(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

COURBEVOIE

(11) **N° de publication :** ***3 149 010***

(à n'utiliser que pour les commandes de reproduction)

(21) **N° d'enregistrement national :** **23 05252**

(51) Int Cl[8] : ***C 08 F 275/00*** *(2023.01), C 08 F 30/08, 10/00, 273/00, H 01 M 10/056*

(12) DEMANDE DE BREVET D'INVENTION A1

(22) **Date de dépôt :** 26.05.23.

(30) **Priorité :**

(43) **Date de mise à la disposition du public de la demande :** 29.11.24 Bulletin 24/48.

(56) **Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire :** *Se reporter à la fin du présent fascicule*

(60) **Références à d'autres documents nationaux apparentés :**

( ) **Demande(s) d'extension :**

(71) **Demandeur(s) :** *IFP Energies nouvelles EPIC* — FR.

(72) **Inventeur(s) :** HALTTUNEN Niki, OBADIA Mona Marie et PASQUIER David.

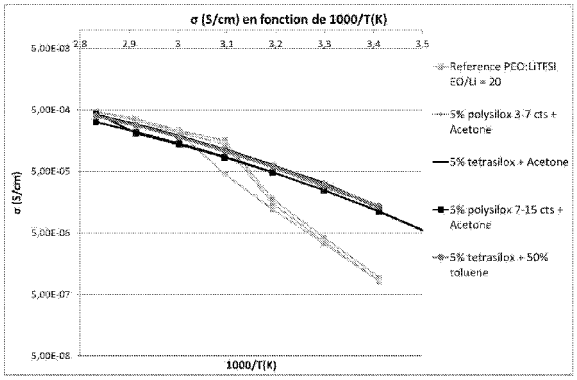
(73) **Titulaire(s) :** IFP Energies nouvelles EPIC.

(54) **Electrolyte(s) solide réticulé avec un réticulant vinylsiloxane.**

(57) L'invention concerne une formulation d'électrolyte réticulable comprenant au moins : - Un sel de lithium ou un mélange de sels de lithium ;- Une molécule hydrocarbonée comportant deux fonctions thiol ;- Une molécule hydrocarbonée insaturée comportant deux doubles liaisons C=C - Un réticulant, ledit réticulant étant une molécule comprenant au moins trois fonctions vinyle et au moins une liaison siloxane Si-O-Si;dans laquelle le rapport molaire [double liaison C=C]/[thiols] est compris entre 1 et 1,1.

L'invention concerne également un procédé de préparation d'un électrolyte réticulé à partir de ladite formulation réticulable.

Figure 4 à publier



FR 3 149 010 - A1

Description

Titre de l'invention : Electrolyte solide réticulé avec un réticulant vinylsiloxane

Domaine technique

[0001] L'invention concerne la préparation d'électrolytes solides réticulés pour batteries lithium-ions à base de réactions thiol-ène.

Technique antérieure

[0002] La réaction utilisée dans l'invention (réaction thiol-ène) a des applications dans de nombreux domaines dont les batteries.

[0003] La réaction thiol-ène (également hydrothiolation d'alcène) est une réaction entre un thiol et un alcène pour former un thioéther. Cette réaction a été signalée pour la première fois en 1905, mais elle a pris de l'importance à la fin des années 1990 et au début des années 2000 pour sa faisabilité et son large éventail d'applications, notamment pour les électrolytes.

[0004] Les thiols sont d'excellents nucléophiles par la formation d'anions thiolates (RS-) et sont également des électrophiles via les radicaux thiyls (RS^{*}). L'une des réactions les plus étudiées mettant en jeu des thiols est l'hydrothiolation de doubles liaisons (C=C). Selon la nature des substituants de la double liaison, i.e. donneurs ou accepteurs d'électrons, et le type de catalyseur employé, la réaction thiol-C=C peut se produire suivant un mécanisme radicalaire ou nucléophile.

[0005] Dans le cas d'un mécanisme nucléophile, la réaction est l'addition de Michael sur une double liaison substituée par un groupement électroattracteur, tels que les (méth)acrylates (monomères contenant une double liaison active), et une base nucléophile est utilisée comme catalyseur.

[0006] Dans le cas d'un mécanisme radicalaire, il est important d'éviter les substituants électroattracteurs (monomères contenant une double liaison active) afin de s'affranchir de la polymérisation des espèces insaturées et des réactions secondaires non contrôlées. De préférence on utilise des monomères non activés tels que les allyl ou vinyléthers. L'hydrothiolation peut alors être amorcée thermiquement ou photochimiquement.

[0007] Xuan *et al.* (2020) Journal of Power Sources, vol. 456, p. 228024. *DOI: 10.1016/j.jpowsour.2020.228024* utilisent un thiol de type (2,2′-(éthylènedioxy)diéthanethiol), qu'ils font réagir avec une fonction acrylate, sans réticulant. Les polymères obtenus sont des polymères liquides visqueux. Les valeurs de conductivité décrites à 25 °C correspondent à celles de matériaux peu réticulés dans des conditions équivalentes.

[0008] Sarapas *et al* Macromolecules 2016, 49, 4, 1154–1162, utilisent des monomères thiol

et vinyle pour la croissance de leurs chaînes, mais sans réticulation. Les conductivités décrites à 80 °C sont relativement faibles.

[0009] La publication ACS Macro Lett. 2020, 9, 500−506 décrit un (2,2′-(éthylènedioxy)diéthanethiol) combiné à un allyl éthylène glycol, en association avec le pentaérythritol tetrakis mercaptopropionate comme réticulant. Les valeurs de conductivités mesurées restent néanmoins faibles.

[0010] Les demandes de brevets US2019237803 AA et US2020411906 AA décrivent des réseaux formés à partir de la réaction thiol-ène en milieu aqueux. L'électrolyte obtenu est un gel de polymère (c'est-à-dire un matériau emprisonnant une quantité importante de liquide), comprenant nécessairement de l'eau. Les exemples ne portent que sur des gels contenant des solvants. Les rendements faradiques (charge-décharge de la batterie) décrits sont très faibles (autour de 80 %).

[0011] La demande de brevet US2021057753 AA décrit une anode pour cellule électro-chimique comprenant un matériau électroactif comprenant du lithium et une couche protectrice poreuse comprenant un polymère à base de thiols. Le polymère est utilisé comme additif ou couche de protection d'une électrode, mais pas en tant qu'électrolyte.

[0012] Différentes publications divulguent l'utilisation de réticulants poly-siloxanes dans des électrolytes solides, ces électrolytes peuvent être standards (avec un sel de Li) ou « single ion » avec un sel de lithium greffé au réseau polymère, la fonction chimique greffée sur le siloxane est un thiol (Highly conductive, flexible polymer electrolyte membrane based on poly(ethylene glycol) diacrylate-co-thiosiloxane network ; Camilo Piedrahitaa, Victor Kusumab, Hunaid B. Nulwalac, Thein Kyua ; Solid State Ionics 322 (2018) 61–68 [https://doi.org/10.1016/j.ssi.2018.05.006] ; Adv. Energy Mater.2022, 12, 2200013 : Polysiloxane-Based Single-Ion Conducting Polymer Blend Electrolyte Comprising Small-Molecule Organic Carbonates for High-Energy and High-Power Lithium-Metal Batteries Hai-Peng Liang, Maider Zarrabeitia, Zhen Chen, Sven Jovanovic, Steffen Merz, Josef Granwehr, Stefano Passerini,* and Dominic Bresser [DOI: 10.1002/aenm.202200013] JOURNAL OF POLYMER SCIENCE, PART A: POLYMER CHEMISTRY 2015, 53, 1548–1557).

[0013] Hao Zhang et al. décrivent une réaction thiol-ène avec un monomère trime-thoxysilane qui sera ensuite réticulé par sol-gel, et non un réticulant polysiloxane déjà présent dans le milieu au moment de la formation du réseau. (Robust, self-healing, su-perhydrophobic coatings highlighted by a novel branched thiol-ene fluorinated siloxane nanocomposites ; Hao Zhang, Yong Ma, Jiaojun Tan, Xinlong Fan, Yibin Liu, Junwei Gu, Baoliang Zhang, Hepeng Zhang, Qiuyu Zhang ; Composites Science and Technology 137 (2016) 78-86 [http://dx.doi.org/10.1016/j.compscitech.2016.10.023])

Résumé de l'invention

[0014] De manière surprenante, la Demanderesse a remarqué que, dans des formulations non aqueuses d'électrolytes solides, la réticulation avec un réticulant comprenant un motif siloxane et au moins trois fonctions vinyle, de préférence au moins quatre fonctions vinyle, améliorait les propriétés électrochimiques du réseau polymère formé par rapport à l'utilisation d'autres réticulants, et que l'utilisation d'une molécule hydrocarbonée portant deux fonctions thiol en association avec une molécule hydrocarbonée insaturée comportant deux doubles liaisons C=C en présence dudit réticulant, dans laquelle le rapport molaire [double liaison C=C ou alcènes]/[thiols] dans la formulation est compris entre 1 et 1,1**,** permettait d'augmenter la conductivité ionique et d'augmenter la résistance du réseau à une dégradation chimique. On entend par rapport molaire [alcènes]/[thiols], le rapport molaire de l'ensemble des doubles liaisons C=C sur l'ensemble des liaisons thiol de la formulation.

[0015] En particulier, il apparaît que trois molécules organiques : le triéthylène glycol divinyl éther, le réticulant vinylsiloxane, linéaire ou cyclique, et le 2,2′-(éthylènedioxy)diéthanethiol, peuvent être utilisées comme électrolyte solide de batterie Li-tout solide ou comme composant de l'électrode positive (posolyte ou catholyte), en incluant un sel de lithium pour assurer un bon transport des ions lithium dans l'électrolyte et le catholyte. La formulation d'électrolyte selon l'invention permet notamment d'obtenir des conductivités supérieures à celles obtenues dans l'art antérieur.

[0016] Dans l'ensemble de la description, on appelle « solvant sacrificiel » un solvant présent dans la formulation réticulable selon l'invention, mais ne faisant plus partie de la composition finale de l'électrolyte réticulé.

[0017] La formulation d'électrolyte réticulable selon l'invention comprend au moins :

- Un sel de lithium ou un mélange de sels de lithium ;
- Une molécule hydrocarbonée comportant deux fonctions thiol ;
- Une molécule hydrocarbonée insaturée comportant deux doubles liaisons C=C ;
- Un réticulant, ledit réticulant étant une molécule comprenant au moins trois fonctions vinyle et au moins une liaison siloxane Si-O-Si ;

dans laquelle le rapport molaire [double liaison C=C]/[thiols] est compris entre 1 et 1,1**.**

[0018] La quantité de sel(s) de lithium peut représenter entre 2 et 40 % en masse par rapport à la masse de formulation totale, de préférence entre 10 et 30 % en masse par rapport à la masse de formulation totale.

[0019] La quantité de réticulant peut être comprise entre 0,5 et 20% massique, de préférence entre 1 et 5% massique par rapport à la masse totale de formulation.

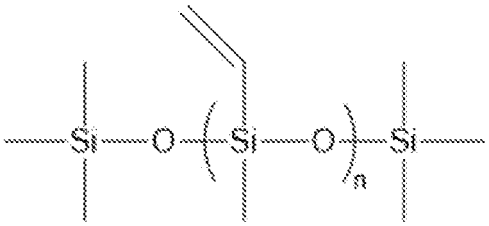
[0020] La formulation d'électrolyte réticulable selon l'invention peut comprendre un initiateur radicalaire ou anionique, de préférence radicalaire, en quantité comprise entre 0,01 à 0,05 fois la masse totale de formulation hors sel(s) de lithium.

[0021] La formulation d'électrolyte réticulable selon l'invention peut comprendre un termineur de chaîne permettant de générer des chaines pendantes, ledit termineur de chaîne étant une molécule portant une seule double liaison C=C, sans protons labiles, en quantité strictement inférieure à la quantité de matière du réticulant, de préférence un carbonate portant une fonction vinyle, de manière très préférée la 4-Vinyl-1,3-dioxolan-2-one, ou un allyl alkyl-éther, de préférence un vinylméthyl ou vinyl-ethyléther.

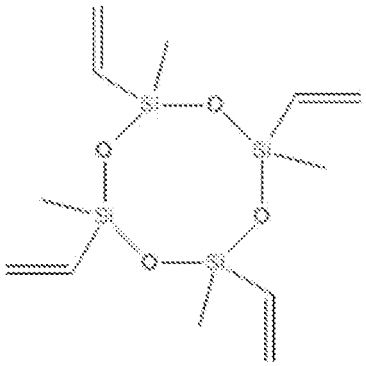
[0022] Dans un mode de réalisation, le sel de lithium peut comporter une liaison C=C et jouer également le rôle de termineur de chaine.

[0023] Le réticulant à base de polysiloxane comportant au moins une fonction vinyle peut être choisi parmi les poly-(methyl-vinyl siloxanes (Chem 1) ou le 2, 4, 6, 8-tetraméthyl-2,4,6,8-tetravinyl-cyclotetrasiloxane (Chem 2) ou l'hexavinyldisiloxane (Chem 3), de manière très préférée le 2, 4, 6, 8-tetraméthyl-2,4,6,8-tetravinyl-cyclotetrasiloxane.

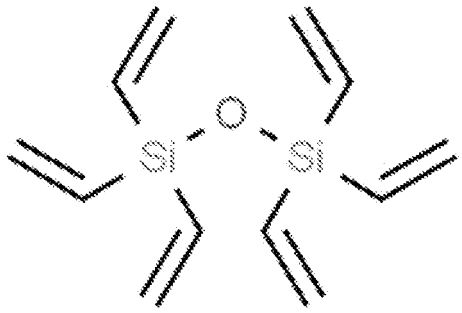
[0024] [Chem.1]



[0025] [Chem.2]



[0026] [Chem.3]



[0027] La molécule hydrocarbonée comportant deux fonctions thiol peut être le 2,2′-(éthylènedioxy)diéthanethiol.

[0028] La molécule hydrocarbonée comprenant deux doubles liaisons C=C peut être choisie parmi les oligo-éthylène glycols portant deux liaisons C=C, les diallyl éthers et les diacrylates ou dimétacrylates, de préférence est le triéthylène glycol divinyl éther.

[0029] La formulation d'électrolyte réticulable selon l'invention peut comprendre un plastifiant du type oligo-éthylène glycol, solvant non aqueux peu volatil ou liquide ionique, ledit plastifiant représentant moins de 30 % massique, de préférence moins de 25 %, de manière très préférée moins de 20 % massique, de manière encore plus préférée moins de 15 % massique par rapport à la masse totale de formulation.

[0030] L'invention concerne également un procédé de préparation d'un électrolyte solide réticulé dans lequel :

a) on réticule la formulation d'électrolyte réticulable selon l'une quelconque des variantes décrites, en présence éventuelle d'un solvant sacrificiel, de préférence non aqueux, au moyen d'un initiateur radicalaire ou anionique, de préférence radicalaire, ajouté ou déjà présent dans la formulation et par activation thermique ou photo-induite ou redox pour former un polymère conducteur des ions lithium,

b) on évapore le solvant sacrificiel éventuel présent dans ledit polymère afin d'obtenir un électrolyte solide réticulé.

[0031] L'activation photo-induite peut être effectuée par lampe UV ou stéréolithographie.

[0032] L'activation redox peut être effectuée de la manière suivante : la réaction peut être amorcée en utilisant un peroxyde (très préférentiellement le peroxyde de benzoyle BPO) et une amine (préférentiellement la N,N-diméthyl-p-toluidine ou la p-tolyldiéthanolamine). Un inhibiteur peut être ajouté pour ralentir la génération des radicaux (préférentiellement le 4-méthoxyphénol ou le 4-hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl / TEMPOL). Les radicaux sont

générés immédiatement lors du mélange des deux premières composantes qui doivent être rajoutées juste avant la mise en forme de l'électrolyte. Les quantités de peroxyde, amine et inhibiteur sont choisies par l'homme du métier.

[0033] L'invention concerne également l'utilisation de l'électrolyte réticulé obtenu par réticulation de la formulation selon l'une quelconque des variantes décrites ou obtenu par le procédé de préparation d'un électrolyte réticulé selon l'une quelconque des variantes décrites comme électrolyte solide de batterie Li-ion tout solide ou comme composant de l'électrode positive (posolyte ou catholyte) ou négative (négolyte ou anolyte) d'un système électrochimique.

Liste des figures

[0034] Les figures 1 à 5 illustrent l'invention à titre non limitatif.

[Fig 1]

[0035] La [Fig.1] représente la conductivité (S/cm) en fonction de la température (1000/T avec T en K) des électrolytes selon l'invention et Ref (comparatif) dans l'exemple 1.

[Fig 2]

[0036] La [Fig.2] représente les propriétés mécaniques : module de conservation *E'* et Tangente delta mesurés par DMA des électrolytes obtenus à partir des formulations selon l'invention de l'exemple 1.

[Fig 3]

[0037] La [Fig.3] représente les propriétés mécaniques **:** module de conservation *E'* et Tangente delta mesurés par DMA des électrolytes obtenus à partir des formulations selon l'invention de l'exemple 2 (réticulant tetrasiloxane avec ou sans sel de lithium et avec (25 ou 50% massique) ou sans solvant NMP)**.**

[Fig 4]

[0038] La [Fig.4] représente la conductivité (S/cm) en fonction de la température (1000/T avec T en K) des électrolytes de l'exemple 3 (Ref. et selon l'invention) et montre l'influence du solvant sacrificiel (acétone ou toluène) pour deux formulations selon l'invention sur l'électrolyte final, par rapport à celui obtenu selon l'art antérieur.

[Fig 5]

[0039] La [Fig.5] représente la conductivité (S/cm) en fonction de la température (1000/T avec T en K) des électrolytes de l'exemple 4 (Ref. et selon l'invention, avec ou sans termineur de chaîne), et montre l'influence du termineur de chaîne sur les propriétés de l'électrolyte final.

Description des modes de réalisation

[0040] L'invention concerne une formulation d'électrolyte réticulable comprenant :

- Un sel de lithium ou un mélange de sels de lithium
- Une molécule hydrocarbonée portant deux fonctions thiol

- Une molécule hydrocarbonée insaturée comportant 2 doubles liaisons C=C
- Un réticulant de type polyvinylsiloxane, à savoir comportant des fonctions vinyle et au moins un motif siloxane;
- éventuellement un plastifiant du type oligo(-éthylène glycol), solvant non aqueux peu volatil (pression de vapeur inférieure à 8 kPa à 20°C) ou liquide ionique, ledit plastifiant représentant moins de 30 % en masse par rapport à la masse totale de formulation.

[0041] La formulation d'électrolyte réticulable selon l'invention peut contenir un initiateur radicalaire ou anionique afin d'amorcer ultérieurement la réaction de polymérisation/réticulation. Dans une variante, l'initiateur radicalaire ou anionique peut être ajouté à la formulation selon l'invention lors de la réaction de polymérisation/réticulation.

[0042] La formulation obtenue peut être réticulée par toute technique connue de l'homme du métier.

[0043] Dans la formulation d'électrolyte selon l'invention, le rapport molaire [double liaison C=C]/[thiols] est avantageusement compris entre 1 et 1,1, de préférence strictement supérieur à 1, afin d'obtenir une formulation réticulable ayant les propriétés rhéologiques permettant une bonne mise en œuvre, ladite formulation réticulable permettant d'obtenir un électrolyte ayant une conductivité ionique et une résistance augmentée à une dégradation chimique.

[0044] En particulier, l'invention peut mettre en œuvre l'association de trois molécules organiques : le 2,2′-(éthylènedioxy)diéthanethiol, le triéthylène glycol divinyl éther et le polyméthylvinylsiloxane comme réticulant, en présence d'un sel de lithium ou d'un mélange de sels de lithium.

[0045] L'électrolyte obtenu par réticulation peut être utilisé comme électrolyte solide de batterie Li-tout solide ou comme composant de l'électrode positive ou négative (posolyte ou catholyte, négolyte ou anolyte), et incluant un sel de lithium pour assurer un bon transport des ions lithium dans l'électrolyte et le catholyte/anolyte.

[0046] Dans un mode de réalisation, un composé de type termineur de chaîne peut également être ajouté à la formulation d'électrolyte réticulable selon l'invention pour créer des chaînes pendantes lors de la réticulation. Dans une variante de ce mode de réalisation, un sel de lithium comportant une double liaison C=C peut jouer le rôle de termineur de chaîne.

[0047] Afin d'obtenir un électrolyte solide réticulé selon l'invention, le mélange réticulable comprenant les trois molécules suivantes : molécule hydrocarbonée portant deux fonctions thiol, molécule hydrocarbonée insaturée comportant deux doubles liaisons C=C et réticulant, est mis en contact avec un sel de lithium et de façon optionnelle, un solvant sacrificiel non aqueux, puis la réaction de réticulation est déclenchée au moyen d'un amorceur (initiateur radicalaire ou anionique) par toute technique connue de

l'homme du métier. La réaction de réticulation peut être amorcée notamment par activation thermique ou photo-induite ou redox.

[0048] A l'issue de la réaction, un polymère conducteur des ions lithium est formé, ce polymère peut contenir un solvant emprisonné si un solvant est présent dans la formulation, qui peut être évaporé ensuite afin d'obtenir un matériau solide.

[0049] Dans les formulations d'électrolytes selon l'invention, le rapport thiol/double liaison est en général stœchiométrique ou dans un léger excès de doubles liaisons C=C ; en revanche un excès de thiol n'est pas souhaitable.

[0050] La composition de la formulation peut être modifiée en faisant varier la quantité de réticulant et, le cas échéant, de monomère formant les chaînes pendantes. La quantité de sel de lithium ainsi que d'initiateur radicalaire ou anionique peut également être modifiée et un plastifiant peut être ajouté.

[0051] Les électrolytes solides réticulés selon l'invention comprennent au moins :

- Une molécule portant 2 doubles liaisons C=C, avantageusement choisie parmi les oligo-éthylène glycols portant deux liaisons C=C (par exemple les divinyls tels que le triéthylène glycol divinyl éther qui est la molécule la plus disponible commercialement, les diallyl éthers, les diacrylates ou diméthacrylates).
- Une molécule portant deux fonctions thiol (le 2,2′-(éthylènedioxy)diéthanethiol par exemple)
- Un sel de lithium ou un mélange de sels de lithium : tout sel de lithium soluble dans la résine formée ($LiPF_6$, LiFSI Lithium bis (fluorosulfonyl)imide, LiTFSi Lithiumbis(trifluoromethanesulfonyl)imide, $LiClO_4$, …) ou un mélange de plusieurs sels de lithium solubles peut convenir.

[0052] Le LiFSI (Lithium bis (fluorosulfonyl)imide) et le LiTFSI (Lithiumbis(trifluoromethanesulfonyl)imide) sont préférés en raison de leurs bonnes propriétés de conductivité et de stabilité électrochimique. La quantité de sel de lithium ou de mélange de sels de lithium varie de préférence entre 2 et 40% en masse par rapport à la masse totale de formulation, par exemple on peut utiliser une teneur de 20 % massique.

– Un réticulant : toute molécule de type polymère portant au moins un motif siloxane Si-O-Si et au moins trois fonctions vinyle peut servir de réticulant pour la formulation d'électrolyte réticulable selon l'invention, avantageusement à une teneur comprise entre 0,5 % massique et 20 % massique par rapport à la masse totale de formulation, de manière très préférée entre 1 et 15 % massique, de manière encore plus préférée entre 1 et 5 % massique.
De manière optionnelle, un composé ayant la fonction de termineur de chaîne permettant de générer des chaines pendantes peut être ajouté à la formulation : toute molécule portant une seule double liaison C=C peut convenir, mais la

présence de fonctions éther ou poly(éthylène glycol) est souhaitable. La molécule choisie ne doit pas comporter de protons labiles et la quantité de matière du termineur de chaîne est avantageusement strictement inférieure à la quantité de matière du réticulant.

[0053] Dans la formulation d'électrolyte réticulable selon l'invention, les ratios entre les différents composants sont choisis selon des critères précis permettant d'obtenir les propriétés rhéologiques de la formulation pour assurer une bonne mise en œuvre, et une bonne conductivité de l'électrolyte réticulé (une fois le solvant sacrificiel évaporé s'il y en a) et des propriétés mécaniques de l'électrolyte réticulé optimisées.

[0054] Notamment, les rapports entre réticulant, molécule portant 2 doubles liaisons C=C, molécule portant deux fonctions thiol et termineur de chaîne sont calculés de la manière suivante :

[0055] Le rapport molaire [double liaison C=C]/[thiols] doit être compris entre 1 et 1,1 ; un excès de thiols n'est pas souhaitable.

[0056] De manière optionnelle, un plastifiant choisi parmi les oligo(-éthylène glycol)s, les solvants non aqueux peu volatils de type carbonates ou poly-éthers ou les liquides ioniques peut être ajouté à la formulation. Le plastifiant doit composer moins de 30 % en masse, de préférence moins de 25% en masse, de manière très préférée moins de 20% en masse, de manière encore plus préférée moins de 15 % en masse par rapport à la masse totale de formulation. Le plastifiant est avantageusement choisi pour être moins volatil que le solvant sacrificiel.

[0057] L'initiateur radicalaire ou anionique, de préférence radicalaire (AIBN et TPO dans les exemples), permet d'amorcer la réaction de réticulation.

[0058] L'initiateur peut être activé thermiquement (par exemple un composé de type diazo ou peroxyde) ou par rayonnement UV ou par activation redox. Tout initiateur connu de l'homme du métier, notamment tout initiateur commercial peut être choisi.

[0059] La quantité d'initiateur à utiliser représente avantageusement entre 0,01 et 0,05 fois la masse du mélange de réactifs réticulables (c'est-à-dire la masse de la formulation sans le ou les sels de lithium, sans plastifiant, et sans solvant éventuel), le choix de la quantité exacte est ajusté par l'homme du métier.

[0060] Pour l'activation redox, la réaction peut être amorcée en utilisant un peroxyde (très préférentiellement le peroxyde de benzoyle BPO) et une amine (préférentiellement la N,N-diméthyl-p-toluidine ou la p-tolyldiéthanolamine). Un inhibiteur peut être ajouté pour ralentir la génération des radicaux (préférentiellement le 4-méthoxyphénol ou le 4-hydroxy-2,2,6,6-tetraméthylpipéridine-1-oxyl / TEMPOL). Les radicaux sont générés immédiatement lors du mélange des deux premières composantes qui doivent être rajoutées juste avant la mise en forme de l'électrolyte. Les quantités de peroxyde, amine et inhibiteur sont choisies par l'homme du métier.

[0061] En outre, l'invention concerne :

- un électrolyte solide de batterie Li-ion tout solide formée à partir d'une formulation réticulable selon l'invention, et
- un composant de l'électrode positive (posolyte ou catholyte) ou négative (négolyte ou anolyte) d'un système électrochimique formée à partir d'une formulation réticulable selon l'invention, et
- une batterie Li-ion comprenant l'un des composants listés ci-dessus.

Nature du réticulant :

[0062] Toute molécule portant au moins au moins trois fonctions vinyle et au moins une liaison siloxane Si-O-Si peut servir de réticulant.

[0063] Le réticulant dans la formulation réticulable selon l'invention est avantageusement choisi parmi les molécules contenant au moins deux atomes de Si reliés par un oxygène et au moins trois fonctions vinyle, de préférence un polyméthylvinylsiloxane. Par réticulant vinylsiloxane, on entend dans la suite de la description les oligométhyl-vinylsiloxane, linéaires ou cycliques ou tout réticulant comprenant au moins trois fonctions vinyle et au moins une liaison Si-O-Si.

[0064] Le réticulant utilisable dans les formulations selon l'invention peut notamment être choisi parmi les poly-(méthyl-vinyl siloxane)s ou le 2, 4, 6, 8-tetraméthyl-2,4,6,8-tetravinyl-cyclotetrasiloxane ou l'hexavinyldisiloxane.

[0065] De manière très préférée, le réticulant est le 2, 4, 6, 8-tetraméthyl-2,4,6,8-tetravinyl-cyclotetrasiloxane.

[0066] Cette molécule présente notamment l'avantage d'être disponible commercialement et elle ne présente pas de fonctions facilement hydrolysables (ester, amide, …) qui pourraient éventuellement fragiliser le réseau.

[0067] Dans le cas d'un poly-méthylvinylsiloxane utile pour l'invention, la longueur de chaine n'a pas d'importance tant qu'elle est supérieure ou égale à 4 monomères (ce qui donne un polymère linéaire de viscosité 3-7 cSt), c'est-à-dire que la fonctionnalité moyenne du monomère est supérieure ou égale à 4.

[0068] L'utilisation d'un réticulant selon l'invention permet d'obtenir un plus grand nombre de fonctions vinyle sur le réticulant et donc obtenir des réseaux avec une meilleure tenue mécanique pour la même quantité de réticulant utilisée.

[0069] Un autre avantage de cette famille de réticulant est que la réticulation via la *click chemistry* est plus efficace et les réactifs sont relativement peu onéreux.

[0070] De plus, l'utilisation d'un réticulant vinylsiloxane améliore également la conductivité ionique de l'électrolyte (présenté dans les exemples) probablement à cause d'une meilleure mobilité des chaines polymères dans le réseau. Sans vouloir être lié par une quelconque théorie, cette mobilité exacerbée des chaînes vinylsiloxane s'explique en partie par l'angle élevé de la liaison Si-O-Si (145°).

[0071] De manière avantageuse, on peut utiliser un réticulant à base d'un poly-siloxane portant au moins trois fonctions vinyle et ayant de préférence une viscosité supérieure ou égale à 3 cSt, préférentiellement le cyclo-tetravinyl siloxane ou un poly-(méthyl-vinylsiloxane) [p-MVS] de masse molaire variable. En pratique les poly-(méthyl-vinyl siloxane) sont généralement commercialisés en fonction de leur viscosité (exprimée en centistokes ou cSt) deux polymères différents le 3-5 cSt et le 7-15 cSt sont présentés dans les exemples, mais en pratique tout poly-(méthyl-vinyl siloxane) peut convenir. La viscosité est fonction de la masse molaire du polymère, c'est-à-dire du nombre d'unités monomère.

[0072] La formulation réticulable selon l'invention comprend avantageusement au moins un « termineur de chaine » à base d'un carbonate portant une fonction vinyle ou un allyl alkyl-éther, où la chaîne alkyle est de préférence un groupement méthyle ou éthyle.

[0073] La formulation réticulable selon l'invention peut mettre en œuvre un « solvant sacrificiel » pour former un gel précurseur du réseau, l'utilisation dudit solvant sacrificiel permettant de compatibiliser des produits non miscibles seuls.

[0074] Par exemple le poly-méthylvinylsiloxane 7-15 cSt n'est pas miscible avec d'autres réactifs et nécessite un solvant sacrificiel, par exemple l'acétone, pour être préparé. En l'absence de solvant compatibilisant aucune réticulation n'est observée. Le solvant sacrificiel est ensuite éliminé par évaporation pour obtenir un électrolyte tout solide. Si un autre produit utilisé comme plastifiant est ajouté, il doit être peu volatil par rapport au solvant sacrificiel pour ne pas être évaporé en même temps que le solvant sacrificiel.

[0075] Le solvant sacrificiel peut être, à titre non limitatif : N-méthyl pyrrolidone (NMP), acétone, méthyléthylcétone, toluène, anisole, acétonitrile, chloroforme, dichlorométhane, diéthyléther, méthyl tert-butyl éther, 2-méthyltetrahydrofurane (2-MeTHF), dioxane, 1,2-diméthoxyéthane (DME), THF, méthoxycyclopentane, diméthylcarbonate, méthylisobutylcétone, seuls ou en mélange, hexane (en mélange), heptane (en mélange).

[0076] Des mélanges de solvants sont également envisageables. En pratique n'importe quel solvant permettant de rendre miscible tous les réactifs peut convenir. L'acétone est notamment préférée pour solubiliser le réticulant p-MVS 7-15 cSt.

[0077] La quantité de solvant sacrificiel peut aller jusqu'à 75% en masse de la formulation. De manière préférée on utilise entre 10 et 75% en masse de solvant sacrificiel dans la formulation, plus préférentiellement entre 25% et 50% en masse de solvant sacrificiel. L'utilisation d'un solvant sacrificiel ne change pas les propriétés de conduction des matériaux une fois le solvant évaporé.

[0078] Les sels alcalins de lithium peuvent être des sels de lithium portant une double liaison C=C (vinyl, allyl, acrylate ou styrène) sur l'anion et pouvant être greffés sur le

réseau pour produire des matériaux dits « *single ion* ». Dans ce cas, le sel de lithium est utilisé en plus ou à la place du termineur de chaine à base d'un carbonate portant une fonction vinyle ou un allyl alkyl-éther : les groupes réactifs utilisables sont le groupe acrylate et styrène sulfonate pour des sels de lithium, sodium et potassium.

[0079] L'activation de la réticulation peut se faire après ajout de l'initiateur radicalaire ou anionique, ou en mettant en œuvre l'initiateur radicalaire ou anionique déjà présent dans la formulation par photo-induction ou par activation thermique ou par activation rédox.

[0080] La photo-induction peut se faire au moyen d'une lampe UV ou de techniques stéréolithographiques, notamment laser, écran LCD, impression 3D (également appelée fabrication additive). L'invention peut notamment s'appliquer à l'impression 3D de batteries, notamment de batteries pour véhicules.

[0081] Dans le cas où l'électrolyte solide est en contact avec l'électrode positive, la formulation réticulable selon l'invention à l'état liquide peut être enduite sur une électrode positive déjà préparée selon les protocoles de l'homme du métier afin que la formulation liquide mouille la porosité de l'électrode. Enfin, la réticulation est obtenue après amorçage thermique ou photoamorçage (UV).

[0082] Dans une variante de l'invention, les formulations selon l'invention peuvent être utilisées pour formuler une encre d'électrode positive (cathode), en ajoutant notamment dans la formulation la matière active (par exemple un oxyde mixte nickel manganèse cobalt lithié ou un phosphate de fer lithié) et le percolant électronique. Cette encre, une fois enduite et séchée, peut constituer une électrode positive solide.

Techniques de caractérisation

[0083] La conductivité ionique d'un électrolyte est mesurée en S/cm et caractérise la capacité de l'électrolyte à transporter des ions.

[0084] La conductivité ionique de l'électrolyte est mesurée par spectroscopie d'impédance électrochimique dans une cellule Biologic® CESH. La mesure est réalisée à plusieurs températures à l'aide d'une chambre thermostatée Biologic® ITS. L'acquisition du spectre d'impédance se fait à l'aide d'un potentiostat Biologic® MTZ 35 entre 30 MHz et 0,1 Hz autour de 0 V et avec une amplitude de $\pm$ 10 mV. La valeur de conductivité peut être déterminée par ajustement de la courbe avec un circuit équivalent du type (R1 + R2//CPE1 + CPE2) ou visuellement en prenant la valeur de la partie réelle de l'impédance Re(Z) au minimum atteint par la courbe entre le demi-cercle et la demi-droite correspondant à la partie capacitive sur le diagramme de Nyquist.

[0085] Le nombre de transport cationique (t+) correspond à la fraction de la conductivité totale liée au transport de charges par les cations et est caractérisé par spectroscopie d'impédance sur un échantillon monté entre deux électrodes non bloquantes (en lithium métal) à 60°C avec un potentiostat Biologic VMP3 entre 1 MHz et 0,1 mHz

autour de 0V avec une amplitude de 10 mV. Le nombre de transport est obtenu par ajustement d'un circuit équivalent (R1 + R2//CPE2 + R3//CPE3 + Wd1) puis par application de la formule : $t+ = R_2/(R_{Wd1} + R_2)$. Cette méthode de mesure correspond à la méthode dite de « Watanabe » (Solid State Ionics 28-30 (1988) 911-917).

[0086] Le test de gonflement en solvant et le calcul de la fraction soluble sont des méthodes classiques de caractérisation des réseaux polymères afin d'avoir une estimation indirecte de leur densité de réticulation ainsi que de leur stabilité chimique. Après immersion d'environ 300 mg d'échantillon de réseau polymère pendant 72 heures à température ambiante dans un large excès de chloroforme ($CHCl_3$), les échantillons gonflés sont pesés et ensuite séchés sous vide.

[0087] La fraction soluble (ws) est calculée avec l'équation suivante :

$ws = 1 - md/m0$

avec m0 la masse initiale de l'échantillon gonflé de solvant (estimée par régression linéaire sur la courbe des masses mesurées à intervalles réguliers de 0,5 à 5 minutes après avoir retiré l'échantillon du solvant) et md la masse de celui-ci après extraction de la fraction soluble et séchage.

[0088] Le taux de gonflement, qui correspond au gain en volume du réseau après immersion dans le solvant, (1/q2) est calculé avec l'équation suivante :

$1/q2 = \rho_p(q1 - 1)/\rho_s$

où q1 est le ratio des masses échantillon gonflé sur échantillon sec, ρ_s est la masse volumique du solvant ($\rho s = 1{,}492$ g.cm^{-3} pour $CHCl_3$) et ρ_p la masse volumique du réseau polymère.

[0089] Les propriétés thermo-mécaniques des réseaux polymères single-ion sont caractérisées par DSC, ATG et DMA afin de déterminer respectivement la valeur de la transition vitreuse T_g et les valeurs de module de conservation E' au plateau vitreux (vers -70 °C) et au plateau caoutchoutique (vers 20 °C) ainsi que la température de transition alpha. Ceci permet de démontrer la mobilité des réseaux en lien avec leurs propriétés de conductivité ionique.

[0090] Les expériences de calorimétrie différentielle à balayage (DSC) ont été réalisées avec un appareillage de type DSC Q200 (TA Instruments) calibré avec un étalon d'indium. Les échantillons (5 à 10 mg) ont été préparés à l'aide de capsules hermétiques et mesurés sous un flux d'hélium de 25 mL.min^{-1}. Les échantillons ont tout d'abord été chauffés à 120 °C avec une vitesse de chauffe de 10 °C.min^{-1} puis maintenus à cette température pendant 2 min. Ensuite, la température a été amenée à –80 °C avec une vitesse de refroidissement de 10 °C.min^{-1} avant de chauffer à nouveau, après un isotherme de 2 min, jusqu'à 30 °C avec une vitesse de chauffe de 10 °C.min^{-1}. Les températures de transition vitreuse (T_g) ont été mesurées à la mi-hauteur des transitions apparaissant durant la seconde chauffe à l'aide du logiciel TA Thermal Analysis.

[0091] Les expériences d'Analyse mécanique dynamique (DMA) sont réalisées avec un appareillage de type DMA Q800 (TA Instrument) dans le mode tension de film. Des échantillons rectangulaires de 5 × 1.5 mm^2 de surface et environ 15 mm de longueur ont été testés à une fréquence de 1 Hz et une amplitude de 5 µm. Une rampe de température de –80 °C à 30 °C à une vitesse de 3 $°C.min^{-1}$ a été appliquée. Les valeurs de $T\alpha$ ont été calculées à partir de la valeur maximum de Tan δ correspondant au point d'inflexion du module de conservation E'.

Avantages de l'invention

[0092] La formulation d'électrolyte réticulable selon l'invention présente l'avantage, notamment par rapport à des polymères déjà polymérisés, d'être liquide au départ, ce qui permet d'obtenir une bonne cohésion aux interfaces avec les électrodes, notamment en raison d'un remplissage facilité de la porosité des matériaux.

[0093] L'utilisation d'une réticulation contrôlée sur un mélange de monomères particuliers et la morphologie particulière du réseau tri-dimensionnel confèrent par ailleurs une mobilité accrue des chaînes et par conséquent une conduction ionique améliorée. Les performances de l'électrolyte solide selon l'invention reposent notamment sur le choix spécifique de certains monomères très flexibles et bons solvants des ions lithium et par une réticulation contrôlée.

[0094] Le comportement rhéologique obtenu pour les échantillons d'électrolyte réticulé selon l'invention correspond avantageusement à celui d'un polymère réticulé.

Exemples

[0095] Dans les exemples, la nomenclature suivante sera utilisée :

- PEO : poly(éthylène oxide)
- LiTFSI : lithium bis(trifluorosulfonylimide)
- Polysiloxane : poly(méthylvinylsiloxane)
- Tetrasiloxane : 2,4,6,8-tetraméthyl-2,4,6,8-tetravinyl-cyclotetrasiloxane
- TPO : diphényl(2,4,6-triméthylbenzoyl)phosphine oxide

[0096] Exemple 1 : formulations de base et effet du réticulant

[0097] Trois formulations sont réalisées en utilisant des réticulants différents en l'absence de solvant. Les réticulants sont présents dans la formulation à 5 % en masse et les autres composants sont dosés de manière à respecter la stœchiométrie entre les fonctions alcène et les fonctions thiol.

[0098] 20 % en masse de sel de lithium LiTFSI est ajouté au mélange ainsi que 1 % d'amorceur TPO (calculé sur la base de mélange réticulable sans tenir compte du sel de Li). Une fois le mélange homogène il est réticulé entre une plaque de verre et une plaque de Teflon® séparées par un espaceur d'épaisseur connue. La réticulation se fait par un éclairage UV de 180 mW/cm^2 pendant 1 minute. Des échantillons sont préparés

par la même méthode avec une épaisseur de 1 et 2 mm pour les mesures par DSC et DMA.

[0099] La [Fig.1] représente la comparaison entre différentes formulations réticulables : a, b, c utilisant un réticulant selon l'invention et Ref. (comparative, selon l'art antérieur)

[0100] Les résultats obtenus montrent deux tendances importantes : à quantité équivalente de réticulant la conductivité ionique de l'électrolyte solide est meilleure si un réticulant vinylsiloxane est utilisé. Ce résultat valide l'amélioration apportée par ces réticulants par rapport à ceux connus de l'art antérieur. La conductivité du réseau est légèrement inférieure à celle d'un PEO:LiTFSI 20:1 (mélange de poly(éthylène oxide) et de lithium bis-trifluorosulfonylimide avec un atome de lithium pour 20 segments « oxyde d'éthylène ») au-dessus de 50 °C, mais reste largement meilleure aux températures plus basses. En effet, contrairement au PEO, les polymères réticulés obtenus selon l'invention sont amorphes et non semi-cristallins. Aucune différence significative n'est en revanche observée entre les deux réticulants qui possèdent des structures proches (environ 4 unités monomère chacun), le tetrasiloxane est cyclique alors que le polysiloxane 3-7 cts est plutôt linéaire.

[0101] Cet exemple permet de montrer l'amélioration de la conductivité de l'électrolyte par rapport aux électrolytes de l'art antérieur à une quantité de réticulant équivalente. Il montre également l'absence de différence significative entre les deux réticulants vinylsiloxane proposés.

[0102] Le tableau 1 ci-dessous présente les caractéristiques thermo-mécaniques des électrolytes obtenus mesurées respectivement par DSC, ATG et DMA selon les différents réticulants utilisés.

[0103] [Tableaux1]

	T_g (°C)	Module de conservation au plateau vitreux (MPa) (vers - 60 °C environ)	Module de conservation au plateau caoutchoutique (MPa) (vers 20 °C environ)	$T\alpha$ (°C)
5% tetrasiloxane	-52	2300	1,6	-38
5% polysiloxane 3-7 cts	-49	2500	1,8	-37
5% trivinyl cyclohexane	-48	1900	0,71	-33

[0104] La [Fig.2] représente les caractéristiques mécaniques : Module de conservation *E'* et tan δ mesurés par DMA selon les différents réticulants utilisés.

Exemple 2 :

[0105] Le tableau 2 présente les caractéristiques thermo-mécaniques pour le réticulant tetra-siloxane avec ou sans sel de lithium et avec (25 ou 50% massique) ou sans solvant NMP.

[0106] [Tableaux2]

	T_g (°C)	Module de conservation au plateau vitreux (MPa) (vers - 70 °C environ)	Module de conservation au plateau caou-tchoutique (MPa) (vers 15 °C environ)	$T\alpha$ (°C)
5% tetra-siloxane	-61	5300	3	-48
5% tetra-siloxane + 20% LiTFSI	-52	2300	1,6	-38
5% tetra-siloxane + 20% LiTFSI + 25% NMP	-60	3700	0,38	-51
5% tetra-siloxane + 20% LiTFSI + 50% NMP	-64	3800	0,19	-52

[0107] La [Fig.3] représente le module de conservation *E'* et Tangente delta mesurés par DMA pour le réticulant tetrasiloxane avec ou sans sel de lithium et avec (25 ou 50% massique) ou sans solvant NMP. Les résultats de la [Fig.3] montrent que la présence de solvant lors de la réticulation n'impacte pas significativement les propriétés mé-caniques et de mobilité du réseau. Le module élastique est légèrement diminué lorsque le réseau est généré en présence de solvant. La mobilité moléculaire est en revanche lé-gèrement améliorée, puisque la Tα diminue avec ajout de 25% de solvant et encore davantage à 50% de solvant. Ceci peut s'expliquer par un moindre enchevêtrement physique des chaînes réticulées lorsqu'elles sont formées en milieu dilué.

Exemple 3 :

[0108] Des formulations de précurseurs avec des compositions identiques à celles présentées dans l'exemple 1 ont été préparées, ces formulations contenaient toutes un solvant. Dans cet exemple l'acétone et le toluène ont été utilisés. Dans le cas du toluène, la quantité de solvant utilisée a été de 50% en masse du mélange total. Pour l'acétone, la quantité n'a pas été mesurée précisément, mais a été estimée à environ 50% massique.

[0109] Les échantillons ont été réticulés dans les mêmes conditions que celles de l'exemple 1. Le solvant est ensuite évaporé dans une étuve à pression réduite (0,01 mbar) à 80°C pendant 16 h.

[0110] Les mesures de conductivité montrent que la nature du solvant ou du réticulant n'a pas d'influence notable sur la conductivité du matériau ([Fig.4]).

Exemple 4 :

[0111] Une formulation similaire à l'exemple 1 a été réalisée en utilisant le polysiloxane 7-15 cts et l'acétone comme solvant sacrificiel. Un termineur de chaine (4-Vinyl-1,3-dioxolan-2-one) a été ajouté, il représente 1% en masse de la composition. Pour tenter de conserver un taux de réticulation similaire du polysiloxane supplémentaire est ajouté (1 équivalent molaire d'unité monomère de réticulant par termineur de chaine).

[0112] Les mesures de conductivité réalisées entre 80°C et -20°C ([Fig.5]) révèlent que l'ajout d'un termineur de chaine augmente légèrement la conductivité ionique du matériau. Ce phénomène est probablement dû à une meilleure mobilité des chaines polymères en raison de la présence de chaines pendantes.

Revendications

[Revendication 1] Formulation d'électrolyte réticulable comprenant au moins :
- Un sel de lithium ou un mélange de sels de lithium ;
- Une molécule hydrocarbonée comportant deux fonctions thiol ;
- Une molécule hydrocarbonée insaturée comportant deux doubles liaisons C=C ;
- Un réticulant, ledit réticulant étant une molécule comprenant au moins trois fonctions vinyle et au moins une liaison siloxane Si-O-Si ;
dans laquelle le rapport molaire [double liaison C=C]/[thiols] est compris entre 1 et 1,1.

[Revendication 2] Formulation d'électrolyte réticulable selon la revendication 1 dans laquelle la quantité de sel(s) de lithium représente entre 2 et 40 % en masse par rapport à la masse de formulation totale, de préférence entre 10 et 30 % en masse par rapport à la masse de formulation totale.

[Revendication 3] Formulation d'électrolyte réticulable selon l'une des revendications précédentes dans laquelle la quantité de réticulant est comprise entre 0,5 et 20% massique, de préférence entre 1 et 5% massique par rapport à la masse totale de formulation.

[Revendication 4] Formulation d'électrolyte réticulable selon l'une des revendications précédentes comprenant un initiateur radicalaire ou anionique, en quantité comprise entre 0,01 à 0,05 fois la masse totale de formulation hors sel(s) de lithium.

[Revendication 5] Formulation d'électrolyte réticulable selon l'une des revendications précédentes comprenant un termineur de chaîne permettant de générer des chaines pendantes, ledit termineur de chaîne étant une molécule portant une seule double liaison C=C, sans protons labiles, en quantité strictement inférieure à la quantité de matière du réticulant, de préférence une molécule comportant des fonctions éther ou poly(éthylène glycol), de manière très préférée un vinyl éthyl éther ou un vinyl méthyl éther OU de préférence un carbonate portant une fonction vinyle, de manière très préférée la 4-Vinyl-1,3-dioxolan-2-one ou un allyl alkyl-éther, de préférence un vinylméthyl ou vinyl-ethyléther.

[Revendication 6] Formulation d'électrolyte réticulable selon la revendication 5 dans laquelle le sel de lithium comporte une liaison C=C et joue également le rôle de termineur de chaine.

[Revendication 7] Formulation d'électrolyte réticulable selon l'une des revendications pré-

cédentes dans laquelle le réticulant est choisi parmi les poly-(methyl-vinyl siloxanes ou le 2, 4, 6, 8-tetraméthyl-2,4,6,8-tetravinyl-cyclotetrasiloxane ou l'hexavinyldisiloxane, de manière très préférée le 2, 4, 6, 8-tetraméthyl-2,4,6,8-tetravinyl-cyclotetrasiloxane.

[Revendication 8] Formulation d'électrolyte réticulable selon l'une des revendications précédentes dans laquelle la molécule hydrocarbonée comportant deux fonctions thiol est le 2,2′-(éthylènedioxy)diéthanethiol.

[Revendication 9] Formulation d'électrolyte réticulable selon l'une des revendications précédentes dans laquelle la molécule hydrocarbonée comprenant deux doubles liaisons C=C est choisie parmi les oligo-éthylène glycols portant deux liaisons C=C, les diallyl éthers et les diacrylates ou diméta-crylates, de préférence est le triéthylène glycol divinyl éther.

[Revendication 10] Formulation d'électrolyte réticulable selon l'une des revendications précédentes comprenant un solvant sacrificiel non aqueux.

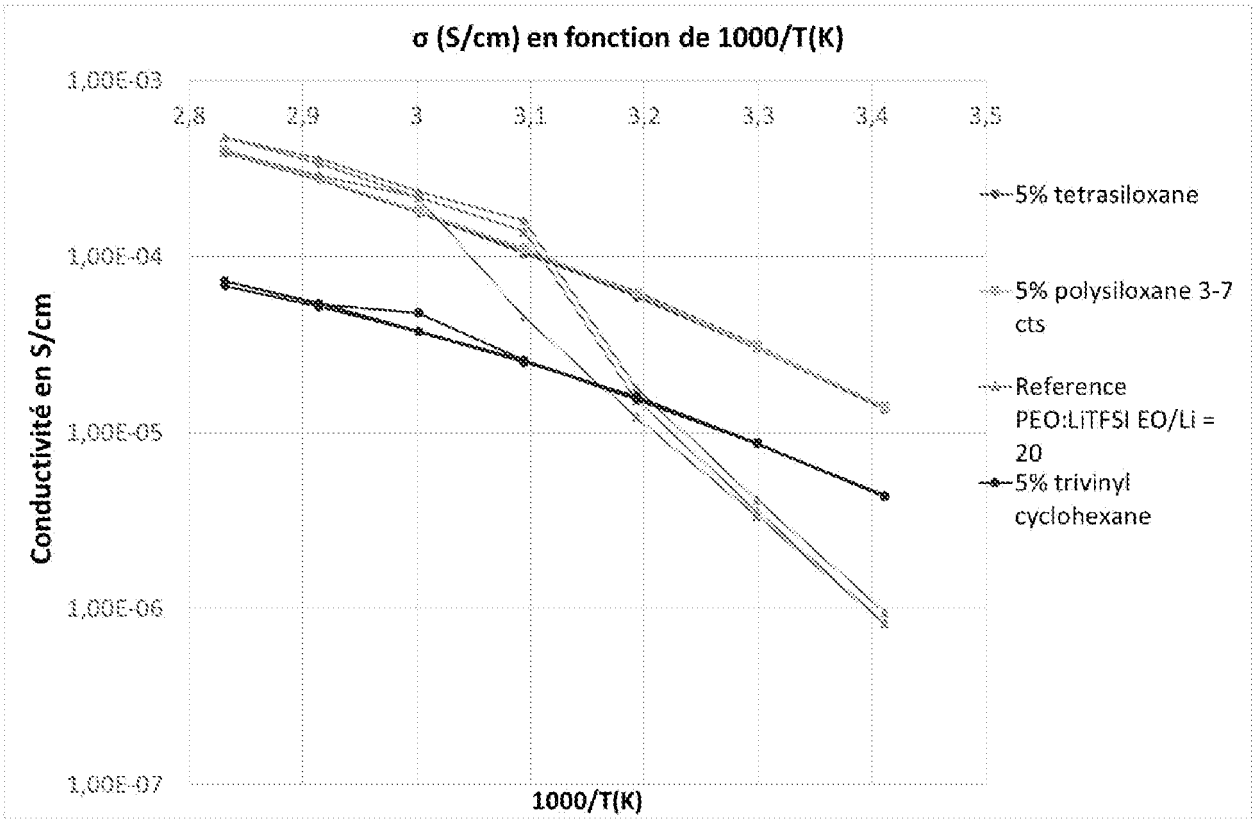
[Revendication 11] Formulation d'électrolyte réticulable selon l'une des revendications précédentes comprenant un plastifiant du type oligo-éthylène glycol, solvant non aqueux peu volatil ou liquide ionique, ledit plastifiant représentant moins de 15 % massique par rapport à la masse totale de formulation.

[Revendication 12] Procédé de préparation d'un électrolyte solide réticulé dans lequel :
a) on réticule la formulation d'électrolyte réticulable selon l'une des revendications précédentes, en présence éventuelle d'un solvant sacrificiel non aqueux, au moyen d'un initiateur radicalaire ou anionique ajouté ou déjà présent dans la formulation et par activation thermique ou photo-induite ou redox pour former un polymère conducteur des ions lithium,
b) on évapore le solvant sacrificiel éventuel présent dans ledit polymère afin d'obtenir un électrolyte solide réticulé.

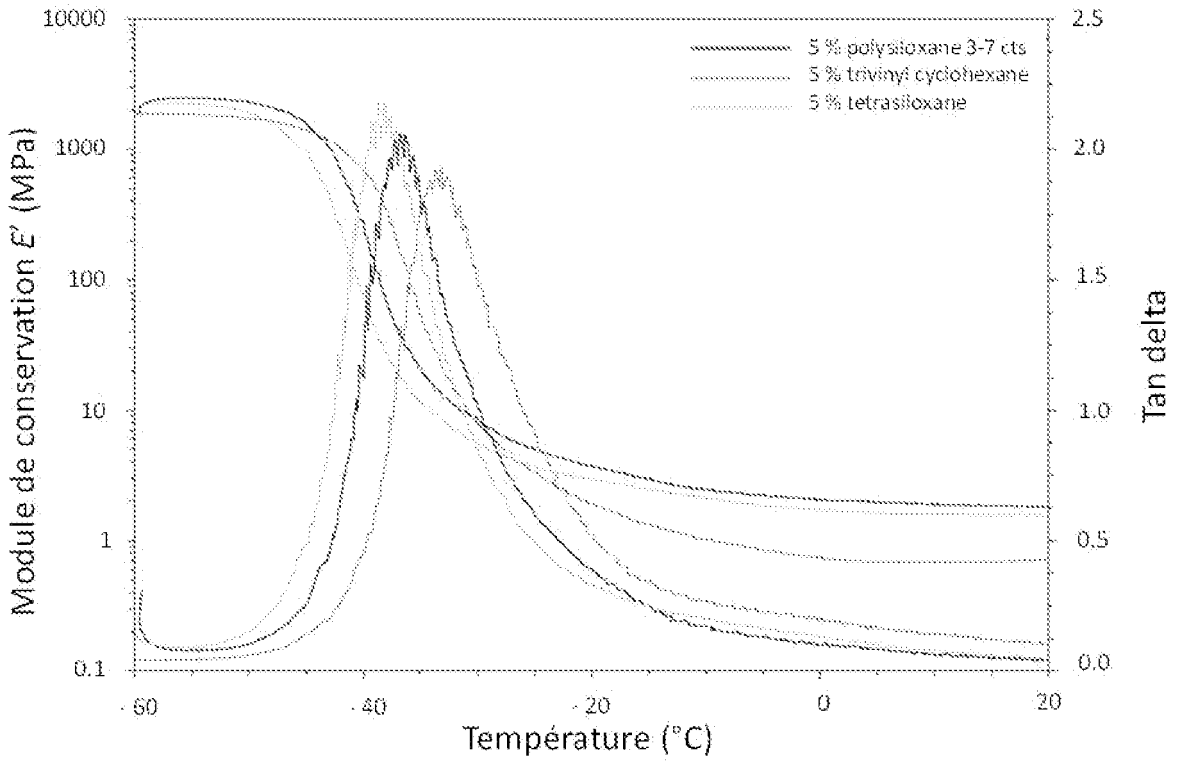
[Revendication 13] Procédé de préparation d'un électrolyte solide réticulé selon la revendication 12 dans lequel l'activation photo-induite est effectuée par lampe UV ou stéréolithographie.

[Revendication 14] Utilisation de l'électrolyte réticulé obtenu par réticulation de la formulation selon l'une des revendications 1 à 11 ou obtenu par le procédé selon l'une des revendications 12 ou 13 comme électrolyte solide de batterie Li-ion tout solide ou comme composant de l'électrode positive (posolyte ou catholyte) ou négative (négolyte ou anolyte) d'un système électrochimique.

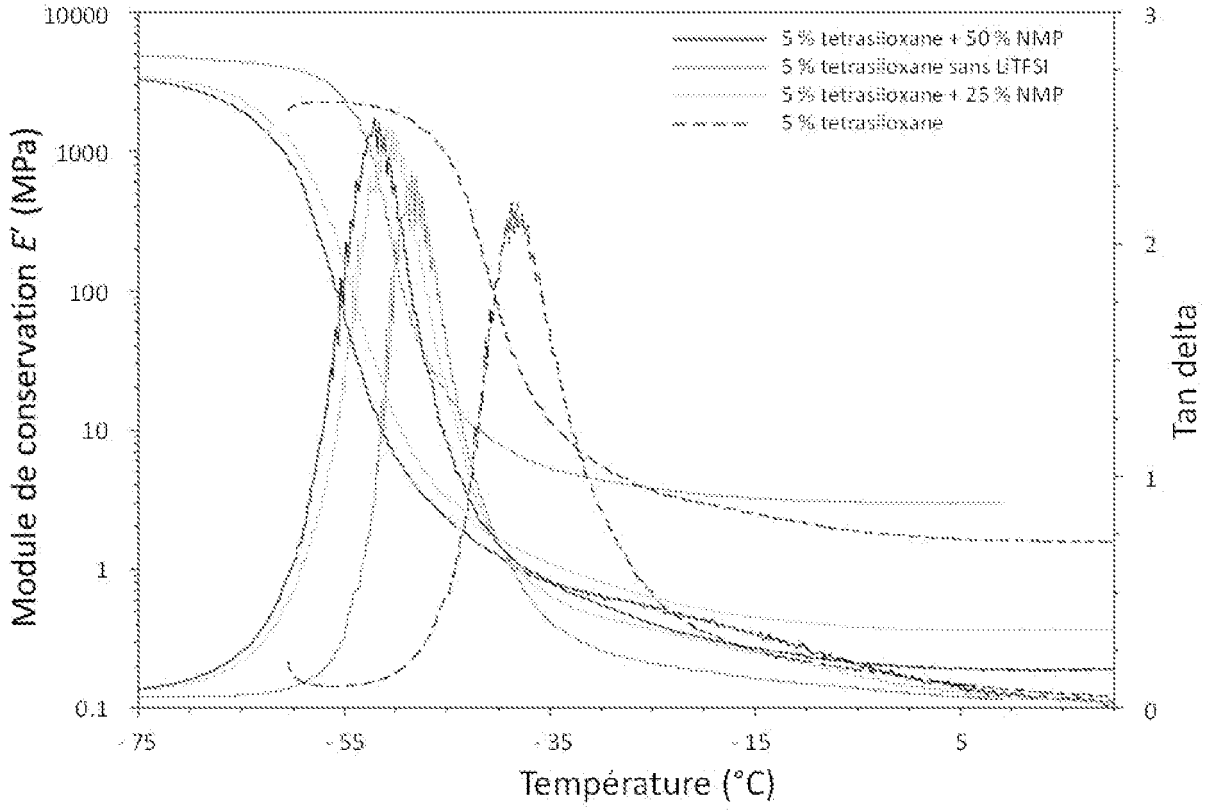
[Fig. 1]


σ (S/cm) en fonction de 1000/T(K)
Conductivité en S/cm
1,00E-03
1,00E-04
1,00E-05
1,00E-06
1,00E-07
2,8
2,9
3
3,1
3,2
3,3
3,4
3,5
1000/T(K)
5% tetrasiloxane
5% polysiloxane 3-7 cts
Reference PEO:LiTFSI EO/Li = 20
5% trivinyl cyclohexane

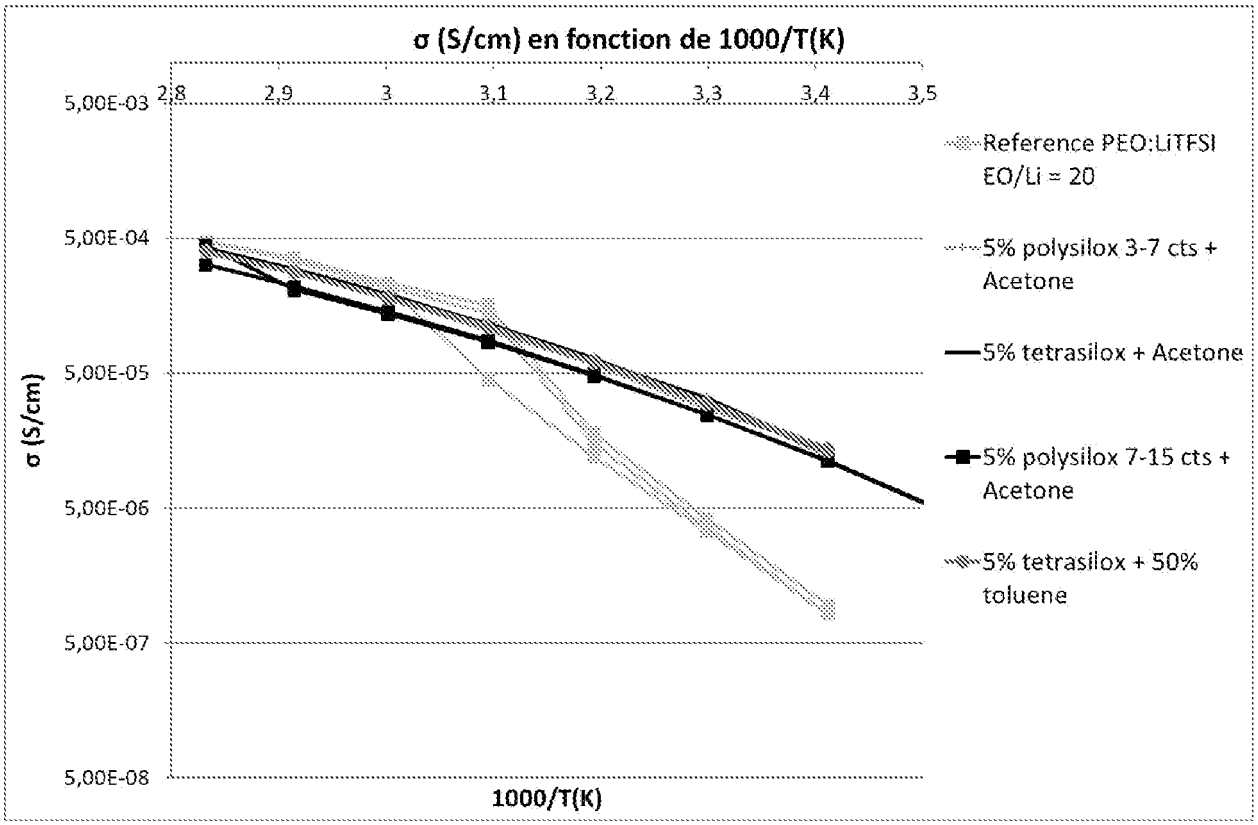
[Fig. 2]


Module de conservation E' (MPa)
Tan delta
Température (°C)
10000
1000
100
10
1
0.1
2.5
2.0
1.5
1.0
0.5
0.0
-60
-40
-20
0
20
5 % polysiloxane 3-7 cts
5 % trivinyl cyclohexane
5 % tetrasiloxane

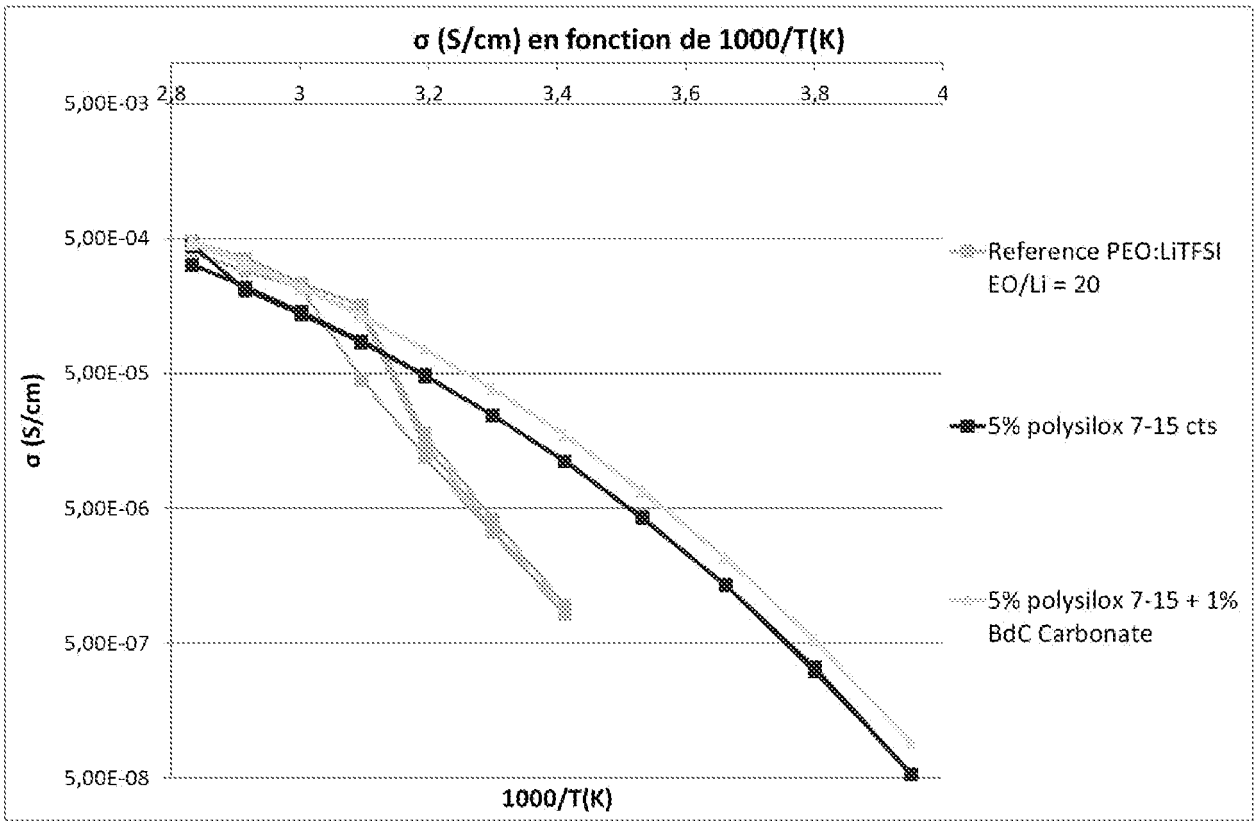
[Fig. 3]


10000
1000
100
10
1
0.1
Module de conservation E' (MPa)
3
2
1
0
Tan delta
-75
-55
-35
-15
5
Température (°C)
5 % tetrasiloxane + 50 % NMP
5 % tetrasiloxane sans LiTFSI
5 % tetrasiloxane + 25 % NMP
5 % tetrasiloxane

[Fig. 4]


σ (S/cm) en fonction de 1000/T(K)
2,8
2,9
3
3,1
3,2
3,3
3,4
3,5
5,00E-03
5,00E-04
5,00E-05
5,00E-06
5,00E-07
5,00E-08
σ (S/cm)
1000/T(K)
Reference PEO:LiTFSI EO/Li = 20
5% polysilox 3-7 cts + Acetone
5% tetrasilox + Acetone
5% polysilox 7-15 cts + Acetone
5% tetrasilox + 50% toluene

[Fig. 5]


σ (S/cm) en fonction de 1000/T(K)
5,00E-03
5,00E-04
5,00E-05
5,00E-06
5,00E-07
5,00E-08
σ (S/cm)
2,8
3
3,2
3,4
3,6
3,8
4
1000/T(K)
Reference PEO:LiTFSI EO/Li = 20
5% polysilox 7-15 cts
5% polysilox 7-15 + 1% BdC Carbonate

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement national

FA 919263
FR 2305252

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A	CN 111 320 753 B (SHENZHEN CAPCHEM TECHNOLOGY CO., LTD.) 13 août 2021 (2021-08-13) * abrégé * * alinéa [0007] - alinéa [0009]; composé 1 * * exemples 1-6 * * revendications 1, 7, 8, 10 * -----	1-14	C08F 10/00 C08F 273/00 C08F 275/00 C08F 30/08 H01M 10/0565
A	CN 111 987 351 A (UNIV. JIANGHAN) 24 novembre 2020 (2020-11-24) * abrégé * * exemples 1-6 * * revendications 1, 2, 4, 10 * -----	1-14	
A	CN 111 370 758 A (UNIV. SUN YAT SEN) 3 juillet 2020 (2020-07-03) * abrégé * * alinéa [0016] - alinéa [0027]; composés II(a)-II(f), III(a)-III(i), V(f), V(l) * * exemples 1-2 * * revendications 1, 2, 5-8 * -----	1-14	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) C08G C09J H01G H01M
A	US 2023/058958 A1 (FACTORIAL INC.) 23 février 2023 (2023-02-23) * alinéa [0005] - alinéa [0009] * * alinéa [0017] - alinéa [0054] * * alinéa [0063] * * alinéa [0065] * * alinéa [0069] * * alinéa [0084] - alinéa [0118] * * alinéa [0154] - alinéa [0155] * * exemple 3.2 * * revendications 1, 3, 5, 7, 9-17 * ----- -/--	1-14	

Date d'achèvement de la recherche	Examinateur
7 décembre 2023	Masson, Jean-Pierre

CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS

X : particulièrement pertinent à lui seul
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie
A : arrière-plan technologique
O : divulgation non-écrite
P : document intercalaire

T : théorie ou principe à la base de l'invention
E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.
D : cité dans la demande
L : cité pour d'autres raisons
.....
& : membre de la même famille, document correspondant

1

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement national

FA 919263
FR 2305252

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A	CN 111 253 521 B (SUZHOU INSTITUTE OF NANO-TECH AND NANO-BIONICS CAS) 28 septembre 2021 (2021-09-28) * abrégé * * exemples 1-7 * * revendications 1-3, 6, 7, 12-14, 16-18 * -----	1-14	

DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)

Date d'achèvement de la recherche	Examinateur
7 décembre 2023	Masson, Jean-Pierre

CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS

X : particulièrement pertinent à lui seul
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie
A : arrière-plan technologique
O : divulgation non-écrite
P : document intercalaire

T : théorie ou principe à la base de l'invention
E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.
D : cité dans la demande
L : cité pour d'autres raisons
.....
& : membre de la même famille, document correspondant

1

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 2305252 FA 919263

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **07-12-2023**
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
CN 111320753 B	13-08-2021	AUCUN	
CN 111987351 A	24-11-2020	AUCUN	
CN 111370758 A	03-07-2020	AUCUN	
US 2023058958 A1	23-02-2023	AUCUN	
CN 111253521 B	28-09-2021	AUCUN	

EPO FORM P0465