



(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 I877820 B

(45)公告日：中華民國 114 (2025) 年 03 月 21 日

(21)申請案號：112138133

(22)申請日：中華民國 112 (2023) 年 10 月 04 日

(51)Int. Cl. : H01M10/0565(2010.01)

H01M10/0525(2010.01)

(30)優先權：2022/10/05 南韓

10-2022-0127083

(71)申請人：南韓商可隆股份有限公司(南韓) KOLON INDUSTRIES, INC. (KR)

南韓

高麗大學校產學協力團(南韓) KOREA UNIVERSITY RESEARCH AND BUSINESS FOUNDATION (KR)

南韓

(72)發明人：文正烈 MOON, JEONG YEOL (KR)；崔涵率 CHOE, HAN SOL (KR)；金信 KIM, SHIN (KR)；徐知勳 SEO, JI HUN (KR)；金彬佳嵐 KIM, BIT GA RAM (KR)

(74)代理人：鄭婷文；詹富閔

(56)參考文獻：

CN 105470513A

審查人員：李嘉修

申請專利範圍項數：8 項 圖式數：5 共 39 頁

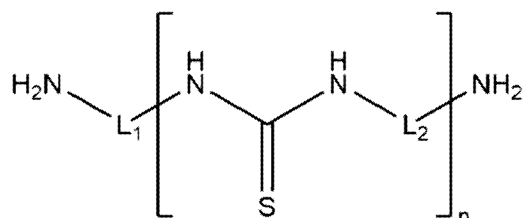
(54)名稱

固態電解質組成物、以該組成物形成的固態電解質以及包括相同電解質之鋰二次電池

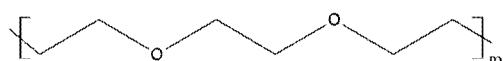
(57)摘要

根據本發明之固態電解質組成物包括由以下化學式 1 表示之胺系化合物、多官能異氰酸酯、及鋰鹽，其中，上述鋰鹽之含量為基於 100 重量份胺系化合物的 40 至 80 重量份。

[化學式 1]



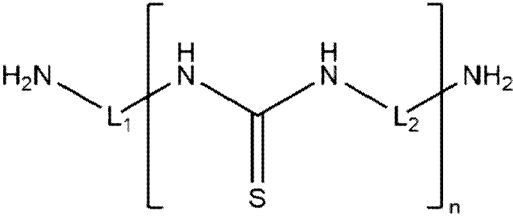
在上述化學式 1 中， L_1 和 L_2 各自獨立地包括選自 C_1 - C_{12} 亞烷基或雜亞烷基、 C_3 - C_{16} 環亞烷基或環雜亞烷基、 C_6 - C_{16} 亞芳基或亞雜芳基、以及



中的至少一種，並且上述 n 為 1 至 5000 範圍內的自然數， m 為 1 至 200 範圍內的自然數。

A solid electrolyte composition including an amine compound represented by the following Chemical Formula 1, a polyfunctional isocyanate, and a lithium salt is provided, wherein a content of the lithium salt is 40 to 80 parts by weight based on 100 parts by weight of the amine compound.

[Chemical formula 1]

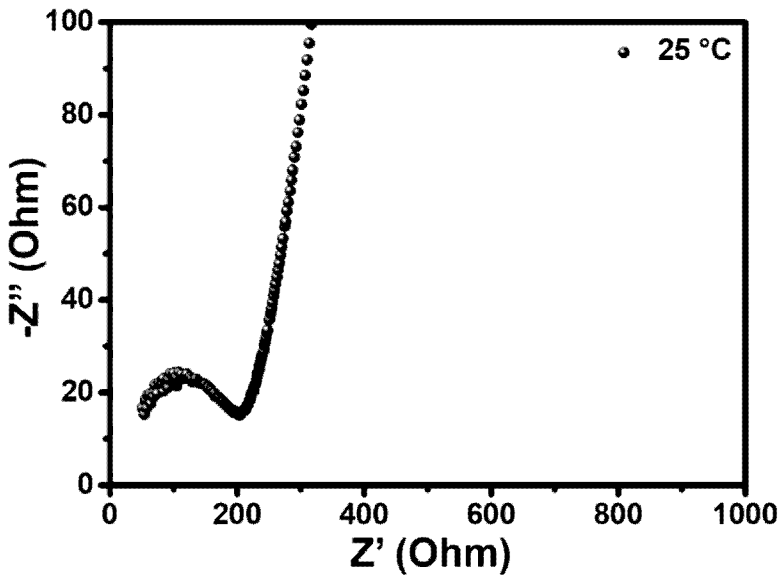


In the above Chemical Formula 1, L₁ and L₂ each independently include at least one of a group selected from C₁-C₁₂alkylene or heteroalkylene, C₃-C₁₆cycloalkylene or cycloheteroalkylene, C₆-C₁₆arylene or heteroarylene, and



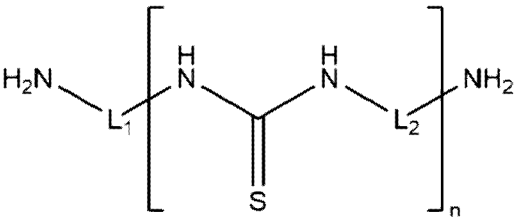
, and n is a natural number in the range of 1 to 5000, m is a natural number in the range of 1 to 200.

指定代表圖：



【圖1】

特徵化學式：





I877820

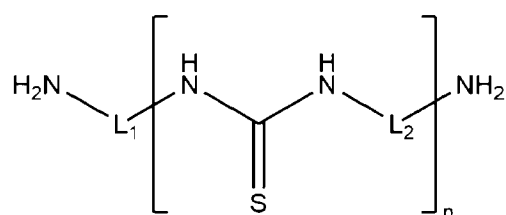
【發明摘要】

【中文發明名稱】固態電解質組成物、以該組成物形成的固態電解質以及包括相同電解質之鋰二次電池

【英文發明名稱】SOLID ELECTROLYTE COMPOSITION, SOLID ELECTROLYTE FORMED FROM THE COMPOSITION AND LITHIUM SECONDARY BATTERY INCLUDING THE SAME ELECTROLYTE

【中文】根據本發明之固態電解質組成物包括由以下化學式1表示之胺系化合物、多官能異氰酸酯、及鋰鹽，其中，上述鋰鹽之含量為基於100重量份胺系化合物的40至80重量份。

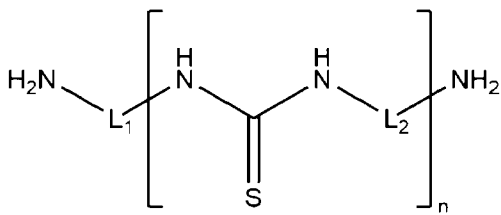
[化學式 1]

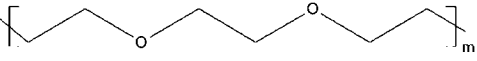


在上述化學式1中，L₁和L₂各自獨立地包括選自C₁-C₁₂亞烷基或雜亞烷基、C₃-C₁₆環亞烷基或環雜亞烷基、C₆-C₁₆亞芳基或亞雜芳基、以及 $\left[\text{---CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O---} \right]_m$ 中的至少一種，並且上述n為1至500範圍內的自然數，m為1至200範圍內的自然數。

【英文】 A solid electrolyte composition including an amine compound represented by the following Chemical Formula 1, a polyfunctional isocyanate, and a lithium salt is provided, wherein a content of the lithium salt is 40 to 80 parts by weight based on 100 parts by weight of the amine compound.

[Chemical formula 1]

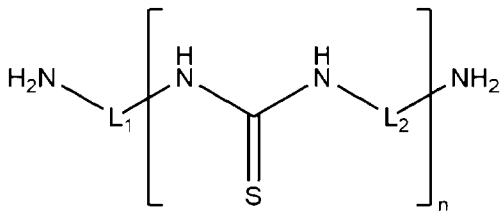


In the above Chemical Formula 1, L₁ and L₂ each independently include at least one of a group selected from C₁-C₁₂ alkylene or heteroalkylene, C₃-C₁₆ cycloalkylene or cycloheteroalkylene, C₆-C₁₆ arylene or heteroarylene, and , and n is a natural number in the range of 1 to 5000, m is a natural number in the range of 1 to 200.

【指定代表圖】 圖1。

【代表圖之符號簡單說明】 無

【特徵化學式】



【發明說明書】

【中文發明名稱】固態電解質組成物、以該組成物形成的固態電解質以及包括相同電解質之鋰二次電池

【英文發明名稱】SOLID ELECTROLYTE COMPOSITION, SOLID ELECTROLYTE FORMED FROM THE COMPOSITION AND LITHIUM SECONDARY BATTERY INCLUDING THE SAME ELECTROLYTE

【技術領域】

【0001】本發明係關於一種固態電解質組成物、以該組成物形成的固態電解質以及包括相同電解質之鋰二次電池，具體係關於一種固態電解質與構成該固態電解質的組成物、及包括該固態電解質的鋰二次電池，上述固態電解質的特徵在於，由於抑制低溫下的結晶而使二次電池的低溫輸出特性得到改善，並使電化學穩定性得到提高。

【先前技術】

【0002】目前為提高鋰離子電池的能量密度而探索著各種方案，其中之一就是在陰極使用鋰金屬。然而，使用鋰金屬陰極的鋰離子電池因在充電/放電時產生的鋰樹枝狀結晶（dendrite）而存在電池性能顯著下降的問題。此外，現有的鋰離子電池由於使用易燃液體電解質，存在電池穩定性低的問題。為改善這一點，針對使用具有高

離子導電率和高電化學穩定性之固態電解質的全固態電池（solid-state battery）的研發正在積極進行。

【0003】一般而言，在全固態電池中，主要將以環氧乙烷為基本單元的均聚物或者共聚物線性聚合物或交聯聚合物用作離子導電聚合物，這種聚合物在低溫下容易結晶且離子導電率較低，因此降低全固態電池的輸出特性和電化學特性。

【0004】因此，需要研發一種低溫下的輸出特性得到改善且離子導電率優異的固態電解質。

[先前技術文獻]

[專利文獻]韓國專利公開號 10-2023-0018141(2023.02.07.)

【發明內容】

【0005】[發明所欲解決之問題]

【0006】本發明之旨在解決上述問題,本發明所欲解決之問題在於提供一種固態電解質組成物、以該組成物形成的固態電解質,上述固態電解質組成物中的鋰離子遷移率得到改善,離子導電率因低溫下的結晶得到抑制而優異,並且電化學穩定性優異。

【0007】本發明之問題在於提供一種鋰二次電池,透過引入固態電解質,其在低溫下的輸出特性優異且電化學穩定性及安全性優異。

【0008】[解決問題之技術手段]

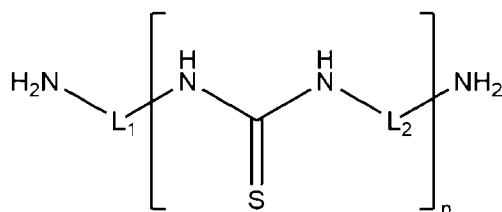
【0009】為解決上述問題，本發明提供一種固態電解質組成物，其包括：由以下化學式 1 表示的胺系化合物；

【0010】多官能異氰酸酯；及

【0011】鋰鹽，其中，

【0012】上述鋰鹽的含量為基於 100 重量份胺系化合物的 40 至 80 重量份。

【0013】[化學式 1]



【0014】

【0015】在上述化學式 1 中， L_1 和 L_2 各自獨立地包括選自 C_1 - C_{12} 亞烷基或雜亞烷基、 C_3 - C_{16} 環亞烷基或環雜亞烷基、 C_6 - C_{16} 亞芳基或亞雜芳基、以及<<img1>>中的至少一種，並且上述 n 為 1 至 500 範圍內的自然數， m 為 1 至 200 範圍內的自然數。

【0016】此時，上述多官能異氰酸酯可以是選自由三苯甲烷-4,4,4-三異氰酸酯 (Triphenylmethane-4,4,4-triisocyanate)、1,3,5-三異氰酸根合-2-甲基苯 (1,3,5-Triisocyanato-2-methylbenzene)、三(6-異氰酸己基)異氰脲酸酯 (Tris(6-isocyanatohexyl) isocyanurate)、1,3,5-三異氰酸根合-2,4,6-三甲基苯 (1,3,5-triisocyanato-2,4,6-trimethylbenzene)、和聚(六亞甲基二異氰酸酯) (Poly(hexamethylene diisocyanate)) 組成的組中的一種或多種。

【0017】此外，上述多官能異氰酸酯的含量可以是基於 100 重量份胺系化合物的 5 至 20 重量份。

【0018】另一方面，上述鋰鹽可以包括選自由 LiTFSI (Lithium B

is(trifluoromethanesulfonyl)imide)、 LiClO_4 (Lithium perchlorate)、 LiNO_3 (Lithium nitrate)、及 LiPF_6 (Lithium hexafluorophosphate) 組成的組中的一種或多種。

【0019】本發明還可以提供一種包括上述固態電解質組成物之固化產物的固態電解質。

【0020】在一個示例中，根據本發明之固態電解質在根據透過膨脹法 (Dilatometry) 測量的溫度之熱應變 (Strain) 曲線中，具有至少 2 個拐點。

【0021】

【0022】在另一個示例中，根據本發明之固態電解質可具有比透過膨脹法測量的玻璃轉移溫度 (T_g , Glass transition temperature) 更高的拓樸凍結轉變溫度 (T_v , topology freezing transition temperature)。

【0023】在本發明的一個實施方式中，可以提供一種包括上述固態電解質、陽極和陰極的鋰二次電池。

【0024】[發明之效果]

【0025】根據本發明之固態聚合物電解質的結晶受到抑制，由此鋰離子的遷移率得到改善、離子導電率得到提高，並且電化學穩定性優異，因此有助於提高鋰二次電池的穩定性和輸出。

【0026】根據本發明之鋰二次電池在低溫下的輸出特性優異，並且電化學穩定性和安全性優異，因此具有可適用於電動汽車等的特性。

【圖式簡單說明】**【0027】**

圖 1 為表示實施例 1 中固態電解質之奈奎斯特圖（Nyquist plot）的圖。

圖 2 為表示在實施例 1 中製造的固態電解質之 LSV 測量結果的圖。

圖 3 為表示實施例 1 之 LTN 測量結果的圖。

圖 4 為表示針對實施例 1 中固態電解質，根據透過膨脹法（Dilatometry）測量的溫度之熱應變（Strain）曲線的圖。

圖 5 為表示實驗例 2 中實驗結果的圖。

【實施方式】

【0028】 在更詳細描述本發明之前，定義本說明書所用之術語的含義。

【0029】 如本文所用，「烷基（alkyl group）」是指一價脂肪族烴基。上述烷基包括直鏈（unbranched）和支鏈（branched）。當指定具有特定碳數的烷基時，可意指涵蓋具有上述碳數的所有幾何異構體。因此，例如，「丁基（butyl）」可意指涵蓋正丁基、仲丁基、異丁基、叔丁基和環丁基，並且「丙基（propyl）」可意指涵蓋正丙基、異丁基和環丁基。上述烷基的實例包括選自由甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、正戊基和正己基組成的組中的一種或

多種，但不限於此。

【0030】如本文所用，「環烷基」是指一價脂肪族環狀烴基。上述環烷基可包括例如選自由環丁基、環戊基、環己基、環庚基、環辛基、環壬基及環癸基組成的組中的一種或多種，但不限於此。

【0031】此外，如本文所用，「亞烷基 (alkylene group)」是指二價脂肪族烴基。上述亞烷基表示例如選自亞甲基、亞乙基、亞丙基、亞丁基、亞戊基、亞己基中的一種。然而，不必然僅限於此。

【0032】如本文所用，「亞環烷基 (cycloalkylene group)」是指二價脂肪族環狀烴基。與二價鍵結鍵的位置無關。例如，可選自由 1,2-亞環烷基、1,3-亞環烷基、1,4-亞環烷基和 1,5-亞環烷基組成的組。上述亞環烷基例如可為選自 1,2-亞環丁基、1,3-亞環丁基、1,2-亞環戊基、1,3-亞環戊基、1,2-亞環己基、1,3-亞環己基、1,4-亞環己基、1,2-亞環庚基、1,3-亞環庚基、1,4-亞環庚基、1,2-亞環辛基、1,3-亞環辛基、1,4-亞環辛基和 1,5-亞環辛基中的一種，但不限於此。

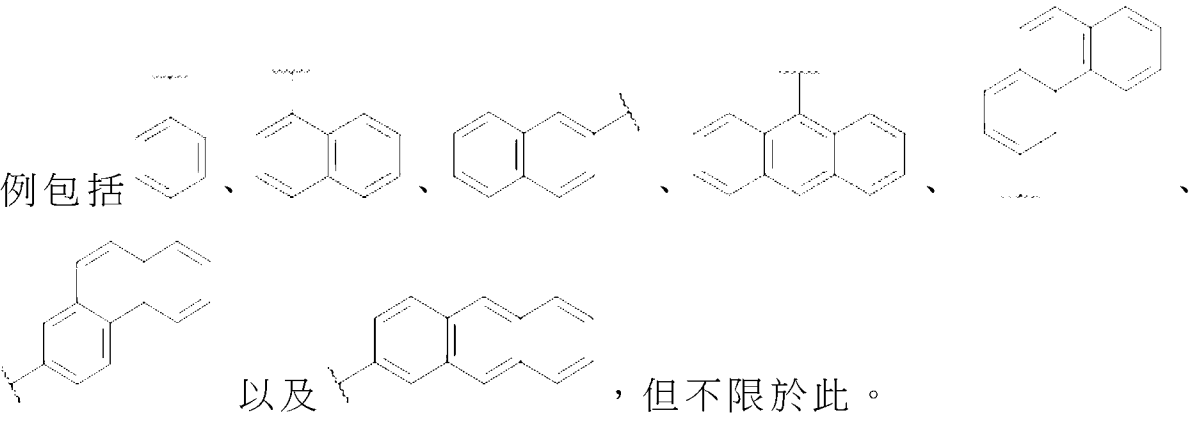
【0033】如本文所用，「雜烷基 (heteroalkyl group)」是指烷基碳鏈中的一個或多個碳原子被雜原子取代。

【0034】如本文所用，「雜亞烷基 (heteroalkylene group)」是指亞烷基碳鏈中的一個或多個碳原子被雜原子取代。另外， $C_a \sim C_b$ 的雜亞烷基是指雜亞烷基中具有 a 個至 b 個碳原子的雜亞烷基。

【0035】如本文所用，「雜亞環烷基 (cycloheteroalkylene group)」是指環烷基碳鏈中的一個或多個碳原子被雜原子取代。

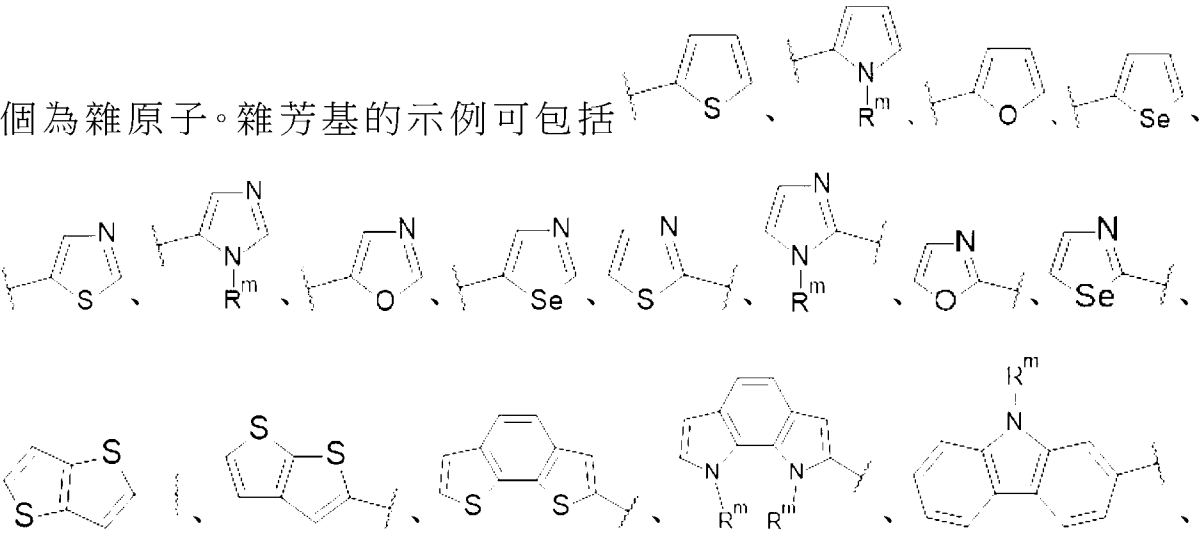
【0036】如本文所用，「雜原子」可以指除碳和氫之外的原子，例如可包括氧、氮或硫等，但不限於此。

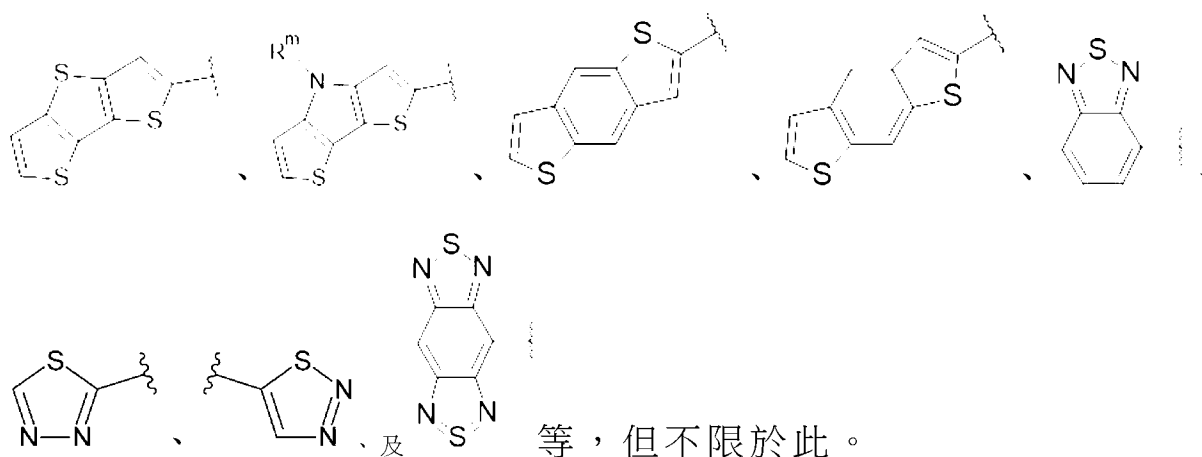
【0037】如本文所用，「芳基 (aryl group)」是指作為一價共價 π 電子系統的芳族取代基，包括單環或 2 環以上的多環，並且環的全部元素均由碳構成。芳基均包括取代或為取代之芳基。芳基的實



【0038】如本文所用，「亞芳基 (arylene group)」是指作為二價芳族取代基，在上述芳基中進一步具有一個鍵結鍵的型態。

【0039】如本文所用，「雜芳基 (heteroaryl group)」是指作為具有一價共價 π 電子系統的芳族取代基，形成環之原子中的至少一





【0040】其中，R^m為 H、C₁₋₂₀ 烷基或 C₃ 至 C₁₄ 雜芳基。

【0041】另外，如本文所用，「亞雜芳基（heteroarylene group）」是指具有 2 價共價 π 電子系統的芳族取代基，在上述雜芳基中進一步具有 1 個鍵結鍵的形態。

【0042】另外，如本文所用，「**vitrimers**」是指均表現出熱固性聚合物之化學穩定性以及熱塑性聚合物之加工性的物質。

【0043】如本文所用拓樸凍結轉變溫度 (T_v) 是指在「**vitrimers**」中急速發生動態可逆反應的溫度，在 T_v 或更高溫度下，拓樸可以重新排列，而在低於 T_v 的溫度下，動態可逆反應進行得非常緩慢，因此會具有典型的熱固性。

【0044】 以下，參考具體實施方式進一步詳細說明本發明。這並非旨在將本說明書所述的技術限制於特定實施例，而應理解為包括對本發明實施例的各種修改、等同物和/或替代物。對於附圖的描述，對相似的構成要素可以使用相似的附符號。

【0045】此外，為了在附圖中清楚地描述本發明，省略了與描述無關的部分，並且放大了厚度以清楚地表達各個層和區域，可以對在

同一構思範圍內具有相同功能的構成要素使用相同的符號進行描述。

【0046】如本文所用，諸如「具有」、「可以具有」、「包括」、或「可以包括」等表述指代該特徵（例如：數值、功能、操作、或部件等構成要素）存在，而不排除另外的特徵存在。

【0047】如本文所用，諸如「A 或 B」、「A 或/和 B 中的至少一個」、或「A 或/和 B 中的一個或多個」等表述可以包括一同所列項目之所有可能的組合。例如，「A 或 B」、「A 和 B 中的至少一個」、或「A 或 B 中的至少一個」可以指代（1）包括至少一個 A，（2）包括至少一個 B，或（3）均包括至少一個 A 和至少一個 B 的所有情況。

【0048】以下，詳細說明本發明之技術特徵和效果。

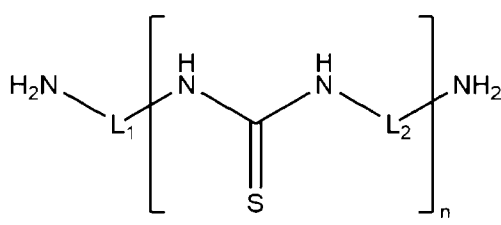
【0049】1. 固態電解質組成物

【0050】本發明人為解決先前的全固態電池用固態電解質中因離子導電聚合物在低溫下結晶而離子導電率於低溫下顯著下降等二次電池輸出變差的問題研發了本發明。

【0051】在本發明的一個實施方式中，根據本發明之固態電解質組成物可以包括由以下化學式 1 表示之胺系化合物、多官能異氰酸酯、及鋰鹽，其中，上述鋰鹽之含量為基於 100 重量份胺系化合物的 40 至 80 重量份。

【0052】[化學式 1]

【0053】



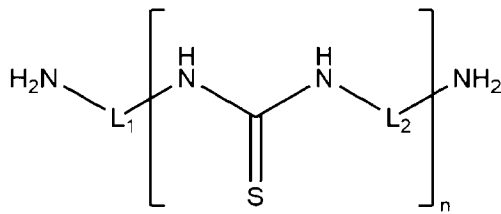
【0054】

【0055】 在上述化學式 1 中，L₁ 和 L₂ 各自獨立地包括選自 C₁-C₁₂ 亞烷基或雜亞烷基、C₃-C₁₆ 環亞烷基或環雜亞烷基、C₆-C₁₆ 亞芳基或亞雜芳基、以及 $\left[\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---O---CH}_2\text{---CH}_2\text{---O---CH}_2\text{---CH}_2\text{---} \right]_m$ 中的至少一種，並且上述 n 為 1 至 5000 範圍內的自然數，m 為 1 至 200 範圍內的自然數。

【0056】 1) 胺系化合物

【0057】 根據本發明之固態電解質可以包括由以下化學式 1 表示的胺系化合物。

【0058】 [化學式 1]



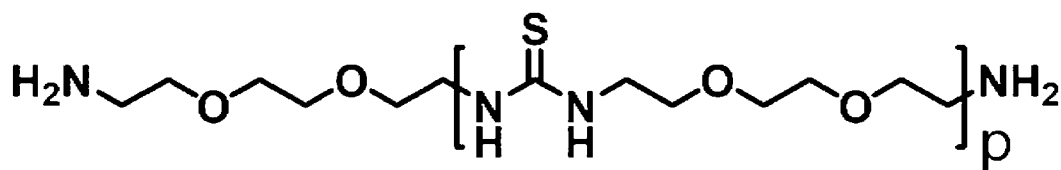
【0059】

【0060】 在上述化學式 1 中，L₁ 和 L₂ 各自獨立地包括選自 C₁-C₁₂ 亞烷基或雜亞烷基、C₃-C₁₆ 環亞烷基或環雜亞烷基、C₆-C₁₆ 亞芳基或亞雜芳基、以及 $\left[\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---O---CH}_2\text{---CH}_2\text{---O---CH}_2\text{---CH}_2\text{---} \right]_m$ 中的至少一種，並且上述 n 為 1 至 5000 範圍內的自然數，m 為 1 至 200 範圍內的自然數。

【0061】 在上述化學式 1 中，L₁ 與 L₂ 較佳可以是 $\left[\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---O---CH}_2\text{---CH}_2\text{---O---CH}_2\text{---CH}_2\text{---} \right]_m$ ，上述 n 為 20 至 3000 範圍內的自然數，m 為 1 至 10 範圍內的自然數。

【0062】 上述胺系化合物最佳可由以下化學式 2 表示。

【0063】 [化學式 2]



【0064】

【0065】 上述化學式 2 中的 p 可以是 1 至 5000 範圍內的自然數，較佳是 20 至 3000、更佳係 40 至 2000 範圍內的自然數。

【0066】 上述胺系化合物可以在主鏈中包括硫脲結構。上述硫脲結構可以透過與後述之固態電解質的雜原子的相互作用誘導非線性結構，並且可以形成能夠進行鍵交換的動態共價鍵。由此，由包括上述胺系化合物之固態電解質組成物形成的電解質可同時具有高柔韌性和優異的自修復特性。

【0067】 由上述化學式 1 表示的化合物之重均分子量可以為 1,000 至 1,000,000g/mol，較佳為 3,000 至 700,000g/mol，更佳為 5,000 至 400,000g/mol。

【0068】 當由上述化學式 1 表示的化合物之重均分子量小於 1,000 g/mol 時，作為固態電解質的機械物性下降，因而可能存在電解質的電化學穩定性下降的問題，當大於 1,000,000g/mol 時，電解質的離子導電率下降且低溫下的結晶溫度增加，因而可能存在電池輸出減少的問題。

【0069】 2) 多官能異氰酸酯

【0070】 根據本發明之固態電解質組成物可以包括多官能異氰酸

酯。上述多官能異氰酸酯可以透過與上述化學式 1 之化合物的胺基結合而形成脲鍵，並且透過多個脲鍵形成網狀結構。

【0071】 在本發明中，多官能異氰酸酯可以是選自由三苯甲烷-4,4,4-三異氰酸酯 (Triphenylmethane-4,4,4-triisocyanate)、1,3,5-三異氰酸根合-2-甲基苯 (1,3,5-Triisocyanato-2-methylbenzene)、三(6-異氰酸己基)異氰脲酸酯 (Tris(6-isocyanatohexyl) isocyanurate)、1,3,5-三異氰酸根合-2,4,6-三甲基苯 (1,3,5-triisocyanato-2,4,6-trimethylbenzene)、和聚(六亞甲基二異氰酸酯) (Poly(hexamethylene diisocyanate)) 組成的組中的一種或多種，較佳是聚(六亞甲基二異氰酸酯)。

【0072】 在一個示例中，根據本發明之固態電解質組成物的多官能異氰酸酯可以是基於 100 重量份胺系化合物的 5 至 20 重量份，較佳為基於 100 重量份胺系化合物的 8 至 18 重量份，更佳為基於 100 重量份胺系化合物的 10 至 15 重量份。

【0073】 當上述多官能異氰酸酯之含量為基於 100 重量份胺系化合物的 5 重量份時，無法形成足夠的交聯網絡，因而可能無法形成固體上的電解質，當大於 20 重量份時，交聯密度變得過高，可能導致離子導電性變低。

【0074】 3) 鋰鹽

【0075】 上述鋰鹽可用作鋰二次電池中的電解質鹽。上述鋰鹽可作為傳遞離子的介質，並且包括鋰陽離子 (Li^+) 以及選自由 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 NO_3^- 、 $\text{N}(\text{CN})_2^-$ 、 ClO_4^- 、 BF_4^- 、 AlO_4^- 、 AlCl_4^- 、 PF_6^- 、 S

bF_6^- 、 AsF_6^- 、 $\text{BF}_2\text{C}_2\text{O}_4^-$ 、 BC_4O_8^- 、 $(\text{CF}_3)_2\text{PF}_4^-$ 、 $(\text{CF}_3)_3\text{PF}_3^-$ 、 $(\text{CF}_3)_4\text{PF}_2^-$ 、 $(\text{CF}_3)_5\text{PF}^-$ 、 $(\text{CF}_3)_6\text{P}^-$ 、 CF_3SO_3^- 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3^-$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_3^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $(\text{FSO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_3)_2\text{CO}^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{CH}^-$ 、 $(\text{SF}_5)_3\text{C}^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_3^-$ 、 CF_3CO_2^- 、 CH_3CO_2^- 、 SCN^- 以及 $(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ ，組成的組中的一種或多種陰離子，但不必然僅限於此。

【0076】上述鋰鹽示例可以包括選自由 LiTFSI (Lithium Bis(trifluoromethanesulfonyl)imide)、 LiClO_4 (Lithium perchlorate)、 LiNO_3 (Lithium nitrate)、及 LiPF_6 (Lithium hexafluorophosphate) 等組成的組中的一種或多種，但不限於此。

【0077】上述鋰鹽的含量可為基於 100 重量份胺系化合物的 40 至 80 重量份，較佳為 45 至 75 重量份，更佳為 60 至 70 重量份。

【0078】本發明的固態聚合物電解質組成物包括上述範圍之含量的鋰鹽，因此可透過固態聚合物電解質組成物中的鋰陽離子增加而確保高的鋰陽離子 (Li) 之離子傳遞特性 (即，陽離子轉移率 (transference number))，並實現鋰離子的擴散電阻降低效果，從而改善循環容量特性。

【0079】在本發明中，當鋰鹽含量小於基於 100 重量份胺系化合物的 40 重量份時，因相對低的鋰含量而難以確保鋰離子足夠的離子導電率。此外，當鋰鹽含量大於基於胺系化合物的 80 重量份時，鋰鹽無法溶劑化於聚合物基質中，並且存在大量的形成離子對的鋰鹽，由此效果無法顯著提高且不利於經濟性，因此較佳係在上述含量範圍內根據目的適當調整。

【0080】 4) 溶劑

【0081】 在本發明的一個較佳實施例中，上述固態聚合物電解質組合物可以進一步包括有機溶劑，以調節黏度或提高所用單體之間的溶解度。可使用的有機溶劑包括四氫呋喃（THF）、2-甲基四氫呋喃、二甲基甲醯胺（DMF）、乙腈、N-甲基-2-吡咯烷酮（NMP）、二甲基亞砜（DMSO）、二甲基乙醯胺（DMAc）、二氯甲烷、丙酮、異丙醇、甲乙酮（MEK）等，但不必然限於此，可以選取其中的一種或多種來使用。

【0082】 5) 催化劑

【0083】 在一個示例中，根據本發明之固態電解質組成物可以進一步包括催化劑，並且上述催化劑可以是鹼催化劑。

【0084】 上述鹼催化劑的示例包括選自由二月桂酸二丁基錫（Dibutyltin dilaurate）、1,5,7-三氮雜雙環[4.4.0]癸-5-烯（1,5,7-Triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ene，TBD）、1,8-二氮雜二環[5.4.0]十一碳-7-烯（1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene，DBU）、1,5-二氮雜二環[4.3.0]壬-5-烯（1,5-Diazabicyclo(4.3.0)non-5-ene，DBN）、4-二甲氨基吡啶（4-Dimethylaminopyridine，DMAP）、三乙胺（Triethylamine，TEA）、三丁胺（Tributylamine，TBA）、三辛胺（Triocetylamine，TOA）組成的組中的一種或多種，但不限於此。

【0085】 當根據本發明之固態電解質組成物包括鹼催化劑時，上述鹼催化劑的含量可為基於總組成物的 0.1 重量%至 5 重量%的範圍。

【0086】 2. 固態電解質

【0087】此外，本發明提供一種包括上述固態電解質組成物之固化產物的固態電解質。

【0088】在一個示例中，根據本發明之固態電解質在根據透過膨脹法（Dilatometry）測量的溫度之熱應變（Strain）曲線中，具有至少 2 個拐點。

【0089】如上所述，根據本發明之固態電解質可包括透過態鍵結形成的網絡結構，因此，根據本發明之固態電解質可具有與常規熱固性聚合物不同的特性。作為其中之一，根據本發明之固態電解質可以具有兩個轉移溫度。圖 4 為表示針對根據本發明之實施例的固態電解質，根據透過膨脹法（Dilatometry）測量的溫度之熱應變（Strain）曲線。如圖 4 所示，根據本發明之固態電解質在根據透過膨脹法（Dilatometry）測量的溫度之熱應變（Strain）曲線中，可具有 2 個拐點。

【0090】上述拐點可以意味著根據本發明之固態電解質在不同溫度下具有明顯的物性，並且可以意味著其具有兩個轉移溫度。其中一個可為玻璃轉移溫度（ T_g ），即聚合物鏈發生鏈段運動而在剛性狀態轉變為可成型狀態的溫度，另一個可為拓樸凍結轉變溫度（ T_v ），即因發生急速鍵交換而使聚合物從黏彈性固體轉變為液體的溫度。根據本發明之固態電解質具有拓樸凍結轉變溫度（ T_v ），即可具有所謂的 Vitrimer 的特性，並且與高離子導電率同時具有自修復能力。

【0091】此外，如圖 4 所示，在透過膨脹法測量的玻璃轉移溫度（ T

g，Glass transition temperature）與拓樸凍結轉變溫度（ T_v ，topology freezing transition temperature）之間的關係中，根據本發明之固態電解質的拓樸凍結轉變溫度（ T_v ）可以高於玻璃轉移溫度（ T_g ）。

【0092】製造上述固態聚合物的方法無特別限制，可以透過本領域公知的方法使上述組合物中的單體聚合、交聯，由此固化組合物。

【0093】具體為，可透過將上述固態電解質組成物塗佈在膜或電極表面，並透過照射紫外線來固化上述固態電解質組成物，或透過熱處理經固化步驟製造固態電解質。

【0094】作為塗佈方法，可以使用狹縫式塗佈、凹版印刷塗佈、旋轉塗佈、直噴塗佈、滾筒式塗佈、鑄塗型塗佈、網版印刷、噴墨印刷等公知的塗佈方法。

【0095】透過這種方法製造出的根據本發明之固態電解質在低溫下也可以表現出高離子導電率。

【0096】4. 鋰二次電池

【0097】此外，本發明提供一種鋰二次電池，其包括：陽極；陰極；及包括根據本發明之固態電解質。

【0098】上述鋰二次電池可以透過本技術領域公知的常規方法來製造。例如，可以透過在陽極上塗佈上述固態電解質組成物後固化上述組成物並堆疊陰極來進行製造。

【0099】1) 陽極

【0100】陽極集電體無特別限制，只要不引起該電池的化學變化且

具有導電性即可，例如，可使用不銹鋼、鋁、鎳、鈦、焙碳，或在鋁或不銹鋼表面上用碳、鎳、鈦、銀等進行處理的集電體。

【0101】上述陽極活性物質是能夠可逆遷入及遷出鋰的化合物，具體可為包括鈷、錳、鎳或鋁等一種或多種金屬和鋰的鋰複合金屬氧化物。更具體地，上述鋰複合金屬氧化物包括鋰錳系氧化物（例如， LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 等）、鋰鈷系氧化物（例如， LiCoO_2 等）、鋰鎳系氧化物（例如， LiNiO_2 等），鋰鎳錳系氧化物（例如， $\text{LiNi}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ （其中 $0 < y < 1$ ）、 $\text{LiMn}_{2-z}\text{Ni}_z\text{O}_4$ （其中 $0 < z < 2$ ）等）、鋰鎳鈷系氧化物（例如， $\text{LiNi}_{1-y_1}\text{Co}_{y_1}\text{O}_2$ （其中， $0 < y_1 < 1$ ）等）、鋰錳鈷系氧化物（例如， $\text{LiCo}_{1-y_2}\text{Mn}_{y_2}\text{O}_2$ （其中， $0 < y_2 < 1$ ）、 $\text{LiMn}_{2-z_1}\text{Co}_{z_1}\text{O}_4$ （其中， $0 < z_1 < 2$ ）等）、鋰錳鈷系氧化物（例如， $\text{Li}(\text{Ni}_p\text{Co}_q\text{Mn}_{r_1})\text{O}_2$ （其中， $0 < p < 1$ 、 $0 < q < 1$ 、 $0 < r_1 < 1$ 、 $p+q+r_1=1$ ）或 $\text{Li}(\text{Ni}_{p_1}\text{Co}_{q_1}\text{Mn}_{r_2})\text{O}_4$ （其中， $0 < p_1 < 2$ 、 $0 < q_1 < 2$ 、 $0 < r_2 < 2$ 、 $p_1+q_1+r_2=2$ ）等），或鋰鎳鈷-過渡金屬（M）氧化物（例如， $\text{Li}(\text{Ni}_{p_2}\text{Co}_{q_2}\text{Mn}_{r_3}\text{M}_{s_2})\text{O}_2$ （其中，M 選自由 Al、Fe、V、Cr、Ti、Ta、Mg 和 Mo 組成的組， p_2 、 q_2 、 r_3 、 s_2 分別為獨立元素的原子分數且為 $0 < p_2 < 1$ 、 $0 < q_2 < 1$ 、 $0 < r_3 < 1$ 、 $0 < s_2 < 1$ 、 $p_2+q_2+r_3+s_2=1$ ）等，並且可以包括其中之任一種或兩種或多種化合物。

【0102】其中，為了提高電池的容量特性和穩定性，上述鋰複合金屬氧化物可為 LiCoO_2 、 LiMnO_2 、 LiNiO_2 、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.7}\text{Mn}_{0.15}\text{Co}_{0.15})\text{O}_2$ 、以及 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1})\text{O}_2$ 等，或

鋰鎳鈷鋁氧化物（例如， $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05})\text{O}_2$ 等）。

【0103】 上述陽極活性物質能夠以基於陽極漿料中固體成分總重量之 80 重量%至 99 重量%的量來包括。

【0104】 上述黏結劑是有助於活性物質和導電材料等的結合以及與集電體結合的成分，通常以基於陽極漿料中固體成分總重量之 1 至 30 重量%的量來添加。這種黏結劑的示例可包括聚偏二氟乙烯（PVDF）、聚乙烯醇、羧甲基纖維素（CMC）、澱粉、羥丙基纖維素、再生纖維素、聚乙烯吡咯烷酮、四氟乙烯、聚乙烯、聚丙烯、三元乙丙橡膠（EPDM）、磺化 EPDM、丁苯橡膠、氟橡膠、及各種共聚物。

【0105】 上述導電材料通常以基於陽極漿料中固體成分總重量之 1 至 30 重量%來添加。

【0106】 這種導電材料無特別限制，只要不引起該電池的化學變化且具有導電性即可，例如，可使用炭黑、乙炔黑（或 Denka Black）、科琴黑（Ketjen black）、槽黑（channel black）、爐黑（furnace black）、燈黑（lamp black）、熱碳黑（thermal black）等碳粉；晶體結構高度發展的天然石墨、人造石墨或石墨等石墨粉；碳纖維、金屬纖維等導電纖維；氟化碳、鋁、鎳粉等金屬粉末；氧化鋅、鈦酸鉀等導電晶鬚（Whisker）；氧化鈦等導電金屬氧化物；聚苯衍生物等導電材料等。

【0107】 上述陽極漿料可以包括溶劑。上述溶劑可以包括 NMP（N-methyl-2-pyrrolidone）等有機溶劑，並且在包括上述陽極活性物

質以及選擇性包括黏結劑和導電材料等時能夠以成為較佳黏度的量來使用。例如，包括陽極活性物質以及選擇性包括黏結劑和導電材料之漿料中的固體成分濃度能夠以 50 重量%至 95 重量%，較佳以 70 重量%至 90 重量%來包括。

【0108】 2) 陰極

【0109】 此外，上述陰極可以透過在陰極集電體上形成陰極合劑層來製造。上述陰極合劑層可以透過在陰極集電體上塗佈陰極活性物質、黏結劑、導電材料和溶劑等的陰極漿料後進行乾燥、壓延來形成。

【0110】 上述陰極集電體通常具有 3 至 500 μm 的厚度。這種陰極集電體無特別限制，只要不引起該電池的化學變化且具有高導電性即可，例如，可使用銅、不銹鋼、鋁、鎳、鈦、焙碳，或在銅或不銹鋼表面上用碳、鎳、鈦、銀等進行處理的集電體，以及鋁鎳合金等。此外，與陽極集電體相同地，可透過在表面形成微細的凹凸來強化陰極活性物質的黏合力，並且能夠以膜、片、箔、網、多孔體、發泡體、無紡布等各種形態使用。

【0111】 此外，上述陰極活性物質可包括選自由鋰金屬、能夠可逆遷入及遷出鋰的碳物質、金屬或這些金屬與鋰的合金、金屬複合氧化物、能夠摻雜和脫摻雜鋰的物質、以及過渡金屬氧化物組成的組中的至少一種。

【0112】 作為上述能夠可逆遷入及遷出鋰的碳物質，可以使用鋰離子二次電池中常用的任何碳系陰極活性物質而無特別限制，代表

性示例包括結晶碳、非晶碳或者可一同使用它們。作為上述結晶碳，可包括無定形、板狀、片狀、球狀或纖維狀的天然石墨或人造石墨等石墨，作為上述非晶碳，可包括軟碳（低溫焙碳）或硬碳、中間相瀝青碳化合物、煅燒焦炭等。

【0113】上述金屬複合氧化物可選自由 PbO 、 PbO_2 、 Pb_2O_3 、 Pb_3O_4 、 Sb_2O_3 、 Sb_2O_4 、 Sb_2O_5 、 GeO 、 GeO_2 、 Bi_2O_3 、 Bi_2O_4 、 Bi_2O_5 、 $\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1$)、 Li_xWO_2 ($0 \leq x \leq 1$)、以及 $\text{Sn}_x\text{Me}_{1-x}\text{Me}'_y\text{O}_z$ ($\text{Me} : \text{Mn}、\text{Fe}、\text{Pb}、\text{Ge} ; \text{Me}' : \text{Al}、\text{B}、\text{P}、\text{Si}、$ 週期表第 1、2 和 3 族元素、鹵素； $0 < x \leq 1 ; 1 \leq y \leq 3 ; 1 \leq z \leq 8$) 組成的組中。

【0114】上述能夠摻雜和脫摻雜鋰的物質可包括 Si 、 SiO_x ($0 < x \leq 2$)、 Si-Y 合金（上述 Y 為選自由鹼金屬、鹼土金屬、第 13 族元素、第 14 族元素、過渡金屬、稀土元素及其組合組成的組的元素，但不是 Si ）、 Sn 、 SnO_2 、 Sn-Y （上述 Y 為選自由鹼金屬、鹼土金屬、第 13 族元素、第 14 族元素、過渡金屬、稀土元素及其組合組成的組的元素，但不是 Sn ）等，並且也可以混合其中的至少一種和 SiO_2 來使用。上述元素 Y 可選自由 Mg 、 Ca 、 Sr 、 Ba 、 Ra 、 Sc 、 Y 、 Ti 、 Zr 、 Hf 、 Rf 、 V 、 Nb 、 Ta 、 Db 、 Cr 、 Mo 、 W 、 Sg 、 Tc 、 Re 、 Bh 、 Fe 、 Pb 、 Ru 、 Os 、 Hs 、 Rh 、 Ir 、 Pd 、 Pt 、 Cu 、 Ag 、 Au 、 Zn 、 Cd 、 B 、 Al 、 Ga 、 Sn 、 In 、 Ge 、 P 、 As 、 Sb 、 Bi 、 S 、 Se 、及其組合組成的組。

【0115】上述過渡金屬氧化物的示例可包括含鋰鈦複合氧化物（ LTO ）、氧化鈮、以及鋰鈮氧化物。

【0116】 上述陰極活性物質能夠以基於陰極漿料中固體成分總重量之 80 重量%至 99 重量%的量來包括。

【0117】 上述黏結劑是有助於導電材料、活性物質和集電體之間結合的成分，通常以基於陰極漿料中固體成分總重量之 1 至 30 重量%的量來添加。這種黏結劑的示例可包括聚偏二氟乙烯 (PVDF)、聚乙烯醇、羧甲基纖維素 (CMC)、澱粉、羟丙基纖維素、再生纖維素、聚乙烯吡咯烷酮、四氟乙烯、聚乙烯、聚丙烯、三元乙丙橡膠 (EPDM)、磺化 EPDM、丁苯橡膠、氟橡膠、及其各種共聚物。

【0118】 上述導電材料是用於進一步提高陰極活性物質導電性的成分，其能夠以基於陰極漿料中固體成分總重量的 1 至 20 重量%來添加。這種導電材料可使用與用於製造陽極時的導電材料相同或相異的材料，例如，可使用炭黑、乙炔黑 (或 Denka Black)、科琴黑 (Ketjen black)、槽黑 (channel black)、爐黑 (furnace black)、燈黑 (lamp black)、熱碳黑 (thermal black) 等碳粉；晶體結構高度發展的天然石墨、人造石墨或石墨等石墨粉；碳纖維、金屬纖維等導電纖維；氟化碳、鋁、鎳粉等金屬粉末；氧化鋅、鈦酸鉀等 導電晶鬚 (Whisker)；氧化鈦等導電金屬氧化物；聚苯衍生物等導電材料等。

【0119】 上述陰極漿料可進一步包括溶劑。上述溶劑可以包括 NMP、醇等有機溶劑，並且在包括上述陰極活性物質以及選擇性包括黏結劑和導電材料等時能夠以成為較佳黏度的量來使用。例如，包括陰極活性物質以及選擇性包括黏結劑和導電材料之漿料中的固

體成分濃度能夠以 50 重量%至 95 重量%，較佳以 70 重量%至 90 重量%來包括。

【0120】包括如上所述之陽極和陰極以及根據本發明之固態電解質的鋰二次電池的優點在於，保持固態聚合物電解質的電化學穩定性，並由於低溫下的電解質結晶被抑制而不使電池輸出大幅下降，同時保持優異的鋰離子遷移率和離子導電率。

【0121】以下透過具體實施例進一步詳細說明本發明。然而，這並不意味著本發明之範圍僅限於實施例的範圍，實施例僅為有助於理解的本發明之具體應用示例，本領域技術人員應理解可以透過在申請範圍中改變、刪除或添加來實現相同的技術思想。

【0122】製造例：合成硫脲化合物

【0123】將 50mL 的 DMF (N,N-Dimethylformamide, anhydrous) 和 15.5g 的 BAEE (1,2-bis(2-aminoethoxy)ethane) 依次加入放有磁力攪拌棒的小瓶中，然後在攪拌的同時加入 17.8g 的 TCDI (1,1'-Thiocarbonyldiimidazole)。密封燒瓶，保持 25°C 的同時攪拌 24 小時，然後用 100mL 的氯仿稀釋溶液並在過量的乙醚 (1.5L) 中沉澱。然後，重複 3 次溶解-沉澱過程。對已生成沉澱物進行脫氣並真空條件下以 140°C 乾燥過夜，得到黃色固體 (13g、65%、PTU)，所得固體的重均分子量為約 14,000g/mol。

【0124】實施例 1

【0125】透過在聚硫脲中添加異氰酸酯交聯劑和鋰鹽來製造了聚合物電解質。將在製造例中製造的 0.2g (100 重量份) 的 PTU 溶

解於 2mL 的 DMF 中，添加 0.025g (12.5 重量份) 的 PHDI (poly hexamethylene diisocyanate, viscosity 1,300-2,200 cP (25°C))、以及 0.001g 的 DD (Dibutyltin Dilaurate) 後攪拌均勻，然後添加 0.125g (62.5 重量份) 的 LiTFSI (Lithium Bis(trifluoromethanesulfonyl))。在鐵氟龍板 (2x4cm²) 中澆鑄上述溶液後，於 30°C 真空烘箱中充分進行脫氣和乾燥。將其置於 60°C 下真空乾燥 24 小時後，於 100°C 下固化 24 小時，以此製造出厚度為 150μm 的固態電解質膜。

【0126】 實施例 2

【0127】 透過在聚硫脲中添加異氰酸酯交聯劑和鋰鹽來製造了聚合物電解質。將在製造例中製造的 0.2g (100 重量份) 的 PTU 溶解於 2mL 的 DMF 中，添加 0.025g (12.5 重量份) 的 PHDI (poly hexamethylene diisocyanate, viscosity 1,300-2,200 cP (25°C))、以及 0.001g 的 DD (Dibutyltin Dilaurate) 後攪拌均勻，然後添加 0.16g (80 重量份) 的 LiTFSI (Lithium Bis(trifluoromethanesulfonyl))。在鐵氟龍板 (2x4cm²) 中澆鑄上述溶液後，於 30°C 真空烘箱中充分進行脫氣和乾燥。將其置於 60°C 下真空乾燥 24 小時後，於 100°C 下固化 24 小時，以此製造出厚度為 150μm 的固態電解質膜。

【0128】 實施例 3

【0129】 透過在聚硫脲中添加異氰酸酯交聯劑和鋰鹽來製造了聚合物電解質。將在製造例中製造的 0.2g (100 重量份) 的 PTU 溶

解於 2mL 的 DMF 中，添加 0.025g (12.5 重量份) 的 PHDI (poly hexamethylene diisocyanate, viscosity 1,300-2,200 cP (25°C))、以及 0.001g 的 DD (Dibutyltin Dilaurate) 後攪拌均勻，然後添加 0.08g (40 重量份) 的 LiTFSI (Lithium Bis(trifluoromethanesulfonyl))。在鐵氟龍板 (2x4cm²) 中澆鑄上述溶液後，於 30°C 真空烘箱中充分進行脫氣和乾燥。將其置於 60°C 下真空乾燥 24 小時後，於 100°C 下固化 24 小時，以此製造出厚度為 150μm 的固態電解質膜。

【0130】 實施例 4

【0131】 透過在聚硫脲中添加異氰酸酯交聯劑和鋰鹽來製造了聚合物電解質。將在製造例中製造的 0.2g (100 重量份) 的 PTU 溶解於 2mL 的 DMF 中，添加 0.01g (5 重量份) 的 PHDI (polyhexamethylene diisocyanate, viscosity 1,300-2,200 cP (25°C))、以及 0.001g 的 DD (Dibutyltin Dilaurate) 後攪拌均勻，然後添加 0.125g (62.5 重量份) 的 LiTFSI (Lithium Bis(trifluoromethanesulfonyl))。在鐵氟龍板 (2x4cm²) 中澆鑄上述溶液後，於 30°C 真空烘箱中充分進行脫氣和乾燥。將其置於 60°C 下真空乾燥 24 小時後，於 100°C 下固化 24 小時，以此製造出厚度為 150μm 的固態電解質膜。

【0132】 實施例 5

【0133】 透過在聚硫脲中添加異氰酸酯交聯劑和鋰鹽來製造了聚合物電解質。將在製造例中製造的 0.2g (100 重量份) 的 PTU 溶

解於 2mL 的 DMF 中，添加 0.04g（20 重量份）的 PHDI（polyhexamethylene diisocyanate，viscosity 1,300-2,200 cP（25℃））、以及 0.001g 的 DD（Dibutylyin Dilaurate）後攪拌均勻，然後添加 0.125g（62.5 重量份）的 LiTFSI（Lithium Bis(trifluoromethanesulfonyl)）。在鐵氟龍板（2x4cm²）中澆鑄上述溶液後，於 30℃ 真空烘箱中充分進行脫氣和乾燥。將其置於 60℃ 下真空乾燥 24 小時後，於 100℃ 下固化 24 小時，以此製造出厚度為 150μm 的固態電解質膜。

【0134】 比較例 1

【0135】 透過在聚硫脲中添加異氰酸酯交聯劑和鋰鹽來製造了聚合物電解質。將在製造例中製造的 0.2g（100 重量份）的 PTU 溶解於 2mL 的 DMF 中，添加 0.025g（12.5 重量份）的 PHDI（polyhexamethylene diisocyanate，viscosity 1,300-2,200 cP（25℃））、以及 0.001g 的 DD（Dibutylyin Dilaurate）後攪拌均勻，然後添加 0.18g（90 重量份）的 LiTFSI（Lithium Bis(trifluoromethanesulfonyl)）。在鐵氟龍板（2x4cm²）中澆鑄上述溶液後，於 30℃ 真空烘箱中充分進行脫氣和乾燥。將其置於 60℃ 下真空乾燥 24 小時後，於 100℃ 下固化 24 小時，以此製造出厚度為 150μm 的固態電解質膜。

【0136】 比較例 2

【0137】 透過在聚硫脲中添加異氰酸酯交聯劑和鋰鹽來製造了聚合物電解質。將在製造例中製造的 0.2g（100 重量份）的 PTU 溶

解於 2mL 的 DMF 中，添加 0.025g (12.5 重量份) 的 PHDI (polyhexamethylene diisocyanate, viscosity 1,300-2,200 cP (25°C))、以及 0.001g 的 DD (Dibutyltin Dilaurate) 後攪拌均勻，然後添加 0.06g (30 重量份) 的 LiTFSI (Lithium Bis(trifluoromethanesulfonyl))。在鐵氟龍板 (2x4cm²) 中澆鑄上述溶液後，於 30°C 真空烘箱中充分進行脫氣和乾燥。將其置於 60°C 下真空乾燥 24 小時後，於 100°C 下固化 24 小時，以此製造出厚度為 150μm 的固態電解質膜。

【0138】 比較例 3

【0139】 透過在聚硫脲中添加異氰酸酯交聯劑和鋰鹽來製造了聚合物電解質。將在製造例中製造的 0.2g (100 重量份) 的 PTU 溶解於 2mL 的 DMF 中，添加 0.002g (1 重量份) 的 PHDI (polyhexamethylene diisocyanate, viscosity 1,300-2,200 cP (25°C))、以及 0.001g 的 DD (Dibutyltin Dilaurate) 後攪拌均勻，然後添加 0.125g (62.5 重量份) 的 LiTFSI (Lithium Bis(trifluoromethanesulfonyl))。在鐵氟龍板 (2x4cm²) 中澆鑄上述溶液後，於 30°C 真空烘箱中充分進行脫氣和乾燥。將其置於 60°C 下真空乾燥 24 小時後，於 100°C 下固化 24 小時，以此製造出厚度為 150μm 的固態電解質膜。

【0140】 比較例 4

【0141】 透過在聚硫脲中添加異氰酸酯交聯劑和鋰鹽來製造了聚合物電解質。將在製造例中製造的 0.2g (100 重量份) 的 PTU 溶

解於 2mL 的 DMF 中，添加 0.06g（30 重量份）的 PHDI（polyhexamethylene diisocyanate，viscosity 1,300-2,200 cP（25℃））、以及 0.001g 的 DD（Dibutyltin Dilaurate）後攪拌均勻，然後添加 0.125g（62.5 重量份）的 LiTFSI（Lithium Bis(trifluoromethanesulfonyl)）。在鐵氟龍板（2x4cm²）中澆鑄上述溶液後，於 30℃ 真空烘箱中充分進行脫氣和乾燥。將其置於 60℃ 下真空乾燥 24 小時後，於 100℃ 下固化 24 小時，以此製造出厚度為 150μm 的固態電解質膜。

【0142】 比較例 5.

【0143】 將聚環氧乙烷（PEO，Mw. 400,000）用作離子導電聚合物並將 LiTFSI 用作鋰鹽，混合 0.2g（100 重量份）的聚環氧乙烷後透過球磨機機械混合，然後以 9,000kgf 的壓力、170℃ 的溫度加壓 10 分鐘，由此得到厚度為 150μm 的固態電解質膜。

【0144】 實驗例 1：確認電化學特性

【0145】 1) 測量離子導電率

【0146】 針對之前製備的聚合物電解質，利用電化學阻抗圖譜（EIS）透過數學式 1 計算出離子導電率。在 1MHz 至 1Hz 的振幅區域，利用振幅為 10mV 的交流電進行測量。測量時使用不銹鋼（SUS）於 2 張 SUS（Steel Use Stainless）板之間堆疊固態電解質膜，以此製造出對稱電池（SS/SPE/SS）形式的 CR2032 鈕扣電池。用 Ivium n-Stat 電化學分析儀（electrochemical analyzer）設備測量 CR2032 鈕扣電池的阻抗，從阻抗跡線的半圓或直線與實數軸的交

點計算出本體電解質的電阻，並從樣品的面積和厚度計算出固態電解質膜的離子導電率。實施例 1 之固態電解質的奈奎斯特圖（Nyquist plot）如圖 1 所示，透過數學式 1 計算出實施例 1 至 5 和比較例 1 至 5 之固態電解質的離子導電率，並將其示於下表 1。

【0147】 [數學式 1]

【0148】 $\sigma = \frac{1}{R A} \cdot \frac{t}{A}$ 。

【0149】 σ ：離子導電率（S/cm）

【0150】 R：阻抗跡線與實數軸的交點

【0151】 A：固態聚合物電解質膜之面積

【0152】 t：固態聚合物電解質膜之厚度

【0153】 2) 測量電化學穩定性

【0154】 為了測量電化學穩定性，將 SUS 作為測量電極、將鋰金屬作為對電極，並透過在其之間插入製造出的固態電解質膜來製造鈕扣電池，以 10mV/s 的掃描速率直至 6V 透過線性掃描伏安法（Linear Sweep Voltammetry, LSV）進行了電化學測量。圖 2 表示在實施例 1 中製造的固態電解質之 LSV 測量結果，將實施例 1 至 5 和比較例 1 至 5 之電化學穩定性示於表 1。

【0155】 3) 測量鋰離子遷移數測試（Lithium ion transference number, LTN）

【0156】 針對上述實施例和比較例中製造的固態電解質測量了鋰陽離子之遷移率。使用了 Ivium n-Stat 電化學分析儀（electrochemical analyzer），並施加 10mV 的電壓。測量時於鋰金屬盤之間

放置固態電解質，以此使用了對稱電池（Li/SPE/Li）型態的電池。
可由以下數學式 2 計算 LTN。

- 【0157】 [數學式 2]
- 【0158】 $LTN=I_{ss}(V-I_0R_0)/I_0(V-I_{ss}R_{ss})$
- 【0159】 I_0 ：初始電流
- 【0160】 I_{ss} ：極化後電流
- 【0161】 R_0 ：極化前電阻
- 【0162】 R_{ss} ：極化前電阻

【0163】 圖 3 表示實施例 1 之 LTN 測量結果，將實施例 1 至 5 和比較例 1 至 5 之 LTN 示於表 1。

【0164】 [表 1]

項目	混合比(重量份)			離子導電率 (mS/cm)	電化學穩定性 (v)	LTN
	聚硫脲 (PTU) (重量份)	多官能異氰酸酯 (重量份)	鋰鹽 (重量份)			
實施例 1	100	12.5	62.5	0.4	4.5	0.42
實施例 2	100	12.5	80	0.1	4.5	0.40
實施例 3	100	12.5	40	0.3	4.5	0.41
實施例 4	100	5	62.5	0.2	4.5	0.42
實施例 5	100	20	62.5	0.1	4.7	0.41
比較例 1	100	12.5	90	0.05	4.1	0.40

比較例 2	100	12.5	30	0.005	4.2	0.38
比較例 3	100	1	62.5	ND	ND	ND
比較例 4	100	30	62.5	0.003	4.5	0.33
項目	混合比(重量份)			離子導 電率 (mS/cm)	電化學 穩定性 (v)	LTN
	離子導電聚合物(PEO) (重量份)		鋰鹽 (重量 份)			
比較例 5	100		62.5	0.0006	4.2	0.32

【0165】 如表 1 所示，可以看出根據本發明含量範圍之實施例 1 至 5 的固態電解質與脫離本發明含量範圍的比較例 1、2 和 4 的固態電解質，具有更高的離子導電率。

【0166】 此外，可以證實比較例 3 的異氰酸酯含量極低，因此難以形成膜。

【0167】 此外，實施例 1 至 5 之固態電解質的固態電解質所具有的離子導電率高於比較例 5 的固態電解質。故認為這是由於硫脲的鋸齒狀排列導致聚合物鏈之間的不規則性，有利於聚合物鏈的鏈段運動，因此表現出高離子導電特性。與此相反，比較例 1 之聚合物鏈之間的結晶度高，阻礙了鋰離子的傳遞，因此表現出低離子導電特性。

【0168】 以電化學穩定性為例，可以看出根據本發明含量範圍之實施例 1 至 5 的固態電解質與脫離本發明含量範圍的比較例 1、2 和 4 的固態電解質具有相同或更高的電化學穩定性。

【0169】此外，可以看出實施例 1 至 5 表現出相對高於比較例 5 的電化學穩定性。這是因為聚合物鏈在電化學方面穩定並具有交聯結構，由此在氧化和還原反應中穩定。與此相反，比較例 1 之基於聚環氧乙烷的電解質由於末端存在羥基而易發生氧化、還原反應，因此表現出相對低於實施例的電化學穩定性。

【0170】在 LTN 結果方面，可以看出根據本發明含量範圍之實施例 1 至 5 的固態電解質與脫離本發明含量範圍的比較例 1、2 和 4 的固態電解質具有相同或更高的 LTN。

【0171】此外，可以看出實施例 1 至 5 表現出相對高於比較例 5 的 LTN。這是因為由於硫脲基與鋰鹽之陰離子之間的強結合而使鋰鹽相對容易解離，由此使遊離狀態的鋰離子更易於穩定存在，因此表現出高 LTN。與此相反，比較例的電解質不存在可在聚合物鏈中與陰離子結合的特徵基團，由此使鋰鹽容易以離子對的形式存在，因此表現出低 LTN。

【0172】實驗例 2：測量拓樸凍結轉變溫度

【0173】為了定量限定本發明之固態電解質是否表現出 vitrimer 性質，透過等應力模式（iso-stress mode）的 DMA 進行膨脹測試。該測試透過 TA Instruments DMA Q850 進行。將實施例 1 之固態電解質切割成的膜（ca. 30mm(L)×5mm(W)×0.5mm(T)）形式用作試驗片。將試驗片以 1Hz 的頻率、1kPa 的力、從室溫冷卻至 -20℃，然後在氮氣氣氛下以 3℃ min⁻¹ 的升溫速率加熱至 160℃。

【0174】圖 4 是顯示膨脹測定實驗結果的曲線圖。參考圖 4，可以

看出在 28 度左右確認到玻璃轉移溫度 (T_g)，並且拓樸凍結轉變溫度 (T_v) 在 118 度左右出現。

【0175】上述玻璃轉移溫度 (T_g) 是因聚合物鏈發生鏈段運動而從剛性態轉變為玻璃態的溫度，拓樸凍結轉變溫度 (T_v) 是因發生急速的鏈交換而使材料從黏彈性固體轉變為黏彈性液體的溫度。

【0176】從上述結果可以看出，在不同溫度下出現明顯的物性（轉移溫度），並且由此製造出的固態電解質表現出 **vitrimers** 的特性。

【0177】圖 5 是拍攝上述實驗過程的圖。如圖 5 所示，可以證實根據本發明之固態電解質在澆鑄後除去所有溶劑時，透過重新成型而恢復到其原始形狀。由此，可以證實根據本發明之固態電解質具有自修復能力。

【0178】儘管以上詳細描述了本發明之實施例，然而本發明不限於上述實施例和附圖，而由所附專利範圍限制。因此，在不脫離專利範圍所記載的本發明之技術思想的範圍內，本領與技術人員能夠進行各種取代、修飾、以及更改，這種改變應屬於本發明之範圍。

【符號說明】

【0179】無

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種固態電解質組成物，其包括：

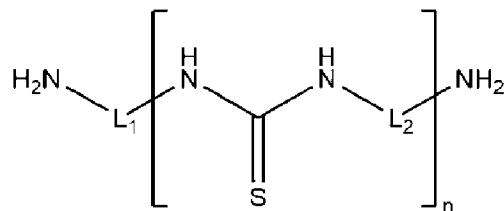
由以下化學式1表示的胺系化合物；

多官能異氰酸酯；及

鋰鹽，

其中，所述鋰鹽的含量為基於 100 重量份所述胺系化合物的
40 至 80 重量份，

[化學式 1]



在所述化學式 1 中， L_1 和 L_2 為 $\left[\text{---CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{---}\right]_m$ ，
並且 n 為 1 至 5000 範圍內的自然數， m 為 1 至 200 範圍內的自然數。

【請求項2】 如請求項1之固態電解質組成物，其中，所述多官能異氰酸酯為選自由三苯甲烷-4,4,4-三異氰酸酯（Triphenylmethane-4,4,4-triisocyanate）、1,3,5-三異氰酸根合-2-甲基苯（1,3,5-Triisocyanato-2-methylbenzene）、三(6-異氰酸己基)異氰脲酸酯（Tris(6-isocyanatohexyl) isocyanurate）、1,3,5-三異氰酸根合-2,4,6-三甲基苯（1,3,5-triisocyanato-2,4,6-trimethylbenzene）、和聚（六亞甲基二異氰酸酯）（Poly(hexamethylene diisocyanate)）組成的組中的一種或多種。

【請求項3】 如請求項 1 之固態電解質組成物，其中，所述多官能

異氰酸酯的含量為基於 100 重量份所述胺系化合物的 5 至 20 重量份。

【請求項4】 如請求項 1 之固態電解質組成物，其中，所述鋰鹽包括選自由 LiTFSI (Lithium Bis(trifluoromethanesulfonyl)imide)、LiClO₄ (Lithium perchlorate)、LiNO₃ (Lithium nitrate)、及 LiPF₆ (Lithium hexafluorophosphate) 組成的組中的一種或多種。

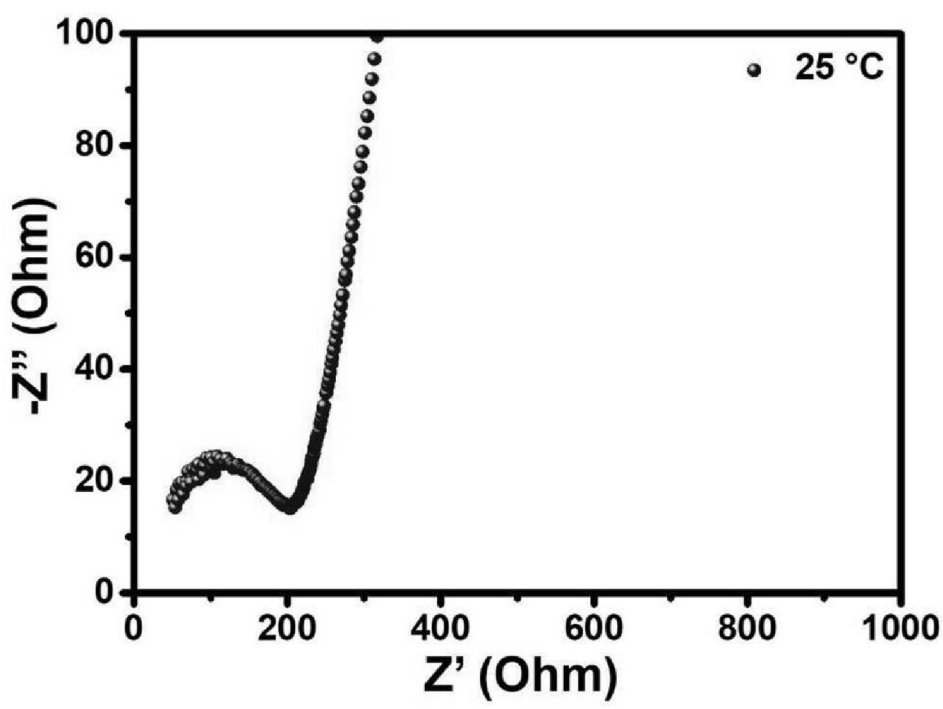
【請求項5】 一種固態電解質，其包括請求項 1 之固態電解質組成物的固化產物。

【請求項6】 如請求項 5 之固態電解質，其中，所述固化產物在根據透過膨脹法 (Dilatometry) 測量的溫度之熱應變 (Strain) 曲線中，具有至少 2 個拐點。

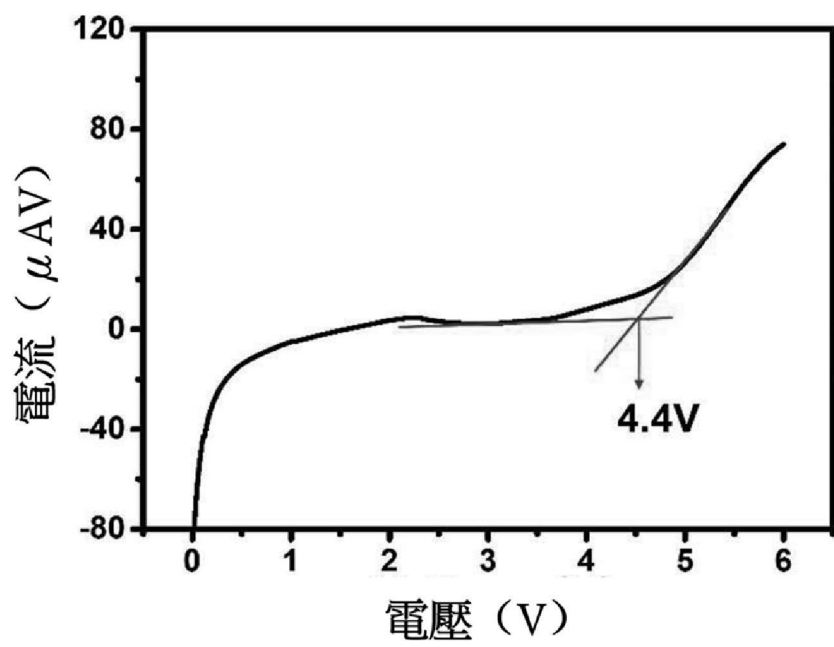
【請求項7】 如請求項 5 之固態電解質，其中，所述固化產物具有比透過膨脹法測量的玻璃轉移溫度 (T_g) 更高值的拓樸凍結轉變溫度 (T_v)。

【請求項8】 一種鋰二次電池，其包括如請求項5至7中任一項之所述固態電解質、陽極和陰極。

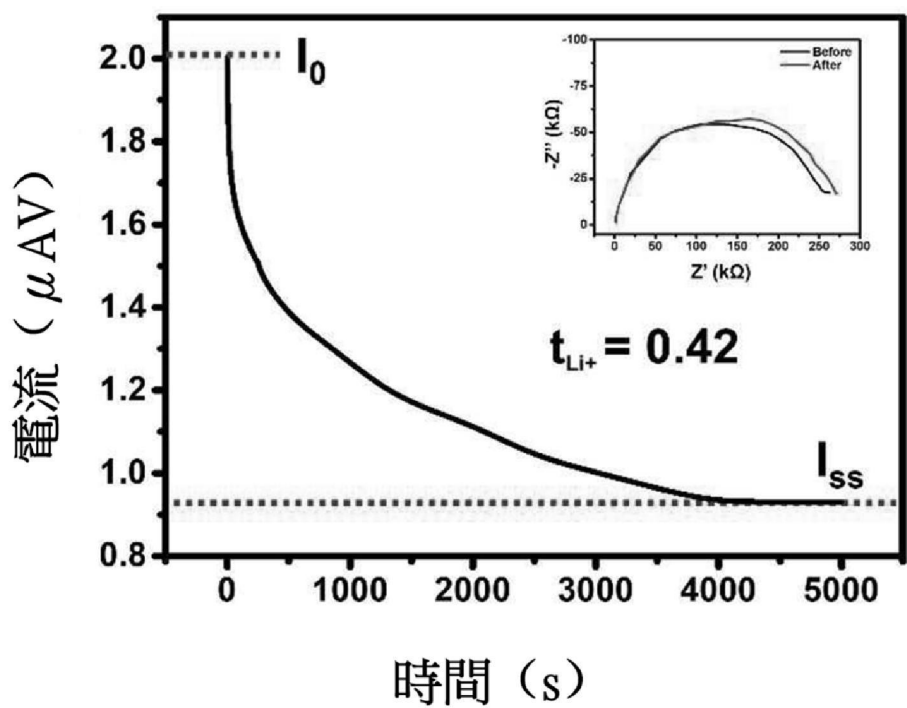
【發明圖式】



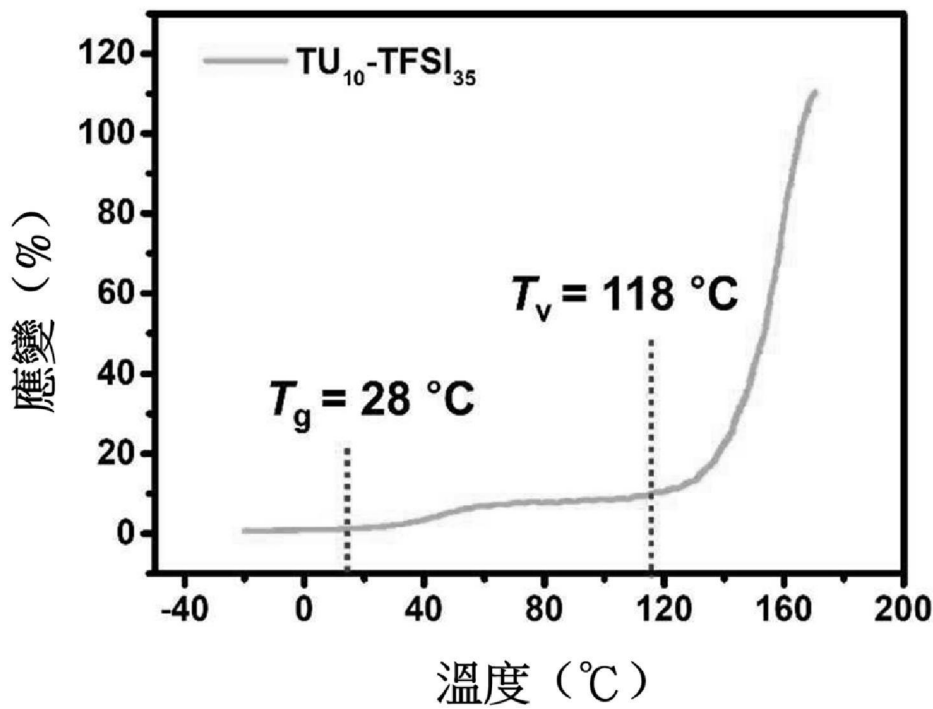
【圖1】



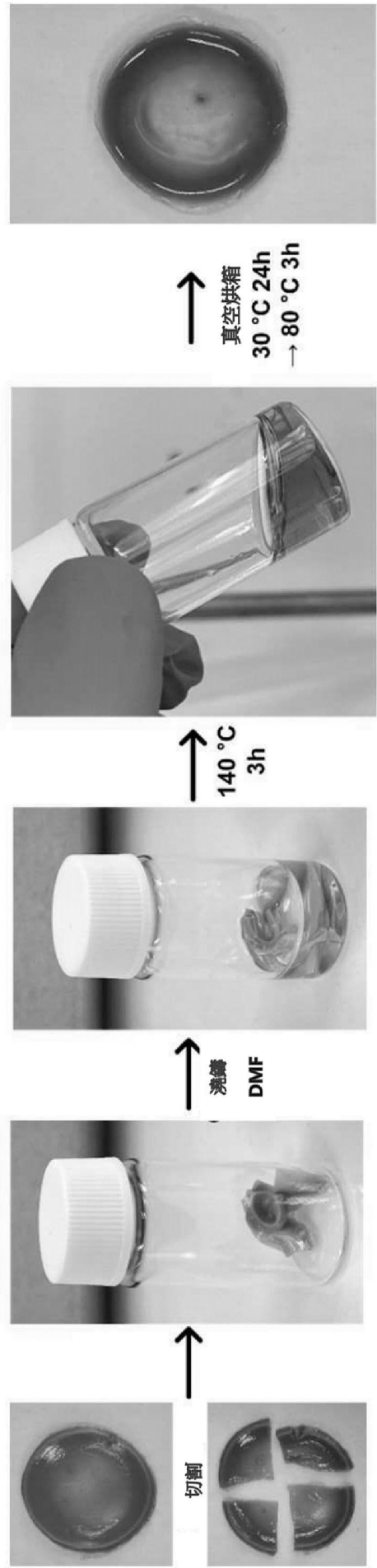
【圖2】



【圖3】



【圖4】



【圖5】