

公告本

384296

申請日期	85.5.8
案號	85-2417
類別	08665/a

A4
C4

384296

Int. (QLE) 各欄由本局填註

發明專利說明書

一、發明 名稱	中文	高分子固體電解質
	英文	POLYMER SOLID ELECTROLYTE
二、發明 人	姓名	(1) 堀谷信三 (2) 池田裕子 (3) 三浦克人 (4) 庄治茂 (5) 的場康夫 (6) 渡辺正義 (7) 坂下尚彦
	國籍	日本國
三、申請人	住、居所	(1) 日本國京都府京都市右京區梅津大繩場町6番地 嵐山ロイヤルハイツ(皇家大廈)7棟506號 (2) 日本國京都府京都市左京區北白川山田町29番地3號 (3) 日本國兵庫縣三田市けやき(蒼雅基)台5丁目2番1號 (4) 日本國兵庫縣尼崎市大物町1丁目4番28號 (5) 日本國兵庫縣西宮市柏堂町9番8-104號 (6) 日本國神奈川縣横浜市西區老松町30番地3-401 (7) 日本國大阪府大阪市淀川區東三国2丁目11番18-204
	姓名 (名稱)	日商・大曹股份有限公司
三、申請人	國籍	日本國
	住、居所 (事務所)	日本國大阪府大阪市西區江戸堀1丁目10番8號
三、申請人	代表人 姓名	里茂皓二

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
I P C分類：

A6
B6

本案已向：

日本國(地區) 申請專利，申請日期： 案號： ☐有 ☐無主張優先權

1995年 5月 8日 7-109616

1996年 2月 15日 8-027896

1996年 4月 2日 8-079898

[主張優先權平成 8年特許願第 027896 号]
[主張優先權平成 8年特許願第 079898 号]

有關微生物已寄存於： 寄存日期： 寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明(3)

發明領域

本發明係有關一種高分子固體電解質，尤其是有關一種適合作為電化學裝置如電池，電容器，感測器等之材料的高分子固體電解質。

發明背景

迄今，鑑於離子導電率，構成電化學裝置如電池，電容器，感測器等之電解質的使用形式為溶液或糊狀。然而，由於液體洩漏及需要欲以電解質溶液浸漬之分離器，裝置易於受到損害，因此，被指出如超小型化及薄體積受到限制的問題。相反地，建議固體電解質如無機結晶物質，無機玻璃，有機聚合物物質等。有機聚合物物質通常具有優異之加工特性及模製特性而所得之固體電解質具有撓曲性及彎曲加工特性。因此，施用固體電解質之裝置的設計自由度變大並期待其發展。然而，目前固體電解質的離子導電率比其他材料低劣。

例如，本案申請人所申請之日本公開專利公報第2-235957號建議將特定之鹼金屬鹽調配至環氧氯丙烷橡膠與低分子量聚乙二醇衍生物之混合物中，再將所得者施用於高分子固體電解質的試驗，但尚未獲得實際應用上所需之足夠導電率值。

見述於日本公開專利公報第3-47833及4-68064號之藉由交聯平均分子量為1,000至20,000之聚合物化合物所獲得之高分子固體電解質在實用溫度內顯示相對較佳之離子導電率，但更需要改良之離子導電率。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(4)

見述於本案申請人之日本公開專利公報第63-154736及63-241026號和本案申請人之歐洲專利公報第434011號之具有低聚氧乙烯側鏈之聚醚共聚物建議應用高分子固體電解質或塑料之消靜電材料，但並無描述及建議那些具有特定側鏈長度之特定共聚物組成物者具有如離子導電性固體電解質之特別優異性質。

本案發明人發現藉由將可溶之電解質鹽化合物調配至具有特定組成比例之聚醚共聚物（其中併用低聚乙二醇縮水甘油醚與環氧乙烷作為共聚合成分），能獲得與那些併用其他環氧化物（例如，環氧丙烷，環氧氯丙烷等）者比較下，具有極端增加之離子導電率之固體電解質。

發明目的

本發明之一目的係提供一種高分子固體電解質，其比習知固體電解質具有更優異之離子導電率而且加工特性，模製特性，機械強度及撓曲性亦較優異。

本發明之另一目的係提供一種使用該高分子固體電解質之電池。

由下列說明熟知此項技術者將能更加清楚本發明之這些目的以及其他目的和優點。

發明概述

本發明提供一種高分子固體電解質，包括具有低聚氧乙烯側鏈之聚醚共聚物及可溶於該聚醚共聚物中之電解質鹽化合物，該聚醚聚合物為具有由5至30莫耳%之下式(1)結構單元和95至70莫耳%之下式(2)結構單元所組成之

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

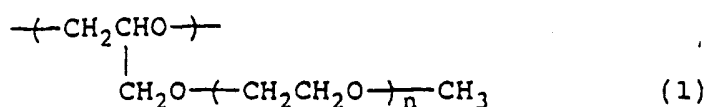
訂

線

五、發明說明(5)

主鏈結構的固體無規共聚物，且該聚醚聚合物具有1至12之式(1)側鏈部份之氧乙烯單元的聚合度n，100,000至2,000,000之數平均分子量，以示差掃描量熱計(DSC)測得不超過-60℃之玻璃轉移點以及不超過70J/g之熔化熱。

本發明亦提供一種使用該高分子固體電解質之電池。



發明之詳細說明

使用於本發明之具有低聚氧乙烯側鏈之聚醚共聚物(後文稱為聚醚共聚物)的製法見述於上述之日本公開專利公報第63-154736號。亦即，其係藉由使用主要包括有機鋁之觸媒，主要包括有機鋅之觸媒，有機錫-磷酸酯縮合物觸媒等作為開環聚合反應觸媒，在溶劑存在或不存在中，於10至80℃的反應溫度在攪拌下，使對應於上式(1)和(2)之個別單體反應而獲得之。

至於使用於本發明之聚醚共聚物，宜為其結構單元(1)和(2)的莫耳比分別為5至30莫耳%(較佳為10至30莫耳%)及95至70莫耳%(較佳為90至70莫耳%)者。當結構單元(2)的莫耳比超過95莫耳%時，引起玻璃轉移點和式(2)結構單元的結晶度增加。因此，保持不超過-60℃之玻璃轉移溫度和不超過70J/g之熔化熱變成不可能。結果，固體電解質的離子導電率猛烈地下降。一般悉知，藉

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(6)

由降低環氧乙烷的結晶性可改良離子導電率。已發現在本發明之聚醚共聚物的情形中，改良離子導電率的效果顯著地大。另一方面，當式(2)結構單元的莫耳比小於70莫耳%時，共聚物的軟化溫度降低，使得難以在室溫(例如，20℃等)獲得固體電解質。上述之玻璃轉移溫度和熔化熱係以示差掃描量熱計(DSC)測量之。本發明中，那些具有不超過-60℃(較佳為不超過-65℃)之玻璃轉移點和不超過70J/g(較佳為不超過50J/g)之熔融卡者為適用者。玻璃轉移點和熔融卡超過上述值者之離子導電率降低。

本發明中，聚醚共聚物之式(1)側鏈部份之氧乙烯單元的聚合度n較佳為1至12，更佳為2或3。當其超過12時，所得之固體電解質的離子導電率降低，此為不宜者。聚醚共聚物之數平均分子量為100,000至2,000,000，較佳為200,000至1,500,000，以獲得令人滿意之加工特性，模製特性，機械強度和撓曲性。當數平均分子量小於100,000時，所得之電解質變成液體，因此，發生液體洩漏，此為不宜者。另一方面，當其超過2,000,000時，在加工特性和模製特性上發生問題。

使用於本發明之電解質塩化合物可為可溶於本發明之聚醚共聚物中之任一者，而較佳係使用下述化合物。

亦即，其係一種包括下述之化合物：1)選自下述之陽離子：金屬陽離子，銨離子，脒陽離子(amidinium ion)和胍陽離子(guanidinium ion)以及2)選自下述之陰離子：

氟化物離子，溴化物離子，碘化物離子，過氯酸離子，硫

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(7)

~~PF₆⁻~~ 氟酸離子，四氟硼酸離子，磷酸離子， AsF_6^- ， PF_6^- ，硬脂基磺酸離子，辛基磺酸離子，十二烷基苯磺酸離子，萘磺酸離子，十二烷基萘磺酸離子，7,7,8,8-四氟基-對-酞二甲烷離子， R_1SO_3^- ， $(\text{R}_1\text{SO}_2)(\text{R}_2\text{SO}_2)\text{N}^-$ ， $(\text{R}_1\text{SO}_2)(\text{R}_2\text{SO}_2)(\text{R}_3\text{SO}_2)\text{C}^-$ 及 $(\text{R}_1\text{SO}_2)(\text{R}_2\text{SO}_2)\text{YC}^-$ ，其中 R_1 ， R_2 ， R_3 及 Y 為拉電子基。較好， R_1 ， R_2 及 R_3 各表示具有1至6個碳原子之全氟烷基或全氟芳基，及 Y 為硝基，亞硝基，羰基，羧基，氨基或三烷基銨基。 R_1 ， R_2 及 R_3 可相同或不同。

至於金屬陽離子，可使用過渡金屬的陽離子。較佳係選自 Mn ， Fe ， Co ， Ni ， Cu ， Zn 及 Ag 之金屬陽離子。甚至在使用選自 Li ， Na ， K ， Rb ， Cs ， Hg ， Ca 及 Ba 之金屬陽離子時，亦能獲得較佳結果。可能合併使用兩種或更多種上述化合物作為電解質塩化合物，其中，在二次鋰電池的情形下，較佳為 LiPF_6 ， LiClO_4 及雙三氟甲烷磺鹽亞胺鎂（後文稱為 LiTFSI ），此乃因為添加該些電解質不會伴隨玻璃轉移點之實質增加。

本發明中，可溶之電解質塩化合物用量對聚醚共聚物之主鏈和側鏈中之環氧乙烷單元總數，即電解質塩化合物其耳數對環氧乙烷總耳數的比例在0.0001至5，較佳為0.001至0.5之範圍內。當此值超過5時，所得之固體電解質之加工特性，模製特性以及機械強度和撓曲性均降低，而且離子導電率亦降低。

本發明之高分子固體電解質的製法並無特別限制，但可藉由機械式地混合個別成分，或將其溶解在溶劑中再移

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (8)

除溶劑來製造之。當使用機械式混合手段時，能選擇性地使用各種混鍊機，開放式輥，擠壓機等。當使用溶劑予以製造時，能單獨或合併使用各種極性溶劑如四氫呋喃，丙酮，乙腈，二甲基甲醯胺，二甲亞砜，二噁烷，甲基乙基酮，甲基異丁基酮等。溶液濃度並無特別限制，但較好自1至50重量%。需要的話，亦可使固體電解質交聯。在交聯共聚物的情形下，交聯劑的實例包含伸甲苯基-2,4-二異氰酸酯，伸甲苯基-2,6-二異氰酸酯，4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯，六亞甲基二異氰酸酯等。

當使用本發明之高分子固體電解質時，可輕易地獲得大表面積薄膜狀之固體電解質，其具有如聚合物優點之撓曲性。例如，可能使用本發明之高分子電解質來製造電池。於此情形下，正電極材料的實例包含鋰-錳錯合物氧化物，氧化鈷鋰 (lithium cobaltate)，五氧化釩，多并苯，聚嵌二苯，聚苯胺，聚苯撐，聚苯硫醚，聚苯醚，聚吡咯，聚呋喃，聚甘菊環等。負電極材料的實例包含層間粘合化合物 (其中鋰包藏在石墨或碳間)，鋰金屬，鋰-鉛合金等。電池之一具體實例示於實施例8。藉由其高導電率，而使用作為陽離子 (如鹼金屬離子，Cu離子，Ca離子，Hg離子等) 之離子電極的可滲透膜。

本發明之高分子固體電解質具有優異之加工特性，模製特性，機械強度及撓曲性，而且離子導電率顯著地改良。因此，其被預期可應用於固體電池，大容量電容器及顯示裝置 (例如，電子設備如電色譜顯示器等)。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(9)

下述實施例及比較例進一步詳細說明本發明，但絕非用於侷限其範疇。

實施例 1 至 4 及 比較例 1 至 5

將表 1 之聚醚共聚物 (1g) (比較例 3 之情形中為聚環氧乙烷) 溶於四氫呋喃 (20ml) 中，然後使所得之溶液與過氧化鋰之四氫呋喃溶液混合，使得可溶之電解質鹽化合物的莫耳數對環氧乙烷之莫耳數的比例變成 0.005。將此混合溶液鑄在由聚四氟乙烯製成之模具上，接著充分乾燥以獲得膜材。

實施例和比較例的結果示於表 1。表 1 中，玻璃轉移溫度和熔化熱係使用示差掃描量熱計 DSC8230B (由 Rigaku 電器股份有限公司製造)，分別在 -100 至 80℃ 範圍內之溫度及 10℃ / 分鐘之加熱速率的條件下於氮氣氛中測量之。導電率 σ 係依據錯合物阻抗計算法在 0.5V 電壓及 5Hz 至 1MHz 範圍內之頻率的條件下使用鉑作為電極 (A.C. 方法) 測量之。

實施例 5

將包括 5 莫耳 % 式 (1) 結構單元和 95 莫耳 % 式 (2) 結構單元之聚醚共聚物 (1g) 溶於乙腈 (20ml) 中，然後使所得之溶液與 LiTFSI 的乙腈溶液混合，使得 LiTFSI 之莫耳數對環氧乙烷單元之莫耳數的比例變成 0.005。將此混合溶液澆鑄在由聚四氟乙烯製成之模具上，接著充分乾燥以獲得膜材。依據實施例 1 至 4 所述之相同方式，測量此膜材的特性。此固體電解質於 30℃ 之導電率為 $4.0 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (10)

與比較例比較下，可清楚看出本發明之電解質具有優異之導電性。

實施例 6

將包括 12 莫耳 % 式 (1) 結構單元和 88 莫耳 % 式 (2) 結構單元之聚醚共聚物 (1g) 溶於乙腈 (20ml) 中，然後使所得之溶液與 LiTFSI 之乙腈溶液混合，使得 LiTFSI 之莫耳數對環氧乙烷單元之莫耳數的比例變成 0.003。將此混合溶液澆鑄在由聚四氟乙烯製成之模具上，接著充分乾燥以獲得膜材。依據實施例 1 至 4 所述之相同方式，測量此膜材之特性。

實施例 7

藉由與上述實施例 6 相同之方法獲得膜材，但 LiTFSI 之莫耳數對環氧乙烷單元之莫耳數的比例為 0.05。依據實施例 1 至 4 所述之相同方式，測量此膜材之特性。

實施例 8

使用實施例 3 獲得之高分子固體電解質作為電解質，鋰金屬箔作為負電極及氧化鈷鋰 (LiCoO_2) 作為正電極製得二次電池。高分子固體電解質的尺寸為 $10\text{mm} \times 10\text{mm} \times 1\text{mm}$ 。鋰箔的尺寸為 $10\text{mm} \times 10\text{mm} \times 0.1\text{mm}$ 。氧化鈷^鋁係藉由混合預定量之碳酸鋰與碳酸鈷粉末，再將此混合物於 900°C 煅燒 5 小時製備之。將所得之氧化鈷鋰粉碎再加入適量之乙炔黑以改良導電性，然後在 300kgw/cm^2 的壓力下施加壓縮模製以形成 $10\text{mm} \times 10\text{mm} \times 2\text{mm}$ 電池之正電極。

在鋰金屬箔與氧化鈷鋰板間置入實施例 3 獲得之高分

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (11)

子固體電解質，在施加 10kgw/cm^2 之壓力時檢測電池的充電 / 放電特性，由而其界面緊密地結合。於 3.2V 之初始終端電壓之放電電流為 0.4mA/cm^2 且充電能於 0.3mA/cm^2 進行。此實施例中，能製得極薄之電池，因此，所得之電池係質輕且具有大容量。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

○裝

訂

○線

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

表1

		實施例編號						
		1	2	3	4	5	6	7
共聚物之組成(莫耳%)								
環氧乙烷		79	90	95	93	95	88	88
環氧丙烷								
環氧氯丙烷								
式(1)結構單元		21	10	5	7	5	12	12
側鏈部份之環氧乙烷的聚合度(n)		2	2	2	8.5	2	3	3
共聚物之數平均分子量		250,000	300,000	1,100,000	200,000	1,100,000	700,000	700,000
玻璃轉移溫度(°C)		-69	-67	-61	-67	-61	-68	-68
熔融卡(J/g)		17	48	67	58	67	44	44
固體電解質膜的導電率		9.2	8.9	1.1	6.3	4.0	7.8	2.1
σ (S/cm) 30°C		$\times 10^{-4}$	$\times 10^{-4}$	$\times 10^{-4}$	$\times 10^{-4}$	$\times 10^{-4}$	$\times 10^{-4}$	$\times 10^{-3}$

五、發明說明(12)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表 1 (續)

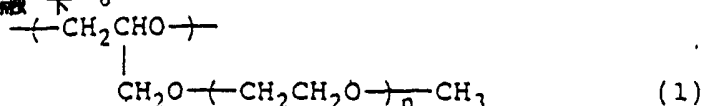
比較例編號				
1	2	3	4	5
共聚物之組成(莫耳%)				
環氧乙烷				
93	58	100		
環氧丙烷				
			89	82
環氧氯丙烷				
7	42		11	18
式(1)結構單元				
20	2		2	2
側鏈部份之環氧乙烷的聚合度(n)				
250,000	200,000	200,000	250,000	250,000
共聚物之數平均分子量				
-63	-70	-59	-66	-31
玻璃轉移溫度(°C)				
82	3	164	0	0
熔融卡(J/g)				
9.2	糊狀	1.4	2.2	1.8
固體電解質膜的導電率				
σ (S/cm) 30°C	$\times 10^{-5}$	$\times 10^{-6}$	$\times 10^{-8}$	$\times 10^{-9}$

五、發明說明(13)

四、中文發明摘要(發明之名稱: 高分子固體電解質)

一種高分子固體電解質，其比習知固體電解質具有更優異之離子導電率，而且加工特性，模製特性，機械強度及撓曲性亦較優異。

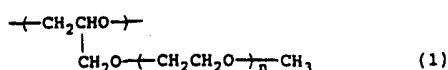
此高分子固體電解質係藉由將可溶之電解質塩化合物調配至具有低聚氧乙烯側鏈之聚醚共聚物及可溶於聚醚共聚物之電解質塩化合物而製得者，此聚醚聚合物為具有由5至30莫耳%之下式(1)結構單元和95至70莫耳%之下式(2)結構單元所組成之主鏈結構的固體無規共聚物，且此聚醚聚合物具有1至12之式(1)側鏈部份之氧乙烯單元的聚合度 n ，100,000至2,000,000之數平均分子量，以示差掃描量熱計(DSC)測得不超過 -60°C 之玻璃轉移點及不超過 70J/g 之熔融卡。



英文發明摘要(發明之名稱: POLYMER SOLID ELECTROLYTE)

A polymer solid electrolyte which is superior to a conventional solid electrolyte in ion conductivity and also superior in processing characteristics, molding characteristics, mechanical strength and flexibility.

The polymer solid electrolyte produced by formulating a soluble electrolyte salt compound to a polyether copolymer having an oligooxyethylene side chain and an electrolyte salt compound which is soluble in the polyether copolymer, the polyether polymer being a solid random copolymer having a main chain structure consisting of 5 to 30 molar % of a structural unit of the following formula (1) and 95 to 70 molar % of a structural unit of the following formula (2), and the polyether polymer having a polymerization degree n of an oxyethylene unit of the side chain part of the formula (1) of 1 to 12, a number-average molecular weight of 100,000 to 2,000,000, a glass transition point measured by a differential scanning calorimeter (DSC) of not more than -60°C and a melting calorie of not more than 70J/g .



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

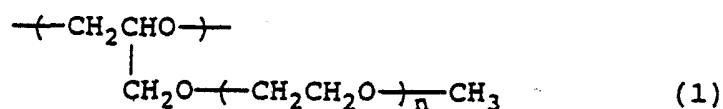
線

384296

申請專利範圍修正本

(88年9月22日)

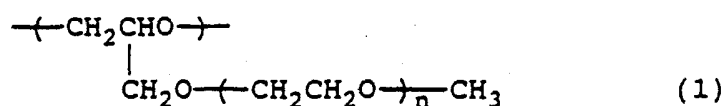
1. 一種高分子固體電解質，包括具有低聚氧乙烯側鏈之聚醚共聚物和可溶於該聚醚共聚物中之電解質鹽化合物，該聚醚聚合物為具有由5至30莫耳%之下式(1)結構單元及95至70莫耳%之下式(2)結構單元所組成之主鏈結構的固體無規共聚物，且該聚醚聚合物具有1至12之式(1)側鏈部份之氧乙烯單元的聚合度 n ，100,000至2,000,000之數平均分子量，以示差掃描量熱計(DSC)測得不超過 -60°C 之玻璃轉移溫度及不超過 70J/g 之熔化熱：



其中該電解質鹽化合物係包括鏷陽離子及選自下述者之陰離子：氟化物離子，溴化物離子，碘化物離子，過氯酸離子，硫氰酸離子，四氟硼酸離子，硝酸離子， AsF_6^- ， PF_6^- ，硬脂基磺酸離子，辛基磺酸離子，十二烷基苯磺酸離子，萘基磺酸離子，十二烷基萘磺酸離子，7,7,8,8-四氟基-對醌二甲烷離子， R_1SO_3^- ， $(\text{R}_1\text{SO}_2)(\text{R}_2\text{SO}_2)\text{N}^-$ ， $(\text{R}_1\text{SO}_2)(\text{R}_2\text{SO}_2)(\text{R}_3\text{SO}_2)\text{C}^-$ 及 $(\text{R}_1\text{SO}_2)(\text{R}_2\text{SO}_2)\text{YC}^-$ ，但 R_1 ， R_2 ， R_3 及 Y 為拉電子基；及電解質鹽化合物對聚醚共聚物的調配比例，即電解

質塩化合物之莫耳數對環氧乙烷單元之總數的比例為0.0001至5。

2. 如申請專利範圍第1項之高分子固體電解質，其中使用包括10至30莫耳%之式(1)結構單元和90至70莫耳%之式(2)結構單元之聚醚共聚物。
3. 如申請專利範圍第1項之高分子固體電解質，其中使用具有不超過 -65°C 之玻璃轉移點和不超過 50J/g 之熔化熱的聚醚共聚物。
4. 如申請專利範圍第1項之高分子固體電解質，其中 R_1 ， R_2 及 R_3 各表示具有1至6個碳原子之全氟烷基或全氟芳基，及Y為硝基，亞硝基，巯基，羧基，氨基或三烷基基。
5. 如申請專利範圍第1項之高分子固體電解質，其中該聚醚聚合物具有200,000至1,500,000之數平均分子量。
6. 一種使用包括具有低聚氧乙烯側鏈之聚醚共聚物和可溶於該聚醚共聚物中之電解質塩化合物之高分子固體電解質的電池，其中該聚醚聚合物為具有由5至30莫耳%之下式(1)結構單元和95至70莫耳%之下式(2)結構單元所組成之主鏈結構的固體無規共聚物，且該聚醚聚合物具有1至12之式(1)側鏈部份之氧乙烯單元之聚合度n，100至2,000,000之數平均分子量，以示差掃描量熱計(DSC)測得不超過 -60°C 之玻璃轉移溫度及不超過 70J/g 之熔化熱：



其中該電解質鹽化合物係包括鋰陽離子及選自下述者之陰離子：氟化物離子，溴化物離子，碘化物離子，過氯酸離子，硫氰酸離子，四氟硼酸離子，硝酸離子， AsF_6^- ， PF_6^- ，硬脂基磺酸離子，辛基磺酸離子，十二烷基苯磺酸離子，萘基磺酸離子，十二烷基萘磺酸離子，7,7,8,8-四氟基-對醌二甲烷離子， R_1SO_3^- ， $(\text{R}_1\text{SO}_2)(\text{R}_2\text{SO}_2)\text{N}^-$ ， $(\text{R}_1\text{SO}_2)(\text{R}_2\text{SO}_2)(\text{R}_3\text{SO}_2)\text{C}^-$ 及 $(\text{R}_1\text{SO}_2)(\text{R}_2\text{SO}_2)\text{YC}^-$ ，但 R_1 ， R_2 ， R_3 及 Y 為拉電子基；及電解質鹽化合物對聚醚共聚物的調配比例，即電解質鹽化合物之莫耳數對環氧乙烷單元之總數的比例為0.0001至5。

7. 如申請專利範圍第6項之使用包括具有低聚氧乙烯側鏈之聚醚共聚物和電解質鹽化合物之高分子固體電解質的電池，其中該電解質鹽化合物係選自由 LiPF_6 ， LiClO_4 及 LiTFSI 所組成之組群者。
8. 如申請專利範圍第6項之使用包括具有低聚氧乙烯側鏈之聚醚共聚物和電解質鹽化合物之高分子固體電解質的電池，其中該聚醚聚合物具有2或3之式(1)側鏈部份之氧乙烯單元的聚合度 n 。

五、發明說明(7)

~~PF₆⁻~~ 氟酸離子，四氟硼酸離子，磷酸離子， AsF_6^- ， PF_6^- ，硬脂基磺酸離子，辛基磺酸離子，十二烷基苯磺酸離子，萘磺酸離子，十二烷基萘磺酸離子，7,7,8,8-四氟基-對-酞二甲烷離子， R_1SO_3^- ， $(\text{R}_1\text{SO}_2)(\text{R}_2\text{SO}_2)\text{N}^-$ ， $(\text{R}_1\text{SO}_2)(\text{R}_2\text{SO}_2)(\text{R}_3\text{SO}_2)\text{C}^-$ 及 $(\text{R}_1\text{SO}_2)(\text{R}_2\text{SO}_2)\text{YC}^-$ ，其中 R_1 ， R_2 ， R_3 及 Y 為拉電子基。較好， R_1 ， R_2 及 R_3 各表示具有1至6個碳原子之全氟烷基或全氟芳基，及 Y 為硝基，亞硝基，羰基，羧基，氨基或三烷基銨基。 R_1 ， R_2 及 R_3 可相同或不同。

至於金屬陽離子，可使用過渡金屬的陽離子。較佳係選自 Mn ， Fe ， Co ， Ni ， Cu ， Zn 及 Ag 之金屬陽離子。甚至在使用選自 Li ， Na ， K ， Rb ， Cs ， Hg ， Ca 及 Ba 之金屬陽離子時，亦能獲得較佳結果。可能合併使用兩種或更多種上述化合物作為電解質塩化合物，其中，在二次鋰電池的情形下，較佳為 LiPF_6 ， LiClO_4 及雙三氟甲烷磺酸鹽亞胺鎂（後文稱為 LiTFSI ），此乃因為添加該些電解質不會伴隨玻璃轉移點之實質增加。

本發明中，可溶之電解質塩化合物用量對聚醚共聚物之主鏈和側鏈中之環氧乙烷單元總數，即電解質塩化合物其耳數對環氧乙烷總耳數的比例在0.0001至5，較佳為0.001至0.5之範圍內。當此值超過5時，所得之固體電解質之加工特性，模製特性以及機械強度和撓曲性均降低，而且離子導電率亦降低。

本發明之高分子固體電解質的製法並無特別限制，但可藉由機械式地混合個別成分，或將其溶解在溶劑中再移

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

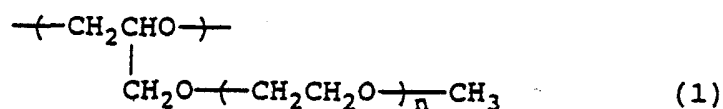
線

384296

申請專利範圍修正本

(88年9月22日)

1. 一種高分子固體電解質，包括具有低聚氧乙烯側鏈之聚醚共聚物和可溶於該聚醚共聚物中之電解質鹽化合物，該聚醚聚合物為具有由5至30莫耳%之下式(1)結構單元及95至70莫耳%之下式(2)結構單元所組成之主鏈結構的固體無規共聚物，且該聚醚聚合物具有1至12之式(1)側鏈部份之氧乙烯單元的聚合度 n ，100,000至2,000,000之數平均分子量，以示差掃描量熱計(DSC)測得不超過 -60°C 之玻璃轉移溫度及不超過 70J/g 之熔化熱：



其中該電解質鹽化合物係包括鏷陽離子及選自下述者之陰離子：氟化物離子，溴化物離子，碘化物離子，過氯酸離子，硫氰酸離子，四氟硼酸離子，硝酸離子， AsF_6^- ， PF_6^- ，硬脂基磺酸離子，辛基磺酸離子，十二烷基苯磺酸離子，萘基磺酸離子，十二烷基萘磺酸離子，7,7,8,8-四氟基-對醌二甲烷離子， R_1SO_3^- ， $(\text{R}_1\text{SO}_2)(\text{R}_2\text{SO}_2)\text{N}^-$ ， $(\text{R}_1\text{SO}_2)(\text{R}_2\text{SO}_2)(\text{R}_3\text{SO}_2)\text{C}^-$ 及 $(\text{R}_1\text{SO}_2)(\text{R}_2\text{SO}_2)\text{YC}^-$ ，但 R_1 ， R_2 ， R_3 及 Y 為拉電子基；及電解質鹽化合物對聚醚共聚物的調配比例，即電解