



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I718175 B

(45)公告日：中華民國 110 (2021) 年 02 月 11 日

(21)申請案號：105126238

(22)申請日：中華民國 105 (2016) 年 08 月 17 日

(51)Int. Cl. : *H01M10/0565(2010.01)**C08G64/34 (2006.01)**H01M10/0525(2010.01)*

(30)優先權：2015/08/21 日本

2015-163579

(71)申請人：日商琳得科股份有限公司(日本) LINTEC CORPORATION (JP)

日本

國立大學法人東京農工大學(日本) NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION

TOKYO UNIVERSITY OF AGRICULTURE AND TECHNOLOGY (JP)

日本

(72)發明人：森岡孝至 MORIOKA, TAKASHI (JP)；富永洋一 TOMINAGA, YOICHI (JP)；中野幸司 NAKANO, KOJI (JP)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

JP 2011-136443A

US 7088572B2

審查人員：鐘文宏

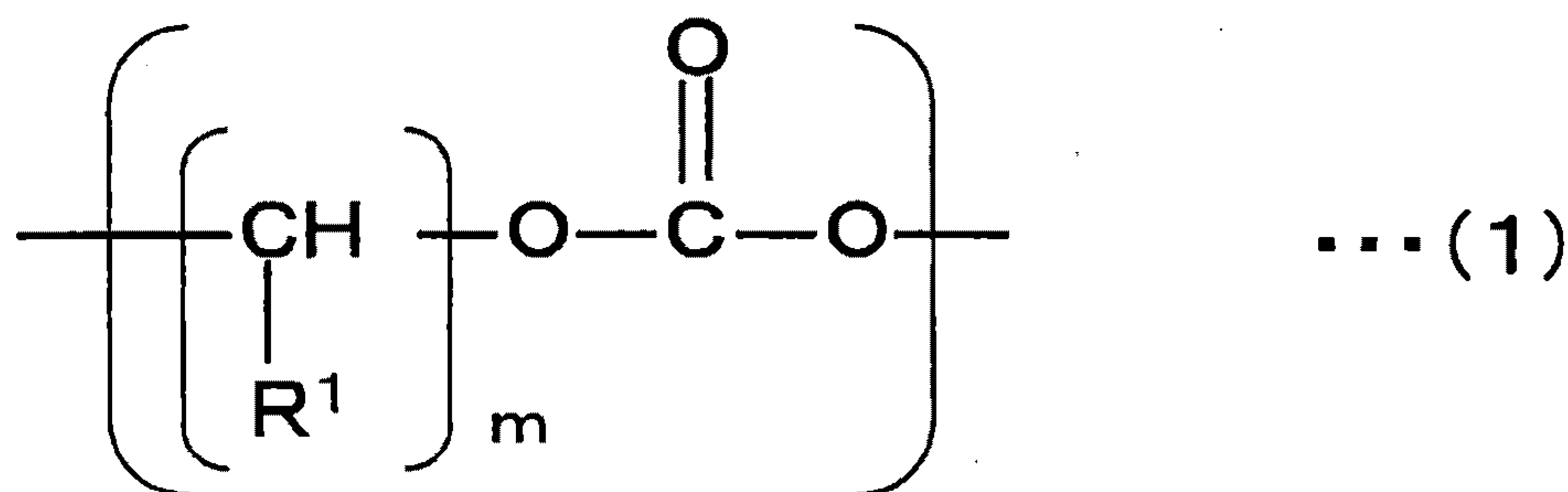
申請專利範圍項數：8 項 圖式數：24 共 62 頁

(54)名稱

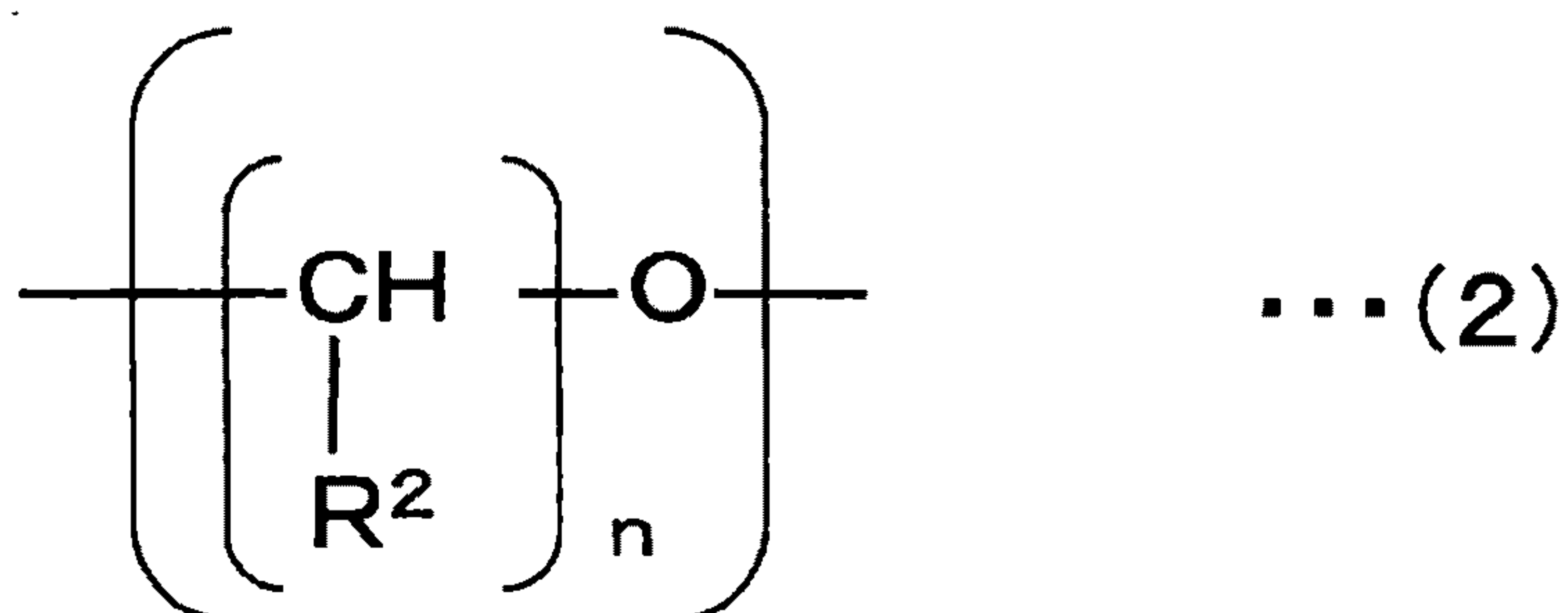
固體電解質及電池

(57)摘要

一種固體電解質，其特徵為包含：含有以下述一般式(1)所示之構成單位及以下述一般式(2)所示之構成單位之共聚物、與金屬鹽；



(前述一般式(1)中，m 為 2 或 3，R<sup>1</sup> 分別獨立地為氫原子或甲基)；



(前述一般式(2)中，n 為 2 或 3，R<sup>2</sup> 分別獨立地為氫原子或甲基)。

I718175

## 發明摘要

※申請案號：105126238

H01M 10/0565 (2010.01)

C08G 64/34 (2006.01)

※申請日：105 年 08 月 17 日

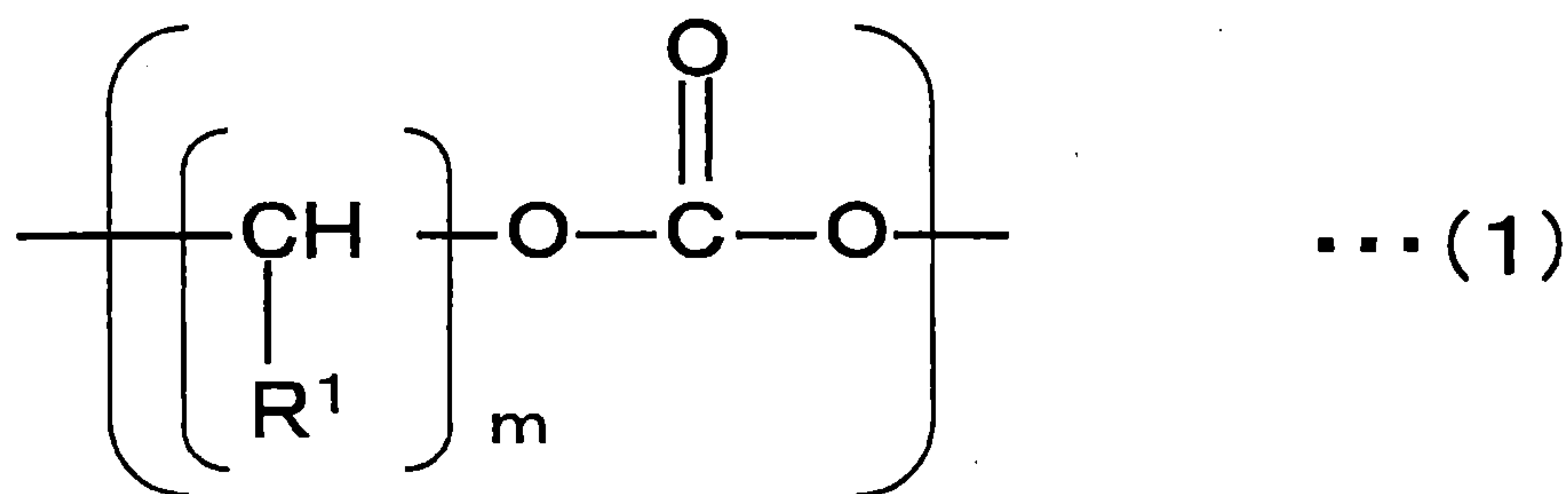
※IPC 分類：H01M 10/0525 (2010.01)

【發明名稱】(中文/英文)

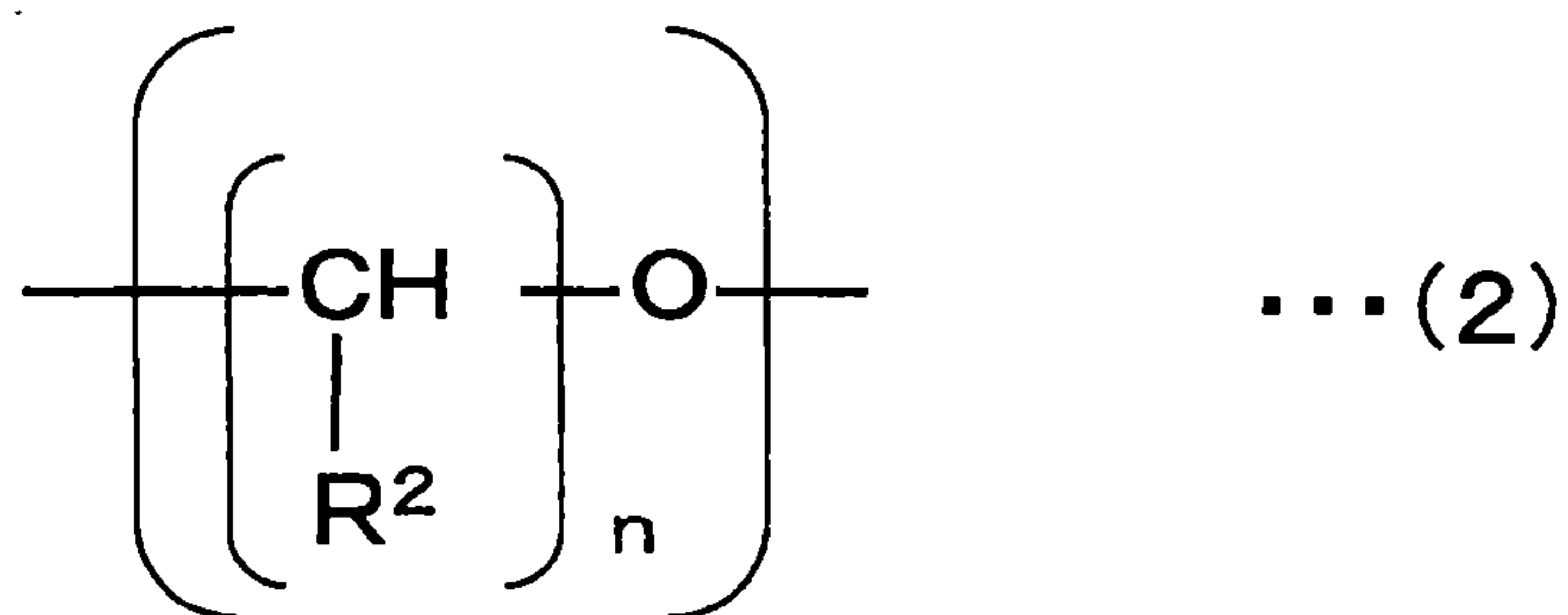
固體電解質及電池

【中文】

一種固體電解質，其特徵為包含：含有以下述一般式(1)所示之構成單位及以下述一般式(2)所示之構成單位之共聚物、與金屬鹽；



(前述一般式(1)中，m 為 2 或 3，R<sup>1</sup> 分別獨立地為氫原子或甲基)；



(前述一般式(2)中，n 為 2 或 3，R<sup>2</sup> 分別獨立地為氫原子或甲基)。

【英文】

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無

【本代表圖之符號簡單說明】：無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：無

# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

## 【發明名稱】(中文/英文)

固體電解質及電池

## 【技術領域】

本發明係關於固體電解質及電池。

## 【先前技術】

固體電解質，與液體電解質不同，不須擔心漏液，且為輕量且可撓之電解質膜。因此，固體電解質，係令人期待可應用在使用鋰離子等之二次電池等。具代表性的固體電解質，係已研究出許多聚環氧乙烷(PEO)等之聚醚系電解質。例如於非文獻 1(萊特(Wright)、"不列顛聚合物期刊(British Polymer Journal)"、英國、1975 年、第 7 號、第 319 頁)中，係記載一種聚環氧乙烷(PEO)-金屬鹽複合體的離子型材料。

此外，近年來與聚碳酸酯系電解質相關之研究已達許多進展。例如於文獻 1(日本特開平 08-217869 號公報)中，係記載一種含有：於主鏈具有聚碳酸伸烷酯單元之有機高分子、與金屬鹽而成之高分子固體電解質。於文獻 2(日本特開 2010-287563 號公報)中，係記載一種含有：具備具有介於醚鍵而鍵結有取代基之結構的側鏈之脂肪族聚碳酸酯、與電解質氯化物之固體高分子電解質。

然而，非文獻 1 所記載之聚醚系電解質，其柔軟性高，雖然作為電解質為優異之材料，但與陽離子形成堅固的溶劑合結構。因此，聚醚系電解質會有陽離子遷移率低之問題。所謂陽離子遷移率，意指離子傳導率全體中之由陽離子所形成之離子傳導率的比率。另一方面，文獻 1 所記載之聚碳酸酯系電解質，與聚醚系電解質相比，陽離子遷移率高，但聚合物本身的柔軟性低。因此，聚碳酸酯系電解質，係有離子傳導率低之問題。

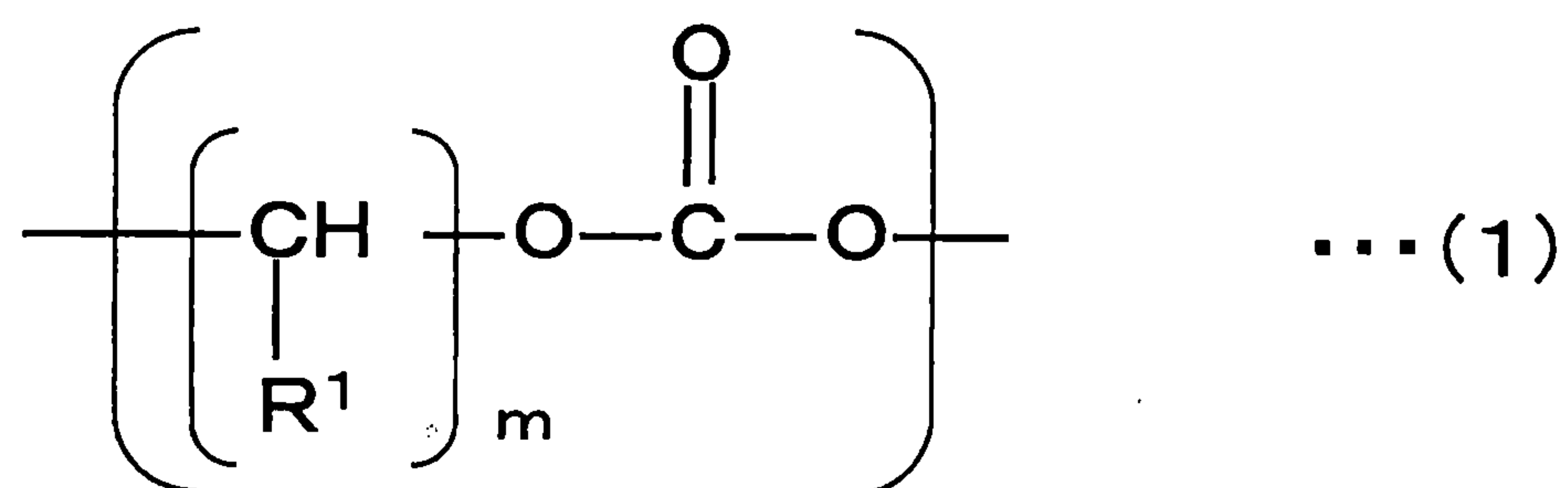
如以上所述，離子傳導率與陽離子遷移率處於取捨的關係，目前仍無可同時達成高離子傳導率與高陽離子遷移率之固體電解質。

此外，文獻 2 所記載之固體高分子電解質中，係將脂肪族聚碳酸酯的側鏈構成為介於醚鍵而鍵結有取代基之結構。藉此可達成作為脂肪族聚碳酸酯的問題點之離子傳導率的提升。然而，文獻 2 所記載之固體高分子電解質，從離子傳導率之點來看仍有所不足。

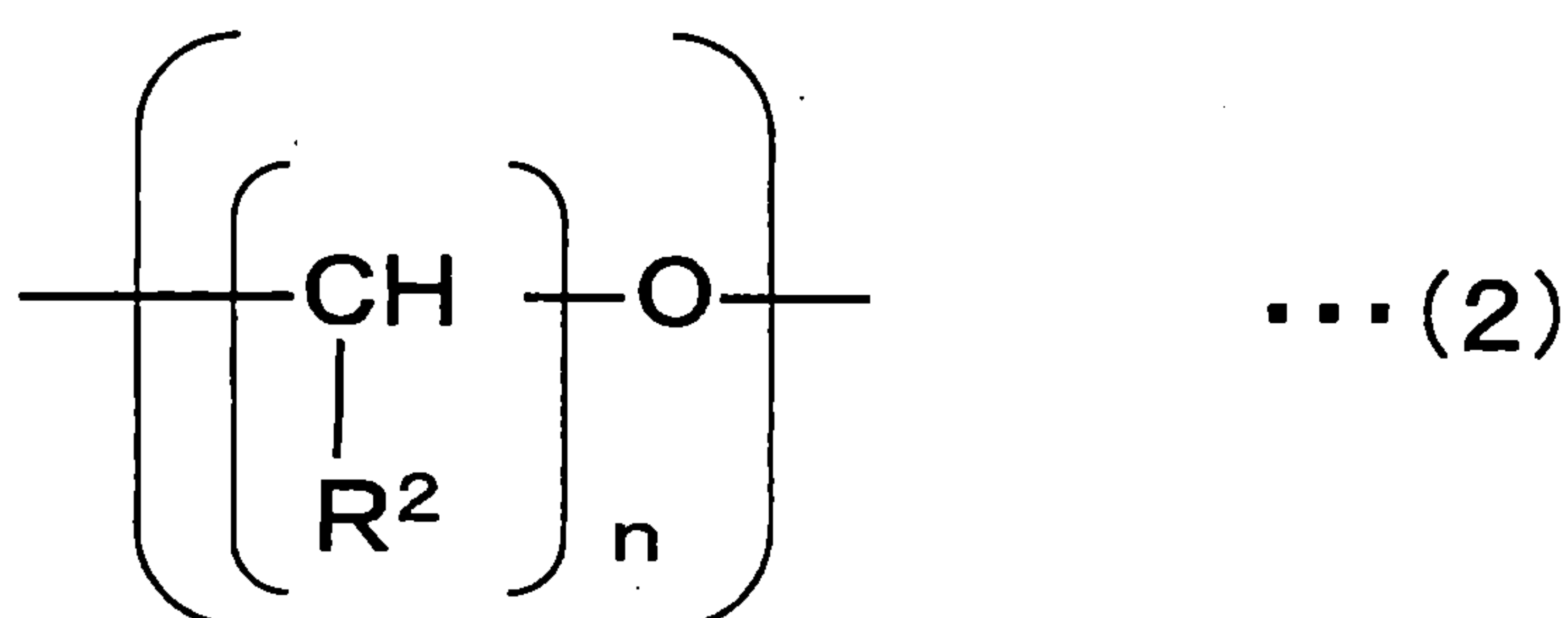
### 【發明內容】

本發明之目的在於提供一種具有高離子傳導率及高陽離子遷移率之固體電解質，以及電池。

本發明之一樣態的固體電解質，係包含：含有以下述一般式(1)所示之構成單位及以下述一般式(2)所示之構成單位之共聚物、與金屬鹽。



(前述一般式(1)中， $m$  為 2 或 3， $\text{R}^1$  分別獨立地為氫原子或甲基)



(前述一般式(2)中， $n$  為 2 或 3， $\text{R}^2$  分別獨立地為氫原子或甲基)

本發明之一樣態的固體電解質中，較佳者，前述一般式(1)中的  $m$  為 2，前述一般式(2)中的  $n$  為 2。

本發明之一樣態的固體電解質中，較佳者，前述一般式(1)中的  $\text{R}^1$  為氫原子，前述一般式(2)中的  $\text{R}^2$  為氫原子。

本發明之一樣態的固體電解質中，於前述共聚物中，將以前述一般式(1)所示之構成單位的莫耳數設為  $x(\text{mol})$ ，將以前述一般式(2)所示之構成單位的莫耳數設為  $y(\text{mol})$ 時，較佳係滿足以下述數學式(F1)所示之條件。

$$0.01 \leq [x / (x + y)] \leq 0.99 \quad \cdots (F1)$$

本發明之一樣態的固體電解質中，前述金屬鹽較佳為鋰鹽。

本發明之一樣態的固體電解質中，前述鋰鹽較佳係含有雙(三氟甲烷磺醯基)鹽亞胺鋰及雙(氟磺醯基)鹽亞胺鋰之至少一種。

本發明之一樣態的固體電解質中，於前述共聚物中，將以前述一般式(1)所示之構成單位的莫耳數設為 $x(\text{mol})$ ，將以前述一般式(2)所示之構成單位的莫耳數設為 $y(\text{mol})$ ，並且於前述金屬鹽中，將金屬的莫耳數設為 $z(\text{mol})$ 時，較佳係滿足以下述數學式(F2)所示之條件。

$$0.01 \leq [z / (x + y)] \leq 2 \quad \cdots (F2)$$

本發明之一樣態的電池，其特徵為包含前述本發明之一樣態的固體電解質。

根據本發明，可提供一種具有高離子傳導率及高陽離子遷移率之固體電解質，以及電池。

### 【圖示簡單說明】

第1圖係實施例1中所合成之共聚物A之 $^1\text{H-NMR}$ 光譜。

第2圖係脂肪族聚碳酸酯之 $^1\text{H-NMR}$ 光譜。

第3圖係聚環氧乙烷之 $^1\text{H-NMR}$ 光譜。

第4圖係顯示實施例1-1~實施例1-8中之溫度的倒數與離子傳導率的常用對數之關係之阿瑞尼氏圖(Arrhenius Plot)。

第5圖係實施例2中所合成之共聚物B之 $^1\text{H-NMR}$ 光譜。

第 6 圖係顯示實施例 2-1~實施例 2-5 中之溫度的倒數與離子傳導率的常用對數之關係之阿瑞尼氏圖。

第 7 圖係實施例 3 中所合成之共聚物 C 之  $^1\text{H-NMR}$  光譜。

第 8 圖係顯示實施例 3-1~實施例 3-8 中之溫度的倒數與離子傳導率的常用對數之關係之阿瑞尼氏圖。

第 9 圖係顯示比較例 1-1~比較例 1-8 中之溫度的倒數與離子傳導率的常用對數之關係之阿瑞尼氏圖。

第 10 圖係顯示比較例 2-1~比較例 2-3 中之溫度的倒數與離子傳導率的常用對數之關係之阿瑞尼氏圖。

第 11 圖係顯示實施例 1~3 以及比較例 1 及 2 中之鹽濃度與  $60^\circ\text{C}$  時之離子傳導率的常用對數之關係之圖表。

第 12 圖係顯示實施例 1~3 以及比較例 1 及 2 中之鹽濃度與玻璃轉移溫度之關係之圖表。

第 13 圖係實施例 4 中所合成之共聚物 D 之  $^1\text{H-NMR}$  光譜。

第 14 圖係顯示實施例 4-1~實施例 4-8 中之溫度的倒數與離子傳導率的常用對數之關係之阿瑞尼氏圖。

第 15 圖係實施例 5 中所合成之共聚物 E 之  $^1\text{H-NMR}$  光譜。

第 16 圖係顯示實施例 5-1~實施例 5-9 中之溫度的倒數與離子傳導率的常用對數之關係之阿瑞尼氏圖。

第 17 圖係實施例 6 中所合成之共聚物 F 之  $^1\text{H-NMR}$  光譜。

第 18 圖係顯示實施例 6-1~實施例 6-9 中之溫度的倒數與離子傳導率的常用對數之關係之阿瑞尼氏圖。

第 19 圖係顯示實施例 4 中之鹽濃度與 60℃ 時之離子傳導率的常用對數之關係之圖表。

第 20 圖係顯示實施例 5 中之鹽濃度與 60℃ 時之離子傳導率的常用對數之關係之圖表。

第 21 圖係顯示實施例 6 中之鹽濃度與 60℃ 時之離子傳導率的常用對數之關係之圖表。

第 22 圖係顯示實施例 4 中之鹽濃度與玻璃轉移溫度之關係之圖表。

第 23 圖係顯示實施例 5 中之鹽濃度與玻璃轉移溫度之關係之圖表。

第 24 圖係顯示實施例 6 中之鹽濃度與玻璃轉移溫度之關係之圖表。

## 【實施方式】

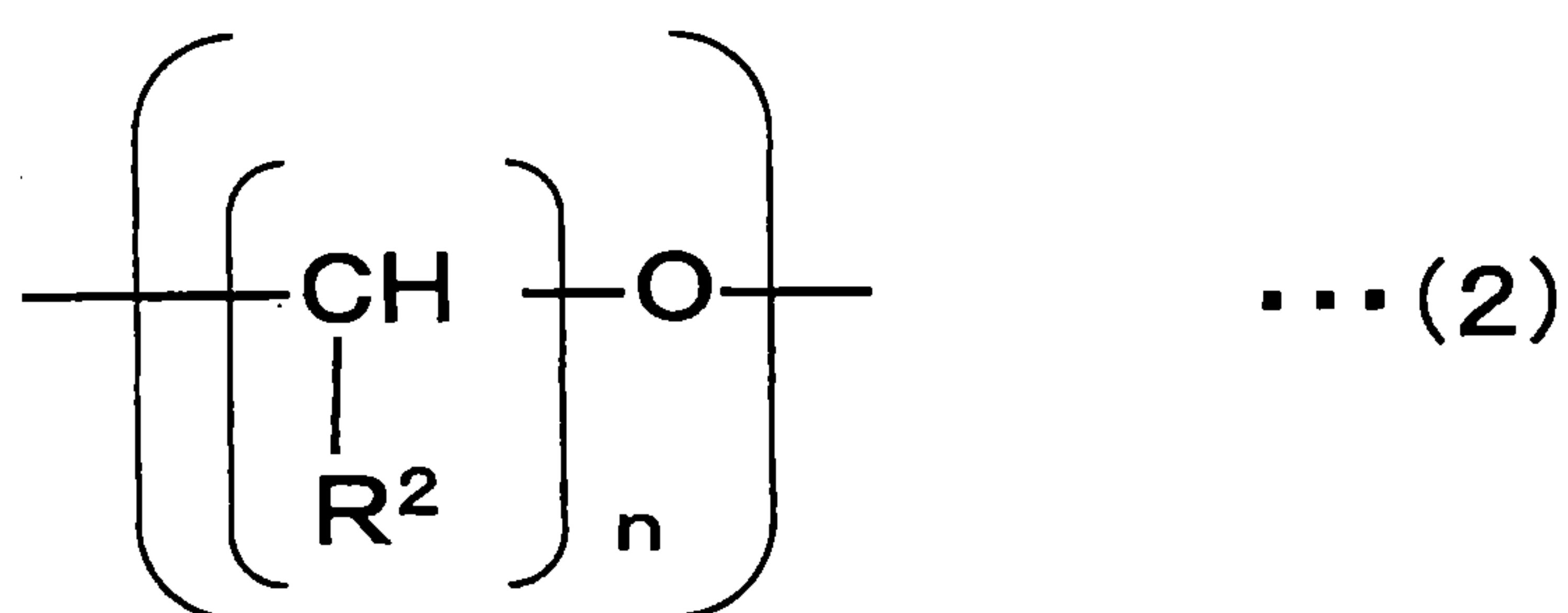
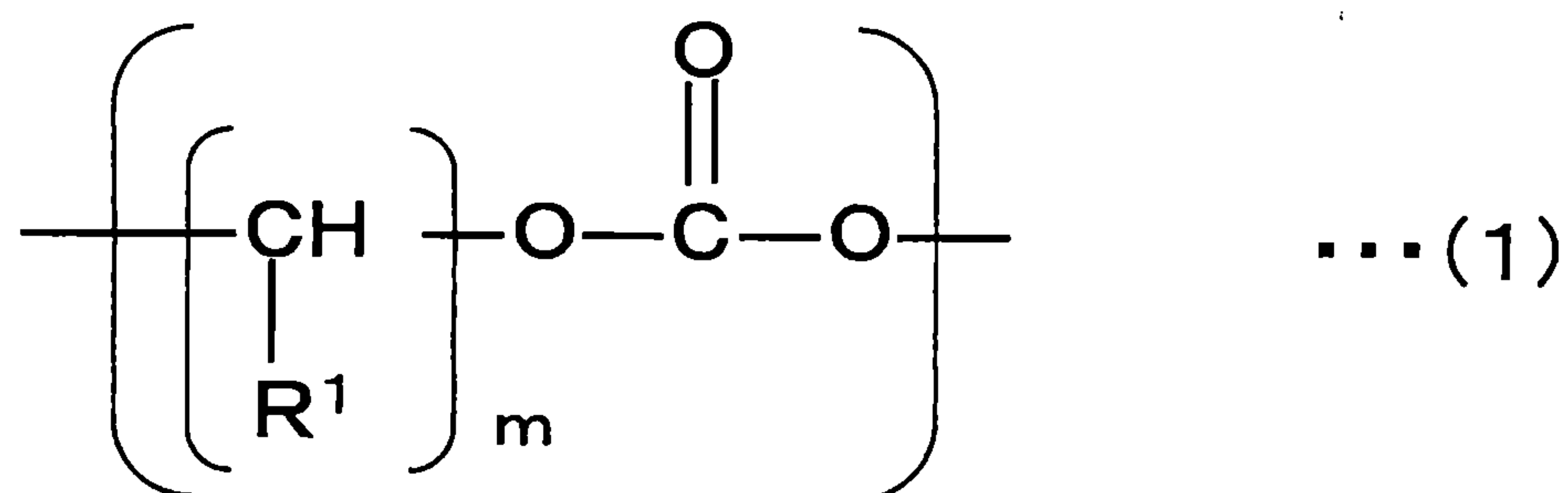
### [固體電解質]

以下，對於本發明，係舉例來說明實施形態。但本發明並不限定於實施形態的內容。

本實施形態之固體電解質，係包含以下所說明之共聚物、與以下所說明之金屬鹽。本實施形態之固體電解質中，藉由使用以下所說明之共聚物，可同時達到高離子傳導率與高陽離子遷移率。首先說明本實施形態之共聚物。

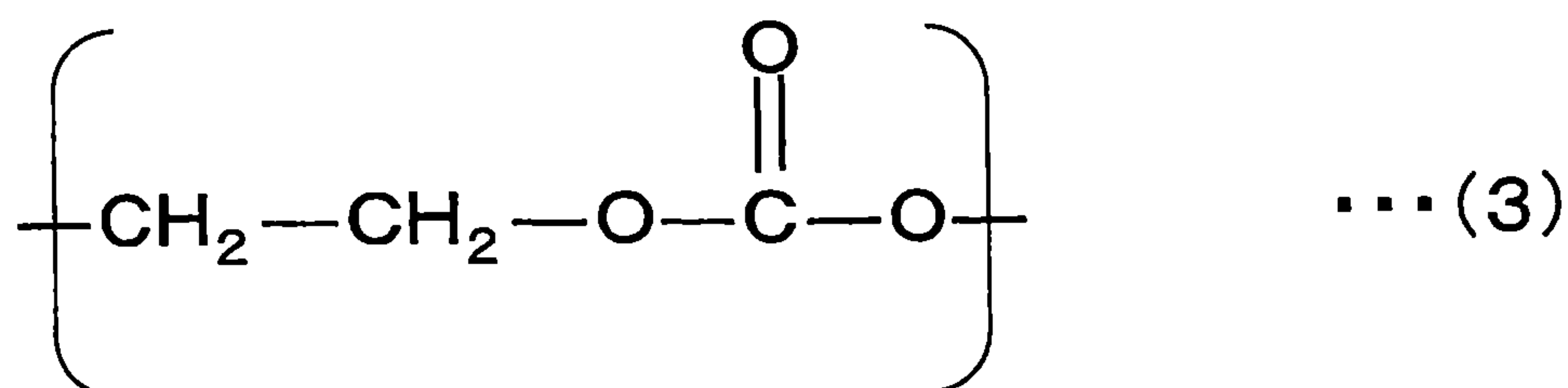
(共聚物)

本實施形態之共聚物，係含有以下述一般式(1)所示之構成單位(以下有時稱為碳酸酯單位)及以下述一般式(2)所示之構成單位(以下有時稱為醚單位)之共聚物。



前述一般式(1)中， $m$  為 2 或 3， $\text{R}^1$  分別獨立地為氫原子或甲基。此外，複數個  $\text{R}^1$  可互為相同或相異。

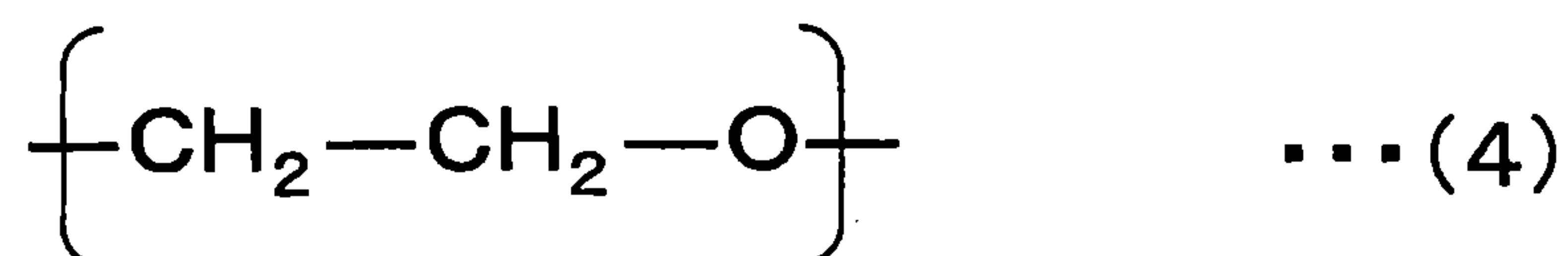
本實施形態中，從合成的容易性及離子傳導率提升之觀點來看， $m$  較佳為 2。此外，從合成的容易性及離子傳導率提升之觀點來看， $\text{R}^1$  較佳為氫原子。具體而言，特佳係以下述一般式(3)所示之構成單位。



前述一般式(2)中， $n$  為 2 或 3， $\text{R}^2$  分別獨立地為氫原

子或甲基。此外，複數個  $R^2$  可互為相同或相異。

本實施形態中，從合成的容易性及離子傳導率提升之觀點來看， $n$  較佳為 2。此外，從合成的容易性及離子傳導率提升之觀點來看， $R^2$  較佳為氫原子。具體而言，特佳係以下述一般式(4)所示之構成單位。



本實施形態之共聚物，於該共聚物中，將以前述一般式(1)所示之構成單位的莫耳數設為  $x(\text{mol})$ ，將以前述一般式(2)所示之構成單位的莫耳數設為  $y(\text{mol})$ 時，較佳係滿足以下述數學式(F1)所示之條件。

$$0.01 \leq [x / (x + y)] \leq 0.99 \quad \cdots (F1)。$$

若  $[x/(x+y)]$  之值位於前述下限以上，則可抑制共聚物中的醚單位與陽離子形成堅固的溶劑合結構，而提升固體電解質的陽離子遷移率。此外，可抑制具有碳酸酯單位之聚合物特有之稱為反咬轉移的分解反應(因解聚合而生成環狀碳酸酯)，而提升共聚物的耐熱性。另一方面，若  $[x/(x+y)]$  之值位於前述上限以下，則可降低共聚物的玻璃轉移溫度，而提升固體電解質的離子傳導率。

此外， $[x/(x+y)]$  之值，從上述觀點來看，尤佳為 0.03 以上 0.97 以下，更佳為 0.05 以上 0.95 以下，特佳為 0.1 以上 0.9 以下。

$[x/(x+y)]$ ，係顯示共聚物中之碳酸酯單位的莫耳比。

本實施形態之共聚物的分子量，以重量平均分子量

(Mw)表示時，以藉由凝膠滲透層析法(GPC)法所測定之標準聚苯乙烯換算計，較佳為 5,000 以上 5,000,000 以下，尤佳為 10,000 以上 1,000,000 以下。

此外，以數量平均分子量(Mn)表示時，較佳為 3,000 以上 3,000,000 以下，尤佳為 5,000 以上 500,000 以下。

此外，重量平均分子量(Mw)相對於數量平均分子量(Mn)之比(Mw/Mn)，較佳為 1 以上 10 以下，尤佳為 1.1 以上 5 以下。

本實施形態之共聚物，可為隨機共聚物或嵌段共聚物，從合成容易性之觀點來看，較佳為隨機共聚物。

本實施形態之共聚物，較佳係含有碳酸酯單位及醚單位兩者之共聚物，但亦可為含有其他構成重複單位之共聚物。

固體電解質中之共聚物的含量，相對於固體電解質 100 質量%，較佳為 5 質量%以上 99 質量%以下，尤佳為 10 質量%以上 95 質量%以下。

#### (共聚物的製造方法)

本實施形態之共聚物的製造方法並無特別限定。本實施形態之共聚物，例如為後述實施例所記載般，可在聚合觸媒的存在下，使環氧化物單體(例如環氧乙烷等)與二氧化碳共聚而製造。具體而言，環氧乙烷係藉由開環而成為以前述一般式(4)所示之構成單位，但藉由使環氧乙烷的一部分一邊開環一邊與二氧化碳聚合，而成為以前述一

般式(3)所示之構成單位。

製造本實施形態之共聚物時所使用之聚合觸媒並無特別限定，可例示出金屬柳醛乙二亞胺錯合物觸媒(例如鈷柳醛乙二亞胺錯合物觸媒等)及有機鋅系觸媒等。

環氧化物單體與二氧化碳之共聚合反應所使用之聚合觸媒的用量，例如於金屬柳醛乙二亞胺錯合物觸媒時，相對於環氧化物單體 1mol，較佳為 0.05mol 以下，尤佳為 0.01mol 以下，特佳為 0.001mol 以下。此外，例如於有機鋅系觸媒時，相對於環氧化物單體 1mol，較佳為 0.2mol 以下，尤佳為 0.1mol 以下，特佳為 0.05mol 以下。

再者，使用金屬柳醛乙二亞胺錯合物觸媒時，可使用輔助觸媒。輔助觸媒，較佳例如為鎘鹽化合物。前述鎘鹽化合物的具體例並無特別限定，從具有高反應活性之觀點來看，較佳為氯化雙(三苯基亞膦基)鎘( $\text{PPNCl}$ )、哌啶、氟化雙(三苯基亞膦基)鎘( $\text{PPNF}$ )、五氟苄酸酯鎘( $\text{PPNOBzF}_5$ )、及氯化四正丁基鎘( $\text{nBu}_4\text{NCl}$ )等。

聚合條件，該最適條件因觸媒種類的不同而不同，例如，反應容器內之二氧化碳的壓力為 0.1MPa 以上 10MPa 以下，較佳為 0.5MPa 以上 7.0MPa 以下。

此外，聚合溫度，例如於鈷柳醛乙二亞胺錯合物觸媒時，從可良好地發揮觸媒作用，促進反應速度之觀點來看，較佳約為室溫( $25^\circ\text{C}$ )。此外，例如於有機鋅系觸媒時，為  $40^\circ\text{C}$  以上  $100^\circ\text{C}$  以下，較佳為  $60^\circ\text{C}$  以上  $80^\circ\text{C}$  以下。

於使前述環氧化物單體與二氧化碳共聚合之方法中，用作為起始原料之環氧化物單體，例如可列舉出環氧乙烷及環氧丙烷等。

於此共聚物的製造方法中，調整本實施形態之共聚物中的 $[x/(x+y)]$ 及重量平均分子量(Mw)等之方法，可列舉出以下方法。

$[x/(x+y)]$ 之值，可藉由變更聚合觸媒的種類、聚合觸媒量、聚合溫度、聚合時間、CO<sub>2</sub> 壓力等來調整。例如，若降低聚合溫度，則可增多碳酸酯單位(x)。此外，若提高 CO<sub>2</sub> 壓力，則可增多碳酸酯單位(x)。

分子量可藉由觸媒量、聚合時間等來調整。例如，若減少觸媒量，則可增大分子量。此外，若增長聚合時間，則可增大分子量。

### (金屬鹽)

本實施形態之金屬鹽並無特別限定，例如可使用鹼金屬鹽中之至少 1 種。鹼金屬鹽可列舉出鋰鹽、鈉鹽、鉀鹽等。

本實施形態中，金屬鹽尤佳為鋰鹽。固體電解質中，金屬鹽可存在作為鹼金屬等之陽離子及該陽離子的對離子。若金屬鹽為鋰鹽，則能量密度變得更高。

鋰鹽可列舉出 LiClO<sub>4</sub>、LiBF<sub>4</sub>、LiI、LiPF<sub>6</sub>、LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>、LiCF<sub>3</sub>COO、LiNO<sub>3</sub>、LiAsF<sub>6</sub>、LiSbF<sub>6</sub>、LiAlCl<sub>4</sub>、LiCl、LiBr、LiB(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>、LiCH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>、

$\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)\text{N}$ 、及  $\text{Li}(\text{FSO}_2)_2\text{N}$  等。此等當中，從離子傳導率之觀點來看，尤佳係含有  $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ (雙(三氟甲烷磺醯基)醯亞胺鋰：LiTFSI)及  $\text{Li}(\text{FSO}_2)_2\text{N}$ (雙(氟磺醯基)醯亞胺鋰：LiFSI)之至少一種。於固體電解質中可含有複數種金屬鹽。

本實施形態之固體電解質中，於前述共聚物中，將以前述一般式(1)所示之構成單位的莫耳數設為  $x(\text{mol})$ ，將以前述一般式(2)所示之構成單位的莫耳數設為  $y(\text{mol})$ ，並且於前述金屬鹽中，將金屬的莫耳數設為  $z(\text{mol})$ 時，較佳係滿足以下述數學式(F2)所示之條件。

$$0.01 \leq [z / (x + y)] \leq 2 \quad \cdots (F2)$$

此外， $[z/(x+y)]$ 之值，從提升離子傳導率之觀點來看，尤佳為 0.05 以上 1.8 以下，更佳為 0.1 以上 1.6 以下。若  $[z/(x+y)]$ 之值位於前述下限以上，則可充分顯現離子傳導率。若  $[z/(x+y)]$ 之值位於前述上限以下，則可使鹽充分地溶解於固體電解質中，所以可抑制鹽的析出而抑制離子傳導率的降低。此外，若  $[z/(x+y)]$ 之值位於前述上限以下，則不會使固體電解質中之聚合物的比率過度降低，固體電解質可保持固體的形狀。

$[z/(x+y)]$ ，係顯示金屬(為來自金屬鹽之金屬，除了從金屬鹽所解離之金屬離子之外，亦包含未從金屬鹽所解離之金屬之概念)相對於固體電解質中之碳酸酯單位及醚單位的合計之莫耳比。此外，因情況的不同，亦將  $[z/(x+y)] \times 100$ (單位：mol%)稱為固體電解質的鹽濃度(Salt

Concentration)。

本實施形態之固體電解質，在不損及本發明的目的下，可含有本實施形態之共聚物及金屬鹽以外的成分。

例如，本實施形態之固體電解質，可為不含溶劑之固體狀(非含有溶劑之固體電解質)，亦可為含有溶劑之凝膠狀(高分子凝膠電解質)。當固體電解質為高分子凝膠電解質時，高分子凝膠電解質中之溶劑的含量，通常為固體電解質全體之 30 質量%以上 99 質量%以下。

此外，例如，本實施形態之固體電解質可含有聚環氧乙烷樹脂(PEO 系)、聚丙烯腈樹脂(丙烯腈系)、聚偏二氟乙烯樹脂(氟系)、及脂肪族聚碳酸酯樹脂等之為人所知被用作為電解質之樹脂的樹脂。

此外，例如，本實施形態之固體電解質可含有填充材或其他添加劑。當固體電解質含有填充材或其他添加劑時，此等的調配量較佳分別為 5 質量%以下。

填充材，例如可列舉出滑石、高嶺土、黏土、矽酸鈣、氧化鋁、氧化鋯、氧化鋅、氧化銻、氧化銮、氧化錫、氧化鈦、氧化鐵、氧化鎂、氫氧化鋁、氫氧化鎂、二氧化矽、碳酸鈣、鈦酸鉀、鈦酸鋇、雲母、蒙特石、及玻璃纖維等。此等當中，較佳係含有氧化鋁、氧化鋯、氧化鎂、及鈦酸鋇中之至少一種。

製造本實施形態之固體電解質之方法並無特別限定，例如可使單體聚合得到共聚物後再含有金屬鹽，或是在金屬鹽的存在下使單體聚合而形成共聚物。前者的方法時，

例如，本實施形態之共聚物，可加入金屬鹽及溶劑來溶解，並去除溶劑而得到固體電解質。

本實施形態之固體電解質的形態或構成等，並無特別限定。例如，固體電解質可為膜狀的固體電解質膜。固體電解質膜，較佳係具有自支撐性。具有自支撐性之固體電解質膜，其處理性優異。所謂具有自支撐性之膜，意指可在保持形狀下將固體電解質膜從支撐體中剝離而處理之膜。

固體電解質膜可藉由以下方式製造。例如，可藉由將含有本實施形態之共聚物、金屬鹽、及溶劑之混合溶液，塗布於支撐體的表面以形成塗膜，並去除塗膜中的溶劑而得到膜狀的固體電解質膜。此時，在必須將固體電解質膜從支撐體中剝離時，較佳係對支撐體的表面施以剝離處理。

本實施形態之固體電解質中，於共聚物的主鏈含有碳酸酯單位與醚單位兩者。此外，藉由共聚物中的碳酸酯單位，可抑制共聚物中的醚單位與陽離子形成堅固的溶劑合結構，而提升固體電解質的陽離子遷移率。陽離子遷移率，在將電解質使用在電池的用途時，愈高愈佳。另一方面，藉由共聚物中的醚單位，可降低共聚物的玻璃轉移溫度，而提升固體電解質的離子傳導率。

此外，若共聚物的末端為醚單位，則可抑制具有碳酸酯單位之聚合物特有之稱為反咬轉移的分解反應(因解聚合而生成環狀碳酸酯)，而提升共聚物的耐熱性。於上述

本實施形態之共聚物的製造方法中，因末端基之反應性的不同，末端容易成為醚單位。因此，若使用藉由上述本實施形態之共聚物的製造方法所得之共聚物，則可進一步提升共聚物的耐熱性。

此外，本實施形態之共聚物，由於是主鏈含有碳酸酯單位之結構，所以容易聚合，亦容易增大分子量。因此，藉由使用本實施形態之共聚物，可得到具有自支撐性之固體電解質膜。

本實施形態之固體電解質，由於具有高離子傳導率及高陽離子遷移率，故可較佳地使用在例如電池等。含有本實施形態之固體電解質之電池，可列舉出一次電池及二次電池等。

#### [電池]

本實施形態之電池，係含有本實施形態之固體電解質。本實施形態中，較佳係含有本實施形態之固體電解質作為電池之電解質層的構成材料。電池，係由陽極、陰極、以及配置在陽極與陰極之間之電解質層所構成。藉由如此的構成，可得到特性優異之電池。此外，電池較佳為二次電池，尤佳為鋰離子二次電池。

亦可藉由將含有前述共聚物、金屬鹽、及溶劑之混合溶液塗布於電極並去除溶劑，而將固體電解質膜直接形成於電極上。本實施形態之鋰離子二次電池所具備之各構件並無特別限定，例如可使用一般被使用在電池之材料。

本實施形態之固體電解質，即使不含溶劑，亦具有離子傳導率。因此，若將本實施形態之電池構成為含有本實施形態之固體電解質且不含溶劑之電池，則不會產生漏液，可安全地使用。

本發明並不限定於前述實施形態，在可達成本發明的目的之範圍內的變形、改良等，均包含於本發明。

## 實施例

以下係列舉實施例來更詳細說明本發明，但本發明並不限定於此等實施例。以下的實施例及比較例中之測定，係藉由以下所示之方法來進行。

### [NMR 測定]

試樣的聚合物，係使用核磁共振分光法( $^1\text{H}$ -NMR、日本電子股份有限公司製 JEOL EX-400)來確認該結構。溶劑，係使用氘代三氯甲烷( $\text{CDCl}_3$ 、0.03 質量%TMS)。

### [示差熱-熱重同步測定(TG-DTA 測定)]

5%重量減少溫度(一邊將測定試樣升溫一邊測定重量減少，當重量減少達到 5 重量%時之溫度)的測定，係使用示差熱分析裝置(島津製作所公司製、TG/DTA 分析器 DTG-60)來進行。以升溫速度  $10^\circ\text{C}/\text{分}$  將測定試樣從  $40^\circ\text{C}$  升溫至  $500^\circ\text{C}$ ，並測定聚合物之 5%重量減少溫度。

## [DSC 測定]

聚合物之玻璃轉移溫度( $T_g$ )的測定，係使用示差掃描熱析儀(TA Instrument 公司製、型號：Q2000)來進行。以升溫速度  $10^\circ\text{C}/\text{分}$  將測定試樣從  $-70^\circ\text{C}$  加熱至  $100^\circ\text{C}$ ，進行熱量變化的測定並採集資料。

## [離子傳導率測定]

將所得之固體電解質膜裁切為直徑 6mm 的圓形，以 2 片不鏽鋼板予以夾持以作為電極，測定不鏽鋼板間的阻抗。測定，係採用將交流電(施加電壓為  $10\text{mV}$ )施加於電極間並測定電阻成分之交流阻抗法，並從所得之柯爾-柯爾圖(Cole-Cole Plot)的實數阻抗切片中，算出離子傳導率。測定，係使用恆電位/恆電流控制儀(SP-150 biologic 公司製)。

離子傳導率( $\sigma$ )，係藉由下述數學式(F3)來求取。

$$\sigma = L / (R \times S) \quad \dots (F3)$$

式(F3)中， $\sigma$  為離子傳導率(單位： $\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ )、 $R$  為電阻(單位： $\Omega$ )、 $S$  為固體電解質膜之測定時的剖面積(單位： $\text{cm}^2$ )、 $L$  為電極間距離(單位： $\text{cm}$ )。

測定溫度為  $30^\circ\text{C}$ 、 $40^\circ\text{C}$ 、 $50^\circ\text{C}$ 、 $60^\circ\text{C}$ 、 $70^\circ\text{C}$  及  $80^\circ\text{C}$ 。此外，從複阻抗的測定結果算出離子傳導率( $\sigma$ )。

[鋰離子遷移率( $\text{Li}^+$ 遷移率)測定]

將所得之固體電解質膜裁切為直徑 6mm 的圓形，以 2

片不鏽鋼板予以夾持以作為電極，而製作出單元。此外，將單元連接於複交流阻抗測定裝置(Solartron 1280C)，於 60℃ 經過 24 小時以上後開始測定。測定，首先進行複阻抗測定，算出電阻值( $R_0$ )後，施加 10mV 的電壓並進行直流極化測定。測定初期電流值( $I_0$ )與電流值成為一定時之穩態電流值( $I_s$ )。確認穩態電流後，再次進行複阻抗測定，並算出電阻值( $R_s$ )。鋰離子遷移率( $t_+$ )，係藉由下述數學式(F4)來求取(Evans 之式)。

$$t_+ = \frac{I_s (\Delta V - I_0 \times R_0)}{I_0 (\Delta V - I_s \times R_s)} \quad \dots$$

(F 4)

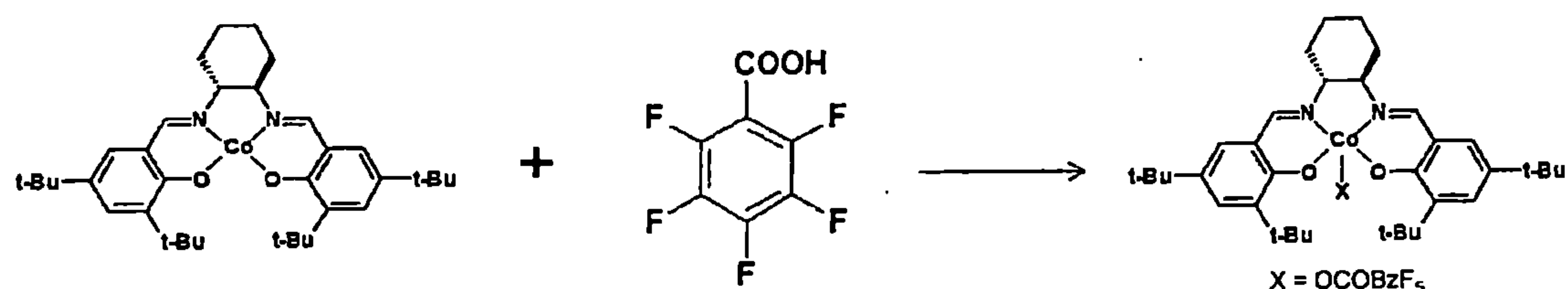
式(F4)中， $\Delta V$  表示施加電壓， $R_0$ 、 $R_s$ 、 $I_0$  及  $I_s$  與上述相同。

[實施例 1(實施例 1-1~實施例 1-8)]

(聚合觸媒的合成)

(R,R)-N,N'-雙(3,5-二(三級丁基)亞柳基)-1,2-二胺基環己烷鈷(II)

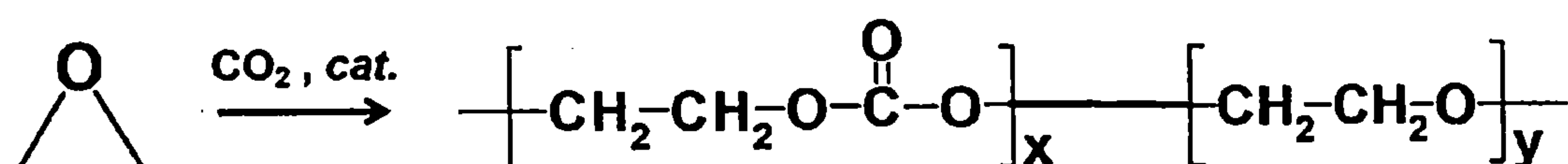
以莫耳比成為 1 : 1.1 之方式量秤(「(R,R)-salcyCo<sup>II</sup>」、Sigma Aldrich 公司製)與五氟苯甲酸(東京化成工業公司製)，裝入於燒瓶，並將脫水甲苯加入於此。以鋁箔將燒瓶遮光，於室溫下反應 20 小時。反應結束後，於減壓下去除溶劑，並以過剩量的己烷洗淨數次。然後於室溫下進行真空乾燥，而得到鈷柳醛乙二亞胺錯合物。以下係顯示鈷柳醛乙二亞胺錯合物的合成體系圖解。



(聚合)

接著進行本實施例之共聚物 A 的合成。

使用環氧乙烷作為環氧化物單體，並以莫耳比計為單體：觸媒：輔助觸媒=2000：1：1 之方式，量秤所得之鈷柳醛乙二亞胺錯合物(聚合觸媒)與作為輔助觸媒之氯化雙(三苯基亞膦基)銨(PPNCl)，於壓力容器內攪拌。此等作業，係全部在以氬氣環境對壓力容器內進行取代而進行。接著以 CO<sub>2</sub> 沖洗壓力容器內後，藉由送液泵將 CO<sub>2</sub> 導入於壓力容器內，使壓力容器內的壓力成為 2.0MPa，並於 25℃ 下進行 20 小時的聚合反應。以下係顯示環氧化物單體與二氧化碳的合成體系圖解。



反應結束後，將三氯甲烷加入於壓力容器的內容物而調製三氯甲烷溶液，加入 4M 鹽酸進行數次的洗淨。接著使用旋轉式蒸發器將有機層濃縮後，將濃縮後的溶液滴入於攪拌中的甲醇中，使生成物沉澱。

然後，生成物係於乾燥器中使用隔膜泵進行減壓乾燥，接著於 60℃ 進行真空乾燥，而得到共聚物 A。

所得之共聚物 A 的結構，係藉由 <sup>1</sup>H-NMR 來確認(參考第 1 圖、第 2 圖及第 3 圖)。具體而言，除了所得之共

聚物 A 的 <sup>1</sup>H-NMR 測定(第 1 圖)之外，亦進行市售之聚碳酸酯(商品名稱「QPAC-25」、EMPOWER MATERIALS 公司製)的 <sup>1</sup>H-NMR 測定(第 2 圖)，與市售之聚環氧乙烷(Sigma Aldrich 公司製)的 <sup>1</sup>H-NMR 測定(第 3 圖)。然後，根據此等測定結果，從分別所對應之亞甲基氫的積分比來預估碳酸酯單位(a)與醚單位(b)之比。共聚物 A 中之碳酸酯單位的莫耳比([x/(x+y)])，為 0.7。

此外，對上述共聚物 A、聚碳酸酯及聚環氧乙烷，進行 TG-DTA 測定及 DSC 測定，並測定此等之 5%重量減少溫度及玻璃轉移溫度。將所得之結果顯示於第 1 表。此外，對上述共聚物 A、聚碳酸酯及聚環氧乙烷，將聚合物中之碳酸酯單位的莫耳比、數量平均分子量及 Mw/Mn 顯示於第 1 表。

[表1]

|       | 聚合物中之<br>碳酸酯單位的<br>莫耳比<br>[x/(x+y)] | 數量平均<br>分子量<br>Mn | Mw/Mn | 5%重量<br>減少溫度<br>(°C) | 玻璃<br>轉移溫度<br>(°C) |
|-------|-------------------------------------|-------------------|-------|----------------------|--------------------|
| 聚合物A  | 0.7                                 | 139000            | 1.7   | 249                  | 3                  |
| 聚碳酸酯  | 1.0                                 | 101000            | 2.3   | 205                  | 10                 |
| 聚環氧乙烷 | 0.0                                 | 100000            | —     | 295                  | -55                |

從第 1 表的結果中，可得知含有碳酸酯單位與醚單位兩者之共聚物 A，與聚碳酸酯相比，該 5%重量減少溫度高。從該結果中，可確認到藉由含有醚單位，可提升共聚物的耐熱性。此外，共聚物 A，與聚碳酸酯相比，該玻璃轉移溫度低。從該結果中，與使用聚碳酸酯時相比，可預料到固體電解質的離子傳導率提升。

### (固體電解質膜的製作)

接著製造含有本實施形態之固體電解質之固體電解質膜。

將使固體電解質中的鹽濃度( $[z/(x+y)] \times 100$ )成為如下所述之方式所量秤之 LiFSI，混合於所得之共聚物 A，並充分攪拌而得到固體電解質。然後將固體電解質澆鑄於氟樹脂製塑模上，於乾燥氮氣環境下，於 60℃ 乾燥 6 小時，然後在減壓下於 60℃ 乾燥 24 小時，而得到固體電解質中的鹽濃度成為如下所述之固體電解質膜。

實施例 1-1：10mol%

實施例 1-2：20mol%

實施例 1-3：40mol%

實施例 1-4：60mol%

實施例 1-5：80mol%

實施例 1-6：100mol%

實施例 1-7：120mol%

實施例 1-8：160mol%

對所得之固體電解質膜測定離子傳導率( $\sigma$ )。關於離子傳導率( $\sigma$ )的測定結果，係以測定溫度的倒數( $100/T$ )為橫軸，以離子傳導率的常用對數( $\log(\sigma)$ )為縱軸而製作出阿瑞尼氏圖。結果如第 4 圖所示。

[實施例 2(實施例 2-1~實施例 2-5)]

(聚合觸媒的合成)

將六氰基鈷(III)酸鉀( $K_3[Co(CN)_6]$ 、和光純藥工業公司製)1.33g 溶解於 20mL 的脫離子水，於 45 分鐘內滴入於激烈攪拌之  $50^\circ C$  的  $ZnCl_2$  溶液(將  $ZnCl_2$  11.42g 溶解於 60mL 的脫離子水與 30mL 的三級丁醇之混合溶液中者)，然後激烈攪拌該混合物 60 分鐘。以 5,000rpm 對所得之白色懸浮液進行離心分離，單離出白色固體。將單離後之白色固體，於三級丁醇及脫離子水的溶液中(以體積比計，三級丁醇：脫離子水=5：5)激烈攪拌 30 分鐘使其再懸浮。然後，相對於水逐漸增加三級丁醇量(以體積比計，將三級丁醇：脫離子水從 6：4 改變為 7：3、8：2、9：1)，藉此重複數次之依據離心分離所進行之單離以及再懸浮。最後，使白色固體再懸浮於三級丁醇中後，藉由離心分離進行單離。然後於  $50^\circ C$ 、真空下進行乾燥至成為一定重量為止，藉此得到 DMC 觸媒  $Zn_3(Co[CN]_6)_2$ 。

使用所得到之 DMC 觸媒作為觸媒，並以相對於單體 5mL 成為 5mg 的 DMC 觸媒之方式來量秤。此外，除了將壓力容器內的壓力設為 1.2MPa，並設為於  $80^\circ C$  進行 48 小時之外，其他與實施例 1 相同，而得到共聚物 B。所得之共聚物 B 中之碳酸酯單位的莫耳比( $[x/(x+y)]$ )，為 0.1。

此外，對上述共聚物 B 進行 TG-DTA 測定及 DSC 測定，並測定此等之 5%重量減少溫度及玻璃轉移溫度。5%重量減少溫度為  $280^\circ C$ ，玻璃轉移溫度為  $-45^\circ C$ 。此外，上述共聚物 B 的數量平均分子量及  $M_w/M_n$ ，分別為 6500 及 1.9。

接著將使固體電解質中的鹽濃度( $[z/(x+y)] \times 100$ )成為如下所述之方式所量秤之 LiFSI，混合於所得之共聚物 B，並充分攪拌而得到固體電解質。然後將固體電解質澆鑄於氟樹脂製塑模上，於乾燥氮氣環境下，於 60℃ 乾燥 6 小時，然後在減壓下於 60℃ 乾燥 24 小時，而得到固體電解質中的鹽濃度成為如下所述之固體電解質膜。

實施例 2-1：10mol%

實施例 2-2：20mol%

實施例 2-3：40mol%

實施例 2-4：60mol%

實施例 2-5：80mol%

對所得之固體電解質膜測定離子傳導率( $\sigma$ )。結果如第 6 圖所示。

#### [實施例 3(實施例 3-1~實施例 3-8)]

使用實施例 2 中所使用之 DMC 觸媒作為觸媒，並以相對於單體 5mL 成為 5mg 的 DMC 觸媒量之方式來量秤。此外，除了將壓力容器內的壓力設為 3.7MPa，並設為於 40℃ 進行 16 小時之外，其他與實施例 1 相同，而得到共聚物 C。所得之共聚物 C 中之碳酸酯單位的莫耳比( $[x/(x+y)]$ )，為 0.8。

此外，對上述共聚物 C 進行 TG-DTA 測定及 DSC 測定，並測定此等之 5%重量減少溫度及玻璃轉移溫度。5%重量減少溫度為 232℃，玻璃轉移溫度為 2℃。此外，上

述共聚物 C 的數量平均分子量及  $M_w/M_n$ ，分別為 98000 及 2.0。

接著將使固體電解質中的鹽濃度( $[z/(x+y)] \times 100$ )成為如下所述之方式所量秤之 LiFSI，混合於所得之共聚物 C，並充分攪拌而得到固體電解質。然後將固體電解質澆鑄於氟樹脂製塑模上，於乾燥氮氣環境下，於 60℃ 乾燥 6 小時，然後在減壓下於 60℃ 乾燥 24 小時，而得到固體電解質中的鹽濃度成為如下所述之固體電解質膜。

實施例 3-1：10mol%

實施例 3-2：20mol%

實施例 3-3：40mol%

實施例 3-4：60mol%

實施例 3-5：80mol%

實施例 3-6：100mol%

實施例 3-7：120mol%

實施例 3-8：160mol%

對所得之固體電解質膜測定離子傳導率( $\sigma$ )。結果如第 8 圖所示。

[比較例 1(比較例 1-1~比較例 1-8)]

將使固體電解質中的鹽濃度( $[z/(x+y)] \times 100$ )成為如下所述之方式所量秤之 LiFSI，混合於市售之聚碳酸酯(商品名稱「QPAC-25」、EMPOWER MATERIALS 公司製)，並充分攪拌而得到固體電解質。然後將固體電解質澆鑄於氟

樹脂製塑模上，於乾燥氮氣環境下，於 60℃ 乾燥 6 小時，然後在減壓下於 60℃ 乾燥 24 小時，而得到固體電解質中的鹽濃度成為如下所述之固體電解質膜。

比較例 1-1：10mol%

比較例 1-2：20mol%

比較例 1-3：40mol%

比較例 1-4：60mol%

比較例 1-5：80mol%

比較例 1-6：100mol%

比較例 1-7：120mol%

比較例 1-8：160mol%

對所得之固體電解質膜測定離子傳導率( $\sigma$ )。結果如第 9 圖所示。

[比較例 2(比較例 2-1~比較例 2-3)]

將使固體電解質中的鹽濃度( $[z/(x+y)] \times 100$ )成為如下所述之方式所量秤之 LiFSI，混合於市售之聚環氧乙烷(Sigma Aldrich 公司製)，並充分攪拌而得到固體電解質。然後將固體電解質澆鑄於氟樹脂製塑模上，於乾燥氮氣環境下，於 60℃ 乾燥 6 小時，然後在減壓下於 60℃ 乾燥 24 小時，而得到固體電解質中的鹽濃度成為如下所述之固體電解質膜。聚環氧乙烷中，由於無碳酸酯單位，所以在此的鹽濃度，係算出 $[z/y] \times 100$ 之值。此外，比較例 2 中，伴隨著鹽濃度的增加，離子傳導率降低，當鹽濃度超過

35mol%時，可得知固體電解質膜的離子傳導率不足。因此，並未製作固體電解質中的鹽濃度超過 35mol%之試樣。

比較例 2-1：5mol%

比較例 2-2：10mol%

比較例 2-3：35mol%

對所得之固體電解質膜測定離子傳導率( $\sigma$ )。結果如第 10 圖所示。

#### [固體電解質膜的評估]

對實施例 1、實施例 2、實施例 3、比較例 1 及比較例 2，將固體電解質中的鹽濃度( $[z/(x+y)] \times 100$ )與 60℃時之離子傳導率的常用對數( $\log(\sigma)$ )之關係，彙總顯示於圖表(參考第 11 圖)。

從第 11 圖的結果中，可得知於實施例 1、實施例 2、實施例 3 及比較例 1 之固體電解質膜中，固體電解質中的鹽濃度愈高，離子傳導率有愈高之傾向。另一方面，比較例 2 之固體電解質膜中，固體電解質中的鹽濃度愈高，離子傳導率有愈低之傾向。

因此，本發明之固體電解質膜中，從離子傳導率之觀點來看，固體電解質中的鹽濃度( $[z/(x+y)] \times 100$ )較高者為佳。

此外，對實施例 1、實施例 2、實施例 3、比較例 1 及比較例 2，分別測定固體電解質膜的玻璃轉移溫度

( $T_g$ )。此外，對實施例 2 所得之共聚物 B、及實施例 3 所得之共聚物 C，測定玻璃轉移溫度( $T_g$ )。然後，對實施例 1、實施例 2、實施例 3、比較例 1 及比較例 2，將固體電解質中的鹽濃度( $[z/(x+y)] \times 100$ )與玻璃轉移溫度( $T_g$ )之關係，彙總顯示於圖表(參考第 12 圖)。

從第 12 圖的結果中，可得知於實施例 1 及實施例 2 之固體電解質膜中，與比較例 1 之固體電解質膜相比，該玻璃轉移溫度低。另一方面，於實施例 1 及實施例 2 之固體電解質膜中，與比較例 2 之固體電解質膜相比，該玻璃轉移溫度高。然而，於實施例 1 及實施例 2 之固體電解質膜中，鹽濃度高之實施例 1-5、實施例 1-6、實施例 1-7、實施例 1-8 及實施例 2-5，係與比較例 2 之固體電解質膜的玻璃轉移溫度同等。

此外，對實施例 1-8、實施例 2-5、實施例 3-8、比較例 1-8 及比較例 2-1，將聚合物中之碳酸酯單位的莫耳比( $[x/(x+y)]$ )、固體電解質中的鹽濃度( $[z/(x+y)] \times 100$ )、鋰離子遷移率( $t_+$ )、 $60^\circ\text{C}$  時之離子傳導率( $\sigma$ )、及鋰離子傳導率( $t_+ \times \sigma$ )，顯示於下述第 2 表。

從實施例 1、實施例 2、實施例 3 及比較例 1 中，根據以上的評估結果，選擇固體電解質中的鹽濃度高之實施例 1-8、實施例 2-5、實施例 3-8、比較例 1-8。此外，從比較例 2 中，根據以上的評估結果，選擇固體電解質中的鹽濃度低之比較例 2-1。

[表2]

|        | 聚合物中之<br>碳酸酯單位的<br>莫耳比<br>[x/(x+y)] | 鹽濃度<br>[z/(x+y)] × 100<br>(mol%) | 鋰離子<br>遷移率<br>$t_+$ | 離子<br>傳導率<br>$\sigma$<br>(S·cm <sup>-1</sup> ) | 鋰離子<br>傳導<br>率<br>$t_+ \times \sigma$<br>(S·cm <sup>-1</sup> ) |
|--------|-------------------------------------|----------------------------------|---------------------|------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------|
| 實施例1-8 | 0.7                                 | 160                              | 0.66                | $4.84 \times 10^{-4}$                          | $3.2 \times 10^{-4}$                                           |
| 實施例2-5 | 0.1                                 | 80                               | 0.63                | $6.10 \times 10^{-4}$                          | $3.8 \times 10^{-4}$                                           |
| 實施例3-8 | 0.8                                 | 160                              | 0.65                | $2.32 \times 10^{-4}$                          | $1.5 \times 10^{-4}$                                           |
| 比較例1-8 | 1.0                                 | 160                              | 0.67                | $5.48 \times 10^{-5}$                          | $3.7 \times 10^{-5}$                                           |
| 比較例2-1 | 0.0                                 | 5                                | 0.11                | $5.12 \times 10^{-4}$                          | $5.6 \times 10^{-5}$                                           |

從第 2 表的結果中，可確認到實施例 1-8、實施例 2-5 及實施例 3-8 之固體電解質膜，其鋰離子遷移率( $t_+$ )及離子傳導率( $\sigma$ )兩者均高。

此外，當對實施例 1-8、實施例 2-5 及實施例 3-8，與比較例 1-8 及比較例 2-1 進行比較時，實施例中，可確認到鋰離子遷移率( $t_+$ )與離子傳導率( $\sigma$ )之積之鋰離子傳導率( $t_+ \times \sigma$ )大幅提升。因此，實施例之固體電解質膜，可較佳地用作為鋰離子二次電池之電解質層的構成材料。

#### [實施例 4(實施例 4-1~實施例 4-8)]

使用實施例 2 中所使用之 DMC 觸媒作為觸媒，並以相對於單體 5mL 成為 5mg 的 DMC 觸媒之方式來量秤。此外，除了將壓力容器內的壓力設為 2.0MPa，並設為於 40℃ 進行 20 小時之外，其他與實施例 1 相同，而得到共聚物 D。所得之共聚物 D 的結構，係藉由 <sup>1</sup>H-NMR 來確認(參考第 13 圖)。所得之共聚物 D 中之碳酸酯單位的莫耳比([x/(x+y)])，為 0.7。

此外，對上述共聚物 D 進行 TG-DTA 測定及 DSC 測定，並測定此等之 5%重量減少溫度及玻璃轉移溫度。5%重量減少溫度為 230℃，玻璃轉移溫度為 -1.1℃。此外，上述共聚物 D 的數量平均分子量及  $M_w/M_n$ ，分別為 44000 及 2.2。

接著將使固體電解質中的鹽濃度( $[z/(x+y)] \times 100$ )成為如下所述之方式所量秤之 LiFSI，混合於所得之共聚物 D，並充分攪拌而得到固體電解質。然後將固體電解質澆鑄於氟樹脂製塑模上，於乾燥氮氣環境下，於 60℃ 乾燥 6 小時，然後在減壓下於 60℃ 乾燥 24 小時，而得到固體電解質中的鹽濃度成為如下所述之固體電解質膜。

實施例 4-1：10mol%

實施例 4-2：20mol%

實施例 4-3：40mol%

實施例 4-4：60mol%

實施例 4-5：80mol%

實施例 4-6：100mol%

實施例 4-7：120mol%

實施例 4-8：160mol%

對所得之固體電解質膜測定離子傳導率( $\sigma$ )。結果如第 14 圖所示。

[實施例 5(實施例 5-1~實施例 5-8)]

使用實施例 2 中所使用之 DMC 觸媒作為觸媒，並以

相對於單體 5mL 成為 5mg 的 DMC 觸媒量之方式來量秤。此外，除了將壓力容器內的壓力設為 4.0MPa，並設為於 60℃ 進行 20 小時之外，其他與實施例 1 相同，而得到共聚物 E。所得之共聚物 E 的結構，係藉由  $^1\text{H-NMR}$  來確認(參考第 15 圖)。所得之共聚物 E 中之碳酸酯單位的莫耳比( $[x/(x+y)]$ )，為 0.5。

此外，對上述共聚物 E 進行 TG-DTA 測定及 DSC 測定，並測定此等之 5%重量減少溫度及玻璃轉移溫度。5%重量減少溫度為 242℃，玻璃轉移溫度為 -23.4℃。此外，上述共聚物 E 的數量平均分子量及  $M_w/M_n$ ，分別為 80000 及 2.2。

接著將使固體電解質中的鹽濃度( $[z/(x+y)] \times 100$ )成為如下所述之方式所量秤之 LiFSI，混合於所得之共聚物 E，並充分攪拌而得到固體電解質。然後將固體電解質澆鑄於氟樹脂製塑模上，於乾燥氮氣環境下，於 60℃ 乾燥 6 小時，然後在減壓下於 60℃ 乾燥 24 小時，而得到固體電解質中的鹽濃度成為如下所述之固體電解質膜。

實施例 5-1：5mol%

實施例 5-2：10mol%

實施例 5-3：20mol%

實施例 5-4：40mol%

實施例 5-5：60mol%

實施例 5-6：80mol%

實施例 5-7：100mol%

實施例 5-8：120mol%

實施例 5-9：160mol%

對所得之固體電解質膜測定離子傳導率( $\sigma$ )。結果如第 16 圖所示。

[實施例 6(實施例 6-1~實施例 6-8)]

使用實施例 2 中所使用之 DMC 觸媒作為觸媒，並以相對於單體 5mL 成為 5mg 的 DMC 觸媒之方式來量秤。此外，除了將壓力容器內的壓力設為 2.0MPa，並設為於 70℃進行 20 小時之外，其他與實施例 1 相同，而得到共聚物 F。所得之共聚物 F 的結構，係藉由  $^1\text{H-NMR}$  來確認(參考第 17 圖)。所得之共聚物 E 中之碳酸酯單位的莫耳比( $[x/(x+y)]$ )，為 0.4。

此外，對上述共聚物 F 進行 TG-DTA 測定及 DSC 測定，並測定此等之 5%重量減少溫度及玻璃轉移溫度。5%重量減少溫度為 251℃，玻璃轉移溫度為 -31.4℃。此外，上述共聚物 F 的數量平均分子量及  $M_w/M_n$ ，分別為 126000 及 2.3。

接著將使固體電解質中的鹽濃度( $[z/(x+y)] \times 100$ )成為如下所述之方式所量秤之 LiFSI，混合於所得之共聚物 F，並充分攪拌而得到固體電解質。然後將固體電解質澆鑄於氟樹脂製塑模上，於乾燥氮氣環境下，於 60℃乾燥 6 小時，然後在減壓下於 60℃乾燥 24 小時，而得到固體電解質中的鹽濃度成為如下所述之固體電解質膜。

實施例 6-1 : 5mol%

實施例 6-2 : 10mol%

實施例 6-3 : 20mol%

實施例 6-4 : 40mol%

實施例 6-5 : 60mol%

實施例 6-6 : 80mol%

實施例 6-7 : 100mol%

實施例 6-8 : 120mol%

實施例 6-9 : 160mol%

對所得之固體電解質膜測定離子傳導率( $\sigma$ )。結果如第 18 圖所示。

#### [固體電解質膜的評估]

對實施例 4、實施例 5 及實施例 6，將固體電解質中的鹽濃度( $[z/(x+y)] \times 100$ )與 60℃ 時之離子傳導率的常用對數( $\log(\sigma)$ )之關係，分別彙總顯示於圖表(參考第 19 圖、第 20 圖及第 21 圖)。

從第 19 圖及第 20 圖的結果中，可得知於實施例 4 及實施例 5 之固體電解質膜中，當固體電解質中的鹽濃度成為 120mol%時(實施例 4-7 及實施例 5-7)，離子傳導率成為最高。此外，實施例 6 之固體電解質膜中，當固體電解質中的鹽濃度成為 160mol%時(實施例 6-8)，離子傳導率成為最高。

此外，對實施例 4、實施例 5 及實施例 6，分別測定

固體電解質膜的玻璃轉移溫度(Tg)。此外，對實施例 4、實施例 5 及實施例 6，將固體電解質中的鹽濃度( $[z/(x+y)] \times 100$ )與玻璃轉移溫度(Tg)之關係，分別彙總顯示於圖表(參考第 22 圖、第 23 圖及第 24 圖)。

從第 22 圖、第 23 圖及第 24 圖的結果中，可得知於實施例 4、實施例 5 及實施例 6 之固體電解質膜中，當固體電解質中的鹽濃度成為 20mol%時，玻璃轉移溫度成為最大，當固體電解質中的鹽濃度成為 20mol%以上時，固體電解質中的鹽濃度愈高，玻璃轉移溫度有降低之傾向。

此外，對實施例 4-7、實施例 5-8 及實施例 6-9，將聚合物中之碳酸酯單位的莫耳比( $[x/(x+y)]$ )、固體電解質中的鹽濃度( $[z/(x+y)] \times 100$ )、鋰離子遷移率( $t_+$ )、60℃時之離子傳導率( $\sigma$ )、及鋰離子傳導率( $t_+ \times \sigma$ )，顯示於下述第 3 表。

從實施例 4、實施例 5 及實施例 6 中，根據以上的評估結果，選擇實施例 4-7、實施例 5-8 及實施例 6-9。

[表3]

|        | 聚合物中之碳酸酯單位的莫耳比<br>$[x/(x+y)]$ | 鹽濃度<br>$[z/(x+y)] \times 100$<br>(mol%) | 鋰離子遷移率<br>$t_+$ | 離子傳導率<br>$\sigma$<br>( $S \cdot cm^{-1}$ ) | 鋰離子傳導率<br>$t_+ \times \sigma$<br>( $S \cdot cm^{-1}$ ) |
|--------|-------------------------------|-----------------------------------------|-----------------|--------------------------------------------|--------------------------------------------------------|
| 實施例4-7 | 0.7                           | 120                                     | 0.63            | $1.81 \times 10^{-4}$                      | $1.14 \times 10^{-4}$                                  |
| 實施例5-8 | 0.5                           | 120                                     | 0.64            | $2.95 \times 10^{-4}$                      | $1.89 \times 10^{-4}$                                  |
| 實施例6-9 | 0.4                           | 160                                     | 0.65            | $4.37 \times 10^{-4}$                      | $2.84 \times 10^{-4}$                                  |

從第 3 表的結果中，可確認到實施例 4-7、實施例 5-8 及實施例 6-9 之固體電解質膜，其鋰離子遷移率( $t_+$ )及離

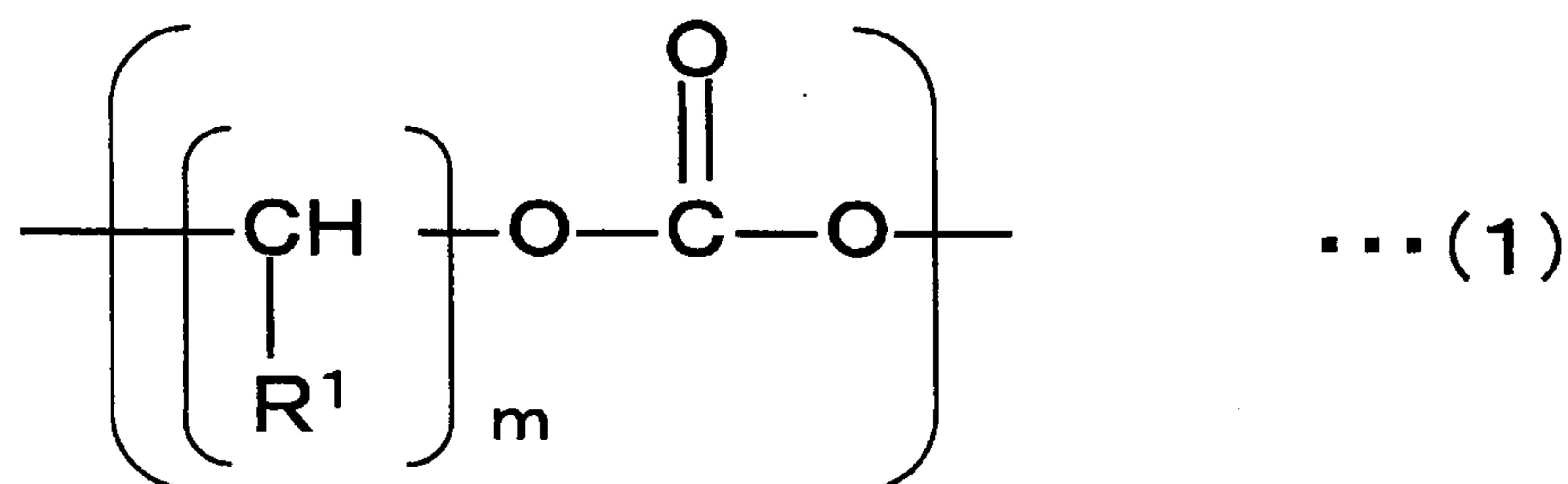
子傳導率( $\sigma$ )兩者均高。

此外， $[x/(x+y)]$ 之值，從鋰離子傳導率( $t_+ \times \sigma$ )觀點來看，可得知較佳為 0.6 以下，尤佳為 0.5 以下。

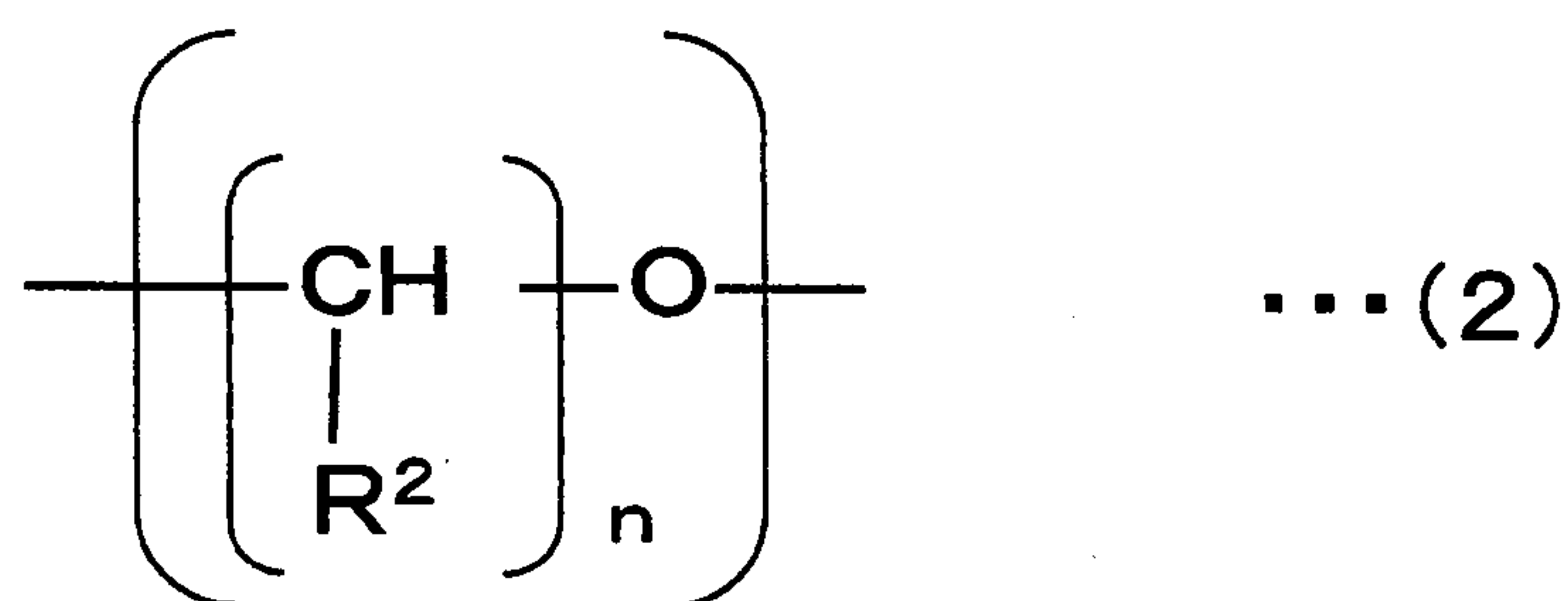
## 申請專利範圍

1. 一種固體電解質，其特徵為包含：

含有以下述一般式(1)所示之構成單位及以下述一般式(2)所示之構成單位之共聚物、與鹼金屬鹽；



(前述一般式(1)中， $m$  為 2 或 3， $R^1$  分別獨立地為氫原子或甲基)；



(前述一般式(2)中， $n$  為 2 或 3， $R^2$  分別獨立地為氫原子或甲基)。

2. 如請求項 1 之固體電解質，其中前述一般式(1)中的  $m$  為 2，前述一般式(2)中的  $n$  為 2。

3. 如請求項 1 之固體電解質，其中前述一般式(1)中的  $R^1$  為氫原子，前述一般式(2)中的  $R^2$  為氫原子。

4. 如請求項 1 之固體電解質，其中於前述共聚物中，將以前述一般式(1)所示之構成單位的莫耳數設為  $x(\text{mol})$ ，將以前述一般式(2)所示之構成單位的莫耳數設為  $y(\text{mol})$  時，滿足以下述數學式(F1)所示之條件；

$$0.01 \leq [x / (x + y)] \leq 0.99 \quad \dots (F1)。$$

5. 如請求項 1 之固體電解質，其中前述鹼金屬鹽為鋰鹽。

6. 如請求項 5 之固體電解質，其中前述鋰鹽係含有雙(三氟甲烷磺醯基)醯亞胺鋰及雙(氟磺醯基)醯亞胺鋰之至少一種。

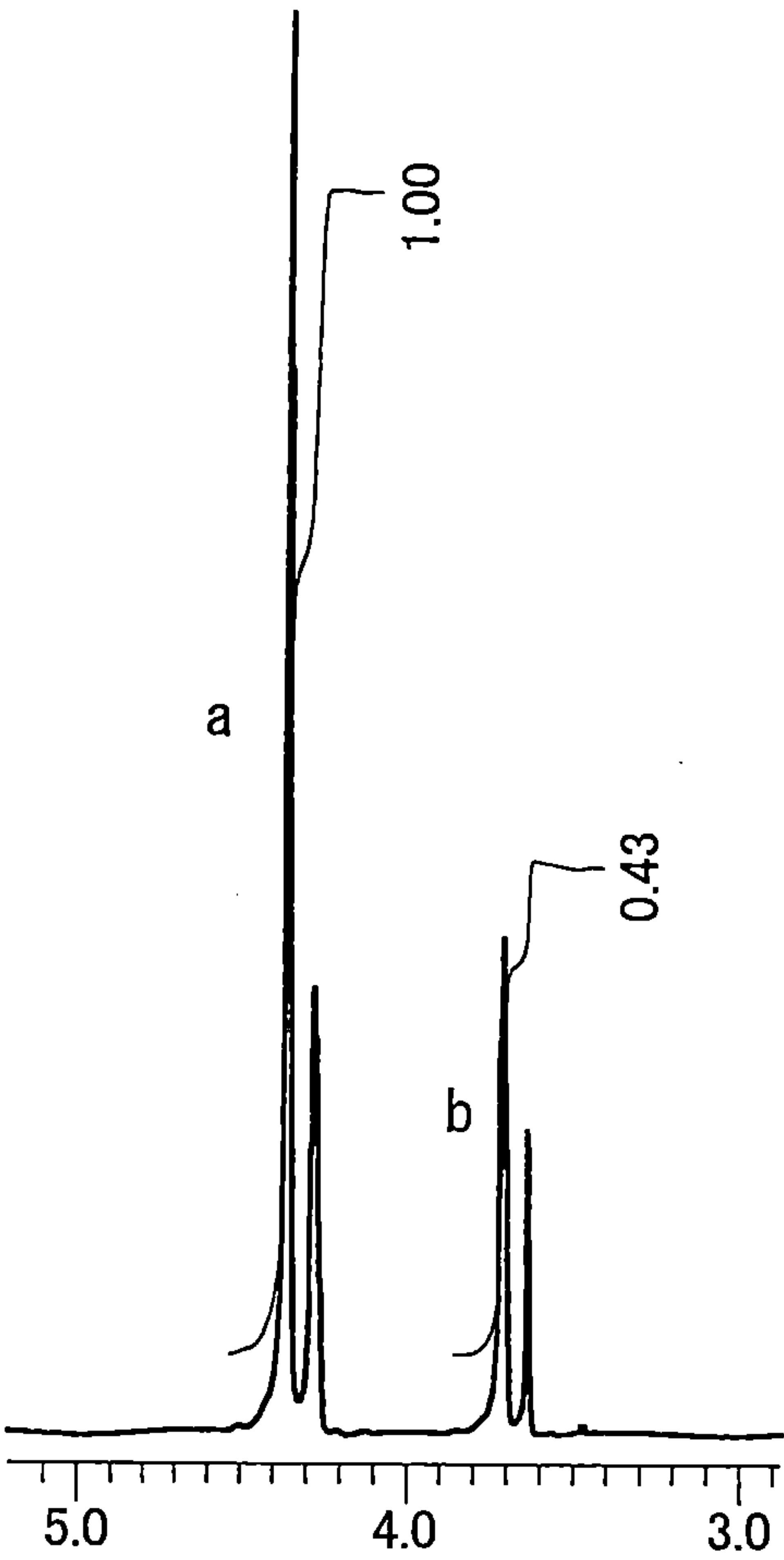
7. 如請求項 1 至請求項 6 中任一項之固體電解質，其中於前述共聚物中，將以前述一般式(1)所示之構成單位的莫耳數設為  $x(\text{mol})$ ，將以前述一般式(2)所示之構成單位的莫耳數設為  $y(\text{mol})$ ，並且於前述鹼金屬鹽中，將金屬的莫耳數設為  $z(\text{mol})$ 時，滿足以下述數學式(F2)所示之條件；

$$0.01 \leq [z / (x + y)] \leq 2 \quad \dots (F2)。$$

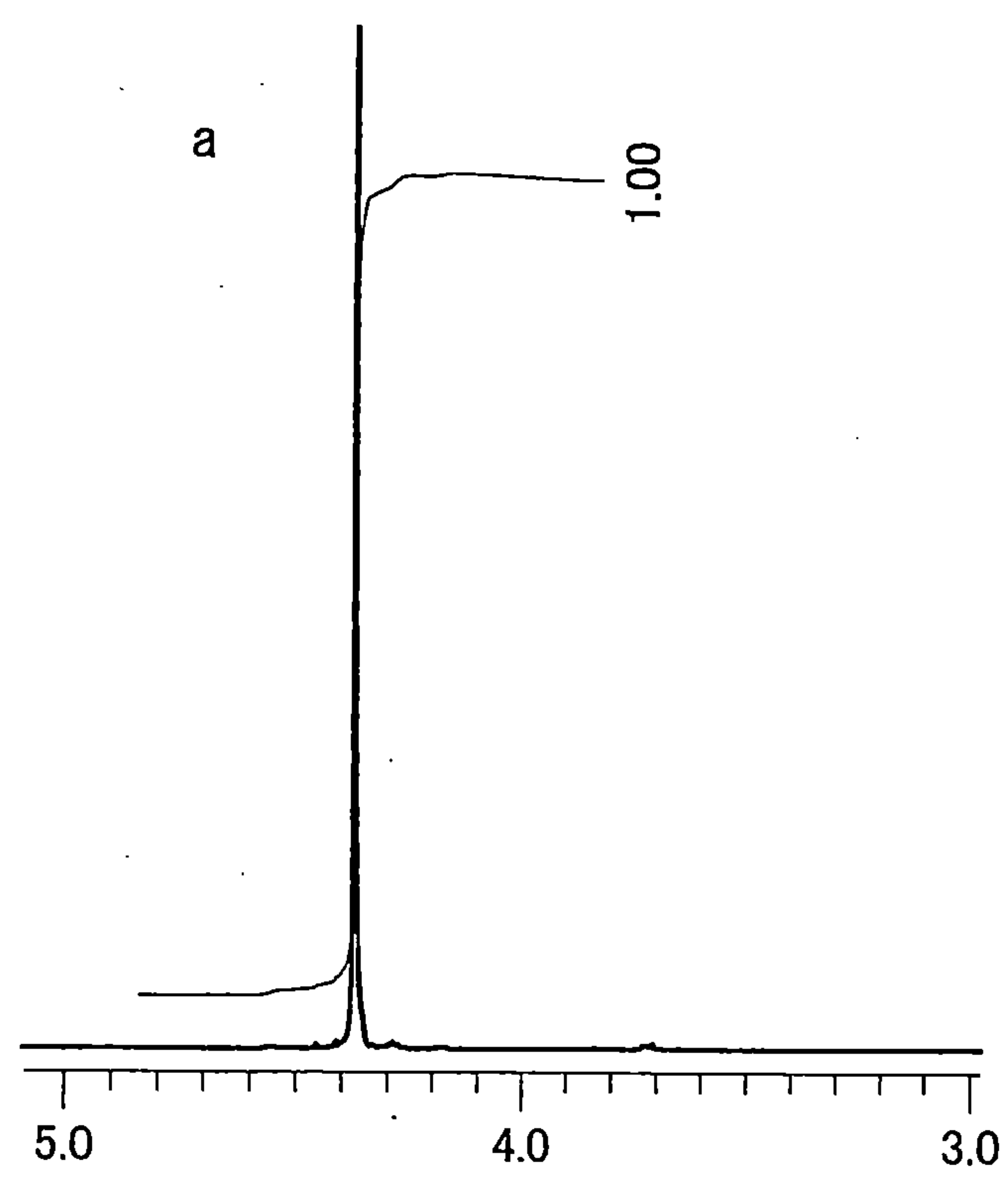
8. 一種電池，其特徵為包含如請求項 1 之固體電解質。

圖式

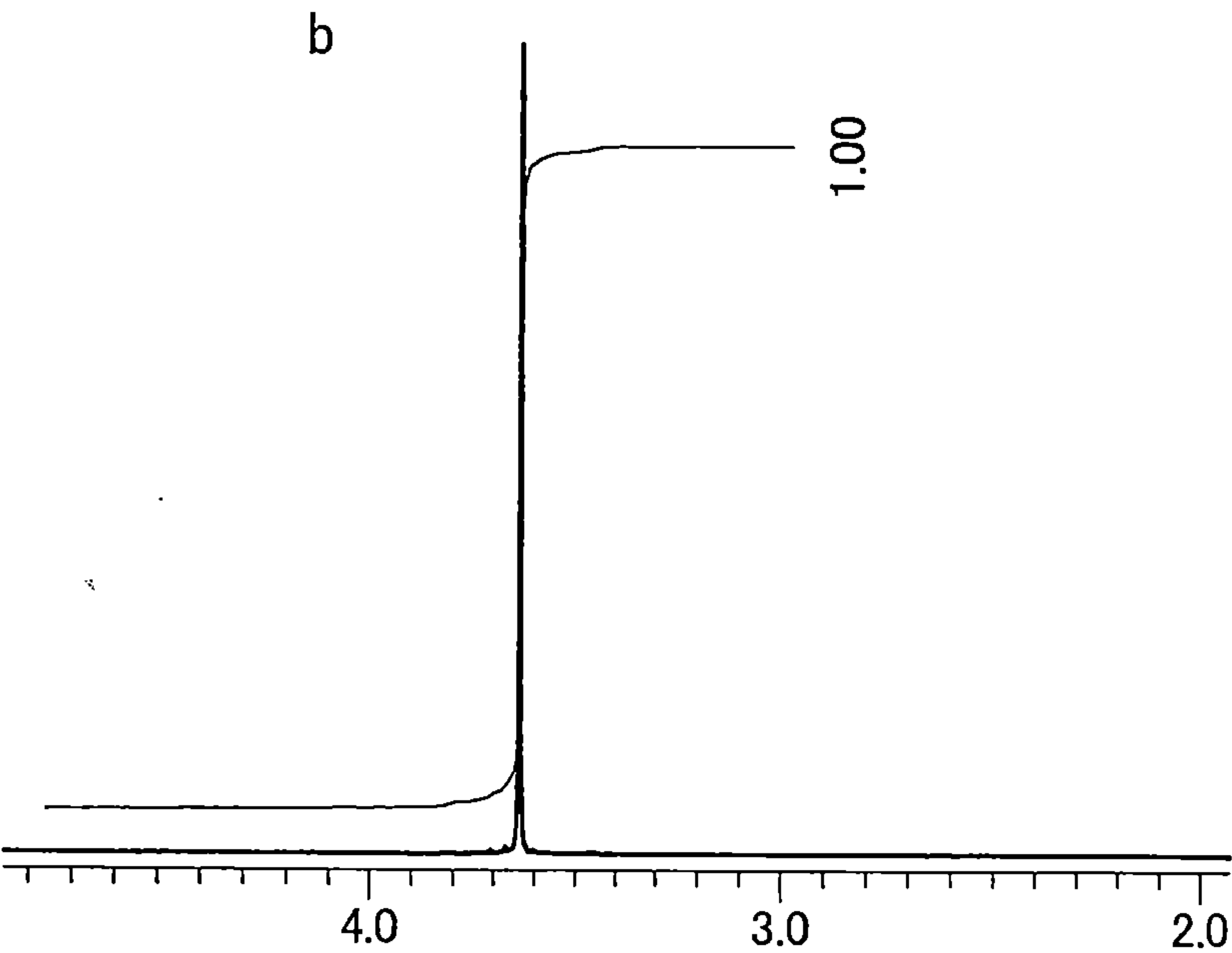
第 1 圖



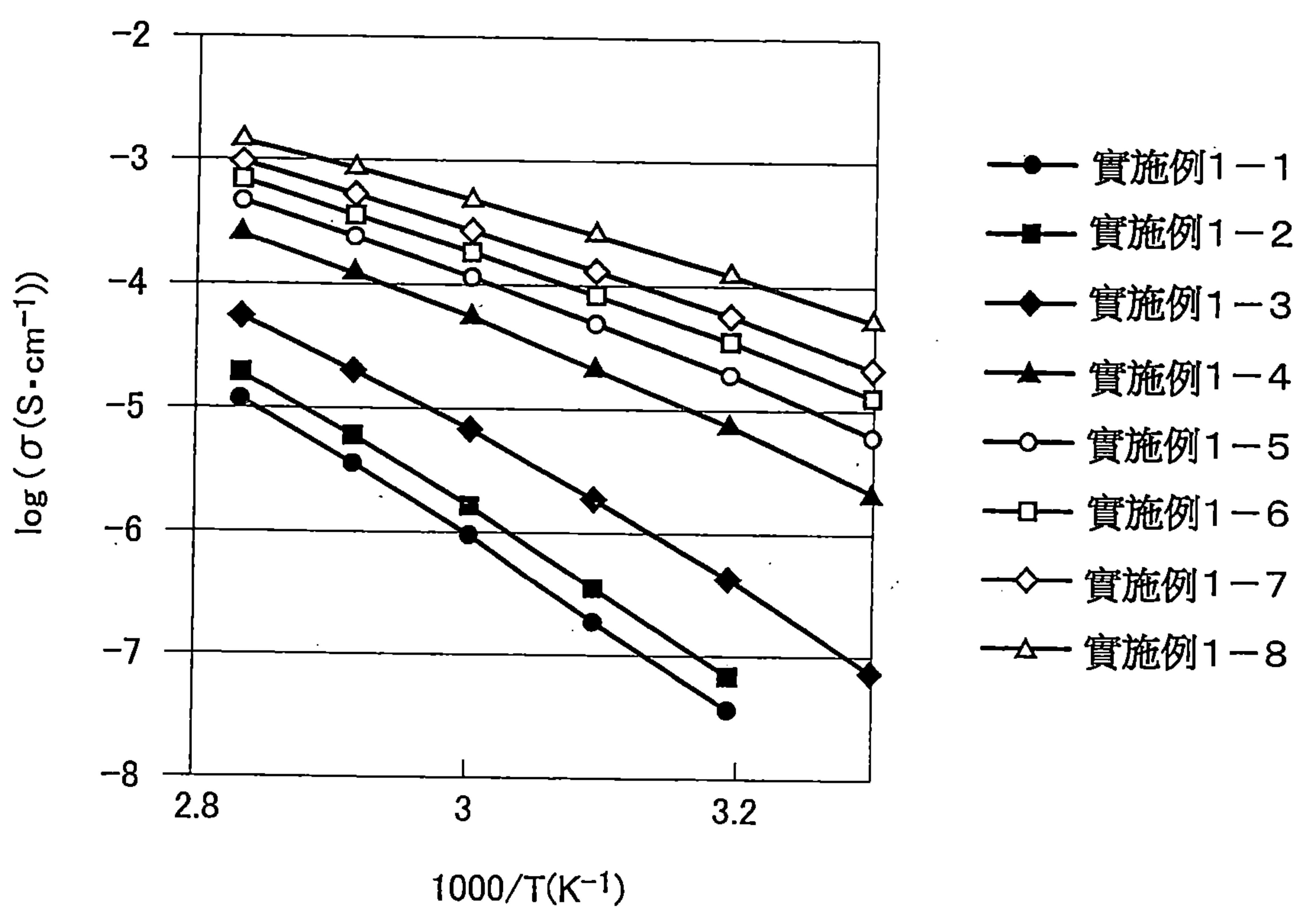
第 2 圖



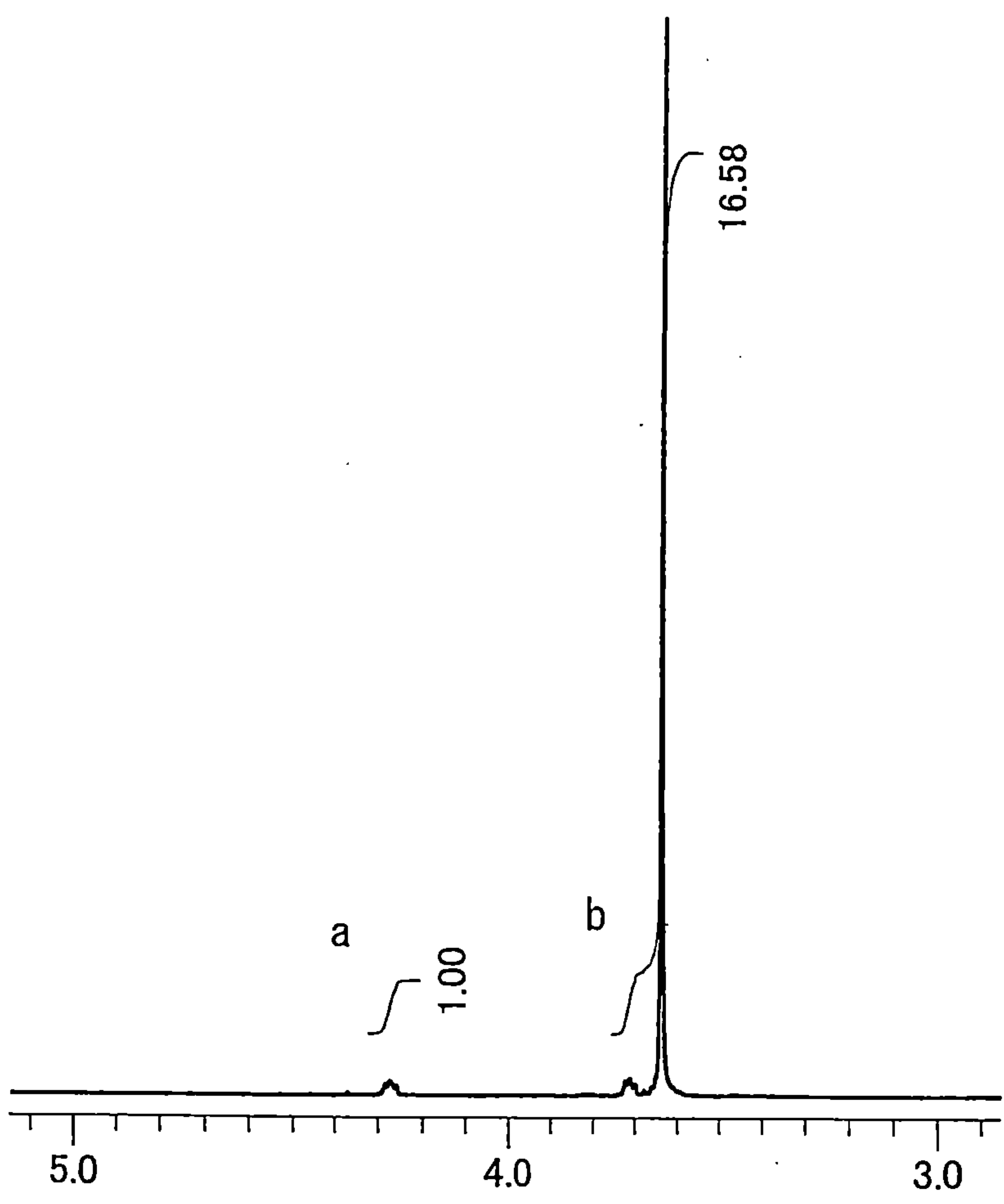
第 3 圖



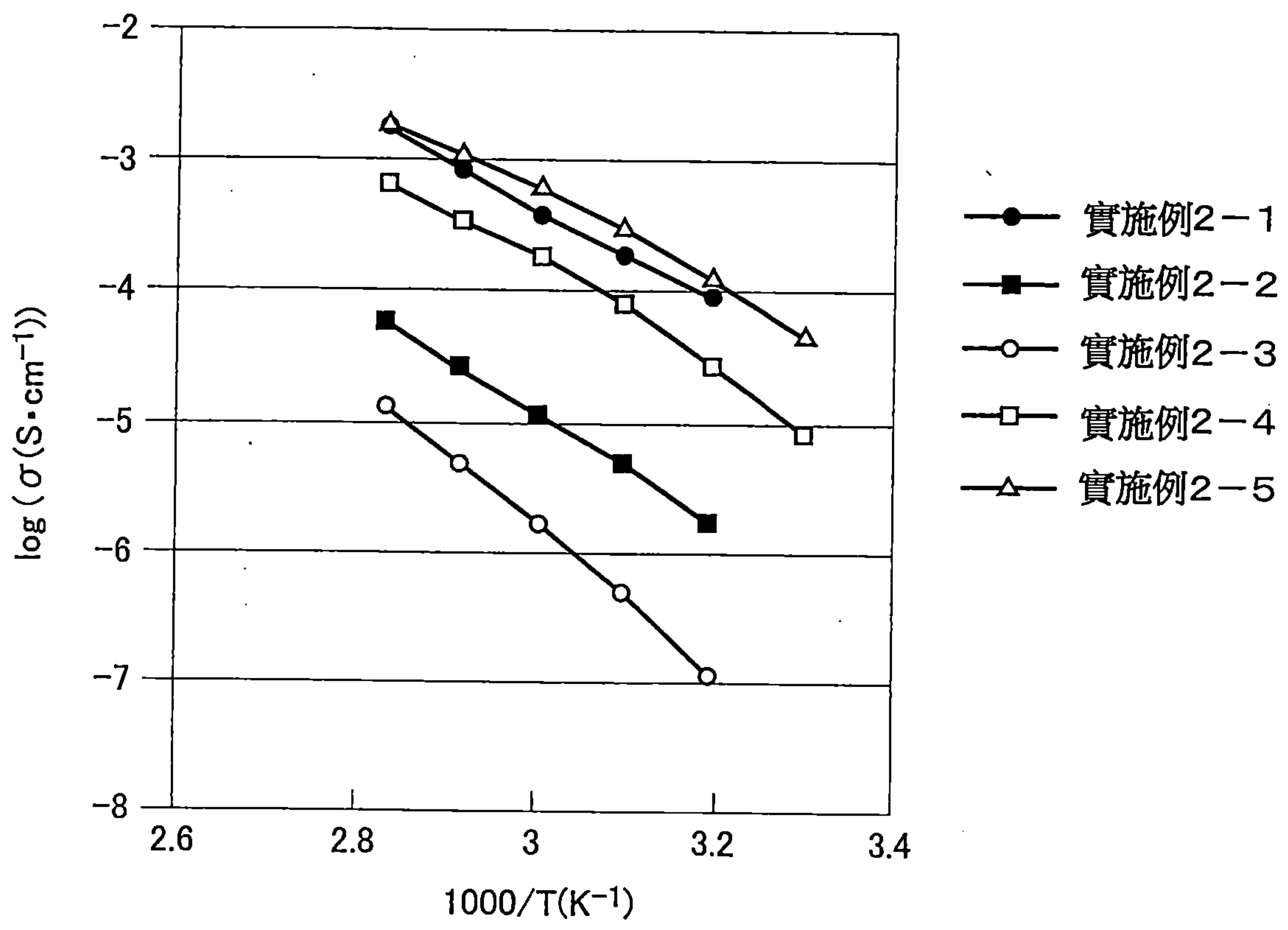
第 4 圖



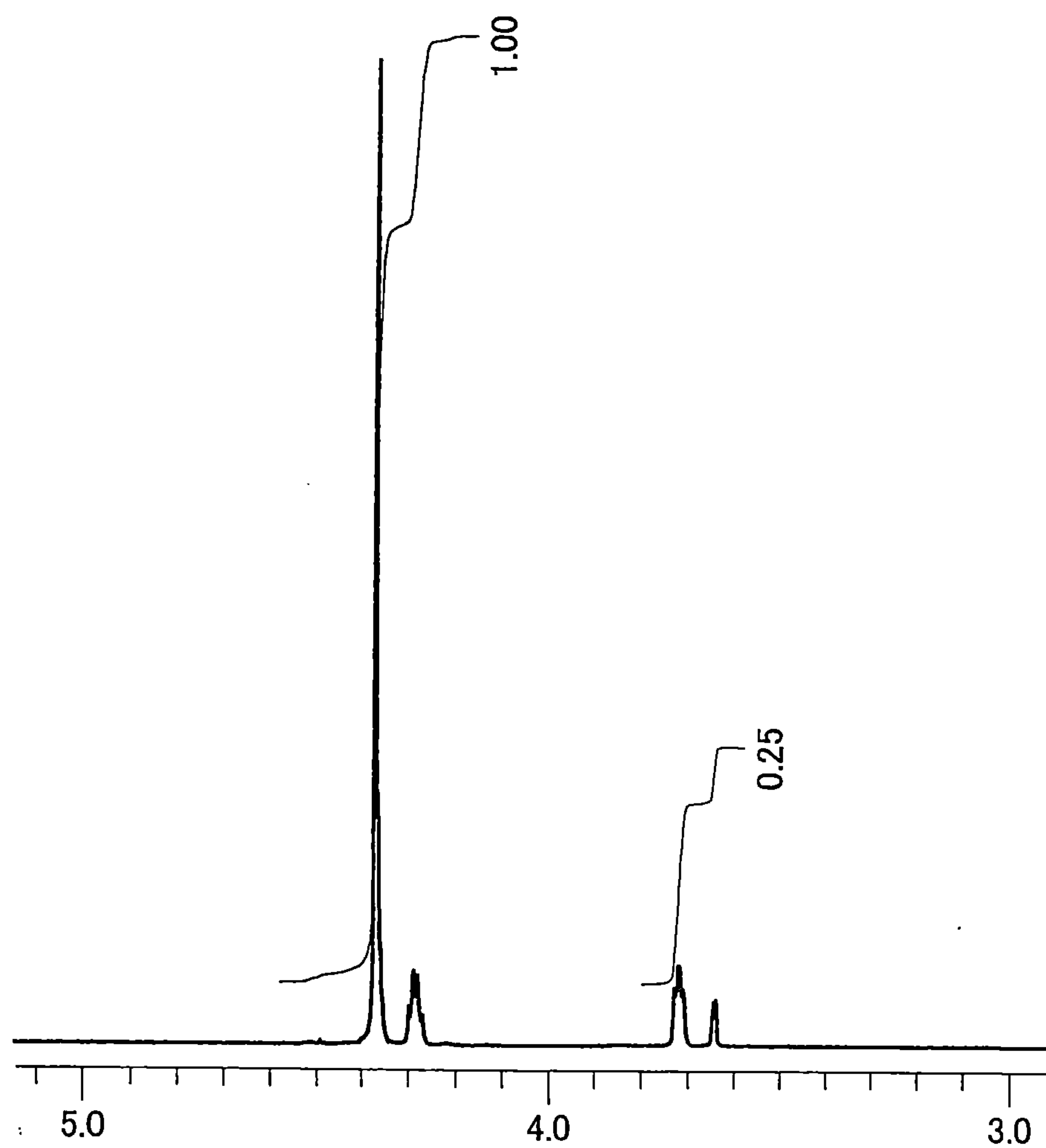
第 5 圖



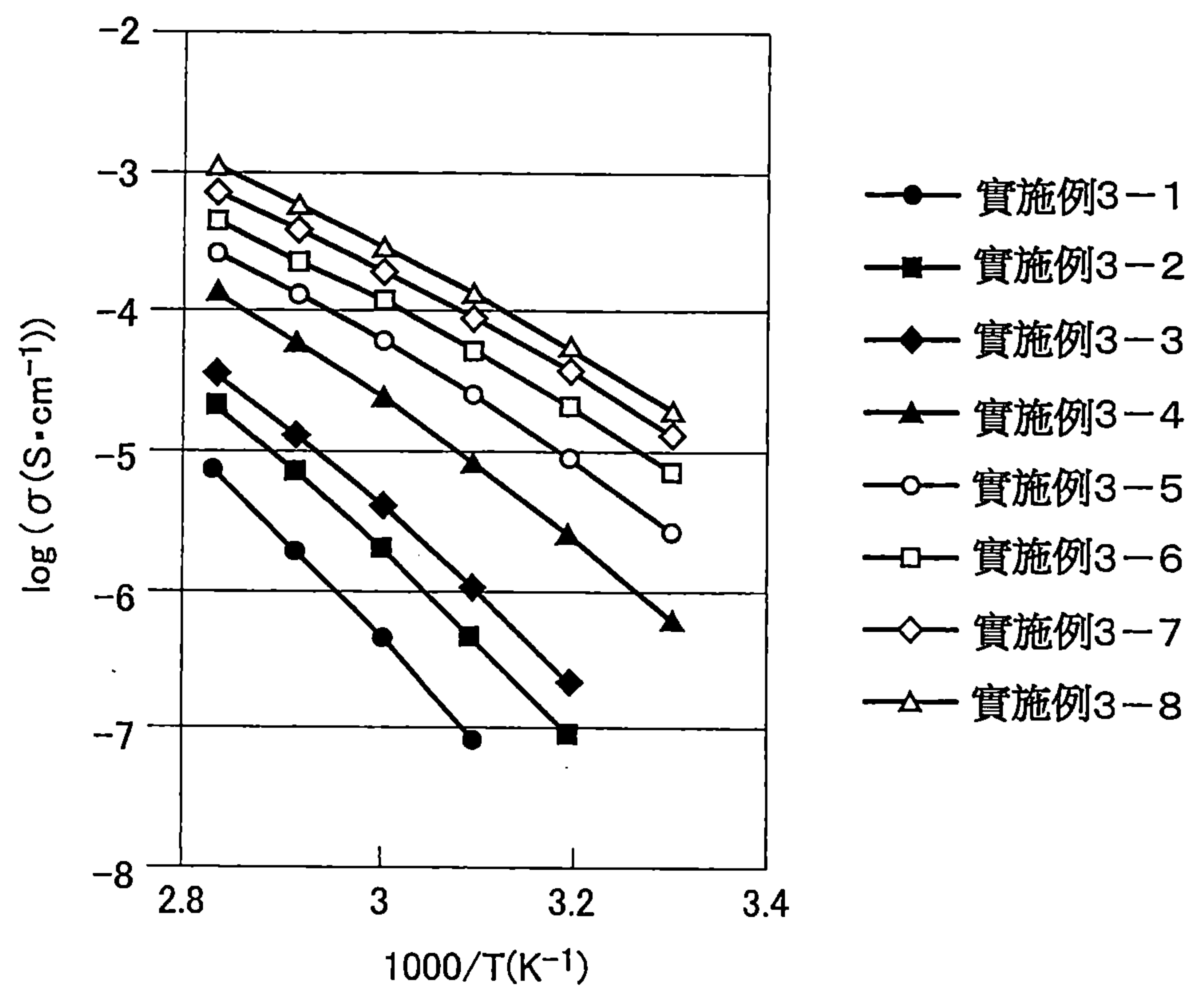
第 6 圖



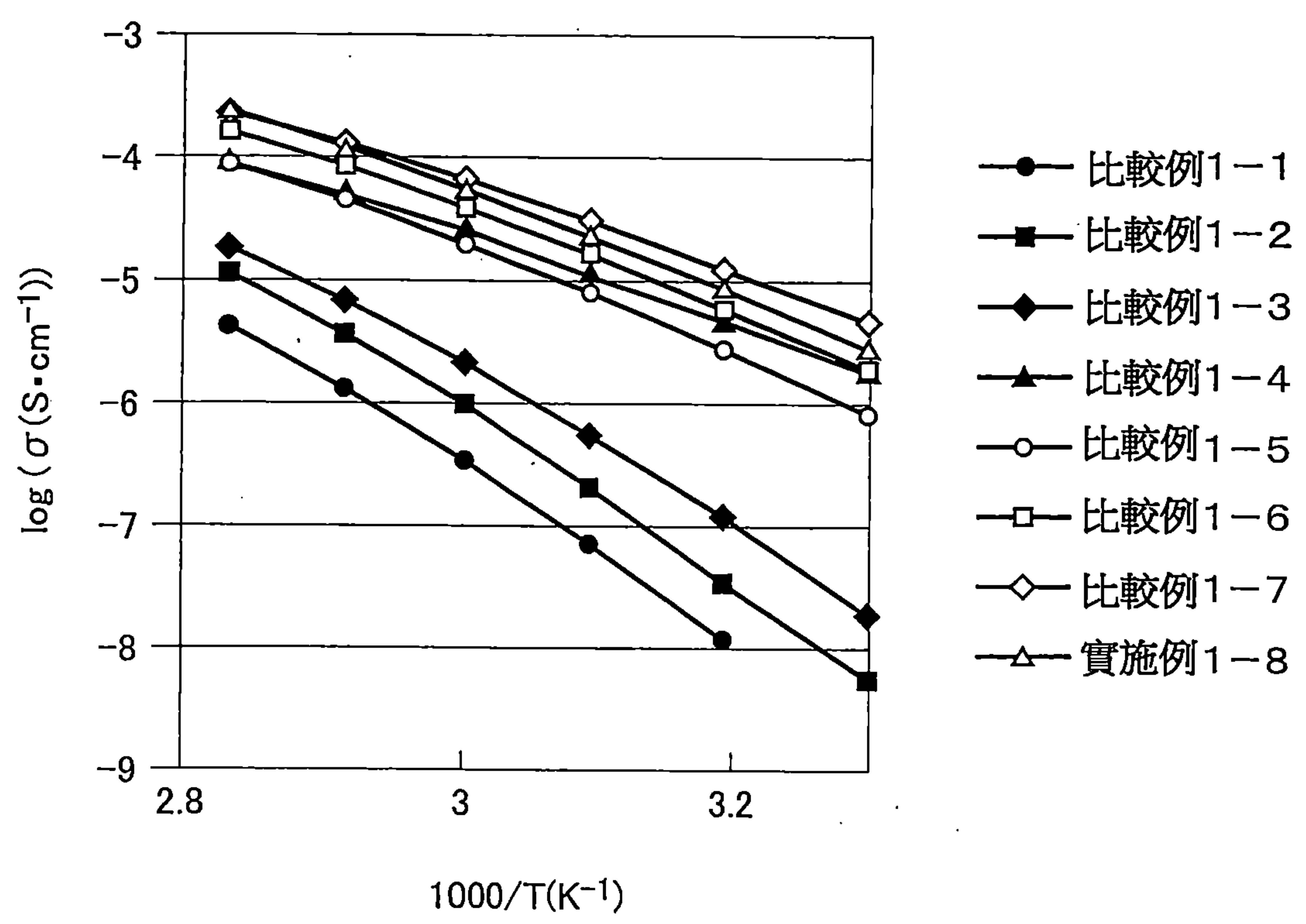
第 7 圖



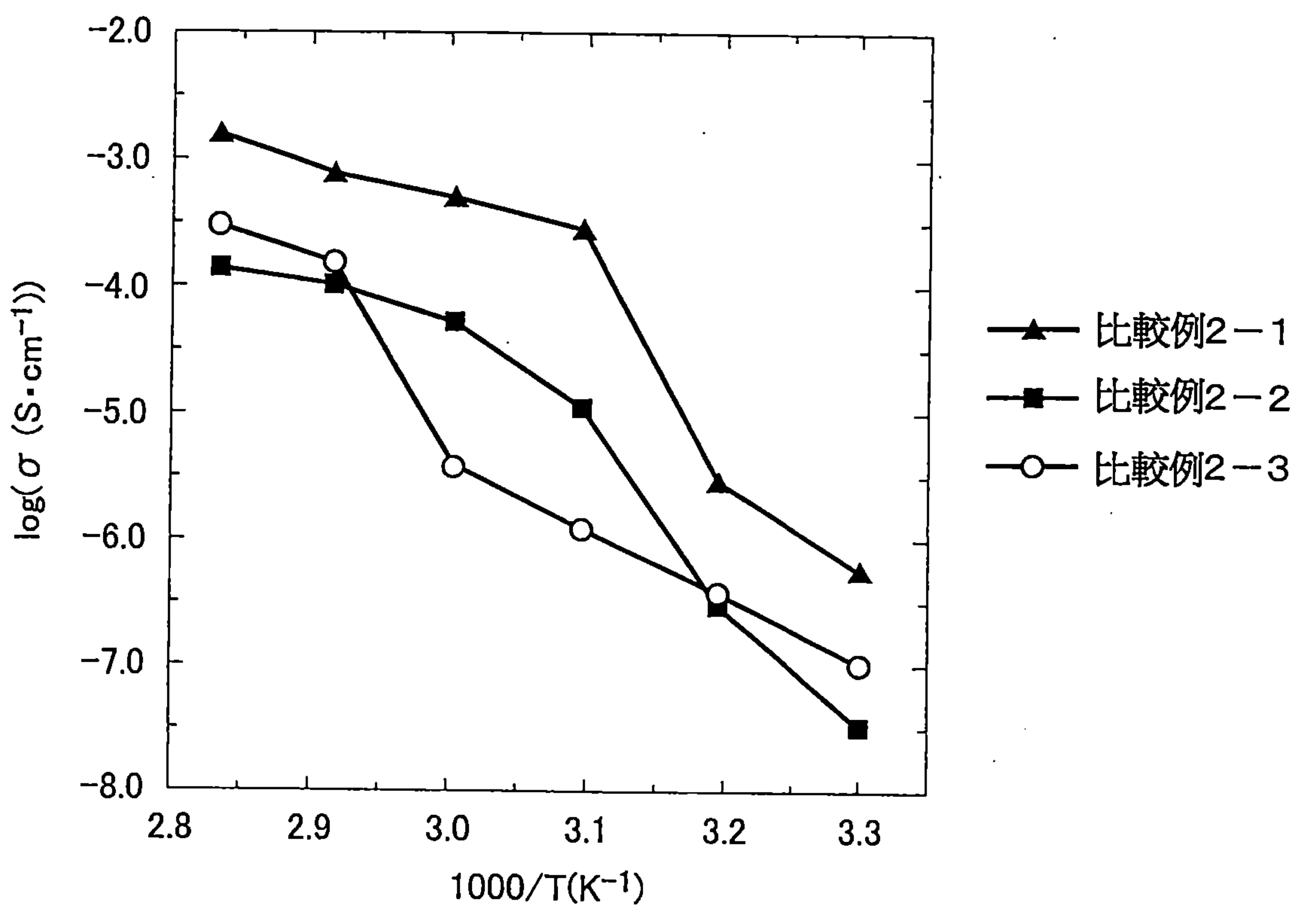
第 8 圖



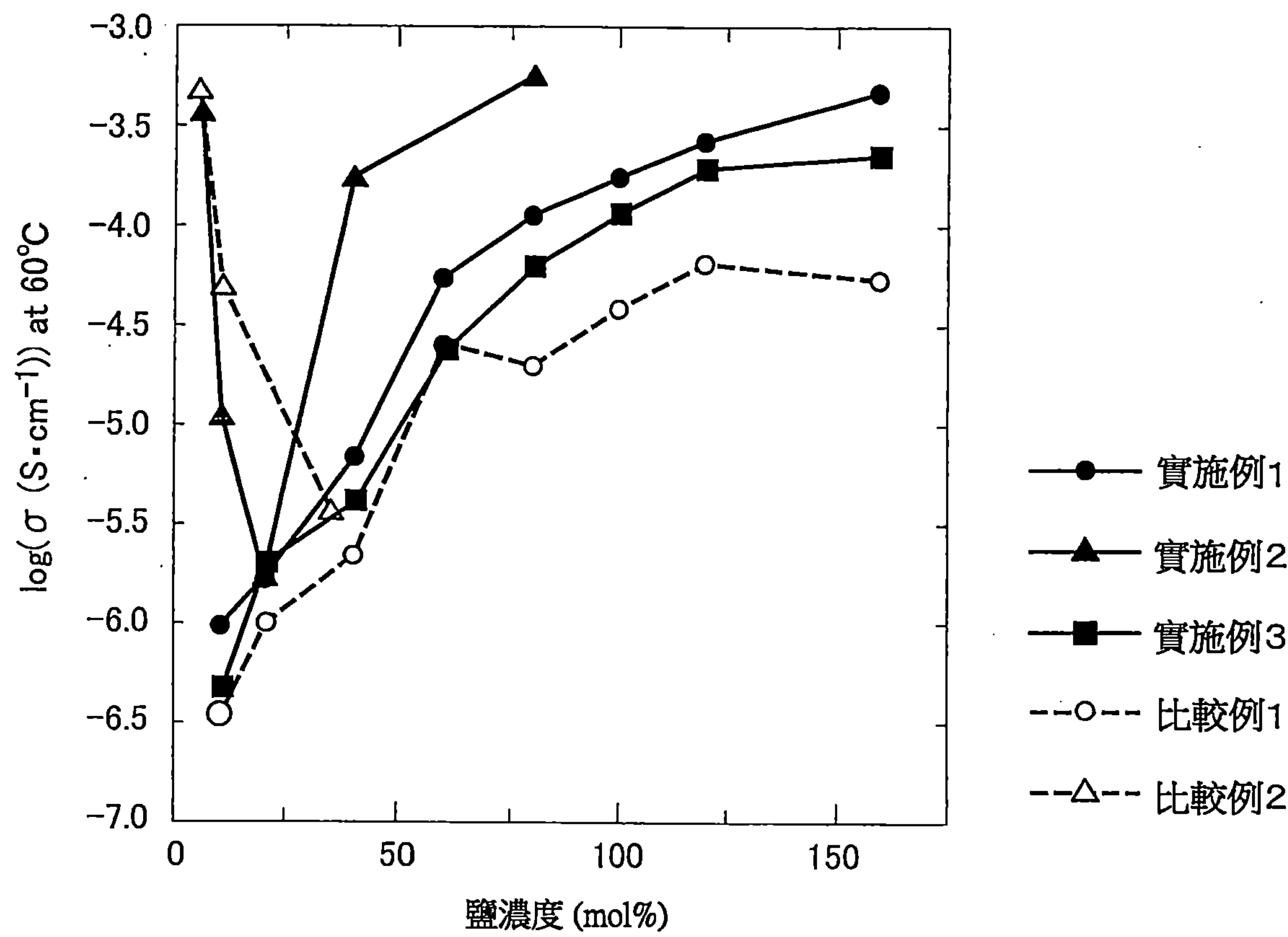
第 9 圖



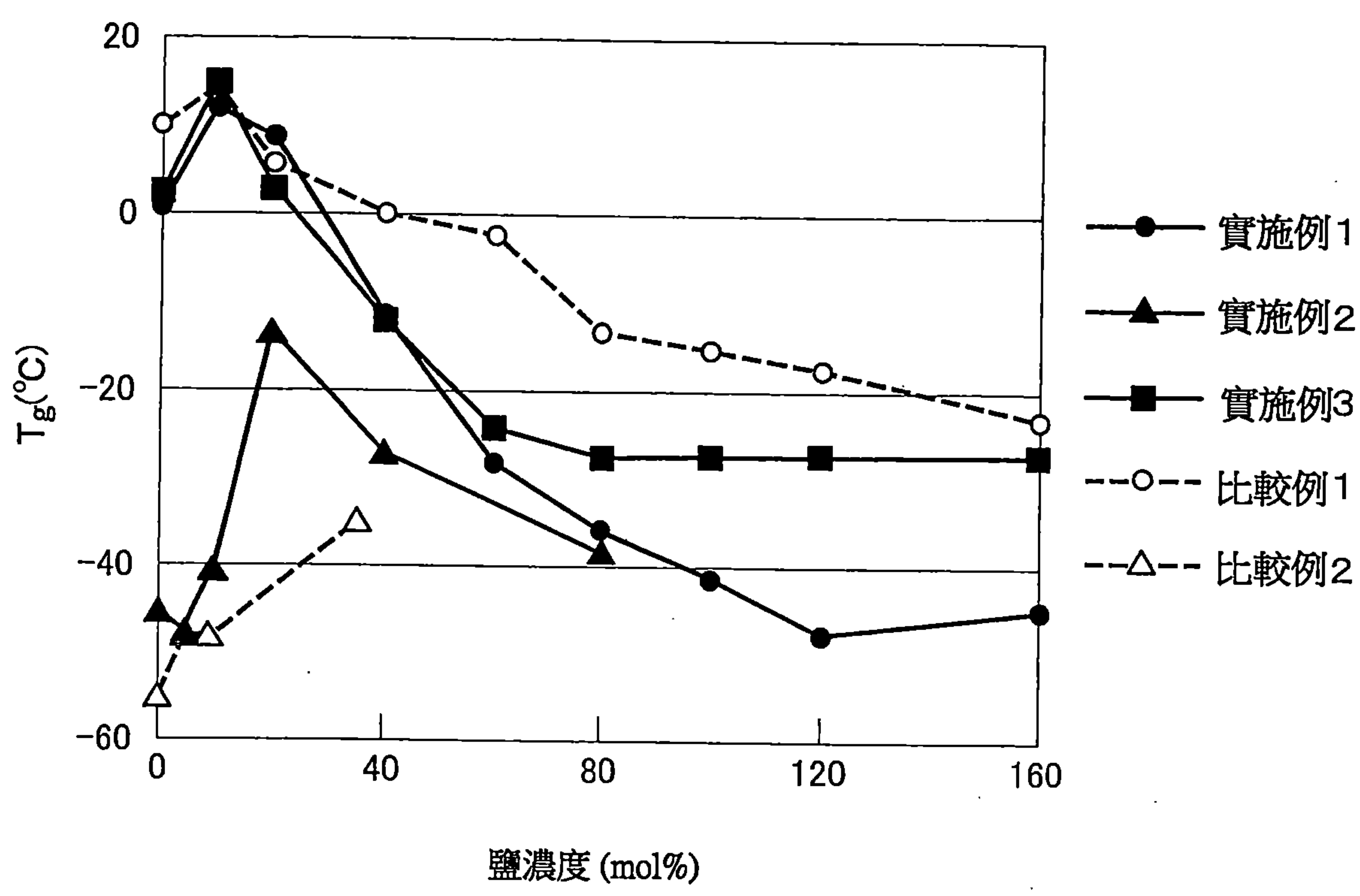
第 10 圖



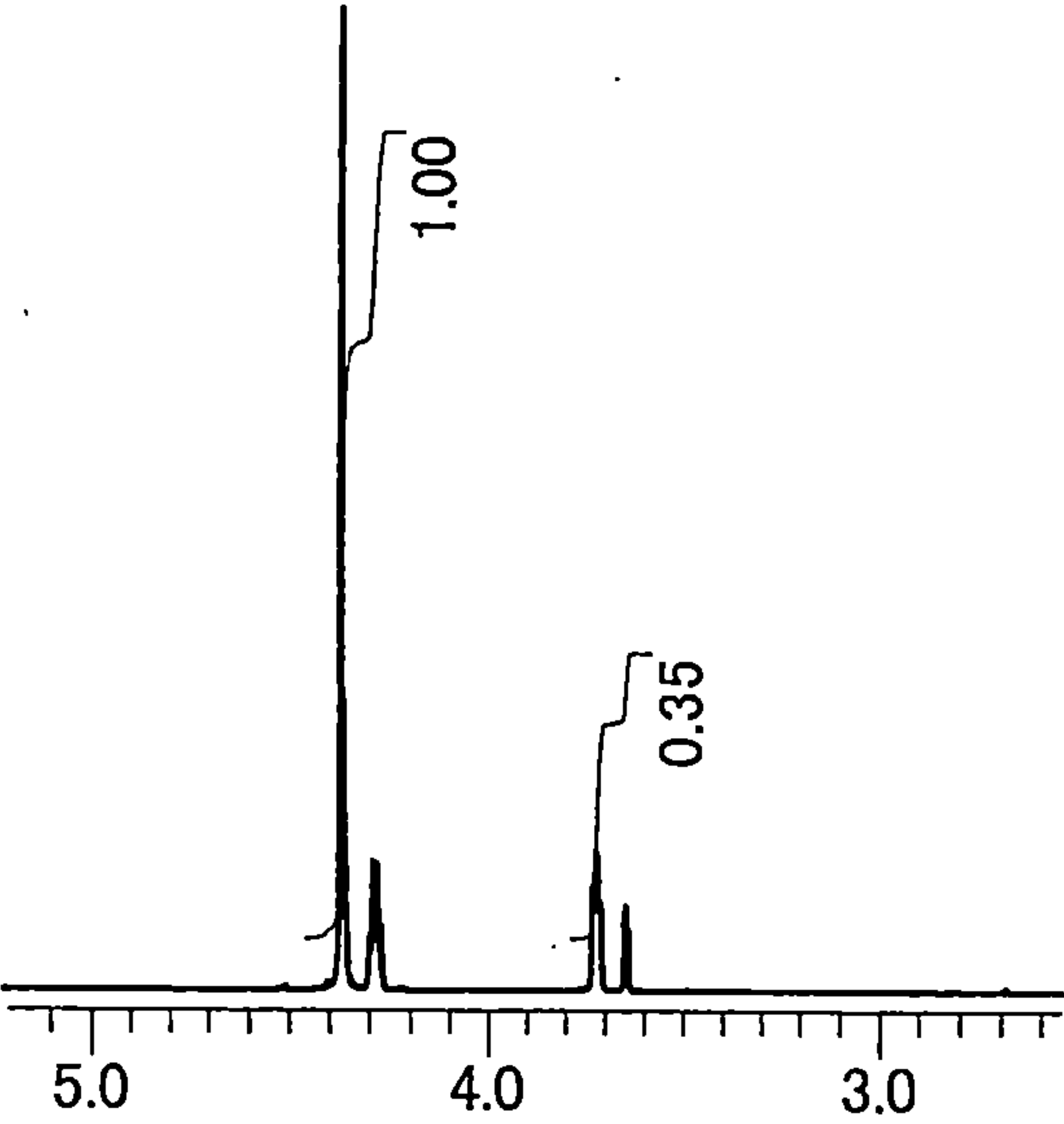
第 11 圖



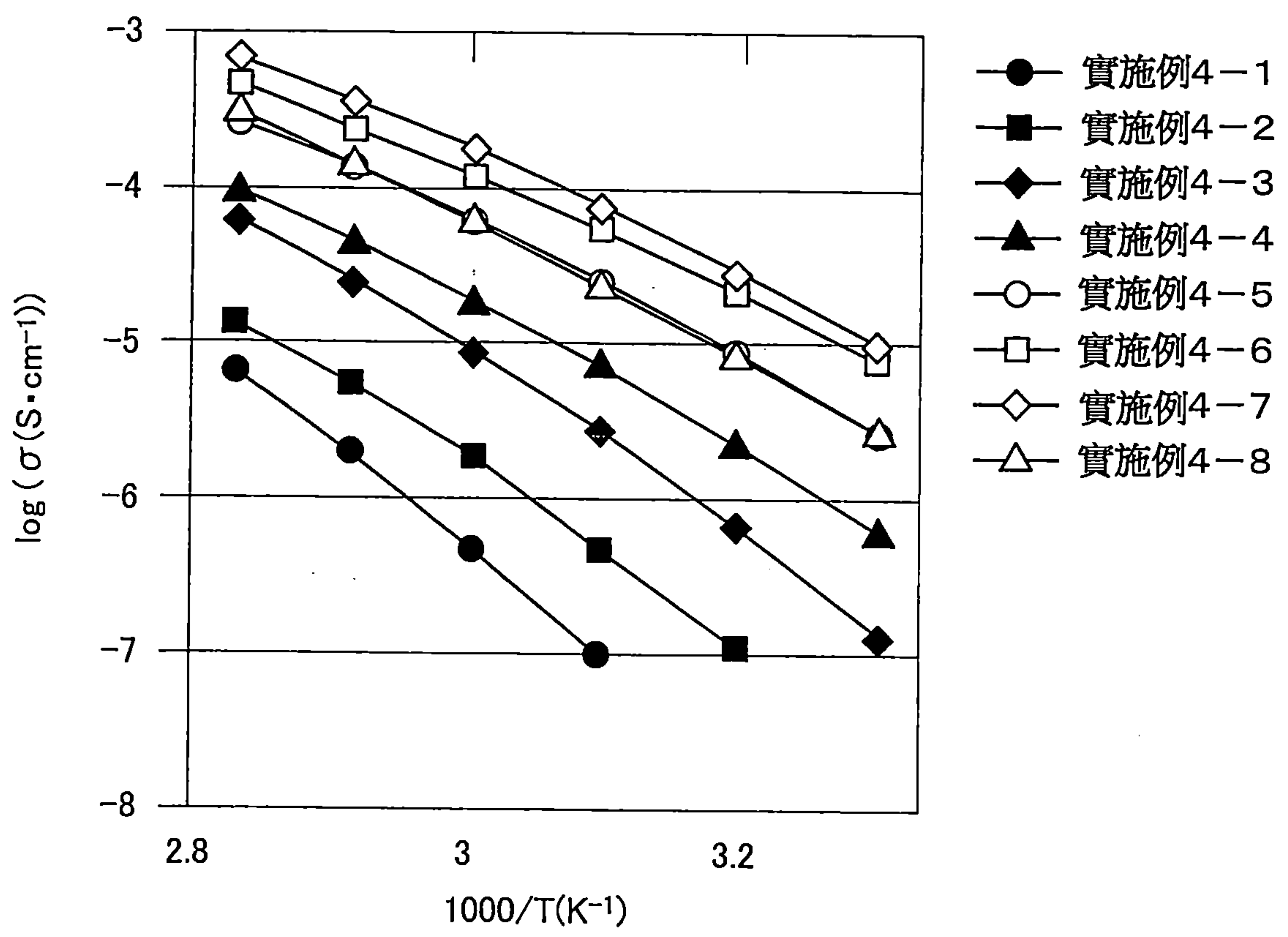
第 12 圖



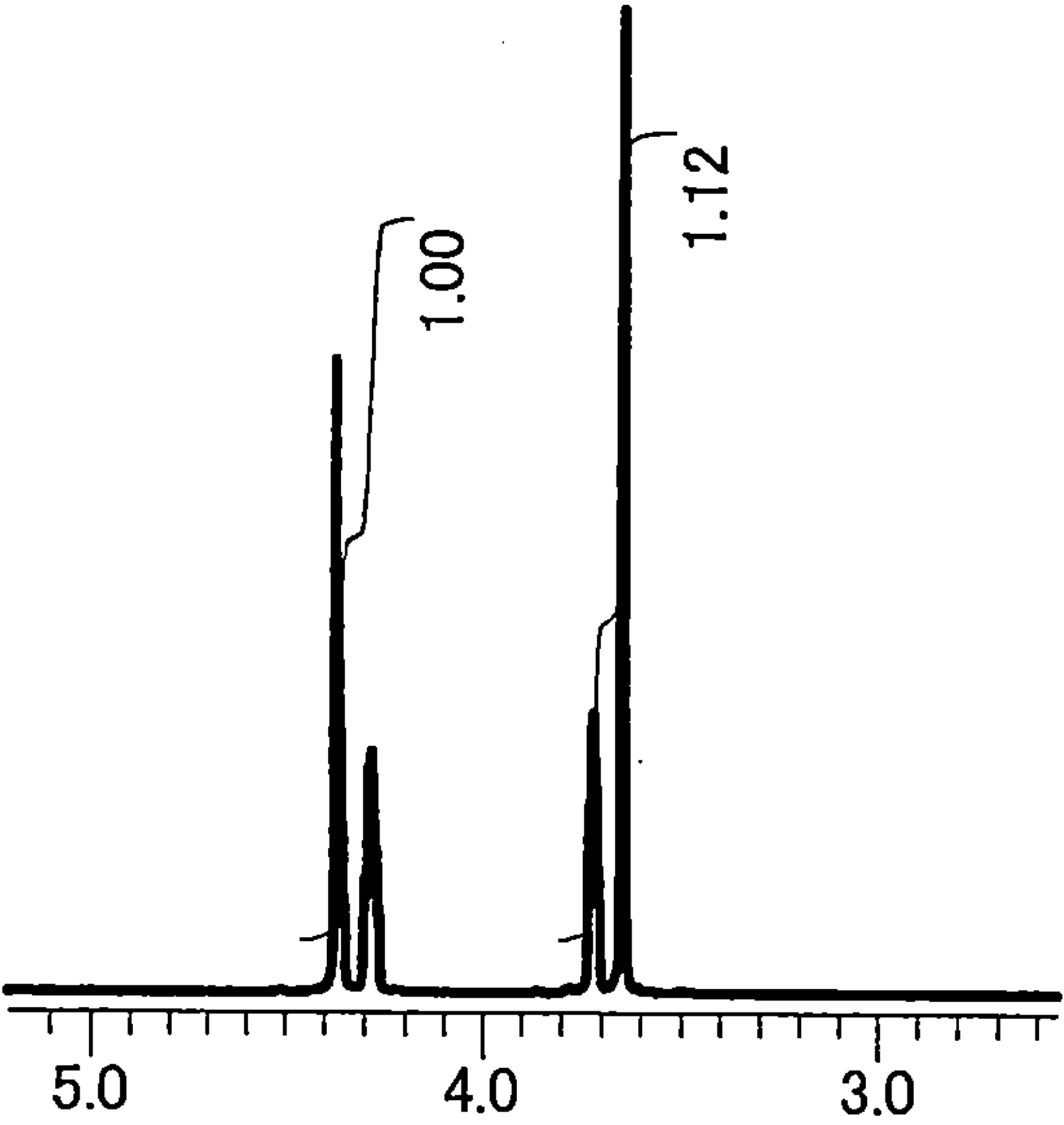
第 13 圖



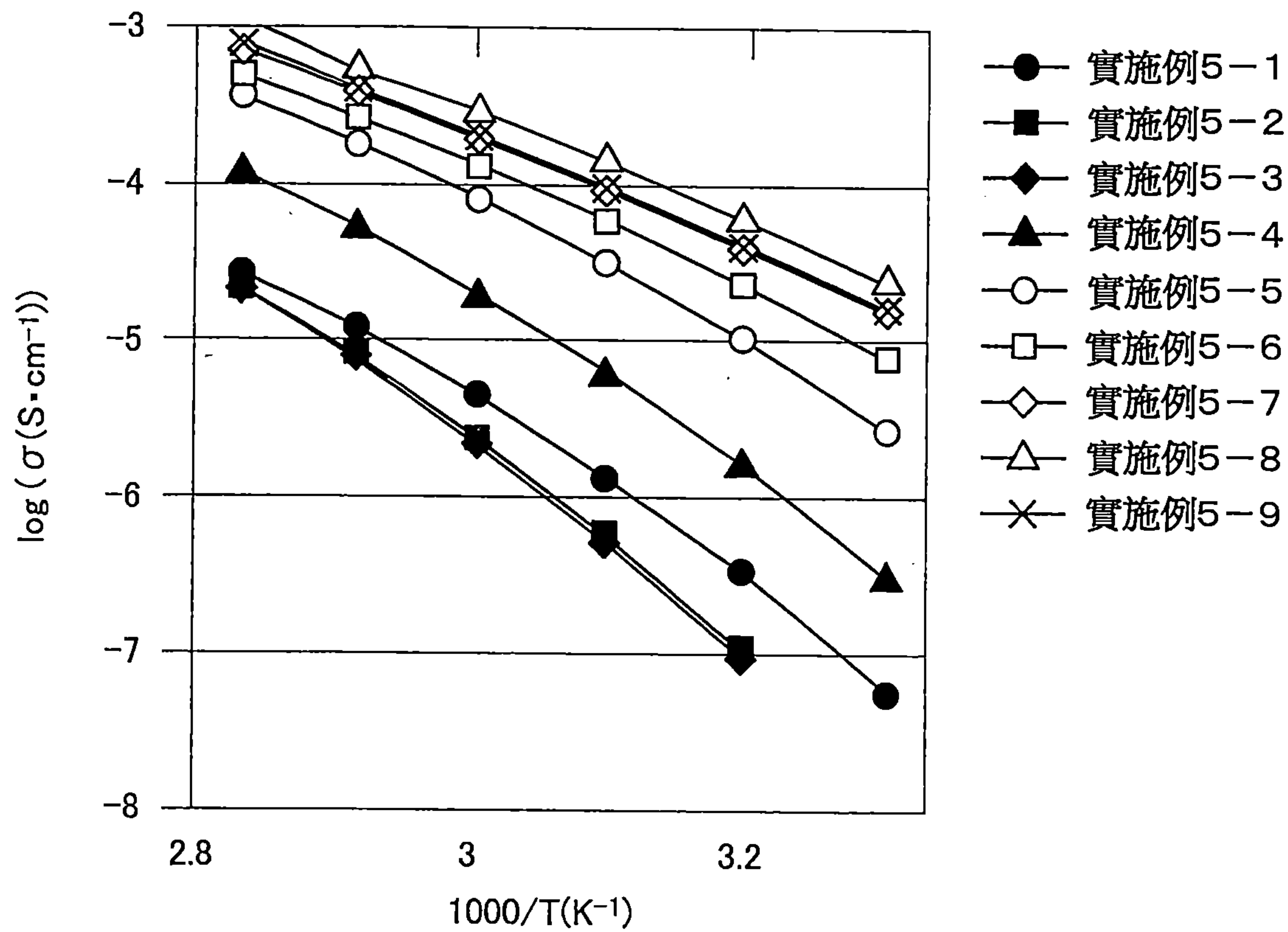
第 14 圖



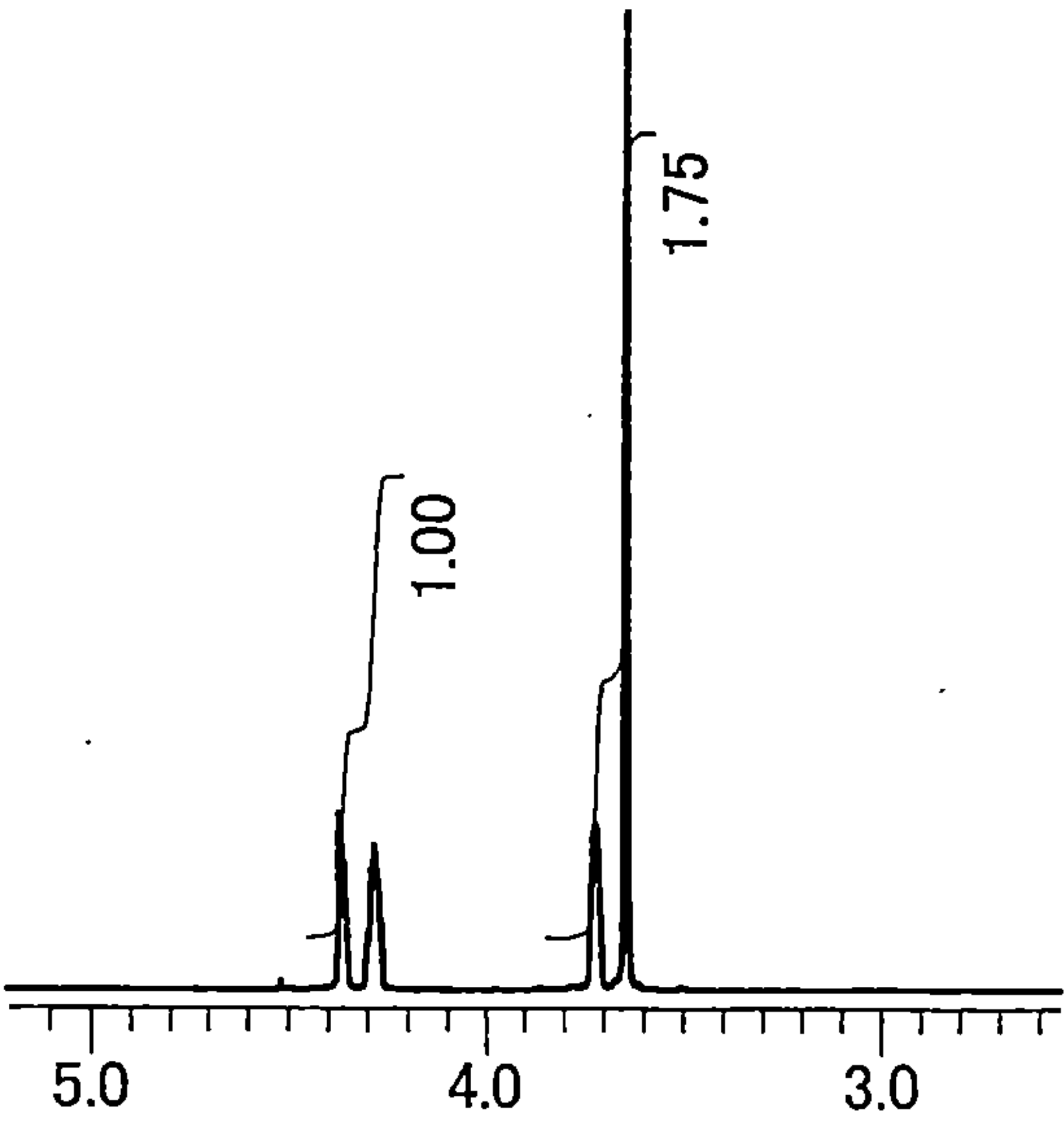
第 15 圖



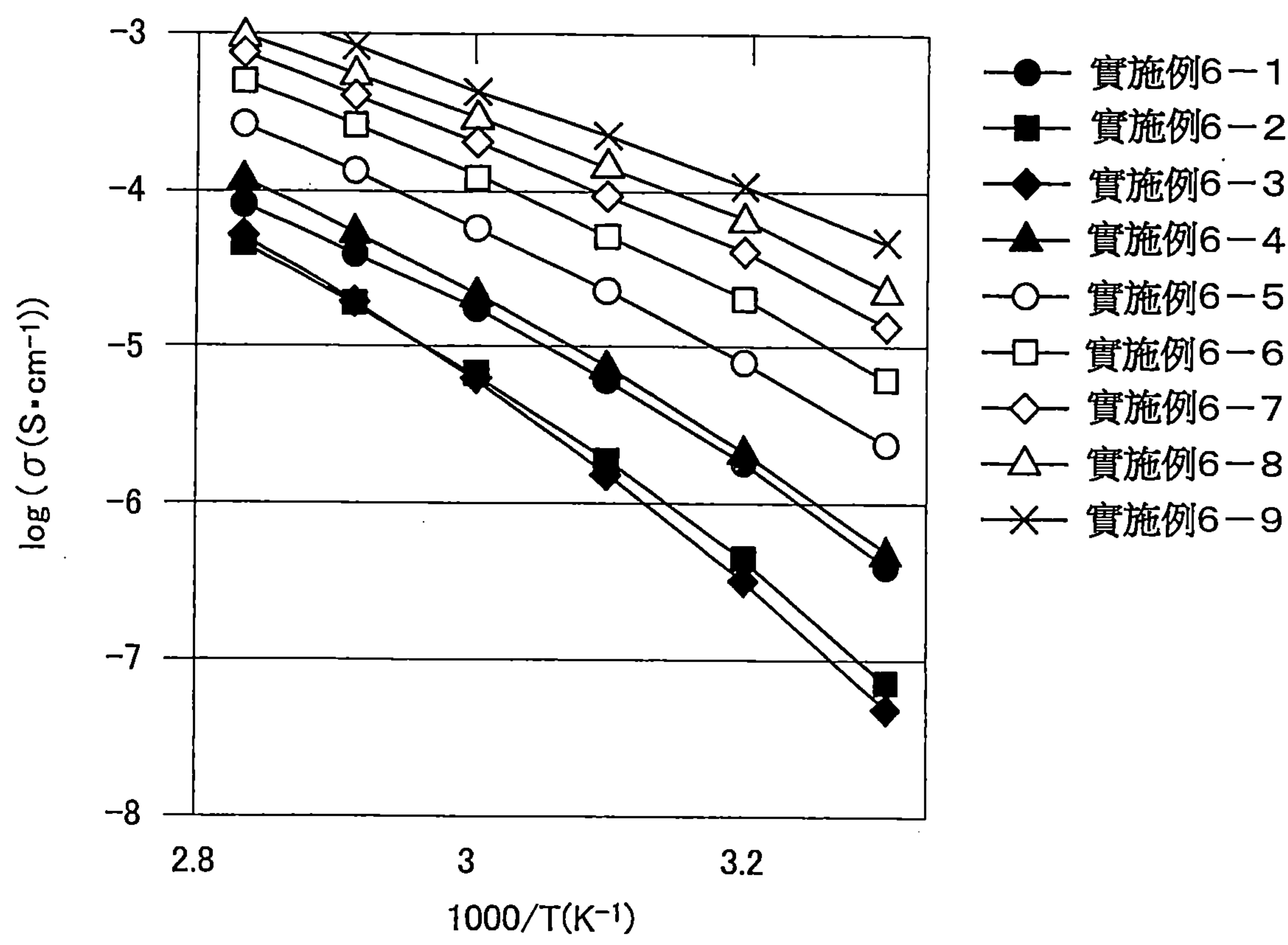
第 16 圖



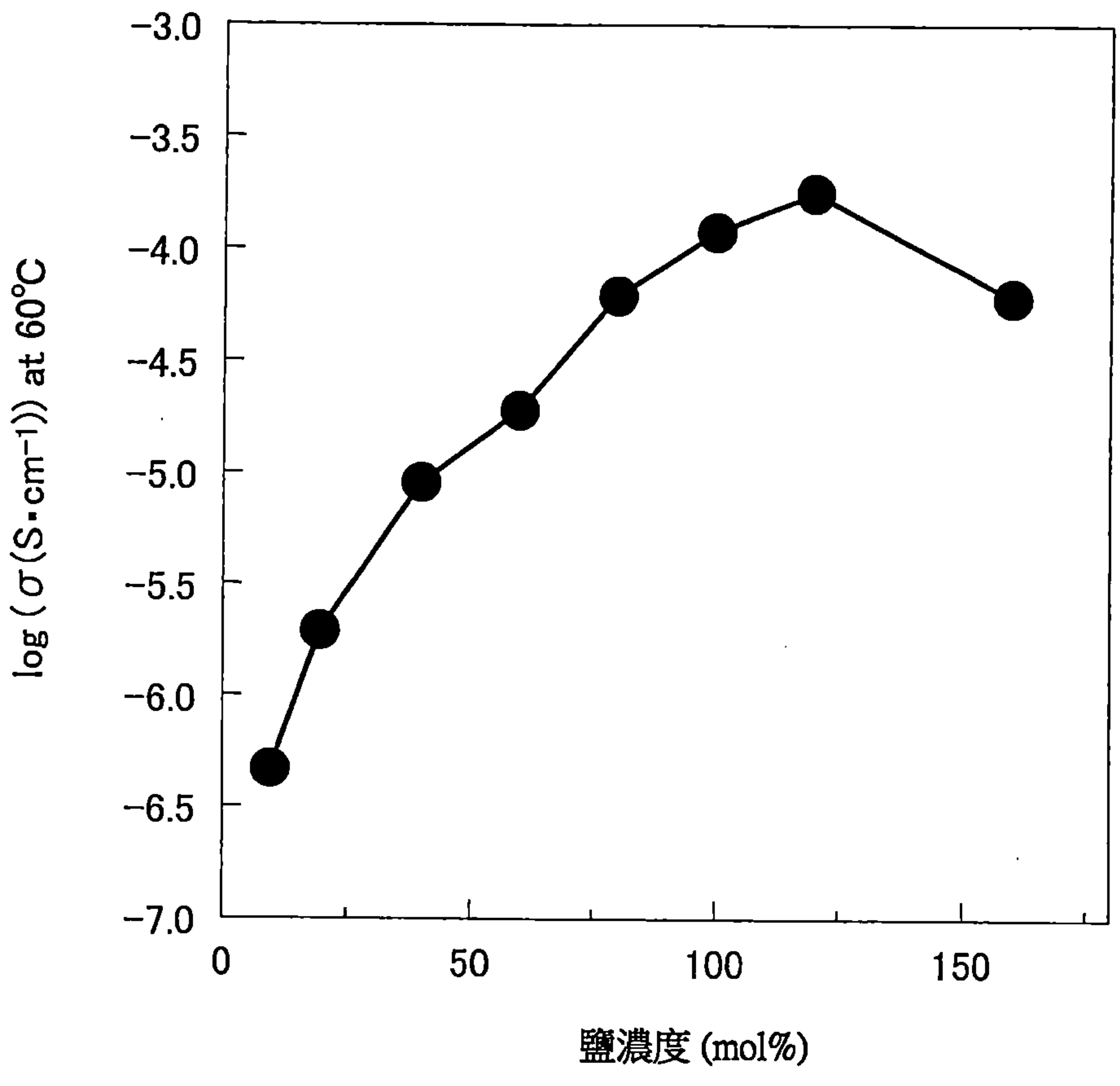
第 17 圖



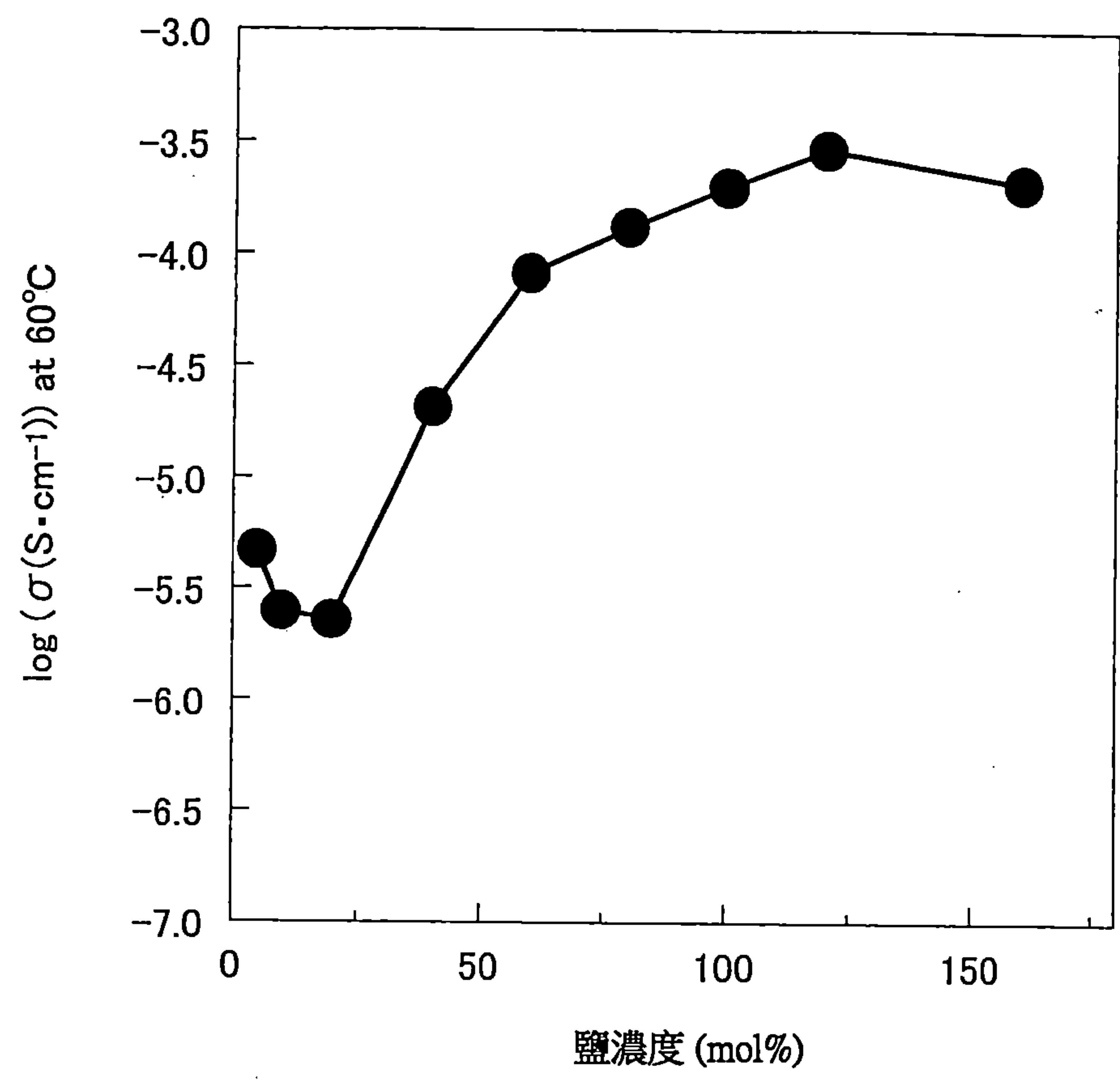
第 18 圖



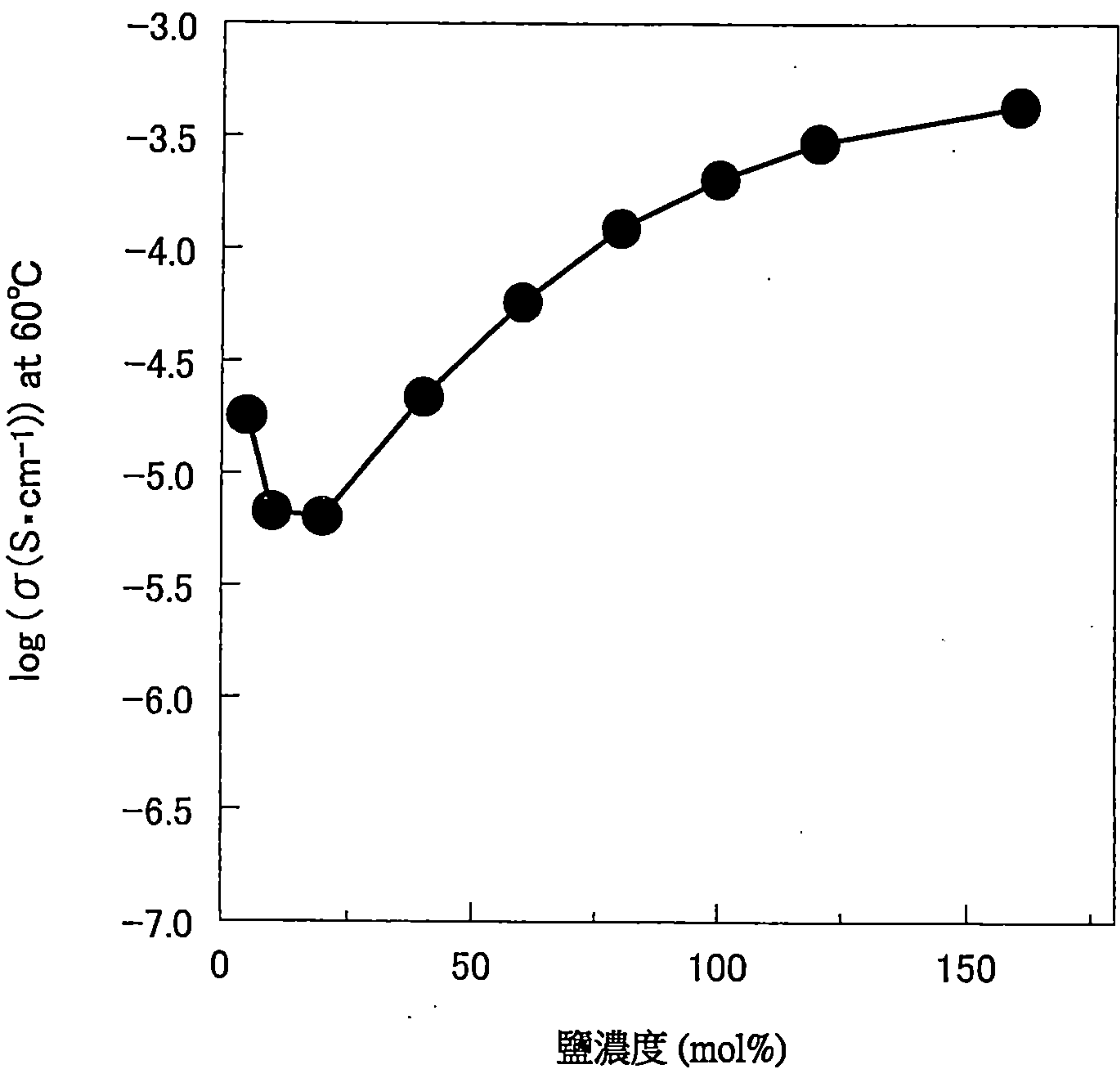
第 19 圖



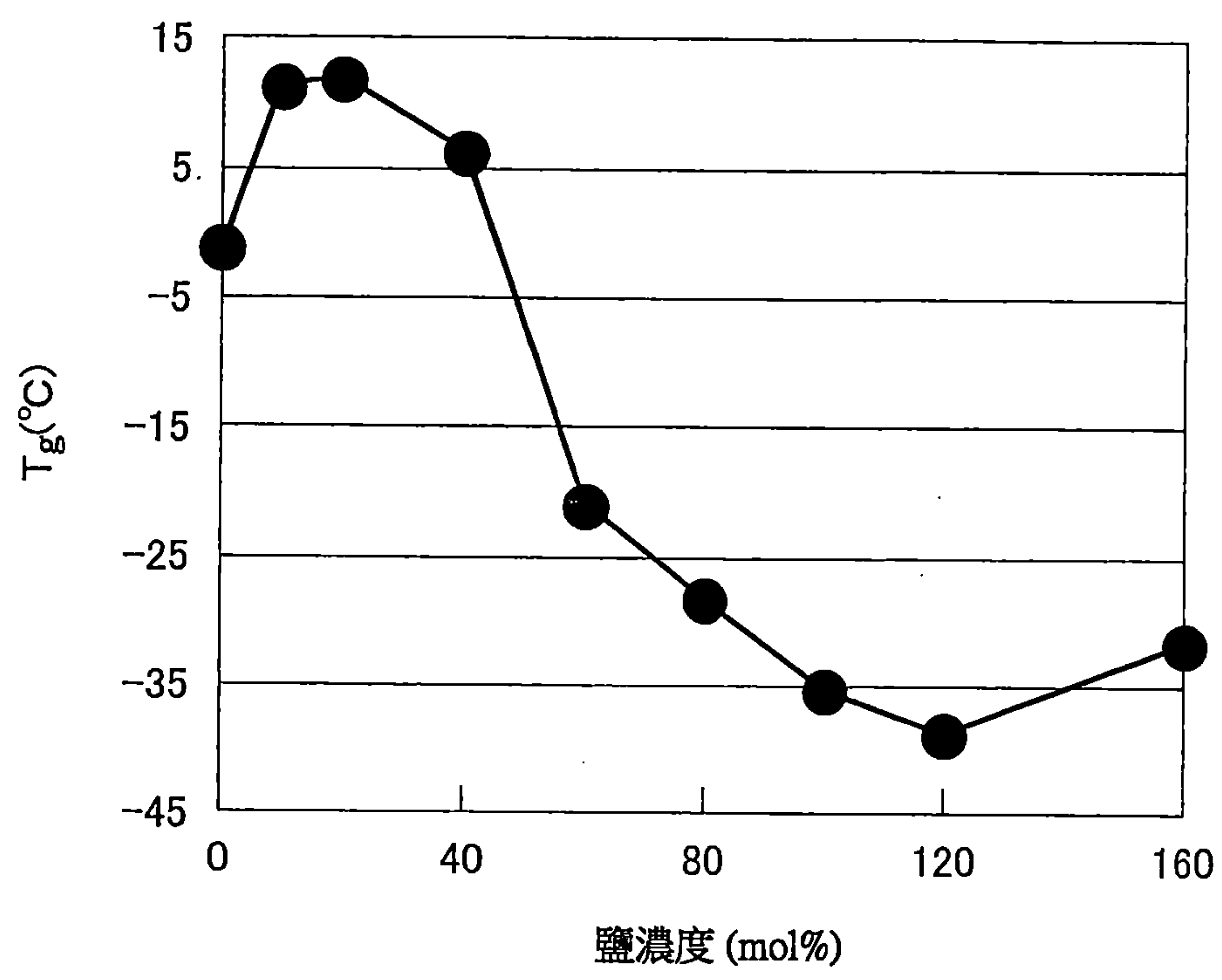
第 20 圖



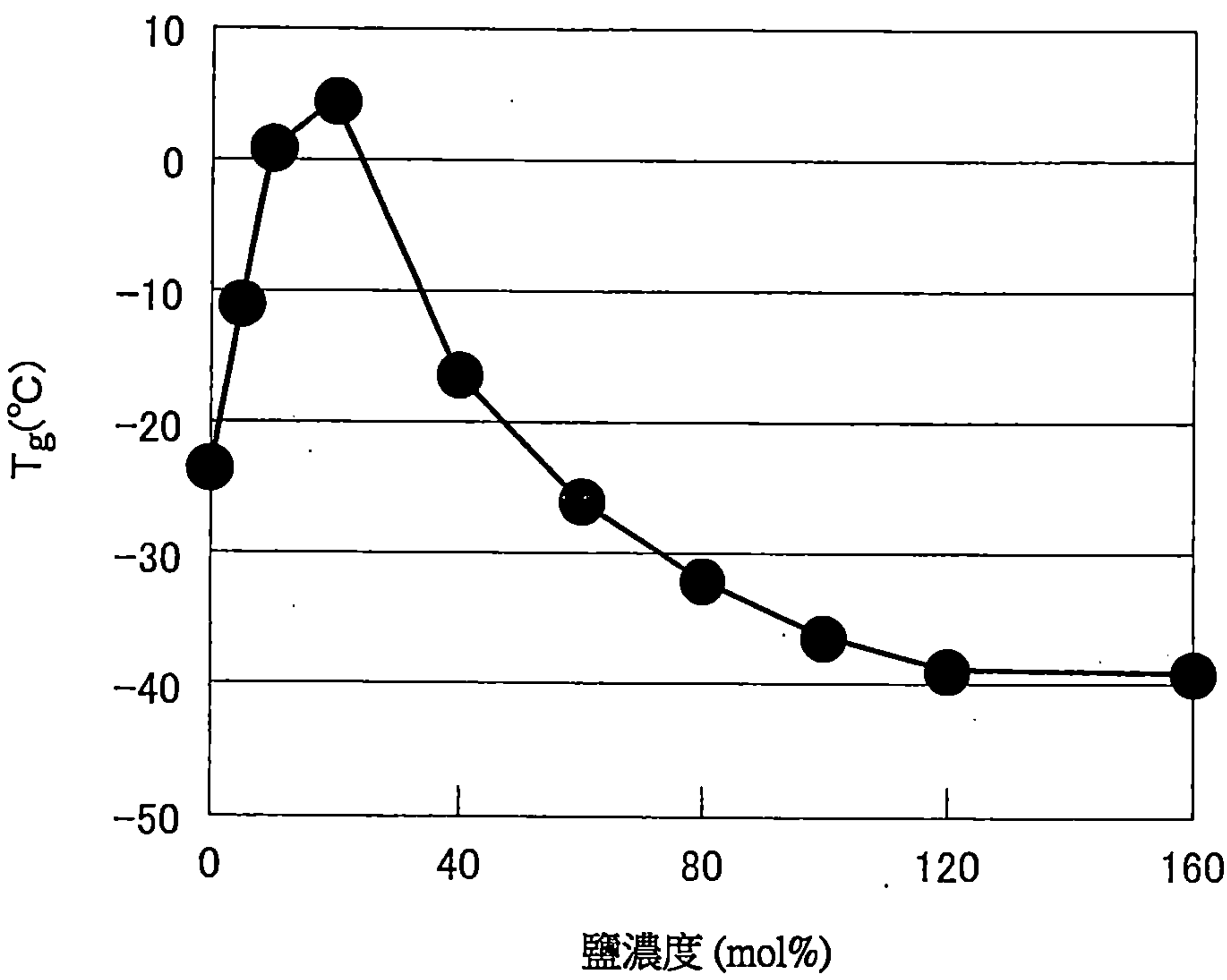
第 21 圖



第 22 圖



第 23 圖



第 24 圖

