

公 告 本

394804

9814638

申請日期	May 5, 1998
案 號	87106898
類 別	D21141/4, H01412/16

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

394804

發 明 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	聚合物凝膠電解質形成用薄片、使用其之聚合物 凝膠電解質及其製法
	英 文	SHEET FOR FORMING POLYMER GEL ELECTROLYTE, POLYMER GEL ELECTROLYTE USING THEREOF AND PREPARATION THEREOF
二、發明人 創作	姓 名	1. 山田輝之 2. 林 省治 3. 寶迫芳彥 4. 浜田光夫
	國 籍	2-4 皆屬日本
	住、居所	1. 廣島縣大竹市御幸町20番1號 三菱レイヨン株式會社 中央技術研究所內 2-4 同上所
三、申請人	姓 名 (名稱)	(三菱レイヨン株式會社) 三菱麗陽股份有限公司
	國 籍	日本
	住、居所 (事務所)	東京都中央區京橋二丁目3番19號
	代 表 人 姓 名	田口榮一

(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

- ① 1997年 5月 6日 特願平 9-115770號 (主張優先權)
② 1997年 9月 29日 特願平 9-264271號 (主張優先權)

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

五、發明說明 (1)

發明所屬技術範疇

本發明係關於離子導電性高分子凝膠電解質纖維質形成用薄片，用此薄片之高分子凝膠電解質，及其製法。尤指離子導電性優良，可用做鋰初級電池、鋰次級電池、雙重電容器等各種電氣裝置用電解質，所得高分子凝膠電解質纖維質形成薄片，用此薄片之高分子凝膠電解質，及其製法。

習知技術

鋰電池以 LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiNiO_2 等鋰之複合氧化物為正極活性物質構成正極，以 Li 合金、或具有吸收、放出 Li 能力的碳為負極活性物質構成負極，以非水溶劑和電解鹽的混合物為電池用電解質，由於具有高性能，再充電特性亦優，在個人電腦、行動電話、小零件、小裝置等電子機器用電源用途方面大有發展，而且研究在有利於環保的電動車用電源方面的利用。

向來開發的非水電解質電池，由於使用碳酸次乙酯或碳酸次丙酮等有機溶劑為電解液，當該電池暴露於高溫氛圍氣體下時，或該電池發生內部短路或外部短路等不便，致電池溫度上升時，電解液會蒸發，電池會爆炸，而引起火災，為其缺點。

在上述背景下，由於高分子凝膠電解質比液體電解質容易處理。溶劑不會從凝膠電解質揮發，且顯示高度離子導電性，故進行研究做為不發生所謂鋰次級電解缺點的的非水電解液洩漏之電解質。例如日本特開平 7-245122

五、發明說明(2)

號公報揭示聚環氧乙烷三醇以二官能性異氰酸酯交聯而得的交聯凝膠，而日本特開平6-96800號公報揭示使用聚醚多元醇丙烯酸酯的凝膠狀交聯物。另外，J. Polymer Sci., Polymer Physics, 第21卷939-948頁，1983，以及日本特開平8-264205號公報，揭示於少量聚丙烯腈粉末、碳酸次乙酯和碳酸次丙酯的混合物，溶解混合電解質，鑄模成型，而得高分子凝膠電解質之方法。

由多元醇與異氰酸酯之加成物，或聚醚與多元醇丙烯酸酯等交聯物，所形成高分子凝膠電解質，其離子導電性低到 10^{-5} S/cm左右做為電池用電解質，性能有所不足。為提高離子導電率，要求降低凝膠電解質的交聯密度，多含電解質，惟此法製成的固體電解質強度降低，故不宜。強度低的凝膠電解質，其在工業上的致命缺陷是，電池無法連續裝配。而將丙烯腈聚合物粉末連續溶解於非水溶劑的鑄模法，則因丙烯腈系聚合物對非水溶劑的溶解不良，在其溶解步驟中，將丙烯腈系聚合物粉末的粉團（例如凝膠電解質形成用高分子）投入加熱溶劑中，由於只有表面溶解，具有膨潤層的粉體彼此匯會，形成直徑從數毫米到數十毫米大的凝集物。此匯合物因表面被覆利用溶劑溶解的溶劑難擴散層，會妨礙此匯合物內部被溶劑溶解。再者，在此狀態，即使對溶液攪拌而賦予剪力，破壞凝集物，亦極難以加以溶解。此外，由丙烯腈系聚合物溶液製成的凝膠薄片，厚度不均，電氣特性也容易發生問題。

五、發明說明(3)

另外，〈電化學科技之技術論文〉，電化學學會會刊 142 卷 3 期(1995年3月)683 頁，揭示在聚乙烯製微孔性隔膜之微孔內，充填聚四乙二醇二丙烯酸酯所製成固體電解質，而得固體聚合物電解質。此固體聚合物電解質的强度高，其離子導電性由於固體聚合物電解質的物理構造，以及所用聚合物電解質的特性，低到 2×10^{-4} S/cm，做為固體聚合物電解質的特性不足。另知在濾紙或合纖不織布含浸上述固體聚合物電解質，而得膜狀固體聚合物電解質，惟此膜狀固體電解質很難薄膜化，且膜厚無法均勻，同時其離子導電性亦大於 10^{-4} S/cm，性能不充分。

解決課題的手段

因此，本發明人等研究製得膜厚均勻，且具有高度離子導電性的片狀聚合物凝膠電解質，並得處理性極佳的聚合物凝膠電解形成用片狀物，結果完成本發明。本發明係關於離子導電性聚合物凝膠電解質及其製法，包括第一發明，即利用非水電解液溶解甚至可塑化的有機聚合物纖維狀物和紙漿狀物至少一種所製成，厚度 $10 \mu\text{m}$ 以上的纖維狀物所構成離子導電性聚合物凝膠電解質形成用纖維質薄片，以及第二發明，即於非水電解液不溶解甚至可塑化的有機或無機物纖維狀物、紙漿狀物、原纖維狀物至少其一構成的支持體層 A，以及於非水電解液溶解甚至可塑化的聚合物纖維狀物、紙漿狀物至少其一所構成基質相 B，經一體化成為厚 $10 \mu\text{m}$ 以上的纖維

五、發明說明(4)

質片狀物之離子導電性聚合物凝膠電解質形成用薄片，於第一發明或第二發明之纖維質薄片含浸非水電解液，加熱使顯示可溶性或可塑性成份於非水電解液溶解甚至可塑化後，加以冷卻，利用非水溶劑將溶解甚至可塑化聚合物成份凝膠化為其特徵者。

發明實施形態

實施本發明所用非水電解液中可溶性或可塑化聚合物，有含丙烯腈系聚合單位量50莫耳%以上，尤其是80莫耳%以上之聚丙烯腈或丙烯腈系共聚物，芳族聚醯胺、丙烯酸酯或異丁烯酸酯之均聚物或共聚物，偏二氟乙烯共聚物，聚砜，聚烯丙砜，聚乙酸乙酯，丙烯醯胺系聚合物等。此等聚合物當中，丙烯腈單位聚合量50莫耳%以上，尤其是80莫耳%以上的丙烯腈系聚合物，係在其側鏈具有CN基，而介質常數大的聚合物，極有用做為高度離子導電性聚合物凝膠電解質形成用原料。為提高丙烯腈系聚合物與非水電解液的親和性，或由此聚合物所製成聚合物電解質之離子導電性，可用丙烯酸、異丁烯酸、衣康酸、乙烯基磺酸、異丁烯腈、甲代烯丙基磺酸、丙烯醯胺、烷氧基(聚烷二醇)、(甲基)丙烯酸酯、乙酸乙烯酯、氯乙烯、全氟烷基乙烯醚類、(甲基)丙烯酸酯類、丁二烯、全氟烷基(甲基)丙烯酸類佔50莫耳%以下，尤指20莫耳%以下比例之共聚合丙烯腈系聚合物。由於芳族聚醯胺係耐熱性聚合物，可製作耐熱性聚合物凝膠電解質，可使此凝膠電解質具有優異耐熱性。

五、發明說明(5)

上述聚合物之纖維狀物或紙漿狀物，可將上述聚合物加熱成聚合物的熔化物，或將該聚合物溶於溶劑內形成溶液，做為紡絲液、使用熔紡法、濕紡法、乾濕紡法、閃紡法，特開平9-241917號公報所示噴射凝固法等，此等纖維狀物，紙漿狀物長度以約10mm以下為佳。纖維徑以 $30\mu\text{m}$ 以下，尤指 $3\sim 10\mu\text{m}$ 者為佳。尤其是具有數 μm 以下原纖的纖維，製成纖維質薄片時，對原纖的交纏較佳。

本發明實施時所用在非水電解液內實質上不能溶解或可塑化之物質，有燧石玻璃、玻纖、玻片、氧化鋁纖維、陶瓷纖維等無機物，以及聚乙烯、聚丙烯、聚甲基戊烯、聚苯乙烯、聚醯胺、聚酯、聚醯亞胺、芳族聚碳酸酯、苯乙烯／丁二烯共聚物等。此等有機聚合物可做為纖維長度約5mm以下的短纖狀物，或紙漿狀物，還有纖維狀物使用。由有機聚合物製作纖維或紙漿狀物，可利用熔紡法、濕紡法，閃紡法、噴射器噴紡法等製成。纖維徑在 $30\mu\text{m}$ 以下，尤其是約 $3\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ ，紙漿狀物或短的長度以10mm以下為佳。

本發明纖維質薄片之製法如下：

其一，將非水電解液內可溶性甚至可塑化之聚合物短纖或紙漿狀物，可散於水中，利用抄紙法抄紙，製成厚約 $5\mu\text{m}\sim 300\mu\text{m}$ 的纖維質薄片；

其二，將非水電解液、非水溶劑可溶性或可塑化之聚合物短纖狀物或紙漿狀物（相當於基質相B），以及

五、發明說明(6)

非水電解液之非溶解性或非可塑性物質的短纖狀或紙漿狀物(相當於支持相A)，分散於水中，將此分散物利用抄紙法，製成厚約 $5\mu\text{m}\sim 300\mu\text{m}$ 之纖維質薄片。

由此等抄紙法製成的纖維質薄片，具有極其均勻的性能，以及高度機械強度，其處理性良好，非水電解液的含浸性亦佳，且離子導電性高，可用做具有均質特性的聚合物凝膠電解作成用薄片。

另外，由其二製成的纖維質薄片，支持相含有非水電解液的非可溶性或非可塑性物質之纖維質狀物或紙漿狀物，此纖維質薄片製成的聚合物凝膠電解質機械性強度可更為提高。另外，對此纖維質片狀物加以熱處理時，非水電解液的非可溶性纖維狀物或紙漿狀物，即互相熱熔，在纖維質片狀物內形成網路，又進一步提高強度。

本發明形成纖維質片狀物基質相的非水電解液可溶性聚合物之纖維狀物或紙漿狀物，重點在於不因黏膠而黏著或熱熔而熔接。

其三，於非水電解液非溶解性甚至非可塑性物質所製成，直徑 $30\mu\text{m}$ 以下的纖維製成不織布、織布、編布所構成支持相A，將非水電解液可溶性或可塑性聚合物纖維狀物或紙漿狀物交纏，形成基質相B，製成纖維質薄片。

尤其是在構成支持相A的編織物薄片單面或雙面，重疊其一或其二方法所製成非水電解液可溶性或可塑性聚合物短纖或紙漿狀物之紙類片狀物，以針衝床處理，或

五、發明說明(7)

於積層薄片單面或雙面噴射氣流或噴射水流，於支持相 A 交纏基質相 B。

其四：利用非水溶劑可溶性聚合物和非水溶劑不溶性聚合物的複合纖維，製成織物或編物，或其短纖的乾式或濕式不織布，更好再經熱處理，於支持相 A 形成網路構造，製得纖維質薄片。於此，複合纖維可用並列型、聚合物混合物所構成，以及真共軛型，海島型複合纖維，及其分裂纖維。

本發明實施時所用非水電解液可溶性或可塑性聚合物的纖維狀物或紙漿狀物，因具有直徑在 $30\mu\text{m}$ 以下，尤其是 $10\mu\text{m}$ 以下的原纖維狀突部，其特徵為此等纖維狀物或紙漿狀物加以纖維質薄片化，可在原纖維間產生有效交纏力，提高纖維質薄片的強度，同時非水電解液的含浸性極佳，容易形成完全不溶解份的凝膠電解質。纖維徑相當大的纖維狀物或紙漿狀物，對非水電解液內部的浸透性劣，容易產生非溶解份，故不佳。

以非水電解液中不溶性物質的纖維狀物或紙漿狀物做為支持相 A，而以非水電解液中可溶性甚至或可塑性聚合物的纖維狀物或紙漿狀物做為基質相 B 之纖維質薄片，非水電解液的含浸性良好自不待言，惟與無支持相 A 的纖維質薄片相較，可顯著提高其強度，其處理性極佳。

另外，於此支持相 A 和基質相 B 構成的纖維質薄片，含浸非水電解液，將基質相加熱溶解，再加以凝膠化，即可提高所製造凝膠電解質薄片的強度，使用此片狀凝

五、發明說明(8)

膠電解質製成的電池，在充電時，具有充分耐受活性物質層伸縮的順從性，可得安全性很高的電池。

尤其是在本發明纖維質薄片，構成支持層的纖維或紙漿狀物於纖維質薄片內構成連續網路狀者，強度高，且可得離子導電性良好的薄片狀凝膠電解質。

本發明纖維質薄片支持相A和基質相B的混合比率，以支持相A含量在50重量%以下為佳。支持相A含量高者，纖維質薄片的厚度加大，由此纖維質薄片製成的凝膠電解質薄片厚度亦加大，使離子導電性減小，為其缺點。

基於此觀點，本發明纖維質薄片的厚度約 $10\sim 200\mu\text{m}$ ，尤以 $100\mu\text{m}$ 以下為佳。

使用上述纖維質薄片，製作片狀聚合物凝膠電解質時，可將非水電解液在非水溶劑熔點以上至室溫(約 30°C)含浸於纖維質薄片。此含浸溫度太高時，以非水電解液可溶性或可塑性聚合物製成的纖維狀物或紙漿狀物，只有表面溶解，非水電解液對內部的浸透性不良，故不佳。

含浸非水電解液的纖維狀物或紙漿狀物一旦成為溶解狀態，再冷卻到溶解物凝膠化溫度以下時，即可得聚合物凝膠電解質薄片。

對高分子溶解的溶解性可分別高溫溶解型和低溫溶解型兩種，惟本發明所用凝膠電解質形成用高分子，屬高溫溶解型高分子。高溫溶解型高分子為低溫溶劑，對高分子溶劑的溶解速度慢，無法實質上製作該高分子的

五、發明說明(9)

溶液。在此狀態的高分子原料(一般為粉末狀)係分散於溶解中，保持添加形態之狀態，即使大量添加高分子，亦可降低粘度形式所得漿液狀態，保持冷卻狀態時，即使攪拌亦難以獲得均勻溶液。

另方面，將此高溫溶解型聚合物粉末投入加熱溶劑中，試加以溶解，則聚合物粉末表面會因溶劑而迅速膨潤、溶解。此表面膨潤、溶解層容易形成障壁，妨阻溶劑間高分子聚合物粉末內部擴散，有礙聚合物粒的溶解，容易產生所謂粉團，為其缺點。

例如將凝膠電解質形成用高分子投入加熱溶劑中時，只有表面因溶解而形成膨潤層的粉體，彼此匯會形成直徑從數毫米至數十毫米的大凝集物。此匯會物表面被覆以被溶劑溶解的溶劑難擴散層，會妨礙溶劑對此匯會物內部的溶解。在此狀態即使對溶液攪拌賦予剪力，亦極難破壞凝集物加以溶解。另外，凝膠電解質形成用高分子粉片狀物、紙漿狀物、纖維狀物，亦顯示同樣現象。

再者，將纖維狀物加工成織物、編物或不織物、紙等片狀物溶解，製成聚合物凝膠電解質時，因無法攪拌操作，大成問題。

高分子凝膠電解質所用支持電解質，就防止分解等劣化方面而言，不宜長期保持在高溫下。因此，對凝膠電解質形成用聚合物的溶劑加熱操作，必須在盡量短時間內完成。如此盡量縮短凝膠電解質形成用高分子的加熱溶解時間，在工業上意義很大。

本發明實施時，凝膠電解質形成用高分子利用溶劑加

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(10)

以漿化或膨潤的溫度，以室溫以下到溶劑熔點為佳。尤其是以丙烯腈為主成份的高分子，其溶解速度對溫度的依賴性大，為適用本發明方法之較佳高分子，又以丙烯腈含量在50莫耳%以上的聚丙烯腈或丙烯腈共聚物為佳。如此在未溶解狀態均勻漿化或膨潤之凝膠形成用高分子，因加熱而迅速形成均勻溶液。加熱溫度一般在70~150℃範圍。

此聚合物凝膠電解質必須厚度薄到10~200 μ m時，厚度均勻性良好，介質常數高，化學尤其電化學性安定，長期間不變質。

聚合物凝膠電解質形成之際所用非水溶劑具體例，有碳酸次乙酯、碳酸次丙酯等環狀碳酸酯類，碳酸二甲酯、碳酸二乙酯等直鏈碳酸酯類，二甲亞砜、 γ -丁內酯、二甲基甲醯胺、二甲基乙醯胺、1,3-二甲氧基乙烷、四氫呋喃，乙氧基甲氧基乙烷等。聚合物和非水電解液的量比以80/20~5/95(重量比)為佳，可得優良的離子導電性聚合物薄片。

構成非水電解液的電解質鹽，有 LiClO_4 ， LiBF_4 ， LiPF_6 ， LiAsF_6 ， LiCF_3SO_2 ， LiI ， $(\text{CH}_3)_4\text{NClO}_4$ ， $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NClO}_4$ 等。

本發明聚合物凝膠電解質薄片，非水電解液可溶性或可塑性聚合物與非水電解液之混合比，以在95/5~20/80範圍為佳。本發明聚合物凝膠電解質薄片當中含有支持相A者，此支持相A有做為本發明電解質薄片補強

五、發明說明(〇)

材料的作用，可得優良強度。

又，本發明纖維質薄片與多孔質聚合物薄片之積層物，含浸非水電解液，溶解後凝膠化，而構成纖維質薄片的非水電解液可溶性或可塑性聚合物，充填於多孔質薄片之多孔構造內，即可得本發明聚合物凝膠電解質薄片。此法就多孔質聚合物薄片，與例如將聚丙烯腈等聚合物溶解之非水電解液塗佈，以製成聚合物凝膠電解質薄片之方法相較，可得薄片層均勻，離子導電特性優良產品。

茲就本發明纖維質薄片，或使用聚合物凝膠電解質薄片的鋰離子電池，加以說明。

此鋰離子電池具有與正極片和聚合物凝膠電解質片，以及與負極片積層密接之構造，則聚合物凝膠電解質片，可利用非水電解液可溶性或可塑性聚合物所製成纖維狀物或紙漿狀物構成之纖維質薄片，含浸非水電解液而凝膠化製成之產品。

如此構成的全固體鋰離子電池，其聚合物凝膠電解質又均勻又薄，具有高度離子導電性，且強度高，又未見非水電解液溶出，故成為安全性極高之高性能電池。

此鋰離子電池之製法如下。將設有正極活性物質的正極、纖維質薄片，和負極，加以積層的積層物裝入容器，於減壓下或離心力下，將非水電解液注入此容器內，使纖維質薄片含浸非水電解液，溶解纖維狀物或紙漿狀物，於凝膠化後，把容器封閉，製成電池。

此方法所用電池構件，由黏性高的聚合物凝膠片改用

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(一)

非黏性纖維質薄片，可在電池組合步驟中產生極小的電池不良率。又，非水電解液注入電池容器內，可在接近電池組合的最後步驟進行，使非水溶劑在大氣中逸散少，有益環境衛生。

由上述方法製成的電池，其正極相與聚合物凝膠電解質薄片相，及負極相間的層間密接性良好，能量接觸亦高，則循環特性優良。

構成電池的集電體，可用鋁箔、銅箔、鎳箔、貼鋁聚酯片、貼鎳聚酯片等。

構成正極相的正極活性物質，可用鋰與過渡金屬的複合氧化物，過渡金屬可用Co、Ni、Mn、Fe等。

負極可用鋰金屬、鋰合金製的電極，或石墨、針狀焦煤、中間相微粒、中間相碳纖、氣相成長法碳纖、富勒潤土(Fullerence)碳、毫微管碳(nanotube carbon)等。

此鋰次級電池，特別可由正極片狀物、纖維質片狀物、和負極片狀物積層而得之積層物，容納於容器，對此容器含浸非水電解液、膨潤、加熱溶解後凝膠化而得。

纖維質薄片的強度高，正、負極積層步驟中幾乎不會破損，此積層步驟可順利進行。而纖維質薄片因非水電解液的毛細管現象，故含浸性極佳，尤其是纖維狀物使用紙漿狀物之纖維質薄片，顯示非水電解液的含浸性良好。又，纖維質薄片以對非水電解液呈不溶性纖維或紙漿狀物為基質相A，對非水電解液呈可溶性或可塑性的聚合物纖維狀物或紙漿狀物為基質，所製成電池，其聚

五、發明說明(13)

合物凝膠電解質層的強度高，循環特性優。

另外，纖維質薄片均勻性高，為 $10\sim 200\mu m$ 左右的薄片狀物，具有由此纖維質薄片製成的聚合物凝膠電解薄片之電池，為高性能產品。

茲以實施例具體說明本發明如下。

實施例 1

取丙烯腈90莫耳%和乙酸乙烯酯10莫耳%構成的丙烯腈系聚合物，溶於N,N-二甲基乙醯胺，調製成聚合物濃度2重量%的聚合物溶液。於設有攪拌翼的容器中，加滿二甲基乙醯胺40重量%水溶液，高速轉動攪拌翼，在容器中產剪力流動，滴加上述丙烯腈系聚合物溶液，在剪力流動下凝固，得丙烯腈系聚合物的紙漿狀物。此丙烯腈系聚合物的紙漿狀物利用容器回收，再實施洗淨，乾燥。此紙漿狀物的平均纖維長度約 $500\mu m$ ，係具有多數原纖維狀突部之多分歧構造的紙漿狀物。

回收的紙漿狀丙烯腈系聚合物分散於水中，使用加拿大式排水度測試機(Canadian Freeneas Tester)，按照JIS-P-8121判斷此分散液的排水度。校正為標準溫度 $20^{\circ}C$ ，標準濃度0.3%之值為340毫升。此紙漿狀丙烯腈系聚合物的水分散液用做標準角形薄片機，按照JIS-P-8209法，利用手工抄紙法抄紙，成為厚 $140\mu m$ 的纖維薄片，將此薄片裁斷，得長方形試片。測定此試片面積和重量，求出單位面積重量 $48g/m^2$ 。此試片按照JIS-P-8113進行抗拉強度試驗。寬15mm的試片抗拉強度為1.22N

五、發明說明(14)

，斷裂長度為1.7km。此片狀物為類似紙之不透明白色物。此片狀物用打孔器打出直徑42mm的圓盤，以含1M的 LiPF_6 為電解質的碳酸次丙酯含浸此打孔片，可承載纖維質薄片本身1.8倍的非水電解質溶液，為具有散光性的不透明體。

將此非水電解液含浸片移至密閉容器中，於80℃實施熱處理11小時，冷卻凝膠化物使用偏光顯微鏡，在正交尼科爾稜鏡下觀察，發現熱處理前者有基於紙漿狀聚合物的異方性構造，熱處理後者則未見此異方性構造，確定形成高分子凝膠電解質。高分子凝膠電解質的抗拉強度為8.8~9.8N，強度保持率為原薄片強度的70~80%。此高分子凝膠電解質薄片呈半透明狀態，在厚度方向有壓縮性，且未見到溶劑因壓縮而浸出。此凝膠狀薄片厚度約170 μm 。

利用交流阻抗法進行評估此高分子凝膠電解質的電氣特性。使用於惠普公司製精密LCR (PH4284A) 組合電介質測定用電極 (HP16451B)，進行測量。利用電極接觸法，將試料壓在附設直徑38mm防護罩的金屬電極，於乾箱中進行測量。在室溫的介質常數為 $1.2 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 。

實施例 2

取實施例1所用聚丙烯腈系聚合物和聚偏二氟乙烯系聚合物，按重量比1:1的比例，溶於N,N-二甲基乙醯胺，調製成聚合物濃度18重量%的聚合物溶液。此聚合物溶液利用紡嘴，紡絲於N,N-二甲基乙醯胺55重量%水

五、發明說明 (15)

溶液內。紡絲經沸水洗淨後，以4倍梯級延伸後，於加熱棍間延伸二倍，得平均單纖纖度3.9dtex的纖維。此纖維切斷成5mm左右後，分散水中，以家庭用混合器進行10分鐘的打鬆處理。取出打鬆處理後的分散液一部份乾燥所得纖維狀物，使用掃描型電子顯微鏡進行形態觀察，大半打鬆分裂成直徑 $0.3\mu\text{m}$ 左右的原纖維狀纖維。其排水度為290毫升。使用此原纖維狀之纖維狀物水分散液，按照實施例1進行抄紙，所得紙狀片的單位面積重量為 $42\text{g}/\text{m}^2$ ，15mm寬的抗拉強度為9.1N，斷裂長度為1.5km。此片狀物為類似紙之不透明白色物。

和實施例2同樣，對此片狀物含浸非水電解液，進行熱處理操作，使用偏光顯微鏡，在正交尼科爾稜鏡下觀察，未見異方性構造，係由高分子聚合物凝膠薄片形成。此高分子凝膠薄片的抗拉強度為6.8N，其強度保持率為厚片狀物的75~80%。此凝膠狀薄片為半透明，厚度方向具有壓縮性，且未見因壓縮而有溶劑滲出。厚度約 $130\mu\text{m}$ ，在室溫的導電率為 $3.8\times 10^{-3}\text{S}/\text{cm}$ 。

實施例3

實施例1所用聚丙烯腈系聚合物和聚異丁烯酸甲酯系聚合物，按重量比4對1的比例混合，溶於二甲基乙醯胺，調製聚合物濃度18重量%的聚合物溶液。此聚合物溶液利用紡嘴，紡絲於二甲基乙醯胺55重量%水溶液中。紡絲經沸水洗淨後，以3.5倍梯級延伸，再利用加熱棍延伸二倍，得單纖纖度6.1dtex的纖維。此纖維切斷

五、發明說明 (16)

成約 5mm。此短纖分散水中，以家庭用混合器進行打鬆處理 10分鐘，得排水度 420 毫升的纖維。

此纖維的水分散液，使用標準角形薄片機，按照實施例 1 抄紙，得纖維質薄片。此纖維質薄片的單位面積重量為 45g/m^2 ，在 15mm 寬的抗拉強度為 8.3N，斷裂長度 1.3km。此纖維質薄片為類似紙的不透明白色物。

和實施例 1 同樣，於此纖維質狀薄片含浸非水電解液，進行熱處理，使用偏光顯微鏡，在正交尼科爾稜鏡下觀察，未見異方性構造，確定係由高分子凝膠薄片所形成。此高分子凝膠電解質薄片的抗拉強度為 5.2N，其強度保持率為原薄片的 60-65%。此高分子凝膠電解質薄片為半透明狀態，厚度方向具有壓縮性，且未見因壓縮而有溶劑滲出等，在室溫的導電率為 $2.5 \times 10^{-9} \text{ S/cm}$ 。

實施例 4

實施例 1 所用聚丙烯腈系聚合物和 N,N-二甲基乙醯胺可溶性聚醯亞胺系聚合物（汽巴嘉基公司製品 Matrimid 5218），按重量比 2 對 1 的比例混合，溶於 N,N-二甲基乙醯胺，調製成聚合物濃度 18 重量% 的聚合物溶液。此聚合物溶液利用紡嘴，紡絲於 N,N-二甲基乙醯胺 60 重量% 的水溶液中。紡絲經沸水洗淨後，以 3.5 倍梯級延伸，再用輥延伸 1.5 倍，得單纖纖度 6.1dtex 的纖維。此纖維切成 5mm 左右後，分散於水中，以家庭用混合器打鬆處理 10分鐘，得排水度 90 毫升的短纖。此短纖於電子顯微鏡觀察，具有許多原纖維。

五、發明說明 (17)

使用上述所得纖維的水分散液，以標準角形薄片機按照實施例 1 進行抄紙，此分散液利用手工抄紙法抄紙，得單位面積為 $40\text{g}/\text{m}^2$ 的纖維質片狀物。此片狀物 15mm 寬的抗拉強度為 15N ，斷裂長度為 2.5km 。此纖維質片狀物為類似紙的不透明淡黃色物。

和實施例 1 同樣，於此纖維質片狀物含浸非水電解液，經熱處理溶解，冷卻而凝膠化。此高分子凝膠電解質薄片的抗拉強度為 12N ，強度保持率為用做原料的纖維質薄片強度之 80% 左右。此高分子凝膠電解質薄片，在厚度方向具有壓縮性，未見因壓縮而有溶劑滲出等，在室溫的介質常數為 $2.8 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 。

實施例 5

實施例 1 所用聚丙烯腈系聚合物和聚芳基磺酸系聚合物（帝人 Amoco 公司製品，聚苯基磺酸 RADEL R-5000），按重量比 1 對 1 的比例混合，溶於 N,N-二甲基乙醯胺，調製聚合物濃度 20 重量 % 的聚合物溶液。此聚合物溶液使用特開平 9-241917 號公報揭示的噴射凝固法，於直徑 2mm 中，長 1.5mm 的有底圓底狀混合電池的底中央部，使用噴嘴，在其外周部令細縫中 $250\mu\text{m}$ 圓環狀蒸汽通路形成聚合物溶液噴出通道的中心線與蒸汽流導入通道的中心線之夾角為 60° ，將聚合物溶液的供應量 $18\text{ml}/\text{min}$ ，於蒸汽供應壓力 147kPa ，向溫度 30°C 的水中噴出，而得紙漿狀的纖維狀高分子集合體。

此紙漿狀高分子集合體，分散於水中，以家庭用混合

五、發明說明(18)

器打鬆處理10分鐘。取出此打鬆處理後的水分散液一部份，乾燥所得紙漿狀纖維，使用掃描型電子顯微鏡，進行形態觀察，確定為直徑 $0.2\mu\text{m}$ 左右的原纖維狀纖維。此紙漿狀纖維的排水度為180毫升。

製作上述所得紙漿狀纖維之水分散液，此水分散液使用標準角形薄片機，按照實施例1進行抄紙，得單位面積重量 $42\text{g}/\text{m}^2$ 的纖維質片狀物。 15mm 寬的抗拉強度為11N，斷裂長度為1.7km。此纖維質薄片為類似紙的不透明白色物。

和實施例1同樣，對纖維質片狀物含浸非水電解液，經熱處理和冷卻處理，將纖維質薄片溶解，高分子凝膠化，確定得高分子凝膠薄片。高分子凝膠電解質薄片的抗拉強度，顯示原纖維質薄片強度的80%左右。此高分子凝膠電解質薄片，在厚度方向具有壓縮性，且未見因壓縮而有溶出滲出等，在室溫的導電率為 $3.8 \times 10^{-3}\text{ S}/\text{cm}$ 。

實施例6

取丙烯腈95莫耳%和乙酸乙烯酯5莫耳%所構成聚丙烯腈系聚合物，溶於N,N-二甲基乙醯胺，調製成聚合物濃度4%之聚合物溶液。於設有攪拌翼的容器中，加滿N,N-二甲基乙醯胺的10%水溶液，高速轉動攪拌翼，在容器中產生剪力流動，做為凝固浴，將上述聚丙烯腈系聚合物溶液滴入凝固浴中，於剪力流動下凝固，得紙漿狀聚丙烯腈系共聚物。此紙漿狀聚合物利用容器回收，再加

五、發明說明 (19)

洗淨、乾燥。

回收之紙漿狀聚丙烯腈系共聚物 70 重量份，和聚乙炔紙漿（三井石油化學公司製品 SWP E790）30 重量份，分散於水中，使用標準角形薄片孔，按照 JIS P-8209 法進行抄紙，乾燥，接著於 125℃ 加壓下熱處理，得紙狀纖維質薄片，構成此纖維質薄片的支持相 A 的聚乙炔紙漿，彼此熱熔形成多孔質相，為類似紙的白色不透明物。

如此所得聚丙烯腈系共聚物薄片，切斷而得長方形試片。測定此試片的面積和重量，求出單位面積重量為 48 g/m²。此試片的抗拉強度按 JIS P-8113 測量。15mm 寬的試片抗拉強度為 22.0N。

此纖維質薄片使用打孔器，打出直徑 42mm 的圓盤。以含 1M LiPF₆ 的碳酸次丙酯溶液為電解質，含浸於圓盤狀纖維質薄片。含浸後的纖維質薄片可承載本身重量 1.5 倍的非水電解溶液。

將含浸非水電解液的纖維質薄片移至密閉容器中，保持 80℃ 熱處理 12 小時後，冷卻至室溫，聚丙烯腈系聚合物的紙漿狀物即溶解並凝膠化，此薄片厚度在 150 μm 左右。此薄片中的聚乙炔紙漿成份不溶於非水電解液，保持網路構造。利用交流阻抗法評估上述製成的聚合物凝膠薄片之電氣特性，按照實施例 1 進行。利用電極接觸法，將試料壓在附設直徑 38mm 護罩的金屬電極，於乾箱中進行測定，此聚合物凝膠電極薄片在室溫的導電率為 1.5 × 10⁻³ S/cm。

五、發明說明 (20)

實施例 7

取丙烯腈 95 莫耳 % 和乙酸乙烯酯 5 莫耳 % 構成的丙烯腈系聚合物 25 重量份，溶於 N,N-二甲基乙醯胺 75 重量份而得的紡絲原液，藉濕式紡絲，得 1.1dtex 的丙烯腈系纖維。此纖維切成 5mm。切短纖維 70 重量份與實施例 6 所用聚乙烯紙漿（三井石油化學公司製品 SWP E 790）30 重量份，分散於水中，使用標準角形薄片機，按照 JIS P-8209 進行抄紙，乾燥後，在 125℃ 加壓下進行熱處理，處理後，得 72 μ m 紙狀薄片，所得纖維質薄片的聚乙烯紙漿相互熱熔，確定形成多孔質的支持相 A。

所得纖維質薄片的單位面積重量為 42 g/m²，15mm 寬的薄片抗拉強度為 28.7N。此纖維質薄片為類似紙的透明白色物。

和實施例 1 同樣含浸非水電解液，丙烯腈系纖維在常溫放置，直到膨潤成半透明狀態，得聚合物凝膠電解質薄片，進行此聚合物凝膠電解質薄片的電氣性測定。此樣品厚度約 125 μ m，在室溫的導電率為 2.8×10^{-3} S/cm。

實施例 8

取實施例 7 所用聚丙烯腈系共聚物 18 重量份，溶於 N,N-二甲基乙醯胺 82 重量份的紡絲液，藉濕式紡絲，得 0.22dtex 的纖維。此纖維切成 5mm，製作該切斷纖維濃度 0.3 重量 % 的水分散液。

取單位面積重量 50 g/m² 的聚酯纖維布或編物為基面，以每分鐘 5 公尺速度，按網狀行進，並令上述纖維的

五、發明說明(之)

水分散液流到此基布上面，由基布裡面吸水，在基布上面形成紙狀丙烯腈系聚合物切斷纖維的不織布層。其次，丙烯腈系聚合物切斷纖維的不織布層面，噴吹高壓水流令丙烯腈系切斷纖維交纏於聚酯纖維織物構造中後，乾燥，製成聚酯纖維／聚丙烯腈系切斷纖維的重量比為2/3，厚度350 μ m的複合纖維質薄片。

和實施例1同樣，令非水電解液含浸於此複合纖維質薄片，丙烯腈系纖維在常溫放置，直到膨潤成半透明狀態，得聚合物凝膠電解質薄片。聚酯纖維不溶於非水電解液。以聚合物凝膠薄片形成支持相。此聚合物的凝膠電解質薄片，在室溫的離子導電率為 5.4×10^{-3} S/cm。

實施例9

取實施例7所用聚丙烯腈系共聚物18重量份，溶於N，N-二甲基乙醯胺82重量份所得紡絲液，藉濕式紡絲，得0.22dtex的纖維。此纖維切成5mm，調製成分散於水中的切斷纖維濃度0.3重量%的分散液。

取單位面積重量25g/m²的聚丙稀長纖維為基面，以每分5m之速度網狀行進，同時在聚丙稀纖維織物上塗佈丙烯腈系聚合物纖維的水分散物，利用基布下面脫水，在基布面形成紙狀不織布層，於此面噴吹高壓水流，使聚丙稀腈系聚合物的切斷纖維交纏於聚丙稀纖維織物構造中後，乾燥，製成聚丙稀纖維／聚丙稀腈系纖維的重量比為2/3，厚度300 μ m的複合纖維質薄片。此複合纖維質薄片在145℃加壓下熱處理，聚丙稀纖維即熔合，成為具有多孔質構

五、發明說明(22)

造的支持相之纖維質薄片。

和實施例1同樣，令此非水電解液含浸於纖維質薄片，丙烯腈系纖維即膨潤、加熱、冷卻，在常溫放置到半透明狀態為止，得聚合物凝膠電解質薄片。此聚合物凝膠電解質中的聚丙烯纖維，不溶於非水電解液，形成多孔質狀的支持相。

此聚合物凝膠電解質薄片的電氣離子導電性，在室溫為 $5.4 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 。

實施例10

取實施例1製成的排水度340毫升紙漿狀聚丙烯腈系共聚物，分散於水中的分散液，使用傾斜單網型抄紙機抄紙，製作纖維質片狀物。把此纖維質薄片切斷，得寬10cm的連續纖維質薄片。此纖維質薄片的單位面積重量為 32 g/m^2 薄片的平均厚度為 $120 \mu\text{m}$ 。此纖維質薄片的抗拉強度以15mm寬的試片言為6.8N，斷裂長度1.44km。

將此連續纖維質薄片與厚 $25 \mu\text{m}$ 的鋁箔片重疊，捲在直徑2mm的玻璃棒，形成直徑15mm的螺旋狀物。將此螺旋狀物插入FEP熱收縮管(直徑17mm)，使用工業用乾燥器，使加熱管收縮，製成圓筒形電池的模型電池。

將此模型電池固定於抽氣鐘罩內，使用真空泵進行15分鐘減壓脫氣後，從端面滴加 LiPF_6 濃度1M的碳酸次丙酯非水電解液，在模型電池中進行對丙烯腈系共聚物纖維質薄片的含浸操作。

將含浸此非水電解液的模型電池，從減壓容器取出，

五、發明說明(→)

將熱收縮管切斷，取出卷狀物。觀察非水電解溶劑對卷狀物狀態鬆弛的卷狀薄片中之含浸狀態。目視觀察顯示非水電解液均勻含浸纖維質薄片全體，未見有非水電解液未含浸部份。再者，切取此薄片的一部份，在光學顯微鏡下觀察。以200倍至500倍的倍數觀察時，在構成薄片的紙漿狀物間有電解液進入狀態觀察，未見有微小氣泡等未含浸部份。

其次，將含浸有上述所製成非水電解液的模型電池兩端密封，在80℃保持12小時實施熱處理後，冷卻至室溫。將模型電池分解，纖維質薄片部利用非水電解液溶解，聚合物凝膠化，而與鋁箔黏著。剝下鋁箔，觀察聚合物凝膠薄片，此聚合物凝膠薄片為半透明狀態，在厚度方向具有壓縮性，而且即使壓縮也未見有非水電解液從片狀物滲出。熱處理前後的含浸薄片使用偏光顯微鏡，在正交尼科爾稜鏡下觀察，則看出含浸非水電解液的纖維質薄片在熱處理前，為基於紙漿狀聚合物的異方性構造，惟熱處理後的聚合物凝膠薄片則未見此異方性構造。

實施例11

取聚丙烯腈系聚合物和聚偏二氟乙烯系聚合物按重量比1對1比例的混合物，溶於二甲基乙醯胺，調製成聚合物濃度重量20%的聚合物溶液。此高分子溶液按照實施例5所用噴射凝固法手段，使該高分子溶液的供應量為18ml/min，蒸汽供應壓力147kPa，噴入溫度30℃的水中，得高分子集合體的紙漿狀物。

五、發明說明(>4)

將此紙漿狀高分子集合體，分散於水中，以家庭用混合器進行10分鐘的打鬆處理。取出此打鬆處理後的分散液一部份，乾燥後，使用掃描型電子顯微鏡進行形態觀察，看到直徑 $0.2\mu\text{m}$ 左右的原纖維狀纖維。其排水度為180毫升。

打鬆處理後的紙漿狀聚合物之水分散液，使用標準角形薄片機，按照實施例1進行抄紙，乾燥，得單位面積重量 $24\text{g}/\text{m}^2$ ，平均厚度 $105\mu\text{m}$ 的纖維質薄片，此纖維質薄片 15mm 寬的試片，抗拉強度為 3.6N ，斷裂長度 1.03km 。

於筒狀熱熔膜的一端按微注射筒前端插入熱封袋內之狀態，取上述製成的纖維質薄片夾在厚 $25\mu\text{m}$ 的二枚鋁箔間所得複合片插入，將此袋固設在減壓式熱封裝置，經3分鐘減壓後，利用注射筒注入溶解 1M LiPF_6 的碳酸次丙酯液所構成非水電解液，非水電解液含浸於袋中紙漿狀高分子製成的纖維質薄片後，將袋的開口端部熱對，製成薄型電池的模型電池。

折開此模型電池，目視觀察非水電解液在紙漿狀高分子纖維質薄片中之含浸狀態，薄片全體被非水電解液濡濕，未見未含浸部份，再於光學顯微鏡下，以100倍至500倍的倍數觀察此纖維質薄片，可見非水電解液無間隙地充填於構成纖維質薄片的紙漿狀物間之狀態，未見有微小氣泡等。此纖維質薄片使用偏光顯微鏡，在正交尼科爾稜鏡下觀察，確定基於紙漿狀物的異方性構造。

五、發明說明(25)

按上述同樣方法所製成薄型電池的模型電池，在80℃熱處理12小時後，冷卻到室溫。熱處理過的電池之模型電池內，未見發生氣泡。其次，折開模型電池，纖維質薄片部因非水電解液而膨潤／溶解，凝膠化，與鋁箔黏合。將聚合物凝膠薄片從鋁箔剝下觀察時，此聚合物凝膠薄片呈半透明狀態，在厚度方向具有壓縮性，且未見因壓縮而有非水電解液滲出。此聚合物凝膠薄片使用偏光顯微鏡，在正交尼科爾稜鏡下觀察，未見基於紙漿狀聚合物之異方性構造，確定紙漿狀集體凝膠化。

實施例 12

製作按實施例1同樣製成的紙漿狀高分子。將此紙漿狀高分子和極細聚丙稀腈系切斷纖維（三菱麗陽公司製品 Bonel M.V.P.D.122），按重量比1對2比例混配物水解，此水解液利用濕式抄紙法製成抄紙纖維片狀物。

使用此纖維質薄片，和實施例11同樣製成薄型電池的模型電池。此模型電池和實施例11同樣熱處理後，冷卻至室溫。打開此模型電池，觀察纖維質薄片，此薄片在電解液充分含浸狀態溶解，形成聚合物凝膠，此聚合物凝膠薄片，利用偏光顯微鏡在正交尼科爾稜鏡下觀察時，看到可視為是基於部份極細聚丙稀腈系纖維的異方性構造。

實施例 13

第1圖為使用本發明高分子凝膠電解質的薄片次級電池斷面圖。根據第1圖說明使用本發明高分子凝膠電解質的次級電池構造及其製法。

五、發明說明(26)

負極

第 1 圖中，1 為厚度 $10\mu\text{m}$ 銅箔的負極集電材料。在此銅箔上塗佈糊狀物，係由鋰離子可以夾雜和未夾雜的碳粒所構成負極活性物質，加於聚偏二氟乙烯的 N-甲基-2-吡咯烷酮而成，乾燥後，壓延，而成具有負極物質層 2 之負極。此時可以使用黏合劑。

正極

3 為厚度 $25\mu\text{m}$ 鋁箔的正極集電材料。在此鋁箔上塗佈糊狀物，係由正極活性物質的 LiCoO_2 粒和導電性碳黑，按重量比 95/5 比例混合後，與聚偏二氟乙烷的 N-甲基-2-吡咯烷酮溶液混合而成，乾燥後加壓，製作形成正極活性物質層 4 的正極。

高分子凝膠電解質薄片

5 為對紙漿狀高分子所製薄片，經含浸電解液和熱處理後，實施處理而加以凝膠化之高分子凝膠電解質。紙漿狀高分子所製薄片，是利用實施例 1 同樣手法，製成聚丙烯腈系聚合物構成之紙漿狀高分子，並對此紙漿狀高分子進行打鬆處理、濕式抄紙，製成纖維狀薄片。於此按照實施例 1，2，3 所示手段含浸電解液，形成高分子固體電解液。紙漿狀高分子的聚丙烯腈系聚合物，可改用聚丙烯腈系聚合物與其他聚合物之摻合物，例如聚偏二氟乙烯或聚醯胺、芳族聚醯胺、聚烯烴、聚酯、聚碳酸酯、聚醯亞胺、聚(甲基)丙烯酸酯聚丙烯腈等。而於紙漿狀物適度添加纖維狀高分子構成的片狀物，亦

五、發明說明 (27)

同樣可用。

高分子凝膠電解質次級電池

在上述負極和正極之間，插入實施例1所製作纖維質薄片，將此依序插入熱熔膜6間，做為電池。此電池按實施例11同樣手法，將膜6內空氣減壓脫氣後，注入實施例11所用非水電解液後，注入預定量電解液，然後把電池密封。

其次，把密封的電池和實施例11同樣實施熱處理後，冷卻到室溫，組合成第1圖所示薄型片狀高分子凝膠電解質次級電池。

如此，按照本發明，操作簡單，沒有缺點或厚度參差，電解液不發生上述製造步驟中的事故，可提供處理容易的凝膠狀高分子固體電解液次級電池。

實施例 14

於附設夾套的2000毫升玻璃製反應容器，在水／單體比為14/1的條件，充填丙烯腈單元93.6莫耳和乙酸乙烯酯6.4莫耳，添加相對於反應液的1.0重量% Na_2SO_3 ，1.5重量% NaHSO_3 ，0.12重量% H_2SO_4 ，進行水系懸浮聚合。反應溫度保持55℃，回收反應器中生成的聚合物，充分洗淨後乾燥之，得白色粉末狀物。由所得粉末重量計算反應產率為73%。

所得聚合物的組成分析以元素分析為之，丙烯腈單元為96.0莫耳%，導入乙酸乙烯酯單元4.0莫耳%。此聚合物分子量利用GPC測量，換算成聚苯乙烯為 5.1×10^5

五、發明說明(28)

，GPC 測量時，使用 0.01M 的 LiCl/DMF，聚合物濃度為 0.1g/dl。

此丙烯腈系共聚物溶於 N,N-二甲基乙醯胺，調製 18 重量 % 濃度的聚合物溶液。此聚合物溶液在玻璃載片上展開，讓溶劑自然乾燥，以調製鑄膜。碳酸次丙酯和碳酸二乙酯對此鑄膜的平滑面的接觸度，利用接觸角計測定，膜與液滴的渲染良好，膜上的液體廣佈，無法測定接觸角度。

其次，此聚合物溶液使用實施例 5 所用紡絲噴嘴，使該高分子溶液的供應量為 18ml/min，蒸汽供應壓力為 147kPa，紡絲於溫度 30℃ 的水中，得紙漿狀高分子集合體。

此紙漿狀高分子集合體分散水中，以家庭用混合器進行 10 分鐘打鬆處理。取出打鬆處理後的水分散液一部份，乾燥，所得紙漿狀纖維使用掃描型電子顯微鏡，進行形態觀察，顯示從直徑 5~20 μm 的纖維狀主幹，有許多直徑 0.2 μm ~1 μm 左右的原纖維狀纖維之構造。此紙漿狀高分子的排水度值為 387 毫升。

使用上述所得紙漿狀纖維的水分散液，以標準角形薄片計，按照 JIS P-8209 方法進行濕式抄紙。所得聚丙烯腈系共聚物製成的纖維質片狀物單位面積重量為 25g/m²，薄片平均厚度按照 JIS P-8118 測得為 155 μm 。將此薄片切斷，調節為長方形試片，按照 JIS P-8113 測試試片的抗拉強度。寬 15mm 的試片具有 18N/15mm 的斷裂強度，

五、發明說明(29)

此薄片的孔隙率使用水銀壓入式孔率計(Carlo Erba儀器公司製品4000型)測定，孔隙率為68%。

此丙烯腈系共聚物的紙漿狀纖維質薄片，為非水電解液可溶性，且孔隙率為68%之凝膠狀固體電解質形成用多孔質薄片。

實施例 15

和實施例 14 同樣使用氧化還原觸媒，藉水系懸浮聚合法，調製組成份為丙烯腈 100 莫耳% 的聚合物，和實施例 14 同樣紡絲，得紙漿狀高分子集合體。使用此紙漿狀丙烯腈聚合物，和實施例 14 同樣利用濕式抄紙法，調製高分子凝膠狀電解質形成用多孔質薄片。

實施例 16

和實施例 14 同樣使用氧化還原觸媒，藉水系懸浮聚合法，調製組成份為丙烯腈 99.0 莫耳% 和乙酸乙烯酯 1.0 莫耳% 之聚合物，按照實施例 14 製得紙漿狀高分子集合體。使用此紙漿狀丙烯腈系共聚物，利用濕式抄紙法調製凝膠狀固體電解質形成用多孔質薄片。

實施例 17

和實施例 14 同樣使用氧化還原觸媒，藉水系懸浮聚合法，調製組成份為丙烯腈 93.0 莫耳% 和丙烯酸乙酯 7.0 莫耳% 之聚合物，按照實施例 14 製得紙漿狀高分子集合體。使用此紙漿狀丙烯腈系共聚物，利用和實施例 14 同樣利用濕式抄紙法調製凝膠狀高分子電解質形成用多孔質薄片。

五、發明說明 (30)

實施例 18

和實施例 14 同樣使用氧化還原觸媒，藉水系懸浮聚合法，調製組成份為丙烯腈 93.8 莫耳 % 和丙烯酸丁酯 6.2 莫耳 % 之聚合物，按照實施例 14 製得紙漿狀高分子集合體。使用此紙漿狀丙烯腈系共聚物，利用和實施例 14 同樣利用濕式抄紙法調製凝膠狀固體電解質形成用多孔質薄片。

實施例 19

和實施例 14 同樣使用氧化還原觸媒，藉水系懸浮聚合法，調製組成份為丙烯腈 75.2 莫耳 % 和異丁烯酸丁酯 24.8 莫耳 % 之聚合物，按照實施例 14 製得紙漿狀高分子集合體。使用此紙漿狀丙烯腈系共聚物，藉濕式抄紙法調製凝膠狀固體電解質形成用多孔質薄片。

實施例 20

和實施例 14 同樣使用氧化還原觸媒，藉水系懸浮聚合法，調製組成份為丙烯腈 85.0 莫耳 % 和乙酸乙烯酯 15.0 莫耳 % 之聚合物，按照實施例 14 製得紙漿狀高分子集合體。使用此紙漿狀丙烯腈系共聚物，和實施例 14 同樣藉濕式抄紙法調製凝膠狀固體電解質形成用多孔質薄片。

表 1 列出實施例 14 ~ 20 所製得多孔質薄片的單位面積重量，薄片厚度，抗拉強度，孔隙率。

A7
B7

五、發明說明 (31)

表 1

實施例	共聚成分	分析組成(莫耳%)		單位面積重量 (g/m ²)	薄片厚度 (μ m)	抗拉強度 (N/15mm)	孔隙率 (%)
		丙烯酸	共聚成分				
實施例 14	VAc	96.0	4.0	25	155	18	68
實施例 15	-	100	-	25	172	15	72
實施例 16	VAc	99.0	1.0	24	130	21	65
實施例 17	EAA	93.0	7.0	25	145	22	64
實施例 18	BAA	93.8	6.2	26	162	18	70
實施例 19	BMA	75.2	24.8	24	133	20	62
實施例 20	VAc	85.0	15.0	25	141	21	63

VAc:乙酸乙酯
BAA:丙烯酸丁酯
EAA:丙烯酸乙酯
BMA:異丁烯丁酯

五、發明說明(22)

由表1所示丙烯腈共聚物的紙漿狀物，利用濕式抄紙法調製之薄片，為具有適當強度和空隙率之離子導電性凝膠狀固體電解質形成用多孔體片狀物。

實施例21

將實施例14調製的凝膠狀固體電解質形成用多孔質薄片，使用打孔器打出直徑42mm的圓形。以含1莫耳／公斤LiPF₆的碳酸次丙酯溶液為支持電解質含浸於此打孔的薄片，可支承該纖維質薄片2.8倍的非水電解質溶液。

非水電解液含浸操作後的薄片，移到密閉容器中，於120℃保持12小時熱處理後，使用偏光顯微鏡在正交尼科爾稜鏡下觀察，可看出熱處理前者為基於紙漿狀聚合物的異方性構造，而熱處理後者未見異方性構造。實施熱處理的薄片抗拉強度，為含浸處理前的纖維質薄片抗拉強度之90%左右。此薄片為半透明狀態，在厚度方向具有壓縮性，且未見因壓縮而滲出溶劑。

此薄片的電氣特性之評估，可用惠普公司製精密LCK計4284A，利用交流阻抗法測定。

電氣傳導度測定用附件，係由直徑14.8mm的圓盤狀不銹鋼製對立電極所構成，在此電極間夾持高分子固體電解質。測定時，利用彈簧在兩極間賦予11.8kPa的負荷，保持試料與不銹鋼製電極之密接性一致。此等操作是在氬取代的球形箱內進行。

於頻率100Hz～1MHz範圍，施加高峰電壓20mV的交流電測定試料的複數阻抗。測得的複數阻抗軌跡利用科爾

五、發明說明(ㄣ)

-科爾 (Cole-Cole) 2-10, 2-IV 點描法解析，以在高頻測與實軸上交接點為試料電阻值，利用電極面積和電極間距離，導出電氣傳導度。試料在 25°C 時的電氣傳導度為 $5.4 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 。

於此丙烯腈系共聚物的紙漿狀物製成的固體電解質形成用多孔質薄片，含浸電解液，進行熱處理的材料，係具有含電解液的凝膠狀電解質，於室溫顯示高度離子傳導度的凝膠狀固體電解質薄片。

實施例 22~27

取實施例 15~20 調製的凝膠狀固體電解質形成用多孔質薄片，和實施例 8 同樣含浸於含有支持電解質鹽的電解液，實施熱處理。熱處理是在封入離子傳導度測量用附件中施加負荷之狀態進行。測定處理後的薄片強度保持率，和離子傳導度。測定結果如表 2 所示。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

A7
B7

五、發明說明 (34)

表 2

	電解液組成			電解質 濃度 (mol/kg)	電解液 保持率 (倍)	薄片 外觀	強度 保持率 (%)	電氣 傳導率 (S/cm)
	PC	EC	其他					
實施例 21	100	-	-	1.0	2.8	凝膠狀	90	5.4×10^{-3}
實施例 22	100	-	-	1.0	3.0	凝膠狀	86	4.8×10^{-3}
實施例 23	100	-	-	1.0	2.7	凝膠狀	92	5.9×10^{-3}
實施例 24	23.1	46.2	EMC 30.8	1.0	2.7	凝膠狀	105	4.2×10^{-3}
實施例 25	12.3	55.1	DEC 32.6	1.0	2.9	凝膠狀	92	2.3×10^{-3}
實施例 26	12.3	55.1	DEC 32.6	1.0	2.6	凝膠狀	95	1.9×10^{-3}
實施例 27	-	60.0	EMC 40.0	1.0	2.7	凝膠狀	110	9.4×10^{-2}

PC: 碳酸丙酯
EC: 碳酸乙酯
EMC: 碳酸甲乙酯
DEC: 碳酸二乙酯

五、發明說明 (35)

如表 2 所示，由丙烯腈系共聚物調製的多孔質薄片，利用電解液的含浸操作，顯示以具有良好保液性和離子傳導度之固體電解質薄片為特徵。

實施例 28

取實施例 14 調製的丙烯腈系共聚物，溶於 N,N-二甲基乙醯胺，調製 15 重量 % 濃度的聚合物溶液。此高分子溶液利用具有 $30\mu\text{m}$ 中直徑的紡絲紡嘴，紡絲於 N,N-二甲基乙醯胺 30 重量 % 的水溶液中。紡絲以沸水洗淨後，在熱水中延伸 3 倍。然後，再於表面溫度為 $150\sim 200^{\circ}\text{C}$ 加熱輥上，延伸 1.5 倍 $\sim$ 2 倍，得單纖纖度 $0.22\sim 0.55\text{ dtex}$ 的纖維。此纖維切斷為 5mm 左右，調製切短纖維。將此切短纖維 5 重量份，與實施例 14 調節的排水度 387 毫升之紙漿狀丙烯腈系共聚物 10 重量份混合，由此混合物的水分散液，利用濕式抄紙法調製薄片。

所得纖維質薄片的單位面積重量為 $25\text{g}/\text{m}^2$ ，薄片厚度為 $180\mu\text{m}$ ，抗拉強度 $11\text{N}/15\text{mm}$ ，孔隙率 80% 之凝膠狀固體電解質形成用多孔質薄片。

於此固體電解質形成用多孔質薄片，和實施例 21 同樣含浸電解液，加以熱處理，測量強度保持率和離子傳導度。為強度保持率 79%，離子傳導度 $5.8 \times 10^{-3}\text{ S}/\text{cm}$ 的固體電解質薄片。

實施例 29

取實施例 14 所製成排水度 387 毫升的紙漿狀丙烯腈系共聚物 10 重量份，與紙漿狀聚丙烯（三井化學製品 SWP

五、發明說明 (36)

Y600) 10重量份混合。由此混合物的水分散液，利用濕式抄紙法調製薄片。

凝膠狀電解質形成用多孔質薄片的單位面積重量為 25 g/m^2 ，薄片厚度 $140 \mu\text{m}$ ，抗拉強度 $21\text{N}/15\text{mm}$ ，孔隙率 72% 。

於此凝膠狀固體電解質形成用多孔質薄片，和實施例 21 同樣含浸電解液，經熱處理，測量強度保持率和離子傳導度。此凝膠電解質薄片的強度保持率為 98% ，離子傳導度為 $8.6 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 。

實施例 30

取實施例 29 調製的凝膠狀固體電解質形成用多孔質薄片，使用表面溫度設定 175°C 的加壓輥，進行壓熱處理。壓熱處理後的薄片，為單位面積重量 25 g/m^2 ，薄片厚度 $85 \mu\text{m}$ ，抗拉強度 $33\text{N}/15\text{mm}$ ，孔隙率 52% 之凝膠狀固體電解質形成用多孔質薄片。

於此凝膠狀固體電解質形成用多孔質薄片，和實施例 21 同樣含浸電解液，經熱處理，測定強度保持率和電氣傳導度。則固體電解質薄片的強度保持率為 98% ，電氣傳導度為 $1.1 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 。

實施例 31

取實施例 28 所調製單纖纖度 $0.22 \sim 0.55 \text{ dtex}$ 的切短纖維 5 重量份，和實施例 14 所調製排水度 387 毫升的紙漿狀丙烯腈系共聚物 10 重量份，以及紙漿狀聚丙烯（三井化學公司製 SWP Y600）10 重量份加以混合，由此混合物

五、發明說明 (37)

的水分散液，利用濕式抄紙法調製薄片。

此多孔質薄片的單位面積重量為 25g/m^2 ，薄片厚 $170\mu\text{m}$ ，抗拉強度 $18\text{N}/15\text{mm}$ ，孔隙率 68% 。

此多孔質薄片使用表面溫度設定 175°C 的加壓輥，進行壓熱處理。壓熱處理後的薄片，係單位面積重量 25g/m^2 ，薄片厚度 $110\mu\text{m}$ ，抗拉強度 $27\text{N}/15\text{mm}$ ，孔隙率 49% 之凝膠狀固體電解質形成用多孔質薄片。

於此凝膠狀固體電解質形成用多孔質薄片，含浸實施例 8 同樣電解液，經熱處理，測定強度保持率和電氣傳導度。此固體電解質薄片之強度保持率為 99% ，電氣傳導度為 $8.7 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 。

實施例 32

取實施例 14 調製排水度 387 毫升的紙漿狀丙烯腈系共聚物 10 重量份，和紙漿狀聚丙烯（三井化學製品 SWP Y600）10 重量份加以混合，此混合物在乾燥狀態，於使用電壓變換器降低轉數的家庭用混合器，進行打鬆處理，二者均勻混合後，開纖到可以空氣輸送的狀態。

將此開纖的混合物，利用氣流法加工成乾式不織布。此不織布使用表面溫度設定在 175°C 的加壓輥，進行壓熱處理。壓熱處理後的不織布薄片，係單位面積重量 32g/m^2 ，薄片厚度 $95\mu\text{m}$ ，抗拉強度 $24\text{N}/15\text{mm}$ ，孔隙率 42% 的凝膠狀固體電解質形成用多孔質薄片。

於此凝膠狀固體電解質形成用多孔質薄片，和實施例 21 同樣含浸電解液，經熱處理，測量強度保持率和電氣

五、發明說明 (38)

傳導度。此固體電解質薄片之強度保持率為99%，離子傳導度為 $7.5 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 。

圖式簡單說明

第1圖為使用本發明高分子凝膠電解質的薄型薄片次級電池構造斷面圖。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (39)

參 考 符 號 說 明

- | | |
|---|-------------------|
| 1 | 負 極 集 電 材 |
| 2 | 負 極 活 性 物 質 層 |
| 3 | 正 極 集 電 材 |
| 4 | 正 極 活 性 物 質 層 |
| 5 | 高 分 子 固 體 電 解 質 層 |
| 6 | 熱 熔 膜 |

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

四、中文發明摘要(發明之名稱:)

聚合物凝膠電解質形成用薄片、使用其之聚合物凝膠電解質及其製法

本發明係提供一種用於形成具有離子導電性的聚合物凝膠電解質之獨特纖維質薄片、使用此薄片之聚合物凝膠電解質，及其製法。尤指本發明係提供一種用於形成具有優異離子導電性的聚合物凝膠電解質之纖維質薄片，其適用於如鋰初級電池、鋰次級電池、雙重電容器等各種電氣裝置用電解質，以及使用該薄片之聚合物凝膠電解質，及其製法。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

英文發明摘要(發明之名稱: SHEET FOR FORMING POLYMER GEL ELECTROLYTE. POLYMER GEL ELECTROLYTE USING THEREOF AND PREPARATION THEREOF)

The present invention provides a unique fibrous sheet for forming a polymer gel electrolyte having ion conductivity, a unique polymer gel electrolyte using such a sheet, and a unique method for the manufacture thereof. More specifically, the present invention provides a unique fibrous sheet for forming a polymer gel electrolyte having excellent ion conductivity and suitable as an electrolyte for various electronic devices such as lithium primary batteries, lithium secondary batteries, and electric double layer capacitors, as well as a unique polymer gel electrolyte using such a sheet, and also a unique method for the manufacture thereof.

訂

線

六、申請專利範圍

第 87106898 號「聚合物凝膠電解質形成用薄片、使用其之聚合物凝膠電解質及其製法」專利案

(88 年 9 月 1 日修正)

六 申請專利範圍：

1. 一種聚合物凝膠電解質形成用纖維質薄片，其特徵為其係由非水電解液可溶性或可塑性有機聚合物之纖維狀物或紙漿狀物，所形成之厚度為 $10\ \mu\text{m}$ 以上之纖維質薄片，其中非水電解液可溶性或可塑性聚合物係由丙烯腈聚合比例佔 50 莫耳% 以上的聚丙烯腈、或由丙烯腈共聚物所構成，且係以非水電解液浸漬纖維質薄片，將非水電解液可溶性或可塑性聚合物成份加熱處理後，使其凝膠化，而得聚合物凝膠電解質。
2. 一種聚合物凝膠電解質形成用纖維質薄片，其特徵為其係使非水電解液不溶性或非可塑性有機或無機纖維狀物或紙漿狀物構成之支持相 A，以及非水電解液可溶性或可塑性有機聚合物製纖維狀物或紙漿狀物所構成基質相 B 一體化，所形成之厚度為 $10\ \mu\text{m}$ 以上之纖維質薄片，其中非水電解液可溶性或可塑性聚合物係由丙烯腈聚合比例佔 50 莫耳% 以上的聚丙烯腈、或由丙烯腈共聚物所構成，且係以非水電解液浸漬纖維質薄片，將非水電解液可溶性或可塑性聚合物成份加熱處理後，使其凝膠化，而得聚合物凝膠電解質。
3. 如申請專利範圍第 2 項之聚合物凝膠電解質形成用纖

六、申請專利範圍

第 87106898 號「聚合物凝膠電解質形成用薄片、使用其之聚合物凝膠電解質及其製法」專利案

(88 年 9 月 1 日修正)

六 申請專利範圍：

1. 一種聚合物凝膠電解質形成用纖維質薄片，其特徵為其係由非水電解液可溶性或可塑性有機聚合物之纖維狀物或紙漿狀物，所形成之厚度為 $10\ \mu\text{m}$ 以上之纖維質薄片，其中非水電解液可溶性或可塑性聚合物係由丙烯腈聚合比例佔 50 莫耳% 以上的聚丙烯腈、或由丙烯腈共聚物所構成，且係以非水電解液浸漬纖維質薄片，將非水電解液可溶性或可塑性聚合物成份加熱處理後，使其凝膠化，而得聚合物凝膠電解質。
2. 一種聚合物凝膠電解質形成用纖維質薄片，其特徵為其係使非水電解液不溶性或非可塑性有機或無機纖維狀物或紙漿狀物構成之支持相 A，以及非水電解液可溶性或可塑性有機聚合物製纖維狀物或紙漿狀物所構成基質相 B 一體化，所形成之厚度為 $10\ \mu\text{m}$ 以上之纖維質薄片，其中非水電解液可溶性或可塑性聚合物係由丙烯腈聚合比例佔 50 莫耳% 以上的聚丙烯腈、或由丙烯腈共聚物所構成，且係以非水電解液浸漬纖維質薄片，將非水電解液可溶性或可塑性聚合物成份加熱處理後，使其凝膠化，而得聚合物凝膠電解質。
3. 如申請專利範圍第 2 項之聚合物凝膠電解質形成用纖

六、申請專利範圍

- 維質薄片，其中構成支持相 A 的紙漿狀物或纖維狀物，係構成多孔構造的片狀物或長纖維布。
4. 如申請專利範圍第 3 項之聚合物凝膠電解質形成用纖維質薄片，其中係在支持相 A 的至少單面上放置基質相 B，使其彼此交纏以構成纖維質薄片。
 5. 如申請專利範圍第 1、2、3 或 4 項之聚合物凝膠電解質形成用纖維質薄片，其中非水電解液可溶性或可塑性聚合物為丙烯腈共聚量佔 80 莫耳% 以上之丙烯腈類聚合物。
 6. 一種聚合物凝膠電解質之製法，係令如申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項之聚合物凝膠電解質形成用纖維質薄片，與非水電解液，在非水溶劑熔點以上至室溫以下之溫度下接觸，於低壓下或離心力下使非水電解液可溶性或可塑性聚合物成份充分浸漬於非水電解液中，再將此纖維質薄片於 70 至 150℃ 之溫度下加熱處理後，使其冷卻而凝膠化。
 7. 如申請專利範圍第 6 項之聚合物凝膠電解質之製法，其中構成非水電解液的非水溶劑，係使用至少一種環狀碳酸酯類或鏈狀碳酸酯類。
 8. 一種聚合物凝膠電解質，其係以非水電解液浸漬如申請專利範圍第 1-4 項中任一項之聚合物凝膠電解質形成用纖維質薄片，將非水電解液可溶性或可塑性聚合物成份溶解或可塑化後，使其凝膠化而得者。

六、申請專利範圍

9. 一種聚合物凝膠電解質之製法，係令如申請專利範圍第 1-4 項中任一項之聚合物凝膠電解質形成用纖維質薄片，與非水電解液，在非水溶劑的熔點以上至室溫以下的溫度下接觸，使非水電解液可溶性或可塑性聚合物成份充分浸漬於非水電解液中，其次，將此纖維質薄片加熱（溶解）後，經冷卻而產生凝膠化。
10. 一種聚合物凝膠電解質電池，其特徵為於正極與負極間設置有聚合物凝膠電解質之聚合物凝膠電解質電池中，而構成該聚合物凝膠電解質者，為以非水電解液浸透由聚合物之纖維狀物或紙漿狀物所構成之多孔纖維質薄片、並使其凝膠化所得之物。
11. 如申請專利範圍第 10 項之聚合物凝膠電解質電池，其中該多孔纖維質薄片係由澆勻非水電解液可溶性或膨脹性之聚合物之纖維狀物或紙漿狀物而製得。
12. 如申請專利範圍第 10 項之聚合物凝膠電解質電池，其中該多孔纖維質薄片係由澆勻至少一種非水電解液可溶性或膨脹性之聚合物之纖維狀物或紙漿狀物、與至少一種非水電解液不可溶性聚合物之纖維狀物或紙漿狀物之均勻混合物而製得。
13. 如申請專利範圍第 10 項之聚合物凝膠電解質電池，其中係澆勻至少一種非水電解液可溶性或膨脹性之聚合物之纖維狀物或紙漿狀物、與至少一種非水電解液不可溶性聚合物之纖維狀物或紙漿狀物之混合物，以製

六、申請專利範圍

成薄片狀物，而於該薄片狀物與經熱壓薄片狀物內存在之非水電解液不可溶性熱塑性聚合物之纖維狀物或紙漿狀物間，係形成有經部分熱熔接之部份，而成該多孔纖維質薄片。

14. 如申請專利範圍第 10 項之聚合物凝膠電解質電池，其中於由非水電解液不可溶性或非膨脹性聚合物之纖維狀物或紙漿狀物所組成之第 1 薄片狀物之至少單面上，係層合上由非水電解液可溶性或膨脹性之聚合物之纖維狀物或紙漿狀物所組成之第 2 薄片狀物，而成該多孔纖維質薄片。
15. 如申請專利範圍第 10 至 14 項中任一項之聚合物凝膠電解質電池，其中該非水電解液可溶性之聚合物為包含 50 重量%以上之丙烯腈單元之丙烯腈類聚合物。
16. 如申請專利範圍第 10 至 14 項中任一項之聚合物凝膠電解質電池，其中構成該電池之正極係包含正極活性物質，而構成該電池之負極係由鋰金屬或鋰合金所組成，抑或包含具有吸留或釋出鋰離子之機能之負極活性物質。
17. 一種聚合物凝膠電解質電池之製法，其特徵為於正極與負極間設置由聚合物之纖維狀物或紙漿狀物所構成之多孔纖維質薄片，而至少一部份之該聚合物之纖維狀物或紙漿狀物係由非水電解液可溶性或膨脹性之聚合物所構成，再以非水電解液浸透此多孔纖維質薄片

六、申請專利範圍

狀物，並使其凝膠化。

18. 如申請專利範圍第 17 項之聚合物凝膠電解質電池之製法，其中該多孔纖維質薄片係由漉勻非水電解液可溶性或膨脹性之聚合物之纖維狀物或紙漿狀物而製得。
19. 如申請專利範圍第 17 項之聚合物凝膠電解質電池之製法，其中該多孔纖維質薄片係由漉勻至少一種非水電解液可溶性或膨脹性之聚合物之纖維狀物或紙漿狀物、與至少一種非水電解液不可溶性聚合物之纖維狀物或紙漿狀物之混合物而製得。
20. 如申請專利範圍第 17 項之聚合物凝膠電解質電池之製法，其中係漉勻至少一種非水電解液可溶性或膨脹性之聚合物之纖維狀物或紙漿狀物、與至少一種非水電解液不可溶性聚合物之纖維狀物或紙漿狀物之混合物，以製成薄片狀物，其次對該薄片狀物行熱壓處理，而於該薄片狀物中之熱塑性聚合物之纖維狀物或紙漿狀物間，係形成有經部分熱熔接之部份，而成該多孔纖維質薄片。
21. 如申請專利範圍第 17 項之聚合物凝膠電解質電池之製法，其中於由非水電解液不可溶性或非膨脹性聚合物之纖維狀物或紙漿狀物所組成之第 1 薄片狀物之至少單面上，係層合上由非水電解液可溶性或膨脹性之聚合物之纖維狀物或紙漿狀物所組成之第 2 薄片狀物，而成該多孔纖維質薄片。

六、申請專利範圍

22. 如申請專利範圍第 17 至 21 項中任一項之聚合物凝膠電解質電池之製法，其中該非水電解液可溶性之聚合物為包含 50 重量%以上之丙烯腈單元之丙烯腈類聚合物。
23. 如申請專利範圍第 17 至 21 項中任一項之聚合物凝膠電解質電池之製法，其中係於低壓下或於離心力下以非水電解液浸透該多孔纖維質薄片。
24. 如申請專利範圍第 17 至 21 項中任一項之聚合物凝膠電解質電池之製法，其中構成該電池之正極係包含正極活性物質，而構成該電池之負極係由鋰金屬或鋰合金所組成，抑或包含具有吸留或釋出鋰離子之機能之負極活性物質。
25. 如申請專利範圍第 17 至 21 項中任一項之聚合物凝膠電解質電池之製法，其中係利用該多孔纖維質薄片之纖維狀物或紙漿狀物間產生之毛細力，以進行浸透。
26. 一種聚合物凝膠電解質之製法，其特徵為以由聚合物之纖維狀物或紙漿狀物所構成之多孔纖維質薄片調製聚合物凝膠電解質時，係於將該多孔纖維質薄片夾置於電極間之狀態下，以非水電解液浸透該多孔纖維質薄片，並使該多孔纖維質薄片凝膠化，以調製聚合物凝膠電解質。
27. 如申請專利範圍第 26 項之聚合物凝膠電解質之製法，其中該多孔纖維質薄片係由澆勻非水電解液可溶性或

六、申請專利範圍

膨脹性之聚合物之纖維狀物或紙漿狀物而製得。

28. 如申請專利範圍第 26 項之聚合物凝膠電解質之製法，其中該多孔纖維質薄片係由澆勻至少一種非水電解液可溶性或膨脹性之聚合物之纖維狀物或紙漿狀物、與至少一種非水電解液不可溶性聚合物之纖維狀物或紙漿狀物之混合物而製得。
29. 如申請專利範圍第 26 項之聚合物凝膠電解質之製法，其中係澆勻至少一種非水電解液可溶性或膨脹性之聚合物之纖維狀物或紙漿狀物、與至少一種非水電解液不可溶性聚合物之纖維狀物或紙漿狀物之混合物，以製成薄片狀物，其次熱壓該薄片狀物，而於該薄片狀物中存在之對非水電解液為可溶性之聚合物之纖維狀物或紙漿狀物間，係形成有經部分熱熔接之部份，而成該多孔纖維質薄片。
30. 如申請專利範圍第 26 項之聚合物凝膠電解質之製法，其中於由非水電解液不可溶性或非膨脹性聚合物之纖維狀物或紙漿狀物所組成之第 1 薄片狀物之至少單面上，係層合上由非水電解液可溶性或膨脹性之聚合物之纖維狀物或紙漿狀物所組成之第 2 薄片狀物，而成該多孔纖維質薄片。
31. 如申請專利範圍第 26 至 30 項中任一項之聚合物凝膠電解質之製法，其中該非水電解液可溶性之聚合物為包含 50 重量%以上之丙烯腈單元之丙烯腈類聚合物。

六、申請專利範圍

32. 如申請專利範圍第 26 至 30 項中任一項之聚合物凝膠電解質之製法，其中構成該電池之正極係包含正極活性物質，而構成該電池之負極係由鋰金屬或鋰合金所組成，抑或包含具有吸留或釋出鋰離子之機能之負極活性物質。
33. 如申請專利範圍第 26 至 30 項中任一項之聚合物凝膠電解質之製法，其中係利用該多孔纖維質薄片之纖維狀物或紙漿狀物間產生之毛細力，以使該非水電解液浸透該多孔纖維質薄片。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

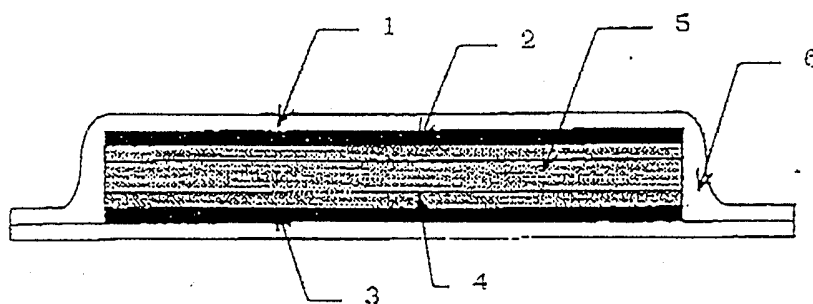
訂

線

394804

公告本

37103899



第1圖