

公告本

申請日期	90.11.15
案 號	P0128382
類 別	H01M 4/62

A4
C4

527745

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	電池用電解質溶液固形化材及含該固形化材之電池
	英 文	SOLIDIFYING MATERIAL FOR CELL ELECTROLYTE SOLUTION, AND CELL COMPRISING THE SOLIDIFYING MATERIAL
二、發明 人	姓 名	(1)瀧澤 稔 (2)杉戶 善文 (3)小熊 尚實 (4)土居 誠司 (5)吉川 幸男 (6)中村 道衛
	國 籍	均日本
	住、居所	均日本國東京都中央區日本橋馬苦羅町1-7-6 大日精化工業股份有限公司內
三、申請人	姓 名 (名稱)	大日精化工業股份有限公司
	國 籍	日 本
	住、居所 (事務所)	日本國東京都中央區日本橋馬苦羅町1-7-6
	代 表 人 姓 名	高橋 靖

裝

訂

線

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C 分類：

A6
B6

本案已向：

國 (地區) 申請專利，申請日期： 案號： ， ☐有 ☐無主張優先權

1. 日本國	2000 年 11 月 21 日	特願 2000－354591	有
2. 日本國	2000 年 11 月 21 日	特願 2000－354592	有
3. 日本國	2001 年 04 月 24 日	特願 2001－126099	有

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

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明()

【發明之詳細說明】

【發明所屬技術領域】

本發明係有關一種電池 (cell 或 battery，以下皆指 cell) 之電解質溶液 (以下亦有單指「電解質溶液」之情況) 固形化材 (以下將「電解質溶液固形化材」簡稱為「固形化材」) 及以該固形化材為構成要素之電池。

【習知技術】

習知電池之電解質溶液係呈液狀，而由安全面考量通常將電解質溶液儲存於容器中，為使該電解質溶液得以長期地安全保存，上述容器必須非常堅固，結果使電池很難呈現輕薄型；近年來，利用高分子物吸收電解質溶液使其固形化之方法已被提出，該研究不僅能防止電解質溶液外洩，提高電池之安全性，對電池形狀之設計自由性、電池之薄型化、耐久性之提高、甚而在藉由大面積化以提高其輸出力之方面，亦可寄予厚望。

【發明欲解決之問題】

習知用來使電解質溶液固形化之高分子物，具有交聯構造，於溶劑中呈不溶性，且由於其加熱不產生熔融，因此無法成形為均一厚度之薄膜；電池之小型化，特別是薄型化中必須使用薄膜狀之固體電解質，然而由於上述高分子物無法成形為薄膜狀，因此要得到均一厚度且呈薄膜狀之固體電解質實非易事。

五、發明說明()

因此，本發明之目的係在提供一種可形成均一厚度呈薄膜或薄片（以下亦有將兩者統稱「薄膜」之情況），且輕易吸收電池電解質溶液使其固形化，而得到電解質溶液之固形化材。

本發明之另一個目的在提供一種利用該固形化材之電池。

【解決問題之方法】

亦即，本案之第 1 個發明係為達成上述目的，提供一種電解質溶液之固形化材、及以該固形化材為構成要素之電池，特徵為係由對電池用電解質溶液呈非新合性之聚合體 A（片段(segment)A）、及對電解質溶液呈新合性之聚合體 B（片段 B）所構成，可吸收電解質溶液而產生固形化之嵌段(block)共聚物，該嵌段共聚物之最小單位為 A—B—A，上述片段 B 係藉由—S—結合或—C—結合，而由羧基、酯基、羥基、磺酸基、氨基、環狀碳酸酯基及聚羥亞烷基組成群中選出至少一種基所結合而成。

又，本案第 2 個發明係在提供一種電解質溶液之固形化材、及以該固形化材為構成要素之電池，特徵為係由對電解質溶液呈非新合性之聚合體 A（片段 A）、及對電解質溶液呈新合性之聚合體 B（片段 B）所組成，可吸收電解質溶液而呈固形化之接枝(graft)共聚物，上述之片段 B 中係由羧基、酯基、羥基、磺酸基、氨基、環狀碳酸酯基及聚羥亞烷

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明()

基組成群中選出至少一種基所結合而成。

又，本案第3個發明係在提供一種電解質溶液之固形化材、及以該固形化材為構成要素之電池，特徵為其於電解質溶液中具不溶性，且係由在吸收該溶液後，具有使該溶液固形化性質之聚合體所構成之薄膜、及補強該薄膜之支持體所構成，該支持體為織布、不織布或多孔質薄膜。

本發明之固形化材可以適當之溶媒使其溶解或微分散，或是藉由加熱使其產生溶融，成形為任意厚度之薄膜；亦即，本發明之固形化材可形成均一厚度之薄膜，並可輕易吸收電池之電解質溶液使其固形化，又，該薄膜藉由支持體加以補強以增加其強度，因此可使其更加薄膜化；這些膜狀固形化材可有效吸收電解質溶液，使該溶液固形化，而該固形化之電解質溶液具良好導電性，可有效作為電池之固體電解質；在吸收電解質溶液時，膜會往剖面方向增加體積，亦即，由於往電極面延伸使得電極與膜間之接觸更為確實，特別是在使用作為支持體之織布時，織布開口面積比例較大時其強度較適當，電傳導度較佳，甚至在調製形成膜用之塗佈液時亦可使用粒徑大之固形化材。

【發明之實施型態】

以下舉出理想之實施形態用以詳細說明本案發明。

(第1發明)

第1個發明之固形化材，特徵為係由對電池用電解質

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明()

溶液呈非新合性之聚合體 A (片段 A)、及對電解質溶液呈新合性之聚合體 B (片段 B) 所構成，可吸收電解質溶液而產生固形化之嵌段共聚物，該嵌段共聚物之最小單位為 A—B—A，上述弓形體 B 係藉由—S—結合或—C—結合，而由羧基、酯基、羥基、磺酸基、氨基、環狀碳酸酯基及聚羥亞烷基組成群中選出至少一種基所結合而成。

作為上述固形化材原料所使用之嵌段共聚物，係片段 A 與含有不飽和雙鍵基之片段 B 間之嵌段共聚物；這些原料之嵌段聚合體於工業材料第 24 卷第 12 號 (1976)「特集熱可塑性彈性體(elastomer)」、石油學會誌第 18 卷 565 頁 (1975) 等中皆有記載；這些嵌段共聚物依各片段之結合樣式，即如長形嵌段(tele-block)共聚物型或多嵌段(multi-block)共聚物型、星形嵌段共聚物型等名稱所表現，係在含有不飽和雙鍵之片段 B 兩點間以片段 A 夾帶，即具有如 (片段 A)—(片段 B)—(片段 A) 構造之高分子物；又，於其中亦可混入片段 A 與片段 B 之單嵌段(Single-block)共聚物，該高分子物之重量平均分子量以 10,000~500,000 為理想。

構成本案第 1 個發明固形化材之片段 A，以由聚苯乙烯、聚乙烯及聚丙烯中選出一種為宜，又，片段 B 則以由聚丁二烯、聚氯丁二烯及聚異戊二烯中選出一種為宜；上述片段 A 於嵌段共聚物中結晶化，使嵌段共聚物在常溫下進行物理交聯作用，又該片段 A 對電池之電解質溶液，例如濃厚氫化鉀

五、發明說明()

水溶液具優越之非新合性(不溶性)。

嵌段共聚物中片段 A 之含量以 0.5~70 重量%為宜，當片段 A 之含量未滿 0.5 重量%時，則無法顯現片段 A 對共聚物之結晶化作用，而當超過 70 重量%時，則相對於電解質溶液，固形化材之吸液率將減低，理想範圍在 1.0~50 重量%之間。

構成本案第 1 個發明固形化材之片段 B，如上所述，以由聚丁二烯、聚氯丁二烯及聚異戊二烯中選出一種，且重量平均分子量為 10,000~300,000 之聚合體為宜；該片段 B 之含量於嵌段共聚物中為 99.0~50 重量%，而以 95.5~30 重量%為理想。

上述片段 B 透過—S—結合或—C—結合，而對電解質溶液具有新合性基，該新合性基為羧基、酯基、羥基、磺酸基、氨基、環狀碳酸酯基及聚羥亞烷基等，在聚羥亞烷基中，可列舉出聚羥乙烷基或聚羥丙烷基之單獨或其嵌段或無規共聚物；酯基藉由加水分解等可使片段 B 對電解質溶液顯現其新合性；這些新合性基可配合電解質溶液作適當之選擇及組合，例如，作為電解質溶液有水系及非水系，選擇能吸收任何一系溶液之新合性基而將其導入片段 B 為理想。

將前述新合性基導入片段 B 之方法，例如可舉出將具有 1 個氫硫基(—SH)之新合性化合物、酸性亞硫酸鹼(soda)、無水馬來酸等，添加於片段 B 中雙鍵之方法；含氫

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明()

硫基之化合物舉凡有巯基乙酸、硫代乳酸、硫代蘋果酸、硫代琥珀酸、鄰巯基苯甲酸、氫硫基丙磺酸、硫代乙醇胺、硫甘醇、硫代丙三醇等；將該氫硫基化合物、馬來酸酐、或酸性亞硫酸鹼，在游離基發生劑，例如偶氮二異丁腈、偶氮雙氰基戊酸(azobiscyanovaleric)、過氧化苯醌(benzoylperoxide)、過氧化月桂醌(lauroylperoxide)、異丙苯羥基過氧化物(cumenhydroperoxide)、過硫酸銨及其鹼金屬鹽、過氧化氫等之存在下，或是僅以加熱添加於片段 B 中，而得到本案第 1 個發明之固形化材。

對片段 B 透過—C—結合或—S—結合而導入聚環氧乙烷基或聚環氧丙烷基，係指在前述方法之共聚物中導入羥基或羧基，在這些導入基中透過環氧乙烷或環氧丙烷之添加聚合而予以進行；所添加之具環氧乙烷基或聚環氧丙烷基之重量平均分子量以 200~1,000 之範圍為宜。

在導入前述新合性基時，以利用溶媒進行為理想，理想之溶媒可列舉出環己烷、甲基環己烷、甲苯、混合二甲苯、帖烯(terpene)、戊烷、環烷、燈油、甲基乙基丁酮、丙酮、氧染環戊烷、二甲基甲醯醛、二氧雜戊環、二噁烷、乙基溶纖劑、二乙基溶纖劑、乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸丁酯、丁醇、丙醇、異丙醇、乙醇、甲醇、水等。

以上所得第 1 發明之固形化材，以水系溶解型、水分散型、溶劑分散型、溶劑溶液型、粉末狀等任何形態獲得皆

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明()

可；以上所得固形化材之製造方法，如大日精化名義之特開平 1-168968 號公報中所示。

(第 2 發明)

第 2 發明之固形化材，特徵為係由對電解質溶液呈非新合性之聚合體 A (片段 A)、及對電解質溶液呈新合性之聚合體 B (片段 B) 所組成，可吸收電解質溶液而呈固形化之接枝共聚物，上述之片段 B 中係由羧基、酯基、羥基、磺酸基、氨基、環狀碳酸酯基及聚羥亞烷基組成群中選出至少一種基所結合而成。

構成上述固形化材之片段 A 可列舉出，重量平均分子量在 3,000~20,000，且於末端具有含 α, β -乙烯系不飽和基之聚苯乙烯、聚乙烯、聚丙烯、聚(甲基)丙烯酸酯及聚丙烯腈等；當重量平均分子量未滿 3,000 時，在接枝共聚物中則無法顯示出由片段 A 結晶化引起之物理性交聯作用，超過 20,000 時則接枝共聚物在製造上有困難；片段 A 的量以在接枝共聚物中約 1~70 重量%之範圍為宜，未滿 1 重量%則無法顯現片段 A 結晶化之交聯作用，超過 70 重量%時則對固形化材電解質溶液之吸收量反而減少是為不理想，然而更理想為 2.5~50 重量%之範圍。

於上述片段 A 中使其接枝共聚，對電解液溶液具新合性基之單量體可列舉出：(甲基)丙烯酸、馬來酸、乙烯基苯甲酸、(甲基)苯乙烯磺酸基、2-丙烯醯胺基—甲基—1—

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 ()

丙磺酸、甲基丙烯醯羥基丙烯磺酸、乙烯基磺酸、聚羥苯乙
烯烷基醚磺基丁二酸或其鹼性金屬鹽、4-乙烯基氮雜苯、2-
乙烯基氮雜苯、甲基丙烯酸二甲基胺基乙基、甲基丙烯酸二
乙基胺基乙基、(2-羰基-1,3-二氧雜環戊烷-4-基)(甲
基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸 2-羥乙基、(甲基)丙烯酸 2-
羥丙基等。

由這些單量體透過電解質溶液來選擇適當之單量體，
且電解質溶液中存在有水系與非水系，因此又以能吸收任一
系溶液之單量體產生接枝聚合為理想；視必要性亦可使 2 種
或 2 種以上之單量體接枝聚合。

將本案第 2 發明之固形化材用於以鋰電池用電解質溶
液之非水系電解質溶液時，可使用於前述片段 B 製造上之單
量體，通常為具有聚合性不飽和基之酯系單量體，可舉出具
有(甲基)丙烯酸甲基、(甲基)丙烯酸乙基、(甲基)丙烯
酸-n-丁基、(甲基)丙烯酸-i-丁基、(甲基)丙烯酸-
t-丁基、(甲基)丙烯酸月桂醯、(甲基)丙烯酸硬脂醯、
丙烯腈、苯乙烯、乙酸乙烯、(2-羰基-1,3-二氧雜環戊
烷-4-基)(2-oxo-1,3-dioxolan-4-yl)、甲基(甲
基)丙烯酸、丙烯醯基之聚乙二醇(重量平均分子量 200~
1,000)，具有(甲基)丙烯醯基之聚丙二醇(重量平均分子
量 200~1,000)，具有(甲基)丙烯醯基之聚乙二醇/聚丙
二醇共聚物(重量平均分子量 200~1,000)。

五、發明說明()

其中，在使用於電池之非水系電解質溶液中，為形成適於移送離子之片段之單量體，至少需要具有含聚乙二醇基之聚羥亞烴基之單量體，又以使用具有單獨聚乙二醇基或乙烯氧化物及丙烯氧化物之共聚物之單量體為理想。

為強化對第 2 發明固形化材電解質溶液之不溶性，在上述接枝共聚時亦可與少量之多官能性單量體共聚，這些單量體例如有二乙烯基苯、二乙烯 等芳香族二乙烯化合物，聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、三丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、羥三甲乙基酸酯季戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、三甲醇丙烷三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇己烷(甲基)丙烯酸酯等(甲基)丙烯酸；這些多官能性單量體之添加量，以低於前述官能單量體之 5 重量%為理想。

在接枝共聚時所使用之聚合開始劑，可使用與第 1 發明之相同物，又，在接枝共聚時所使用之溶媒，亦可使用與第 1 發明中之相同物。

如上述方法所得第 2 發明之固形化材，可以水系溶解型、水分散型、溶劑分散型、溶劑溶液型、粉末狀等任一形態獲得；上述第 2 發明固形化材之製造方法，揭示於以大日精化名義提出之特開平 2-1715 號公報及特開平 2-265909 號公報中。

上述第 1 及第 2 發明之固形化材以膜狀者為理想，而

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明()

膜化之方法可列舉出使用前述固形化材溶液或分散液進行流延及乾燥之塑膜(cast)方法、或於熱可塑性樹脂中分散粉末之固形化材，將該分散物擠出，將擠出之分散物以壓延等方式膜化；特別是為賦予所得之薄膜具優越強度，亦可於固形化材溶液或粉末、電解質溶液中添加不溶性之天然或合成樹脂。

上述之天然或合成樹脂，可列舉出天然橡膠、及氯丁二烯、異戊二烯、丁基橡膠、苯乙烯—丁二烯共聚物、丙烯腈—丁二烯共聚物、其氫添加物等合成橡膠等，這些共聚物可為隨機(random)、嵌段或接枝任一種結合樣式之共聚物；該天然或合成樹脂之添加量，以低於固形化材之 85 重量% 為理想，添加量超過 85 重量% 時，所得膜狀固形化材之電傳導度過小，無法作為固形化材使用，亦可使用可塑劑做為其他之添加劑，特別以具耐藥品性之操作油劑較有效。

如上述方法所得薄膜之厚度為 0.0001~2mm，不滿 0.0001mm 之厚度，容易有無法得到均質薄膜之問題，又，超過 2mm 則膜化工作困難，即使可達到薄膜化，然而電解質溶液之吸收需要很長的時間，若為該厚度則無法得到薄型電池。

(第 3 發明)

第 3 發明之固形化材，特徵為係由固形化材形成之薄膜、增強該薄膜之支持體所構成，該支持體為織布、不織布

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明()

或多孔質薄膜，其中固形化材較宜使用第1發明中之嵌段共聚物及第2發明中之接枝共聚物，亦可使用其他聚合物。

其他聚合物可舉出交聯親水性聚合物後之產物（亦即吸水性聚合物），吸水性聚合物可使用習知之任何一種，並無特別限定，可列舉出澱粉—丙烯腈接枝共聚物之加水分解物、澱粉—丙烯酸接枝共聚物、澱粉—苯乙烯磺酸接枝共聚物、澱粉—乙烯基磺酸接枝共聚物、澱粉—丙烯醯胺共聚物等澱粉系接枝共聚物；纖維素丙烯腈接枝共聚物、纖維素苯乙烯磺酸接枝共聚物、羧基甲基纖維素之交聯體等纖維素系衍生物；透明質酸、瓊脂糖、膠原；聚乙醇交聯聚合物、聚乙醇吸水凝膠/彈性體等聚乙醇誘導體；聚丙烯酸交聯聚合體、丙烯酸鈉—乙醇共聚物、聚丙烯腈系聚合物鹼化物、羥乙基甲基丙烯酸酯單體、無水馬來酸系（共）聚合物、乙烯基吡咯烷酮（共）聚合物、聚乙二醇·二丙烯酸酯交聯聚合物、聚丙二醇·二丙烯酸酯交聯聚合物、酯系單體、醯胺系單體、聚〔（2—羰基—1,3—二氧雜環戊烷—4—基）甲基（甲基）丙烯酸酯〕、聚（N,N'—二甲基丙烯醯胺）、聚（N—乙烯基乙醯胺）及其交聯體等；這些吸水性聚合物可吸收電解質溶液，這些聚合物透過適當分散劑於非水媒體中產生之分散物，可將其固著於下述之支持體。

取代上述者，在電解質溶液為水系之鎘—鎳電池或鎳—氫電池二次電池中，亦可使用以丙烯醯胺等為主要成分之

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明()

共聚物，且重量平均分子量為 5 萬～100 萬之未交聯聚合物。

又，在電解質溶液為非水系之代表性鋰電池中，可使用上述聚合體與酯系單量體等共聚後之聚合物，例如(甲基)丙烯酸甲基、(甲基)丙烯酸乙基、(甲基)丙烯酸—n—丁基、(甲基)丙烯酸—異丁基、(甲基)丙烯酸—tert—丁基、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸硬脂酯、丙烯、苯乙烯、乙酸乙烯等；為強化吸收電解質溶液而產生膨潤之固形化材，亦可與前述多官能性單量體少量共聚後交聯。

聚合用之觸媒，可使用任一種習知之游離基聚合開始劑，並無特別限定，可列舉出偶氮二異丁腈、偶氮雙氰基戊酸、過氧化苯酯、過氧化月桂酯、異丙苯羥基過氧化物、過硫酸銨及其鹼金屬鹽、過氧化氫等；又，在其存在或不存在下，亦可利用紫外線、電子線、放射線之照射或加熱使其聚合。

當電解質溶液為水系溶液時，固形化材以含有離子新合性基者為理想，為非水系溶液時，則以含有與鹼離子移送有關之聚環氧乙烷基者為重點；而固形化材對電解質溶液之吸收量，以相對於該固形化材 5～5,000 重量％之範圍內，理想為 10～1,000 重量％，當吸收量不滿 5 重量％時，固形化之電解質溶液其電傳導度不足，而超過 1,000 重量％時，膨潤凝膠（吸收電解質溶液而產生膨潤之固形化材）之強度則降低。

五、發明說明 ()

上述固形化材中第 3 發明之固形化材，通常使用以機械粉碎後粒子徑在 $100\mu\text{m}$ 以下，而以 $50\mu\text{m}$ 以下者為理想，若超過 $100\mu\text{m}$ ，則粒子的存在會使調製薄膜狀固形化材之過程發生困難，又，第 1 或第 2 發明之具有片段 A 之固形化材，特徵為其對於其他對電解質溶液不具新合性之聚合物，可產生良好之分散性，使粒子徑在數百 $\text{nm}\sim 10\text{nm}$ 。

第 3 發明之固形化材係由上述之固形化材及補強用支持體所構成，為了提高固形化材成形性及成形物之強度，以添加固形化材中具彈性體特性，而對電解質溶液不具新合性之聚合物為理想，該聚合物可為第 1 及第 2 發明中所述天然橡膠及合成橡膠之任何一種。

為補強固形化材，可使用織布、不織布或多孔質膜作為支持體，這些材質例如有聚乙烯、聚丙烯、聚醯胺 (polyamide)、聚丙烯腈、聚酯、聚氯乙烯、聚氟乙烯等，理想為具優越耐藥品性之聚乙烯、聚丙烯、聚丙烯；若為水系之電解質溶液時，為使包含固形化材之塗佈液安定化，以導入磺酸基等之親水性支持體為理想，再者亦可使用將由聚丙烯纖維所構成之織布或不織布表面，以濃硫酸等加水分解而導入羧基者，其中，所施加之處理僅於纖維表面即可。

作為支持體之織布、不織布或多孔質膜，其厚度以 $1\sim 1,200\mu\text{m}$ 之範圍為宜，又理想為 $2\sim 400\mu\text{m}$ ，不滿 $1\mu\text{m}$ 時調製困難，超過 $1,200\mu\text{m}$ 則難以形成薄膜狀固形化材；又，

五、發明說明()

不織布之開口率以 95~10% 範圍內為理想，當開口率超過 95% 時對固形化材之補強效果降低，不滿 10% 時將電解質溶液吸收及固形化後，薄膜之電傳導性則顯著下降；織布之織法並無特別限制，例如平織 (plain)、綾織 (twilled)、平疊織 (plain dutch)、綾疊織 (twilled dutch) 等任何一種皆可。

將固形化材固著於補強用支持體之方法，可列舉出 (1) 於塗佈液 (固形化材之分散溶液) 中浸泡補強用支持體，以軋板機絞乾之方法；(2) 於補強用支持體上，將上述塗佈液以輪轉凹印塗布器、常用塗布器、反向塗布器、刮刀塗布器等鍍覆、乾燥之方法；(3) 以公知方法製成固形化材，將其貼付於補強用支持體 (例如將固形化材之流延薄膜 (castfilm) 以熱塗或壓延方法進行壓著) 之方法等；且視情況可使用在塗佈液塗佈於補強用支持體後，將其投入弱溶媒中使固形化材層多孔質化之乾燥方法。

本發明之固形化材在吸收電解質溶液時，例如可利用以補強用支持體補強後之膜狀固形化材，使其吸收電解質溶液之方法；在固形化材溶液中加入電解質溶液，使其成混合液，再以膜狀固形化材加以吸收乾燥後，調製成吸收電解質溶液之固形化材膜之方法等，並無特別限定；又，視情況而於電池之電極貼附支持體，將其浸漬於固形化材溶液或以該溶液塗佈後乾燥，使其吸收電解質溶液亦可，該方法由於與

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明()

電極及電解質溶液固形化薄膜之界面具有良好之接觸效果，而視為理想。

上述第 1～第 3 發明之固形化材所吸收之電池電解質，可列舉出稀硫酸、氯化鉀、氯化鋅、氫氧化鉀、高氯酸鋰、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 等鋰鹽。

又，作為上述電解質溶液之媒介，可列舉出水、碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、二甲基碳酸酯(dimethylcarbonate)、乙基甲基碳酸酯 ethylmethylcarbonate、二甲基碳酸酯、 γ -丁內酯(butyrolactone)、甲酸甲酯 methylformate、乙酸甲酯、二甲亞砷、乙腈、N-甲基吡咯烷酮、四氫喃、二甘醇二甲醚、(二)乙醚、1,2-二甲氧基乙烷等，及其混合物。

【實施例】

以下舉出實施例及參考例對本發明作一具體說明，又，其中之「份」或「%」若無特別限定則表示重量基準。

(第 1 發明)

實施例 1 (固形化材 A 之製造例)

將由 15 部聚苯乙烯—聚丁二烯—聚苯乙烯所構成之嵌段共聚物(聚苯乙烯含量 30%、重量平均分子量 10 萬)，溶解於由 45 份甲苯、75 份環己烷、及 35 份丁酮所構成之混合溶媒中，在氮氣下昇溫至 70℃，於其中添加 20 份巰基乙酸及 0.3 份偶氮二異丁腈，進行 12 小時之加成反應，將

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明()

該反應液以飽和 Na_2SO_4 水溶液洗淨，將反應液中未反應之巰基乙酸抽出，於洗淨後之溶液中添加 15% 之氫氧化鉀甲醇溶液 73 份，將得到之固形化材中的羧基作為鉀鹽。

其後，去除溶媒將溶液之固形分調整為 30%，將溶液中之固形分進行紅外吸收光譜分析之結果，發現聚丁二烯之不飽和基幾乎消失不見；將懸浮於溶液中粒子之粒徑以光散射法（CORTA 公司 4 型）測定之結果，粒子之粒徑約 100nm，又從該溶液中取出之固形化材 A，其對去離子水之膨潤度為 3,000%。

實驗 1（熱氫氧化鉀耐久實驗）

將上述固形化材 A 置於 20% 氫氧化鉀水溶液（電解質溶液）中，以 80℃ 連續靜置 3 個月，該固形化材 A 對氫氧化鉀溶液之吸收量為 400%，而該固形化材 A 中不產生變化。

實驗 2

將前述固形分 30% 之固形化材 A 溶液、及聚苯乙烯—聚丁二烯—聚苯乙烯（SBR—TR）嵌段共聚物（聚苯乙烯含量 30%、重量平均分子量 10 萬）之甲苯/丁酮溶液（固形分濃度 20%），依照下表 1 中各別之固形分比（重量比）混合，再將該混合液於各個玻璃板上流延成形，乾燥後作成厚約 100 μm 之膜。

將各薄膜之吸液率、及吸液狀態薄膜之電傳導度共同

五、發明說明 ()

示於表 1，將薄膜樣本各別浸漬於吸液率如下之各溶液中（去離子水、10%氯化鉀水溶液），計算其重量變化，另一方面，於電傳導度如下之 25℃ 各溶液中（去離子水、10%氯化鉀水溶液），將薄膜樣本各別浸漬 24 小時，取出後夾於 1 c m² 之白金板間，施加 6V 之電壓，並計算當時之電流。

表 1

固形化材 A/SBR－ TR(重量比)	乾燥薄膜之導 電度 Ω ⁻¹ cm ⁻¹	去離子水吸 收膜之導電 度 Ω ⁻¹ cm ⁻¹	KCl 水吸收膜 之導電度 Ω ⁻¹ cm ⁻¹	去離子水之 吸收率 (重量%)	KCl 水之吸收 率(重量%)
0 / 100	0	0	0	0	0
25 / 75	1.2×10 ⁻⁷	5.7×10 ⁻³	5.8×10 ⁻³	250	150
50 / 50	2.45×10 ⁻⁶	1.29×10 ⁻³	6.9×10 ⁻³	450	200
75 / 25	6.94×10 ⁻⁵	2.42×10 ⁻³	4.36×10 ⁻²	700	250
100 / 0	7.8×10 ⁻⁴	5.1×10 ⁻²	7.7×10 ⁻²	3,000	300

由表 1 可知，當固形化材 A 之含量在 25% 以上時，吸收各溶液後之薄膜則具有充分的電傳導度，其結果可知，本發明之固形化材可作為鋅電池、鎳氫電池等電解質溶液之固形化材使用。

實施例 2（固形化材 B 之製造例）

將由 8 部聚苯乙烯－聚丁二烯－聚苯乙烯所構成之嵌段共聚物（聚苯乙烯含量 30%、重量平均分子量 10 萬），溶解於 50 份石油系溶媒與 80 份丁酮之混合溶媒中，在氮氣環境中使其昇溫至 70℃ 後，添加 12 份巰基甘油

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明()

(thioglycerine)及 0.2 份偶氮二異丁腈，使其加成反應 12 小時，反應完成後以飽和 Na_2SO_4 水溶液洗淨，抽出反應液中未反應之巰基甘油。

於該溶液中鹼性觸媒下吹入環氧乙烷，以一羥基 3 莫耳環氧乙烷之比例添加，該溶液中微粒子之粒徑，用光散射法 (CORTA 公司 N4 型) 加以測定之結果約為 200nm，而相對於由溶液中取出固形化材 B 之去離子水，其膨潤度為 2,000 %。

又，上述固形化材 B 也可吸收約 500~1,000% 之其他溶媒，例如四氫喃、二甲基甲醯、丁酮等，因此該固形化材 B 亦可作為由鋰電池之非質子性溶媒所構成之電解質溶液的固形化材。

(第 2 發明)

實施例 3 (固形化材 C 之製造例)

將 30 份丙烯酸、70 份重量平均分子量約 300 之聚乙二醇一甲基丙烯酸酯 (ethyleneglicol monomethacrylate)、具有 30 份甲基丙烯醯基之聚苯乙烯 (重量平均分子量約 6,000)，於由 100 份丁酮及 180 份環己烷構成之混合溶媒中溶解，再於該溶液中混合 1.1 部偶氮二異丁腈，於氮氣環境下以 70℃ 共聚 8 小時，冷卻後於苛性鉀・甲醇溶液中，中和生成之固形化材 C 中的羧基，去除溶媒將固形分調整為 50 %，溶液中固形化材 C 之粒徑約為 300nm，而其對於由溶液

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明()

中所取出固形化材 C 之去離子水的吸水率，重量約為 2,000 %。

實驗 3

將前述固形化材 C 之溶液、與由濃度 20% 之聚苯乙烯－聚丁二烯－聚苯乙烯 (SBR－TR) 所構成嵌段共聚物 (聚苯乙烯含量 30%、重量平均分子量 10 萬) 之甲苯/丁酮溶液，依表 2 中記載之重量比 (固形分) 各自混合，以塑模法形成約 100μm 厚之薄膜；表 2 中，說明由各膜所引起吸液率與電傳導度之關係；吸液率與電傳導度之測定以實驗 2 之相同方法進行。

表 2

固形化材 C/SBR－TR (重量比)	乾燥薄膜之導 電度 $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$	去離子水吸 收膜之導電 度 $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$	KCl 水吸收膜 之導電度 $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$	去離子水之 吸收率 (重量%)	KCl 水之吸收 率(重量%)
0 / 100	0	0	0	0	0
25 / 75	1.2×10^{-11}	1.1×10^{-3}	2.8×10^{-3}	250	160
50 / 50	1.0×10^{-6}	1.1×10^{-2}	1.4×10^{-2}	350	200
75 / 25	2.9×10^{-6}	2.2×10^{-2}	8.4×10^{-2}	510	220

由表 2 可知，本發明之固形化材含量在 25% 以上，且吸收電解質溶液後之薄膜具有充分的電傳導度，因此，本發明之固形化材可作為鋅電池、鎳氫電池等電解質溶液之固形化材使用；又，由於本發明之固形化材可吸收約 300~800 % 比例之其他溶媒，例如四氫 喃、二甲基甲醯、丁酮等，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明()

因此本發明之固化材，亦可作為由鋰電池中非質子性溶媒所構成之電解質溶液的固化材。

(第3發明)

實施例4(固化材D之製造例)

依照特開昭55-56615號公報中記載之方法，在由聚苯乙烯-聚丁二烯-聚苯乙烯(SBR-TR)所構成嵌段共聚物(聚苯乙烯含量40%、重量平均分子量15萬)之聚丁二烯的雙鍵中，添加95莫耳%之巰基乙酸鉀，調製成固化材D。

將甲苯/環己烷/MEK(35/35/30：重量比)之混合溶媒與上述固化材D混合，將固形分調整為25%，該溶液中固形化材D之平均分散粒子徑，利用光散射法(CORTA公司製N4型)測定(以下亦同)之結果約為100nm，其對固形化材D中去離子水之膨潤度為100倍。

實施例5(固化材E之製造例)

與上述同樣地，於由聚苯乙烯-聚丁二烯-聚苯乙烯所構成嵌段共聚物(聚苯乙烯含量30%、重量平均分子量10萬)之聚丁二烯的雙鍵中，添加90莫耳%之巰基乙酸鉀，於該羰基中添加平均7莫耳之環氧乙烷，調製成固化材E，將其與甲苯/環己烷/MEK(35/35/30：重量比)之混合溶媒混合，固形分調整為20%，該溶液中固形化材E之平均分散粒徑約為200nm，其對固形化材E中去離子水之膨潤度為

(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 倍。

實施例 6 (固形化材 F 之製造例)

將由具有丙烯酸鉀／分子量約 300 之聚乙二醇一甲基丙烯酸酯／甲基丙烯醯基之聚苯乙烯(分子量約 6000)[重量比 70/30/20]所構成之固形化材 F，與丁酮／環己烷(60/40：重量比)混合溶媒混合，固形分調整為 50%，該溶液中固形化材 F 之平均分散粒徑約為 300nm，其對固形化材 F 中去離子水之膨潤度為 30 倍。

實施例 7 (固形化材 G 之製造例)

將由丙烯酸鉀／甲撐-N,N'-雙丙烯醯所構成之交聯共聚物，作為固形化材 G 藉由游離基聚合調製而成，該固形化材 G 之水可溶性成分為 20%，對固形化材 G 中去離子水之膨潤度為 200 倍。

實施例 8 (固形化材 H 之製造例)

將市販之交聯異丁烯/馬來酸鉀共聚物(異丁烯/馬來酸鉀=1/1：莫耳比)作為固形化材 H，其對固形化材 H 中去離子水之膨潤度為 320 倍。

實施例 9 (固形化材 I 之製造例)

將藉由游離機共聚所得到之交聯聚 N-乙基乙醯醯胺(vinylacetoamido)作為固形化材 I，其對固形化材 I 中去離子水之膨潤度為 25 倍。

實施例 10 (固形化材 J 之製造例)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明()

將利用反相共聚法調製而成，平均粒徑為 $200\mu\text{m}$ 之聚丙烯酸鈉（水可溶成分為 30%）作為固形化材 J，其對固形化材 J 中去離子水之膨潤度為 1000 倍。

實施例 11（固形化材 K 之製造例）

將偶氮二異丁腈作為共聚開始劑，進行塊狀共聚所得之丙烯酸（89.1%）/苯乙烯（10%）/二乙烯基苯（0.9%（純度 55%））共聚物，於氫氧化鉀中中和後使其乾燥，粉碎後得到粒徑 $1\sim 5\mu\text{m}$ 微粒子狀之固形化材 K，對固形化材 K 中去離子水之膨潤度為 130 倍。

準備下述之補強用支持體。

(1) 於聚丙烯製織布（厚 0.122mm 、目測量 $33\text{g}/\text{m}^2$ 、線粗 0.080mm ，張開徑： 0.098mm ）表面磺酸化之織布。

(2) 將由厚 0.081mm 、目測量 $45\text{g}/\text{m}^2$ 之聚丙烯 構成之不織布，進行硫酸處理，

將纖維表面加水分解產生之鉀鹽（不織布(A)）。

(3) 將不織布（聚丙烯纖維：厚 0.1mm 、目測量 $33\text{g}/\text{m}^2$ 、密閉度 3 秒/升）表面磺

酸化之不織布。

實施例 12（固形化材膜 1 之製造例）

將固形化材 D/聚苯乙烯—聚丁二烯系嵌段共聚物（苯乙烯 30%、重量平均分子量 10 萬，以下亦同）/芳香族系操作油劑，以 64/21/15 之重量比例與甲苯混合，固形分調

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明 ()

整為 20%，得到固形化材之塗佈液；於前述織布 (1) 之兩面塗佈上述塗佈液，以 80℃ 乾燥 24 小時得到厚 0.11mm 之固形化材膜 1 (塗佈量 = 100g/m²；乾燥基準；以下亦同。)。實施例 13 (固形化材膜 2 之製造例)

將固形化材 F / 聚苯乙烯－聚丁二烯系嵌段共聚物，以 75/25 之重量比例與甲苯混合，將固形分調整為 20%，得到塗佈液；於前述織布 (1) 之兩面塗佈該塗佈液，以 80℃ 乾燥 24 小時，得到厚 0.15mm 之固形化材膜 2 (塗佈量 = 100g/m²)。

實施例 14 (固形化材膜 3 之製造例)

將固形化材 G / 聚苯乙烯－聚丁二烯系嵌段共聚物，以 50/50 之重量比例與甲苯混合，將固形分調整為 20%，得到塗佈液；於前述織布 (1) 之兩面塗佈該塗佈液，以 80℃ 乾燥 24 小時，得到厚 0.2mm 之固形化材膜 3 (塗佈量 = 100g/m²)。

實施例 15 (固形化材膜 4 之製造例)

將固形化材 G / 聚苯乙烯－聚丁二烯系嵌段共聚物，以 70/30 之重量比例在甲苯中利用動力研磨機使其分散，調整固形分為 20%，得到塗佈液；塗佈液中固形化材之平均分散粒徑約為 30μm；將其塗佈於前述織布 (1) 之兩面，以 80℃ 乾燥 24 小時，得到厚 0.2mm 之固形化材膜 4 (塗佈量 = 100g/m²)。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明()

實施例 16 (固形化材膜 5 之製造例)

將固形化材 H／聚苯乙烯－聚丁二烯系嵌段共聚物，以 70/30 之重量比例在四氫 喃中利用動力研磨機使其分散，調整固形分為 30%，得到塗佈液；塗佈液中固形化材之平均分散粒徑約為 25 μ m；將其塗佈於前述織布 (1) 之兩面，以 80℃ 乾燥 24 小時，得到厚 0.12mm 之固形化材膜 5 (塗佈量 = 100g/m²)。

實施例 17 (固形化材膜 6 之製造例)

將固形化材 I／聚苯乙烯－聚丁二烯系嵌段共聚物，以 90/10 之重量比例在四氫 喃中利用動力研磨機使其分散，調整固形分為 30%，得到塗佈液；塗佈液中固形化材之平均分散粒徑約為 35 μ m；將其塗佈於前述織布 (1) 之兩面，以 80℃ 乾燥 24 小時，得到厚 0.12mm 之固形化材膜 6 (塗佈量 = 100g/m²)。

實施例 18 (固形化材膜 7 之製造例)

將固形化材 D／聚苯乙烯－聚丁二烯系嵌段共聚物／芳香族系操作油劑，以 64/21/15 之重量比例與甲苯混合，固形分調整為 20%，得到塗佈液；於前述不織布 (A) 之兩面塗佈該塗佈液，以 80℃ 乾燥 24 小時，得到厚 0.9mm 之固形化材膜 7 (塗佈量 = 40g/m²)。

實施例 19 (固形化材膜 8 之製造例)

將固形化材 D／聚苯乙烯－聚丁二烯系嵌段共聚物／芳

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 ()

香族系操作油劑，以 64/21/15 之重量比例與甲苯混合，固形分調整為 20%，得到塗佈液；於前述不織布 (B) 之兩面塗佈該塗佈液，以 80°C 乾燥 24 小時，得到厚 0.12mm 之固形化材膜 8 (塗佈量 = 45g/m²)。

實施例 20 (固形化材膜 9 之製造例)

以不織布 (B) 代替實施例 16 中之織布 (1)，且以固形化材 K 代替固形化材 H，其他條件與實施例 16 相同，得到固形化材膜 9 (塗佈量 = 10g/m²)。

參考例 1 (固形化材膜 10 之製造例)

除去實施例 12 之織布，調製成厚 100μm 之覆膜 (固形化材膜) 10。

參考例 2 (固形化材膜 11 之製造例)

將固形化材 J / 聚苯乙烯 - 聚丁二烯系嵌段共聚物，以 70/30 之重量比例在甲苯中利用動力研磨機使其分散，調整固形分為 30%，得到塗佈液；塗佈液中固形化材之平均分散粒徑約為 200μm；將其塗佈於前述不織布 (B) 之兩面，以 80°C 乾燥 24 小時，得到固形化材膜 11 (塗佈量 = 100g/m²，由於厚度不均為錯誤)。

實驗 4

對上述實施例及參考例中各固形化材膜進行以下特性之評價，結果如表 3 所示。

(1) 固形化材膜之強度

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 ()

使用寬 15mm 之各膜，在 20℃ 60%RH 之環境下，利用強度測定機（東洋精機公司製 StorographE-L）以拉伸速度 100mm/分，測定其拉伸強度，測定時各樣本皆反覆進行 10 次，再取其平均值作為測定資料。

(2) 電傳導度

於 25℃ 10% 氯化鉀水溶液及去離子水中，浸漬各膜之樣本 24 小時後取出，以 2 片 1c m² 之白金板夾住，算出施以 6V 電壓時之電流。

(3) 吸液率 (%)

將各膜於氯化鉀水溶液中在室溫下浸漬 24 小時後取出，求出擦拭表面時之重量，利用下述公式計算。

$$\langle \text{不含支持體時} \rangle: \text{吸液率}(\%) = [(W_1 - W_0) / W_0] \times 100$$

W_1 : 吸液後膜之重量(g/m²)

W_0 : 吸液前膜之重量(g/m²)

$$\langle \text{含支持體時} \rangle: \text{吸液率}(\%) = [(W_1 - W_s - W_0) / (W_0 - W_s)] \times 100$$

W_1 : 吸液後膜之重量(g/m²)

W_0 : 吸液前膜之重量(g/m²)

W_s : 支持體之重量(g/m²)

(4) 表面狀態

以眼睛觀察織布或不織布塗佈上塗佈液後之狀態，以下述基準判定。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 ()

- A：極為平滑且均一
- B：平滑且均一良好
- C：有凹凸，塗佈困難

表 3

	膜強度	電傳導度($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$)		吸液率 (%)		表面狀態
		KCl 溶液	水	KCl 溶液	水	
實施例 12	78	40×10^{-4}	10×10^{-4}	230	4,000	A
實施例 13	80.5	33×10^{-4}	7×10^{-4}	200	800	A
實施例 14	101	80×10^{-4}	45×10^{-4}	400	10,000	B
實施例 15	92	72×10^{-4}	35×10^{-4}	350	20,000	B
實施例 16	70	35×10^{-4}	20×10^{-4}	270	10,000	B
實施例 17	15	48×10^{-4}	15×10^{-4}	300	1,500	A
實施例 18	25	20×10^{-4}	10×10^{-4}	150	1,000	A
實施例 19	120	35×10^{-4}	7×10^{-4}	200	3,000	A
實施例 20	80	75×10^{-4}	50×10^{-4}	1,500	7,500	A
參考例 1	2	57×10^{-4}	50×10^{-4}	200	3,500	A
參考例 2	100	0.1×10^{-4} (測定偏差值大)	無法測定	350	10,000	C

膜之強度單位：N/1.5cm

實施例 21 (固形化材膜 12 之製造例)

將固形化材 E／聚苯乙烯－聚丁二烯系嵌段共聚物／高氯酸鋰／碳酸乙烯酯／碳酸丙烯酯，以 1/0.5/1/10/10 之重量比例與四氫喃混合，固形分調整為 20%，得到塗佈液；於前述不織布 (A) 之兩面塗佈該塗佈液，以 60℃ 乾燥

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明()

48 小時，得到厚 0.12mm 之固形化材膜 12；該膜 12 之離子傳導度為 2.0×10^{-3} ，可用於鋰電池。

【發明效果】

亦即，本發明之固形化材可形成均一厚度且較薄之膜，在吸收電池電解質溶液後固形化所得。

又，根據以上說明之第 3 個本發明，利用補強用支持體來補強固形化材，用以提高固形化材之膜強度，並使其更為薄膜化，在吸收電解質溶液時，膜會往剖面方向增加體積，亦即，由於往電極面延伸使得電極與膜間之接觸更為確實，特別是在使用作為支持體之織布時，織布開口面積比例較大時其強度較適當，電傳導度較佳，甚至在調製形成膜用之塗佈液時亦可使用粒徑大之固形化材。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

四、中文發明摘要(發明之名稱：)

電池用電解質溶液固形化材及含該固形化材之電池

摘 要

本發明係提供一種電解質溶液之固形化材、及以該固形化材為構成要素之電池，特徵為係由對電池用電解質溶液呈非新合性之聚合體 A (片段(segment)A)、及對電解質溶液呈新合性之聚合體 B (片段 B) 所構成，可吸收電解質溶液而產生固形化之嵌段(block)共聚物，該嵌段共聚物之最小單位為 A—B—A，上述片段 B 係藉由—S—結合或—C—結合，而由羧基、酯基、羥基、磺酸基、氨基、環狀碳酸酯基及聚羥亞烷基組成群中選出至少一種基所結合而成。

英文發明摘要(發明之名稱：)

SOLIDIFYING MATERIAL FOR CELL ELECTROLYTE SOLUTION, AND CELL COMPRISING THE SOLIDIFYING MATERIAL

A solidifying material for cell electrolyte solution is a block copolymer, which comprises, as segments A, a polymer non-compatible with the cell electrolyte solution and, as segments B, a polymer compatible with the cell electrolyte solution. The solidifying material absorbs and solidifies the cell electrolyte solution. A smallest unit of the block copolymer is A-B-A. To each of the segments B, at least one group selected from the group consisting of a carboxyl group, an ester group, a hydroxyl group, a sulfonic group, and amino group, a cyclic carbonate group and a polyoxyalkylene group is bonded via a -S- bond or a -C- bond.

六、申請專利範圍

- 液而呈固形化之接枝(graft)共聚物；上述之片段 B 中各別由羧基、酯基、羥基、磺酸基、氨基、環狀碳酸酯基及聚羥亞烷基組成群中選出至少一種基所結合而成。
6. 如申請專利範圍第 5 項所述電池用電解質溶液之固形化材，其中片段 A 係由聚苯乙烯、聚乙烯、聚丙烯、聚丙烯腈及聚（甲基）丙烯酸酯構成群中所選出，重量平均分子量 3,000~20,000 之共聚物，且片段 A 之含量於接枝共聚物中為 0.5~70 重量%。
 7. 如申請專利範圍第 5 項所述電池用電解質溶液之固形化材，其中含有接枝共聚物在 85 重量%以下，對電解質溶液具非新合性之彈性體。
 8. 如申請專利範圍第 5 項所述電池用電解質溶液之固形化材，其成形為厚 0.0005~2mm 之膜或薄片。
 9. 一種電池，特徵為其係以申請專利範圍第 1 項至第 8 項任何一項所述電池用電解質溶液之固形化材作為構成要素。
 10. 一種電池用電解質溶液之固形化材，特徵為係由具有不溶於電解質溶液，且在吸收該溶液後會使該溶液固形化性質之聚合物所構成之膜或薄片，及由補強該膜獲薄片用之支持體所構成；該支持體為織布、不織布或多孔質薄膜。
 11. 如申請專利範圍第 10 項所述電池用電解質溶液之固形化材，其中前述之共聚物係以聚丙烯酸、聚 N-乙基乙醯胺、聚（2-羧基-1,3-二氧雜環戊烷-4-基）甲基（甲

六、申請專利範圍

基) 丙烯酸酯] 或聚丙烯醯為主成分之共聚物。

12. 如申請專利範圍第 10 項所述電池用電解質溶液之固形化材，其中電池用電解質溶液之固形化材，係由平均粒子徑 $100\ \mu\text{m}$ 以下之粒子所形成。

13. 如申請專利範圍第 10 項所述電池用電解質溶液之固形化材，其中支持體係由聚乙烯或聚丙烯所製得。

14. 如申請專利範圍第 10 項所述電池用電解質溶液之固形化材，其中支持體係為厚 $1\sim 1200\ \mu\text{m}$ 且開口率為 $95\sim 10\%$ 之膜或薄片。

15. 如申請專利範圍第 10 項所述電池用電解質溶液之固形化材，其中含有前述聚物在 85 重量% 以下，對電池用電解質溶液具非新合性之彈性體。

16. 一種電池，其特徵係包含如申請專利範圍第 10 項至第 15 項任何一項所述電池用電解質溶液之固形化材作為構成要素。

六、申請專利範圍

1. 一種電池用電解質溶液之固化材，特徵為係由對電池用電解質溶液呈非新合性之聚合體（作為片段(segment)A）、及對電解質溶液呈新合性之聚合體（作為片段B）所構成，可吸收電解質溶液而產生固化之嵌段(block)共聚物，該嵌段共聚物之最小單位為A—B—A，上述片段B各別藉由—S—結合或—C—結合，而由羧基、酯基、羥基、磺酸基、氨基、環狀碳酸酯基及聚羥亞烷基組成群中選出至少一種基所結合而成。
2. 如申請專利範圍第1項所述電池用電解質溶液之固化材，其中片段A係由聚苯乙烯、具乙烯及聚丙烯構成群中選出，重量平均分子量10,000~500,000之共聚物，其含量佔嵌段共聚物中0.5~70重量%；而片段B係由聚丁二烯、聚氯丁二烯及聚異戊二烯構成群中選出，重量平均分子量10,000~300,000之共聚物。
3. 如申請專利範圍第1項所述電池用電解質溶液之固化材，其中含有嵌段共聚物在85重量%以下，對電解質溶液具非新合性之彈性體。
4. 如申請專利範圍第1項所述電池用電解質溶液之固化材，其成形為厚0.0001~2mm之膜或薄片。
5. 一種電池用電解質溶液之固化材，特徵為係由對電解質溶液呈非新合性之聚合體（作為片段A）、及對電解質溶液呈新合性之聚合體（作為片段B）所組成，可吸收電解質溶