(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

COURBEVOIE

(11) **N° de publication :** ***3 132 163***

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

(21) **N° d'enregistrement national :** **22 00536**

(51) Int Cl[8] : ***H 01 M 10/056*** *(2022.01), H 01 M 10/05*

(12) **BREVET D'INVENTION** **B1**

(54) ELECTROLYTE SOLIDE POUR BATTERIE TOUT SOLIDE.

(22) **Date de dépôt :** 21.01.22.

(30) **Priorité :**

(43) **Date de mise à la disposition du public de la demande :** 28.07.23 Bulletin 23/30.

(45) **Date de la mise à disposition du public du brevet d'invention :** 18.04.25 Bulletin 25/16.

(56) **Liste des documents cités dans le rapport de recherche :**

Se reporter à la fin du présent fascicule

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

◯ **Demande(s) d'extension :**

(71) **Demandeur(s) :** *ARKEMA FRANCE Société Anonyme* — FR.

(72) **Inventeur(s) :** GODILLOT Gérôme, NAVARRO Christophe, TARISSE Christine et BONNET Anthony.

(73) **Titulaire(s) :** ARKEMA FRANCE Société Anonyme.

(74) **Mandataire(s) :** ARKEMA FRANCE.

FR 3 132 163 - B1

Description

Titre de l'invention : ELECTROLYTE SOLIDE POUR BATTERIE TOUT SOLIDE

DOMAINE DE L'INVENTION

[0001] La présente invention a trait de manière générale au domaine du stockage d'énergie électrique dans des batteries tout solide, notamment dans les batteries secondaires de type Li-ion. Plus précisément, l'invention concerne un électrolyte solide constitué d'une matrice polymère et d'un renfort mécanique, qui permet la fabrication d'un film non-poreux présentant un très bon compromis entre conductivité ionique, stabilité électrochimique, stabilité thermique, tenue mécanique et résistance au feu. Ce film est destiné à une application de séparateur ou électrolyte de batterie tout solide, notamment pour les batteries Li-ion. L'invention concerne aussi une batterie tout solide comprenant un tel séparateur et/ou un tel film non-poreux.

ARRIERE-PLAN TECHNIQUE

[0002] Une batterie Li-ion comprend au moins une électrode négative ou anode couplée à un collecteur de courant en cuivre, une électrode positive ou cathode couplée avec un collecteur de courant en aluminium, un séparateur et un électrolyte. L'électrolyte est constitué d'un sel de lithium, généralement l'hexafluorophosphate de lithium, mélangé à un solvant qui est un mélange de carbonates organiques, choisis pour optimiser le transport et la dissociation des ions. Une constante diélectrique élevée favorise la dissociation des ions, et donc, le nombre d'ions disponibles dans un volume donné, alors qu'une faible viscosité est favorable à la diffusion ionique qui joue un rôle essentiel, entre autres paramètres, dans les vitesses de charge et décharge du système électrochimique.

[0003] Les batteries lithium-ion utilisent classiquement des électrolytes liquides composés de solvant(s), sel(s) de lithium et additif(s). Ces électrolytes ont une bonne conductivité ionique mais sont susceptibles de fuir ou de s'enflammer si la batterie est endommagée.

[0004] L'utilisation d'électrolytes solides permet de pallier à ces difficultés. Cependant, les électrolytes solides sont généralement moins conducteurs que les électrolytes liquides. La difficulté des électrolytes solides est de concilier une conductivité ionique élevée, une bonne stabilité électrochimique ainsi qu'une tenue en température suffisante. La conductivité ionique doit être équivalente à celle des électrolytes liquides (i.e. de l'ordre de 1 mS/cm à 25°C). La stabilité électrochimique doit permettre l'utilisation de l'électrolyte avec des matériaux de cathode pouvant fonctionner à haute tension (> 4,5 V). De même, l'électrolyte solide doit fonctionner au moins jusqu'à 80°C et ne pas

s'enflammer en-dessous de 130°C.

[0005] Par ailleurs, une tenue mécanique suffisante doit être obtenue au niveau du séparateur. Ce dernier doit, en particulier, empêcher la formation de dendrites au cours des cycles de charge/décharge.

[0006] D'une manière générale l'électrolyte solide doit démontrer une meilleure sécurité, mais cela ne peut se faire au détriment des autres performances.

[0007] Enfin, d'un point de vue processabilité et mise en œuvre, l'électrolyte solide doit pouvoir être manipulé (étiré) et mis en rouleau.

[0008] Le poly(fluorure de vinylidène) (PVDF) et ses dérivés présentent un intérêt comme matériau constitutif principal du séparateur pour leur stabilité électrochimique, et pour leur constante diélectrique élevée qui favorise la dissociation des ions et donc la conductivité. Le copolymère P(VDF-HFP) (copolymère de fluorure de vinylidène (VDF) et d'hexafluoropropylène (HFP)) a été étudié en tant que membrane gélifiée car il présente une cristallinité inférieure au PVDF. De ce fait, l'intérêt de ces copolymères de P(VDF-HFP) est qu'ils permettent d'atteindre des gonflements plus importants et favoriser ainsi la conductivité.

[0009] Le document US 5296318 décrit des compositions d'électrolytes solides comprenant un mélange de copolymère P(VDF-co-HFP), de sel de lithium, et de solvant compatible à point d'ébullition moyen (i.e. compris entre 100°C et 150°C), capables de former un film extensible et autoportant. L'exemple 2 décrit la préparation d'un film ayant une épaisseur de 100 µm à partir d'une composition contenant un copolymère P(VDF-HFP), $LiPF_6$ (hexafluorophosphate de lithium) et un mélange de carbonate d'éthylène et de carbonate de propylène.

[0010] Les électrolytes solides composites présentent des propriétés mécaniques améliorées.

[0011] La publication de Kun Shi *et al.* dans Journal of Membrane Science 638 (**2021**) 119713 décrit des composites PVDF/PP/PVDF. Le polypropylène (PP) est un film microporeux Celgard 2400. Le PVDF est un homopolymère de type HSV900 de Shenzhen Kejing Star Technology Co. Le composite contient 25% massique de $LiClO_4$. Un film tri-couche PVDF/PP/PVDF de 100 µm affiche une conductivité ionique de 0,15 mS/cm à 25°C et permet d'augmenter le module d'Young de 24 à 102 MPa par rapport à un monocouche PVDF. Toutefois, le tricouche est préparé dans le N,N-diméthylformamide (DMF), et une quantité non négligeable de DMF libre reste piégé dans le PVDF après séchage, ce qui limite la stabilité électrochimique.

[0012] Il existe toujours un besoin de développer de nouveaux électrolytes solides qui présentent un bon compromis entre conductivité ionique, stabilité électrochimique et tenue en température, et qui sont adaptés à une mise en œuvre simplifiée, compatible avec une application industrielle.

[0013] L'invention a donc pour but de remédier à au moins un des inconvénients de l'art antérieur, à savoir proposer une composition d'électrolyte solide présentant des performances au moins équivalentes à celles d'un électrolyte liquide.

[0014] L'invention concerne également un film polymérique non-poreux consistant en ladite composition présentant de bonnes propriétés de tenue mécanique, de conductivité ionique et de stabilité électrochimique.

[0015] L'invention vise également à fournir au moins un procédé de fabrication de ce film polymérique.

[0016] Un autre objet de l'invention est un séparateur, notamment pour batterie Li-ion consistant, en tout ou partie, en ledit film. Ce séparateur peut également être utilisé dans une batterie, un condensateur, un condensateur à double couche électrochimique, un assemblage membrane-électrode (AME) pour pile à combustible ou un dispositif électrochrome.

[0017] Enfin, l'invention vise à fournir des batteries tout solide, notamment des batteries Li-ion rechargeables comprenant un tel séparateur.

Résumé de l'invention

[0018] L'invention concerne en premier lieu une composition d'électrolyte solide consistant en une matrice constituée de composants a), b) et c) suivants :

[0019]
a. au moins un copolymère de fluorure de vinylidène (VDF) et d'au moins un comonomère compatible avec le VDF,
b. au moins un plastifiant,
c. au moins un sel de lithium, et
d. au moins un renfort mécanique (composant d).

[0020] Par « comonomère compatible avec le VDF » on entend un comonomère polymérisable avec le VDF ; ces monomères sont choisis de préférence parmi le fluorure de vinyle, le trifluoroéthylène, le chlorotrifluoroéthylène (CTFE), le 1,2-difluoroéthylène, tétrafluoroéthylène (TFE), l'hexafluoropropylène (HFP), les perfluoro(alky vinyl) éthers tels que le perfluoro(méthylvinyl)éther (PMVE), le perfluoro(éthylvinyl)éther (PEVE), le perfluoro(propylvinyl)éther (PPVE).

[0021] Selon un mode de réalisation, le copolymère de VDF est un terpolymère.

[0022] Selon un mode de réalisation, le composant a) est au moins un copolymère de fluorure de vinylidène (VDF) et d'hexafluoropropylène (HFP), ou P(VDF-HFP).

[0023] Avantageusement, ledit copolymère P(VDF-HFP) a un taux massique d'HFP supérieur ou égal à 5% et inférieur ou égal à 45%.

[0024] Selon un mode de réalisation, ledit sel de lithium est choisi dans la liste : LiFSI, LiTFSI, LiTDI, $LiPF_6$, $LiBF_4$ et LiBOB.

[0025] Le renfort est constitué de tout matériau permettant d'améliorer les propriétés mé-

caniques par rapport à la matrice seule.

[0026] L'invention concerne également un film non-poreux consistant en ladite composition d'électrolyte solide. Avantageusement, le film ne contient pas de solvant de faible température d'ébullition (à savoir inférieur à 150°C) et présente une conductivité ionique élevée.

[0027] Un autre objet de l'invention est un séparateur, notamment pour batterie rechargeable Li-ion, comprenant un film tel que décrit.

[0028] L'invention concerne également un dispositif électrochimique choisi dans le groupe : batteries, condensateur, condensateur électrique à double couche électrochimique, et assemblage membrane-électrode (AME) pour pile à combustible ou un dispositif électrochrome, ledit dispositif comprenant un séparateur tel que décrit.

[0029] Un autre objet de l'invention est une batterie tout solide à base de lithium, par exemple une batterie Li-ion, ou des batteries Li-S ou Li-air, comprenant une électrode négative, une électrode positive et un séparateur, dans laquelle ledit séparateur comprend un film tel que décrit.

[0030] L'invention concerne aussi une batterie tout solide comprenant un tel film non-poreux.

[0031] La présente invention permet de surmonter les inconvénients de l'état de la technique. Elle fournit plus particulièrement un film non-poreux capable de fonctionner en tant que séparateur de batterie tout solide, qui réunit une conductivité ionique élevée, une bonne stabilité électrochimique, une tenue en température, et une tenue mécanique suffisante pour permettre une manipulation aisée.

[0032] L'avantage de cette invention est d'offrir un meilleur gage de sécurité par rapport à un séparateur ou un électrolyte à base d'électrolyte liquide, pour des performances électrochimiques au moins égales à celles des électrolytes liquides. Il n'y a donc pas de fuite d'électrolyte possible, et l'inflammabilité de l'électrolyte s'en trouve fortement réduite.

[0033] Tout comme les électrolytes liquides, l'électrolyte solide selon l'invention peut être utilisé dans une batterie avec une anode en graphite, en silicium ou en graphite et silicium. Cependant, sa résistance à la croissance de dendrites à la surface de l'anode autorise également une anode de lithium métal, ce qui permet un gain en densité d'énergie par rapport aux technologies Li-ion classiques.

BREVE DESCRIPTION DES FIGURES

[0034] La [Fig.1] est un diagramme représentant la variation de la force de traction en fonction de l'allongement pour deux films : le film 1 comparatif, et le film 2 selon l'invention.

[0035] DESCRIPTION DE MODES DE REALISATION DE L'INVENTION

[0036] L'invention est maintenant décrite plus en détail et de façon non limitative dans la description qui suit.

[0037] Selon un premier aspect, l'invention concerne une composition d'électrolyte solide consistant en une matrice constituée de composants a), b) et c) suivants :

[0038] a) au moins un copolymère de fluorure de vinylidène (VDF) et d'au moins un co-monomère compatible avec le VDF,

[0039] b) au moins un plastifiant,

[0040] c) au moins un sel de lithium, et

[0041] d) d'au moins un renfort mécanique (composant d).

[0042] Selon diverses réalisations, ledit film électrolyte solide comprend les caractères suivants, le cas échéant combinés. Les teneurs indiquées sont exprimées en poids, sauf si indiqué autrement. Les gammes de concentration indiquées comprennent les bornes, sauf si indiqué autrement.

Composant a)

[0043] Le composant a) consiste en au moins un copolymère comprenant des unités de difluorure de vinylidène (VDF) et un ou plusieurs types d'unités de co-monomères compatibles avec le difluorure de vinylidène (appelé ci-après « copolymère de VDF »). Le copolymère de VDF contient au moins 50 % en masse de difluorure de vinylidène, avantageusement au moins 70% en masse de VDF et de préférence au moins 80% en masse de VDF.

[0044] Les comonomères compatibles avec le difluorure de vinylidène peuvent être halogénés (fluorés, chlorés ou bromés) ou non-halogénés.

[0045] Des exemples de comonomères fluorés appropriés sont : le fluorure de vinyle, le tétrafluoroéthylène, l'hexafluoropropylène, les trifluoropropènes et notamment le 3,3,3-trifluoropropène, les tétrafluoropropènes et notamment le 2,3,3,3-tétrafluoropropène ou le 1,3,3,3-tétrafluoropropène, l'hexafluoroisobutylène, le perfluorobutyléthylène, les pentafluoropropènes et notamment le 1,1,3,3,3-pentafluoropropène ou le 1,2,3,3,3-pentafluoropropène, les perfluoroalkylvinyléthers et notamment ceux de formule générale Rf-O-CF-CF2, Rf étant un groupement alkyle, de préférence en C1 à C4 (des exemples préférés étant le perfluoropropylvinyléther et le perfluorométhylvinyléther). Le monomère fluoré peut comporter un atome de chlore ou de brome. Il peut en particulier être choisi parmi le bromotrifluoroéthylène, le chlorofluoroethylène, le chlorotrifluoroéthylène et le chlorotrifluoropropène. Le chlorofluoroéthylène peut désigner soit le 1-chloro-1-fluoroéthylène, soit le 1-chloro-2-fluoroéthylène. L'isomère 1-chloro-1-fluoroéthylène est préféré. Le chlorotrifluoropropène est de préférence le 1-chloro-3,3,3-trifluoropropène ou le 2-chloro-3,3,3-trifluoropropène.

[0046] Selon un mode de réalisation, le composant a) consiste en un copolymère de VDF.

[0047] Selon un mode de réalisation, le composant a) consiste en un copolymère P(VDF-HFP). Avantageusement, le copolymère P(VDF-HFP) a un taux massique d'HFP supérieur ou égal à 5%, de préférence supérieur ou égal à 8%, avantageusement supérieur ou égal à 11%, et inférieur ou égal à 45%, de préférence inférieur ou égal à 30%.

[0048] Selon un mode de réalisation, ledit composant a) consiste en un mélange de deux copolymères de VDF de structures différentes.

[0049] Selon un mode de réalisation, le composant a) consiste en un copolymère de VDF auquel est ajoutée un PVDF homopolymère en une proportion massique allant de 0 à 10% basé sur le poids dudit composant a).

[0050] Selon un mode de réalisation, ledit composant a) consiste en un mélange d'un PVDF homopolymère (en proportion de jusqu'à 10%) et d'un copolymère P(VDF-HFP).

[0051] Selon un mode de réalisation, le copolymère de VDF et/ou le PVDF homopolymère entrant dans la composition du composant a) comprend des unités monomères portant au moins l'une des fonctions suivantes: acide carboxylique, anhydride d'acide carboxylique, esters d'acide carboxylique, groupes époxy (tel que le glycidyle), amide, hydroxyle, carbonyle, mercapto, sulfure, oxazoline, phénoliques, ester, éther, siloxane, sulfonique, sulfurique, phosphorique, phosphonique. La fonction est introduite par une réaction chimique qui peut être du greffage, ou une copolymérisation du monomère fluoré avec un monomère portant au moins un desdits groupes fonctionnels et une fonction vinylique capable de copolymériser avec le monomère fluoré, selon des techniques bien connues par l'homme du métier.

[0052] Selon un mode de réalisation, le groupement fonctionnel est porteur d'une fonction acide carboxylique qui est un groupe de type acide (méth)acrylique choisi parmi l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, hydroxyéthyl(méth)acrylate, hydroxypropyl(méth)acrylate et hydroxyéthylhexyl(méth)acrylate.

[0053] Selon un mode de réalisation, les unités portant la fonction acide carboxylique comprennent en outre un hétéroatome choisi parmi l'oxygène, le soufre, l'azote et le phosphore.

[0054] La teneur en groupes fonctionnels du copolymère de VDF et/ou du PVDF homopolymère entrant dans la composition du composant a) est d'au moins 0,01% molaire, de préférence d'au moins 0,1 % molaire, et au plus de 15% molaire, de préférence au plus 10% molaire.

[0055] Selon un mode de réalisation, le copolymère de VDF a un poids moléculaire élevé. Par poids moléculaire élevé, tel qu'utilisé ici, on entend un copolymère ayant une viscosité à l'état fondu supérieure à 100 Pa.s, de préférence supérieure à 500 Pa.s, plus préférablement supérieure à 1000 Pa.s, selon la méthode ASTM D-3835 mesurée à 232°C et 100 sec^{-1}.

[0056] Les copolymères de VDF utilisés dans l'invention peuvent être obtenus par des méthodes de polymérisation connues comme la polymérisation en émulsion, en solution ou en suspension.

[0057] Selon un mode de réalisation, ils sont préparés par un procédé de polymérisation en émulsion en l'absence d'agent tensioactif fluoré.

[0058] Selon un mode de réalisation, ledit copolymère de VDF est un copolymère statistique. Ce type de copolymère présente l'avantage de présenter une répartition homogène du comonomère le long des chaînes de fluorure de vinylidène.

[0059] Selon un mode de réalisation, ledit copolymère de VDF est un copolymère dit « hétérogène », qui se caractérise par une distribution non-homogène du comonomère le long des chaînes de VDF, due au procédé de synthèse décrit par la demanderesse par exemple dans le document US 6187885 ou dans le document US 10570230. Un copolymère hétérogène possède deux (ou plusieurs) phases distinctes, avec une phase riche en PVDF homopolymère et une phase de copolymère riche en comonomère.

[0060] Selon un mode de réalisation, le copolymère hétérogène est constitué de domaines copolymères discontinus, discrets et individuels de phase riche en comonomère, qui sont distribués de manière homogène dans une phase continue riche en PVDF. On parle alors d'une structure non-continue.

[0061] Selon un autre mode de réalisation, le copolymère hétérogène est un copolymère ayant deux (ou plus) phases continues qui sont intimement liées entre elles et ne peuvent être physiquement séparées. On parle alors d'une structure co-continue.

[0062] Selon un mode de réalisation, ledit copolymère hétérogène comprend deux ou plusieurs phases co-continues qui comprennent :

[0063] a) de 25 à 50 pour cent en poids d'une première phase co-continue comprenant 90-100 pour cent en poids de motifs monomères de fluorure de vinylidène et 0 à 10 pour cent en poids de motifs d'autres fluoromonomères, et

[0064] b) de plus de 50 % en poids à 75 % en poids d'une seconde phase co-continue comprenant de 65 à 95 % en poids de motifs monomères de fluorure de vinylidène et une quantité efficace d'un ou plusieurs comonomères, tels que l'hexafluoropropylène et l'éther perfluorovinylique, pour provoquer la séparation de phase de la seconde phase co-continue de la première phase continue.

[0065] Le copolymère hétérogène peut être fabriqué en formant un polymère initial qui est riche en unités monomères VDF, généralement supérieur à 90% en poids de VDF, de préférence supérieur à 95% en poids, et dans une mode de réalisation préféré, un homopolymère PVDF, puis en ajoutant un co-monomère dans le réacteur à un point bien avancé de la polymérisation pour produire un copolymère. Le polymère et le copolymère riches en VDF formeront des phases distinctes, ce qui donnera un copolymère hétérogène intime.

[0066] La copolymérisation du VDF avec un comonomère, par exemple avec l'HFP, aboutit à un latex ayant généralement une teneur en solides de 10 à 60 % en poids, de préférence de 10 à 50 %, et ayant une taille de particule moyenne en poids inférieure à 1 micromètre, de préférence inférieure à 800 nm, et plus préférablement inférieure à 600 nm. La taille moyenne en poids des particules est généralement d'au moins 20 nm, de préférence d'au moins 50 nm, et avantageusement la taille moyenne est comprise dans la gamme de 100 à 400 nm. Les particules de polymère peuvent former des agglomérats dont la taille moyenne en poids est de 1 à 30 micromètres, et de préférence de 2 à 10 micromètres. Les agglomérats peuvent se briser en particules discrètes pendant la formulation et l'application sur un substrat.

[0067] Les copolymères de VDF utilisés dans l'invention peuvent former un gradient entre le cœur et la surface des particules, en termes de composition (teneur en comonomère, par exemple) et/ou de masse moléculaire.

[0068] Selon certains modes de réalisation, les copolymères de VDF contiennent du VDF biosourcé. Le terme « biosourcé » signifie « issu de la biomasse ». Ceci permet d'améliorer l'empreinte écologique de la membrane. Le VDF biosourcé peut être caractérisé par une teneur en carbone renouvelable, c'est-à-dire en carbone d'origine naturelle et provenant d'un biomatériau ou de la biomasse, d'au moins 1 % atomique comme déterminé par la teneur en 14C selon la norme NF EN 16640. Le terme de « carbone renouvelable » indique que le carbone est d'origine naturelle et provient d'un biomatériau (ou de la biomasse), comme indiqué ci-après. Selon certains modes de réalisation, la teneur en bio-carbone du VDF peut être supérieure à 5%, de préférence supérieure à 10%, de préférence supérieure à 25%, de préférence supérieure ou égale à 33%, de préférence supérieure à 50%, de préférence supérieure ou égale à 66%, de préférence supérieure à 75%, de préférence supérieure à 90%, de préférence supérieure à 95%, de préférence supérieure à 98%, de préférence supérieure à 99%, avantageusement égale à 100%.

Composant b)

[0069] Le deuxième composant de la composition d'électrolyte solide de l'invention est constitué d'au moins un plastifiant.

[0070] Selon un mode de réalisation, ledit plastifiant est un liquide ionique.

[0071] Un liquide ionique est un sel liquide à température ambiante, c'est-à-dire qu'il possède une température de fusion inférieure à 100°C sous pression atmosphérique. Il est formé par l'association d'un cation organique et d'un anion dont les interactions ioniques sont suffisamment faibles pour ne pas former un solide.

[0072] A titre d'exemples de cations organiques, on peut citer les cations : ammonium, sulfonium, pyridinium, pyrrolidinium, imidazolium, imidazolinium, phosphonium, guanidinium, piperidinium, thiazolium, triazolium, oxazolium, pyrazolium, et leurs

mélanges. Selon un mode de réalisation, ce cation peut comprendre un groupe alkyle C1-C30, comme le 1-butyl-1-methylpyrrolidinium, le 1-éthyl-3-méthylimidazolium, le N-méthyl-N-propylpyrrolydinium ou le N-méthyl-N-butylpiperidinium.

[0073] Selon un mode de réalisation, les anions qui leur sont associés sont choisis parmi : les imides, notamment bis(fluorosulfonyl)imide et bis(trifluorométhanesulfonyl)imide; les borates; les phosphates; les phosphinates et les phosphonates, notamment les alkyl-phosphonates ; les amides, notamment dicyanamide; les aluminates, notamment tetra-chloroaluminate ; les halogénures (tels que les anions bromure, chlorure, iodure) ; les cyanates ; les acétates (CH_3COO^-), notamment trifluoroacétate ; les sulfonates, notamment méthanesulfonate ($CH_3SO_3^-$), trifluorométhanesulfonate ; et les sulfates, notamment hydrogène sulfate.

[0074] Selon un mode de réalisation, les anions sont choisis parmi le tétrafluoroborate (BF_4^-), le bis(oxalato)borate (BOB^-), l'hexafluorophosphate (PF_6^-), l'hexafluoroarsénate (AsF_6^-), le triflate ou trifluorométhylsulfonate ($CF_3SO_3^-$), le bis(fluorosulfonyl)imide (FSI^-), le bis-(trifluoromethanesulfonyl)imide ($TFSI^-$), le nitrate (NO_3^-) et le 4,5-dicyano-2-(trifluoromethyl)imidazole (TDI^-).

[0075] Selon un mode de réalisation, ledit anion du liquide ionique est choisi parmi TDI^-, FSI^-, $TFSI^-$, PF_6^-, BF_4^-, NO_3^- et BOB^-.

[0076] Selon un mode de réalisation, ledit anion du liquide ionique est le FSI^-.

[0077] Selon un mode de réalisation, ledit composant b) est un mélange d'au moins deux liquides ioniques choisi parmi ceux décrits ci-dessus.

[0078] Selon un mode de réalisation, le composant b) de la composition d'électrolyte solide de l'invention est un mélange d'au moins un liquide ionique et d'au moins un solvant à point d'ébullition élevé (supérieur à 160°C). Selon un mode de réalisation, ledit solvant est choisi parmi :

[0079] - le carbonate de vinylène (VC) (CAS : 872-36-6),

[0080] - le carbonate de fluoroéthylène ou 4-fluoro-1,3-dioxolan-2-one (FEC ou F1EC) (CAS : 114435-02-8),

[0081] - le trans-4,5-difluoro-1,3-dioxolan-2-one (F2EC) (CAS: 171730-81-7),

[0082] - le carbonate d'éthylène (EC) (CAS : 96-49-1),

[0083] - le carbonate de propylène (PC) (CAS : 108-32-7),

[0084] - le (2-cyanoéthyl)triéthoxysilane (CAS : 919-31-3),

[0085] - le 3-methoxypropionitrile (CAS No. 110-67-8),

[0086] - le sulfolane (126-33-0),

[0087] - les éthers tels que les poly éthylène glycol diméthyle éthers, notamment le diéthylène glycol diméthyle éther (EG2DME), le triéthylène glycol diméthyle éther (EG3DME), et le tétraéthylène glycol diméthyle éther (EG4DME).

[0088] Les plastifiants permettent d'obtenir des propriétés améliorées de conductivité,

stabilité électrochimique, stabilité thermique, de compatibilité avec les électrodes, de rétention de capacité par rapport aux électrolytes liquides conventionnels.

[0089] Des exemples de composant b) selon l'invention sont les mélanges suivants:

[0090] - 1-éthyl-3-méthylimidazolium-FSI et FEC,

[0091] - 1-éthyl-3-méthylimidazolium-FSI et tetraéthylene glycol diméthyl ether,

[0092] - 1-butyl-1-methylpyrrolidinium-FSI et FEC,

[0093] - 1-éthyl-3-méthylimidazolium-TFSI et FEC,

[0094] - 1-éthyl-3-méthylimidazolium-FSI,

[0095] - 1-butyl-1-methylpyrrolidinium-FSI.

[0096] Selon un mode de réalisation, dans le mélange d'au moins un liquide ionique et d'un solvant, le rapport massique entre les liquides ioniques et les solvants formant le composé b) varie de 10 : 0,1 à 0,1 : 10.

Composant c)

[0097] Le sel de lithium présent dans la composition d'électrolyte solide comprend le même anion que ceux du liquide ionique présent dans le composant b).

[0098] Selon un mode de réalisation, ledit sel de lithium est choisi parmi : $LiPF_6$, LiFSI, LiTFSI, LiTDI, $LiBF_4$, $LiNO_3$ et LiBOB.

Composant d)

[0099] Le renfort mécanique est constitué de tout matériau (membrane poreuse, tissé ou non-tissé) permettant d'améliorer les propriétés mécaniques par rapport à la matrice seule (composants a+b+c). Il peut s'agir, de manière non limitative :

[0100] - d'un film microporeux à base de polyoléfines, tels que polyéthylène (PE), polyéthylène téréphthalate (PET), polypropylène (PP), séparateur Li-ion Celgard®,

[0101] - d'un film poreux à base de PVDF, de polyéthersulfone (PES) ou de polysulfone (PSU),

[0102] - d'un substrat tissé (par exemple PP, PE, PET, PVDF, PES, PSU, fibres inorganiques),

[0103] - d'un substrat non-tissé de type : fondu soufflé (« melt blown ») (par exemple PP, PET, PVDF, PES, PSU), d'un substrat filé-collé (« spunbond ») (par exemple PP, PET, PVDF, PES, PSU),

[0104] - d'un séparateur cellulosique,

[0105] - d'agrafes fibres courtes (« staples short fibers »), ou

[0106] - de fibres filées à l'état fondu.

[0107] Selon un mode de réalisation, le renfort mécanique est un matériau multicouche avec au moins une couche de polyoléfine et au moins une couche inorganique, par exemple Celgard® PP revêtu d'une couche d'alumine sur les deux faces.

[0108] Le renfort mécanique peut être choisi parmi les polymères (par exemple polyoléfine,

PVDF, PTFE, polyamide, polyimide, polyaramide, polybenzoaxoles, polybenzimidazoles, polybenzthiazoles, polyphosphazenes, PEKK, PEEK, PES, PSU), les fibres de carbones (par exemple des « vapor grown carbon fibers» (VGCF®)), les nanotubes de carbone (NTC), les fibres inorganiques (par exemple fibres de verre), et les fibres végétales (par exemple du papier, lignine, cellulose, nanowhiskers de cellulose).

[0109] Selon un mode de réalisation, le tissé ou le non-tissé est constitué de fibres et présente un grammage inférieur à 50 g/m^2, de préférence inférieur à 30 g/m^2, de préférence inférieur à 20 g/m^2 et avantageusement inférieur à 15 g/m^2.

[0110] Selon un mode de réalisation, la composition d'électrolyte solide consiste en :

[0111] a) 8 à 66,5% de copolymère(s) de VDF,

[0112] b) 4 à 76% de plastifiant(s), et

[0113] c) 0,8 à 28,5% de sel(s) de lithium,

[0114] d) 5 à 60% de renfort mécanique,

[0115] la somme de tous les constituants étant de 100%.

[0116] Selon un mode de réalisation, la composition d'électrolyte solide consiste en :

[0117] - 18 à 45% de composant a),

[0118] - 24 à 63% de composant b),

[0119] - 1,8 à 9% de composant c), et

[0120] - 10 à 40% de composant d).

[0121] Selon un mode de réalisation, la composition d'électrolyte solide consiste en un copolymère P(VDF-HFP), un mélange EMIM-FSI/EG4DME, LiFSI, et un non-tissé de PVDF en proportion massique de 32/44,8/3,2/20, le rapport massique EMIM-FSI/EG4DME étant de 1:1.

[0122] L'invention concerne également un film non-poreux ou membrane consistant en ladite composition d'électrolyte solide. Avantageusement, le film ne contient pas de solvant et présente une conductivité ionique élevée. Avantageusement, le film est autosupporté, c'est-à-dire qu'il est manipulable sans l'aide de support. Avantageusement, le film est apte à s'enrouler, c'est-à-dire qu'il est manipulable de sorte qu'on puisse l'enrouler sur une bobine.

[0123] Selon un mode de réalisation, ledit film présente une épaisseur de 5 à 60 μm, de préférence de 5 à 30 μm, plus préférentiellement de 7 μm à 20 μm.

[0124] Selon un mode de réalisation, le film selon l'invention présente une conductivité ionique allant de 0,01 à 5 mS/cm, de préférence de 0,05 à 5 mS/cm, avantageusement de 0,5 à 5 mS/cm, à 25°C. La conductivité est mesurée par spectroscopie d'impédance électrochimique. Selon un mode de réalisation, le film non poreux est placé entre deux électrodes en or dans une cellule de conductivité étanche et sous atmosphère inerte (CESH, Biologic) et une spectroscopie d'impédance électrochimique est réalisée entre 1 Hz et 1 MHz avec une amplitude de 10 mV. On détermine ensuite la résistance *R* du

film par régression linéaire de la courbe -Im(Z) = f (Re(Z)). La conductivité σ est alors donnée par la relation suivante :

[0125] $$\sigma = \frac{l}{R \times S}$$

[0126] où l est l'épaisseur du film et S sa surface. Pour chaque composition, la valeur de conductivité à une température donnée est obtenue en faisant la moyenne sur au moins deux mesures réalisées sur des échantillons différents.

[0127] Avantageusement, le film selon l'invention présente une bonne stabilité électro-chimique sur la plage de températures allant de -20°C à 80°C.

[0128] Avantageusement, le film selon l'invention présente une teneur en solvant(s) à point d'ébullition inférieur à 150°C, inférieure à 1% en poids, de préférence inférieure à 0,1%, de préférence inférieure à 10 ppm.

[0129] Avantageusement, le film garde ses propriétés jusqu'à 80°C et qu'il ne s'enflamme pas en-dessous de 130°C.

[0130] Selon un mode de réalisation, le film selon l'invention présente une tenue mécanique caractérisée par un module élastique, mesuré à 1Hz et 23°C par analyse mécanique dynamique, supérieur à 0,1 MPa, préférentiellement supérieur à 1MPa, encore préférentiellement supérieure à 10 MPa.

[0131] L'invention vise également à fournir au moins un procédé de fabrication de ce film polymérique non-poreux.

[0132] Selon un mode de réalisation, ledit film est fabriqué par immersion dans une solution contenant a, b et c. Ledit au moins un copolymère de VDF est solubilisé à température ambiante dans un solvant choisi parmi : la n-méthyl-2-pyrrolidone, le diméthyl sulfoxyde, le diméthyl formamide, la méthyl éthyl cétone, l'acétonitrile, et l'acétone. Ledit au moins un sel de lithium est dissout dans une solution d'au moins un plastifiant, pour obtenir une solution de sel de lithium. Les deux solutions sont mélangées. On immerge alors un renfort mécanique dans la solution finale. On sèche le film ensuite, par exemple à 60°C sous vide pendant 1 nuit. Dans le cas de l'acétone, on peut sécher en étuve ventilée. On obtient finalement un film auto-supporté parfaitement homogène et transparent.

[0133] Selon un mode de réalisation, ledit film est fabriqué par enduction. Ledit au moins un copolymère de VDF est solubilisé à température ambiante dans un solvant choisi parmi : la n-méthyl-2-pyrrolidone, le diméthyl sulfoxyde, le diméthyl formamide, la méthyl éthyl cétone, l'acétonitrile, et l'acétone. Ledit au moins un sel de lithium est dissout dans le mélange liquide ionique/plastifiant, pour obtenir une solution de sel de lithium. Les deux solutions sont mélangées.

[0134] Un renfort mécanique est enduit sur une face ou les deux faces, par le mélange ainsi obtenu, par exemple à l'aide d'une racle. On sèche le film ensuite, par exemple à 60°C

sous vide pendant 1 nuit. Dans le cas de l'acétone, on peut sécher en étuve ventilée. On obtient finalement un film auto-supporté parfaitement homogène et transparent.

[0135] Un autre objet de l'invention est un séparateur pour batterie tout solide consistant, en tout ou partie, en ledit film.

[0136] L'invention concerne également un dispositif électrochimique choisi dans le groupe : batteries, condensateur, condensateur électrique à double couche électrochimique, et assemblage membrane-électrode (AME) pour pile à combustible ou un dispositif électrochrome, ledit dispositif comprenant un séparateur tel que décrit.

[0137] Un autre objet de l'invention est une batterie tout solide, par exemple une batterie Li-ion, ou des batteries Li-S ou Li-air, comprenant une électrode négative, une électrode positive et un séparateur, dans laquelle ledit séparateur comprend un film tel que décrit ci-dessus.

[0138] Selon un mode de réalisation, ladite batterie comprend une anode en lithium métal.

[0139] L'invention concerne aussi une batterie tout solide comprenant une anode, une cathode et un séparateur, dans laquelle l'anode et/ou la cathode comprennent un tel film non poreux.

EXEMPLES

[0140] Les exemples suivants illustrent de façon non limitative la portée de l'invention.

[0141] **1. Préparation d'un électrolyte solide pour séparateur de batterie Li-ion par immersion**

[0142] 0,4 g de P(VDF-HFP) (poly(fluorure de vinylidene)-co-hexafluoropropylene) (contenant 11% d'HFP en poids) sont dissous dans 1,93g d'acétone à température ambiante. On dissout par ailleurs 0,056 g de LiFSI (lithium bis(fluorosulfonyl)amide) dans 0,276 g d'EMIM-FSI (1-éthyl-3-méthylimidazolium bis(fluorosulfonyl imide) et 0,281 g de tetraéthylène glycol diméthyle éther (EG4DME). Cette dernière solution est ajoutée à la solution de P(VDF-HFP) puis mélangée. On immerge alors un non-tissé polypropylène (épaisseur 40 µm, porosité environ 50%, grammage 18 g/m^2) pendant 5 min dans la solution finale. On sèche ensuite à 60°C sous vide pendant 1 nuit. On obtient finalement un film auto-supporté transparent d'environ 60 µm.

[0143] Le solvant résiduel est mesuré par GC-MS. La quantité d'acétone est inférieure à la limite de détection de cette technique, soit 10 ppm.

[0144] **2. Préparation d'un électrolyte solide pour séparateur de batterie Li-ion par enduction**

[0145] On prépare un électrolyte solide de même composition que l'exemple 1 avec un procédé d'imbibition différent. 0,4 g de P(VDF-HFP) (contenant 11% d'HFP en poids) sont dissous dans 1,93g d'acétone à température ambiante. On dissout par ailleurs 0,056 g de LiFSI (lithium bis(fluorosulfonyl)amide) dans 0,276 g d'EMIM-FSI (1-éthyl-3-méthylimidazolium bis(fluorosulfonyl imide) et 0,281 g de tétraéthylène

glycol diméthyle éther (EG4DME). Cette dernière solution est ajoutée à la solution de P(VDF-HFP) puis mélangée. La solution finale est alors enduite sur un non-tissé polypropylène (épaisseur 40 µm, porosité environ 50%, grammage 18 g/m^2) à l'aide d'une racle. La hauteur de racle est supérieure à l'épaisseur du non-tissé. On sèche ensuite à 60°C sous vide pendant 1 nuit. On obtient finalement un film auto-supporté transparent d'environ 60 µm.

[0146] Le solvant résiduel est mesuré par GC-MS. La quantité d'acétone est inférieure à la limite de détection de cette technique, soit 10 ppm.

[0147] **3. Mesure de la conductivité d'un séparateur tout solide**

[0148] La conductivité est évaluée par spectroscopie d'impédance électrochimique en plaçant l'électrolyte solide (préparé sous atmosphère inerte) entre les deux électrodes en or d'une cellule de conductivité étanche et sous atmosphère inerte (CESH, Bilogic). On mesure 0,26 mS/cm à 25°C sur l'électrolyte solide immergé et 0,21 mS/cm à 25°C sur l'électrolyte solide enduit.

[0149] La [Fig.1] montre le résultat d'un test de traction effectué sur deux films d'électrolyte solide, sous la forme d'un graphique présentant la force de traction appliquée sur chaque éprouvette en fonction de l'allongement. Le film (1) est composé uniquement d'une matrice polymère sans renfort mécanique, tandis que le film (2) est composé d'une matrice (la même matrice que le film 1) avec un renfort mécanique sous forme de non-tissé polypropylène.

[0150] Ces résultats montrent que, pour allonger le film de 10%, il faut appliquer une force environ 10 fois plus élevée dans le cas du film contenant un renfort mécanique.

Revendications

[Revendication 1] Composition d'électrolyte solide consistant en une matrice constituée de composants a), b) et c) suivants :
a) au moins un copolymère de fluorure de vinylidène (VDF) et d'au moins un comonomère compatible avec le VDF,
b) au moins un plastifiant,
c) au moins un sel de lithium,
et d'au moins un renfort mécanique (composant d).

[Revendication 2] Composition selon la revendication 1, dans laquelle ledit comonomère est choisi parmi le fluorure de vinyle, le trifluoroéthylène, le chlorotrifluoroéthylène, le 1,2-difluoroéthylène, tétrafluoroéthylène, l'hexafluoropropylène, le perfluoro(méthylvinyl)éther, le perfluoro(éthylvinyl)éther, et le perfluoro(propylvinyl)éther.

[Revendication 3] Composition selon l'une des revendications 1 ou 2, dans laquelle ledit copolymère de VDF est un copolymère de fluorure de vinylidène et d'hexafluoropropylène (HFP) ayant un taux massique d'HFP supérieur ou égal à 5%, de préférence supérieur ou égal à 8%, avantageusement supérieur ou égal à 11%, et inférieur ou égal à 45%, de préférence inférieur ou égal à 30%.

[Revendication 4] Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans laquelle ledit plastifiant est un liquide ionique qui comprend un anion choisi parmi le tétrafluoroborate (BF_4^-), le bis(oxalato)borate BOB^-, l'hexafluorophosphate (PF_6^-), l'hexafluoroarsénate (AsF_6^-), le triflate ou trifluorométhylsulfonate ($CF_3SO_3^-$), le bis(fluorosulfonyl)imide (FSI^-), le bis-(trifluoromethanesulfonyl)imide ($TFSI^-$), le nitrate (NO_3^-) et le 4,5-dicyano-2-(trifluoromethyl)imidazole (TDI^-), et un cation choisi dans la liste : ammonium, sulfonium, pyridinium, pyrrolidinium, imidazolium, imidazolinium, phosphonium, guanidinium, piperidinium, thiazolium, triazolium, oxazolium, pyrazolium, et leurs mélanges.

[Revendication 5] Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans laquelle ledit plastifiant est un mélange d'au moins un liquide ionique et d'au moins un solvant à point d'ébullition supérieur à 160°C choisi parmi : le carbonate de vinylène, le carbonate de fluoroéthylène, le trans-4,5-difluoro-1,3-dioxolan-2-one, le carbonate d'éthylène, le carbonate de propylène, le (2-cyanoéthyl)triéthoxysilane, le 3-methoxypropionitrile, le sulfolane, et les poly éthylène glycol diméthyle éthers.

[Revendication 6] Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans laquelle ledit sel de lithium est choisi parmi : $LiPF_6$, LiFSI, LiTFSI, LiTDI, $LiBF_4$, $LiNO_3$ et LiBOB.

[Revendication 7] Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans laquelle ledit renfort est choisi dans la liste : film microporeux, substrat tissé, substrat non-tissé de type fondu soufflé ou filé-collé, séparateur cellulosique, agrafes fibres courtes, ou fibres filées à l'état fondu.

[Revendication 8] Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans laquelle ledit renfort est choisi parmi : les polymères, les fibres de carbones, les nanotubes de carbone, les fibres inorganiques et les fibres végétales.

[Revendication 9] Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans laquelle ledit renfort est choisi parmi : les polymères, par exemple polyoléfine, PVDF, PTFE, polyamide, polyimide, polyaramide, polybenzoaxoles, polybenzimidazoles, polybenzthiazoles, polyphosphazenes, PEKK, PEEK, PES ou PSU ; les fibres de carbones; les nanotubes de carbone ; les fibres inorganiques, par exemple fibres de verre ; et les fibres végétales, par exemple papier, lignine, cellulose, ou nanowhiskers de cellulose.

[Revendication 10] Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 consistant en :
a) 8 à 66,5% de copolymère(s) de VDF,
b) 4 à 76% de plastifiant(s), et
c) 0,8 à 28,5% de sel(s) de lithium,
d) 5 à 60% de renfort(s) mécanique(s),
la somme de tous les constituants étant de 100%.

[Revendication 11] Film non-poreux consistant en la composition selon l'une des revendications 1 à 10.

[Revendication 12] Film selon la revendication 11, présentant une teneur en solvant(s) à point d'ébullition inférieur à 150°C, inférieure à 1% en poids, de préférence inférieure à 0,1%, de préférence inférieure à 10 ppm.

[Revendication 13] Film selon l'une des revendications 11 ou 12, présentant une conductivité ionique de 0,01 à 5 mS/cm, de préférence de 0,05 à 5 mS/cm, avantageusement de 0,5 à 5 mS/cm à 25°C, mesurée par spectroscopie d'impédance électrochimique.

[Revendication 14] Procédé de préparation du film selon l'une des revendications 11 à 13 par immersion, ledit procédé comprenant les étapes suivantes :
- solubiliser ledit au moins un copolymère de VDF à température

ambiante dans un solvant choisi parmi : la n-méthyl-2-pyrrolidone, le diméthyl sulfoxyde, le diméthyl formamide, la méthyl éthyl cétone, l'acétonitrile, et l'acétone ;
- dissoudre ledit au moins un sel de lithium dans un plastifiant, pour obtenir une solution de sel de lithium ;
- mélanger les solutions de copolymère de VDF et de sel de lithium,
- immerger un renfort fibreux dans le mélange obtenu,
- sécher le film ainsi obtenu.

[Revendication 15] Procédé de préparation du film selon l'une des revendications 11 à 13 par enduction, ledit procédé comprenant les étapes suivantes :
- solubiliser ledit au moins un copolymère de VDF à température ambiante dans un solvant choisi parmi : la n-méthyl-2-pyrrolidone, le diméthyl sulfoxyde, le diméthyl formamide, la méthyl éthyl cétone, l'acétonitrile, et l'acétone ;
- dissoudre ledit au moins un sel de lithium dans un plastifiant, pour obtenir une solution de sel de lithium ;
- mélanger les solutions de copolymère de VDF et de sel de lithium,
- enduire un renfort fibreux avec le mélange ainsi obtenu,
- sécher le film ainsi obtenu.

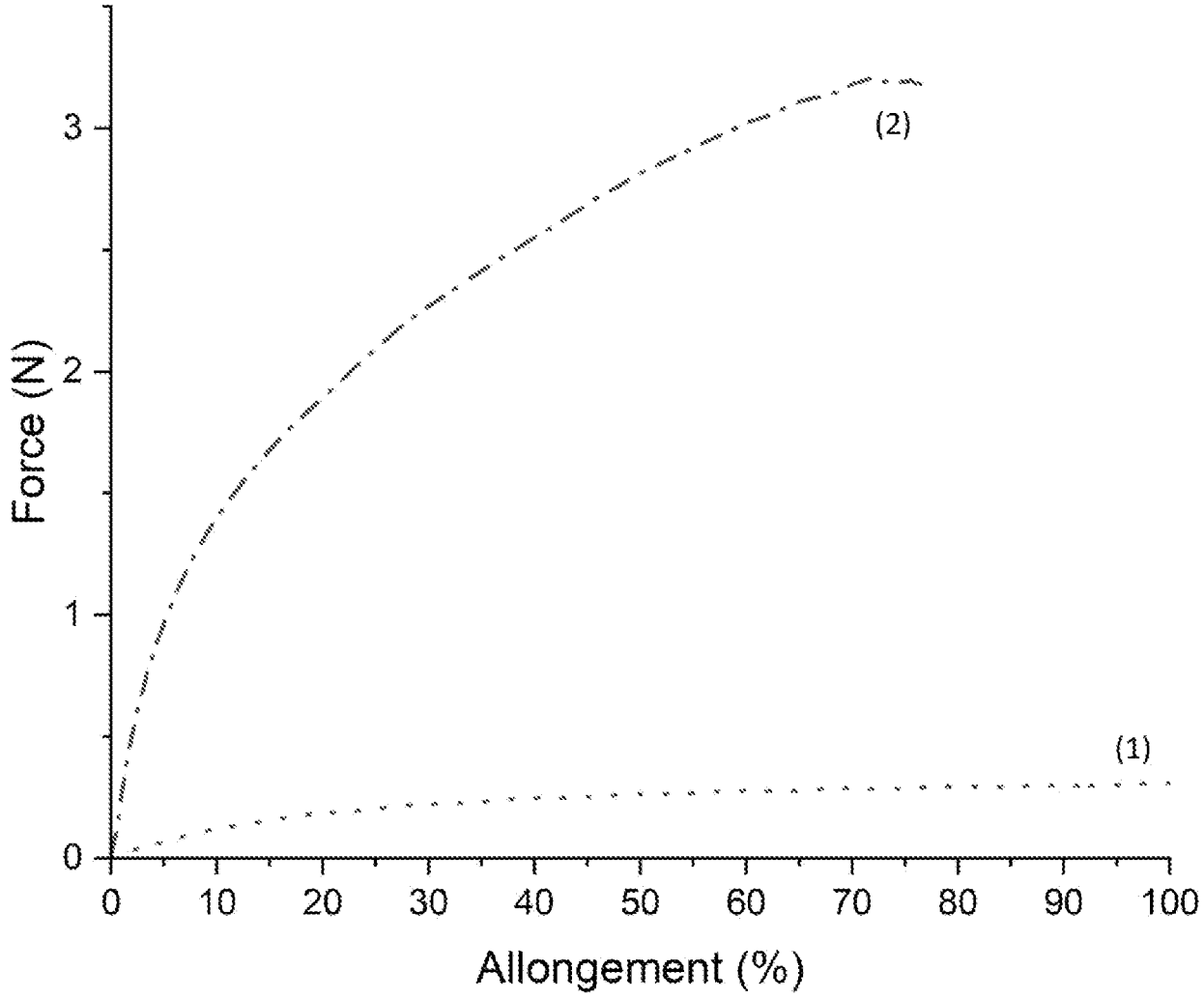
[Revendication 16] Séparateur pour batterie rechargeable Li-ion, comprenant le film selon l'une des revendications 11 à 13.

[Revendication 17] Dispositif électrochimique choisi dans le groupe : batteries, condensateur, condensateur électrique à double couche électrochimique, et assemblage membrane-électrode (AME) pour pile à combustible ou un dispositif électrochrome, ledit dispositif comprenant un film selon l'une des revendications 11 à 13.

[Revendication 18] Batterie tout solide comprenant une anode, une cathode et un séparateur, dans laquelle ledit séparateur comprend le film selon l'une des revendications 11 à 13.

[Revendication 19] Batterie tout solide comprenant une anode, une cathode et un séparateur, dans laquelle l'anode et/ou la cathode comprennent un film non-poreux selon l'une des revendications 11 à 13.

[Fig. 1]



RAPPORT DE RECHERCHE

articles L.612-14, L.612-53 à 69 du code de la propriété intellectuelle

OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

L'I.N.P.I. annexe à chaque brevet un "RAPPORT DE RECHERCHE" citant les éléments de l'état de la technique qui peuvent être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention, au sens des articles L. 611-11 (nouveauté) et L. 611-14 (activité inventive) du code de la propriété intellectuelle. Ce rapport porte sur les revendications du brevet qui définissent l'objet de l'invention et délimitent l'étendue de la protection.
Après délivrance, l'I.N.P.I. peut, à la requête de toute personne intéressée, formuler un "AVIS DOCUMENTAIRE" sur la base des documents cités dans ce rapport de recherche et de tout autre document que le requérant souhaite voir prendre en considération.

CONDITIONS D'ETABLISSEMENT DU PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

[x] Le demandeur a présenté des observations en réponse au rapport de recherche préliminaire.

[x] Le demandeur a maintenu les revendications.

☐ Le demandeur a modifié les revendications.

☐ Le demandeur a modifié la description pour en éliminer les éléments qui n'étaient plus en concordance avec les nouvelles revendications.

☐ Les tiers ont présenté des observations après publication du rapport de recherche préliminaire.

☐ Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

DOCUMENTS CITES DANS LE PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

La répartition des documents entre les rubriques 1, 2 et 3 tient compte, le cas échéant, des revendications déposées en dernier lieu et/ou des observations présentées.

[x] Les documents énumérés à la rubrique 1 ci-après sont susceptibles d'être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention.

☐ Les documents énumérés à la rubrique 2 ci-après illustrent l'arrière-plan technologique général.

☐ Les documents énumérés à la rubrique 3 ci-après ont été cités en cours de procédure, mais leur pertinence dépend de la validité des priorités revendiquées.

☐ Aucun document n'a été cité en cours de procédure.

1. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE SUSCEPTIBLES D'ETRE PRIS EN CONSIDERATION POUR APPRECIER LA BREVETABILITE DE L'INVENTION

US 2021/075054 A1 (NISHIMURA KATSUNORI [JP] ET AL) 11 mars 2021 (2021-03-11)

WO 2020/126751 A1 (SOLVAY [BE]) 25 juin 2020 (2020-06-25)

2. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE ILLUSTRANT L'ARRIERE-PLAN TECHNOLOGIQUE GENERAL

NEANT

3. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE DONT LA PERTINENCE DEPEND DE LA VALIDITE DES PRIORITES

NEANT