

四、聲明事項：

主張專利法第二十二條第二項 第一款或 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

主張專利法第三十條生物材料：

須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關於一種碳纖維，特別是有關於一種可用於製作超高電容器電極的活性碳纖維及其前驅物原料。

【先前技術】

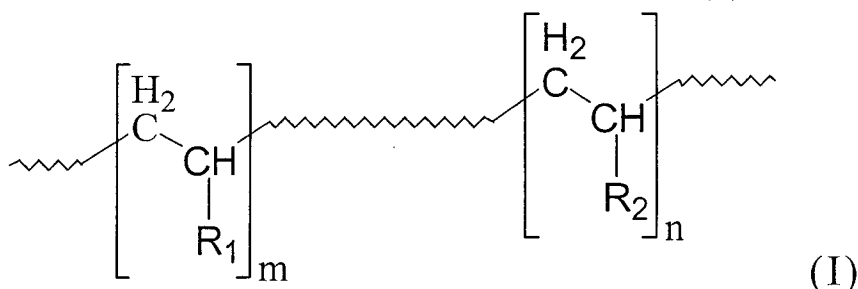
製備碳纖維的眾多材料中，聚丙烯腈(PAN)纖維是公認最具有潛力且重要的前驅體(precursor)，因其高度順向性、高熔點以及超過 45 % 的高碳產率(carbon yield)。經低溫預熱處理，PAN 纖維會具較佳熱穩定性，形成高順向梯狀結構。在碳化中，分子鏈不會因高熱裂解而斷鏈，可生產出具有高性能的碳纖維。

鋰離子二次電池由於能量密度高、重量輕，已成為主流動力能源元件。其主要以碳材為負極材，商品主要採用介穩相球狀碳(MCMB)或石墨纖維(或粉)。然因電極材結構因素，目前鋰離子二次電池尚無法以高功率(3C 以上)輸出，而限制了其在電動工具(power tools)及電動車輛(EV)上的應用發展。超電容可克服及改善高功率輸出問題(但其能密度低，約為電池的 1/10)，一般均設計搭配電池混成使用。超高電容器電極材主要採用活性碳，材料要求高表面積、孔隙度及高導電度，若能將電極材奈米細化，則高表面積、高孔隙度及導電性等特性均可大幅提昇，依此可使傳統碳材附加價值大幅增加並推廣應用領域。但材料奈米

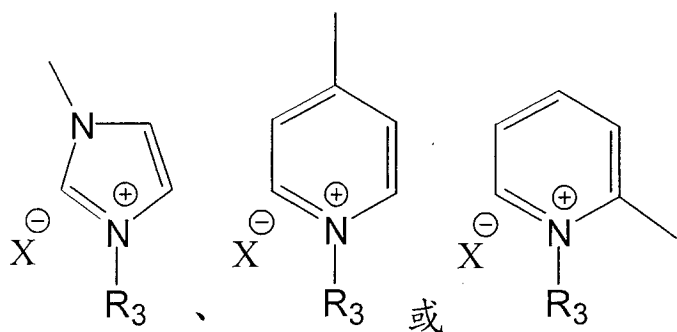
化後，欲製成電極卻須使用大量膠合劑，反而不利能量密度的提昇。而如文獻所報導以紡織科技製作原絲，再碳石墨化製成細丹尼碳纖，可克服此問題。

【發明內容】

本發明提供一種活性碳纖維前驅物原料，包括：聚丙烯腈；以及一聚合物，具有下列化學式(I)：



其中 R_1 包括氰基、苯基、醋酸基或甲氧羰基； R_2 包括



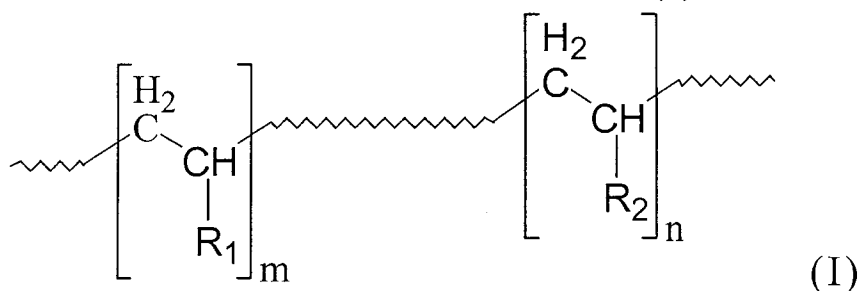
X 為氯、溴、四氟硼酸、六氟磷酸或 $\text{NH}(\text{SO}_2\text{CH}_3)_2$ ；以及 m/n 為 1-99/99-1。上述前驅物原料中的聚丙烯腈包含純聚丙烯腈或聚丙烯腈共聚物。

本發明另提供一種可用於製作超高電容器電極之活性碳纖維，係由下列方法所製備，包括：提供一紡絲液，包含上述之活性碳纖維前驅物原料；對該紡絲液進行一纖維成形製程以製成纖維原絲；以及氧化該纖維原絲後，進行一熱處理，以形成一活性碳纖維。

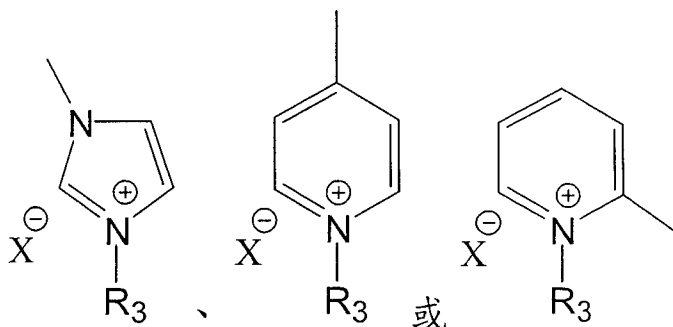
為讓本發明之上述目的、特徵及優點能更明顯易懂，下文特舉一較佳實施例，並配合所附圖式，作詳細說明如下：

【實施方式】

本發明提供一種活性碳纖維前驅物原料，包括聚丙烯腈，以及一聚合物，具有下列化學式(I)：



在化學式(I)中， R_1 可包括氰基、苯基、醋酸基或甲氧

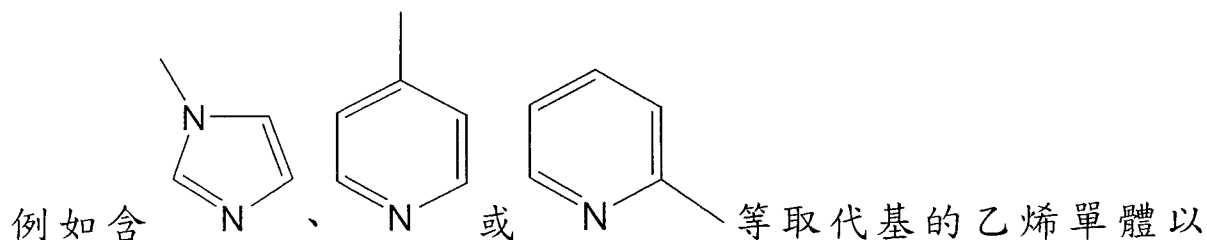


羰基。 R_2 可包括

可為碳數 1-7 的烷基。 X 可為氯、溴、四氟硼酸、六氟磷酸或 $\text{NH}(\text{SO}_2\text{CH}_3)_2$ 。 m/n 為 1-99/99-1。

上述活性碳纖維前驅物原料中，聚合物對聚丙烯腈的百分比大體小於 30%。聚丙烯腈的分子量大體介於 50,000-400,000。而聚丙烯腈包含純聚丙烯腈或聚丙烯腈共聚物。

化學式(I)可由下述方式合成，首先，混合一例如含氰基、苯基、醋酸基或甲氧羰基等取代基的乙烯單體、另一



及一例如為異丁腈(2,2'-azobisisobutironitrile, AIBN)的起始劑進行聚合反應，以形成一共聚物。之後，將此共聚物溶於例如二甲基乙醯胺(dimethylacetamide, DMAc)的溶劑中進行離子化反應。最後，對此離子化共聚物進行離子交換，即可獲得本發明化學式(I)的聚合物。

本發明提供一種活性碳纖維，由下列方法所製備，包括提供一紡絲液，包含上述活性碳纖維前驅物原料，對紡絲液進行纖維成形製程以製成一纖維原絲，以及氧化該纖維原絲後，進行一熱處理，以形成一活性碳纖維。

上述紡絲液更包括一例如二甲基甲胺(dimethylformamide)或二甲基乙醯胺(dimethylacetamide, DMAC)的溶劑。紡絲液的固含量大體介於 5-30wt%。

上述紡絲製程包括奈米紡絲或溶液紡絲，其中奈米紡絲包括放電紡絲或溶噴紡絲，溶液紡絲包括一第一凝固浴與一第二凝固浴。第一凝固浴所使用的溶液為一由二甲基乙醯胺(dimethylacetamide)與水所組成的混合溶液，其中二甲基乙醯胺(dimethylacetamide)於混合溶液中的重量百分比大體介於 5-95wt%。而第二凝固浴所使用的溶液為一水溶液。

上述纖維原絲的氧化溫度大體介於攝氏 200-300 度，或介於攝氏 220-270 度。

上述熱處理為一碳活化製程，包含碳化後再活化處理或碳化活化同時處理，其加熱溫度大體介於攝氏 600-1,500 度，或介於攝氏 800-1,100 度。

本發明活性碳纖維的比表面積大體介於 200-3,000 m^2/g ，比阻抗小於 10 Ωm ，例如 10-0.01 Ωm ，水系電容量大於 250F/g，例如 250-1,500F/g，有機系電容量大於 30F/g，例如 30-130F/g。

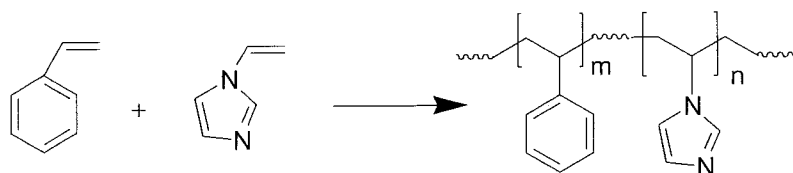
本發明以一新型之含氮正離子及含硼、磷負離子基團之共聚合物調控原絲液配方，於紡絲製程中形成奈米微相分離，得到的原絲經碳活化加工後，可形成 meso 及 macro 級孔隙。本發明製作的碳纖有效表面積可達 2,000 m^2/g (BET 方法測試)以上，用於超高電容器時，水系電解質評估電容量可達 300F/g 以上，有機系電解質評估電容量也可達 30F/g 以上，遠超過目前市售產品的電極材料電容量。本發明碳材經石墨化及表面處理後，可更進一步推展應用至各種碳負極材。本發明原絲組成具有硼或磷或兩者皆有的無機化合物，亦具有提高產物電容量的功能。

【實施例】

【實施例 1】

苯乙烯-乙烯基-丁烷咪唑六氟磷酸共聚合物之合成

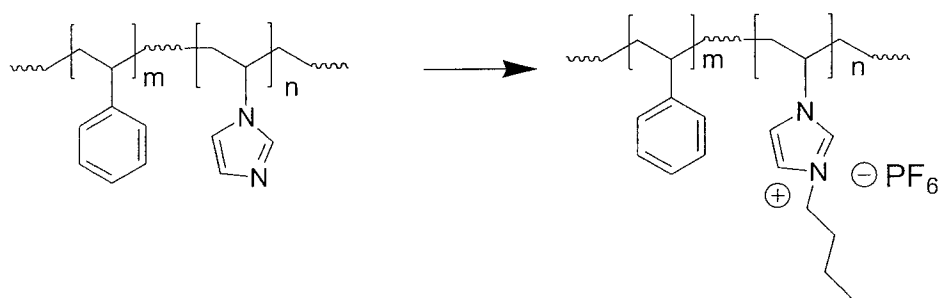
(1) 苯乙烯-1-乙烯基咪唑共聚合物之合成



反應前，反應物單體皆經過減壓蒸餾純化，反應在氮氣環境下進行。將苯乙烯與 1-乙烯基咪唑以 70:30 的莫耳比例混合溶於 60 毫升的異丙醇(isopropanol, IPA)，並加入 1wt%的異丁腈(AIBN)起始劑。將反應溫度控制在攝氏 60 度，反應 48 小時。反應液的固含量為 40 wt%，固體產物以 300 毫升的純水清洗三次，再以 100 毫升的甲醇清洗一次。待以溫度攝氏 60 度、壓力 10^{-1} torr 進行真空乾燥 24 小時後，即可獲得淡黃色固體產物:苯乙烯-1-乙烯基咪唑共聚物。此共聚物的產率為 87.5 %。

$^1\text{HNMR}$ (d6-DMSO), $\delta = 7.6; 7.1-6.8$ (咪唑基團); 7.1; 6.8(苯乙烯基團); 3.3; 2.1; 1.5-1.0。經由 $^1\text{HNMR}$ 光譜之積分比例計算，得到共聚物中含苯乙烯與乙烯基咪唑之莫耳比例為 71:29。

(2) 苯乙烯-乙烯基-丁烷咪唑之離子化反應



首先，將 100 克的苯乙烯-1-乙烯基咪唑共聚合物置於反應瓶中，並以 300 毫升的二甲基乙醯胺(DMAc)溶解之。之後，將 300 毫升的 4-溴基丁烷置於加料漏斗中逐滴加入反應瓶，反應溫度控制在室溫，反應 48 小時。待反應液減壓濃縮除去二甲基乙醯胺溶劑後，以溫度攝氏 60 度、壓力 10^{-1} torr 真空乾燥 12 小時，即可獲得淡黃色溴化苯乙烯-1-乙烯基咪唑共聚合物。將溴化苯乙烯-1-乙烯基咪唑共聚合物置於反應瓶中，並加入 50 倍的水使其全數溶解。之後，將 1.5 倍當量的六氟磷酸鉀以 10 倍的水溶解，並置於加料漏斗中慢慢加入。室溫反應 24 小時。待白色粉末固體產物析出後，以純水清洗三次，再以甲醇清洗一次，真空乾燥後，即可獲得白色固體產物，六氟磷酸化之苯乙烯-乙烯基-丁烷咪唑六氟磷酸共聚合物。測試 GPC 得知其分子量 $M_w=210,000$ ； $PDI=3.13$ 。

$^1\text{HNMR}(\text{d6-DMSO})$, $\delta=8.8$ ；7.6(咪唑正離子基團)；7.1；6.8(苯乙烯基團)；3.3；2.1；1.5-1.0。經由 $^1\text{HNMR}$ 光譜之積分比例計算，得到之共聚合物中含苯乙烯與乙烯基咪唑基團之莫耳比例為 72：28。

【實施例 2】

苯乙烯-乙烯基-丁烷咪唑六氟磷酸鉀共聚合物之合成

合成反應步驟與實施例 1 相同，但是加入之苯乙烯與 1-乙烯基咪唑之莫耳比例為 50：50。經由 $^1\text{HNMR}$ 光譜之積分比例計算，得到之六氟磷酸共聚合物中含苯乙烯與乙烯基咪唑基團之莫耳比例為 52：48。 $M_w=180,000$ ；

PDI=3.57。

$^1\text{HNMR}$ (d6-DMSO), δ = 8.8 ; 7.6(咪唑正離子基團) ;
7.1-7.3(苯乙烯基團) ; 3.3 ; 2.1 ; 1.5-1.0。

【實施例 3】

苯乙烯-乙烯基-丁烷咪唑六氟磷酸鉀共聚合物之合成

合成反應步驟與實施例 1 相同，但是加入之苯乙烯與 1-乙烯基咪唑之莫耳比例為 30 : 70。經由 $^1\text{HNMR}$ 光譜之積分比例計算，得到之六氟磷酸共聚合物中含苯乙烯與乙烯基咪唑基團之莫耳比例為 34 : 66。Mw=160,000 ; PDI=3.17。

$^1\text{HNMR}$ (d6-DMSO), δ = 8.8 ; 7.6(咪唑正離子基團) ;
7.1-7.3(苯乙烯基團) ; 3.3 ; 2.1 ; 1.5-1.0。

【實施例 4】

苯乙烯-乙烯基-丁烷咪唑四氟硼酸共聚合物之合成(加入之苯乙烯與 1-乙烯基咪唑之莫耳比例為 70 : 30)

合成反應步驟與實施例 1 相同，但是鹽基化反應時以四氟硼酸鉀替代六氟磷酸鉀。經由 $^1\text{HNMR}$ 光譜之積分比例計算，得到之四氟硼酸共聚合物中含苯乙烯與乙烯基咪唑基團之莫耳比例為 34 : 66。Mw=200,000 ; PDI=3.22。

$^1\text{HNMR}$ (d6-DMSO), δ = 8.9 ; 7.5(咪唑正離子基團) ;
7.1-7.3(苯乙烯基團) ; 3.3 ; 2.1 ; 1.5-1.0。

【實施例 5】

苯乙烯-乙烯基-丁烷咪唑四氟硼酸共聚合物之合成

合成反應步驟與實施例 4 相同，但是加入之苯乙烯與

1-乙炔基咪唑之莫耳比例為 50 : 50。經由 $^1\text{HNMR}$ 光譜之積分比例計算，得到之四氟硼酸共聚合物中含苯乙烯與乙炔基咪唑基團之莫耳比例為 34 : 66。Mw=170,000 ; PDI=3.51。

$^1\text{HNMR}$ (d6-DMSO), δ =8.9 ; 7.5(咪唑正離子基團) ; 7.1 ; 6.8(苯乙烯基團) ; 3.3 ; 2.1 ; 1.5-1.0。經由 $^1\text{HNMR}$ 光譜之積分比例計算，得到之四氟硼酸共聚合物中含苯乙烯與乙炔基咪唑基團之莫耳比例為 34 : 66。Mw=180,000 ; PDI=3.40。

【實施例 6】

苯乙烯-乙炔基-丁烷咪唑四氟硼酸共聚合物之合成

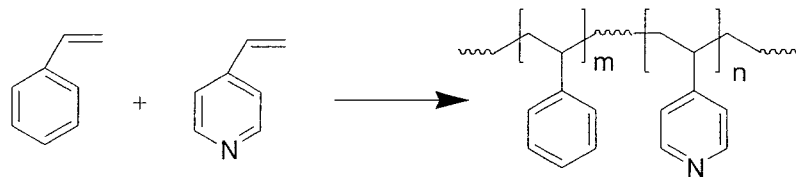
合成反應步驟與實施例 4 相同，但是加入之苯乙烯與 1-乙炔基咪唑之莫耳比例為 30 : 70。經由 $^1\text{HNMR}$ 光譜之積分比例計算，得到之四氟硼酸共聚合物中含苯乙烯與乙炔基咪唑基團之莫耳比例為 34 : 66。Mw=163,000 ; PDI=3.23。

$^1\text{HNMR}$ (d6-DMSO), δ =8.9 ; 7.5(咪唑正離子基團) ; 7.1 ; 6.83(苯乙烯基團) ; 3.3 ; 2.1 ; 1.5-1.0。經由 $^1\text{HNMR}$ 光譜之積分比例計算，得到之四氟硼酸共聚合物中含苯乙烯與乙炔基咪唑基團之莫耳比例為 34 : 66。Mw=150,000 ; PDI=3.31。

【實施例 7】

苯乙烯-(乙炔基-丁烷-4-吡啶六氟磷酸)共聚合物之合成

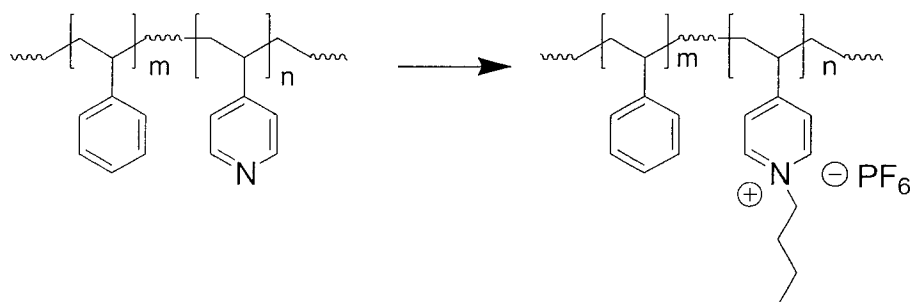
(1) 苯乙烯-(乙炔基-4-吡啶)共聚合物之合成



反應前，反應物單體皆經過減壓蒸餾純化，反應在氮氣環境下進行。將苯乙烯與乙烯基-4-吡啶以 70：30 的莫耳比例混合，溶於 60 毫升的異丙醇(isopropanol, IPA)，並加入 1wt%的異丁腈(AIBN)起始劑。將反應溫度控制在攝氏 60 度，反應 48 小時。反應液的固含量為 40wt%，固體產物以 300 毫升的純水清洗三次，再以 100 毫升的甲醇清洗一次。待以溫度攝氏 60 度、壓力 10^{-1} torr 進行真空乾燥 24 小時後，即可獲得淡黃色固體產物：苯乙烯-(乙烯基-4-吡啶)共聚合物。此共聚合物的產率為 87.5 %。

$^1\text{HNMR}$ (d_6 -DMSO), $\delta = 8.2 ; 7.0 ; 6.4 ; 3.3 ; 1.5-1.0$ 。
經由 $^1\text{HNMR}$ 光譜之積分比例計算，得到共聚合物中含苯乙烯與乙烯基-4-吡啶之莫耳比例為 71：29。

(2) 苯乙烯-(乙烯基-4-吡啶)共聚合物之離子化之反應



首先，將 100 克的苯乙烯-(乙烯基-4-吡啶)共聚合物置於反應瓶中，並以 300 毫升的二甲基乙醯胺(DMAc)溶解之。之後，將 300 毫升的 4-溴基丁烷置於加料漏斗中逐滴加入反應瓶，反應溫度控制在室溫，反應 48 小時。待反應液減壓濃縮除去二甲基乙醯胺溶劑後，以溫度攝氏 60 度、壓力 10^{-1} torr 真空乾燥 12 小時，即可獲得淡黃色溴化苯乙烯-1-乙烯基咪唑共聚合物。將溴化苯乙烯-1-乙烯基咪唑共聚合物置於反應瓶中，並加入 50 倍的水使其全數溶解。之後，將 1.5 倍當量的六氟磷酸鉀以 10 倍的水溶解，並置於加料漏斗中慢慢加入。室溫反應 24 小時。待白色粉末固體產物析出後，以純水清洗三次，再以甲醇清洗一次，真空乾燥後，即可獲得白色固體產物，苯乙烯-(乙烯基-丁烷-4-吡啶六氟磷酸)共聚合物。測試 GPC 得知其分子量 $M_w=240,000$ ； $PDI=3.43$ 。

$^1\text{HNMR}(\text{d6-DMSO})$, $\delta=8.6$ ； 7.0 (4-吡啶正離子基團)； $7.0-6.7$ (苯乙烯基團)； 3.3 ； 2.1 ； $1.5-1.0$ 。經由 $^1\text{HNMR}$ 光譜之積分比例計算，得到之共聚合物中含苯乙烯與乙烯基 4-吡啶基團之莫耳比例為 72：28。

【實施例 8】

苯乙烯-(乙烯基-丁烷-4-吡啶六氟磷酸)共聚合物之合成

合成反應步驟與實施例 7 相同，但是加入之苯乙烯與乙烯基-4-吡啶之莫耳比例為 50：50。經由 $^1\text{HNMR}$ 光譜之積分比例計算苯乙烯-(乙烯基-丁烷-4-吡啶六氟磷酸)共聚合物。測試 GPC 得知其分子量 $M_w=210,000$ ； $PDI=3.20$ 。

$^1\text{HNMR}$ (d6-DMSO), $\delta = 8.5$; 7.0(4-吡啶正離子基團); 7.0-6.7(苯乙烯基團); 3.3; 2.1; 1.5-1.0。經由 $^1\text{HNMR}$ 光譜之積分比例計算，得到之共聚合物中含苯乙烯與乙烯基 4-吡啶基團之莫耳比例為 52 : 48。

【實施例 9】

苯乙烯-(乙烯基-丁烷-4-吡啶四氟硼酸)共聚合物之合成(加入之苯乙烯與 1-乙烯基-4-吡啶之莫耳比例為 50 : 50)

合成反應步驟與實施例 8 相同，但是鹽基化反應時以四氟硼酸鉀替代六氟磷酸鉀。經由 $^1\text{HNMR}$ 光譜之積分比例計算苯乙烯-(乙烯基-丁烷-4-吡啶六氟磷酸)共聚合物。測試 GPC 得知其分子量 $M_w=212,000$; $PDI=3.31$ 。

$^1\text{HNMR}$ (d6-DMSO), $\delta = 8.7$; 7.0(4-吡啶正離子基團); 7.0-6.7(苯乙烯基團); 3.3; 2.1; 1.5-1.0。經由 $^1\text{HNMR}$ 光譜之積分比例計算，得到之共聚合物中含苯乙烯與乙烯基 4-吡啶基團之莫耳比例為 52 : 48。

【實施例 10】

丙烯腈-(乙烯基-丁烷-4-吡啶六氟磷酸)之合成(加入之丙烯腈與乙烯基咪唑之莫耳比例為 50 : 50)

合成反應步驟與實施例 2 相同，但是聚合反應時以丙烯腈替代苯乙烯。經由 $^1\text{HNMR}$ 光譜中主鏈脂肪烷與側鏈芳香基團之比例計算，得到之六氟磷酸共聚合物中含丙烯腈與乙烯基-丁烷-4-吡啶基團之莫耳比例為 56 : 44。
 $M_w=240,000$; $PDI=3.17$ 。 $^1\text{HNMR}$ (d6-DMSO), $\delta = 8.6$; 7.0(4-吡啶正離子基團); 3.3; 2.1; 1.5-1.0。

【實施例 11】

丙烯腈-(乙烯基-丁烷-4-吡啶四氟硼酸)之合成(加入之丙烯腈與乙烯基咪唑之莫耳比例為 50 : 50)

合成反應步驟與實施例 10 相同，但是鹽基化反應時以四氟硼酸鉀替代六氟磷酸鉀。經由 $^1\text{HNMR}$ 光譜中主鏈酯肪烷與側鏈芳香基團之比例計算，得到之四氟硼酸共聚物中含丙烯腈與乙烯基-丁烷-4-吡啶基團之莫耳比例為 56 : 44。Mw=236,000 ; PDI=3.05。 $^1\text{HNMR}(\text{d6-DMSO})$, δ =8.6 ; 7.0(4-吡啶正離子基團) ; 3.3 ; 2.1 ; 1.5-1.0。

【實施例 12】

離子化苯乙烯-乙烯基咪唑共聚物之溶液紡絲

首先，將 10 克的離子化苯乙烯-1-乙烯基咪唑共聚物與 90 克的聚丙烯腈置於反應瓶中，以約 500 毫升的二甲基乙醯胺(DMAc)溶解之，並配置成固含量 12-20wt%不同重量百分比的紡絲液。進行溶液紡絲時，第一次凝固浴混合液中二甲基乙醯胺(DMAc)的重量百分比為 60wt%。

凝固浴的溫度為攝氏 30-35 度，第二次凝固浴所使用的溶液為水溶液，凝固浴的溫度為攝氏 70-75 度。紡嘴孔徑為 0.12mm，紡嘴孔數為 100 孔，吐出量為 4.0cc。以上述條件紡出的纖維其纖維細度為 44-75 μm ，內部孔洞為 100-400nm，纖維表面粗糙含孔洞。SEM 分析如第 1-3 圖所示。第 1 圖為 12wt%固含量的紡絲液(苯乙烯-1-乙烯基咪唑共聚物對聚丙烯腈(PAN)的比例為 1 : 9)所紡出的溼紡纖維剖面圖。第 2 圖為 15wt%固含量的紡絲液(苯乙烯-1-

乙烯基咪唑共聚合物對聚丙烯腈(PAN)的比例為 1:9)所紡出的溼紡纖維剖面圖。第 3 圖為 20wt%固含量的紡絲液(苯乙烯-1-乙烯基咪唑共聚合物對聚丙烯腈(PAN)的比例為 1:9)所紡出的溶液紡絲纖維剖面圖及細部放大圖。

【實施例 13】

聚丙烯腈之放電紡絲

首先，將 10 克聚丙烯腈(PAN)粉末置於反應瓶中，以 36 克二甲基乙醯胺(DMAC)溶解之，配置成固含量 10wt%的紡絲液。之後，於 42.5KV，紡口距 20cm 條件下進行放電紡絲，經收集器收集成奈米纖維棉網，以 SEM 觀察表面形態，如第 4 圖所示。第 4 圖為聚丙烯腈(PAN)經放電紡絲的 SEM 圖。其纖維直徑分佈範圍為 170-300nm。

【實施例 14】

離子化氰基-1-乙烯基吡啶共聚合物之放電紡絲

首先，將 4 克離子化氰基苯乙烯-1-乙烯基吡啶共聚合物與 36 克聚丙烯腈(PAN)粉末共同置於反應瓶中，以二甲基乙醯胺(DMAC)溶解之，配置成固含量 10wt%的紡絲液(氰基-1-乙烯基吡啶共聚合物對聚丙烯腈(PAN)的比例為 1:9)。之後，於 42.5KV，紡口距 20cm 條件下進行放電紡絲，經收集器收集成奈米纖維棉網，以 SEM 觀察表面形態，如第 5 圖所示。第 5 圖為 10wt%固含量的紡絲液(氰基苯乙烯-1-乙烯基吡啶共聚合物對聚丙烯腈(PAN)的比例為 1:9)經放電紡絲的 SEM 圖。其纖維直徑分佈範圍為 130-280nm。

【實施例 15】**離子化苯胺-1-乙烯基吡啶共聚合物之放電紡絲**

首先，將 4 克離子化苯胺-1-乙烯基吡啶共聚合物與 16 克聚丙烯腈(PAN)粉末共同置於反應瓶中，以二甲基乙醯胺(DMAC)溶解之，配置成固含量 10 wt%的紡絲液(苯胺-1-乙烯基吡啶共聚合物對聚丙烯腈(PAN)的比例為 1:9)。之後，於 42.5KV，紡口距 20cm 條件下進行放電紡絲，經收集器收集成奈米纖維棉網，以 SEM 觀察表面形態，如第 6 圖所示。第 6 圖為 10wt%固含量的紡絲液(苯胺-1-乙烯基吡啶共聚合物對聚丙烯腈(PAN)的比例為 1:9)經放電紡絲的 SEM 圖。其纖維直徑分佈範圍為 70-140nm。

【實施例 16】**離子化苯胺-1-乙烯基吡啶共聚合物之放電紡絲**

首先，將 4 克離子化苯胺-1-乙烯基吡啶共聚合物與 36 克聚丙烯腈(PAN)粉末共同置於反應瓶中，以二甲基乙醯胺(DMAC)溶解之，配置成固含量 10wt%的紡絲液(苯胺-1-乙烯基吡啶共聚合物對聚丙烯腈(PAN)的比例為 1:4)。之後，於 42.5KV，紡口距 20cm 條件下進行放電紡絲。經收集器收集成奈米纖維棉網，以 SEM 觀察表面形態，如第 7 圖所示。第 7 圖為 10wt%固含量的紡絲液(苯胺-1-乙烯基吡啶共聚合物對聚丙烯腈(PAN)的比例為 1:4)經放電紡絲的 SEM 圖。其纖維直徑分佈範圍為 100-170nm。

【實施例 17】**離子化苯胺-1-乙烯基吡啶共聚合物之溶噴紡絲**

首先，將 4 克離子化苯胺-1-乙烯基吡啶共聚合物與 36 克聚丙烯腈(PAN)粉末共同置於反應瓶中，以二甲基乙醯胺(DMAC)溶解之，配置成固含量 17wt%的紡絲液(苯胺-1-乙烯基吡啶共聚合物對聚丙烯腈(PAN)的比例為 1：9)。之後，於紡壓 5kg/cm²、紡口距 20cm 條件下進行溶噴紡絲。經收集器收集成奈米纖維棉網，以 SEM 觀察表面形態，如第 8 圖所示。第 8 圖為 17wt%固含量的紡絲液(苯胺-1-乙烯基吡啶共聚合物對聚丙烯腈(PAN)的比例為 1：9)經放電紡絲的 SEM 圖。其纖維直徑分佈範圍為 400-800nm。

【實施例 18】

原絲纖維之碳活化

將平均纖維直徑為 300-500nm 的聚丙烯腈(PAN)原絲於攝氏 270 度下進行氧化 1 小時，再於含水的氮氣氣氛中快速昇溫(10 度/分鐘)至攝氏 1,000 度，並持續加熱 10 分鐘進行碳活化工程。待冷卻回室溫後，即完成奈米活性碳纖維棉網的製作。SEM 分析如第 9-11 圖所示。第 9 圖為原絲纖維的 SEM 圖。第 10 圖為原絲纖維經熱氧化的 SEM 圖。第 11 圖為原絲纖維經碳活化的 SEM 圖。原絲纖維直徑為 300-500nm，經熱氧化後，纖維直徑為 100-200nm，再經碳活化後，纖維直徑可達 35-130nm。經碳活化處理後的奈米碳纖表面富含孔洞，其比表面積為 360-780m²/g。

【實施例 19】

改質纖維之碳活化

將平均纖維直徑為 200-350nm 含離子化苯胺-1-乙烯基

吡啶共聚合物之聚丙烯腈(PAN)奈米纖維於攝氏 270 度下進行氧化 1 小時，再於含水的氮氣氣氛中快速昇溫(10 度/分鐘)至攝氏 1,000 度，並持續加熱 10 分鐘進行碳活化工程。待冷卻回室溫後，即完成奈米活性碳纖維棉網的製作。原絲纖維直徑為 200-350nm，經熱氧化後，纖維直徑為 90-140nm，再經碳活化後，纖維直徑可達 35-105nm。經碳活化處理後的奈米碳纖表面富含孔洞，其比表面積為 860-1390m²/g。

【實施例 20】

電容器之測試

以三極測試系統測量活性碳纖維電容量，將實施例 18-19 的奈米活性碳纖維棉網取 1cm² 面積，秤重後置於測試槽中，使用電解質，水系電解質為 1M 硫酸溶液，有機系電解液為 1M 四己銨鹽/PC 溶液，測試系統包含 Ag/AgCl 電極當作參考電極(Reference)、工作電極(Activated ultra-thin carbon fiber)、相對電極(Pt)。使用循環伏安測試方法，以定電位掃描速率 6(mV/sec)進行循環伏安掃描，以穩定電位進行 5 次循環掃描，電容量計算公式如下，再除上重量計算其單位重量電容量。

$$C=i/\nu$$

C:電容量(F)； i:電流量(A)； ν :掃描速率(mV/sec)

本發明實施例中經碳活化處理後的活性碳纖電容量水系電解質系統為 450-520F/g，有機系電解質系統為

30-35F/g。

雖然本發明已以較佳實施例揭露如上，然其並非用以限定本發明，任何熟習此項技藝者，在不脫離本發明之精神和範圍內，當可作更動與潤飾，因此本發明之保護範圍當視後附之申請專利範圍所界定者為準。

【圖式簡單說明】

第 1-3 圖為本發明紡絲液經溶液紡絲所紡出之纖維剖面圖。

第 4-7 圖為本發明紡絲液經放電紡絲所紡出之奈米纖維棉網 SEM 圖。

第 8 圖為本發明紡絲液經溶噴紡絲所紡出之奈米纖維棉網 SEM 圖。

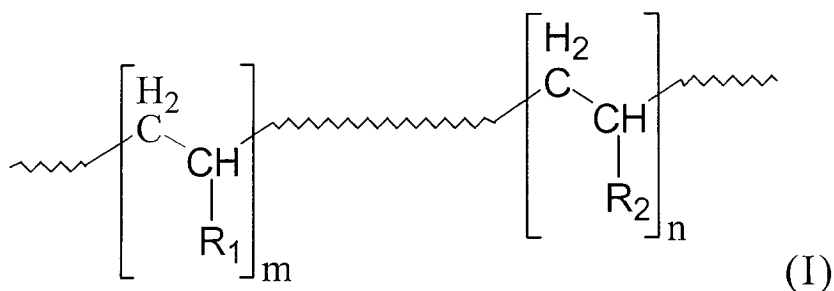
第 9-11 圖為本發明原絲纖維碳活化過程中之 SEM 圖。

【主要元件符號說明】

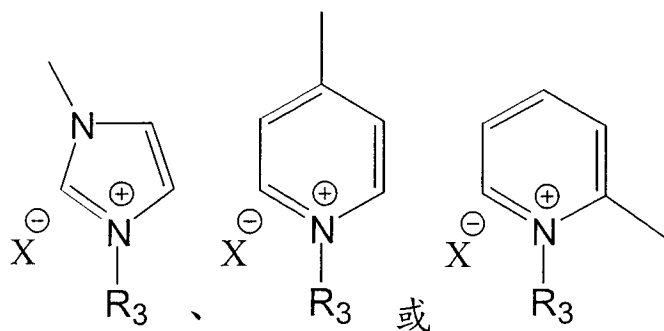
無。

五、中文發明摘要：

本發明提供一種可用於製作超高電容器電極之活性碳纖維及其前驅物原料。該活性碳纖維之前驅物原料包括：聚丙烯腈；以及一聚合物，具有下列化學式(I)：



其中 R₁ 包括氰基、苯基、醋酸基或甲氧羰基；R₂ 包括

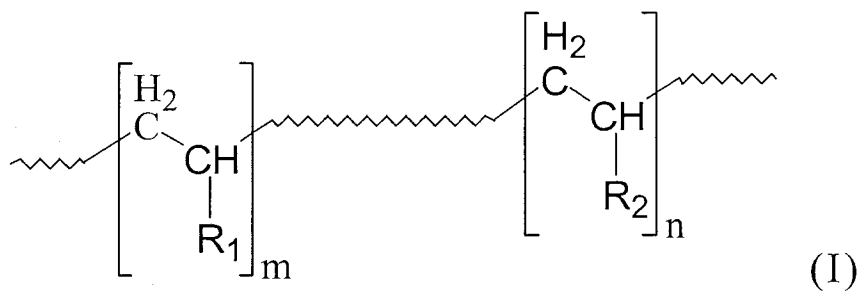


；R₃ 為碳數 1-7 之烷基；

X 為氯、溴、四氟硼酸、六氟磷酸或 NH(SO₂CH₃)₂；以及 m/n 為 1-99/99-1。

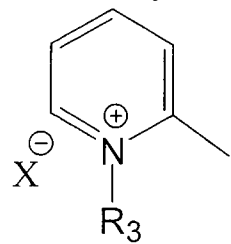
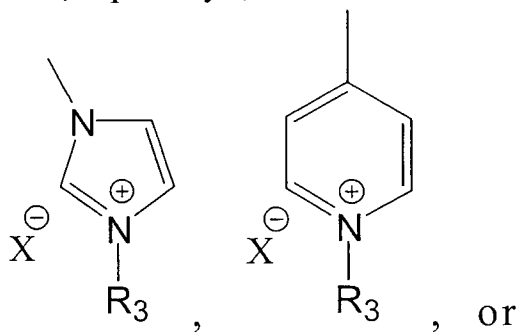
六、英文發明摘要：

An activated carbon fiber for fabricating a supercapacitor electrode and its precursor material are provided. The precursor material of the activated carbon fiber includes polyacrylonitrile (PAN) and a polymer having formula (I):



, wherein R_1 comprises cyano, phenyl, acetate, or

methoxycarbonyl, R_2 comprises



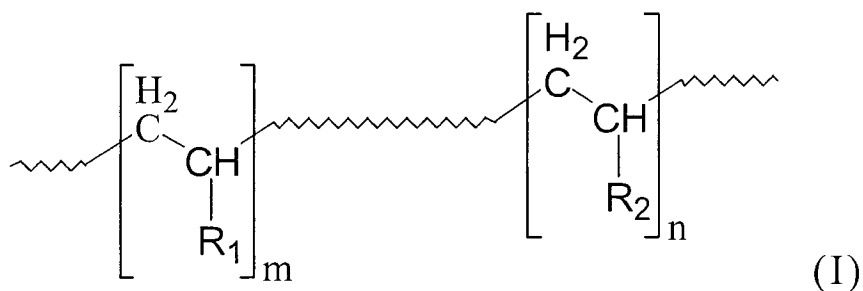
, R_3 is C_{1-7} alkyl, X comprises chlorine, bromine, tetrafluoroborate (BF_4), hexafluorophosphate (PF_6), or $\text{NH}(\text{SO}_2\text{CH}_3)_2$, and m/n is 1-99/99-1.

十、申請專利範圍：

1. 一種活性碳纖維前驅物原料，包括：

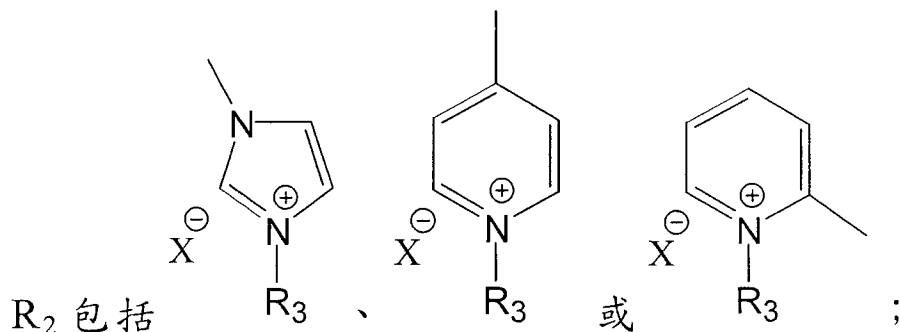
聚丙烯腈；以及

一聚合物，具有下列化學式(I)：



其中

R₁ 包括氰基(cyano)、苯基(phenyl)、醋酸基(acetate)或甲氧羰基(methoxycarbonyl)；



R₃ 為碳數 1-7 之烷基；

X 為氯、溴、四氟硼酸(BF₄)、六氟磷酸(PF₆)或 NH(SO₂CH₃)₂；以及

m/n 為 1-99/99-1。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述之活性碳纖維前驅物原料，其中聚丙烯腈之分子量大體介於 50,000-400,000。

3. 如申請專利範圍第 1 項所述之活性碳纖維前驅物原

料，其中該聚合物對聚丙烯腈之重量百分比大體小於 30%。

4. 一種活性碳纖維，係由下列方法所製備，包括：

提供一紡絲液，包含如申請專利範圍第 1 項所述之活性碳纖維前驅物原料；

對該紡絲液進行一紡絲製程，以形成一纖維原絲；以及

氧化該纖維原絲後，進行一熱處理，以形成一活性碳纖維。

5. 如申請專利範圍第 4 項所述之活性碳纖維，其中該紡絲液包括一溶劑。

6. 如申請專利範圍第 5 項所述之活性碳纖維，其中該溶劑包括二甲基甲胺(dimethylformamide)或二甲基乙醯胺(dimethylacetamide)。

7. 如申請專利範圍第 5 項所述之活性碳纖維，其中該紡絲液之固含量大體介於 5-35wt%。

8. 如申請專利範圍第 4 項所述之活性碳纖維，其中該紡絲製程包括奈米紡絲或溶液紡絲。

9. 如申請專利範圍第 8 項所述之活性碳纖維，其中該溶液紡絲包括一第一凝固浴與一第二凝固浴。

10. 如申請專利範圍第 8 項所述之活性碳纖維，其中該奈米紡絲包括放電紡絲或溶噴紡絲。

11. 如申請專利範圍第 9 項所述之活性碳纖維，其中該第一凝固浴所使用之溶液為一由二甲基乙醯胺(dimethylacetamide)與水所組成之混合溶液。

12.如申請專利範圍第 11 項所述之活性碳纖維，其中二甲基乙醯胺(dimethylacetamide)於該混合溶液中之重量百分比大體介於 5-95wt%。

13.如申請專利範圍第 9 項所述之活性碳纖維，其中該第二凝固浴所使用之溶液為一水溶液。

14.如申請專利範圍第 4 項所述之活性碳纖維，其中氧化該纖維原絲之溫度大體介於攝氏 200-300 度。

15.如申請專利範圍第 4 項所述之活性碳纖維，其中氧化該纖維原絲之溫度大體介於攝氏 220-270 度。

16.如申請專利範圍第 4 項所述之活性碳纖維，其中該熱處理之溫度大體介於攝氏 600-1,500 度。

17.如申請專利範圍第 4 項所述之活性碳纖維，其中該熱處理之溫度大體介於攝氏 800-1,100 度。

18.如申請專利範圍第 4 項所述之活性碳纖維，其中該熱處理係為一碳活化製程。

19.如申請專利範圍第 4 項所述之活性碳纖維，其中該活性碳纖維之比表面積大體介於 $200-3,000\text{m}^2/\text{g}$ 。

20.如申請專利範圍第 4 項所述之活性碳纖維，其中該活性碳纖維之比阻抗係小於 $10\Omega\text{m}$ 。

21.如申請專利範圍第 4 項所述之活性碳纖維，其中該活性碳纖維之水系電容量係大於 250F/g 。

22.如申請專利範圍第 4 項所述之活性碳纖維，其中該活性碳纖維之有機系電容量係大於 30F/g 。

發明專利說明書

98年6月6日修(更)正替換頁

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：96117356

※ 申請日期：96.5.16

※IPC 分類：D01F 9/22

一、發明名稱：(中文/英文)

活性碳纖維及其前驅物原料

Activated carbon fibers and precursor material thereof

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

財團法人工業技術研究院/

INDUSTRIAL TECHNOLOGY RESEARCH INSTITUTE

代表人：(中文/英文) 張進福/Jin-Fu Chang

住居所或營業所地址：(中文/英文)

新竹縣竹東鎮中興路 4 段 195 號

No. 195, Sec. 4, Chung Hsing Rd., Chutung, Hsinchu

Taiwan, R. O. C.

國 籍：(中文/英文) 中華民國 TW

三、發明人：(共 4 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 陳聯泰/ CHEN, LIEN TAI

2. 鄭淑蕙/ CHENG, SHU-HUI

3. 魏騰芳/ Tun-Fun Way

4. 韓姿嫻/ HAN TZU HSIEN

國 籍：(中文/英文)

1. 中華民國 TW

2. 中華民國 TW

3. 中華民國 TW

4. 中華民國 TW

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(1)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無。

98年6月6日修(更)正替換頁

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：