(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle
Bureau international

(43) Date de la publication internationale
24 mai 2018 (24.05.2018)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2018/091808 A1

(51) Classification internationale des brevets :
H01M 10/0525 (2010.01) *H01M 10/0566* (2010.01)
H01M 10/0565 (2010.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2017/053086

(22) Date de dépôt international :
13 novembre 2017 (13.11.2017)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1661069 15 novembre 2016 (15.11.2016) FR

(71) Déposant : **UNIVERSITE FRANCOIS RABELAIS DE TOURS** [FR/FR] ; 60 rue du Plat d'Etain BP12050, 37020 TOURS Cedex 1 (FR).

(72) Inventeurs : **CHAUDOY, Victor** ; 14 boulevard Richard Wagner, 37000 TOURS (FR). **PIERRE, Fabien** ; 17 bis rue du Moulin Moreau, 37390 Charentilly (FR). **TRAN VAN, François** ; 15 rue Honoré de Balzac, 37230 Fondettes (FR). **GHAMOUSS, Fouad** ; 53 Boulevard de Chinon, 37300 Joués Les Tours (FR). **HOUDBERT, Jean-Christophe** ; 123, rue Victor Hugo, 37000 TOURS (FR). **LUAIS, Erwann** ; 1 A, rue d'Arsonval, appt 117, 37200 TOURS (FR).

(74) Mandataire : **CORNUEJOLS, Christophe** ; IPSIDE, 29 rue de Lisbonne, 75008 PARIS (FR).

(81) États désignés *(sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible)* : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés *(sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible)* : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée:
— *avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))*

(54) **Title:** LITHIUM MICROBATTERY AND PRODUCTION METHOD

(54) **Titre :** MICRO-BATTERIE AU LITHIUM ET PROCEDE DE FABRICATION

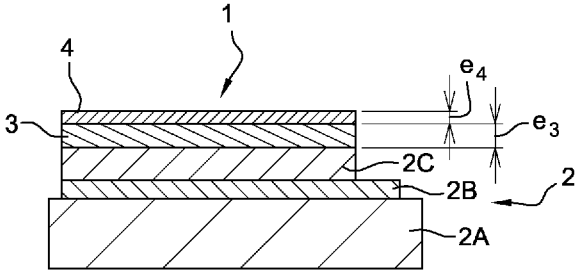


Fig. 1

(57) **Abstract:** The invention relates to a lithium microbattery characterised in that the electrolyte comprises at least one liquid formulation of a lithium salt at room temperature, the lithium salt formulation being integrated, inserted, incorporated and confined in a polymer network, and the electrolyte being in the form of a solid film having a thickness of between 1 µm et 50 µm.

(57) **Abrégé :** Micro-batterie au lithium caractérisée en ce que l'électrolyte comprend au moins une formulation liquide à température ambiante d'un sel de lithium, la formulation de sel de lithium étant intégrée, insérée, incorporée, confinée dans un réseau de polymères, et l'électrolyte se présentant sous forme d'un film solide, d'épaisseur comprise entre 1 µm et 50 µm.

WO 2018/091808 A1

MICRO-BATTERIE AU LITHIUM ET PROCEDE DE FABRICATION

La présente demande concerne les micro-batteries au lithium, et plus particulièrement un procédé de fabrication de telles micro-batteries.

D'une manière générale, les micro-batteries au lithium sont des micro-batteries solides comprenant essentiellement :

- Une couche constituant l'électrode positive (cathode), de quelques micromètres d'épaisseur, en matériau tel que du LiTiOS (oxysulfure de titane et de lithium), $LiCoO_2$ (oxyde de cobalt et de lithium), $LiNixMnyCozO_2$ (NMC), ou $LiFePO_4$ (LMO),
- Une couche d'électrolyte inorganique, couramment en LiPON (oxynitrure phosphoré de lithium), et
- Une couche constituant l'électrode négative (anode), en lithium, généralement déposé par évaporation thermique

Dans ces micro-batteries, l'utilisation d'un électrolyte inorganique tel que le LiPON pose divers problèmes parmi lesquels le fait que le processus de dépôt de LiPON est un processus lent (8 heures pour déposer 2 µm de LiPON). De plus, le LiPON présente une conductivité ionique faible, de l'ordre de 10^{-5} à 10^{-6} S/cm à température ambiante. Par ailleurs, la résistance de micro-batterie de ce type est élevée, de l'ordre de 170 Ohms à 25°C pour des micro-batteries de 3 cm^2 avec une couche de LiPON de 2 à 3 µm d'épaisseur. Enfin, les techniques de dépôt utilisées sont onéreuses et nécessitent des vides poussés ou ultravides.

On connait également des micro-batteries solides dont l'électrolyte est un réseau de polymères incorporant un sel de lithium solide à température ambiante, tel qu'un réseau de tris(2-methoxyethoxy)vinylsilane (TMVS) et $LiClO_4$, en tricouche TMVS/$LiClO_4$/TMVS, et dont l'électrode négative est en lithium déposé par évaporation thermique. Ce type de micro-batterie est susceptible d'amélioration en termes de performances.

L'invention vise à remédier aux inconvénients précités et propose une micro-batterie dont la conductivité, à température ambiante, de l'électrolyte est améliorée.

A cette fin, selon l'invention, la micro-batterie au lithium est caractérisée en ce que l'électrolyte comprend au moins une formulation liquide à température ambiante d'un sel de lithium.

On entend par « formulation liquide à température ambiante d'un sel de lithium », une solution comportant un sel de lithium et une phase liquide à température ambiante.

Dans la suite du texte on parlera de formulation de sel de lithium.

Par micro-batterie on entend une batterie de taille comprise entre 1 et 100 µm d'épaisseur.

La présence de la formulation de sel de lithium permet d'augmenter la conductivité de l'électrolyte, et ainsi d'améliorer les performances de la micro-batterie.

Selon une caractéristique, la formulation de sel de lithium est intégrée, insérée, incorporée, confinée dans un réseau de polymères pour obtenir un électrolyte se présentant sous forme d'un film solide, d'épaisseur comprise entre 1µm et 50 µm.

De cette façon, l'électrolyte est un électrolyte solide compatible avec le dépôt de lithium par évaporation thermique constitutif de l'anode, et dont la quantité de la formulation de sel de lithium peut atteindre 80% de la

masse de l'ensemble des polymères tout en restant mécaniquement autosupporté.

De plus, le réseau de polymère permet de réduire la résistance série équivalente du dispositif, lui permettant de fonctionner efficacement dans des gammes de température comprises entre - 40°C et 80°C.

L'électrolyte solide, sous forme de film mince de polymères, est apte à être déposé sur la cathode grâce à une méthode peu onéreuse telle que par spray, par impression jet d'encre, par enduction laminaire, ou encore par les technologies désignées en anglais par spin coating et deep coating.

Le terme autosupporté signifie que la formulation de sel de lithium est intégrée, insérée, incorporée, confinée dans le réseau de polymère. L'électrolyte est un électrolyte solide.

Le film mince de polymère, également désigné ci-après réseau de polymères, est de préférence un réseau d'au moins un polymère réticulé et au moins un polymère linéaire.

De préférence encore, le film mince de polymère est un réseau d'au moins un polymère réticulé et au moins un polymère linéaire perfluoré.

On parle de réseau semi-interpénétré (SRIP).

Dans une autre variante de l'invention, le film mince de polymères est un réseau d'au moins un polymère réticulé et au moins un autre polymère réticulé.

On parle de réseau interpénétré (RIP).

Une autre forme de mise en œuvre de l'invention peut consister en un réseau simple, sous forme de réseau tridimensionnel, le film mince étant un réseau d'un polymère réticulé.

En variante, le film mince de polymères est un polymère linéaire, on parle de membrane polymère.

L'utilisation d'un réseau SRIP permet d'améliorer le confinement de la phase liquide dans le réseau.

Le polymère réticulé peut être choisi parmi Bisphenol A ethoxylate diacrylate, Bisphenol A ethoxylate dimethacrylate, Poly(ethylene glycol) diacrylate (PEG DMA), Tetraethylene glycol dimethacrylate, Polyethylene glycol dimethacrylate, Bisphenol A dimethacrylate, Poly(propylene glycol) dimethacrylate, Poly(propylene glycol) diacrylate, Oligo ethylene dimethacrylate, Oligo ethylene diacrylate.

De manière avantageuse, le polymère réticulé est composé de diméthacrylate d'oligooxyéthylène (PEGDMA) et méthacrylate d'oligooxyéthylène (PEGMA) et de préférence encore de PEGDMA de masse molaire de 550 g/mol (PEGDMA550) et de PEGMA de masse molaire de 475 g/mol (PEGMA475).

Le polymère linéaire est de préférence du Polyacrylonitrile (PAN), Polyvinylpyrrolidone (PVP), Polyvinylpyridine, SBR ou NBR.
Le polymère linéaire est de manière encore plus préférée du polyfluorure de vinyldiène co-hexa fluoropropylène (PVDF-HFP), du Vinylidene-co-hexafluoropropylene-co-tetrafluoroethylene terpolymer (FKM) ou du Polyvinylidene fluoride (PVdF).

La formulation de sel de lithium est avantageusement composée d'un mélange de sel de lithium, tel que LiTFSI, LiFSI, $LiPF_6$, $LiBF_4$, LiBOB, $LiClO_4$, LiTDI, LiBETi, $LiAsF_6$, sulfonate, sulfate, phosphonate, et de liquide ionique, tel que N-propyl-N-méthylpyrrolidinium bis(fluorosulfonyl)amide (P13FSI), N-propyl-N-méthylpyrrolidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide (P13TFSI), N-propyl-N-méthylpyrrolidinium hexafluorophosphate (P13PF6), N-propyl-N-méthylpyrrolidinium tétrafluoroborate (P13BF4) ou N-propyl-N-méthylpyrrolidinium perchlorate (ClO4), 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide (EMIMTFSI), 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(fluorosulfonyl)amide (EMIMTFSI), 1-buthyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide (BMIMTFSI), N-propyl-N-methylpiperidinium bis(fluorosulfonyl)amide (PP13FSI), N-butyl-N-methylpiperidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide (PP14TFSI), Triethyl-butylammonium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide (N2224TFSI), N-butyl-N-ethylpyrrolidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide (P24TFSI), N-butyl-N-methylpyrrolidinium bis(fluorosulfonyl)amide (P14FSI).

De manière encore plus préféré, l'électrolyte est composé de 4% de PEGDMA550, 1% de PEGMA475, 15% de PVDF-HFP, 66% de P13FSI et 14% de LiTFSI.

Selon une caractéristique, la cathode constitutive de la micro-batterie est du $LiCoO_2$ (LCO), du LiTiOS, du $LiNixMnyCozO_2$ (NMC) ou du $LiFePO_4$ (LMO) et de préférence encore du LCO.

L'invention vise également un procédé de fabrication d'une micro-batterie comportant les étapes suivantes :

a) Préparation d'un électrolyte se présentant sous forme d'un réseau semi-interpénétré ou interpénétré de polymères incorporant au moins un liquide ionique et un sel de lithium, pour former un film

d'épaisseur entre 1µm et 100µm, et de préférence entre 1µm et 50µm,

b) Dépôt sur une cathode, du film préparé à l'étape a),

c) Dépôt de lithium par évaporation thermique, sur le film préparé à l'étape a), pour constituer l'anode.

On entend par réseau semi-interpénétré, un réseau comprenant au moins un polymère réticulé et au moins un polymère linéaire ou un polymère perfluoré.

On entend par réseau interpénétré, un réseau comprenant au moins deux polymères réticulés.

De manière avantageuse, la cathode est constituée de $LiCoO_2$ (LCO), LiTiOS, $LiNixMnyCozO_2$ (NMC) ou $LiFePO_4$ (LMO).

Le procédé de dépôt de lithium par évaporation thermique tel que proposé dans le document (Young-Shin Park, Se-Hee Lee, Byung-Il Lee, and Seung-Ki Joo, All-Solid-State Lithium Thin-Film Rechargeable Battery with Lithium Manganese Oxide Electrochemical and Solid-State Letters, 2 (2) 58-59 (1999)) est un procédé connu de l'homme du métier.
Ce procédé consiste à sublimer ou évaporer le lithium, sous vide par effet joule, à une température comprise entre 500 et 600°C à 2.10^{-7} mBar. Les vapeurs de lithium se recondensent sur le film mince de polymères placé dans un cône d'évaporation, permettant la formation d'un film de lithium sur ledit film mince de polymères.

De préférence, l'électrolyte est préparé par polymérisation radicalaire de méthacrylate d' oligooxyéthylène, tel que PEGMA475, et diméthacrylate d'oligooxyéthylene, tel que PEGDMA550, oligomères constitutifs du

polymère réticulé, en présence de PVDF-HFP, polymère linéaire, et d'un mélange de P13FSI/ LiTFSI, formulation de sel de lithium.

Les proportions de chacun des constituants sont avantageusement de 4% de PEGDMA550, 1% de PEGMA475, 15% de PVDF-HFP, 66% de P13FSI et 14% de LiTFSI.

En variante, l'obtention du film est effectuée directement sur la cathode.

Dans cette variante, l'électrolyte sous forme de film est obtenu par :

- Solubilisation du PVDF-HFP dans de l'acétone,
- Ajout d'un mélange de P13FSI et LiTFSI,
- Ajout de PEGDMA550 et PEGMA475 et d'un amorceur de polymérisation tel que AIBN,
- Dépôt du mélange sur la cathode,
- Evaporation de l'acétone par traitement thermique sous vide pendant 2 heures à 90°C puis pendant 24 heures à 60°C.

En outre, l'invention vise un film d'épaisseur comprise entre 1µm et 50µm, et de préférence entre 10 et 20 µm, comportant un réseau de polymères dans lequel est incorporé une formulation de sel de lithium.
Avantageusement, le réseau de polymère est un réseau semi-interpénétré, tel qu'un réseau de diméthacrylate (PEGDMA) et méthacrylate (PEGMA) et de PVDF-HFP.
En variante, le réseau de polymère est un réseau interpénétré.

La formulation de sel de lithium est de préférence un mélange de P13FSI et de LiTFSI.

Ce film est apte à être utilisé en tant qu'électrolyte dans une micro-batterie telle que décrite précédemment.

Le film selon l'invention présente l'avantage également de séparer les électrodes pour éviter les courts-circuits. On parle de séparateur.

Selon une caractéristique, les proportions des constituants dudit film sont de 4% de PEGDMA550, 1% de PEGMA475, 15% de PVDF-HFP, 66% de P13FSI et 14% de LiTFSI.

D'autres objets, caractéristiques et avantages de la présente invention apparaitront dans la description qui suit à l'aide d'exemples uniquement illustratifs et nullement limitatifs de la portée de l'invention, à partir des illustrations ci-jointes et dans lesquelles :

- La figure 1 est une vue schématique de côté montrant les constituants d'une micro-batterie selon l'invention,
- La figure 2 est une vue schématique montrant le procédé de fabrication de la micro-batterie de la figure 1,
- La figure 3A est une photographie d'un substrat de mica sur lequel du lithium a été déposé par évaporation,
- La figure 3B est une photographie de l'électrolyte constitutif de la micro-batterie de la figure 1 sur lequel du lithium a été déposé par évaporation,
- La figure 4 est un diagramme représentant la capacité de la micro-batterie de la figure 1, en fonction du nombre de cycles
- La figure 5 est un diagramme représentant la capacité de micro-batteries selon l'invention, comportant respectivement 20%$_{wt}$, 25%$_{wt}$ et 30%$_{wt}$ de phase polymère, en fonction du nombre de cycles,

- La figure 6 est un diagramme représentant les performances de micro-batteries selon l'invention, comportant respectivement 5µm et 10µm de lithium, en fonction du nombre de cycle.

La micro-batterie 1 selon l'invention, illustrée schématiquement sur la figure 1, comporte trois couches superposées, la couche inférieure étant une cathode 2, la couche intermédiaire un électrolyte 3 et la couche supérieure une anode 4.

La cathode 2 est constituée d'une plaque 2A de mica, sur laquelle a été déposée une plaque 2B de platine puis une couche 2C de $LiCoO_2$.

L'électrolyte 3 se présente sous forme d'un film d'épaisseur « e_3 » de 20 µm, déposé sur la cathode 1 selon un procédé décrit par la suite.

L'anode 4 est une couche de lithium déposé par évaporation thermique sur l'électrolyte 3, d'épaisseur « e_4 » entre 5 µm et 10µm.

L'électrolyte 3 sous forme de film se compose d'un réseau (non représenté) semi-interpénétré de 4% de PEGDMA550, de 1% de PEGMA475 et de 15% de PVdF-HFP, dans lequel sont intégrés, insérés, incorporés, confinés 66% de P13FSI et 14% de LiTPSI (la formulation de sel de lithium).

Le pourcentage de formulation de sel de lithium est de 80%.
En référence à la figure 2, on a représenté schématiquement le procédé de fabrication de la micro-batterie 1.

Une couche 2C de $LiCoO_2$ est déposée de manière connue sur une plaque 2B de platine préalablement déposée de manière connue sur une plaque 2A de mica.

L'électrolyte 3 est déposé par enduction laminaire sur la couche 2C de $LiCoO_2$, puis le lithium constitutif de l'anode 4 est déposé par évaporation sur l'électrolyte. Le procédé de dépôt de lithium par évaporation est un procédé connu de l'homme du métier.

Plus précisément, l'électrolyte 3 est préparé et déposé sur la cathode 2 par :

- Solubilisation du PVDF-HFP dans de l'acétone,
- Ajout d'un mélange de P13FSI et LiTPSI,
- Ajout de PEGDMA550 et PEGMA475 et d'un amorceur de polymérisation tel que AIBN,
- Dépôt du mélange sur la cathode 2,
- Evaporation de l'acétone par traitement thermique sous vide pendant 2 heures à 90°C puis pendant 24 heures à 60°C.

On obtient alors un film dont l'épaisseur dépend de la quantité de mélange déposé sur la cathode 2.

De manière avantageuse, la quantité de mélange déposé sur la cathode est telle que l'épaisseur du film est de 20 µm.

Le fonctionnement et les avantages d'une telle micro-batterie sont maintenant décrits.
La figure 3A représente une plaque 5 de mica sur laquelle 1 µm de lithium 4 a été déposé par évaporation.

La figure 3B représente une plaque 6 comportant l'électrolyte 3 tel que décrit précédemment, sur lequel 1µm à 10µm, et plus particulièrement 5µm à 10µm, de lithium 4 a été déposé par évaporation.

La figure 3A est le témoin. Elle montre l'aspect légèrement gris, lisse et sans défaut représentatif d'un dépôt de lithium optimal.

La comparaison avec la figure 3B, dont l'aspect est similaire, montre que le procédé de dépôt de lithium par évaporation fonctionne sur l'électrolyte tel que décrit précédemment.

Ainsi, ce type d'électrolyte est apte à être utilisé pour la fabrication de micro-batteries, dont l'anode est du lithium déposé par évaporation.

En effet, le réseau de polymère emprisonne la formulation de sel de lithium, sans générer de phénomène de synérèse lors du dépôt de lithium par évaporation, et la formulation de sel de lithium confère des propriétés mécaniques adaptées au dépôt de lithium par évaporation.

Le réseau SRIP permet d'améliorer les propriétés d'encapsulation de la phase liquide, par rapport à un réseau simple ou un polymère linéaire.

Différentes études (non représentées) ont permis de définir l'impact de la composition de l'électrolyte sur les propriétés de transport.

Les inventeurs ont découvert de manière surprenante que :

- La phase solide contenant 75%$_{wt}$ en PVdF-HFP (polymère linéaire) et 25%$_{wt}$ en polymère réticulé est un bon compromis en termes de conductivité ionique,

- Le rapport de 4/1 en PEGDMA/PEGMA confère de bonnes propriétés de rétention tout en gardant de bonnes propriétés de transport,
- La concentration de 1,3 mol/L de LiTFSI dans la formulation de sel de lithium montre un optimum de diffusion pour les ions lithium,
- La quantité de 80% de formulation de sel de lithium est un optimum en termes de conductivité ionique et d'intégrité mécanique.

Comme le montre la figure 4, la micro-batterie montre une très bonne rétention de capacité jusqu'à 100 cycles à un régime de charge/décharge de 1C.

La micro-batterie de l'invention présente donc de bonnes performances e cyclabilité, énergie et puissance.

La figure 5 représente l'effet du pourcentage de phase polymère sur la capacité de la micro-batterie selon l'invention.

La figure 6 représente l'effet du pourcentage de lithium évaporé sur les performances de la micro-batterie selon l'invention.

REVENDICATIONS

1. Micro-batterie au lithium caractérisée en ce que l'électrolyte comprend au moins une formulation liquide à température ambiante d'un sel de lithium.

2. Micro-batterie selon la revendication 1, caractérisée en ce que la formulation de sel de lithium est intégrée, insérée, incorporée, confinée dans un réseau de polymères, l'électrolyte se présentant sous forme d'un film solide, d'épaisseur comprise entre 1 µm et 50 µm.

3. Micro-batterie selon l'une quelconque des revendications 1 à 2, caractérisée en ce que la formulation de sel de lithium est un mélange de sel de lithium, tel que LiTFSI, et de liquide ionique, tel que P13FSI.

4. Micro-batterie selon l'une quelconque des revendications 2 à 3 caractérisée en ce que le réseau de polymère est un réseau semi-interpénétré d'au moins un polymère réticulé, tel que composé de diméthacrylate d'oligooxyéthylène (PEGDMA) et méthacrylate d'oligooxyéthylène (PEGMA), et au moins un polymère linéaire, tel que du polyfluorure de vinyldiène co-hexa fluoropropylène, PVDF-HFP.

5. Micro-batterie selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que l'électrolyte est composé de 4% de PEGDMA550, 1% de PEGMA475, 15% de PVDF-HFP, 66% de P13FSI et 14% de LiTFSI.

6. Procédé de fabrication d'une micro-batterie caractérisé en ce qu'il comporte les étapes suivantes :
   a) Préparation d'un électrolyte se présentant sous forme d'un réseau semi-interpénétré ou interpénétré de polymères incorporant au moins un liquide ionique et un sel de lithium, pour former un film d'épaisseur entre 1µm et 100µm et de préférence entre 1µm et 50µm,
   b) Dépôt sur une cathode, du film préparé à l'étape a),
   c) Dépôt de lithium par évaporation thermique, sur le film préparé à l'étape a), pour constituer l'anode.

7. Procédé selon la revendication 6 caractérisé en ce que l'électrolyte de l'étape a) est préparé par polymérisation radicalaire de méthacrylate d'oligooxyéthylène et diméthacrylate d'oligooxyéthylène en présence de PVDF-HFP, et d'un mélange de P13FSI/LiTFSI.

8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que les proportions de chacun des constituants sont de 4% de PEGDMA550, 1% de PEGMA475, 15% de PVDF-HFP, 66% de P13FSI et 14% de LiTFSI.

9. Film d'épaisseur comprise entre 1µm et 50µm, comportant un réseau de diméthacrylate d'oligooxyéthylène, PEGDMA, et méthacrylate d'oligooxyéthylène, PEGMA, et de PVDF-HFP, dans lequel est incorporé une formulation de sel de lithium, telle qu'un mélange de P13FSI et de LiTFSI.

10. Film selon la revendication 9, caractérisé en ce que les proportions des constituants sont de 4% de PEGDMA550, 1% de PEGMA475, 15% de PVDF-HFP, 66% de P13FSI et 14% de LiTFSI.

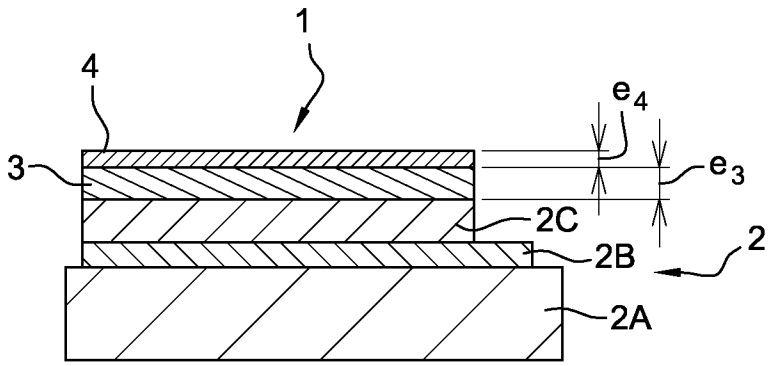


Fig. 1

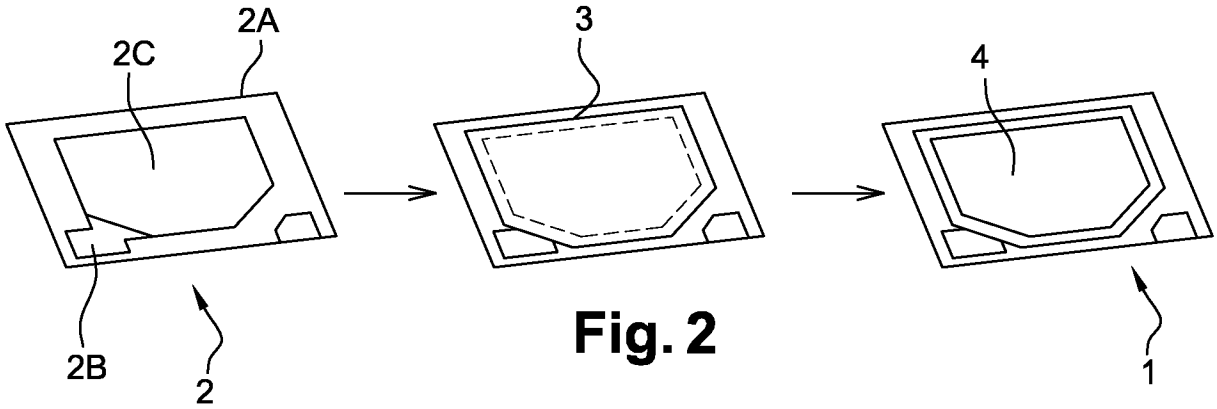


Fig. 2

Fig. 3a

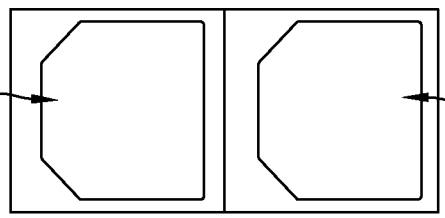


Fig. 3b

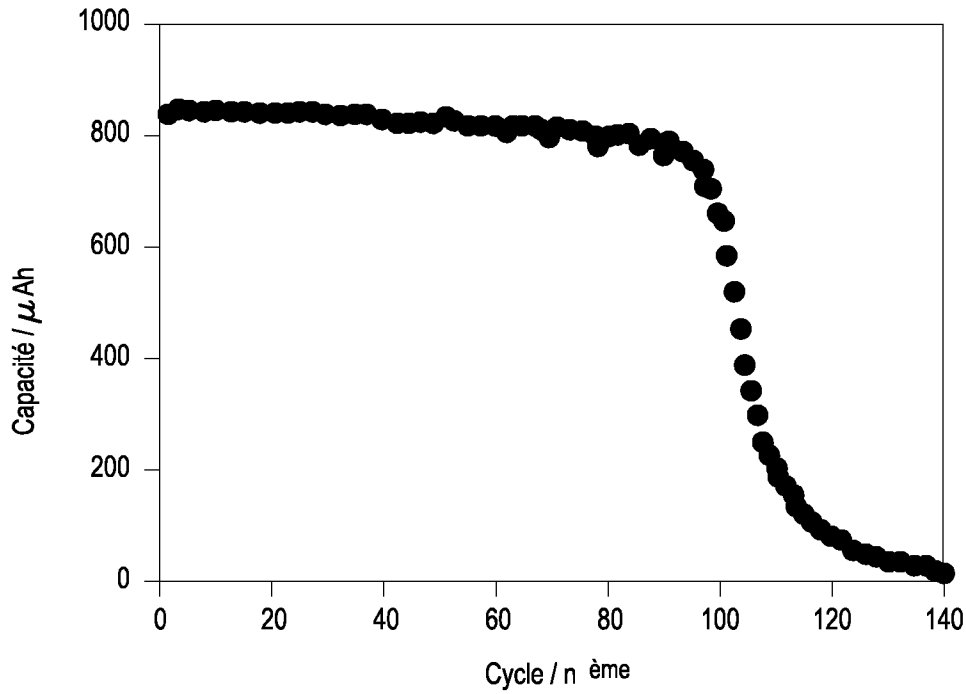


Fig. 4

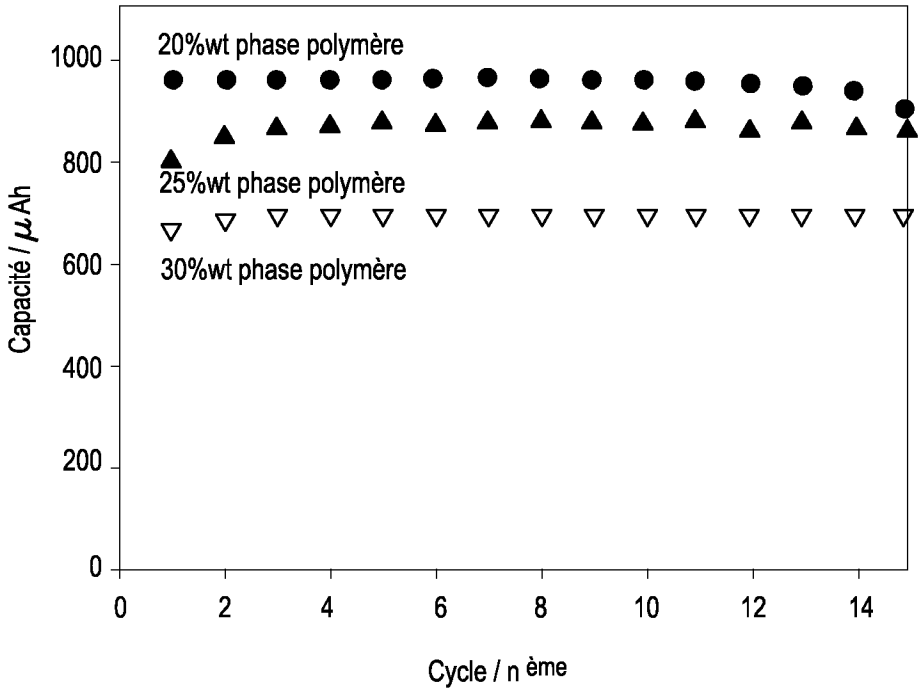

20%wt phase polymère
25%wt phase polymère
30%wt phase polymère
Capacité / µAh
Cycle / n ème
0
200
400
600
800
1000
0
2
4
6
8
10
12
14

Fig. 5

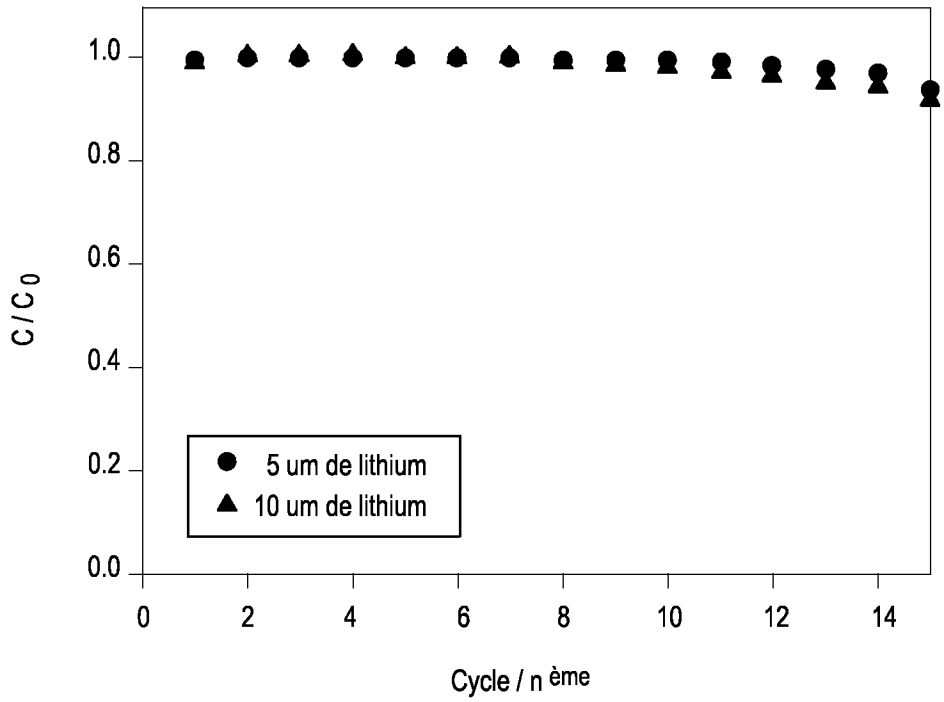

5 um de lithium
10 um de lithium
C / C0
Cycle / n ème
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
0
2
4
6
8
10
12
14

Fig. 6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2017/053086

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. H01M10/0525 H01M10/0565 H01M10/0566
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
H01M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2014/006333 A1 (FED STATE BUDGETARY INSTITUTION FOR SCIENCE A N NESMEYANOV INST OF ORG) 9 January 2014 (2014-01-09)	1-4,6
A	page 1, lines 3-5 page 5, lines 15-30 page 7, lines 31-35 page 11, lines 5-30 examples 1-3 claims 1,2	5,7-10

A	CN 103 840 198 A (NINGBO INST MATERIALS TECHNOLOGY & ENG CAS) 4 June 2014 (2014-06-04) claims 1-4	1-10

L	FR 2 873 856 A1 (COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE [FR]) 3 February 2006 (2006-02-03) abstract	6

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
14 December 2017	02/01/2018

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Duval, Monica

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/FR2017/053086

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2014006333 A1	09-01-2014	NONE	
CN 103840198 A	04-06-2014	NONE	
FR 2873856 A1	03-02-2006	NONE	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/FR2017/053086

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
INV. H01M10/0525 H01M10/0565 H01M10/0566
ADD.

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
H01M

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	WO 2014/006333 A1 (FED STATE BUDGETARY INSTITUTION FOR SCIENCE A N NESMEYANOV INST OF ORG) 9 janvier 2014 (2014-01-09)	1-4,6
A	page 1, lignes 3-5 page 5, lignes 15-30 page 7, lignes 31-35 page 11, lignes 5-30 exemples 1-3 revendications 1,2	5,7-10

A	CN 103 840 198 A (NINGBO INST MATERIALS TECHNOLOGY & ENG CAS) 4 juin 2014 (2014-06-04) revendications 1-4	1-10

L	FR 2 873 856 A1 (COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE [FR]) 3 février 2006 (2006-02-03) abrégé	6

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
14 décembre 2017	02/01/2018

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale	Fonctionnaire autorisé
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Duval, Monica

1

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°
PCT/FR2017/053086

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2014006333 A1	09-01-2014	AUCUN	
CN 103840198 A	04-06-2014	AUCUN	
FR 2873856 A1	03-02-2006	AUCUN	