為鋁箔，並且其中該奈米網具有一自由表面區域，該自由表面區域之至少一部分包含一二級醯胺，該二級醯胺包含一含一烴基自由基之官能基。該烴基自由基可為飽和或烯烴不飽和，並且可包括一芳族取代基。在一實施例中，該烴基自由基為一飽和烴。在一進一步實施例中，該烴基自由基為一烷基自由基。在一進一步實施例中，該烷基自由基為一正烷基自由基之形式。在一進一步實施例中，該正烷基自由基之長度範圍為 10 至 30 個碳之間。在又一進一步實施例中，該正烷基自由基之長度為 15 至 20 個碳。

在一實施例中，該多層物品包含

一第一層，其包含一第一金屬電流收集器；

一第二層，其包括該與該第一金屬電流收集器黏著性接觸之第一電極材料；

一第三層，其包含該與該第一電極材料黏著性接觸之芳族聚醯亞胺奈米網，其中該奈米網具有一自由表面區域，該自由表面區域之至少一部分包含一二級醯胺，該二級醯胺包含一含一烴基自由基之官能基。

一第四層，其包含一黏著性接觸該芳族聚醯亞胺奈米網之第二電極材料。

以及，

一第五層，其包含一黏著性接觸該第二電極材料之第二金屬電流收集器。

該烴基自由基可為飽和或烯烴不飽和，並且可包括一芳族取代基。在一實施例中，該烴基自由基為一飽和烴。在一進一步實施例中，該烴為一烷基自由基。在一進一步實施例中，該烷基自由基為一正烷基自由基之形式。在一進一步實施例中，該正烷基自由基之長度範圍為 10 至 30 個碳之間。在又一進一步實施例中，該正烷基自由基之長度為 15 至 20 個碳。

在一實施例中，該官能基進一步包含一含氧、氮或硫之官能基。在一進一步實施例中，該含氧、氮或硫之官能基為一胺基基團。

在一實施例中，該第一層為銅箔，而該第二層為碳，較佳為石墨。在一進一步實施例中，該第三層之芳族聚醯亞胺奈米網為一增強型芳族聚醯亞胺奈米網。在一進一步實施例中，該第三層之芳族聚醯亞胺奈米網為一全芳族聚醯亞胺奈米網。在一進一步實施例中，該第三層之全芳族聚醯亞胺奈米網為一增強型全芳族聚醯亞胺奈米網。在一進一步實施例中，該第三層之全芳族聚醯亞胺奈米網為 PMDA/ODA。在一進一步實施例中，該第三層之 PMDA/ODA 奈米網為增強型 PMDA/ODA 奈米網。在另一實施例中，該第四層為鋰鈷氧化物，而該第五層為鋁箔。



在一實施例中，該第一層為銅箔，該第二層為碳，較佳為石墨，該第三層為一主要由 PMDA/ODA 奈米纖維所組成之奈米網，該第四層為鋰鈷氧化物而該第五層為鋁箔，並且其中該奈米網具有一自由表面區域，該自由表面區域之至少一部分包含一二級醯胺，該二級醯胺包含一含一烴基自由基之官能基。該烴基自由基可為飽和或烯烴不飽和，並且可包括一芳族取代基。在一實施例中，該烴基自由基為一飽和烴。在一進一步實施例中，該烴為一烷基自由基。在一進一步實施例中，該烷基自由基為一正烷基自由基之形式。在一進一步實施例中，該正烷基自由基之長度範圍為 10 至 30 個碳之間。在又一進一步實施例中，該正烷基自由基之長度為 15 至 20 個碳。

在一實施例中，該官能基進一步包含一含氧、氮或硫之官能基。在一進一步實施例中，該含氧、氮或硫之官能基為一胺基基團。

在一進一步實施例中，該箔之兩側係以該正或負電活性材料塗布。此讓一任意大小-與電壓之稜柱型堆疊能夠迅速形成，其係藉由以本文之芳族聚醯亞胺奈米網與該具有兩側之箔交替層疊而達成，如圖 3 所繪示。如圖所繪示之堆疊一般設置於一殼體 31 中，該殼體係填充有一電解質溶液 32。該堆疊包含複數互相連接之本發明多層物品，該多層物品如圖 2 所繪示。請參照圖 3，複數多孔性聚醯亞胺奈米網隔板 21 係與交替之負電極層 22 與正電極層 23 堆疊。在一實施例中，該負電極材料 22 為碳，較佳為石墨，且沉積於銅箔 24a 之兩側，

而該該正電極材料 23 為鋰鈷氧化物且沉積於鋁箔 24b 之兩側，並且其中該奈米網具有一自由表面區域，該自由表面區域之至少一部分包含一二級醯胺，該二級醯胺包含一含一烴基自由基之官能基。該烴基自由基可為飽和或烯烴不飽和，並且可包括一芳族取代基。在一實施例中，該烴基自由基為一飽和烴。在一進一步實施例中，該烴為一烷基自由基。在一進一步實施例中，該烷基自由基為一正烷基自由基之形式。在一進一步實施例中，該正烷基自由基之長度範圍為 10 至 30 個碳之間。在又一進一步實施例中，該正烷基自由基之長度為 15 至 20 個碳。

在一實施例中，該官能基進一步包含一含氧、氮或硫之官能基。在一進一步實施例中，該含氧、氮或硫之官能基為一胺基基團。

本發明物品之另一實施例如圖 4a 所示。請參照圖 4a，本發明物品包含適用於本發明之多孔性奈米網隔板 21，其主要由一全芳族聚醯亞胺之奈米纖維所組成，且係設置於一負電極 22 與一正電極 23 間，各電極係直接沉積該奈米網之相對兩側上，並且其中該奈米網具有一自由表面區域，該自由表面區域之至少一部分包含一二級醯胺，該二級醯胺包含一含一烴基自由基之官能基。該烴基自由基可為飽和或烯烴不飽和，並且可包括一芳族取代基。在一實施例中，該烴基自由基為一飽和烴。在一進一步實施例中，該烴為一烷基自由基。在一進一步實施例中，該烷基自由基為一正烷基自由基之形式。在一進一步實施例中，該正烷基自由基之長度範圍為

10 至 30 個碳之間。在又一進一步實施例中，該正烷基自由基之長度為 15 至 20 個碳。

該電極材料係藉由該項技術中熟知的方法沉積於該奈米網上，包括膏壓出、印刷。在一實施例中，該負電極包含碳，較佳為石墨。在另一實施例中，該正電極包含鋰鈷氧化物、磷酸鐵鋰或鋰錳氧化物，較佳為鋰鈷氧化物。

圖 4a 組態之一進一步實施例係繪示於圖 4b，其中一層金屬箔 24 係加入至圖 4a 之結構，如圖所示。在一較佳實施例中，圖 4b 之多層結構係經過積層，以提供緊密的表面對表面接觸並在該些層間形成黏著。

在另一態樣中，本發明提供一種電化學電池單元，該電池單元包含一設置於其中之殼體、一電解質與一至少部分浸入於該電解質中之多層物品；該多層物品包含一第一金屬電流收集器、一與該第一金屬電流收集器電傳導性接觸之第一電極材料、一與該第一電極材料離子傳導性接觸之第二電極材料、一設置於該第一電極材料與該第二電極材料間且與其接觸之芳族聚醯亞胺奈米網隔板；以及一與該第二電極材料電傳導性接觸之第二金屬電流收集器，其中該芳族聚醯亞胺奈米網隔板包含一含複數奈米纖維之奈米網，其中該奈米纖維主要由一芳族聚醯亞胺所組成，該奈米網具有一自由表面區域，該自由表面區域之至少一部分包含一二級醯胺，該二級醯胺包含一含一烴基自由基之官能基。

該烴基自由基可為飽和或烯烴不飽和，並且可包括一芳族取代基。在一實施例中，該烴基自由基為一飽和

烴。在一進一步實施例中，該烴為一烷基自由基。在一進一步實施例中，該烷基自由基為一正烷基自由基之形式。在一進一步實施例中，該正烷基自由基之長度範圍為 10 至 30 個碳之間。在又一進一步實施例中，該正烷基自由基之長度為 15 至 20 個碳。

在一實施例中，該官能基進一步包含一含氧、氮或硫之官能基。在一進一步實施例中，該含氧、氮或硫之官能基為一胺基基團。

在該過濾裝置之一實施例中，該奈米纖維的特徵在於數量平均直徑小於 1000 nm、甚至小於 800 nm、甚至介於約 50 nm 及 500 nm 之間以及甚至介於約 100 nm 及 400 nm 之間之纖維。在非圓形截面奈米纖維之情形中，本文所用之用語「直徑」係指最大截面尺寸。

在該電化學電池單元之一實施例中，該芳族聚醯亞胺為一全芳族聚醯亞胺。在一實施例中，該全芳族聚醯亞胺為一 PMDA/ODA。

在本文之電化學電池的一實施例中，該多層物品之第一層為銅箔並其第二層為碳，較佳為石墨。在本文之電化學電池的一進一步實施例中，該第三層之芳族聚醯亞胺奈米網隔板包含一增強型全芳族聚醯亞胺奈米網。在一進一步實施例中，該第三層之芳族聚醯亞胺奈米網隔板包含一全芳族聚醯亞胺奈米網。在一進一步實施例中，該第三層之全芳族聚醯亞胺奈米網隔板包含一增強型全芳族聚醯亞胺奈米網。在一進一步實施例中，該第三層之全芳族聚醯亞胺奈米網包含 PMDA/ODA。在一進一步實施例中，該第三層之 PMDA/ODA 奈米網

隔板包含一增強型 PMDA/ODA 奈米網。在另一實施例中，該第四層為鋰鈷氧化物，且該第五層為鋁箔。

在一實施例中，該第一層為銅箔；該第二層為碳，較佳為石墨，該第三層為一主要由 PMDA/ODA 奈米纖維所組成之奈米網，該第四層為鋰鈷氧化物；而該第五層為鋁箔，並且其中該奈米網具有一自由表面區域，該自由表面區域之至少一部分包含一二級醯胺，該二級醯胺包含一含一烴基自由基之官能基。

該烴基自由基可為飽和或烯烴不飽和，並且可包括一芳族取代基。在一實施例中，該烴基自由基為一飽和烴。在一進一步實施例中，該烴為一烷基自由基。在一進一步實施例中，該烷基自由基為一正烷基自由基之形式。在一進一步實施例中，該正烷基自由基之長度範圍為 10 至 30 個碳之間。在又一進一步實施例中，該正烷基自由基之長度為 15 至 20 個碳。

在一實施例中，該官能基進一步包含一含氧、氮或硫之官能基。在一進一步實施例中，該含氧、氮或硫之官能基為一胺基基團。

在本文之電化學電池單元的一實施例中，該第一與第二電極材料為不同者，且本文之電化學電池單元為一電池，較佳為一鋰離子電池。在本文之電化學電池單元之另一實施例中，該第一與第二電極材料為相同者，且本文之電化學電池單元為一電容器，較佳為一電子雙層電容器。當本文提及電極材料為相同者時，代表該等電極材料包含相同化學組成。然而，其於某些結構成分如粒徑上可能不同。

請參照圖 3，當該層疊堆疊（如圖 3 所示）置放於一液密殼體 31 中時，即形成本發明之電化學電池單元，該殼體可為一金屬「罐體」且含有一液體電解質 32。在一進一步實施例中，該液體電解質包含一有機溶劑與一可溶於其中之鋰鹽。在一進一步實施例中，該鋰鹽為  $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$  或  $\text{LiClO}_4$ 。在又一進一步實施例中，該有機溶劑包括一或多種碳酸烷酯。在一進一步實施例中，該一或多種碳酸烷酯包括一碳酸仲乙酯與碳酸二甲酯之混合物。鹽與溶劑濃度之最佳範圍可依所採用之特定材料以及預期之使用條件而變化；例如，依預期的操作溫度。在一實施例中，該溶劑為 70 體積份的碳酸仲乙酯與 30 體積份的碳酸二甲酯，而該鹽為  $\text{LiPF}_6$ 。或者，該電解質鹽可包含六氟磷酸鋰、雙三氟甲基磺酰胺鋰、雙（草酸）硼酸鋰（lithium bis（oxalate）boronate）、二氟草酸硼酸鋰或者多氟化陰離子團（cluster anion）之  $\text{Li}^+$  鹽或這些物質之組合。

或者，該電解質溶劑可包括碳酸仲丙酯、乙二醇或聚（乙二醇）之酯、醚或三甲基矽烷衍生物或這些物質之組合。此外，該電解質可含有已知可改良  $\text{Li}$  離子電池之性能或穩定性的各式添加劑，例如回顧於 K. Xu in Chem. Rev., 104, 4303（2004），以及 S.S. Zhang in J. Power Sources, 162, 1379（2006）中者。

關於該層疊堆疊，圖 3 所繪示之堆疊可由圖 2 所繪示之多層物品所取代。亦出現但未顯示者為一用於連接該電池單元至一外部電負載或充電裝置之裝置。合適的

裝置包括細線、極柄、連接器、插頭、夾子與任何通常用於產生電連接之此類裝置。

若該堆疊中的個別電池單元係以串聯方式彼此電性連接，由正到負，則該堆疊之輸出電壓等於各電池單元之合併電壓。若組成堆疊的個別電池單元係以並聯方式彼此電性連接，則該堆疊之輸出電壓等於單一電池單元之電壓。電機領域之一般技藝人士可知何時串聯排列才適當，而何時並聯排列才適當。

鋰離子電池有許多種形式，包括圓柱型、稜柱型、袋型、捲繞型和積層型。發現鋰離子電池可用於各式不同應用（例如消費性電子、電力工具與油電混合車輛）。鋰離子電池之製造方法與其他電池如 NiCd 及 NiMH 相似但更為敏感，因為 Li 離子電池中所使用材料的反應性。

適用於本發明一實施例之鋰離子電池單元中的正及負電極彼此形式相似，且係以類似製程於類似或相同的設備上製造。在一實施例中，活性材料係塗布於一金屬箔之兩側，較佳為 Al 箔或 Cu 箔，其作為電流收集器，藉此傳導進出電池單元之電流。在一實施例中，係將石墨碳塗布於銅箔上以製備負電極。在一實施例中，係將鋰金屬氧化物（例如  $\text{LiCoO}_2$ ）塗布於 Al 箔上以製備正電極。在一進一步實施例中，將如上塗布之箔捲繞於大型捲軸上，並將其於  $100\text{-}150^\circ\text{C}$  範圍之溫度下乾燥，之後再送入一乾燥室中進行電池單元製造。

請參照圖 5，針對各電極，該活性材料 51 係與一黏結劑溶液 52 以及導電填充劑 53（如乙炔碳）組合。

將如上形成的組合物透過一精確調節器 54 進料至一混合槽 55，並於其中進行混合直到產生一均勻外觀。適合的黏結劑包括但不限於聚（二氟亞乙烯）均聚物和共聚物、苯乙烯丁二烯橡膠、聚四氟乙烯以及聚醯亞胺。而後將該如上形成之漿體重力進料或壓力進料至一泵 56，其將此漿體壓送通過一濾器 57，並再送至一塗布頭 58。該塗布頭沉積一受控量的漿體於一移動金屬箔 59 之表面，該金屬箔係由一進料輥 510 進料。將如上塗布之箔藉由一系列的輥 511 輸送通過一烘箱 512，其設定在 100 至 150°C。一設置在該烘箱入口之刀口 513 係位於該箔上方之一可調整距離；藉此形成之電極厚度係藉由調整該刀口與該箔之間隙而調整。在該烘箱中，該溶劑一般係透過一溶劑回收單元 514 而揮發。之後將如上乾燥之電極輸送至一捲繞輥 515。

乾燥後的電極厚度範圍一般在 50 至 150 微米之間。若所亟需者為在該箔兩側皆產生一塗布，則將如上形成之單側塗布箔進料至該塗布機中，但將未塗布側則設置用於接收該漿體沉積。在塗布後，接著將如上形成之電極壓延，並選擇性地將其切成用於不同尺寸電池之窄帶。箔帶邊緣的任何毛邊均可能在電池單元中造成內部短路，因此裁切機必須非常精密地製造並維護。

在本發明電化學電池單元之一實施例中，本文之電極組套件為一用於圓柱型電池單元之螺旋捲繞結構。一適用於螺旋捲繞電極組套件之結構係示於圖 6。在另一實施例中，本文之電極組套件為一類似於圖 3 中者之堆疊結構，其適用於稜柱型電池單元。稜柱型電池單元亦



可製成為捲繞形式。在稜柱型電池單元之情形中，該捲繞式電池單元係壓製成一矩形結構，之後將其推入一矩形殼體中。

為形成本發明之一 Li 離子電池單元的圓柱型實施例，該電極組零件係先捲繞為一如圖 6 所繪示之螺旋結構。然後將一極柄施加在該電極邊緣以連接該電極與其對應之端子。在高功率電池單位之情形中，所亟需者為使用複數沿著電極帶邊緣焊接之極柄來運載高電流。之後將該極柄焊接至該罐體，並將該螺旋捲繞之電極組零件插入一圓柱型殼體中。然後將該殼體密封，但留下一個開口用於將電解質注入殼體中。之後將電解質填充至電池單元，並將電池單元密封。該電解質通常為鹽（LiPF<sub>6</sub>）與碳酸酯基溶劑之混合物。

電池單元之組裝較佳為在一「乾燥室」內進行，因為該電解質會與水反應。濕氣會導致 LiPF<sub>6</sub> 水解而形成 HF，其可劣化電極並對電池單元之性能產生不良影響。

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

在另一態樣中，本發明提供一種電化學雙層電容器（EDLC）。EDLC 為能量儲存裝置，其具有可高達數法拉的電容。在雙層電化學電容器中之電荷儲存為一表面現象，其發生在該電極（一般為碳）與該電解質間之界

面上。在本文之雙層電容器中，本文之芳族聚醯亞胺奈米網係作為一隔板，其藉由維持該電解質與該電極間的緊密接觸而吸收並保留該電解質。作為該隔板之本文芳族聚醯亞胺奈米網的角色為用以電性隔絕該正電極與該負電極，以利於在充放電期間傳送該電解質中之離子。電化學雙層電容器一般製成一圓柱型捲繞設計，在其中兩個碳電極與隔板係捲繞在一起，該芳族聚醯亞胺奈米網隔板具有高強度以防止兩個電極間之短路。

以下進一步透過特定實施例說明本發明，唯本發明並不受其所限定。

#### 實例 1 至 8 及比較例 A

##### 聚合物製備

[HMT E115199-39PI = 聚合物 21109，旋紡 SF44P1DBX001D15IR20IM501]

將在 DMF 溶劑中之 PMDA 與 ODA 聚醯胺酸依照工業標準方法以及過量 ODA 製備，以達到 97% 的化學計量與以重量計 23% 的固體。將該聚醯胺酸利用以重量計 0.04% 的鄰苯二甲酐進行終端封阻（需要確認終端封阻劑之重量百分比）。

##### 奈米網製備

將如上製備之 PAA 溶液倒入至圖 7 所繪示之裝置中。圖 7 繪示一合適電吹裝置之實施例。將該聚醯胺酸溶液旋紡（spun）為一奈米纖維網（依吾人之臨時申請案所述之電吹程序），其係在 5.5 bar 之溶液壓力下在 34

°C 之溫度下與 55°C 之程序氣體溫度下及以 5833 公尺/分鐘之速度進行。所得奈米網厚度為 21-26 微米且孔隙率為 63%。

再參照圖 7，使該奈米網 105 通過一熱風乾燥機閃爍瓶 107 在 180°C 下歷時 1.13 分鐘。而後將如上乾燥之奈米網捲繞為一卷。然後將如上製備之聚醯胺酸奈米網解繞，接著藉由在 Glenro 中波段紅外線烘箱中加熱至約 325°C 之溫度歷時 0.87 分鐘以醯亞胺化，並且再次捲繞。而後將該網解繞並在 BF Perkins 壓延機上壓延，此壓延係在每線性英吋 2700 磅之壓力下在一不鏽鋼壓延輥與一棉布覆蓋壓延輥間進行，然後再次捲繞。然後將該經壓延網解繞、在約 450°C 下進行第二次熱處理 2.6 分鐘，並且再次捲繞。

#### 醯胺化與測試結果

將如上製備之八個聚醯亞胺奈米纖維網的樣品（各秤重為約略 35 mg）加入至 5.0 gm 十八胺（Aldrich 305391）在 100 mL 的無水 N,N 二甲基甲醯胺（DMF）（Aldrich 227056）中之預熱溶液中，其加入係在氮中於配備有加熱包之 Pyrex 器皿中進行。在表 1 中所指出的各期間後，在所指出之溶液溫度下，將一個樣品移出並在甲苯中潤洗四次，並於真空烘箱中在 95°C 下在減壓下乾燥 1 小時。保留一個未經處理之起始材料樣品以供比較。

針對各樣品，其衰减反射紅外線光譜（ATR/IR）顯示十八基基團結合在樣品表面上，如在 2920 cm<sup>-1</sup> 的吸

收峰所指示者(由於脂族 CH 伸縮模式),相對於在 3092  $\text{cm}^{-1}$  之吸收峰(由於芳族 CH 伸縮模式)。該脂族基團之結合亦伴隨在 3360  $\text{cm}^{-1}$  形成寬廣吸收,此與一二級醯胺之形成一致。如該表中所歸納者,這些量測值顯示在前 60 分鐘後反應速率顯著降低。

如表 1 中所示,隨著十八胺的結合增加,在該奈米網上之去離子水靜態接觸角由 104.7°增加至 146.8°,顯示一高度疏水性表面,而其質量僅增加 2.5%,此對應於 0.039 當量的十八醯胺基團/聚醯亞胺莫耳。雖然未對本發明之範疇產生限制,但據信此數據係與一模式結果一致,在該模式中反應主要發生在該奈米纖維之表面並該聚醯亞胺纖維之核心相對未受改變。

| 表 1                                                              |        |        |                          |               |
|------------------------------------------------------------------|--------|--------|--------------------------|---------------|
| 實例                                                               | 溫度(°C) | 時間(分鐘) | (CH <sub>2</sub> ) Abs.* | 接觸角<br>Θ (靜態) |
| 比較例 A                                                            | 23     | 0      | 5.00E-04                 | 104.7         |
| 1                                                                | 120    | 1      | 4.06E-03                 |               |
| 2                                                                | 130    | 5      | 2.92E-03                 |               |
| 3                                                                | 133    | 10     | 6.24E-03                 |               |
| 4                                                                | 130    | 30     | 1.48E-02                 |               |
| 5                                                                | 130    | 60     | 1.31E-02                 |               |
| 6                                                                | 125    | 120    | 1.31E-02                 | 136.6         |
| 7                                                                | " "    | 67     | 1.24E-02                 | 128.0         |
| 8                                                                | " "    | 180    | 1.53E-02                 | 137.9         |
| 9                                                                | " "    | 240    | 2.13E-02                 | 146.8         |
| * 在 2920 $\text{cm}^{-1}$ 的吸收(正規化為在 3092 $\text{cm}^{-1}$ 芳族 CH) |        |        |                          |               |
|                                                                  |        |        |                          |               |

將比較例 A 與實例 9 之多份試樣以掃描式電子顯微鏡檢驗，如分別示於圖 8a 與 8b 中者。在纖維形態或組織間隙中並未發現到可歸因於以十八胺處理的差異。

實例 10 與 11：以正烷胺加以部分醯胺化之聚醯亞胺奈米網。

將 5 g 的正十二胺溶於 100 mL 的 DMF 溶劑中。將實例 1 之聚醯亞胺奈米網樣品在 50°C 下浸入於該溶液中分別歷時 1 小時與 20 小時的期間。將樣品同時浸入、在不同時間間隔後移出，之後以異丙醇潤洗三次。掃描式電子顯微鏡揭示其纖維形態相較於未經反應之控制組未有改變。

漫射反射率紅外線光譜顯示在 2852 與 2919  $\text{cm}^{-1}$  的吸收峰，此確認有脂族基團。在 1545、1650 與 3267  $\text{cm}^{-1}$  的吸收峰確認有二級醯胺基團。該反應產物之紅外線光譜在 1700 與 1500  $\text{cm}^{-1}$  保有原有聚醯亞胺之強吸收峰，意味著該醯胺化反應主要限制在該奈米纖維表面之一薄層聚合物。

實例 12 與 13：以正烷胺加以部分醯胺化之聚醯亞胺奈米網。

製備以重量計 5% 的正十六胺在 DMF 中之溶液。將實例 1 之聚醯亞胺奈米網樣品在 50°C 下浸入於該溶液分別歷時 1 小時與 20 小時的期間，而後以異丙醇潤洗三次。掃描式電子顯微鏡揭示其纖維形態相較於未經反應之控制組未有改變。漫射反射率紅外線光譜顯示在

2852 與 2919  $\text{cm}^{-1}$  的吸收峰，此確認有脂族基團。在 1545、1650 與 3267  $\text{cm}^{-1}$  的吸收峰確認有二級醯胺基團。該反應產物之紅外線光譜在 1700 與 1500  $\text{cm}^{-1}$  保有原有聚醯亞胺之強吸收峰，意味著該醯胺化反應主要限制在該奈米纖維表面之一薄層聚合物。

#### 實例 14-17 與比較例 B-D

從實例 10-13 之醯胺化奈米網切出兩個  $1" \times 3"$  寬之條帶，並且在  $90^\circ\text{C}$  下於真空烘箱中乾燥整夜。將如上乾燥之試樣結合至電化學鈕扣型電池。

使用組件組裝 Li 離子鈕扣型電池 (CR232) 如下，該些組件係在  $90^\circ\text{C}$  下於真空室中乾燥整夜。電極係得自 Pred Materials International, NY, NY 10165。該陽極與陰極分別包含塗布在 Cu 箔上之天然石墨以及塗布在 Al 箔上之一層  $\text{LiCoO}_2$ 。該電解質包含在碳酸甲基乙酯與碳酸仲乙酯之 70:30 混合物中之 1 莫耳濃度  $\text{LiPF}_6$  (Ferro Corp., Independence, OH 44131)。

陽極與陰極係以單一層之實例 10-13 醯胺化聚醯亞胺奈米網其中一者分隔，此層厚度為 15-25 微米。將如上組裝之 Li 離子鈕扣型電池連接至一電池測試機 (Series 4000, Maccor Inc., 2805 W. 40th St., Tulsa, OK 74107) 並藉由在 0.25 mA 下從 2.75 至 4.2V 循環三次而加以活化。接著在 2.5 mA 下進行 250 次循環以量測容量保持率。在 10C 量測從 4.2 至 2.75 之放電容量以測定速率能力，其中 C 代表在剛好 1 小時中回復總電池單

元容量所需的電流。將第 250 次循環時的容量視為電池單元穩定性之指標。

結果係歸納於表 2。

| 表 2                                                |                |                |                |                           |                    |
|----------------------------------------------------|----------------|----------------|----------------|---------------------------|--------------------|
|                                                    |                |                |                | 在 23℃ 下之放電容量 (mAh)        |                    |
| 實例                                                 | Mazur Notebook | 表面官能性<br>或塗布   | 溶液浸泡時間<br>(分鐘) | 在 1C Rate 時的<br>第 250 次循環 | 在 10C Rate<br>時的損失 |
| 比較例 B                                              | E115199-96B    | 無 <sup>1</sup> | 0              |                           | 30-35%             |
| 比較例 C                                              | E115199-104A   | 無 <sup>2</sup> | 0              |                           | 38-40%             |
| 比較例 D                                              | E115199-45     | 無 <sup>3</sup> | 0              | 2.08                      |                    |
| 14                                                 | E115199-99A1   | 正十二醯胺          | 1              | 1.94                      | 38%                |
| 15                                                 | E115199-99A20  | " "            | 20             | 2.07                      | 64%                |
| 16                                                 | E115199-99B1   | 正十六醯胺          | 1              | 1.97                      | 28%                |
| 17                                                 | E115199-99B20  | " "            | 20             | 2.02                      | 43%                |
| 1 - HMT-061009-25-1 (26 μm, 孔隙率 63%)               |                |                |                |                           |                    |
| 2 - P1-DBX-001-D15-IR20-02-IM5-01 (21 μm, 孔隙率 60%) |                |                |                |                           |                    |
| 3 - SF-44-DCQ-001-IR550-N6C                        |                |                |                |                           |                    |

## 實例 18-21

### 聚(醯胺酸)溶液 2 (PAA2)

製備一在 DMF 中之 PMDA / ODA 聚醯胺酸並達到 97% 的化學計量與以重量計 23.5% 的固體。將該醯胺酸利用以重量計 0.04% 的鄰苯二甲酐進行終端封阻 (需要確認)。

### 奈米網 # 2 (NW-2)

將如上製備之 PAA 溶液倒入至圖 7 所繪示之裝置中。圖 7 繪示一合適電吹裝置之實施例。將該聚醯胺酸溶液旋紡為一奈米纖維網 (依吾人之臨時申請案所述之

電吹程序)，其係在 5.5 bar 之溶液壓力下在 37°C 之溫度下與 72°C 之程序氣體溫度下及以 5833 公尺/分鐘之速度進行。

之後手動解繞奈米網，並利用手動式滾刀切斷器將其裁切成約 12" 長且 10" 寬的手抄片 (hand sheet)。所得奈米網的特徵在於孔隙率為  $85 \pm 5\%$ ，且基重為  $18 \pm 2$  g/m<sup>2</sup>。

實例 18 與比較例 E --以組織胺加以部分醯胺化之聚醯亞胺奈米網

將如上形成之奈米網的  $2 \times 2$ " 樣品加以醯亞胺化並在空氣對流箱中在 350°C 下退火兩分鐘，並在 450°C 下退火兩分鐘。將如上醯亞胺化與退火之樣品與 10 mL 的氯化甲烷放置於 20 mL 玻璃閃爍瓶中，並在 Branson 聲波處理浴 (sonication bath) 中進行聲波處理 15 分鐘。將如上聲波處理之樣品移出並在氮中於真空烘箱中在 100°C 下乾燥 10 分鐘。

將組織胺 (Aldrich) 溶液製備於 100 mL 玻璃燒杯中，其濃度為 0.06 M (在乙醇中)。將固體組織胺加入至該玻璃燒杯中並伴隨攪拌將乙醇加入以達到最終濃度為 0.06 M。將如上乾燥之奈米網在 50°C 下浸泡於該組織胺溶液 1 小時。將如上浸泡之奈米網樣品移出、在氮中於真空烘箱中在 100°C 下乾燥 10 分鐘，隨後放置於填充有 10 mL 乙醇之閃爍瓶中，並在 Branson 聲波處理浴 (sonication bath) 中進行聲波處理 15 分鐘。將如上聲波處理之樣品移出並在氮中於真空烘箱中在 100°C



下乾燥 10 分鐘。藉由 FTIR 分析以及衰減全反射 (attenuated total reflectance, ATR) 附件確認醯胺化表面產物存在，此係藉由在  $2920\text{ cm}^{-1}$  與  $2850\text{ cm}^{-1}$  之特徵吸收出現而確認。並進行接觸角分析。該未經醯胺化奈米網控制組 (比較例 E) 顯示其靜態水接觸角為  $150^\circ \pm 4^\circ$ ，而經組織胺處理之樣品則顯示其靜態水接觸角為  $0^\circ$ 。觀察到水滴會徹底滲入該結構中。各數據點係至少三次試驗之平均。

實例 19：以 N,N 二乙基乙二胺加以部分醯胺化之聚醯亞胺奈米網。

在更多實例 18 奈米網之  $2 \times 2$ " 樣品上重複實例 18 之程序，除了實例 18 之  $0.06\text{ M}$  組織胺溶液係由  $0.086\text{ M}$  的 N,N-二乙基乙二胺 (Aldrich) 在乙醇中之溶液所取代。藉由 FTIR 分析以及衰減全反射附件確認醯胺化表面產物存在，此係藉由在  $2920\text{ cm}^{-1}$  與  $2850\text{ cm}^{-1}$  之特徵吸收出現而確認。經 N,N-二乙基乙二胺處理之樣品顯示其靜態水接觸角為  $0^\circ$ 。

實例 20：以己二胺加以部分醯胺化之聚醯亞胺奈米網。

在更多實例 18 奈米網之  $2 \times 2$ " 樣品上重複實例 18 之程序，除了實例 18 之  $0.06\text{ M}$  組織胺溶液係由  $0.05\text{ M}$  的己二胺 (Aldrich) 在乙醇中之溶液所取代，並且其浸泡時間為 20 小時而非實例 18 的 1 小時。藉由 FTIR 分析而確認醯胺化表面產物存在，如實例 18 中者。並進

行接觸角分析。經己二胺處理之樣品顯示其靜態水接觸角為  $0^{\circ}$ 。

#### 實例 21：

將分別依實例 18、19 與 20 製備之各醯胺化奈米網樣品的一份 6 mg (約  $2\text{ cm} \times 2\text{ cm}$ ) 等分試樣，以及未經醯胺化控制組的一份 6 mg 等分試樣個別填充至 2 mL 巴斯德滴管 (pasteur pipette) 中。將 0.20 mL 的去離子水等分試樣加入至各滴管中，並且記錄水流過該奈米網填充管柱所需的時間。在 24 小時後，已經沒有水流過裝有該控制組樣品之滴管。水在 10 分鐘內即徹底流過以實例 18、19 與 20 中所製備之材料填充的滴管。

#### 【圖式簡單說明】

圖 1 描繪本發明過濾裝置之一個實施例。

圖 2 描繪本發明多層物品之一個實施例。

圖 3 描繪本發明多層物品之一個稜柱型複室實施例。

圖 4a 與 4b 為本發明多層物品之進一步實施例的示意圖。

圖 5 為一種適用於製備本發明多層物品之裝置的示意圖。

圖 6 為本發明多層物品之一個螺旋型實施例。

圖 7 為一種用於製備該聚醯亞胺奈米網之電吹裝置的示意圖，該奈米網適用於實施本發明。

圖 8a 顯示一未經醯胺化之聚醯亞胺奈米網的掃描式電子顯微圖。圖 8a 顯示一已經醯胺化之聚醯亞胺奈米網的掃描式電子顯微圖。

【主要元件符號說明】

- 11... 殼體
- 12... 內部空間
- 13... 輸入通口
- 14... 輸出通口
- 15... 奈米網
- 16... 支撐構件
- 17... 濾器構件
- 18... 密封件
- 21... 隔板
- 22... 負電極
- 23... 正電極
- 24a... 金屬箔
- 24b... 金屬箔
- 24... 金屬箔
- 31... 殼體
- 32... 電解質溶液
- 51... 活性材料
- 510... 進料輥
- 511... 輥
- 512... 烘箱
- 513... 刀口
- 514... 溶劑回收單元
- 515... 捲繞輥
- 52... 黏結劑溶液
- 53... 導電填充劑
- 54... 精確調節器
- 55... 混合槽
- 56... 泵
- 57... 濾器
- 58... 塗布頭

- . 59...金屬箔
- 105...奈米網
- 107...熱風乾燥機
- 
-

# 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：100145518

※申請日：100.12.9

※IPC 分類：

C006.011

C006.011

C006.011

C006.011

一、發明名稱：(中文/英文)

具醯胺化表面之聚醯亞胺奈米網及其製造方法

POLYIMIDE NANOWEB WITH AMIDIZED SURFACE  
AND METHOD FOR PREPARING

## 二、中文發明摘要：

本發明係關於具有醯胺改質表面之芳族聚醯亞胺奈米網的製備與用途。用途包括作為一過濾介質以及在電池中作為一隔板，特別是鋰離子電池。本發明亦關於一種過濾裝置，其包含該具有醯胺改質表面之芳族聚醯亞胺奈米網。本發明進一步關於一種多層物品，其包含該具有醯胺改質表面之芳族聚醯亞胺奈米網，並且關於一種包含該多層物品之電化學電池單元。

## 三、英文發明摘要：

The present invention is directed to the preparation and use of aromatic polyimide nanowebs with amide-modified surfaces. Uses include as a filtration medium, and as a separator in batteries, particularly lithium-ion batteries. The invention is also directed to a filtration apparatus comprising the aromatic polyimide nanoweb with amide-modified surface. The invention is

further directed to a multi-layer article comprising the aromatic polyimide nanoweb with amide-modified surface, and to an electrochemical cell comprising the multi-layer article.

七、申請專利範圍：

1. 一種包含一含芳族聚醯亞胺奈米纖維之奈米網的物品，該奈米網具有一自由表面區域，該自由表面區域之至少一部分包含一二級醯胺，該二級醯胺包含一含一烴基自由基之官能基。
2. 如請求項 1 所述之物品，其中該官能基進一步包含一含氧、硫或氮之官能基。
3. 如請求項 2 所述之物品，其中該官能基為一胺。
4. 如請求項 1 所述之物品，其中該奈米纖維的特徵在於數量平均直徑範圍在 50 至 500 奈米之間。
5. 如請求項 4 所述之物品，其中該奈米纖維的特徵在於數量平均直徑範圍在 100 至 400 奈米之間。
6. 如請求項 1 所述之物品，其中該烴基自由基為一飽和烴基自由基。
7. 如請求項 6 所述之物品，其中該飽和烴基自由基為一烷基自由基。
8. 如請求項 7 所述之物品，其中該烷基自由基為一正烷基自由基。



9. 如請求項 8 所述之物品，其中該正烷基自由基具有 15 至 20 個碳原子。
10. 如請求項 1 所述之物品，其中該芳族聚醯亞胺為一全芳族聚醯亞胺。
11. 一種方法，其包含使一芳族聚醯亞胺奈米網接觸一一級胺之溶液，接觸溫度範圍在室溫至 150°C 之間，接觸期間範圍在 1 至 240 分鐘之間，其中該一級胺包含一烴基自由基。
12. 如請求項 11 所述之方法，其中該烴基自由基進一步包含一含氧、硫或氮之官能基。
13. 如請求項 12 所述之方法，其中該官能基為一胺。
14. 如請求項 11 所述之方法，其中該奈米網包含奈米纖維，該奈米纖維的特徵在於數量平均直徑範圍在 50 至 500 奈米之間。
15. 如請求項 11 所述之方法，其中該芳族聚醯亞胺為一全芳族聚醯亞胺。

八、圖式：

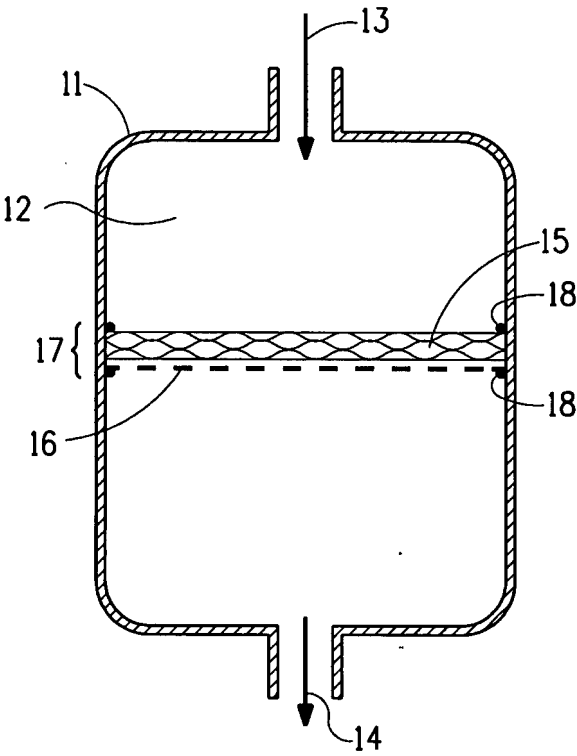


圖1

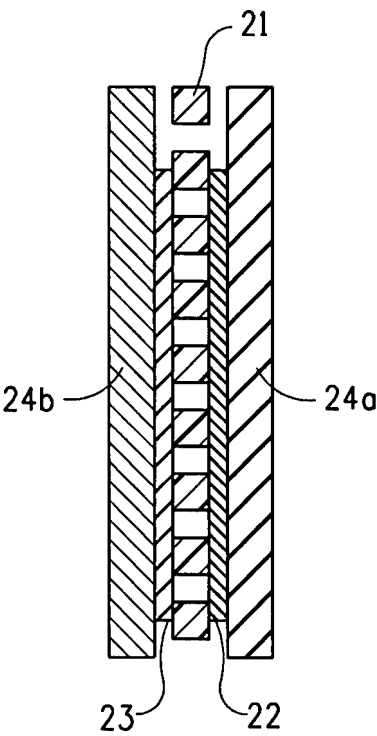


圖2

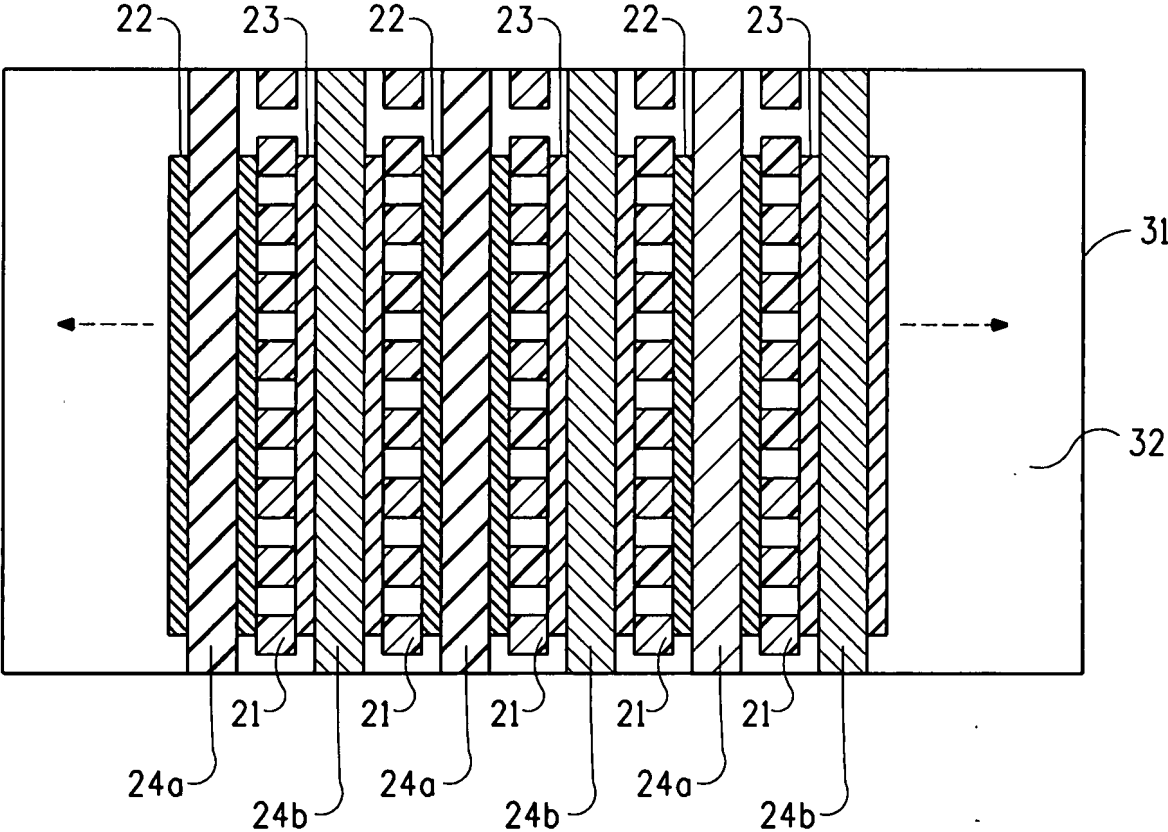


圖3

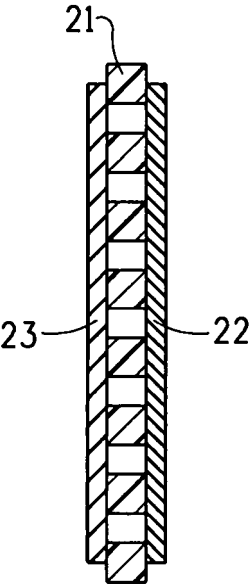


圖4A

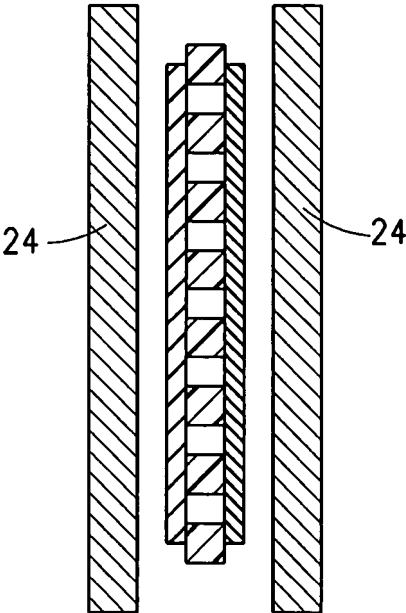


圖4B

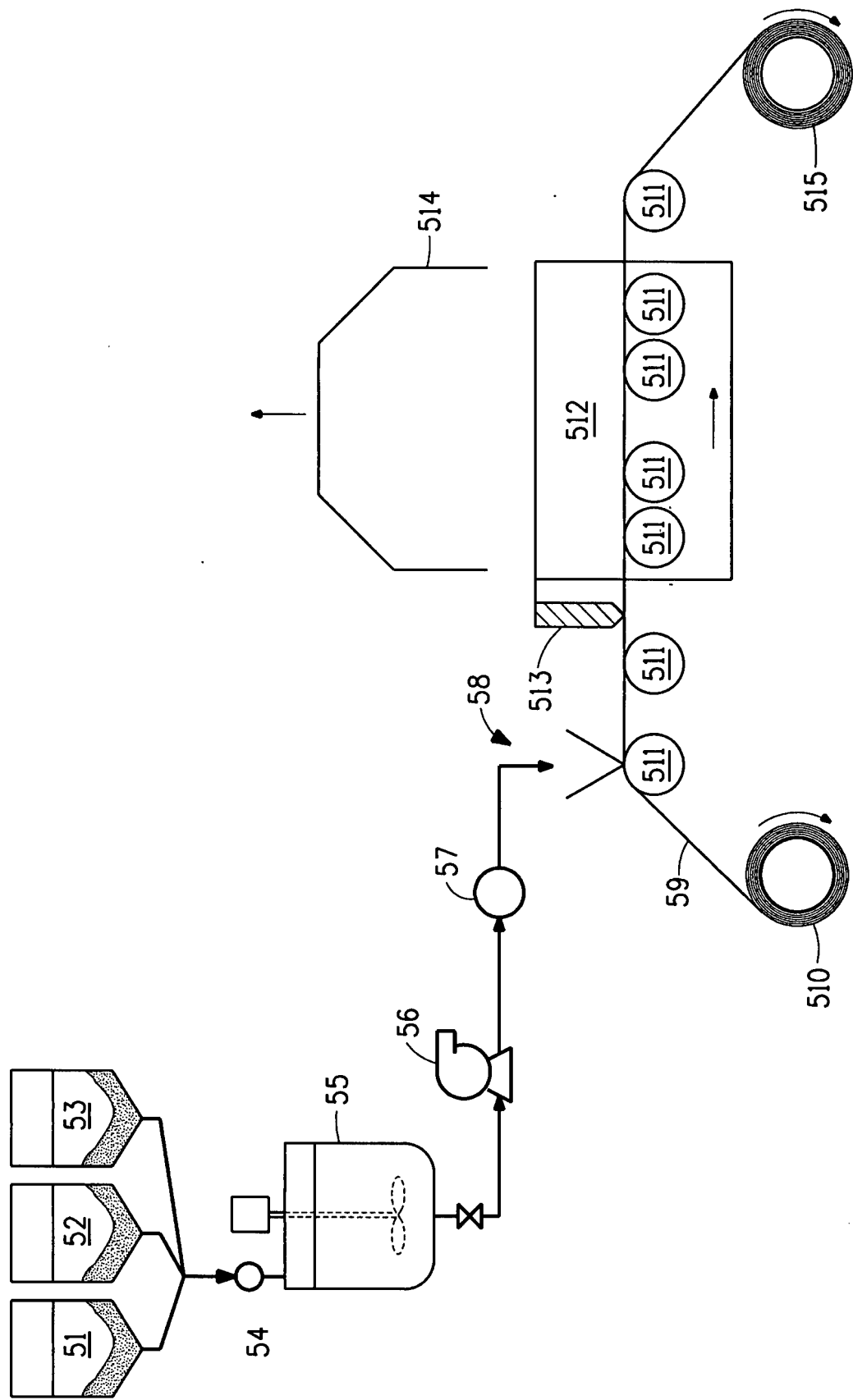


圖 5

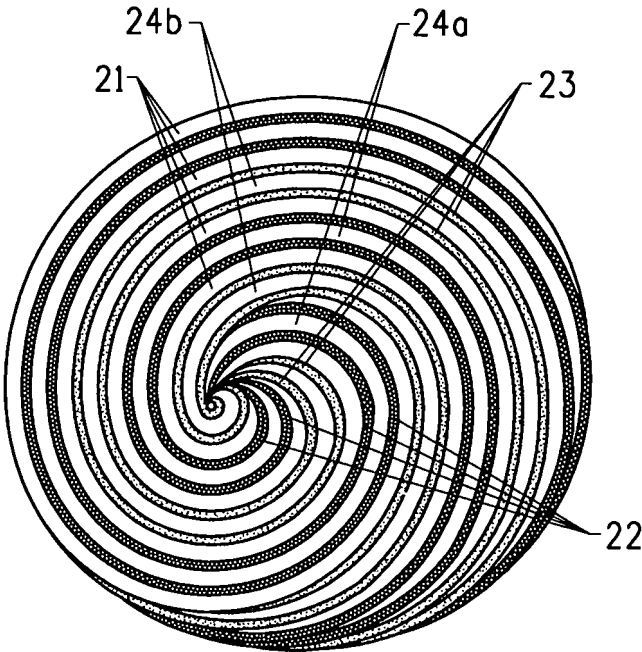


圖6

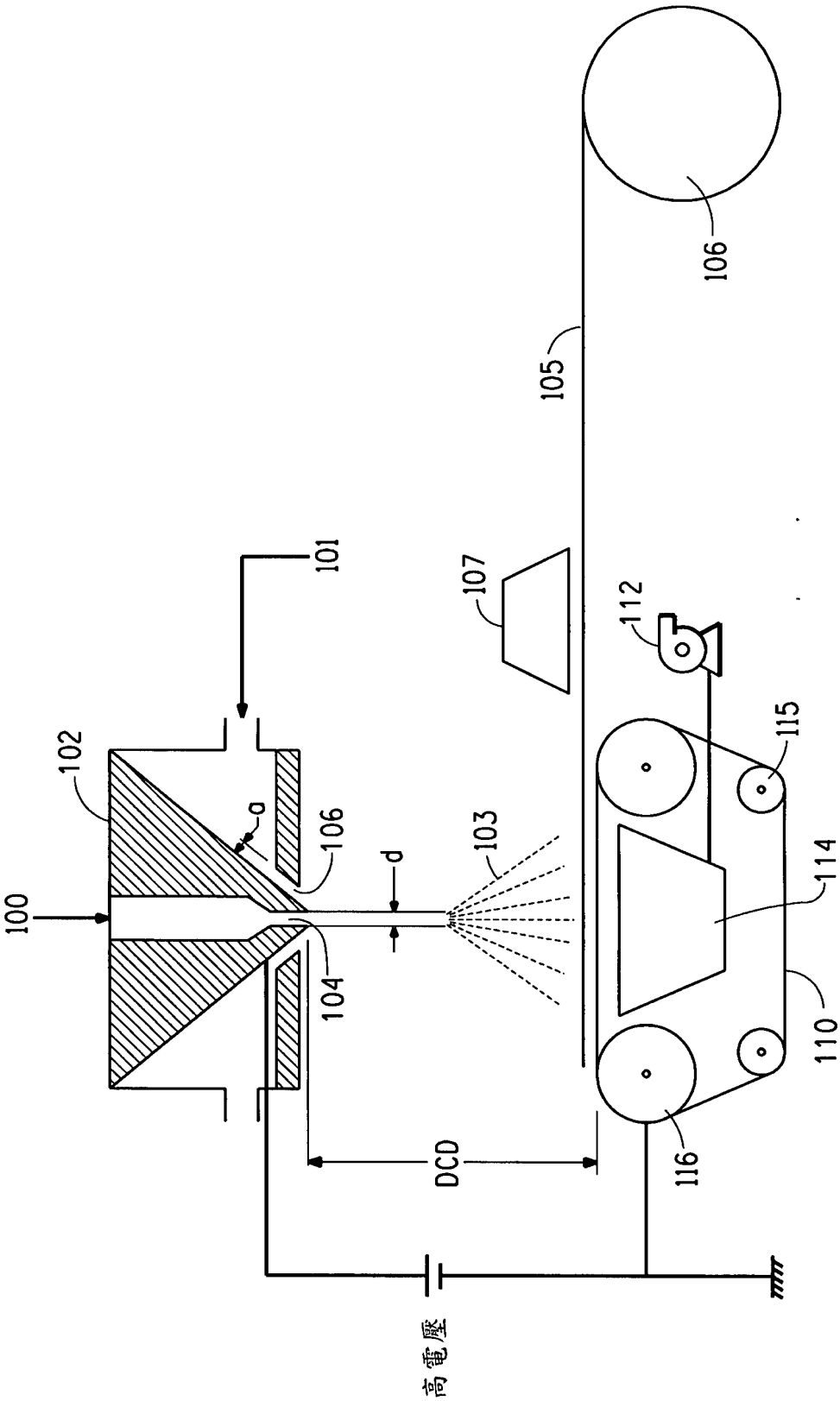


圖7



圖8A

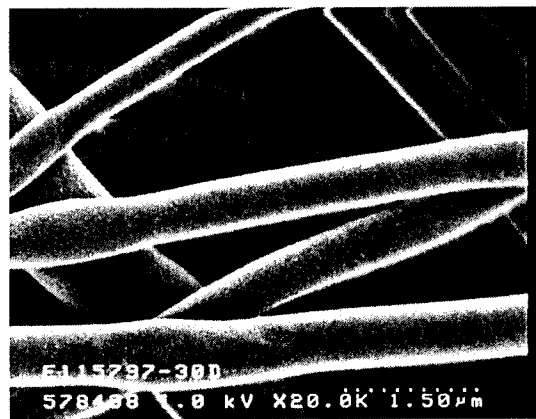


圖8B

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(一)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

11...殼體

12...內部空間

13...輸入通口

14...輸出通口

15...奈米網

16...支撐構件

17...濾器構件

18...密封件

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