



(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 I847293 B

(45)公告日：中華民國 113 (2024) 年 07 月 01 日

(21)申請案號：111137428

(22)申請日：中華民國 111 (2022) 年 09 月 30 日

(51)Int. Cl. : H01M50/446 (2021.01)

H01M10/056 (2010.01)

(30)優先權：2021/10/01 法國

2110398

(71)申請人：法商阿科瑪法國公司 (法國) ARKEMA FRANCE (FR)

法國

(72)發明人：高迪樂 戈荷 GODILLOT, GEROME (FR)；納瓦何 克里斯多夫 NAVARRO, CHRISTOPHE (FR)；盧茲 賽熙爾 LUTZ, CECILE (FR)；普雷雀 穆西爾 PLECHOT, MURIEL (FR)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

CN 1320285A

CN 108199081A

CN 111525184A

審查人員：黃敬皓

申請專利範圍項數：14 項 圖式數：0 共 30 頁

(54)名稱

固體電解質

(57)摘要

本發明係關於組合物，其包含一或多種沸石之晶體、0.5 重量%與 20 重量%之間之量之至少一種聚合物黏結劑、及至少一種包含至少一種鋰鹽之離子導體。

本發明亦關於該組合物作為例如二次電池，更具體而言全固態電池之電池隔板之用途。

The present invention relates to a composition comprising crystals of one or more zeolites, at least one polymeric binder, in an amount between 0.5% and 20% by weight, and at least one ion conductor comprising at least one lithium salt.

The invention also relates to the use of said composition as a battery separator, for example of a secondary battery, more specifically of an all-solid-state battery.



I847293

【發明摘要】

【中文發明名稱】

固體電解質

【英文發明名稱】

SOLID ELECTROLYTE

【中文】

本發明係關於組合物，其包含一或多種沸石之晶體、0.5重量%與20重量%之間之量之至少一種聚合物黏結劑、及至少一種包含至少一種鋰鹽之離子導體。

本發明亦關於該組合物作為例如二次電池，更具體而言全固態電池之電池隔板之用途。

【英文】

The present invention relates to a composition comprising crystals of one or more zeolites, at least one polymeric binder, in an amount between 0.5% and 20% by weight, and at least one ion conductor comprising at least one lithium salt.

The invention also relates to the use of said composition as a battery separator, for example of a secondary battery, more specifically of an all-solid-state battery.

【指定代表圖】

無

【代表圖之符號簡單說明】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

固體電解質

【英文發明名稱】

SOLID ELECTROLYTE

【技術領域】

【0001】 本專利申請案係關於電池，更特定言之二次電池，及更特定言之Li離子型二次電池，尤其具有固體電解質之鋰電池(亦稱作全固態電池)之電能儲存領域。

【先前技術】

【0002】 在電池，尤其二次電池之領域中之研究，亦及此領域中在過去幾十年之開發就參加者數目及涉及之量而言，已經且仍然極其重要。

【0003】 可再充電或二次電池較一次(不可再充電)電池更有利，因為在電池之正負電極處發生之相關化學反應係可逆的。二次電池之電極可藉由施加電荷再生若干次。此為已開發許多電極體系用於儲存電荷之原因。平行地，已作出廣泛努力以開發能提高電化學電池之容量之電解質。

【0004】 通常，電池包含至少一個耦合至銅集電器之負電極(或陽極)、耦合至鋁集電器之正電極(或陰極)、隔板及電解質。該電解質由(例如)鋰鹽組成，其於Li離子電池之情況下一般為六氟磷酸鋰，與溶劑混合，該溶劑一般為經選擇以最佳化離子轉運及解離之有機碳酸酯之混合物。高介電常數有利於離子解離，及因此離子之數目於給定體積中可得，然而低黏度有利於離子擴散，在其他參數中其於電化學體系之充電及放電速率中起著重要作用。

【0005】 因此，典型Li離子電池包含液體電解質，其尤其及最常基於溶劑、鋰鹽及添加劑。鑑於此類型之電池於常見電子消費產品(諸如電腦、平板電腦或行動電話(智慧電話))領域中，而且於運輸領域(尤其利用電動汽車者)中之增加使用，提高此等鋰電池之安全性且降低製造成本已變成主要挑戰。

【0006】 具體而言，液體電解質提供良好離子電導率之優點，但是倘若對電池之機械及/或化學損傷則具有允許流體逃逸(洩露)之缺點。洩露係有害的，因為其通常導致電池之故障或甚至失效，而且最重要的是因電池之腐蝕或甚至點火及/或爆炸所致之污染及降解。

【0007】 為解決此問題，及替代可燃性液體電解質，近幾年已研究包含固體聚合物電解質之「全固態」電池，該等電解質之代表為SPE (固體聚合物電解質之縮寫)。因此，無液體溶劑之固體聚合物電解質SPE避免使用如於習知Li離子電池中之可燃性液體組分及允許生產更薄且更可撓性電池。

【0008】 除了SPE外，其他類型之全固態電池為主要由氧化物或磷酸鹽組成之電池。此等全固態電池已顯示針對小尺寸大小應用(諸如例如三維微電池)及針對大規模儲能應用(諸如用於電動汽車)二者之極大潛力。

【0009】 此外，及為了提供期望性能，存在於此等全固態電池中之固體電解質之離子電導率必須至少等於液體電解質之離子電導率，即，在25°C下 $10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ 之等級，如藉由電化學阻抗光譜法所量測。電化學穩定性必須允許使用具有陰極材料之電解質，該陰極材料可在高電壓下，尤其在高於4.4 V之電壓下起作用，用於需要高能量密度之領域中，正如例如

用於機動車輛工業之情況。最後，固體電解質必須具有對火或電池失控之一定抗性，即，其必須能在至少高達80°C下起作用而無任何重大問題且在低於130°C下不點火。

【0010】 因此，為克服以上所列之缺點，固體電解質已經且繼續成為深入研究之主題。無機材料(諸如氧化物、磷酸鹽及陶瓷)在25°C下具有高達 $10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ 之電導率(液體電解質之電導率之數量級)，但是極其剛性，或甚至易碎。結果，其不能妥善處理電極在循環期間經受之體積變化，其可導致電極與固體電解質之間之接觸損失。

【0011】 其他無機材料，硫代磷酸鹽(參見 ACS Energy Lett., (2020), 5(10), 3221-3223)提供較佳電導率(在25°C下高達 $10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$)，其可超過液體電解質之彼等。然而，硫代磷酸鹽亦相對剛性，具有低電化學穩定性窗口，但是最重要的是相對於水極其不穩定且於電池意外打開之情況下釋放硫化氫(H_2S)，出於環境保護之明顯原因而且最重要的是就使用者安全性而言，其不可接受。

【0012】 設想之另一解決方案為使用聚合物，由於其高可撓性，其最可能妥善處理電極體積在循環期間之變化，且避免在電極/電解質介面處破裂之風險。然而，於某些情況下，聚合物經受稍微有限的電化學穩定性，及最重要的是經受低電導率，其通常在25°C下小於 $10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ 。

【0013】 為克服在室溫下之此低離子電導率，而且為進一步改善機械性質，已提出(參見 L.Z. Fan、H. He、C.W. Nan，「*Tailoring inorganic-polymer composites for the mass production of solid-state batteries*」，*Nat. Rev. Mater.*, (2021)，<https://doi.org/10.1038/s41578-021-00320-0>)添加礦物填料型材料，例如，沸石。若該填料為鋰離子導體

(例如，LATP——磷酸鋰鋁鈦、LLZO——氧化鋰鏷鋯、鋰沸石等)，則使用術語「活性填料」及若其非離子導體(SiO_2 、 Al_2O_3 等)，則使用「非活性填料」。由聚合物/礦物填料複合物組成之固體電解質被稱作混合固體電解質。

【0014】 在當前時間，最常用作固體聚合物電解質之聚合物為聚醚，例如聚(環氧乙烷)，亦稱作PEO。然而，此等聚合物具有容易結晶(尤其在接近室溫之溫度下)之缺點，其具有極其顯著降低聚合物之離子電導率之效應。此為此等聚合物允許僅在高於其玻璃化轉變溫度(例如，高於 60°C)之最低溫度下使用其所插入之電池的原因。然而，能在室溫下及甚至在負溫，通常 -20°C 或甚至更低下使用此電池將係方便的。此外，此等PEO係高度親水性且具有塑化傾向，由於在存在鋰鹽下，此降低其機械穩定性。最後，已知聚(環氧乙烷)單體因吸入致死，使得此產品之使用對健康有害。

【0015】 聚合物電解質確保在電池之充電/放電循環期間之機械穩定性，使可保存電解質與電極之間之內聚力且確保在與鋰之插入/去除插入相關聯之體積變化期間兩個電極之間之電絕緣，而不因過度長鏈折損離子電導率。迄今，為解決此尺寸穩定性問題，尤其利用PEO，生產具有極長鏈之聚合物以獲得鏈之纏結及確保電極之機械穩定性係必要的。然而，聚合物之分子量之此增加損害其鏈之靈活性、其玻璃化轉變溫度及其離子電導率。

【0016】 因此，為獲得為良好離子導體之聚合物，甚至在室溫下或在低溫下，通常在介於 -20°C 與 $+80^\circ\text{C}$ 之間之溫度下，為獲得高效率電池，首先必要的是將其結晶度最小化，使得其不可在電池之操作溫度下結

晶及損害離子電導率，及其次必要的是其具有儘可能低且低於電池之操作溫度之玻璃化轉變溫度，使得其在電池之操作溫度下不具有玻璃態，該玻璃態本身亦容易削弱離子電導率。

【0017】 如上所指示，習知Li離子電池(具有液體電解質)之另一組件為位於兩個電極之間之隔板，其首先充當機械及電子屏障及其次充當離子導體。若干類別之隔板存在，其可由通用術語提及：乾聚合物膜、膠凝聚合物膜及用液體電解質浸泡之微孔或大孔隔板。

【0018】 隔板市場目前由使用聚烯烴(例如，由Celgard、Asahi Kasei、Toray、Sumitomo Chemical及SK Innovation銷售之彼等，僅列舉最常見)主導，一般藉由擠出及/或拉伸生產。隔板必須同時具有低厚度，對電解質之最佳親和力及足夠機械強度。在對聚烯烴之最有利替代中，為降低系統內電阻，已提出對標準電解質具有較佳親和力之聚合物，諸如聚(偏二氟乙烯)(PVDF)及聚(偏二氟乙烯-六氟丙烯)(P(VDF-共-HFP))。

【0019】 不含有液體溶劑之乾聚合物膜避免如於習知Li離子電池中使用可燃性液體組分及允許生產更薄且更可撓性電池。然而，其具有明顯不如液體電解質之性質的性質，尤其關於離子電導率。良好電導率為在高狀態下起作用，例如，用於行動電話，用於快速充電，尤其用於電動汽車，或用於功率應用，例如，用於電動工具所必需的。

【0020】 膠凝緻密膜亦構成用液體電解質浸泡之隔板之替代。術語「緻密膜」係指不再具有任何自由多孔性之膜。其利用溶劑溶脹，但是強烈化學結合至膜材料之該溶劑喪失所有其溶劑化性質。然後溶質通過該膜而不夾帶任何溶劑。於此等膜之情況下，自由空間對應於在其之間由聚合

物鏈留下之彼等且具有簡單有機分子或水合離子之尺寸。此等膠凝膜之主要缺點為其含有大量可燃性溶劑。可提及之另一缺點為其於溶脹後喪失其機械性質，其損害用於電池製造之隔板之易操作性及在電池之充電/放電循環期間對機械應力之良好抗性。

【0021】 US 5296318描述基於於電解質中溶脹之VDF-HFP共聚物之隔板，該電解質由鋰鹽(LiPF₆)及作為溶劑之碳酸鹽之混合物組成。實例描述使用Kynar Flex[®] 2801及Kynar Flex[®] 2750，各自含有12重量%及15重量% HFP。更具體而言，該專利描述介於8重量%與25重量%之間之HFP之最佳HFP含量。低於8%之HFP，作者提及與膜之使用相關聯之困難。高於25%，於溶脹後之機械強度變得不足夠。用於製造隔板之方法為溶劑基方法，其涉及使用極具揮發性溶劑四氫呋喃。於實例1及2中報告之離子電導率各自為0.3 mS.cm⁻¹及0.4 mS.cm⁻¹。

【0022】 該文件描述針對基於具有大於25重量%之HFP含量之VDF-HFP共聚物之隔板需要使用另外交聯步驟，以增強其於溶脹後之機械強度。此等共聚物提供令人滿意的結果，甚至於加熱高達70°C後。然而，在溶劑之作用下溶脹之共聚物在高於80°C之溫度下於液體電解質中可溶。電解質膜在恆定應力下之熔化可引起電解質流動及電池內部短路，從而導致快速放電及加熱。

【0023】 為解決此問題，US 2019/0088916提出含有大分子材料之無孔隔板，其可於電解質溶液中利用有機溶劑膠凝，及其在添加電解質溶液後形成聚合物凝膠電解質。此無孔隔板包含至少一種合成大分子化合物或一種天然大分子化合物，及亦包含至少一種不可利用有機溶劑膠凝之大分子材料作為基質。實例顯示，不可膠凝聚合物係以用可膠凝聚合物之溶

液浸漬之多孔膜之形式使用。因此，此方法強加用於製造不可膠凝聚合物之多孔膜之複雜步驟，其使得可控制孔隙度及多孔性(孔徑及開放孔隙度)。此外，該製造製程需要使用溶劑基步驟以浸漬多孔膜之孔隙，其具有使用溶劑及需要蒸發步驟之缺點。

【0024】 國際專利申請案WO 2020/0127454係關於含有VF₂之單體使用RAFT/MADIX技術之水性分散液聚合。更特定言之，該文件描述含有非電活性礦物填料(其可為沸石或二氧化矽)之組合物，以於分散液之乾燥步驟後製備隔板。

【0025】 由X. Chi等人之研究(*Nature*，第592卷，(2021), 551-571)提出於基於Li-空氣技術之電池之背景下，藉由至鋼網上接枝碳奈米管(CNT)，接著在CNT上之LiX沸石之晶種生長獲得之連續膜。沸石優先藉由直接在CNT上晶體生長來原位生成。因此，其為組合鋼、碳奈米管及沸石之混合體系，其以工業規模之生產似乎相對困難及因此昂貴。此外，此混合體系之機械強度可證明不足夠或甚至不適當，考慮到裂紋可導致鋰枝晶，其可引起電池短路。

【0026】 其他科學文件及專利文獻描述Li離子電池中存在之沸石，例如，作為隔板之組分，通常作為非所需分子(諸如水或酸)之吸附劑，而且作為隔板自身之塗覆劑，以增強其機械性質。於此配置中，其因此為具有液體或凝膠電解質之鋰離子電池之多孔隔板，其由具有表面沸石層之多孔聚合物(例如聚丙烯)膜組成，在多孔聚合物與沸石之間之黏著力一般藉由另一聚合物(例如PVDF)來確保。

【0027】 專利US 5728489描述包含聚合物基質之液體電解質，其結構完整性可利用以液體電解質之1重量%與30重量%之間之量存在之鋰化

沸石來增強。如上所指示，液體電解質電池係不令人滿意的，因為其可經受該液體電解質之洩露。

【0028】 CN104277423描述降低電池之操作溫度之材料，該材料係導熱且阻燃及包含礦物填料(包含少部分沸石)之混合物，該混合物經受利用陶瓷填料燒結。CN201210209283描述固體電解質，其包含聚氧乙烯或其衍生物、鋰鹽及選自金屬/有機框架(MOF)、共價/有機框架(COF)及沸石/咪唑框架(ZIF)之有機/礦物混合框架。

【0029】 因此，仍存在對不具有當今已知及先前回憶到之缺點之全固態電池的需求。

【發明內容】

【0030】 因此，本發明之第一目標為提出用於生產於電池之機械損傷情況中不具有洩露風險之全固態電池之固體電解質。作為另一主題，本發明提出用於生產具有令人滿意的機械穩定性及更特定言之令人滿意尺寸穩定性之電極的固體電解質，以便避免喪失內聚力及對金屬集電器喪失黏著力。

【0031】 本發明之另一目標為提出甚至在低溫(通常低於80°C及其可下降至-20°C或甚至-30°C)下具有令人滿意的電導率，且尤其具有等於或甚至高於液體電解質之電導率(例如， $10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ 等級之電導率)之電導率的固體電解質。又一目標為提出在通常大於或等於4.4 V之電壓下具有高化學穩定性之固體電解質(電化學穩定性)。

【0032】 本發明之另一目標為提出一種生產固體電解質之方法，其快速、容易且廉價進行，使可避免形成枝晶，其係無水以排除任何降解風險，且其允許生產具有最小可能量之揮發性化合物之體系以便排除任何點

火風險。另一目標為提出具有良好阻燃性，尤其在低於120°C之溫度下具有有限或甚至無點火風險之固體電解質。另一目標為提出具有對逃逸良好抗性及尤其在操作條件(例如，高達約80°C之溫度)下維持電性質，及特定言之電導率性質之固體電解質。又其他目標將根據現在以下呈現之本發明之描述變得顯然。

【0033】 因此，本發明係關於電化學裝置，特定言之鋰離子電池，及更特定言之全固態鋰電池領域。更特定言之，本發明係關於用於此電池，尤其隔板，及/或陰極(陰極電解質)及/或陽極(陽極電解質)中之固體電解質組合物。本發明亦關於一種製造此組合物，尤其預期用於生產全固態鋰電池之彼等之方法。更特定言之，此組合物意欲用於製造此電池之隔板。本發明亦關於包含此固體電解質組合物之電池隔板及其製造方法。

【0034】 本發明者現已發現，可藉助本發明達成至少一些(若非全部)以上提及之目標，本發明係於以下詳述且尤其可組合液體電解質就電導率而言之優點及藉由固體電解質尤其就穩定性及不存在洩漏風險而言提供之彼等優點二者。

【0035】 因此，及根據第一態樣，本發明係關於一種組合物，其包含：

A/一或多種沸石之晶體，

B/至少一種聚合物黏結劑，該聚合物黏結劑之量相對於該等沸石晶體及該黏結劑之總重量計係介於0.5重量%與20重量%之間，較佳地介於1重量%與10重量%之間，及

C/至少一種包含至少一種鋰鹽之離子導體。

【0036】 除非本發明中另有指定，否則值之範圍應理解為包含限

值。

【實施方式】

【0037】 因此，本發明係關於固體電解質，其將利用聚合物黏結劑固定之沸石晶體組合，因此提供對固體電解質之內聚力及亦完全適用於電池之機械強度及可撓性。此外，藉由聚合物黏結劑黏結之沸石晶體充當離子導體之儲集器及因此確保完全適用於電池，尤其二次電池之電導率。換言之，根據本發明之組合物之離子導體包含於沸石晶體+聚合物黏結劑之固體組合中(內部及表面)。

【0038】 於先前技術之固體電解質中，當沸石存在時，其係用於陷留非所需要素，諸如水(濕氣)，並非用於形成能保留離子導體之固體三維網路。此外，於先前技術中，沸石於固體電解質中之比率總是低的，或甚至極低。

【0039】 可用於本發明之沸石晶體可為一或多種相同或不同沸石之晶體。術語「沸石」意指具有鋁矽酸鹽骨架之特定帶負電荷陶瓷，其電中性藉由一或多種抗衡陽離子確保。

【0040】 完全適用於本發明之沸石晶體之實例包括選自天然或合成沸石，及更特定言之天然沸石之一或多種沸石之晶體。更具體而言，該等沸石選自八面沸石(FAU)、MFI沸石、菱沸石(CHA)、片沸石(HEU)、林德(Linde) A型(LTA)沸石、EMT沸石、 β 沸石(BEA)、絲光沸石(MOR)及其混合物。此等各種類型之沸石(例如)於「Atlas of Zeolite Framework Types」，第5版，(2001), Elsevier中明確定義，及對熟習此項技術者容易購得或藉助科學文獻及專利文獻中可得之已知程序容易合成。

【0041】 出於本發明之目的，亦可使用以上提及之沸石之分級多孔

同系物(稱作「HPZ」)，其一般藉由直接合成，尤其使用犧牲劑，如(例如)專利申請案WO 2015/019013或WO 2007/043731中所述，或藉由後處理，如(例如) WO 2013/106816中所述獲得。

【0042】 較佳地，沸石晶體為選自八面沸石，及較佳地Y、X、MSX或LSX型八面沸石，及完全較佳地X、MSX或LSX型八面沸石，更佳地MSX或LSX型八面沸石及完全較佳地LSX型八面沸石之一或多種沸石之晶體。此等各種類型之八面沸石藉由其矽/鋁(Si/Al)莫耳比率表徵，其對熟習此項技術者熟知且其可根據於本描述中後文描述之表徵技術中提供之指示量測。LSX型八面沸石藉由等於約 1.00 ± 0.05 之Si/Al莫耳比率表徵。MSX型八面沸石藉由介於1.05與1.15之間之Si/Al莫耳比率表徵，X型八面沸石藉由介於1.15與1.50之間之Si/Al莫耳比率表徵，且Y型八面沸石藉由大於1.50之Si/Al莫耳比率表徵。出於同系物之原因，較佳地使用僅一種類型之沸石，及較佳地為八面沸石型沸石之僅一種類型之沸石。

【0043】 用於中和沸石之抗衡陽離子可為熟習此項技術者熟知之任何陽離子及例如，選自銦離子、有機陽離子(諸如咪唑鎗、吡啶鎗、吡咯啶鎗及其他)、鹼金屬陽離子、鹼土金屬陽離子、過渡金屬陽離子、稀土金屬陽離子，特定言之鐳陽離子、鐳陽離子、釹陽離子及亦以上所列陽離子中之兩者或更多者之混合物之陽離子。出於本發明之目的，當固體電解質特別適用於製備鋰離子電池時，較佳沸石為其中抗衡陽離子為鋰陽離子，視情況具有銦陽離子及/或一或多種其他鹼金屬或鹼土金屬陽離子(例如，鈉、鉀、銣、鉍、鎂、鈣、鋇或鋇陽離子)及其混合物之彼等，該等陽離子較佳地以相對於鋰陽離子可忽略量，例如，小於根據下述表徵技術中給定之指示之可交換部分的5%。

【0044】 根據本發明之較佳態樣，沸石之抗衡陽離子為鋰，以大於如下指示之可交換部分之95%，較佳地大於98%，更佳地大於99%之量，針對沸石之中性所需之其他抗衡陽離子有利地包括鹼金屬及鹼土金屬陽離子、稀土金屬陽離子及過渡金屬陽離子(諸如鈦、鋯、鉛、鎳)、及銦陽離子，及亦以上提及之陽離子之混合物。

【0045】 根據最特定有利態樣，本發明之組合物包含LSX型八面沸石，其抗衡陽離子為以大於可交換部分之95%之量之鋰，此沸石通常指定為「LiLSX」。

【0046】 存在於根據本發明之組合物中之沸石晶體之尺寸及粒度測定可於寬比例內變化。然而，針對晶體之尺寸，較佳地藉由如表徵技術中後文指示之掃描電子顯微鏡(SEM)觀察來評價，其係介於0.02 μm 與20.00 μm 之間，更佳地介於0.02 μm 與10.00 μm 之間，更佳地介於0.03 μm 與5.00 μm 之間，及有利地介於0.05 μm 與1.00 μm 之間。根據最特別佳態樣，晶體尺寸之粒度分佈係單峰、雙峰或多峰，較佳地雙峰。

【0047】 根據本發明之組合物為固體組合物，及有利地係無水，即，其不包含任何水，否者僅具有痕量水，即，以體積計小於1000 ppm，較佳地小於100 ppm，仍較佳小於50 ppm之水的量。

【0048】 於根據本發明之組合物(其為固體組合物)中，聚合物黏結劑確保沸石晶體之內聚力。該聚合物黏結劑極有利地係電化學穩定，即，其在電壓下不降解或以其他方式劣化，及因而保留電池組件之物理完整性及電化學性質，尤其當其經受電池之操作溫度及電壓時，通常於-20°C至+80°C之範圍內，及電壓為大於4.4 V。最佳適用於本發明之目的之聚合物之實例包括(但不限於)氟聚合物(PVDF、PTFE)、羧甲基纖維素(CMC)、

苯乙烯-丁二烯橡膠(SBR)、聚丙烯酸(PAA)及其酯、聚醯亞胺及類似者，較佳地氟聚合物，包含視情況經官能化之氟化均聚物及視情況經官能化之氟化共聚物。

【0049】在氟聚合物中，聚(偏二氟乙烯)，更廣為人知為縮寫PVDF係較佳。亦較佳為偏二氟乙烯(VDF)與至少一種VDF相容性共聚單體之共聚物。術語「VDF相容性共聚單體」意指可經鹵代(氟化及/或氯化及/或溴化)或未經鹵代且可與VDF聚合之共聚單體。

【0050】適宜共聚單體之非限制實例包括乙烯基氟、1,2-二氟乙烯、三氟乙烯、四氟乙烯、六氟丙烯、三氟丙烯及尤其3,3,3-三氟丙烯、四氟丙烯及尤其2,3,3,3-四氟丙烯或1,3,3,3-四氟丙烯、六氟異丁烯、全氟丁基乙烯、五氟丙烯及尤其1,1,3,3,3-五氟丙烯或1,2,3,3,3-五氟丙烯、全氟烷基乙烯基醚及尤其通式 $R_f-O-CF=CF_2$ 之彼等， R_f 為烷基，較佳地包含1至4個碳原子(較佳實例為全氟丙基乙烯基醚及全氟甲基乙烯基醚)。除了氟外，共聚單體可包含一或多個氯及/或溴原子。此等共聚單體可特定言之選自溴三氟乙烯、氯氟乙烯、氯三氟乙烯及氯三氟丙烯。氯氟乙烯可表示1-氯-1-氟乙烯或1-氯-2-氟乙烯。1-氯-1-氟乙烯異構體係較佳。氯三氟丙烯較佳地選自1-氯-3,3,3-三氟丙烯及2-氯-3,3,3-三氟丙烯及其混合物。

【0051】根據較佳實施例，該等共聚單體選自乙烯基氟、三氟乙烯、氯三氟乙烯(CTFE)、1,2-二氟乙烯、四氟乙烯(TFE)、六氟丙烯(HFP)、全氟(烷基乙烯基)醚(諸如全氟(甲基乙烯基)醚(PMVE)、全氟(乙基乙烯基)醚(PEVE)、全氟(丙基乙烯基)醚(PPVE))及其混合物。

【0052】根據一個實施例，VDF共聚物為三聚體。根據一個實施

例，聚合物黏結劑為偏二氟乙烯(VDF)及六氟丙烯(HFP)之共聚物，更常稱作P(VDF-共-HFP)。有利地，該P(VDF-共-HFP)共聚物具有大於或等於5%且小於或等於45%之HFP之質量含量。

【0053】 根據本發明之較佳態樣，該聚合物黏結劑於離子導體中不可溶。根據另一較佳態樣，該聚合物黏結劑為氟聚合物及較佳地該聚合物選自視情況經官能化之PVDF，及視情況經官能化之PVDF基共聚物。應清楚瞭解，兩種或更多種不同聚合物黏結劑可用於本發明之組合物中。

【0054】 以相對於如先前所指定之沸石晶體之量之最小比例使用之聚合物黏結劑允許該等沸石晶體之間之內聚，該等沸石晶體如同本發明之組合物之離子導體之固體儲集器表現。存在於根據本發明之組合物中之沸石晶體之質量可藉由熱重分析(TGA)於空氣中，在25°C與450°C之間，利用+5°C.min⁻¹之加熱速率量測。

【0055】 存在於根據本發明之組合物中之離子導體較佳地且極有利地為無水，即，其不含有任何水或僅含有痕量水，即，以體積計小於1000 ppm，較佳地小於100 ppm，仍較佳小於50 ppm之水的量。

【0056】 根據一個實施例，該離子導體包含至少一種鋰鹽及較佳地由之組成。於本發明之上下文中可使用之鋰鹽較佳地選自雙(氟磺醯基)醯亞胺鋰(LiFSI)、雙(三氟甲磺醯基)醯亞胺鋰(LiTFSI)、2-三氟甲基-4,5-二氰基咪唑鋰(LiTDI)、六氟磷酸鋰(LiPF₆)、四氟硼酸鋰(LiBF₄)、硝酸鋰(LiNO₃)、雙(草酸根基)硼酸鋰(LiBOB)及亦以任何比率之其中兩者或更多者之混合物。出於本發明之目的特別佳鋰鹽為由Solvay銷售之LiTFSI或由Arkema公司銷售之LiFSI及/或LiTDI。LiFSI係最特別佳，視情況作為與來自Arkema之LiTDI之混合物。

【0057】 當其存在時，所用溶劑為針對鋰鹽之溶劑。在完全適宜溶劑中，可提及離子液體，特定言之由有機陽離子及陰離子之組合形成之離子液體。

【0058】 作為有機陽離子之非限制性實例，可提及銨、鎰、吡啶鎰、吡咯啶鎰、咪唑鎰、咪唑啉鎰、鎂、胍鎰、哌啶鎰、噻唑鎰、三唑鎰、噁唑鎰及吡唑鎰陽離子及其混合物。根據一個實施例中，此陽離子可包括C₁-C₃₀烷基，例如，1-丁基-1-甲基吡咯啶鎰(BMPYR)、1-乙基-3-甲基咪唑鎰(EMIM)、三丁基甲基鎂(TBMPHO)、N-甲基-N-丙基吡咯啶鎰或N-甲基-N-丁基哌啶鎰。

【0059】 根據一個實施例，與此相關聯之陰離子選自(作為非限制性實例)醃亞胺(尤其雙(氟磺醃基)醃亞胺及雙(三氟甲磺醃基)醃亞胺)、硼酸根、磷酸根、亞磷酸根及磷酸根(尤其烷基磷酸根)、醃亞胺(尤其二氰胺)、鋁酸根(尤其四氯鋁酸根)、鹵化物(諸如溴化物、氯化物及碘化物陰離子)、氰酸根及乙酸根(CH₃COO⁻)及尤其三氟乙酸根(CF₃COO⁻)、磺酸根及尤其甲磺酸根(CH₃SO₃⁻)或三氟甲磺酸根(CF₃SO₃⁻)、及硫酸根，尤其硫酸氫根。

【0060】 根據較佳實施例，陰離子選自四氟硼酸根(BF₄⁻)、雙(草酸根基)硼酸根(BOB⁻)、六氟磷酸根(PF₆⁻)、六氟砷酸根(AsF₆⁻)、三氟甲磺酸根(triflate/trifluoromethylsulfonate) (CF₃SO₃⁻)、雙(氟磺醃基)醃亞胺(FSI⁻)、雙(三氟甲磺醃基)醃亞胺(TFSI⁻)、硝酸根(NO₃⁻)及4,5-二氰基-2-(三氟甲基)咪唑(TDI⁻)。根據一個實施例，該陰離子選自TDI⁻、FSI⁻、TFSI⁻、PF₆⁻、BF₄⁻、NO₃⁻及BOB⁻，及較佳地該陰離子為FSI⁻。

【0061】 在較佳離子液體中，可提及之非限制性實例包括EMIM-

FSI、EMIM-TFSI、BMPYR-FSI、BMPYR-TFSI、TBMPHO-FSI、TBMPHO-TFSI及其混合物。

【0062】 作為其他可能溶劑，可以非限制性方式提及：

-碳酸酯，諸如碳酸仲乙烯酯(VC) (CAS: 872-36-6)、氟碳酸乙烯酯或4-氟-1,3-二氧戊環-2-酮(F1EC) (CAS: 114435-02-8)、反式-4,5-二氟-1,3-二氧戊環-2-酮(F2EC) (CAS: 171730-81-7)、碳酸乙烯酯(EC) (CAS: 96-49-1)、碳酸丙烯酯(PC) (CAS: 108-32-7)，

-腈，諸如琥珀腈(SN)、3-甲氧基丙腈(CAS: 110-67-8)、(2-氰基乙基)三乙氧基矽烷(CAS: 919-31-3)，

-醚，諸如1,3-二氧戊環(DOL)、二甲氧基乙烷(DME)、二丁醚(DBE)、聚(乙二醇二甲醚)，尤其二乙二醇二甲醚(EG2DME)、三乙二醇二甲醚(EG3DME)及四乙二醇二甲醚(EG4DME)，

-環丁砜(CAS: 126-33-0)，及

-磷酸三乙酯(TEP) (CAS: 78-40-0)。

【0063】 在以上所列之溶劑中，EG4DME、DOL、DME、SN及F1EC係較佳。可使用先前定義之溶劑中之兩者或更多者之混合物，視情況與如先前所定義之一或多種離子液體組合。溶劑之量可於寬比例內，例如，於1重量%至99重量%之範圍內變化。

【0064】 因此，離子導體之非限制性且純說明性實例包括LiFSI、LiTFSI或LiFSI及LiTFSI之混合物，與有利地選自SN、DOL、DME、F1EC及EG4DME之一或多種溶劑組合，視情況與一或多種離子液體，例如EMIM-FSI或TBMPHO-FSI組合。

【0065】 更特別佳實例包括如下混合物：(LiFSI及SN)、(LiTFSI及

SN)、(LiFSI 及 TEP)、(LiFSI 及 EG4DME)、(LiFSI、EC 及 F1EC)、(LiFSI、EG4DME 及 EMIM-FSI)、(LiFSI、EG4DME 及 TBMPHO-FSI)、(LiFSI、EC、F1EC 及 EMIM-FSI)、(LiFSI、DOL 及 DME)、及 (LiFSI、DOL、DME 及 SN)。

【0066】 完全適用於本發明之目的之離子導體之實例包括：

- LiFSI (14重量%)及琥珀腈(86重量%)，
- LiTFSI (20重量%)及琥珀腈(80重量%)，
- LiFSI (14重量%)及TEP (86重量%)，
- LiFSI (14重量%)及EG4DME (86重量%)，
- LiFSI (14重量%)、EC (80重量%)及F1EC (6重量%)，
- LiFSI (14重量%)、EG4DME (43重量%)及EMIM-FSI (43重量%)，
- LiFSI (14重量%)、EG4DME (43重量%)及TBMPHO-FSI (43重量%)，
- LiFSI (14重量%)、EC (37重量%)、F1EC (6重量%)及EMIM-FSI (43重量%)，
- LiFSI (14重量%)、DOL (43重量%)及DME (43重量%)，
- LiFSI (14重量%)、DOL (21.5重量%)、DME (21.5重量%)及SN (43重量%)。

【0067】 如下所指定，將離子導體浸泡至固體(沸石晶體+聚合物黏結劑)中。可浸漬至該固體之離子導體之量可於寬比例內變化及尤其，非限制性地，根據尤其沸石之性質及沸石晶體之尺寸、沸石/黏結劑重量比率、離子導體之組分各者之性質及量。此量以相對於固體(沸石晶體+聚合

物黏結劑)之重量計一般介於5%與400%之間，較佳地介於5%與300%之間，更佳地介於10%與200%之間。

【0068】 因此，根據本發明之組合物為藉由(液體)離子導體之存在表徵之固體電解質，該離子導體浸漬藉助至少一種聚合物黏結劑完整黏著在一起之一組一或多種沸石之晶體。根據本發明之一個實施例，一或多種沸石之晶體之量表示固體(沸石+黏結劑)之至少55重量%，較佳地至少60重量%，更佳地至少80重量%，有利地至少90重量%及更佳地至少95重量%，不計算離子導體。

【0069】 根據本發明之組合物之非限制性實例為包含以下之組合物：

A/ FAU型沸石之晶體，有利地較佳地與鋰交換之LSX沸石之晶體，

B/至少一種氟化聚合物黏結劑，較佳地PVDF，其量相對於一或多種沸石之晶體及黏結劑之總重量介於0.5重量%與20重量%之間，較佳地介於1重量%與10重量%之間，及

C/至少一種離子導體，其包含至少一種鋰鹽，有利地LiFSI，至少一種有利地選自SN、DOL、DME、F1EC及EG4DME之溶劑，視情況具有至少一種離子液體，例如EMIM-FSI。

【0070】 作為根據本發明之組合物之非限制性實例，可提及：

-沸石LiLSX (45重量%)、PVDF (5重量%)及離子導體[50重量%，包含LiFSI (14重量%)及琥珀腈(86重量%)]，

- LiLSX沸石(58.5重量%)、PVDF (6.5重量%)及離子導體[35重量%，包含LiFSI (14重量%)及琥珀腈(86重量%)]，

- LiLSX沸石(61.7重量%)、PVDF (3.3重量%)及離子導體[35重量

%，包含LiFSI (14重量%)及琥珀腈(86重量%)]，

- LiLSX沸石(61.7重量%)、PVDF (3.3重量%)及離子導體[35重量

%，包含LiTFSI (20重量%)及琥珀腈(80重量%)]，

- LiLSX沸石(61.7重量%)、PVDF (3.3重量%)及離子導體[35重量

%，包含LiFSI (14重量%)及TEP (86重量%)]，

- LiLSX沸石(61.7重量%)、PVDF (3.3重量%)及離子導體[35重量

%，包含LiFSI (14重量%)及EG4DME (86重量%)]，

- LiLSX沸石(61.7重量%)、PVDF (3.3重量%)及離子導體[35重量

%，包含LiFSI (14重量%)、EC (80重量%)及F1EC (6重量%)]，

- LiLSX沸石(61.7重量%)、PVDF (3.3重量%)及離子導體[35重量

%，包含LiFSI (14重量%)、EMIM-FSI (43重量%)及EG4DME (43重量%)]，

- LiLSX沸石(61.7重量%)、PVDF (3.3重量%)及離子導體[35重量

%，包含LiFSI (14重量%)、TBMPHO-FSI (43重量%)及EG4DME (43重量%)]，

- LiLSX沸石(61.7重量%)、PVDF (3.3重量%)及離子導體[35重量

%，包含LiFSI (14重量%)、EMIM-FSI (43重量%)、EC (37重量%)及F1EC (6重量%)]，

-沸石LiLSX (61.7重量%)、PVDF (3.3重量%)及離子導體[35重量

%，包含LiFSI (14重量%)、DOL (21.5重量%)、DME (21.5重量%)及SN (43重量%)]。

【0071】 本發明之組合物具有為固體電解質之優點，同時具有良好可撓性，及提供完全適用於電池，特定言之鋰離子電池之機械強度。完全

出人意料地發現，本發明之組合物之電導率與浸漬進入固體[沸石+黏結劑]之離子導體之彼等具有相同數量級或甚至相同。根據本發明之組合物因此提供在最佳機械性質(固體及可撓性電解質)與最大離子電導率之間之優異折中。

【0072】 本發明之組合物可藉由將體系(沸石晶體+聚合物黏結劑)用離子導體滲吸，或藉由將沸石晶體用離子導體滲吸，接著添加聚合物黏結劑來製備。

【0073】 根據一個實施例，用於製備根據本發明之組合物之方法涉及：

- a)將沸石晶體與至少一種聚合物黏結劑以固態混合，
- b)形成所需外觀及尺寸，
- c)將經均質化及形成之組裝件加熱及加壓以便將聚合物黏結劑軟化，
- d)維持溫度及壓力直至在沸石晶體與黏結劑之間存在內聚力，及
- e)冷卻直至黏結劑硬化。

【0074】 於步驟a)中之混合可根據熟習此項技術者熟知之用於混合固體之任何習知技術進行。步驟b)之形成所需外觀及尺寸可(例如)藉由擠出或熟習此項技術者亦熟知之任何其他技術進行。

【0075】 步驟c)中之加熱必須在足以允許聚合物黏結劑軟化及黏附至沸石晶體之溫度下進行。加熱溫度通常為高於聚合物黏結劑之熔點或軟化溫度約5°C至10°C。施加之壓力取決於許多因素，包括晶體相對於黏結劑之量、沸石晶體之尺寸、黏結劑之性質及其他，及通常介於10 MPa與2000 MPa之間，一般介於100 MPa與1500 MPa之間。

【0076】 滲吸步驟(無論其是否在沸石晶體上或在上述方法之步驟e)

之冷卻後獲得之物品上進行)可藉由本身已知之任何方法，例如藉由部分或全部，較佳地全部浸漬於離子導體中持續可變時間段(取決於本發明之組合物之各種組分之性質及量)及通常持續範圍可自幾分鐘至幾小時之時間段進行。

【0077】 本發明之組合物可呈若干態樣及尺寸，舉例而言及出於純說明目的，呈薄膜或各種形態之聚集體之形式。例如，當組合物用作全固態電池隔板時，該組合物係呈薄膜形式。

【0078】 因此，本發明之組合物係呈包含用固體電解質浸泡之沸石晶體之固體之形式，該等晶體藉助聚合物黏結劑固定。本發明之組合物如同包含液體電解質之儲集器表現，不可洩露電解質。從而極大降低電解質之可燃性。

【0079】 固定沸石晶體之聚合物黏結劑因此向本發明之固體組合物提供完全適用於用作例如鋰離子型電池之固體電解質之機械強度及可撓性。

【0080】 因此，根據本發明之固體組合物如同固體電解質表現，其中沸石之孔及晶體之間之間隙至少部分或全部用液體離子導體填充，離子能於該等孔及間隙中自由循環，該固體電解質不洩露任何電解質。

【0081】 根據本發明之組合物(其為固體電解質)證實至少等效於液體電解質就離子電導率及電化學穩定性而言之彼等之性能品質。具體而言，觀察到本發明之組合物提供完全令人滿意且適宜電化學穩定性，因為當施加電壓時，其具有對氧化及還原之極佳抗性。因此，根據本發明之組合物之另外優點中之一者為其提供至少等於液體電解質之電化學性能，同時提高安全性。

【0082】此外，根據本發明之組合物出人意料地顯示對枝晶(通常鋰枝晶)生長之抗性，該等枝晶可藉由引起短路對電池之正確功能有害。因此，本發明之組合物不僅可用於具有由(例如)石墨、石墨/矽或矽製得之陽極之電池中，而且可用於具有金屬陽極，例如鋰金屬之電池中，其尤其允許相對於習知Li離子技術之能量密度的增加。

【0083】由於由本發明之組合物提供之許多優點，根據本發明之組合物可極有利用作許多電化學裝置，諸如(經由非限制性實例)電池、電容器、電化學雙層電容器、用於燃料電池之膜電極組裝(MEA)或電致變色裝置中之固體電解質。更具體而言及如先前所指定，本發明之固體電解質可用作隔板，及/或用於陰極(陰極電解質)及/或陽極(陽極電解質)，特定言之電池，更特定言之二次電池，通常全固態電池，及甚至更特定言之全固態鋰離子電池中。

【0084】根據又一態樣，本發明係關於先前所述之組合物作為全固態電池隔板之用途。根據又一態樣，本發明係關於尤其包含根據本發明之組合物之Li離子二次電池之隔板。於較佳實施例中，根據本發明之組合物構成全固態電池之隔板。根據本發明之組合物亦可用作電池，例如Li離子二次電池，更特定言之全固態電池之陽極電解質或陰極電解質。

【0085】根據本發明之隔板之一個實施例，其係呈薄膜之形式。該隔板有利地具有利用Palmer千分尺量測之介於5 μm 與500 μm 之間，較佳地介於5 μm 與100 μm 之前，更佳地介於5 μm 與50 μm 之間，及甚至更佳地介於5 μm 與20 μm 之間的厚度。

【0086】最後，本發明係關於提供包含此隔板之可再充電Li離子電池。

【0087】 本發明亦關於包含至少一種包含一或多種沸石之晶體及如先前所定義之組合物之電池，該電池為全固態電池或Li離子二次電池。於根據本發明之電池中，該至少一種包含一或多種沸石之晶體及如先前所定義之組合物組成該電池之隔板及/或陽極電解質及/或陰極電解質，較佳地隔板。

表徵技術

【0088】 沸石之物理性質係藉由熟習此項技術者已知之方法評價，以下回憶其中主要者。

沸石晶體粒子尺寸：

【0089】 沸石晶體之數均直徑係藉由在掃描電子顯微鏡(SEM)下之觀察估計。為估計樣品上之沸石晶體之尺寸，以至少5000之放大率取得一組影像。然後使用專用軟體，例如由LoGraMi出版之Smile View軟體量測至少200個晶體之直徑。精確度為3%之等級。

沸石之化學分析——Si/Al比率及交換度：

【0090】 沸石之元素化學分析係根據化學分析技術藉由如標準NF EN ISO 12677: 2011中所述之x-射線螢光在波長色散光譜儀(WDXRF)(例如，來自Brüker公司之Tiger S8機器)上進行。

【0091】 X-射線螢光為非破壞性光譜技術，其利用原子於X-射線範圍內之光致發光，以建立樣品之元素組成。原子一般利用X-射線束或藉由電子轟擊之激發於返回原子之基態後產生特定輻射。小於0.4重量%之量測不確定度於各氧化物之校準後習慣獲得。

【0092】 其他分析方法(例如)藉由標準NF EN ISO 21587-3或NF EN ISO 21079-3中所述之原子吸收光譜法(AAS)及電感耦合電漿原子發射

光譜法(ICP-AES)在諸如例如Agilent 5110之機器上說明。

【0093】 於各氧化物 SiO_2 及 Al_2O_3 及亦各種氧化物(諸如源自可交換陽離子，例如鈉之彼等)之校準後，習慣獲得小於0.4重量%之量測不確定度。ICP-AES方法特別適用於量測鋰含量。

【0094】 因此，上述元素化學分析使檢查所用沸石之Si/Al莫耳比率成為可能。於本發明之描述中，Si/Al比率之量測不確定度為 $\pm 5\%$ 。存在於吸附材料中之沸石之Si/Al比率之量測亦可藉由固體矽核磁共振(NMR)光譜法進行。

【0095】 離子交換之品質與於交換後沸石晶體中之在考慮中之陽離子的莫耳數相關。更精確地，陽離子相對於可交換部分之數目之百分比藉由評價該陽離子之等效莫耳數(達到電中性)與等於存在於沸石框架中之鋁原子之總數目之可交換部分之總數目之間的比率估計。陽離子各者之各自量藉由對應陽離子之化學分析評價。

【0096】 以下實例以非限制性方式說明本發明之範圍。

實例1：製備Li離子電池隔板之固體電解質

【0097】 製備含有5質量%之具有低於 175°C 之熔點之PVDF (來自Arkema公司之Kynar[®])及95質量%之鋰沸石LiLSX (根據EP2244976製備NaLSX晶體及然後根據習知技術藉由交換氯化鋰溶液中之鈉陽離子與鋰交換)之混合物。LiLSX晶體之數均直徑為 $5.5\ \mu\text{m}$ 。將黏結劑+沸石晶體混合物於研鉢中研磨及然後於製粒機中在 $3000\ \text{kg}\cdot\text{cm}^{-2}$ 及 160°C 下壓縮15分鐘。然後獲得 $250\ \mu\text{m}$ 厚度膜，將其在室溫下藉由將其浸漬於離子導體A之溶液中浸泡。該離子導體A由80質量%之琥珀腈及20質量%之LiTFSI (購自Gotion)組成。然後將膜排乾及稱重以便測定於滲吸後之質量增加，其

為約55%。然後最終固體電解質由LiLSX沸石(61.7重量%)、PVDF (3.3重量%)及離子導體A (35重量%)組成。將其命名為SE1。

實例2：製備Li離子電池隔板之PEO基固體電解質

【0098】 出於比較目的，製備PEO (聚(環氧乙烷))基固體電解質，其由80質量%之PEO及20質量%之LiTFSI組成。將PEO溶解於乙腈中，及然後添加LiTFSI。將所獲得之溶液藉由溶劑澆鑄沉積至玻璃板上，及然後在真空下在60°C下乾燥，以蒸發掉乙腈。然後獲得自支撐薄膜，命名為SE2。

實例3：全固態隔板之電導率之量測

【0099】 電導率(σ)係藉由電化學阻抗光譜法藉由將固體電解質(在惰性氛圍下)放在密封導電電池之兩個金電極之間及在惰性氛圍(CESH，BioLogic)下評價。表1中呈現結果。電解質SE1具有在25°C下較參考PEO (SE2)高得多的電導率。

--表1 --

固體電解質	在25°C下之 σ (mS.cm ⁻¹)
SE1	0.26
SE2	0.00084

實例4：全固態隔板之熱穩定性之量測

【0100】 電導率(σ)係藉由電化學阻抗光譜法藉由將固體電解質(在惰性氛圍下)放在密封導電電池之兩個金電極之間及在惰性氛圍(CESH，BioLogic)下評價。表2中呈現結果。電解質SE1具有在25°C下較參考PEO (SE2)高得多的電導率。

--表2 --

固體電解質	在25°C下之 σ_1 (mS.cm ⁻¹)	在25°C下之 σ_2 (mS.cm ⁻¹)
SE1	0.26	0.26
SE2	0.00084	0.00084

實例5：全固態隔板之電化學穩定性之量測

【0101】 各種固體電解質之電化學穩定性係藉由循環伏安法在60°C下藉由將固體電解質(在惰性氛圍下)放入鈕扣電池中在不鏽鋼電極與鋰金屬電極之間來評價。循環伏安法係在2 V與6 V之間以1 mV/s進行。表3中呈現結果。電解質SE1具有較參考PEO (SE2)高得多的電化學穩定性。

--表3 --

固體電解質	在60°C下之電化學穩定性 (V)
SE1	4.7
SE2	3.9

【發明申請專利範圍】

【請求項1】

一種組合物，其包含：

A/一或多種沸石之晶體，

B/至少一種聚合物黏結劑，該聚合物黏結劑之量相對於該等一或多種沸石之晶體及該黏結劑之總重量係介於0.5重量%與20重量%之間，及

C/至少一種包含至少一種鋰鹽之離子導體。

【請求項2】

如請求項1之組合物，其中該等一或多種沸石之晶體為選自八面沸石(FAU)、MFI沸石、菱沸石(CHA)、片沸石(HEU)、林德(Linde) A型(LTA)沸石、EMT沸石、 β 沸石(BEA)、絲光沸石(MOR)及其混合物之一或多種沸石之晶體。

【請求項3】

如請求項1之組合物，其中該等一或多種沸石之晶體為選自Y、X、MSX或LSX型八面沸石之一或多種沸石之晶體。

【請求項4】

如請求項1至3中任一項之組合物，其中該(等)一或多種沸石之晶體之抗衡陽離子係選自銦離子、有機陽離子、鹼金屬陽離子、鹼土金屬陽離子、過渡金屬陽離子、稀土金屬陽離子、及亦其中兩者或更多者之混合物。

【請求項5】

如請求項4之組合物，其中該等一或多種沸石之晶體之抗衡陽離子為鋰陽離子，視情況具有該銦離子及/或一或多種其他鹼金屬或鹼土金屬陽

離子及其混合物。

【請求項6】

如請求項1至3中任一項之組合物，其中該等一或多種沸石之晶體之大小係介於0.02 μm 與20.00 μm 之間。

【請求項7】

如請求項1至3中任一項之組合物，其中該至少一種聚合物黏結劑選自氟聚合物、羧甲基纖維素、苯乙烯-丁二烯橡膠、聚丙烯酸及其酯及聚醯亞胺。

【請求項8】

如請求項1至3中任一項之組合物，其中該至少一種聚合物黏結劑選自聚偏二氟乙烯及偏二氟乙烯與至少一種與偏二氟乙烯相容之共聚單體之共聚物。

【請求項9】

如請求項1至3中任一項之組合物，其中該鋰鹽選自雙(氟磺醯基)醯亞胺鋰、雙(三氟甲磺醯基)醯亞胺鋰、2-三氟甲基-4,5-二氰基咪唑鋰、六氟磷酸鋰、四氟硼酸鋰、硝酸鋰、雙(草酸根基)硼酸鋰及亦其中兩者或更多者於任何比例之混合物。

【請求項10】

如請求項1至3中任一項之組合物，其中該離子導體相對於固體(該等一或多種沸石之晶體+聚合物黏結劑)之量一般介於5重量%與400重量%之間。

【請求項11】

如請求項1至3中任一項之組合物，其中該離子導體包括LiFSI、

LiTFSI、或LiFSI及LiTFSI之混合物與一或多種溶劑，視情況與一或多種離子液體組合。

【請求項12】

如請求項1至3中任一項之組合物，其包含：

A/ FAU型沸石之晶體，

B/至少一種氟化聚合物黏結劑，其量相對於該等一或多種沸石之晶體及該黏結劑之總重量介於0.5重量%與20重量%之間，及

C/至少一種離子導體，其包含至少一種鋰鹽、至少一種溶劑，及視情況具有至少一種離子液體。

【請求項13】

一種如請求項1至12中任一項之組合物之用途，其作為隔板，及/或用於陰極(陰極電解質)及/或於陽極(陽極電解質)中。

【請求項14】

如請求項13之用途，其以膜的形式作為全固態電池之隔板，該膜具有介於5 μm 與500 μm 之間。