



(12) **DEMANDE DE BREVET CANADIEN
CANADIAN PATENT APPLICATION**

(13) **A1**

(86) Date de dépôt PCT/PCT Filing Date: 2022/06/03
(87) Date publication PCT/PCT Publication Date: 2022/12/03
(85) Entrée phase nationale/National Entry: 2022/09/09
(86) N° demande PCT/PCT Application No.: CA 2022/050890
(30) Priorité/Priority: 2021/06/03 (CA3120992)

(51) Cl.Int./Int.Cl. *C08L 45/00* (2006.01),
C08L 47/00 (2006.01), *H01M 4/62* (2006.01)
(71) Demandeur/Applicant:
HYDRO-QUEBEC, CA
(72) Inventeurs/Inventors:
FLEUTOT, BENOIT, CA;
GARITTE, EMMANUELLE, CA;
DAIGLE, JEAN-CHRISTOPHE, CA;
GIRARD, MARIE-CLAUDE, CA;
FORAND, AMELIE, CA
(74) Agent: ROBIC

(54) Titre : LIANTS D'ELECTRODE COMPRENANT UN MELANGE D'UN POLYMERE BASE SUR LE POLYBUTADIENE ET D'UN POLYMERE BASE SUR LE POLYNORBORNENE, ELECTRODES LES COMPRENANT ET LEUR UTILISATION EN ELECTROCHIMIE
(54) Title: ELECTRODE BINDERS COMPRISING A MIXTURE OF A POLYBUTADIENE-BASED POLYMER AND A POLYNORBORNENE-BASED POLYMER, ELECTRODES COMPRISING THEM, AND THEIR USE IN ELECTROCHEMISTRY

(57) **Abrégé/Abstract:**

La présente technologie concerne des compositions de liant et des liants comprenant un mélange comprenant un polymère basé sur le polybutadiène et un polymère basé sur le polynorbornène comprenant des unités monomères à base de norbornène dérivées de la polymérisation d'un monomère à base de norbornène optionnellement substitué pour utilisation dans des applications électrochimiques, notamment dans les accumulateurs électrochimiques tels que les batteries dites tout solide. Aussi décrits sont des matériaux d'électrode comprenant ledit liant ou ladite composition de liant et leur utilisation dans des cellules électrochimiques, par exemple, dans des accumulateurs électrochimiques, notamment dans des batteries dites tout solide.



Date de soumission : 2022/09/09

No de la demande can. : 3171202

Abrégé:

La présente technologie concerne des compositions de liant et des liants comprenant un mélange comprenant un polymère basé sur le polybutadiène et un polymère basé sur le polynorbornène comprenant des unités monomères à base de norbornène dérivées de la polymérisation d'un monomère à base de norbornène optionnellement substitué pour utilisation dans des applications électrochimiques, notamment dans les accumulateurs électrochimiques tels que les batteries dites tout solide. Aussi décrits sont des matériaux d'électrode comprenant ledit liant ou ladite composition de liant et leur utilisation dans des cellules électrochimiques, par exemple, dans des accumulateurs électrochimiques, notamment dans des batteries dites tout solide.

**LIANTS D'ÉLECTRODE COMPRENANT UN MÉLANGE D'UN POLYMÈRE BASÉ
SUR LE POLYBUTADIÈNE ET D'UN POLYMÈRE BASÉ SUR LE
POLYNORBORNÈNE, ÉLECTRODES LES COMPRENANT ET LEUR UTILISATION
EN ÉLECTROCHIMIE**

5 DEMANDE RELIÉE

La présente demande revendique la priorité, sous la loi applicable, de la demande de brevet provisoire canadienne N° 3,120,992 déposée le 3 juin 2021, le contenu de laquelle est incorporé ici par référence dans son intégralité et à toutes fins.

DOMAINE TECHNIQUE

- 10 La présente demande se rapporte au domaine des polymères et de leur utilisation dans des applications électrochimiques. Plus particulièrement, la présente demande se rapporte au domaine des liants polymères, aux matériaux d'électrodes les comprenant, à leurs méthodes de production et à leur utilisation dans les cellules électrochimiques, notamment dans des batteries dites tout solide.

15 ÉTAT DE LA TECHNIQUE

Le développement d'électrolytes solides à base de polymère et/ou de céramique a permis de concevoir des systèmes électrochimiques à l'état tout solide substantiellement plus sécuritaires, légers, flexibles et performants que leurs homologues basés sur l'utilisation d'électrolytes liquides.

- 20 Un système électrochimique à l'état tout solide idéal serait constitué d'une électrode négative, d'un électrolyte solide et d'une électrode positive composite composée d'un matériau électrochimiquement actif, de l'électrolyte solide et éventuellement d'un matériau conducteur électronique. Le tout pouvant former un ensemble monolithique.

- 25 L'un des éléments clés d'un système électrochimique à l'état tout solide est la dispersion de chacun de ses constituants. En effet, les éléments solides peuvent avoir tendance à s'agglomérer pendant l'étape de mélange avec le liant, rendant ainsi le matériau d'électrode non homogène. Parmi les stratégies employées pour solutionner ce problème, on retrouve l'encapsulation des particules des différents constituants du système avec des matériaux d'enrobage permettant une meilleure dispersion de celles-ci. Ces

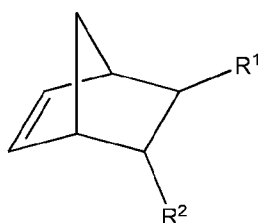
problèmes de dispersion peuvent également être restreints significativement via l'utilisation de liants, d'additifs ou de milieux de dispersion entraînant une meilleure dispersion des particules.

- Des polymères basés sur le norbornène ont été décrits comme additifs dans la demande de brevet PCT publiée sous le numéro WO2020/061710 (Daigle *et al.*), ceux-ci étant ajouté à un liant polymère. Les polynorbornènes sont ajoutés, par exemple, afin de supprimer ou de réduire les réactions parasites comme la formation de fluorure de lithium (LiF) et d'acide fluorhydrique (HF) résultantes de la dégradation de liaisons carbone-fluor (C-F).
- Le brevet coréen publié sous le numéro KR 10-2193945 et la demande de brevet PCT publiée sous le numéro WO2019/004714 décrivent un procédé de fabrication d'un film d'électrolyte solide comprenant un électrolyte solide à base de sulfure et d'un film d'électrode composite permettant d'améliorer les propriétés de dispersion, de densité et de conductivité ionique entre les particules d'électrolyte solide et entre les particules d'électrolyte solide et les particules de matière active par cristallisation d'un état amorphe à cristallin. Pour ce faire, un copolymère à base de norbornène est utilisé, notamment du poly(éthylène-co-propylène-co-5-méthylène-2-norbornène (PEPMNB)).

Cependant, il existe toujours un besoin pour le développement de nouveaux matériaux pour utilisation dans des systèmes électrochimiques à l'état tout solide ayant des propriétés améliorées.

SOMMAIRE

Selon un aspect, la présente technologie concerne une composition de liant comprenant un mélange comprenant un polymère basé sur le polybutadiène et un polymère basé sur le polynorbornène comprenant des unités monomères à base de norbornène dérivées de la polymérisation d'un composé de Formule I :

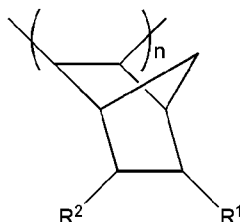


Formule I

dans laquelle,

R^1 et R^2 sont indépendamment et à chaque occurrence choisis parmi un atome d'hydrogène, un groupement carboxyle ($-\text{COOH}$), un groupement acide sulfonique ($-\text{SO}_3\text{H}$), un groupement hydroxyle ($-\text{OH}$), un atome de fluor et un atome de chlore.

- 5 Dans un mode de réalisation, le polymère basé sur le polynorbornène est un polymère de Formule II :



Formule II

dans laquelle,

- 10 R^1 et R^2 sont tels qu'ici définis, et

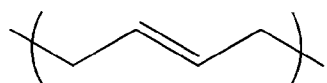
n est un nombre entier naturel choisi de sorte que le poids moléculaire moyen en masse du polymère de Formule II soit compris entre environ 10 000 g/mol et environ 100 000 g/mol, bornes supérieures et inférieures incluses.

- 15 Dans un autre mode de réalisation, le poids moléculaire moyen en masse du polymère de Formule II est compris entre environ 12 000 g/mol et environ 85 000 g/mol, ou entre environ 15 000 g/mol et environ 75 000 g/mol, ou entre environ 20 000 g/mol et environ 65 000 g/mol, ou entre environ 25 000 g/mol et environ 55 000 g/mol, ou entre environ 25 000 g/mol et environ 50 000 g/mol, bornes supérieures et inférieures incluses.

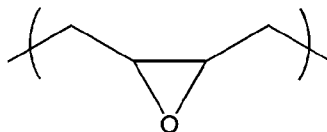
- 20 Dans un autre mode de réalisation, R^1 et R^2 sont indépendamment et à chaque occurrence choisis parmi un atome d'hydrogène et un groupement $-\text{COOH}$. Selon un exemple, R^1 est un groupement $-\text{COOH}$ et R^2 est un atome d'hydrogène. Selon un autre exemple, R^1 et R^2 sont tous les deux des groupements $-\text{COOH}$.

Dans un autre mode de réalisation, le polymère basé sur le polybutadiène est du polybutadiène.

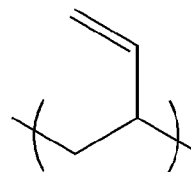
Dans un autre mode de réalisation, le polymère basé sur le polybutadiène est choisi parmi les polybutadiènes époxydés. Selon un exemple, le polybutadiène époxydé comprend des unités répétitives de Formules III, IV et V :



Formule III



Formule IV

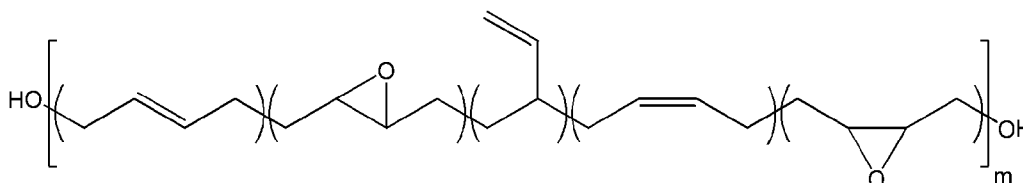


Formule V

5

et deux groupes terminaux hydroxyles.

Selon un autre exemple, le polybutadiène époxydé est de Formule VI :



Formule VI

10

dans laquelle,

m est un nombre entier naturel choisi de sorte que le poids moléculaire moyen en masse du polybutadiène époxydé de Formule VI soit compris entre environ 1 000 g/mol et environ 1 500 g/mol, bornes supérieures et inférieures incluses; et

15

le poids équivalent d'époxyde est compris entre environ 100 g/mol et environ 600 g/mol, bornes supérieures et inférieures incluses.

Selon un autre exemple, le polybutadiène époxydé est une résine Poly bd^{MC} 600E ayant un poids moléculaire moyen en masse d'environ 1 300 g/mol et un poids équivalent d'époxyde compris entre environ 400 g/mol et environ 500 g/mol, bornes supérieures et inférieures incluses.

20

Selon un autre exemple, le polybutadiène époxydé est une résine Poly bd^{MC} 605E ayant un poids moléculaire moyen en masse d'environ 1 300 g/mol et un poids équivalent

d'époxyde compris entre environ 260 g/mol et environ 330 g/mol, bornes supérieures et inférieures incluses.

Dans un autre mode de réalisation, le rapport pondéral polymère basé sur le polybutadiène : polymère basé sur le polynorbornène est compris dans l'intervalle allant d'environ 6:1 à environ 2:3, bornes supérieures et inférieures incluses. Par exemple, le rapport pondéral est compris dans l'intervalle allant d'environ 5,5:1 à environ 2:3, ou allant d'environ 5:1 à environ 2:3, ou allant d'environ 4,5:1 à environ 2:3, ou allant d'environ 4:1 à environ 2:3, ou allant d'environ 6:1 à environ 1:1, ou allant d'environ 5,5:1 à environ 1:1, ou allant d'environ 5:1 à environ 1:1, ou allant d'environ 4,5:1 à environ 1:1, ou allant d'environ 4:1 à environ 1:1, bornes supérieures et inférieures incluses. Selon une variante d'intérêt, le rapport pondéral est compris dans l'intervalle allant d'environ 4:1 à environ 1:1, bornes supérieures et inférieures incluses.

Selon un autre aspect, la présente technologie concerne un liant comprenant une composition de liant telle qu'ici définie. Selon un exemple, le liant est utilisé dans un matériau électrode.

Selon un autre aspect, la présente technologie concerne un matériau d'électrode comprenant un matériau électrochimiquement actif et un liant tel qu'ici défini.

Dans un mode de réalisation, le matériau électrochimiquement actif est choisi parmi un oxyde de métal, un sulfure de métal, un oxysulfure de métal, un phosphate de métal, un fluorophosphate de métal, un oxyfluorophosphate de métal, un sulfate de métal, un halogénure de métal, un fluorure de métal, du soufre, du sélénium et une combinaison d'au moins deux de ceux-ci. Par exemple, le métal du matériau électrochimiquement actif est choisi parmi le titane (Ti), le fer (Fe), le manganèse (Mn), le vanadium (V), le nickel (Ni), le cobalt (Co), l'aluminium (Al), le chrome (Cr), le cuivre (Cu), le zirconium (Zr), le niobium (Nb) et une combinaison d'au moins deux de ceux-ci. Selon un exemple, le matériau électrochimiquement actif comprend en outre un métal alcalin ou alcalino-terreux choisi parmi le lithium (Li), le sodium (Na), le potassium (K) et le magnésium (Mg).

Dans un mode de réalisation, le matériau électrochimiquement actif est choisi parmi un métal non-alcalin ou non-alcalino-terreux, un composé intermétallique, un oxyde de métal, un nitrure de métal, un phosphore de métal, un phosphate de métal, un halogénure de métal, un fluorure de métal, un sulfure de métal, un oxysulfure de métal, un carbone, du

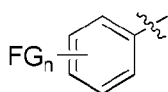
silicium (Si), un composite silicium-carbone (Si-C), un oxyde de silicium (SiO_x), un composite oxyde de silicium-carbone ($\text{SiO}_x\text{-C}$), de l'étain (Sn), un composite étain-carbone (Sn-C), un oxyde d'étain (SnO_x), un composite oxyde d'étain-carbone ($\text{SnO}_x\text{-C}$), et une combinaison d'au moins deux de ceux-ci.

- 5 Dans un autre mode de réalisation, le matériau électrochimiquement actif comprend en outre un élément dopant.

Dans un autre mode de réalisation, le matériau électrochimiquement actif est sous forme de particules. Par exemple, les particules de matériau électrochimiquement comprennent en outre un matériau d'enrobage. Selon un exemple, le matériau d'enrobage est choisi
10 parmi Li_2SiO_3 , $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, LiTaO_3 , LiAlO_2 , $\text{Li}_2\text{O-ZrO}_2$, LiNbO_3 , d'autres matériaux similaires et une combinaison d'au moins deux de ceux-ci. Selon un autre exemple, le matériau d'enrobage est un matériau conducteur électronique.

Dans un autre mode de réalisation, le matériau d'électrode comprend en outre un matériau conducteur électronique. Par exemple, le matériau conducteur électronique est
15 choisi parmi le groupe constitué du noir de carbone, du noir d'acétylène, du graphite, du graphène, des fibres de carbone, des nanofibres de carbone, des nanotubes de carbones, et d'une combinaison d'au moins deux de ceux-ci. Selon un exemple d'intérêt, la surface dudit matériau conducteur électronique est greffée avec au moins un groupement aryle de Formule VII :

20



Formule VII

dans laquelle,

FG est un groupement fonctionnel hydrophile; et n est un nombre entier naturel compris dans l'intervalle de 1 à 5, de préférence n est compris dans l'intervalle de 1
25 à 3, de préférence n est 1 ou 2, ou plus préférentiellement n est 1.

Selon un exemple, le groupe fonctionnel hydrophile est un groupe fonctionnel acide carboxylique ou acide sulfonique. Selon un autre exemple, le groupement aryle de Formule VII est l'acide p-benzoïque ou l'acide p-benzènesulfonique.

Dans un autre mode de réalisation, le matériau d'électrode comprend en outre un additif. Par exemple, l'additif est choisi parmi les matériaux conducteurs ioniques, les particules inorganiques, les particules de verre ou de vitrocéramique, les particules de céramique, les nano céramiques, les sels et une combinaison d'au moins deux de ceux-ci. Selon un

5 exemple, l'additif comprend des particules de céramique, de verre ou de vitrocéramique à base de fluorure, de phosphore, de sulfure, d'oxysulfure ou d'oxyde. Selon un autre exemple, l'additif est choisi parmi les composés de type LISICON, thio-LISICON, argyrodites, grenats, NASICON, pérovskites, les oxydes, les sulfures, les oxysulfures, les phosphures, les fluorures, de forme cristalline et/ou amorphe, et une combinaison d'au

10 moins deux de ceux-ci. Selon un autre exemple, l'additif est choisi parmi les composés inorganiques de formules MLZO (par exemple, $M_7La_3Zr_2O_{12}$, $M_{(7-a)}La_3Zr_2Al_bO_{12}$, $M_{(7-a)}La_3Zr_2Ga_bO_{12}$, $M_{(7-a)}La_3Zr_{(2-b)}Ta_bO_{12}$, et $M_{(7-a)}La_3Zr_{(2-b)}Nb_bO_{12}$); MLTaO (par exemple, $M_7La_3Ta_2O_{12}$, $M_5La_3Ta_2O_{12}$, et $M_6La_3Ta_{1.5}Y_{0.5}O_{12}$); MLSnO (par exemple, $M_7La_3Sn_2O_{12}$); MAGP (par exemple, $M_{1+a}Al_aGe_{2-a}(PO_4)_3$); MATP (par exemple, $M_{1+a}Al_aTi_{2-a}(PO_4)_3$);

15 MLTiO (par exemple, $M_{3a}La_{(2/3-a)}TiO_3$); MZP (par exemple, $M_aZr_b(PO_4)_c$); MCZP (par exemple, $M_aCa_bZr_c(PO_4)_d$); MGPS (par exemple, $M_aGe_bP_cS_d$ tel que $M_{10}GeP_2S_{12}$); MGPSO (par exemple, $M_aGe_bP_cS_dO_e$); MSiPS (par exemple, $M_aSi_bP_cS_d$ tel que $M_{10}SiP_2S_{12}$); MSiPSO (par exemple, $M_aSi_bP_cS_dO_e$); MSnPS (par exemple, $M_aSn_bP_cS_d$ tel que $M_{10}SnP_2S_{12}$); MSnPSO (par exemple, $M_aSn_bP_cS_dO_e$); MPS (par exemple, $M_aP_bS_c$ tel que $M_7P_3S_{11}$); MPSO (par exemple, $M_aP_bS_cO_d$); MZPS (par exemple, $M_aZn_bP_cS_d$); MZPSO (par exemple, $M_aZn_bP_cS_dO_e$); $xM_2S-yP_2S_5$; $xM_2S-yP_2S_5-zMX$; $xM_2S-yP_2S_5-zP_2O_5$; $xM_2S-yP_2S_5-zP_2O_5-wMX$; $xM_2S-yM_2O-zP_2S_5$; $xM_2S-yM_2O-zP_2S_5-wMX$; $xM_2S-yM_2O-zP_2S_5-wP_2O_5$; $xM_2S-yM_2O-zP_2S_5-wP_2O_5-vMX$; $xM_2S-ySiS_2$; MPSX (par exemple, $M_aP_bS_cX_d$ tel que $M_7P_3S_{11}X$, $M_7P_2S_8X$, et M_6PS_5X); MPSOX (par exemple, $M_aP_bS_cO_dX_e$); MGPSX (par

25 exemple, $M_aGe_bP_cS_dX_e$); MGPSOX (par exemple, $M_aGe_bP_cS_dO_eX_f$); MSiPSX (par exemple, $M_aSi_bP_cS_dX_e$); MSiPSOX (par exemple, $M_aSi_bP_cS_dO_eX_f$); MSnPSX (par exemple, $M_aSn_bP_cS_dX_e$); MSnPSOX (par exemple, $M_aSn_bP_cS_dO_eX_f$); MZPSX (par exemple, $M_aZn_bP_cS_dX_e$); MZPSOX (par exemple, $M_aZn_bP_cS_dO_eX_f$); M_3OX ; M_2HOX ; M_3PO_4 ; M_3PS_4 ; et $M_aPO_bN_c$ (où $a = 2b + 3c - 5$);

30 dans lesquelles :

M est un ion de métal alcalin, un ion de métal alcalino-terreux ou une combinaison de ceux-ci, et dans lesquelles lorsque M comprend un ion de métal alcalino-terreux, alors le nombre de M est ajusté pour atteindre l'électroneutralité;

- X est choisi parmi F, Cl, Br, I ou une combinaison d'au moins deux de ceux-ci;
- a, b, c, d, e et f sont des nombres différents de zéro et sont, indépendamment dans chaque formule, sélectionnés pour atteindre l'électroneutralité; et
- v, w, x, y et z sont des nombres différents de zéro et sont, indépendamment dans
- 5 chaque formule, sélectionnés pour obtenir un composé stable.

Selon une variante d'intérêt, l'additif est choisi parmi les composés inorganiques de type argyrodites de formule $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$ dans laquelle X est Cl, Br, I ou une combinaison d'au moins deux de ceux-ci. Par exemple, l'additif est le $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$.

- Selon un autre aspect, la présente technologie concerne une électrode comprenant le
- 10 matériau d'électrode tel qu'ici défini sur un collecteur de courant. Selon un autre aspect, la présente technologie concerne une électrode autosupportée comprenant le matériau d'électrode tel qu'ici défini.

- Selon un autre aspect, la présente technologie concerne une cellule électrochimique comprenant une électrode négative, une électrode positive et un électrolyte, dans laquelle
- 15 au moins l'une de l'électrode positive ou de l'électrode négative est telle qu'ici définie ou comprend un matériau d'électrode tel qu'ici défini.

Dans un autre mode de réalisation, l'électrolyte est un électrolyte liquide comprenant un sel dans un solvant.

- Dans un autre mode de réalisation, l'électrolyte est un électrolyte en gel comprenant un
- 20 sel dans un solvant et éventuellement un polymère solvant.

Dans un autre mode de réalisation, l'électrolyte est un électrolyte polymère solide comprenant un sel dans un polymère solvant.

Dans un autre mode de réalisation, l'électrolyte est un électrolyte solide hybride polymère-céramique.

- Dans un autre mode de réalisation, l'électrolyte comprend un matériau d'électrolyte solide inorganique. Selon un exemple, le matériau d'électrolyte solide inorganique comprend des particules de céramique, de verre ou de vitrocéramique à base de fluorure, de phosphore, de sulfure, d'oxysulfure ou d'oxyde. Selon un autre exemple, le matériau d'électrolyte
- 25

solide inorganique est choisi parmi les composés de type LISICON, thio-LISICON, argyrodites, grenats, NASICON, pérovskites, les oxydes, les sulfures, les oxysulfures, les phosphures, les fluorures, de forme cristalline et/ou amorphe, et une combinaison d'au moins deux de ceux-ci. Selon un autre exemple, le matériau d'électrolyte solide

5 inorganique est choisi parmi les composés inorganiques de formules MLZO (par exemple, $M_7La_3Zr_2O_{12}$, $M_{(7-a)}La_3Zr_2Al_bO_{12}$, $M_{(7-a)}La_3Zr_2Ga_bO_{12}$, $M_{(7-a)}La_3Zr_{(2-b)}Ta_bO_{12}$, et $M_{(7-a)}La_3Zr_{(2-b)}Nb_bO_{12}$); MLTaO (par exemple, $M_7La_3Ta_2O_{12}$, $M_5La_3Ta_2O_{12}$, et $M_6La_3Ta_{1.5}Y_{0.5}O_{12}$); MLSnO (par exemple, $M_7La_3Sn_2O_{12}$); MAGP (par exemple, $M_{1+a}Al_aGe_{2-a}(PO_4)_3$); MATP (par exemple, $M_{1+a}Al_aTi_{2-a}(PO_4)_3$); MLTiO (par exemple, $M_{3a}La_{(2/3-a)}TiO_3$); MZP (par
10 exemple, $M_aZr_b(PO_4)_c$); MCZP (par exemple, $M_aCa_bZr_c(PO_4)_d$); MGPS (par exemple, $M_aGe_bP_cS_d$ tel que $M_{10}GeP_2S_{12}$); MGPSO (par exemple, $M_aGe_bP_cS_dO_e$); MSiPS (par exemple, $M_aSi_bP_cS_d$ tel que $M_{10}SiP_2S_{12}$); MSiPSO (par exemple, $M_aSi_bP_cS_dO_e$); MSnPS (par exemple, $M_aSn_bP_cS_d$ tel que $M_{10}SnP_2S_{12}$); MSnPSO (par exemple, $M_aSn_bP_cS_dO_e$); MPS (par exemple, $M_aP_bS_c$ tel que $M_7P_3S_{11}$); MPSO (par exemple, $M_aP_bS_cO_d$); MZPS (par
15 exemple, $M_aZn_bP_cS_d$); MZPSO (par exemple, $M_aZn_bP_cS_dO_e$); $xM_2S-yP_2S_5$; $xM_2S-yP_2S_5-zMX$; $xM_2S-yP_2S_5-zP_2O_5$; $xM_2S-yP_2S_5-zP_2O_5-wMX$; $xM_2S-yM_2O-zP_2S_5$; $xM_2S-yM_2O-zP_2S_5-wMX$; $xM_2S-yM_2O-zP_2S_5-wP_2O_5$; $xM_2S-yM_2O-zP_2S_5-wP_2O_5-vMX$; $xM_2S-ySiS_2$; MPSX (par exemple, $M_aP_bS_cX_d$ tel que $M_7P_3S_{11}X$, $M_7P_2S_8X$, et M_6PS_5X); MPSOX (par exemple, $M_aP_bS_cO_dX_e$); MGPSX (par exemple, $M_aGe_bP_cS_dX_e$); MGPSOX (par exemple, $M_aGe_bP_cS_dO_eX_f$); MSiPSX (par exemple, $M_aSi_bP_cS_dX_e$); MSiPSOX (par exemple, $M_aSi_bP_cS_dO_eX_f$); MSnPSX (par exemple, $M_aSn_bP_cS_dX_e$); MSnPSOX (par exemple, $M_aSn_bP_cS_dO_eX_f$); MZPSX (par exemple, $M_aZn_bP_cS_dX_e$); MZPSOX (par exemple, $M_aZn_bP_cS_dO_eX_f$); M_3OX ; M_2HOX ; M_3PO_4 ; M_3PS_4 ; et $M_aPO_bN_c$ (où $a = 2b + 3c - 5$); dans lesquelles :

25 M est un ion de métal alcalin, un ion de métal alcalino-terreux ou une combinaison de ceux-ci, et dans lesquelles lorsque M comprend un ion de métal alcalino-terreux, alors le nombre de M est ajusté pour atteindre l'électroneutralité;

X est choisi parmi F, Cl, Br, I ou une combinaison d'au moins deux de ceux-ci;

a, b, c, d, e et f sont des nombres différents de zéro et sont, indépendamment dans
30 chaque formule, sélectionnés pour atteindre l'électroneutralité; et

v, w, x, y et z sont des nombres différents de zéro et sont, indépendamment dans chaque formule, sélectionnés pour obtenir un composé stable.

Selon une variante d'intérêt, le matériau d'électrolyte solide inorganique est choisi parmi les composés inorganiques de type argyrodites de formule $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$ dans laquelle X est Cl, Br, I ou une combinaison d'au moins deux de ceux-ci. Par exemple, le matériau d'électrolyte solide inorganique est le $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$.

- 5 Selon un autre aspect, la présente technologie concerne un accumulateur électrochimique comprenant au moins une cellule électrochimique telle qu'ici définie.

Dans un autre mode de réalisation, l'accumulateur électrochimique est une batterie choisie parmi une batterie au lithium, une batterie lithium-ion, une batterie au sodium, une batterie sodium-ion, une batterie au magnésium, une batterie magnésium-ion.

- 10 Dans un autre mode de réalisation, l'accumulateur électrochimique est une batterie dite tout solide.

BRÈVE DESCRIPTION DES FIGURES

- La Figure 1 montre en (A) une image par MEB du Film 1, et en (B) l'image correspondante de cartographie par EDS permettant l'analyse de la distribution des éléments Ni et S, tel que décrit à l'Exemple 4. Les barres d'échelle représentent respectivement 300 μm et 100 μm .
- 15

La Figure 2 montre en (A) une image par MEB du Film 2, et en (B) l'image correspondante de cartographie par EDS permettant l'analyse de la distribution des éléments Ni et S, tel que décrit à l'Exemple 4. Les barres d'échelle représentent 100 μm .

- 20 La Figure 3 montre en (A) une image par MEB du Film 3, et en (B) l'image correspondante de cartographie par EDS permettant l'analyse de la distribution des éléments Ni et S, tel que décrit à l'Exemple 4. Les barres d'échelle représentent 100 μm .

- La Figure 4 montre en (A) une image par MEB du Film 4, et en (B) l'image correspondante de cartographie par EDS permettant l'analyse de la distribution des éléments Ni et S, tel que décrit à l'Exemple 4. Les barres d'échelle représentent 100 μm .
- 25

La Figure 5 montre en (A) une image par MEB du Film 5, et en (B) l'image correspondante de cartographie par EDS permettant l'analyse de la distribution des éléments Ni et S, tel que décrit à l'Exemple 4. Les barres d'échelle représentent 100 μm .

La Figure 6 montre en (A) une image par MEB du Film 7 permettant d'observer les différentes couches du film, et en (B) une image MEB vue de dessus de ce même film, tel que décrit à l'Exemple 4. Les barres d'échelle représentent 100 μm .

5 La Figure 7 montre en (A) une image par MEB du Film 8 permettant d'observer les différentes couches du film, et en (B) une image MEB vue de dessus de ce même film, tel que décrit à l'Exemple 4. Les barres d'échelle représentent 100 μm .

La Figure 8 montre en (A) une image par MEB du Film 9 permettant d'observer les différentes couches du film, et en (B) une image MEB vue de dessus de ce même film, tel que décrit à l'Exemple 4. Les barres d'échelle représentent 100 μm .

10 La Figure 9 montre un graphique de la capacité de décharge (mAh/g) et de l'efficacité coulombique (%) en fonction du nombre de cycles pour la Cellule 1 (■) et la Cellule 2 (▲), tel que décrit à l'Exemple 5(b).

15 La Figure 10 montre un graphique du potentiel moyen en charge et en décharge (V) en fonction du nombre de cycles pour la Cellule 1 (■) et la Cellule 2 (▲), tel que décrit à l'Exemple 5(b).

La Figure 11 montre un graphique de la capacité de décharge (mAh/g) et de l'efficacité coulombique (%) en fonction du nombre de cycles pour la Cellule 3 (■), la Cellule 4 (●) et la Cellule 5 (▲), tel que décrit à l'Exemple 5(b).

20 La Figure 12 montre un graphique du potentiel moyen en charge et en décharge (V) en fonction du nombre de cycles pour la Cellule 3 (■), la Cellule 4 (●) et la Cellule 5 (▲), tel que décrit à l'Exemple 5(b).

La Figure 13 montre en (A) un graphique de la capacité de décharge et de l'efficacité coulombique (%) en fonction du nombre de cycles pour la Cellule 6 (■), la Cellule 7 (▲), la Cellule 8 (●), la Cellule 9 (▼) et la Cellule 10 (★), tel que décrit à l'Exemple 5(b).

25 La Figure 14 montre un graphique du potentiel moyen en charge et en décharge (V) en fonction du nombre de cycles pour la Cellule 6 (■), la Cellule 7 (▲), la Cellule 8 (●), la Cellule 9 (▼) et la Cellule 10 (★), tel que décrit à l'Exemple 5(b).

DESCRIPTION DÉTAILLÉE

Tous les termes et toutes les expressions techniques et scientifiques utilisés ici ont les mêmes définitions que celles généralement comprises de la personne versée dans l'art de la présente technologie. La définition de certains termes et expressions utilisés est néanmoins fournie ci-dessous.

- 5 Lorsque le terme « environ » est utilisé ici, il signifie approximativement, dans la région de, ou autour de. Par exemple, lorsque le terme « environ » est utilisé en lien avec une valeur numérique, il la modifie au-dessus et au-dessous par une variation de 10% par rapport à sa valeur nominale. Ce terme peut également tenir compte, par exemple, de l'erreur expérimentale d'un appareil de mesure ou de l'arrondissement.
- 10 Lorsqu'un intervalle de valeurs est mentionné dans la présente demande, les bornes inférieures et supérieures de l'intervalle sont, à moins d'indications contraires, toujours incluses dans la définition. Lorsqu'un intervalle de valeurs est mentionné dans la présente demande, alors tous les intervalles et sous-intervalles intermédiaires, ainsi que les valeurs individuelles incluses dans les intervalles de valeurs, sont inclus dans la définition.
- 15 Lorsque l'article « un » est utilisé pour introduire un élément dans la présente demande, il n'a pas le sens de « un seul », mais plutôt de « un ou plusieurs ». Bien entendu, lorsque la description stipule qu'une étape, un composant, un élément ou une caractéristique particulière « peut » ou « pourrait » être inclus, cette étape, ce composant, cet élément ou cette caractéristique particulière n'est pas tenu d'être inclus dans chaque mode de
- 20 réalisation.

Pour plus de clarté, l'expression « unités monomères dérivées de » et des expressions équivalentes, telles qu'utilisées ici, se réfèrent à des unités répétées de polymère obtenues à partir de la polymérisation d'un monomère polymérisable.

- 25 Le terme « aryle » tel qu'ici utilisé désigne des cycles aromatiques substitués ou non substitués, les atomes contributeurs pouvant former un cycle ou une pluralité de cycles fusionnés. Des groupements aryles représentatifs comprennent les groupes comportant de 6 à 14 membres de cycle. Par exemple, l'aryle peut comprendre un phényle, un naphthyle, *etc.* Le cycle aromatique peut être substitué à une ou plusieurs positions du cycle avec, par exemple, un groupement carboxyle (-COOH) ou acide sulfonique (-SO₃H),
- 30 un groupement amine, et autres groupements similaires.

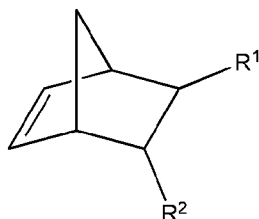
L'expression « groupe fonctionnel hydrophile », telle qu'utilisée ici, désigne des groupements fonctionnels attirés par les molécules d'eau. Les groupements fonctionnels hydrophiles peuvent généralement être chargés et/ou capables de former des ponts hydrogène. Des exemples non limitatifs de groupements fonctionnels hydrophiles comprennent les groupements hydroxyle, carboxyle, acide sulfonique, acide phosphonique, amine, amide et autres groupes similaires. L'expression englobe en outre les sels de ces groupes, le cas échéant.

L'expression « électrode autoportante » telle qu'utilisée ici se réfère à une électrode sans collecteur du courant métallique.

Les structures chimiques décrites ici sont dessinées suivant les conventions du domaine. Aussi, lorsqu'un atome, comme un atome de carbone, tel que dessiné semble inclure une valence incomplète, alors on assume que la valence est satisfaite par un ou plusieurs atomes d'hydrogène même s'ils ne sont pas explicitement dessinés.

La présente technologie concerne un liant d'électrode comprenant un mélange de polymères, plus spécifiquement un liant d'électrode comprenant un mélange de polymères pour utilisation dans des systèmes électrochimiques dits tout solide.

Plus particulièrement, la présente technologie concerne un liant d'électrode comprenant un mélange incluant un polymère basé sur le polybutadiène et un polymère basé sur le polynorbornène comprenant des unités monomères à base de norbornène dérivées de la polymérisation d'un composé de Formule I :



Formule I

dans laquelle,

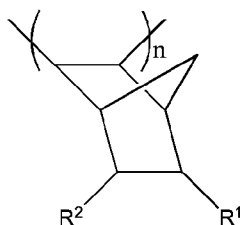
R¹ et R² sont indépendamment et à chaque occurrence choisis parmi un atome d'hydrogène, un groupement carboxyle (-COOH), un groupement acide sulfonique (-SO₃H), un groupement hydroxyle (-OH), un atome de fluor et un atome de chlore.

Selon un exemple, au moins l'un de R^1 ou R^2 est choisi parmi $-\text{COOH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{OH}$, F , et Cl , ce qui signifie qu'au moins l'un de R^1 ou R^2 est différent d'un atome d'hydrogène.

Selon un autre exemple, R^1 est un groupement $-\text{COOH}$ et R^2 est un atome d'hydrogène.

5 Selon un autre exemple, au moins l'un de R^1 ou R^2 est un groupement $-\text{COOH}$ et les unités monomères à base de norbornène sont des unités monomères à base de norbornène fonctionnalisées par un acide carboxylique. Selon une variante d'intérêt, R^1 est un groupement $-\text{COOH}$ et R^2 est un atome d'hydrogène. Selon une autre variante d'intérêt, R^1 et R^2 sont tous les deux des groupements $-\text{COOH}$.

10 La présente technologie concerne également un liant d'électrode comprenant un mélange incluant un polymère basé sur le polybutadiène et un polymère basé sur le polynorbornène de Formule II :



Formule II

dans laquelle,

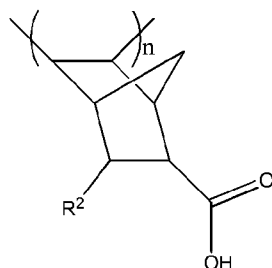
15 R^1 et R^2 sont tels que définis précédemment, et n est un nombre entier naturel choisi de sorte que le poids moléculaire moyen en masse du polymère de Formule II soit compris entre environ 10 000 g/mol et environ 100 000 g/mol tel que déterminé par chromatographie par perméation de gel (CPG), bornes supérieures et inférieures incluses.

20 Selon un autre exemple, le poids moléculaire moyen en masse du polymère basé sur le polynorbornène de Formule II est compris entre environ 12 000 g/mol et environ 85 000 g/mol, ou entre environ 15 000 g/mol et environ 75 000 g/mol, ou entre environ 20 000 g/mol et environ 65 000 g/mol, ou entre environ 25 000 g/mol et environ 55 000 g/mol, ou entre environ 25 000 g/mol et environ 50 000 g/mol tel que déterminé par CPG, bornes supérieures et inférieures incluses.

25

Selon une variante d'intérêt, R^1 et R^2 sont des groupements $-\text{COOH}$.

Selon un autre exemple, le polymère basé sur le polynorbornène est de Formule II(a) :

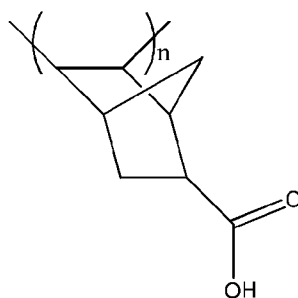


Formule II(a)

dans laquelle,

5 R² et n sont tels que définis précédemment.

Selon un autre exemple, le polymère basé sur le polynorbornène est de Formule II(b) :



Formule II(b)

dans laquelle,

10 n est tel que défini précédemment.

Selon un autre exemple, le polymère basé sur le polynorbornène de Formules II, II(a) ou II(b) est un homopolymère.

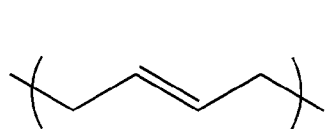
15 Selon un autre exemple, la polymérisation d'un monomère à base de norbornène de Formule I peut être effectuée par toutes les méthodes de polymérisation compatibles et connues. Selon une variante d'intérêt, la polymérisation du composé de Formule I peut être effectuée par le procédé de synthèse décrit par Commarieu, B. *et al.* (Commarieu, Basile, *et al.* "Ultrahigh T_g Epoxy Thermosets Based on Insertion Polynorbornenes", *Macromolecules*, 49.3 (2016): 920-925). Par exemple, la polymérisation du composé de Formule I peut également être effectuée par un procédé de polymérisation par addition.

Par exemple, les polymères basés sur le polynorbornène produits par un procédé de polymérisation par addition peuvent être substantiellement stables dans des conditions sévères (par exemple, des conditions acides et basiques). La polymérisation par addition de polymères basés sur le polynorbornène peut être effectuée en utilisant des monomères à base de norbornène bon marché. La température de transition vitreuse (T_v) obtenue avec les polymères basés sur le polynorbornène produits par cette voie de polymérisation peut être égale ou supérieure à environ 300 °C, par exemple, aussi élevée que 350 °C.

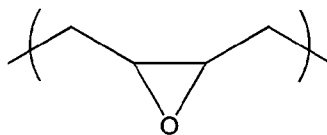
Selon un autre exemple, le polymère basé sur le polybutadiène peut être caractérisé par une élasticité ou une flexibilité substantiellement plus élevée et/ou par une température de transition vitreuse (T_v) substantiellement plus basse que celles du polymère basé sur le polynorbornène de Formules II, II(a) ou II(b).

Selon un autre exemple, le polymère basé sur le polybutadiène peut être du polybutadiène. Alternativement, le polymère basé sur le polybutadiène peut être du polybutadiène fonctionnalisé ou un polymère dérivé du polybutadiène. Par exemple, en comparaison avec le polybutadiène non fonctionnalisé, le polybutadiène fonctionnalisé ou le polymère dérivé du polybutadiène peut être caractérisé par une élasticité ou une flexibilité substantiellement plus élevée, et/ou par une température de transition vitreuse (T_v) substantiellement plus basse et/ou peut améliorer les propriétés mécaniques ou de cohésion du liant d'électrode.

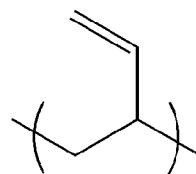
Selon un autre exemple, le polymère basé sur le polybutadiène est choisi parmi les polybutadiènes époxydés, par exemple, des polybutadiènes époxydés ayant des groupements terminaux réactifs. Par exemple, les groupements terminaux réactifs peuvent être des groupements hydroxyles. Le polybutadiène époxydé peut comprendre des unités répétitives de Formules III, IV et V :



Formule III



Formule IV

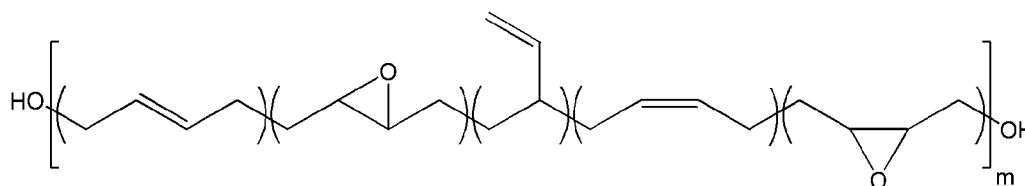


Formule V

et deux groupes terminaux hydroxyles.

Selon un autre exemple, le poids moléculaire moyen en masse du polybutadiène époxydé comprenant des unités répétitives de Formules III, IV et V peut être compris entre environ 1 000 g/mol et environ 1 500 g/mol tel que déterminé par CPG, bornes supérieures et inférieures incluses.

- 5 Selon un autre exemple, le poids équivalent d'époxyde du polybutadiène époxydé comprenant des unités répétitives de Formules III, IV et V est compris entre environ 100 g/mol et environ 600 g/mol tel que déterminé par CPG, bornes supérieures et inférieures incluses. Le poids équivalent d'époxyde correspond à la masse de résine qui contient 1 mole de groupements fonctionnels époxydes.
- 10 Selon une variante d'intérêt, le polybutadiène époxydé est de Formule VI :



Formule VI

dans laquelle,

- 15 m est un nombre entier naturel choisi de sorte que le poids moléculaire moyen en masse du polybutadiène époxydé de Formule VI soit compris entre environ 1 000 g/mol et environ 1 500 g/mol tel que déterminé par CPG, bornes supérieures et inférieures incluses; et

le poids équivalent d'époxyde est compris entre environ 100 g/mol et environ 600 g/mol tel que déterminé par CPG, bornes supérieures et inférieures incluses.

- 20 Selon un autre exemple, le poids moléculaire moyen en masse du polybutadiène époxydé comprenant des unités répétitives de Formules III, IV et V ou du polybutadiène époxydé de Formule VI est compris entre environ 1 050 g/mol et environ 1 450 g/mol, ou entre environ 1 100 g/mol et environ 1 400 g/mol, ou entre environ 1 150 g/mol et environ 1 350 g/mol, ou entre environ 1 200 g/mol et environ 1 350 g/mol, ou entre environ 1 250 g/mol
- 25 et environ 1 350 g/mol tel que déterminé par CPG, bornes supérieures et inférieures incluses. Selon une variante d'intérêt, le poids moléculaire moyen en masse du

polybutadiène époxydé comprenant des unités répétitives de Formules III, IV et V ou du polybutadiène époxydé de Formule VI est d'environ 1 300 g/mol tel que déterminé par CPG.

5 Selon un autre exemple, le poids équivalent d'époxyde du polybutadiène époxydé comprenant des unités répétitives de Formules III, IV et V ou du polybutadiène époxydé de Formule VI est compris entre environ 150 g/mol et environ 550 g/mol, ou entre environ 200 g/mol et environ 550 g/mol, ou entre environ 210 g/mol et environ 550 g/mol, ou entre environ 260 g/mol et environ 500 g/mol tel que déterminé par CPG, bornes supérieures et inférieures incluses. Selon une variante d'intérêt, le poids équivalent d'époxyde du
10 polybutadiène époxydé comprenant des unités répétitives de Formules III, IV et V ou du polybutadiène époxydé de Formule VI est compris entre environ 400 g/mol et environ 500 g/mol, ou entre environ 260 g/mol et environ 330 g/mol tel que déterminé par CPG, bornes supérieures et inférieures incluses.

15 Par exemple, le polybutadiène époxydé de Formule VI est une résine de polybutadiène époxydé ayant des groupements terminaux hydroxyles commerciale de type Poly bd^{MC} 600E ou 605E commercialisée par Cray Valley. Les propriétés physico-chimiques de ces résines sont présentées dans le Tableau 1.

Tableau 1. Propriétés physico-chimiques des résines de type Poly bd 600E ou 605E

Propriété	Poly bd 600E	Poly bd 605E
Valeur d'époxyde (méq/g)	2 - 2,5	3 - 4
Poids équivalent d'époxyde (g/mol)	400 -500	260 - 330
Oxirane oxygène (%)	3,4	4,8 – 6,2
Viscosité à 30 °C (Pa.s)	7	22
Valeur d'hydroxyle (méq/g)	1,70	1,74
Poids moléculaire (g/mol)	1 300	1 300

20 Il est entendu que le liant d'électrode comprend un mélange de polymères comprenant au moins un premier polymère et un au moins second polymère. Le premier polymère est le polymère basé sur le polybutadiène et le second polymère est le polymère basé sur le polynorbornène comprenant des unités monomères à base de norbornène dérivées de la polymérisation du composé de Formule I ou le polymère de Formule II, II(a) ou II(b).

25 Selon un autre exemple, le rapport « premier polymère : second polymère » est compris dans l'intervalle allant d'environ 6:1 à environ 2:3, bornes supérieures et inférieures incluses. Par exemple, le rapport « premier polymère : second polymère » est compris

dans l'intervalle allant d'environ 5,5:1 à environ 2:3, ou allant d'environ 5:1 à environ 2:3, ou allant d'environ 4,5:1 à environ 2:3, ou allant d'environ 4:1 à environ 2:3, ou allant d'environ 6:1 à environ 1:1, ou allant d'environ 5,5:1 à environ 1:1, ou allant d'environ 5:1 à environ 1:1, ou allant d'environ 4,5:1 à environ 1:1, ou allant d'environ 4:1 à environ 1:1, bornes supérieures et inférieures incluses. Selon une variante d'intérêt, le rapport « premier polymère : second polymère » est compris dans l'intervalle allant d'environ 4:1 à environ 1:1, bornes supérieures et inférieures incluses.

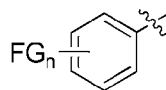
Selon un autre exemple, le mélange de polymères dudit liant d'électrode peut être solubilisé dans au moins un solvant. Par exemple, le solvant peut être choisi pour sa capacité à solubiliser le mélange de polymères et à être efficacement mélangé avec celui-ci. Par exemple, le solvant peut être un solvant organique, par exemple, un solvant polaire aprotique. Par exemple, le solvant peut être choisi parmi le groupe constitué du dichlorométhane (DCM), N,N-diméthylformamide (DMF), du carbonate de diéthyle (DEC), du N,N-diméthylacétamide (DMAC), du N-méthyl-2-pyrrolidone (NMP), du dioxolane, du dioxane, du toluène, du benzène, du méthoxybenzène, des dérivés de benzène, du tétrahydrofurane (THF), et d'une combinaison miscible d'au moins deux de ceux-ci. Selon une variante d'intérêt, le solvant est le THF, un mélange comprenant du THF et du méthoxybenzène, un mélange comprenant du toluène et du THF, un mélange comprenant du toluène et du DEC, un mélange comprenant du toluène et de DMAC, un mélange comprenant du *p*-xylène et du THF, un mélange comprenant du *m*-xylène et du THF, un mélange comprenant du *o*-xylène et du THF, un mélange comprenant du *p*-xylène et du DEC, un mélange comprenant du *m*-xylène et du DEC, un mélange comprenant du *o*-xylène et du DEC, ou un mélange comprenant du toluène et du méthoxybenzène. Néanmoins, ce solvant est de préférence éliminé de l'électrode dans lequel se retrouve le liant avant son assemblage avec d'autres éléments d'une cellule électrochimique.

La présente technologie concerne également l'utilisation du liant d'électrode tel qu'ici défini ici dans un matériau d'électrode. En effet, un matériau d'électrode comprenant un matériau d'électrode incluant un matériau électrochimiquement actif et un liant d'électrode tel qu'ici défini ici est aussi envisagé.

Selon un exemple, le matériau d'électrode tel qu'ici défini inclut en outre un matériau conducteur électronique. Des exemples non limitatifs de matériau conducteur électronique comprennent une source de carbone tels que le noir de carbone (par

exemple, le carbone Ketjen^{MC} et le carbone Super P^{MC}), le noir d'acétylène (par exemple, le carbone Shawinigan et le noir de carbone Denka^{MC}), le graphite, le graphène, les fibres de carbone (par exemple, les fibres de carbone formées en phase gazeuse (VGCFs)), les nanofibres de carbone, les nanotubes de carbone (NTCs) et une combinaison d'au moins deux de ceux-ci.

Selon un autre exemple, le matériau conducteur électronique, s'il est présent dans le matériau d'électrode, peut être un matériau conducteur électronique modifié tels que ceux décrits dans la demande de brevet PCT publiée sous le numéro WO2019/218067 (Delaporte *et al.*). Par exemple, le matériau conducteur électronique modifié peut être greffé avec au moins un groupement aryle de Formule VII :



Formule VII

dans laquelle,

FG est un groupement fonctionnel hydrophile; et

n est un nombre entier naturel compris dans l'intervalle allant de 1 à 5, de préférence n est compris dans l'intervalle allant de 1 à 3, de préférence n est 1 ou 2, et plus préférentiellement n est 1.

Des exemples de groupements fonctionnels hydrophiles incluent les groupements hydroxyle, carboxyle, acide sulfonique, acide phosphonique, amine, amide et autres groupes similaires. Par exemple, le groupement fonctionnel hydrophile est un groupement fonctionnel carboxyle ou acide sulfonique. Des exemples préférentiels de groupement aryle de Formule VII incluent l'acide p-benzoïque et l'acide p-benzènesulfonique.

Selon une variante d'intérêt, le matériau conducteur électronique est du noir de carbone éventuellement greffé avec au moins un groupement aryle de Formule VII. Selon une autre variante d'intérêt, le matériau conducteur électronique peut être un mélange comprenant au moins un matériau conducteur électronique modifié. Par exemple, un mélange de noir de carbone greffé avec au moins un groupement aryle de Formule VII et des fibres de carbone (par exemple, des fibres de carbone formées en phase gazeuse (VGCFs)), des nanofibres de carbone, des nanotubes de carbone (NTCs) ou une combinaison d'au moins deux de ceux-ci.

Selon un autre exemple, ledit matériau d'électrode est un matériau d'électrode positive et le matériau électrochimiquement actif est choisi parmi un oxyde de métal, un sulfure de métal, un oxysulfure de métal, un phosphate de métal, un fluorophosphate de métal, un oxyfluorophosphate de métal, un sulfate de métal, un halogénure de métal (par exemple, un fluorure de métal), du soufre, du sélénium, et une combinaison d'au moins deux de ceux-ci. Selon un autre exemple, le métal du matériau électrochimiquement actif est choisi parmi le titane (Ti), le fer (Fe), le manganèse (Mn), le vanadium (V), le nickel (Ni), le cobalt (Co), l'aluminium (Al), le chrome (Cr), le cuivre (Cu), le zirconium (Zr), le niobium (Nb) et leurs combinaisons, lorsque compatibles. Le matériau électrochimiquement actif peut éventuellement comprendre en outre un métal alcalin ou alcalino-terreux, par exemple, du lithium (Li), du sodium (Na), du potassium (K) ou du magnésium (Mg).

Des exemples non limitatifs de matériaux électrochimiquement actifs incluent des phosphates de lithium et de métal, des oxydes complexes, tels que $\text{LiM}'\text{PO}_4$ (où M' est Fe, Ni, Mn, Co, ou une combinaison de ceux-ci), LiV_3O_8 , V_2O_5 , LiMn_2O_4 , $\text{LiM}''\text{O}_2$ (où M'' est Mn, Co, Ni, ou une combinaison de ceux-ci), $\text{Li}(\text{NiM}''')\text{O}_2$ (où M''' est Mn, Co, Al, Fe, Cr, Ti, ou Zr, ou une combinaison de ceux-ci) et leurs combinaisons, lorsque compatibles.

Selon une variante d'intérêt, le matériau électrochimiquement actif est un oxyde ou un phosphate tels que ceux décrits ci-dessus.

Par exemple, le matériau électrochimiquement actif est un oxyde de lithium et de manganèse, dans lequel le manganèse peut être partiellement substitué par un second métal de transition, tel qu'un oxyde de lithium, de nickel, de manganèse et de cobalt (NMC). Selon une alternative, le matériau électrochimiquement actif est le phosphate de fer lithié. Selon une autre alternative, le matériau électrochimiquement actif est un phosphate de métal lithié contenant du manganèse tel que ceux décrits ci-dessus, par exemple, le phosphate de métal lithié contenant du manganèse est un phosphate de fer et de manganèse lithié ($\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4$, où x est entre 0,2 et 0,5).

Selon un autre exemple, ledit matériau d'électrode est un matériau d'électrode négative et le matériau électrochimiquement actif est choisi parmi un métal non-alcalin et non-alcalino-terreux (par exemple, l'indium (In), le germanium (Ge) et le bismuth (Bi)), un composé intermétallique (par exemple, SnSb , TiSnSb , Cu_2Sb , AlSb , FeSb_2 , FeSn_2 et CoSn_2), un oxyde de métal, un nitrure de métal, un phosphore de métal, un phosphate de métal (par exemple, $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$), un halogénure de métal (par exemple, un fluorure de métal), un sulfure de métal, un oxysulfure de métal, un carbone (par exemple, le graphite,

le graphène, l'oxyde de graphène réduit, un carbone dur, un carbone mou, le graphite exfolié et le carbone amorphe), du silicium (Si), un composite silicium-carbone (Si-C), un oxyde de silicium (SiO_x), un composite oxyde de silicium-carbone ($\text{SiO}_x\text{-C}$), de l'étain (Sn), un composite étain-carbone (Sn-C), un oxyde d'étain (SnO_x), un composite oxyde d'étain-carbone ($\text{SnO}_x\text{-C}$), et leurs combinaisons, lorsque compatibles. Par exemple, l'oxyde de métal peut être choisi parmi les composés de formules $\text{M}^{''''}_b\text{O}_c$ (où $\text{M}^{''''}$ est Ti, Mo, Mn, Ni, Co, Cu, V, Fe, Zn, Nb, ou une combinaison de ceux-ci; et b et c sont des nombres tels que le ratio c:b se situe dans l'intervalle allant de 2 à 3) (par exemple, MoO_3 , MoO_2 , MoS_2 , V_2O_5 , et TiNb_2O_7), les oxydes spinelles (par exemple, NiCo_2O_4 , ZnCo_2O_4 , MnCo_2O_4 , CuCo_2O_4 , et CoFe_2O_4) et $\text{LiM}^{''''}\text{O}$ (où $\text{M}^{''''}$ est Ti, Mo, Mn, Ni, Co, Cu, V, Fe, Zn, Nb, ou une combinaison d'au moins deux de ceux-ci) (par exemple, un titanate de lithium (tel que $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) ou un oxyde de lithium et de molybdène (tel que $\text{Li}_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$)).

Selon un autre exemple, le matériau électrochimiquement actif peut éventuellement être dopé avec d'autres éléments inclus en plus petites quantités, par exemple pour moduler ou optimiser ses propriétés électrochimiques. Le matériau électrochimiquement actif peut être dopé par la substitution partielle du métal par d'autres ions. Par exemple, le matériau électrochimiquement actif peut être dopé avec un métal de transition (par exemple Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn ou Y) et/ou un métal autre qu'un métal de transition (par exemple, Mg, Al ou Sb).

Selon un autre exemple, le matériau électrochimiquement actif peut être sous forme de particules (par exemple, de microparticules et/ou de nanoparticules) qui peuvent être fraîchement formées ou de source commerciale. Par exemple, le matériau électrochimiquement actif peut être sous forme de particules enrobées d'une couche de matériau d'enrobage dans une configuration de type noyau-enrobage (core-shell). Le matériau d'enrobage peut être un matériau conducteur électronique, par exemple un enrobage de carbone conducteur. La couche de carbone conducteur peut aussi être éventuellement greffée avec au moins un groupement aryle de Formule VII. Alternativement, le matériau d'enrobage peut permettre de substantiellement réduire les réactions interfaciales à l'interface entre le matériau électrochimiquement actif et un électrolyte, par exemple, un électrolyte solide, et en particulier, un électrolyte solide de type céramique à base de à base de sulfure (par exemple, à base de $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$). Par exemple, le matériau d'enrobage peut être choisi parmi Li_2SiO_3 , $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, LiTaO_3 , LiAlO_2 ,

$\text{Li}_2\text{O-ZrO}_2$, LiNbO_3 leurs combinaisons, lorsque compatibles, et d'autres matériaux similaires. Selon une variante d'intérêt, le matériau d'enrobage comprend du LiNbO_3 .

Selon un autre exemple, le matériau d'électrode tel qu'ici défini inclut en outre un additif. Par exemple, l'additif est choisi parmi les matériaux conducteurs ioniques, les particules
5 inorganiques, les particules de verre ou de vitrocéramique, les particules de céramique, incluant les nano céramiques (par exemple, Al_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 et d'autres composés similaires), les sels (par exemple, les sels de lithium) et une combinaison d'au moins deux de ceux-ci. Par exemple, l'additif peut être un conducteur ionique choisi parmi les composés de type LISICON, thio-LISICON, argyrodites, grenats (« garnet » en anglais),
10 NASICON, pérovskites, les oxydes, les sulfures, les halogénures de soufre, les phosphates, les thio-phosphates, de forme cristalline et/ou amorphe, et une combinaison d'au moins deux de ceux-ci.

Selon une variante d'intérêt, l'additif, s'il est présent dans le matériau d'électrode, peut être des particules de céramique, de verre ou de vitrocéramique de forme cristalline et/ou
15 amorphe. Par exemple, les particules de céramique, de verre ou de vitrocéramique peuvent être à base de fluorure, de phosphore, de sulfure, d'oxysulfure, d'oxyde, ou d'une combinaison d'au moins deux de ceux-ci. Des exemples non limitatifs de particules de céramique, de verre ou de vitrocéramique incluent des composés inorganiques de formules MLZO (par exemple, $\text{M}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$, $\text{M}_{(7-a)}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{Al}_b\text{O}_{12}$, $\text{M}_{(7-a)}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{Ga}_b\text{O}_{12}$, $\text{M}_{(7-a)}\text{La}_3\text{Zr}_{(2-b)}\text{Ta}_b\text{O}_{12}$, et $\text{M}_{(7-a)}\text{La}_3\text{Zr}_{(2-b)}\text{Nb}_b\text{O}_{12}$); MLTaO (par exemple, $\text{M}_7\text{La}_3\text{Ta}_2\text{O}_{12}$, $\text{M}_5\text{La}_3\text{Ta}_2\text{O}_{12}$, et $\text{M}_6\text{La}_3\text{Ta}_{1.5}\text{Y}_{0.5}\text{O}_{12}$); MLSnO (par exemple, $\text{M}_7\text{La}_3\text{Sn}_2\text{O}_{12}$); MAGP (par exemple, $\text{M}_{1+a}\text{Al}_a\text{Ge}_{2-a}(\text{PO}_4)_3$); MATP (par exemple, $\text{M}_{1+a}\text{Al}_a\text{Ti}_{2-a}(\text{PO}_4)_3$); MLTiO (par exemple, $\text{M}_{3a}\text{La}_{(2/3-a)}\text{TiO}_3$); MZP (par exemple, $\text{M}_a\text{Zr}_b(\text{PO}_4)_c$); MCZP (par exemple, $\text{M}_a\text{Ca}_b\text{Zr}_c(\text{PO}_4)_d$); MGPS (par exemple, $\text{M}_a\text{Ge}_b\text{P}_c\text{S}_d$ tel que $\text{M}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$); MGPSO (par exemple, $\text{M}_a\text{Ge}_b\text{P}_c\text{S}_d\text{O}_e$); MSiPS (par exemple, $\text{M}_a\text{Si}_b\text{P}_c\text{S}_d$ tel que $\text{M}_{10}\text{SiP}_2\text{S}_{12}$); MSiPSO (par exemple, $\text{M}_a\text{Si}_b\text{P}_c\text{S}_d\text{O}_e$); MSnPS (par exemple, $\text{M}_a\text{Sn}_b\text{P}_c\text{S}_d$ tel que $\text{M}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$); MSnPSO (par exemple, $\text{M}_a\text{Sn}_b\text{P}_c\text{S}_d\text{O}_e$); MPS (par exemple, $\text{M}_a\text{P}_b\text{S}_c$ tel que $\text{M}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$); MPSO (par exemple, $\text{M}_a\text{P}_b\text{S}_c\text{O}_d$); MZPS (par exemple, $\text{M}_a\text{Zn}_b\text{P}_c\text{S}_d$); MZPSO (par exemple, $\text{M}_a\text{Zn}_b\text{P}_c\text{S}_d\text{O}_e$); $\text{xM}_2\text{S-yP}_2\text{S}_5$; $\text{xM}_2\text{S-yP}_2\text{S}_5\text{-zMX}$; $\text{xM}_2\text{S-yP}_2\text{S}_5\text{-zP}_2\text{O}_5$; $\text{xM}_2\text{S-yP}_2\text{S}_5\text{-zP}_2\text{O}_5\text{-wMX}$; $\text{xM}_2\text{S-yM}_2\text{O-zP}_2\text{S}_5$; $\text{xM}_2\text{S-yM}_2\text{O-zP}_2\text{S}_5\text{-wMX}$; $\text{xM}_2\text{S-yM}_2\text{O-zP}_2\text{S}_5\text{-wP}_2\text{O}_5$; $\text{xM}_2\text{S-yM}_2\text{O-zP}_2\text{S}_5\text{-wP}_2\text{O}_5\text{-vMX}$; $\text{xM}_2\text{S-ySiS}_2$; MPSX (par exemple, $\text{M}_a\text{P}_b\text{S}_c\text{X}_d$ tel que $\text{M}_7\text{P}_3\text{S}_{11}\text{X}$, $\text{M}_7\text{P}_2\text{S}_8\text{X}$, et $\text{M}_6\text{PS}_5\text{X}$); MPSOX (par exemple, $\text{M}_a\text{P}_b\text{S}_c\text{O}_d\text{X}_e$); MGPSX (par exemple, $\text{M}_a\text{Ge}_b\text{P}_c\text{S}_d\text{X}_e$); MGPSOX (par exemple, $\text{M}_a\text{Ge}_b\text{P}_c\text{S}_d\text{O}_e\text{X}_f$); MSiPSX (par exemple,

$M_aSi_bP_cS_dX_e$); MSiPSOX (par exemple, $M_aSi_bP_cS_dO_eX_f$); MSnPSX (par exemple, $M_aSn_bP_cS_dX_e$); MSnPSOX (par exemple, $M_aSn_bP_cS_dO_eX_f$); MZPSX (par exemple, $M_aZn_bP_cS_dX_e$); MZPSOX (par exemple, $M_aZn_bP_cS_dO_eX_f$); M_3OX ; M_2HOX ; M_3PO_4 ; M_3PS_4 ; et $M_aPO_bN_c$ (où $a = 2b + 3c - 5$);

5 dans lesquelles :

M est un ion de métal alcalin, un ion de métal alcalino-terreux ou une combinaison de ceux-ci, et dans lesquelles lorsque M comprend un ion de métal alcalino-terreux, alors le nombre de M est ajusté pour atteindre l'électroneutralité;

X est choisi parmi F, Cl, Br, I ou une combinaison d'au moins deux de ceux-ci;

10 a, b, c, d, e et f sont des nombres différents de zéro et sont, indépendamment dans chaque formule, sélectionnés pour atteindre l'électroneutralité; et

v, w, x, y et z sont des nombres différents de zéro et sont, indépendamment dans chaque formule, sélectionnés pour obtenir un composé stable.

15 Par exemple, M est choisi parmi Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Ba et une combinaison d'au moins deux de ceux-ci. Selon une variante d'intérêt, M comprend Li et peut comprendre en outre au moins un parmi Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Ba et une combinaison d'au moins deux de ceux-ci. Selon une variante d'intérêt, M comprend Na, K, Mg ou une combinaison d'au moins deux de ceux-ci.

20 Par exemple, l'additif, s'il est présent dans le matériau d'électrode, peut être des particules de céramique à base de sulfure, par exemple, des particules de céramique de type argyrodites de formule Li_6PS_5X (où X est Cl, Br, I ou une combinaison d'au moins deux de ceux-ci). Selon une variante d'intérêt, l'additif est l'argyrodite Li_6PS_5Cl .

25 Par exemple, le procédé de préparation du matériau d'électrode tel qu'ici défini inclut en outre l'utilisation d'un solvant, par exemple, un solvant organique. Par exemple, le solvant peut permettre d'obtenir une viscosité optimale pour l'enduction du matériau d'électrode, soit d'environ 10 000 cP, et peut être substantiellement éliminé dans une étape de séchage post-enduction. Par exemple, le solvant peut être le THF ou le méthoxybenzène (ou anisole).

30 La présente technologie concerne également une électrode comprenant un matériau d'électrode tel qu'ici défini. Selon un exemple, l'électrode peut être sur un collecteur de

courant (par exemple, une feuille d'aluminium ou de cuivre). Alternativement, l'électrode peut être autosupportée.

La présente technologie concerne également une cellule électrochimique comprenant une électrode négative, une électrode positive et un électrolyte, dans laquelle au moins l'une
5 de l'électrode négative ou de l'électrode positive est telle que définie ici.

Selon une variante d'intérêt, l'électrode négative est telle que définie ici. Par exemple, le matériau électrochimiquement de l'électrode négative peut être choisi pour sa compatibilité électrochimique avec les différents éléments de la cellule électrochimique telle qu'ici définie. Par exemple, le matériau électrochimiquement du matériau d'électrode
10 négative peut posséder un potentiel d'oxydo-réduction substantiellement plus bas que celui du matériau électrochimiquement actif de l'électrode positive.

Selon une autre variante d'intérêt, l'électrode positive est telle qu'ici définie et l'électrode négative inclut un matériau électrochimiquement actif choisi parmi tous les matériaux électrochimiquement actifs compatibles connus. Par exemple, le matériau
15 électrochimiquement actif de l'électrode négative peut être choisi pour sa compatibilité électrochimique avec les différents éléments de la cellule électrochimique telle qu'ici définie. Des exemples non limitatifs de matériaux électrochimiquement actifs d'électrode négative incluent les métaux alcalins, les métaux alcalino-terreux, les alliages comprenant au moins un métal alcalin ou alcalino-terreux, les métaux non-alcalin et non-alcalino-
20 terreux (par exemple, l'indium (In), le germanium (Ge) et le bismuth (Bi)), et les alliages ou composés intermétalliques (par exemple, SnSb, TiSnSb, Cu₂Sb, AlSb, FeSb₂, FeSn₂ et CoSn₂). Par exemple, le matériau électrochimiquement actif de l'électrode négative peut être sous forme de film ayant une épaisseur comprise dans l'intervalle allant d'environ 5 µm à environ 500 µm et de préférence dans l'intervalle allant d'environ 10 µm
25 à environ 100 µm, bornes supérieures et inférieures incluses. Selon une variante d'intérêt, le matériau électrochimiquement actif de l'électrode négative peut comprendre un film de lithium métallique ou d'un alliage incluant du lithium métallique.

Selon un autre exemple, l'électrode positive peut être préliée et l'électrode négative peut être initialement (*i.e.* avant le cyclage de la cellule électrochimique) substantiellement
30 ou complètement exempte de lithium. L'électrode négative peut être lithiée *in situ* lors du cyclage de ladite cellule électrochimique, notamment lors de la première charge. Selon

un exemple, du lithium métallique peut être déposé *in situ* sur le collecteur de courant (par exemple, un collecteur de courant en cuivre) lors du cyclage de la cellule électrochimique, notamment lors de la première charge. Selon un autre exemple, un alliage incluant du lithium métallique peut être généré à la surface d'un collecteur de courant (par exemple, un collecteur de courant en aluminium) lors du cyclage de la cellule électrochimique, notamment lors de la première charge. Il est entendu que l'électrode négative peut être générée *in situ* lors du cyclage de la cellule électrochimique, notamment lors de la première charge.

Selon une autre variante d'intérêt, l'électrode positive et l'électrode négative sont toutes les deux telles qu'ici définies.

Selon un autre exemple, l'électrolyte peut être choisi pour sa compatibilité avec les différents éléments de la cellule électrochimique. Tout type d'électrolyte compatible est envisagé. Selon un exemple, l'électrolyte est un électrolyte liquide comprenant un sel dans un solvant. Selon une alternative, l'électrolyte est un électrolyte en gel comprenant un sel dans un solvant et éventuellement un polymère solvant. Selon une autre alternative, l'électrolyte est un électrolyte polymère solide comprenant un sel dans un polymère solvant. Selon une autre alternative, l'électrolyte comprend un matériau d'électrolyte solide inorganique, par exemple, l'électrolyte peut être un électrolyte solide de type céramique. Selon une autre alternative, l'électrolyte est un électrolyte solide hybride polymère-céramique.

Selon un autre exemple, le sel, s'il est présent dans l'électrolyte, peut être un sel ionique, tel qu'un sel de lithium. Des exemples non limitatifs de sels de lithium incluent l'hexafluorophosphate de lithium (LiPF_6), le bis(trifluorométhanesulfonyl)imidure de lithium (LiTFSI), le bis(fluorosulfonyl)imidure de lithium (LiFSI), le 2-trifluorométhyl-4,5-dicyanoimidazolate de lithium (LiTDI), le 4,5-dicyano-1,2,3-triazolate de lithium (LiDCTA), le bis(pentafluoroéthylsulfonyl)imidure de lithium (LiBETI), le difluorophosphate de lithium (LiDFP), le tétrafluoroborate de lithium (LiBF_4), le bis(oxalato)borate de lithium (LiBOB), le nitrate de lithium (LiNO_3), le chlorure de lithium (LiCl), le bromure de lithium (LiBr), le fluorure de lithium (LiF), le perchlorate de lithium (LiClO_4), l'hexafluoroarsénate de lithium (LiAsF_6), le trifluorométhanesulfonate de lithium (LiSO_3CF_3) (LiTf), le fluoroalkylphosphate de lithium $\text{Li}[\text{PF}_3(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3]$ (LiFAP), le tétrakis(trifluoroacétoxy)borate de lithium $\text{Li}[\text{B}(\text{OCOCF}_3)_4]$ (LiTFAB), le bis(1,2-benzenediolato(2-)-O,O')borate de lithium

Li[B(C₆O₂)₂] (LiBBB), le difluoro(oxalato)borate de lithium (LiBF₂(C₂O₄)) (LiFOB), un sel de formule LiBF₂O₄R^x (dans laquelle, R^x = C₂-C₄alkyle), et une combinaison d'au moins deux de ceux-ci.

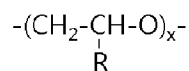
5 Selon un autre exemple, le solvant, s'il est présent dans l'électrolyte, peut être un solvant non aqueux. Des exemples non limitatifs de solvants incluent les carbonates cycliques comme le carbonate d'éthylène (EC), le carbonate de propylène (PC), le carbonate de butylène (BC) et le carbonate de vinylène (VC); les carbonates acycliques comme le carbonate de diméthyle (DMC), le carbonate de diéthyle (DEC), le carbonate de méthyle et d'éthyle (EMC) et le carbonate de dipropyle (DPC); les lactones comme la γ -butyrolactone (γ -BL) et la γ -valérolactone (γ -VL); les éthers acycliques comme le 1,2-diméthoxyéthane (DME), le 1,2-diéthoxyéthane (DEE), l'éthoxy méthoxy éthane (EME), le triméthoxyméthane et l'éthylmonoglyme; les éthers cycliques comme le tétrahydrofurane, le 2-méthyltétrahydrofurane, le 1,3-dioxolane et les dérivés de dioxolane; et d'autres solvants comme le diméthylsulfoxyde, le formamide, l'acétamide, le
10 diméthylformamide, l'acétonitrile, le propylnitrile, le nitrométhane, les triesters d'acide phosphorique, le sulfolane, le méthylsulfolane, les dérivés de carbonate de propylène et leurs mélanges.

Selon un autre exemple, l'électrolyte est un électrolyte en gel ou un électrolyte polymère en gel. L'électrolyte polymère en gel peut comprendre, par exemple, un précurseur de
20 polymère et un sel (par exemple, un sel tel que défini précédemment), un solvant (par exemple, un solvant tel que défini précédemment) et un initiateur de polymérisation et/ou de réticulation, si nécessaire. Des exemples d'électrolyte en gel incluent, sans limitation, des électrolytes en gel tels que ceux décrits dans les demandes de brevets PCT publiées sous les numéros WO2009/111860 (Zaghib *et al.*) et WO2004/068610 (Zaghib *et al.*).

25 Selon un autre exemple, un électrolyte en gel ou un électrolyte liquide tel que défini précédemment peut également imprégner un séparateur tel qu'un séparateur en polymère. Des exemples de séparateurs incluent, sans limitation, des séparateurs de polyéthylène (PE), de polypropylène (PP), de cellulose, de polytétrafluoroéthylène (PTFE), poly(fluorure de vinylidène) (PVDF) et de polypropylène-polyéthylène-
30 polypropylène (PP/PE/PP). Par exemple, le séparateur est un séparateur de polymère commercial de type Celgard^{MC}.

Selon un autre exemple, l'électrolyte est un électrolyte polymère solide. Par exemple, la composition d'électrolyte polymère solide peut être choisie parmi toutes les compositions d'électrolytes polymères solides connues et peut être choisie pour sa compatibilité avec les divers éléments d'une cellule électrochimique. Les compositions d'électrolytes polymères solides comprennent généralement un sel ainsi qu'un ou plusieurs polymère(s) polaire(s) solide(s), éventuellement réticulé(s). Des polymères de type polyéther, tels que ceux à base de poly(oxyde d'éthylène) (POE), peuvent être utilisés, mais plusieurs autres polymères compatibles sont également connus pour la préparation d'électrolytes polymères solides et sont également envisagés. Le polymère peut être réticulé. Des exemples de tels polymères incluent les polymères ramifiés, par exemple, des polymères en étoile ou des polymères en peigne tels que ceux décrits dans la demande de brevet PCT publiée sous le numéro WO2003/063287 (Zaghib *et al.*).

Selon un autre exemple, la composition d'électrolyte polymère solide peut inclure un copolymère séquencé composé d'au moins un segment de solvation d'ions lithium et éventuellement d'au moins un segment réticulable. Préférentiellement, le segment de solvation d'ions lithium est choisi parmi les homo- ou copolymères ayant des unités répétitives de Formule VIII:



Formule VIII

dans laquelle,

R est choisi parmi un atome d'hydrogène, et un groupement C₁-C₁₀alkyle ou un groupement -(CH₂-O-R^aR^b);

R^a est (CH₂-CH₂-O)_y;

R^b est choisi parmi un atome d'hydrogène et un groupement C₁-C₁₀alkyle;

x est un nombre entier choisi dans l'intervalle de 10 à 200 000; et

y est un nombre entier choisi dans l'intervalle de 0 à 10.

Selon un autre exemple, le segment réticulable du copolymère est un segment de polymère comprenant au moins un groupement fonctionnel réticulable de façon multidimensionnelle par irradiation ou par traitement thermique.

Selon un autre exemple, l'électrolyte comprend un matériau d'électrolyte solide inorganique conducteur ionique et peut comprendre des particules de céramique, de verre ou de vitrocéramique. Par exemple, des particules de céramique, de verre ou de vitrocéramique à base de fluorure, de phosphore, de sulfure, d'oxysulfure, d'oxyde, ou
5 d'une combinaison d'au moins deux de ceux-ci. Selon une variante d'intérêt, l'électrolyte comprend des particules de céramique, de verre ou de vitrocéramique telles que décrites précédemment.

Selon un autre exemple, l'électrolyte est un électrolyte solide hybride polymère-céramique, et peut, par exemple, comprendre des particules de matériau inorganique
10 telles qu'ici définies, préalablement dispersées dans un électrolyte polymère solide tel que défini précédemment. Alternativement, l'électrolyte solide hybride polymère-céramique comprend une couche d'électrolyte céramique tel que défini précédemment entre deux couches d'électrolyte polymère solide tel que défini précédemment.

Selon un autre exemple, l'électrolyte peut également éventuellement inclure des additifs
15 tels que des matériaux conducteurs ioniques, des particules inorganiques, des particules de verre ou de céramique telles que définies ci-dessus et d'autres additifs de même type. Selon un autre exemple, l'additif peut être un composé dicarbonylé tel que ceux décrits dans la demande de brevet PCT publiée sous le numéro WO2018/116529 (Asakawa *et al.*). Par exemple, l'additif peut être du poly(éthylène-alt-anhydride maléique) (PEMA).
20 L'additif peut être choisi parmi tous les additifs pour électrolyte connus et peut être choisi pour sa compatibilité avec les différents éléments de la cellule électrochimique. Selon un exemple, l'additif peut être substantiellement dispersé dans l'électrolyte. Alternativement, l'additif peut être présent dans une couche séparée.

Selon un exemple, le liant d'électrode comprenant un mélange de polymère tel qu'ici défini
25 peut améliorer significativement la dispersion des différents constituants du matériau de l'électrode positive, en particulier des constituants solides. Par exemple, le liant d'électrode comprenant un mélange de polymère tel qu'ici défini peut favoriser substantiellement la dispersion du matériau électrochimiquement actif, du matériau conducteur électronique et/ou du matériau d'électrolyte solide de type céramique. Par
30 exemple, les groupements R¹ et/ou R² du polymère basé sur le polynorbornène du mélange de polymères dudit liant peuvent être des groupements pouvant favoriser la dispersion d'un de ces matériaux. Par exemple, les groupements carboxyles (-COOH)

peuvent être des groupements pouvant favoriser la dispersion d'un de ces matériaux. Sans vouloir être lié par la théorie, par exemple, des interactions répulsives liées au mélange de polymère dudit matériau pourraient permettre une meilleure dispersion des constituants de l'électrode positive dans la dispersion, et ce, par la modification ou non
5 des autres constituants permettant ce type d'interactions. Par exemple, les interactions répulsives peuvent être des interactions de type π - π et/ou polaires.

Selon un autre exemple, les différents constituants du matériau d'électrode positive peuvent être modifiés afin d'augmenter substantiellement les interactions répulsives avec le mélange de polymères dudit liant, et ainsi, de favoriser leur dispersion. Par exemple,
10 les différents constituants de l'électrode positive peuvent être modifiés par leur enrobage avec un matériau d'enrobage encourageant les interactions répulsives, par exemple, les interactions de type π - π et/ou polaires. Selon un exemple, au moins l'un du matériau électrochimiquement actif, du matériau conducteur électronique et du matériau d'électrolyte de type céramique peut être enrobé avec un matériau d'enrobage
15 encourageant les interactions répulsives. Par exemple, le matériau d'enrobage peut comprendre au moins un hydrocarbure aliphatique insaturé ramifié ou linéaire ayant de 10 à 50 atomes de carbone et ayant au moins une double ou une triple liaison carbone-carbone. Par exemple, un tel matériau d'enrobage peut être un mélange comprenant ledit hydrocarbure aliphatique insaturé et une composante additionnelle. La composante
20 additionnelle peut être un alcane (par exemple, un alcane ayant de 10 à 50 atomes de carbone) ou un mélange comprenant un alcane (par exemple, tel qu'ici défini) et un solvant polaire (par exemple, le tétrahydrofurane, l'acétonitrile, le N,N-diméthylformamide, ou une combinaison miscible d'au moins deux de ceux-ci). Selon une variante d'intérêt, la composante additionnelle est le décane ou un mélange comprenant du décane et du
25 tétrahydrofurane. Un matériau conducteur, comme un carbone, peut aussi être modifié par le greffage de groupements, par exemple, comme décrit dans la demande de brevet PCT publiée sous le numéro WO2019/218067. Selon un exemple, les performances électrochimiques du matériau d'électrode positive ne sont pas substantiellement négativement affectées par ces modifications et leurs interactions. Les phénomènes de
30 conduction ionique et électronique peuvent même en être favorisés ainsi que la double couche électrochimique présentant une meilleure stabilité.

La présente technologie concerne également une batterie comprenant au moins une cellule électrochimique telle qu'ici définie. Par exemple, la batterie peut être une batterie

- primaire (pile) ou secondaire (accumulateur). Selon un exemple, la batterie est choisie parmi le groupe constitué d'une batterie au lithium, d'une batterie lithium-ion, d'une batterie au sodium, d'une batterie sodium-ion, d'une batterie au magnésium, d'une batterie magnésium-ion, d'une batterie au potassium et d'une batterie potassium-ion.
- 5 Selon une variante d'intérêt, la batterie est une batterie dite tout solide.

EXEMPLES

Les exemples qui suivent sont à titre illustratif et ne doivent pas être interprétés comme limitant davantage la portée de l'invention telle qu'envisagée. Ces exemples seront mieux compris en se référant aux Figures annexées.

10 **Exemple 1 – Préparation de particules de céramique de type argyrodites de formule $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$**

a) Enrobage de particules de $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ avec un mélange d'heptane et d'éther dibutylique (50 : 50 en volume)

- 15 L'enrobage des particules de $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ a été effectué par un procédé de broyage des particules en voie humide.

- L'enrobage des particules $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ a été effectué lors du broyage des particules en voie humide pour diminuer la taille des particules et en utilisant un microbroyeur planétaire PULVERISETTE^{MC} 7. Le matériau d'enrobage comprenait un mélange d'heptane et d'éther dibutylique (50 : 50 en volume). 4 g de particules de $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ ont été placés dans
- 20 une jarre de broyage en oxyde de zirconium (ou zircone) de 80 mL. Un mélange comprenant 13 ml d'heptane et 13 ml d'éther dibutylique anhydre (50 : 50 en volume) ainsi que des billes de broyage de 2 mm de diamètre ont été ajoutés dans la jarre. Les particules de $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ et le mélange d'heptane et d'éther dibutylique ont été combinés par
- 25 broyage à une vitesse d'environ 300 rpm pendant environ 7,5 heures pour produire des particules de $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ enrobées du mélange d'heptane et d'éther dibutylique. Les particules ainsi obtenues ont par la suite été séchées sous vide à une température d'environ 80 °C.

b) Enrobage de particules de $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ avec un mélange de décane et de squalène (75 : 25 en volume)

L'enrobage des particules de $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ a été effectué par un procédé de broyage des particules et de mécanosynthèse en voie humide.

5 L'enrobage des particules de $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ a été effectué en utilisant un microbroyeur planétaire PULVERISETTE^{MC}. 4 g de particules de $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ ont été placés dans une jarre de broyage en oxyde de zirconium de 80 ml. Un mélange comprenant 20 ml de décane anhydre et 7 ml de squalène (75 : 25 en volume) ainsi que des billes de broyage de 2 mm de diamètre ont été ajoutés dans la jarre. Les particules de $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ et le mélange de décane et de squalène ont été combinés par broyage à une vitesse d'environ 300 rpm pendant environ 7,5 heures pour produire des particules de $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ enrobées du mélange de décane et de squalène. Les particules ainsi obtenues ont par la suite été séchées sous vide à une température d'environ 80 °C.

c) Enrobage de particules de $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ avec mélange de décane et de squalène (90 : 10 en volume)

15 L'enrobage des particules de $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ a été effectué par un procédé de broyage des particules et de mécanosynthèse en voie humide.

20 L'enrobage des particules de $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ a été effectué en utilisant un microbroyeur planétaire PULVERISETTE^{MC}. 4 g de particules de $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ ont été placés dans une jarre de broyage en oxyde de zirconium de 80 ml. Un mélange de décane et de squalène (90 : 10 en volume) ainsi que des billes de broyage de 2 mm de diamètre ont été ajoutés dans la jarre. Les particules de $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ et le mélange de décane et de squalène ont été combinés par broyage à une vitesse d'environ 300 rpm pendant environ 7,5 heures pour produire des particules de $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ enrobées du mélange de décane et de squalène. Les particules ainsi obtenues ont par la suite été séchées sous vide à une température d'environ 80 °C.

25 **Exemple 2 – Préparation du matériau conducteur électronique modifié**

a) Greffage des particules de matériau conducteur électronique avec au moins un groupement aryle de Formule VII

Le procédé suivant pour la production de matériau conducteur électronique a été appliqué à du noir de carbone.

5 g de noir de carbone ont été dispersés dans 200 ml d'une solution aqueuse d'acide sulfurique (H_2SO_4) 0,5 M, puis 0,01 équivalent d'aniline *p*-substituée par un substituant hydrophile ($-\text{SO}_3\text{H}$ qui a ensuite été lithié afin d'échanger l'hydrogène par un lithium) a été ajouté au mélange (soit 0,01 équivalent d'aniline par rapport au noir de carbone). Le mélange a ensuite été agité vigoureusement jusqu'à dissolution complète de l'amine.

Après une addition de 0,03 équivalent de nitrite de sodium (NaNO_2) par rapport au noir de carbone (par exemple, 3 équivalents de NaNO_2 par rapport à l'aniline), l'ion aryle diazonium correspondant a été généré *in situ* et a réagi avec le noir de carbone. Le mélange ainsi obtenu a été laissé à réagir pendant toute la nuit à température ambiante.

Une fois la réaction terminée, le mélange a été filtré sous vide en utilisant un montage de filtration sous vide (de type Büchner) et un filtre en nylon ayant une taille de pores de 0,22 μm . La poudre de noir de carbone modifié ainsi obtenue a ensuite été lavée de manière successive avec de l'eau désionisée jusqu'à l'atteinte d'un pH neutre, puis avec de l'acétone. Finalement, la poudre de noir de carbone modifié a ensuite été séchée sous vide à 100°C pendant au moins un jour avant son utilisation.

b) Enrobage des particules de matériau conducteur électronique avec mélange de décane et de squalène (75 : 25 en volume)

L'enrobage des particules de matériau conducteur électronique est effectué par un procédé de broyage des particules et de mécanosynthèse en voie humide.

L'enrobage des particules de noir de carbone est effectué en utilisant un microbroyeur planétaire PULVERISETTE^{MC} 7. 4 g de particules de noir de carbone sont placés dans une jarre de broyage en oxyde de zirconium de 80 ml. Un mélange de décane anhydre et de squalène (75 : 25 en volume) ainsi que des billes de broyage de 2 mm de diamètre sont ajoutés dans la jarre. Les particules de noir de carbone et le mélange de décane et de squalène sont combinés par broyage à une vitesse d'environ 300 rpm pendant environ 7,5 heures pour produire des particules de noir de carbone enrobées du mélange de décane et de squalène. Les particules ainsi obtenues sont par la suite séchées sous vide à une température d'environ 80 °C.

Exemple 3 – Préparation des films d'électrode positive

La composition des films d'électrode positive est présentée dans le Tableau 2.

Tableau 2. Composition des films d'électrode positive

Film	Composition des films d'électrode positive			
	Matériau électrochimiquement actif	Additif (Li ₆ PS ₅ Cl enrobées)	Matériau conducteur électronique	Liant*
Film 1	LiNbO ₃ - NMC 622	Préparé à l'Exemple 1(a)	Non-modifié	NBR
Film 2		Préparé à l'Exemple 1(a)	Non-modifié	PB et PNB (80 : 20 en poids)
Film 3		Préparé à l'Exemple 1(b)	Préparé à l'Exemple 2(a)	SBS
Film 4		Préparé à l'Exemple 1(b)	Préparé à l'Exemple 2(a)	PB
Film 5		Préparé à l'Exemple 1(b)	Préparé à l'Exemple 2(a)	PB et PNB (80 : 20 en poids)
Film 6		Préparé à l'Exemple 1(c)	Préparé à l'Exemple 2(a)	SBS
Film 7		Préparé à l'Exemple 1(c)	Préparé à l'Exemple 2(a)	PB et PNB (80 : 20 en poids)
Film 8		Préparé à l'Exemple 1(c)	Préparé à l'Exemple 2(a)	PB et PNB (70 : 30 en poids)
Film 9		Préparé à l'Exemple 1(c)	Préparé à l'Exemple 2(a)	PB et PNB (60 : 40 en poids)
Film 10		Préparé à l'Exemple 1(c)	Préparé à l'Exemple 2(a)	PB et PNB (50 : 50 en poids)

* NBR : caoutchouc acrylonitrile-butadiène ; SBS : styrène-butadiène-styrène ; PB : polybutadiène; PNB : polynorbornène de Formule II(b).

a) Préparation d'un film d'électrode positive (Film 1)

- 5 1,55 g de particules de LiNi_{0,6}Mn_{0,2}Co_{0,2}O₂ (NMC 622) enrobées de LiNbO₃ de source commerciale ayant un diamètre moyen d'environ 4 µm ont été mélangés avec 0,40 g de particules de Li₆PS₅Cl enrobées préparées à l'Exemple 1(a) ayant un diamètre moyen d'environ 200 nm et 0,5 g de noir de carbone afin de former un mélange de poudres sèches. Les poudres sèches ont été mélangées pendant environ 10 minutes en utilisant
- 10 un agitateur tourbillonnaire (de type vortex).

- Une solution de polymère a été préparée séparément en dissolvant 0,05 g de caoutchouc acrylonitrile-butadiène (NBR) dans 1,187 g de *p*-xylène. La solution de polymère a été ajoutée au mélange de poudres sèches. Le mélange ainsi obtenu a été mélangé pendant environ 5 minutes en utilisant un mélangeur centrifuge planétaire (Thinky Mixer). Une
- 15 quantité supplémentaire de solvant (*p*-xylène) a été ajoutée au mélange afin d'atteindre une viscosité optimale pour l'enduction, soit d'environ 10 000 cP. La suspension ainsi obtenue a été enduite sur une feuille d'aluminium par une méthode d'enduction à la racle

(« doctor-blade coating » en anglais) pour obtenir un film d'électrode positive appliqué sur un collecteur de courant. Le film d'électrode positive a ensuite été séché sous vide à une température d'environ 120 °C pendant environ 5 heures.

b) Préparation d'un film d'électrode positive (Film 2)

- 5 1,55 g de particules de NMC 622 enrobées de LiNbO_3 ayant un diamètre moyen d'environ 4 μm ont été mélangés avec 0,40 g de particules de $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ enrobées préparées à l'Exemple 1(a) ayant un diamètre moyen d'environ 200 nm et 0,5 g de noir de carbone afin de former un mélange de poudres sèches. Les poudres sèches ont été mélangées pendant environ 10 minutes en utilisant un agitateur tourbillonnaire (de type vortex).
- 10 Une solution de polymère a été préparée séparément en dissolvant 0,04 g de polybutadiène et 0,01 g de polynorbornène dans 0,94 g de THF. La solution de polymère a été ajoutée au mélange de poudres sèches. Le mélange ainsi obtenu a été mélangé pendant environ 5 minutes en utilisant un mélangeur centrifuge planétaire. Un solvant supplémentaire, le méthoxybenzène, a été ajouté au mélange afin d'atteindre une
- 15 viscosité optimale pour l'enduction, soit d'environ 10 000 cP. La suspension ainsi obtenue a été enduite sur une feuille d'aluminium par une méthode d'enduction à la racle pour obtenir un film d'électrode positive appliqué sur un collecteur de courant. Le film d'électrode positive a ensuite été séché sous vide à une température d'environ 120 °C pendant environ 5 heures.

20 *c) Préparation d'un film d'électrode positive (Film 3)*

- 1,55 g de particules de NMC 622 enrobées de LiNbO_3 ayant un diamètre moyen d'environ 4 μm ont été mélangés avec 0,40 g de particules de $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ enrobées préparées à l'Exemple 1(b) ayant un diamètre moyen d'environ 200 nm et 0,5 g de noir de carbone modifié afin de former un mélange de poudres sèches. Les poudres sèches ont été
- 25 mélangées pendant environ 10 minutes en utilisant un agitateur tourbillonnaire (de type vortex).

- Une solution de polymère a été préparée séparément en dissolvant 0,05 g de SBS dans 0,94 g de méthoxybenzène. La solution de polymère a été ajoutée au mélange de poudres sèches. Le mélange ainsi obtenu a été mélangé pendant environ 5 minutes en utilisant un
- 30 mélangeur centrifuge planétaire. Une quantité supplémentaire de méthoxybenzène a été

ajoutée au mélange afin d'atteindre une viscosité optimale pour l'enduction, soit d'environ 10 000 cP. La suspension ainsi obtenue a été enduite sur une feuille d'aluminium par une méthode d'enduction à la racle pour obtenir un film d'électrode positive appliqué sur un collecteur de courant. Le film d'électrode positive a ensuite été séché sous vide à une température d'environ 120 °C pendant environ 5 heures.

d) Préparation d'un film d'électrode positive (Film 4)

1,55 g de particules de NMC 622 enrobées de LiNbO_3 ayant un diamètre moyen d'environ 4 μm ont été mélangés avec 0,40 g de particules de $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ enrobées préparées à l'Exemple 1(b) ayant un diamètre moyen d'environ 200 nm et 0,5 g de noir de carbone modifié afin de former un mélange de poudres sèches. Les poudres sèches ont été mélangées pendant environ 10 minutes en utilisant un agitateur tourbillonnaire (de type vortex).

Une solution de polymère a été préparée séparément en dissolvant 0,05 g de polybutadiène dans 0,94 g de THF. La solution de polymère a été ajoutée au mélange de poudres sèches. Le mélange ainsi obtenu a été mélangé pendant environ 5 minutes en utilisant un mélangeur centrifuge planétaire. Une quantité de méthoxybenzène a été ajoutée au mélange afin d'atteindre une viscosité optimale pour l'enduction, soit d'environ 10 000 cP. La suspension ainsi obtenue a été enduite sur une feuille d'aluminium par une méthode d'enduction à la racle pour obtenir un film d'électrode positive appliqué sur un collecteur de courant. Le film d'électrode positive a ensuite été séché sous vide à une température d'environ 120 °C pendant environ 5 heures.

e) Préparation d'un film d'électrode positive (Film 5)

1,55 g de particules de NMC 622 enrobées de LiNbO_3 ayant un diamètre moyen d'environ 4 μm ont été mélangés avec 0,40 g de particules de $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ enrobées préparées à l'Exemple 1(b) ayant un diamètre moyen d'environ 200 nm et 0,5 g de noir de carbone modifié afin de former un mélange de poudres sèches. Les poudres sèches ont été mélangées pendant environ 10 minutes en utilisant un agitateur tourbillonnaire (de type vortex).

Une solution de polymère a été préparée séparément en dissolvant 0,04 g de polybutadiène et 0,01 g de polynorbornène dans 0,94 g de THF. La solution de polymère

a été ajoutée au mélange de poudres sèches. Le mélange ainsi obtenu a été mélangé pendant environ 5 minutes en utilisant un mélangeur centrifuge planétaire. Une quantité de solvant supplémentaire, le méthoxybenzène, a été ajoutée au mélange afin d'atteindre une viscosité optimale pour l'enduction, soit d'environ 10 000 cP. La suspension ainsi
5 obtenue a été enduite sur une feuille d'aluminium par une méthode d'enduction à la racle pour obtenir un film d'électrode positive appliqué sur un collecteur de courant. Le film d'électrode positive a ensuite été séché sous vide à une température d'environ 120 °C pendant environ 5 heures.

f) Préparation d'un film d'électrode positive (Film 6)

10 1,55 g de particules de NMC 622 enrobées de LiNbO_3 ayant un diamètre moyen d'environ 4 μm ont été mélangés avec 0,40 g de particules de $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ enrobées préparées à l'Exemple 1(c) ayant un diamètre moyen d'environ 200 nm et 0,5 g de noir de carbone modifié afin de former un mélange de poudres sèches. Les poudres sèches ont été
15 mélangées pendant environ 10 minutes en utilisant un agitateur tourbillonnaire (de type vortex).

Une solution de polymère a été préparée séparément en dissolvant 0,05 g de SBS dans 0,94 g de méthoxybenzène. La solution de polymère a été ajoutée au mélange de poudres sèches. Le mélange ainsi obtenu a été mélangé pendant environ 5 minutes en utilisant un
20 mélangeur centrifuge planétaire. Une quantité supplémentaire de méthoxybenzène a été ajoutée au mélange afin d'atteindre une viscosité optimale pour l'enduction, soit d'environ 10 000 cP. La suspension ainsi obtenue a été enduite sur une feuille d'aluminium par une méthode d'enduction à la racle pour obtenir un film d'électrode positive appliqué sur un collecteur de courant. Le film d'électrode positive a ensuite été séché sous vide à une température d'environ 120 °C pendant environ 5 heures.

25 *g) Préparation d'un film d'électrode positive (Film 7)*

1,55 g de particules de NMC 622 enrobées de LiNbO_3 ayant un diamètre moyen d'environ 4 μm ont été mélangés avec 0,40 g de particules de $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ enrobées préparées à l'Exemple 1(c) ayant un diamètre moyen d'environ 200 nm et 0,5 g de noir de carbone modifié afin de former un mélange de poudres sèches. Les poudres sèches ont été
30 mélangées pendant environ 10 minutes en utilisant un agitateur tourbillonnaire (de type vortex).

Une solution de polymère a été préparée séparément en dissolvant 0,04 g de polybutadiène et 0,01 g de polynorbornène dans 0,94 g THF. La solution de polymère a été ajoutée au mélange de poudres sèches. Le mélange ainsi obtenu a été mélangé pendant environ 5 minutes en utilisant un mélangeur centrifuge planétaire. Une quantité de solvant supplémentaire, le méthoxybenzène, a été ajoutée au mélange afin d'atteindre une viscosité optimale pour l'enduction, soit d'environ 10 000 cP. La suspension ainsi obtenue a été enduite sur une feuille d'aluminium par une méthode d'enduction à la racle pour obtenir un film d'électrode positive appliqué sur un collecteur de courant. Le film d'électrode positive a ensuite été séché sous vide à une température d'environ 120 °C pendant environ 5 heures.

h) Préparation d'un film d'électrode positive (Film 8)

1,55 g de particules de NMC 622 enrobées de LiNbO_3 ayant un diamètre moyen d'environ 4 μm ont été mélangés avec 0,40 g de particules de $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ enrobées préparées à l'Exemple 1(c) ayant un diamètre moyen d'environ 200 nm et 0,5 g de noir de carbone modifié afin de former un mélange de poudres sèches. Les poudres sèches ont été mélangées pendant environ 10 minutes en utilisant un agitateur tourbillonnaire (de type vortex).

Une solution de polymère a été préparée séparément en dissolvant 0,035 g de polybutadiène et 0,015 g de polynorbornène dans 0,94 g THF. La solution de polymère a été ajoutée au mélange de poudres sèches. Le mélange ainsi obtenu a été mélangé pendant environ 5 minutes en utilisant un mélangeur centrifuge planétaire. Une quantité de solvant supplémentaire, le méthoxybenzène, a été ajoutée au mélange afin d'atteindre une viscosité optimale pour l'enduction, soit d'environ 10 000 cP. La suspension ainsi obtenue a été enduite sur une feuille d'aluminium par une méthode d'enduction à la racle pour obtenir un film d'électrode positive appliqué sur un collecteur de courant. Le film d'électrode positive a ensuite été séché sous vide à une température d'environ 120 °C pendant environ 5 heures.

i) Préparation d'un film d'électrode positive (Film 9)

1,55 g de particules de NMC 622 enrobées de LiNbO_3 ayant un diamètre moyen d'environ 4 μm ont été mélangés avec 0,40 g de particules de $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ enrobées préparées à l'Exemple 1(c) ayant un diamètre moyen d'environ 200 nm et 0,5 g de noir de carbone

modifié afin de former un mélange de poudres sèches. Les poudres sèches ont été mélangées pendant environ 10 minutes en utilisant un agitateur tourbillonnaire (de type vortex).

5 Une solution de polymère a été préparée séparément en dissolvant 0,030 g de polybutadiène et 0,020 g de polynorbornène dans 0,94 g THF. La solution de polymère a été ajoutée au mélange de poudres sèches. Le mélange ainsi obtenu a été mélangé pendant environ 5 minutes en utilisant un mélangeur centrifuge planétaire. Une quantité de solvant supplémentaire, le méthoxybenzène, a été ajoutée au mélange afin d'atteindre 10 obtenue a été enduite sur une feuille d'aluminium par une méthode d'enduction à la racle pour obtenir un film d'électrode positive appliqué sur un collecteur de courant. Le film d'électrode positive a ensuite été séché sous vide à une température d'environ 120 °C pendant environ 5 heures.

j) Préparation d'un film d'électrode positive (Film 10)

15 1,55 g de particules de NMC 622 enrobées de LiNbO_3 ayant un diamètre moyen d'environ 4 μm ont été mélangés avec 0,40 g de particules de $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ enrobées préparées à l'Exemple 1(c) ayant un diamètre moyen d'environ 200 nm et 0,5 g de noir de carbone modifié afin de former un mélange de poudres sèches. Les poudres sèches ont été mélangées pendant environ 10 minutes en utilisant un agitateur tourbillonnaire (de type 20 vortex).

Une solution de polymère a été préparée séparément en dissolvant 0,025 g de polybutadiène et 0,025 g de polynorbornène dans 0,94 g THF. La solution de polymère a été ajoutée au mélange de poudres sèches. Le mélange ainsi obtenu a été mélangé pendant environ 5 minutes en utilisant un mélangeur centrifuge planétaire. Une quantité 25 de solvant supplémentaire, le méthoxybenzène, a été ajoutée au mélange afin d'atteindre une viscosité optimale pour l'enduction, soit d'environ 10 000 cP. La suspension ainsi obtenue a été enduite sur une feuille d'aluminium par une méthode d'enduction à la racle pour obtenir un film d'électrode positive appliqué sur un collecteur de courant. Le film d'électrode positive a ensuite été séché sous vide à une température d'environ 120 °C 30 pendant environ 5 heures.

Exemple 4 – Caractérisation des films d'électrode positive préparés aux Exemples 3(a) à 3(j)

Des études morphologiques de différents films d'électrode positive ont été réalisées à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB) muni d'un détecteur équipé d'un spectromètre de rayon X à dispersion d'énergie (EDS).

La Figure 1 montre en (A) une image par MEB du film d'électrode positive préparé à l'Exemple 3(a) (Film 1), et en (B) l'image correspondante de cartographie par EDS permettant l'analyse de la distribution des éléments Ni et S. Les barres d'échelle représentent respectivement 300 µm et 100 µm.

Il est possible d'observer à la Figure 1(A), la présence de vagues à la surface du Film 1, et ce, après l'étape de séchage du film d'électrode positive. La Figure 1(B) confirme la présence de nickel (en vert) présent dans le matériau électrochimiquement actif de l'électrode positive (LiNbO_3 - NMC 622) et de soufre (en rouge) présent dans l'électrolyte solide ($\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ enrobé). La Figure 1 met également en évidence la présence d'agglomérats de sulfide à la surface du Film 1. Ceci indique que l'utilisation d'une solution de NBR dissout dans du *p*-xylène dans la suspension ne permet pas de disperser les particules d'électrolyte solide.

La Figure 2 montre en (A) une image par MEB du film d'électrode positive préparé à l'Exemple 3(b) (Film 2), et en (B) l'image correspondante de cartographie par EDS permettant l'analyse de la distribution des éléments Ni et S. Les barres d'échelle représentent 100 µm.

Il est possible d'observer à la Figure 2(A) l'absence de vagues à la surface du Film 2, et ce, après l'étape de séchage du film d'électrode positive. La Figure 2(B) confirme la présence de nickel (en vert) et de soufre (en rouge). La Figure 2 met également en évidence l'absence d'agglomérats de sulfide à la surface du Film 2. Ceci indique que l'utilisation d'une solution comprenant un mélange de polybutadiène et de polynorbornène (avec groupements -COOH) (80 : 20 en poids) dissout dans du THF dans la suspension permet de disperser adéquatement les particules d'électrolyte solide.

La Figure 3 montre en (A) une image par MEB du film d'électrode positive préparé à l'Exemple 3(c) (Film 3), et en (B) l'image correspondante de cartographie par EDS

permettant l'analyse de la distribution des éléments Ni et S. Les barres d'échelle représentent 100 µm.

Il est possible d'observer à la Figure 3(A) la présence de quelques vagues à la surface du Film 3, et ce, après l'étape de séchage du film d'électrode positive. La Figure 3(B) confirme la présence de nickel (en vert) et de soufre (en rouge). La Figure 3 met également en évidence la présence d'agglomérats de sulfide à la surface du Film 3. Ceci indique que l'utilisation d'une solution de SBS dissout dans du méthoxybenzène dans la suspension ne permet pas de disperser adéquatement les particules d'électrolyte solide.

La Figure 4 montre en (A) une image par MEB du film d'électrode positive préparé à l'Exemple 3(d) (Film 4), et en (B) l'image correspondante de cartographie par EDS permettant l'analyse de la distribution des éléments Ni et S. Les barres d'échelle représentent 100 µm.

Il est possible d'observer à la Figure 4(A) la présence de quelques vagues à la surface du Film 4, et ce, après l'étape de séchage du film d'électrode positive. La Figure 4(B) confirme la présence de nickel (en vert) et de soufre (en rouge). La Figure 4 met également en évidence la présence d'agglomérats de sulfide à la surface du Film 4. Ceci indique que l'utilisation d'une solution de polybutadiène dissout dans du THF dans la suspension ne permet pas de bien disperser les particules d'électrolyte solide dans le matériau d'électrode.

La Figure 5 montre en (A) une image par MEB du film d'électrode positive préparé à l'Exemple 3(e) (Film 5), et en (B) l'image correspondante de cartographie par EDS permettant l'analyse de la distribution des éléments Ni et S. Les barres d'échelle représentent 100 µm.

Il est possible d'observer à la Figure 5(A) l'absence de vagues à la surface du Film 5, et ce, après l'étape de séchage du film d'électrode positive. La Figure 5(B) confirme la présence de nickel (en vert) et de soufre (en rouge). La Figure 5 met également en évidence l'absence d'agglomérats de sulfide à la surface du Film 5. Ceci indique que l'utilisation d'une solution comprenant un mélange de polybutadiène et de polynorbornène (avec groupements -COOH) (80 : 20 en poids) dissout dans du THF dans la suspension permet de disperser adéquatement les particules d'électrolyte solide. Sans vouloir être lié par la théorie, ceci pourrait être lié à un effet de l'utilisation du polynorbornène modifié

avec des groupements -COOH. La dispersion semble être substantiellement favorisée par ce type de groupement et par le pont carbone lié à la structure même du polynorbornène. L'enrobage des particules de sulfide par des molécules ayant des liaisons doubles ou des liaisons triples semble améliorer substantiellement la dispersion via les interactions π - π et/ou répulsions polaires.

Les Figures 6 à 8 montrent en (A) des images par MEB des films d'électrode positive préparés respectivement aux Exemples 3(g) à 3(i) (Films 7 à 9), et en (B) une image MEB vue de dessus de ces mêmes films. Les barres d'échelle représentent 100 μ m.

Les Figures 6 à 8 montrent une bonne dispersion des composantes dans ces films d'électrode positive. Ceci indique que l'utilisation d'une solution comprenant un mélange de polybutadiène et de polynorbornène (avec groupements -COOH) dissout dans du THF permet de disperser adéquatement les particules de $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ enrobées et le matériau conducteur électronique de par des interactions π - π et répulsions polaires.

Exemple 5 – Propriétés électrochimiques

Les propriétés électrochimiques des films d'électrode positive préparés aux Exemples 3(a) à 3(j) ont été étudiées.

a) Configurations des cellules électrochimiques

Les cellules électrochimiques ont été assemblées selon la procédure suivante.

Des pastilles de 10 mm de diamètre ont été prélevées dans les films d'électrode positive préparés aux Exemples 3(a) à 3(j). Des électrolytes solides inorganiques de type céramique à base de sulfides $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ ont été préparés en plaçant 80 mg de céramique sur la surface des films d'électrode positive. Les pastilles de film d'électrode positive incluant la couche d'électrolyte solide inorganique ont ensuite été compressées sous une pression de 2,8 tonnes à l'aide d'une presse. Elles ont ensuite été assemblées, en boîte à gant, dans des boîtiers de pile bouton de type CR2032 face à des électrodes de lithium métallique de 10 mm de diamètre sur des collecteurs de courant en cuivre. Les cellules électrochimiques ont été assemblées selon les configurations présentées dans le Tableau 3.

Tableau 3. Configurations des cellules électrochimiques

Cellule	Film d'électrode positive	Électrode négative
Cellule 1	Film 1	Lithium métallique
Cellule 2	Film 2	Lithium métallique
Cellule 3	Film 3	Lithium métallique
Cellule 4	Film 4	Lithium métallique
Cellule 5	Film 5	Lithium métallique
Cellule 6	Film 6	Lithium métallique
Cellule 7	Film 7	Lithium métallique
Cellule 8	Film 8	Lithium métallique
Cellule 9	Film 9	Lithium métallique
Cellule 10	Film 10	Lithium métallique

b) Comportement des films d'électrode positive

Cet exemple illustre le comportement électrochimique des cellules électrochimiques assemblées à l'Exemple 5(a).

- 5 Les cellules électrochimiques assemblées à l'Exemple 5(a) ont été cyclées entre 4,3 V et 2,5 V vs Li/Li⁺. Les Cellules 1 à 5 ont été cyclées à une température de 50 °C et les Cellules 6 à 10 ont été cyclées à une température de 30 °C. Le cycle de formation a été effectué à un courant de charge et de décharge constant de C/15. Puis quatre cycles ont été effectués à un courant de charge et de décharge constant de C/10 suivis de quatre cycles à un courant de charge et de décharge constant de C/5. Finalement, les expériences de long cyclage ont été effectuées à un courant de charge et de décharge constant de C/3.

La Figure 9 montre un graphique de la capacité de décharge (mAh/g) et de l'efficacité coulombique (%) en fonction du nombre de cycles pour les Cellules 1 (■) et 2 (▲). Il est possible d'observer qu'il n'y a aucune différence substantielle de rétention de capacité pour les Cellules 1 et 2. En effet, les courbes sont substantiellement superposées pour le cyclage à 50 °C des Cellules 1 et 2.

La Figure 10 montre un graphique du potentiel moyen en charge et en décharge (V) en fonction du nombre de cycles pour les Cellules 1 (■) et 2 (▲). Il est possible d'observer que la Cellule 2 comprenant un mélange de polybutadiène et de polynorbornène (avec groupements -COOH) (80 : 20 en poids) en tant que liant permet d'obtenir une polarisation plus faible lors des expériences de long cyclage à une température de 50 °C et un courant de charge et de décharge constant de C/3. Il est également possible d'observer une meilleure stabilité en décharge avec le mélange de polybutadiène et de polynorbornène

(avec groupements -COOH) (80 : 20 en poids). Ainsi, ce mélange de polymères assure une meilleure dispersion des composantes de l'électrode et donc une meilleure percolation ionique et électronique desdites composantes sans affecter substantiellement les transferts de charge.

- 5 La Figure 11 montre un graphique de la capacité de décharge et de l'efficacité coulombique en fonction du nombre de cycles pour les Cellules 3 (■), 4 (●) et 5 (▲). Il est possible d'observer que la rétention de capacité à une température de 50 °C et à C/3 est améliorée lorsque le polybutadiène est utilisé en combinaison avec du styrène ou du polynorbornène en tant que liant. En effet, les Cellules 3 et 5 comprenant respectivement
- 10 un copolymère de styrène et de butadiène (styrène-butadiène-styrène (SBS)) et un mélange de polybutadiène et de polynorbornène présentent une amélioration de la rétention de capacité par rapport à la Cellule 4 contenant du polybutadiène.

- La Figure 12 montre un graphique du potentiel moyen en charge et en décharge en fonction du nombre de cycles (lié à la Figure 11) pour les Cellules 3 (■), 4 (●) et 5 (▲). Il
- 15 est possible d'observer que les Cellules 3 et 5 permettent d'obtenir une polarisation améliorée lors des expériences de long cyclage par rapport à la Cellule 4. Ceci peut être attribué à l'effet cohésif apporté par le styrène ou le polynorbornène, et donc, confirme l'effet positif et dispersif lié à l'utilisation du polynorbornène. Sa complémentarité avec un polymère plus élastique permet donc d'assurer une cohésion en cyclage tout en
- 20 permettant une respirabilité du système.

La Figure 13 montre un graphique de la capacité de décharge et de l'efficacité coulombique en fonction du nombre de cycles, et en (B) un graphique du potentiel moyen en charge et en décharge en fonction du nombre de cycles pour les Cellules 6 (■), 7 (▲), 8 (●), 9 (▼) et 10 (★).

- 25 La Figure 14 montre un graphique du potentiel moyen en charge et en décharge en fonction du nombre de cycles lié à la Figure 13 pour les Cellules 6 (■), 7 (▲), 8 (●), 9 (▼) et 10 (★).

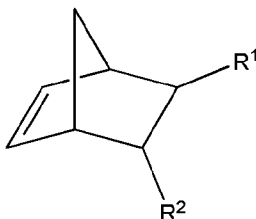
- La rétention de capacité en cyclage à C/3 et 30 °C est peu impactée par le changement de formulation dans la mesure où il y a un polymère qui peut apporter un effet cohésif
- 30 (styrène ou polynorbornène).

Une plus faible polarisation peut être observée pour le film d'électrode positive comprenant un mélange de polybutadiène et de polynorbornène (60 : 40 en poids) (Film 9) en tant que liant, et ce, surtout en charge. Ceci peut être attribué à l'effet dispersif du polynorbornène par les groupements -COOH et par le pont carbone qu'il possède, couplé
5 aux interactions répulsives et π - π des carbones modifiés par des groupements polaires et l'enrobage des particules de sulfide par des espèces organiques possédant des doubles ou des triples liaisons. Le caractère cohésif apporté par l'augmentation du taux de polynorbornène vs polybutadiène permet d'assurer une stabilité en cyclage tout en maintenant les particules et le contact entre ces particules, alors que le polybutadiène
10 permet d'absorber les variations de volume du matériau actif en cyclage.

Plusieurs modifications pourraient être effectuées à l'un ou l'autre des modes de réalisations décrits ci-dessus sans sortir du cadre de la présente invention telle qu'envisagée. Les références, brevets ou documents de littérature scientifique référés dans la présente demande sont incorporés ici par référence dans leur intégralité et à
15 toutes fins.

REVENDICATIONS

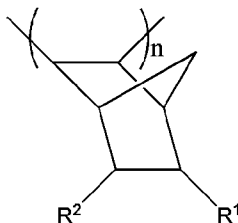
1. Une composition de liant comprenant un mélange comprenant un polymère basé sur le polybutadiène et un polymère basé sur le polynorbornène comprenant des unités monomères à base de norbornène dérivées de la polymérisation d'un composé de Formule I :



Formule I

dans laquelle,

- R¹ et R² sont indépendamment et à chaque occurrence choisis parmi un atome d'hydrogène, un groupement carboxyle (-COOH), un groupement acide sulfonique (-SO₃H), un groupement hydroxyle (-OH), un atome de fluor et un atome de chlore.
2. Composition de liant selon la revendication 1, dans laquelle le polymère basé sur le polynorbornène est un polymère de Formule II :



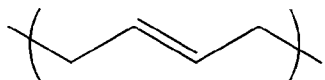
Formule II

dans laquelle,

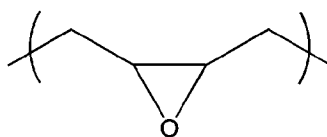
- R¹ et R² sont tels que définis à la revendication 1, et n est un nombre entier naturel choisi de sorte que le poids moléculaire moyen en masse du polymère de Formule II soit compris entre environ 10 000 g/mol et environ 100 000 g/mol, bornes supérieures et inférieures incluses.
3. Composition de liant selon la revendication 2, dans laquelle le poids moléculaire moyen en masse du polymère de Formule II est compris entre environ 12 000 g/mol et environ 85 000 g/mol, ou entre environ 15 000 g/mol et environ 75 000 g/mol, ou

entre environ 20 000 g/mol et environ 65 000 g/mol, ou entre environ 25 000 g/mol et environ 55 000 g/mol, ou entre environ 25 000 g/mol et environ 50 000 g/mol, bornes supérieures et inférieures incluses.

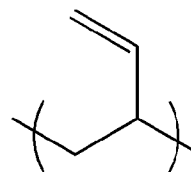
4. Composition de liant selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans laquelle
5 R^1 et R^2 sont indépendamment et à chaque occurrence choisis parmi un atome d'hydrogène et un groupement -COOH.
5. Composition de liant selon la revendication 4, dans laquelle R^1 est un groupement -COOH et R^2 est un atome d'hydrogène.
6. Composition de liant selon la revendication 4, dans laquelle R^1 et R^2 sont tous les
10 deux des groupements -COOH.
7. Composition de liant selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans laquelle le polymère basé sur le polybutadiène est du polybutadiène.
8. Composition de liant selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans laquelle
15 le polymère basé sur le polybutadiène est choisi parmi les polybutadiènes époxydés.
9. Composition de liant selon la revendication 8, dans laquelle le polybutadiène époxydé comprend des unités répétitives de Formules III, IV et V :



Formule III



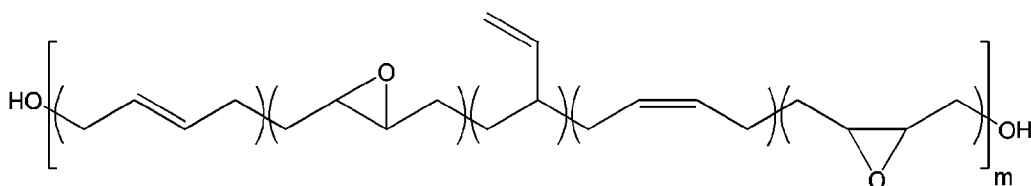
Formule IV



Formule V

20 et deux groupes terminaux hydroxyles.

10. Composition de liant selon la revendication 9, dans laquelle le polybutadiène époxydé est de Formule VI :



Formule VI

dans laquelle,

5 m est un nombre entier naturel choisi de sorte que le poids moléculaire moyen en masse du polybutadiène époxydé de Formule VI soit compris entre environ 1 000 g/mol et environ 1 500 g/mol, bornes supérieures et inférieures incluses; et

le poids équivalent d'époxyde est compris entre environ 100 g/mol et environ 600 g/mol, bornes supérieures et inférieures incluses.

11. Composition de liant selon la revendication 10, dans laquelle le poids moléculaire moyen en masse du polybutadiène époxydé de Formule VI est d'environ 1 300 g/mol.
12. Composition de liant selon la revendication 10 ou 11, dans laquelle le poids équivalent d'époxyde est compris entre environ 210 g/mol et environ 550 g/mol, bornes supérieures et inférieures incluses.
13. Composition de liant selon l'une quelconque des revendications 10 à 12, dans laquelle le polybutadiène époxydé de Formule VI est une résine Poly bd^{MC} 600E ayant un poids moléculaire moyen en masse d'environ 1 300 g/mol et un poids équivalent d'époxyde compris entre environ 400 g/mol et environ 500 g/mol, bornes supérieures et inférieures incluses.
14. Composition de liant selon l'une quelconque des revendications 10 à 12, dans laquelle le polybutadiène époxydé de Formule VI est une résine Poly bd^{MC} 605E ayant un poids moléculaire moyen en masse d'environ 1 300 g/mol et un poids équivalent d'époxyde compris entre environ 260 g/mol et environ 330 g/mol, bornes supérieures et inférieures incluses.

15. Composition de liant selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, dans laquelle le rapport pondéral polymère basé sur le polybutadiène : polymère basé sur le polynorbornène est compris dans l'intervalle allant d'environ 6:1 à environ 2:3, bornes supérieures et inférieures incluses.
- 5 16. Composition de liant selon la revendication 15, dans laquelle le rapport pondéral est compris dans l'intervalle allant d'environ 5,5:1 à environ 2:3, ou allant d'environ 5:1 à environ 2:3, ou allant d'environ 4,5:1 à environ 2:3, ou allant d'environ 4:1 à environ 2:3, ou allant d'environ 6:1 à environ 1:1, ou allant d'environ 5,5:1 à environ 1:1, ou allant d'environ 5:1 à environ 1:1, ou allant d'environ 4,5:1 à environ 1:1, ou allant d'environ 4:1 à environ 1:1, bornes supérieures et inférieures incluses.
- 10
17. Composition de liant selon la revendication 16, dans laquelle le rapport pondéral est compris dans l'intervalle allant d'environ 4:1 à environ 1:1, bornes supérieures et inférieures incluses.
18. Composition de liant selon l'une quelconque des revendications 1 à 17, comprenant en outre au moins un solvant.
- 15
19. Composition de liant selon la revendication 18, dans laquelle le solvant est un solvant aprotique.
20. Composition de liant selon la revendication 19, dans laquelle le solvant aprotique est choisi parmi le groupe constitué du dichlorométhane (DCM), N,N-diméthylformamide (DMF), du carbonate de diéthyle (DEC), du N,N-diméthylacétamide (DMAC), du N-méthyl-2-pyrrolidone (NMP), du dioxolane, du dioxane, du toluène, du benzène, du méthoxybenzène, des dérivés de benzène, du tétrahydrofurane (THF), et d'une combinaison miscible d'au moins deux de ceux-ci.
- 20
21. Composition de liant selon la revendication 19 ou 20, dans laquelle le solvant polaire aprotique est le THF, un mélange comprenant du THF et du méthoxybenzène, un mélange comprenant du toluène et du THF, un mélange comprenant du toluène et du DEC, un mélange comprenant du toluène et de DMAC, un mélange comprenant du *p*-xylène et du THF, un mélange comprenant du *m*-xylène et du THF, un mélange comprenant du *o*-xylène et du THF, un mélange comprenant du *p*-xylène et du DEC,
- 25

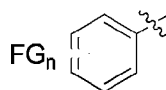
un mélange comprenant du *m*-xylène et du DEC, un mélange comprenant du *o*-xylène et du DEC, ou un mélange comprenant du toluène et du méthoxybenzène.

22. Composition de liant selon l'une quelconque des revendications 19 à 21, dans laquelle le solvant polaire aprotique est le THF, ou un mélange comprenant du THF et du méthoxybenzène.
23. Un liant comprenant une composition de liant telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 22.
24. Liant selon la revendication 23, lequel est utilisé dans un matériau d'électrode.
25. Un matériau d'électrode comprenant un matériau électrochimiquement actif et une composition de liant telle que définie aux revendications 1 à 22 ou un liant tel que défini à la revendication 23.
26. Matériau d'électrode selon la revendication 25, dans lequel le matériau électrochimiquement actif est choisi parmi un oxyde de métal, un sulfure de métal, un oxysulfure de métal, un phosphate de métal, un fluorophosphate de métal, un oxyfluorophosphate de métal, un sulfate de métal, un halogénure de métal, un fluorure de métal, du soufre, du sélénium et une combinaison d'au moins deux de ceux-ci.
27. Matériau d'électrode selon la revendication 26, dans lequel le métal du matériau électrochimiquement actif est choisi parmi le titane (Ti), le fer (Fe), le manganèse (Mn), le vanadium (V), le nickel (Ni), le cobalt (Co), l'aluminium (Al), le chrome (Cr), le cuivre (Cu), le zirconium (Zr), le niobium (Nb) et une combinaison d'au moins deux de ceux-ci.
28. Matériau d'électrode selon la revendication 26, dans lequel le matériau électrochimiquement actif comprend en outre un métal alcalin ou alcalino-terreux choisi parmi le lithium (Li), le sodium (Na), le potassium (K) et le magnésium (Mg).
29. Matériau d'électrode selon l'une quelconque des revendications 26 à 28, dans lequel le matériau électrochimiquement actif est un oxyde de métal et de lithium.

30. Matériau d'électrode selon la revendication 29, dans lequel l'oxyde de métal et de lithium est un oxyde mixte de lithium, de nickel, de manganèse et de cobalt (NCM).
31. Matériau d'électrode selon l'une quelconque des revendications 26 à 28, dans lequel le matériau électrochimiquement actif est un phosphate de métal lithié.
- 5 32. Matériau d'électrode selon la revendication 31, dans lequel le phosphate de métal lithié est le phosphate de fer lithié.
33. Matériau d'électrode selon la revendication 25, dans lequel le matériau électrochimiquement actif est choisi parmi un métal non-alcalin ou non-alcalino-terreux, un composé intermétallique, un oxyde de métal, un nitrure de métal, un phosphore de métal, un phosphate de métal, un halogénure de métal, un fluorure de métal, un sulfure de métal, un oxysulfure de métal, un carbone, du silicium (Si),
10 un composite silicium-carbone (Si-C), un oxyde de silicium (SiO_x), un composite oxyde de silicium-carbone ($\text{SiO}_x\text{-C}$), de l'étain (Sn), un composite étain-carbone (Sn-C), un oxyde d'étain (SnO_x), un composite oxyde d'étain-carbone ($\text{SnO}_x\text{-C}$), et une
15 combinaison d'au moins deux de ceux-ci.
34. Matériau d'électrode selon l'une quelconque des revendications 25 à 33, dans lequel le matériau électrochimiquement actif comprend en outre un élément dopant.
35. Matériau d'électrode selon l'une quelconque des revendications 25 à 34, dans lequel le matériau électrochimiquement actif est sous forme de particules.
- 20 36. Matériau d'électrode selon la revendication 35, dans lequel les particules de matériau électrochimiquement actif comprennent en outre un matériau d'enrobage.
37. Matériau d'électrode selon la revendication 36, dans lequel le matériau d'enrobage est choisi parmi Li_2SiO_3 , $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, LiTaO_3 , LiAlO_2 , $\text{Li}_2\text{O-ZrO}_2$, LiNbO_3 , d'autres matériaux similaires et une combinaison d'au moins deux de ceux-ci.
- 25 38. Matériau d'électrode selon la revendication 37, dans lequel le matériau d'enrobage est le LiNbO_3 .
39. Matériau d'électrode selon la revendication 36, dans lequel le matériau d'enrobage est un matériau conducteur électronique.

40. Matériau d'électrode selon la revendication 39, dans lequel le matériau conducteur électronique est du carbone.
41. Matériau d'électrode selon l'une quelconque des revendications 25 à 40, lequel comprend en outre un matériau conducteur électronique.
- 5 42. Matériau d'électrode selon la revendication 41, dans lequel le matériau conducteur électronique est choisi parmi le groupe constitué du noir de carbone, du noir d'acétylène, du graphite, du graphène, des fibres de carbone, des nanofibres de carbone, des nanotubes de carbones, et d'une combinaison d'au moins deux de ceux-ci.
- 10 43. Matériau d'électrode selon la revendication 41 ou 42, dans lequel le matériau conducteur électronique est du noir de carbone.
44. Matériau d'électrode selon l'une quelconque des revendications 41 à 43, dans lequel la surface dudit matériau conducteur électronique est greffée avec au moins un groupement aryle de Formule VII :

15



Formule VII

dans laquelle,

- FG est un groupement fonctionnel hydrophile; et n est un nombre entier naturel compris dans l'intervalle allant de 1 à 5, de préférence n est compris dans l'intervalle allant de 1 à 3, de préférence n est 1 ou 2, ou plus préférentiellement n est 1.
- 20 45. Matériau d'électrode selon la revendication 44, dans lequel le groupe fonctionnel hydrophile est un groupement fonctionnel acide carboxylique ou acide sulfonique.
46. Matériau d'électrode selon la revendication 45, dans lequel le groupement aryle de Formule VII est l'acide p-benzoïque ou l'acide p-benzènesulfonique.
- 25 47. Matériau d'électrode selon l'une quelconque des revendications 25 à 46, lequel comprend en outre un additif.

48. Matériau d'électrode selon la revendication 47, dans lequel l'additif est choisi parmi les matériaux conducteurs ioniques, les particules inorganiques, les particules de verre ou de vitrocéramique, les particules de céramique, les nano céramiques, les sels et une combinaison d'au moins deux de ceux-ci.
- 5 49. Matériau d'électrode selon la revendication 47 ou 48, dans lequel l'additif comprend des particules de céramique, de verre ou de vitrocéramique à base de fluorure, de phosphore, de soufre, d'oxysulfure ou d'oxyde.
50. Matériau d'électrode selon l'une quelconque des revendications 47 à 49, dans lequel l'additif est choisi parmi les composés de type LISICON, thio-LISICON, argyrodites, 10 grenats, NASICON, pérovskites, les oxydes, les sulfures, les oxysulfures, les phosphures, les fluorures, de forme cristalline et/ou amorphe, et une combinaison d'au moins deux de ceux-ci.
51. Matériau d'électrode selon l'une quelconque des revendications 47 à 50, dans lequel l'additif est choisi parmi les composés inorganiques de formules :
- 15
- MLZO (par exemple, $M_7La_3Zr_2O_{12}$, $M_{(7-a)}La_3Zr_2Al_bO_{12}$, $M_{(7-a)}La_3Zr_2Ga_bO_{12}$, $M_{(7-a)}La_3Zr_{(2-b)}Ta_bO_{12}$, et $M_{(7-a)}La_3Zr_{(2-b)}Nb_bO_{12}$);
 - MLTaO (par exemple, $M_7La_3Ta_2O_{12}$, $M_5La_3Ta_2O_{12}$, et $M_6La_3Ta_{1.5}Y_{0.5}O_{12}$);
 - MLSnO (par exemple, $M_7La_3Sn_2O_{12}$);
 - MAGP (par exemple, $M_{1+a}Al_aGe_{2-a}(PO_4)_3$);

20

 - MATP (par exemple, $M_{1+a}Al_aTi_{2-a}(PO_4)_3$);
 - MLTiO (par exemple, $M_{3a}La_{(2/3-a)}TiO_3$);
 - MZP (par exemple, $M_aZr_b(PO_4)_c$);
 - MCZP (par exemple, $M_aCa_bZr_c(PO_4)_d$);
 - MGPS (par exemple, $M_aGe_bP_cS_d$ tel que $M_{10}GeP_2S_{12}$);

25

 - MGPSO (par exemple, $M_aGe_bP_cS_dO_e$);
 - MSiPS (par exemple, $M_aSi_bP_cS_d$ tel que $M_{10}SiP_2S_{12}$);
 - MSiPSO (par exemple, $M_aSi_bP_cS_dO_e$);
 - MSnPS (par exemple, $M_aSn_bP_cS_d$ tel que $M_{10}SnP_2S_{12}$);
 - MSnPSO (par exemple, $M_aSn_bP_cS_dO_e$);

30

 - MPS (par exemple, $M_aP_bS_c$ tel que $M_7P_3S_{11}$);
 - MPSO (par exemple, $M_aP_bS_cO_d$);
 - MZPS (par exemple, $M_aZn_bP_cS_d$);

- MZPSO (par exemple, $M_aZn_bP_cS_dO_e$);
- $xM_2S-yP_2S_5$;
- $xM_2S-yP_2S_5-zMX$;
- $xM_2S-yP_2S_5-zP_2O_5$;
- 5 - $xM_2S-yP_2S_5-zP_2O_5-wMX$;
- $xM_2S-yM_2O-zP_2S_5$;
- $xM_2S-yM_2O-zP_2S_5-wMX$;
- $xM_2S-yM_2O-zP_2S_5-wP_2O_5$;
- $xM_2S-yM_2O-zP_2S_5-wP_2O_5-vMX$;
- 10 - $xM_2S-ySiS_2$;
- MPSX (par exemple, $M_aP_bS_cX_d$ tel que $M_7P_3S_{11}X$, $M_7P_2S_8X$, et M_6PS_5X);
- MPSOX (par exemple, $M_aP_bS_cO_dX_e$);
- MGPSX (par exemple, $M_aGe_bP_cS_dX_e$);
- MGPSOX (par exemple, $M_aGe_bP_cS_dO_eX_f$);
- 15 - MSiPSX (par exemple, $M_aSi_bP_cS_dX_e$);
- MSiPSOX (par exemple, $M_aSi_bP_cS_dO_eX_f$);
- MSnPSX (par exemple, $M_aSn_bP_cS_dX_e$);
- MSnPSOX (par exemple, $M_aSn_bP_cS_dO_eX_f$);
- MZPSX (par exemple, $M_aZn_bP_cS_dX_e$);
- 20 - MZPSOX (par exemple, $M_aZn_bP_cS_dO_eX_f$);
- M_3OX ;
- M_2HOX ;
- M_3PO_4 ;
- M_3PS_4 ; et
- 25 - $M_aPO_bN_c$ (où $a = 2b + 3c - 5$);

dans lesquelles :

- M est un ion de métal alcalin, un ion de métal alcalino-terreux ou une combinaison de ceux-ci, et dans lesquelles lorsque M comprend un ion de métal alcalino-terreux, alors le nombre de M est ajusté pour atteindre l'électroneutralité;
- 30 X est choisi parmi F, Cl, Br, I ou une combinaison d'au moins deux de ceux-ci;
- a, b, c, d, e et f sont des nombres différents de zéro et sont, indépendamment dans chaque formule, sélectionnés pour atteindre l'électroneutralité; et

v, w, x, y et z sont des nombres différents de zéro et sont, indépendamment dans chaque formule, sélectionnés pour obtenir un composé stable.

52. Matériau d'électrode selon la revendication 51, dans lequel M est choisi parmi Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Ba et une combinaison d'au moins deux de ceux-ci.
- 5 53. Matériau d'électrode selon la revendication 52, dans lequel M est Li.
54. Matériau d'électrode selon l'une quelconque des revendications 47 à 53, dans lequel l'additif est choisi parmi les composés inorganiques de type argyrodites de formule $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$, dans laquelle X est Cl, Br, I ou une combinaison d'au moins deux de ceux-ci.
- 10 55. Matériau d'électrode selon l'une quelconque des revendications 47 à 54, dans lequel l'additif est le $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$.
56. Une électrode comprenant le matériau d'électrode tel que défini à l'une quelconque des revendications 25 à 55 sur un collecteur de courant.
57. Une électrode autosupportée comprenant le matériau d'électrode tel que défini à l'une quelconque des revendications 25 à 55.
- 15 58. Une cellule électrochimique comprenant une électrode négative, une électrode positive et un électrolyte, dans laquelle au moins l'une de l'électrode positive ou de l'électrode négative est telle que définie à la revendication 56 ou 57 ou comprend un matériau d'électrode tel que défini à l'une quelconque des revendications 25 à 55.
- 20 59. Cellule électrochimique selon la revendication 58, dans laquelle l'électrolyte est un électrolyte liquide comprenant un sel dans un solvant.
60. Cellule électrochimique selon la revendication 58, dans laquelle l'électrolyte est un électrolyte en gel comprenant un sel dans un solvant et éventuellement un polymère solvant.
- 25 61. Cellule électrochimique selon la revendication 58, dans laquelle l'électrolyte est un électrolyte polymère solide comprenant un sel dans un polymère solvant.

62. Cellule électrochimique selon la revendication 58, dans laquelle l'électrolyte est un électrolyte solide hybride polymère-céramique.
63. Cellule électrochimique selon la revendication 58, dans laquelle l'électrolyte comprend un matériau d'électrolyte solide inorganique.
- 5 64. Cellule électrochimique selon la revendication 63, dans laquelle le matériau d'électrolyte solide inorganique comprend des particules de céramique, de verre ou de vitrocéramique à base de fluorure, de phosphore, de sulfure, d'oxysulfure ou d'oxyde.
- 10 65. Cellule électrochimique selon la revendication 63 ou 64, dans laquelle le matériau d'électrolyte solide inorganique est choisi parmi les composés de type LISICON, thio-LISICON, argyrodites, grenats, NASICON, pérovskites, les oxydes, les sulfures, les oxysulfures, les phosphures, les fluorures, de forme cristalline et/ou amorphe, et une combinaison d'au moins deux de ceux-ci.
- 15 66. Cellule électrochimique selon l'une quelconque des revendications 63 à 65, dans laquelle le matériau d'électrolyte solide inorganique est choisi parmi les composés inorganiques de formules :
- MLZO (par exemple, $M_7La_3Zr_2O_{12}$, $M_{(7-a)}La_3Zr_2Al_bO_{12}$, $M_{(7-a)}La_3Zr_2Ga_bO_{12}$, $M_{(7-a)}La_3Zr_{(2-b)}Ta_bO_{12}$, et $M_{(7-a)}La_3Zr_{(2-b)}Nb_bO_{12}$);
 - MLTaO (par exemple, $M_7La_3Ta_2O_{12}$, $M_5La_3Ta_2O_{12}$, et $M_6La_3Ta_{1.5}Y_{0.5}O_{12}$);
 - 20 - MLSnO (par exemple, $M_7La_3Sn_2O_{12}$);
 - MAGP (par exemple, $M_{1+a}Al_aGe_{2-a}(PO_4)_3$);
 - MATP (par exemple, $M_{1+a}Al_aTi_{2-a}(PO_4)_3$);
 - MLTiO (par exemple, $M_{3a}La_{(2/3-a)}TiO_3$);
 - MZP (par exemple, $M_aZr_b(PO_4)_c$);
 - 25 - MCZP (par exemple, $M_aCa_bZr_c(PO_4)_d$);
 - MGPS (par exemple, $M_aGe_bP_cS_d$ tel que $M_{10}GeP_2S_{12}$);
 - MGPSO (par exemple, $M_aGe_bP_cS_dO_e$);
 - MSiPS (par exemple, $M_aSi_bP_cS_d$ tel que $M_{10}SiP_2S_{12}$);
 - MSiPSO (par exemple, $M_aSi_bP_cS_dO_e$);
 - 30 - MSnPS (par exemple, $M_aSn_bP_cS_d$ tel que $M_{10}SnP_2S_{12}$);
 - MSnPSO (par exemple, $M_aSn_bP_cS_dO_e$);

- MPS (par exemple, $M_aP_bS_c$ tel que $M_7P_3S_{11}$);
- MPSO (par exemple, $M_aP_bS_cO_d$);
- MZPS (par exemple, $M_aZn_bP_cS_d$);
- MZPSO (par exemple, $M_aZn_bP_cS_dO_e$);
- 5 - $xM_2S-yP_2S_5$;
- $xM_2S-yP_2S_5-zMX$;
- $xM_2S-yP_2S_5-zP_2O_5$;
- $xM_2S-yP_2S_5-zP_2O_5-wMX$;
- $xM_2S-yM_2O-zP_2S_5$;
- 10 - $xM_2S-yM_2O-zP_2S_5-wMX$;
- $xM_2S-yM_2O-zP_2S_5-wP_2O_5$;
- $xM_2S-yM_2O-zP_2S_5-wP_2O_5-vMX$;
- $xM_2S-ySiS_2$;
- MPSX (par exemple, $M_aP_bS_cX_d$ tel que $M_7P_3S_{11}X$, $M_7P_2S_8X$, et M_6PS_5X);
- 15 - MPSOX (par exemple, $M_aP_bS_cO_dX_e$);
- MGPSX (par exemple, $M_aGe_bP_cS_dX_e$);
- MGPSOX (par exemple, $M_aGe_bP_cS_dO_eX_f$);
- MSiPSX (par exemple, $M_aSi_bP_cS_dX_e$);
- MSiPSOX (par exemple, $M_aSi_bP_cS_dO_eX_f$);
- 20 - MSnPSX (par exemple, $M_aSn_bP_cS_dX_e$);
- MSnPSOX (par exemple, $M_aSn_bP_cS_dO_eX_f$);
- MZPSX (par exemple, $M_aZn_bP_cS_dX_e$);
- MZPSOX (par exemple, $M_aZn_bP_cS_dO_eX_f$);
- M_3OX ;
- 25 - M_2HOX ;
- M_3PO_4 ;
- M_3PS_4 ; et
- $M_aPO_bN_c$ (où $a = 2b + 3c - 5$);

dans lesquelles :

- 30 M est un ion de métal alcalin, un ion de métal alcalino-terreux ou une combinaison de ceux-ci, et dans lesquelles lorsque M comprend un ion de métal alcalino-terreux, alors le nombre de M est ajusté pour atteindre l'électroneutralité;

X est choisi parmi F, Cl, Br, I ou une combinaison d'au moins deux de ceux-ci;

a, b, c, d, e et f sont des nombres différents de zéro et sont, indépendamment dans chaque formule, sélectionnés pour atteindre l'électroneutralité; et

v, w, x, y et z sont des nombres différents de zéro et sont, indépendamment dans chaque formule, sélectionnés pour obtenir un composé stable.

- 5 67. Cellule électrochimique selon la revendication 66, dans laquelle M est choisi parmi Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Ba et une combinaison d'au moins deux de ceux-ci.
68. Cellule électrochimique selon la revendication 67, dans laquelle M est Li.
- 10 69. Cellule électrochimique selon l'une quelconque des revendications 63 à 68, dans laquelle le matériau d'électrolyte solide inorganique est choisi parmi les composés inorganiques de type argyrodites de formule $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$, dans laquelle X est Cl, Br, I ou une combinaison d'au moins deux de ceux-ci.
70. Cellule électrochimique selon l'une quelconque des revendications 63 à 69, dans laquelle le matériau d'électrolyte solide inorganique est le $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$.
- 15 71. Cellule électrochimique selon l'une quelconque des revendications 58 à 70, dans laquelle l'électrode négative comprend un matériau électrochimiquement actif comprenant un métal alcalin, un métal alcalino-terreux, un alliage comprenant au moins un métal alcalin ou alcalino-terreux, un métal non-alcalin et non-alcalino-terreux, un alliage ou un composé intermétallique.
- 20 72. Cellule électrochimique selon la revendication 71, dans laquelle le matériau électrochimiquement actif de l'électrode négative comprend du lithium métallique ou un alliage incluant du lithium métallique.
- 25 73. Cellule électrochimique selon la revendication 71 ou 72, dans laquelle le matériau électrochimiquement actif de l'électrode négative est sous forme de film ayant une épaisseur comprise dans l'intervalle allant d'environ 5 μm à environ 500 μm , bornes supérieures et inférieures incluses.
74. Cellule électrochimique selon la revendication 73, dans laquelle l'épaisseur du film de matériau électrochimiquement actif de l'électrode négative est comprise dans

l'intervalle allant d'environ 10 μm à environ 100 μm , bornes supérieures et inférieures incluses.

- 5 75. Cellule électrochimique selon l'une quelconque des revendications 58 à 70, dans laquelle l'électrode positive est pré-lithié et l'électrode négative est substantiellement exempte de lithium.
76. Cellule électrochimique selon l'une quelconque des revendications 75, dans laquelle l'électrode négative est lithiée *in situ* lors du cyclage de ladite cellule électrochimique.
- 10 77. Un accumulateur électrochimique comprenant au moins une cellule électrochimique telle que définie à l'une quelconque des revendications 58 à 76.
78. Accumulateur électrochimique selon la revendication 77, dans lequel ledit accumulateur électrochimique est une batterie choisie parmi une batterie au lithium, une batterie lithium-ion, une batterie au sodium, une batterie sodium-ion, une batterie au magnésium et une batterie magnésium-ion.
- 15 79. Accumulateur électrochimique selon la revendication 78, dans lequel ladite batterie est une batterie au lithium ou une batterie lithium-ion.
80. Accumulateur électrochimique selon la revendication 78, dans lequel ledit accumulateur électrochimique est une batterie dite tout solide.

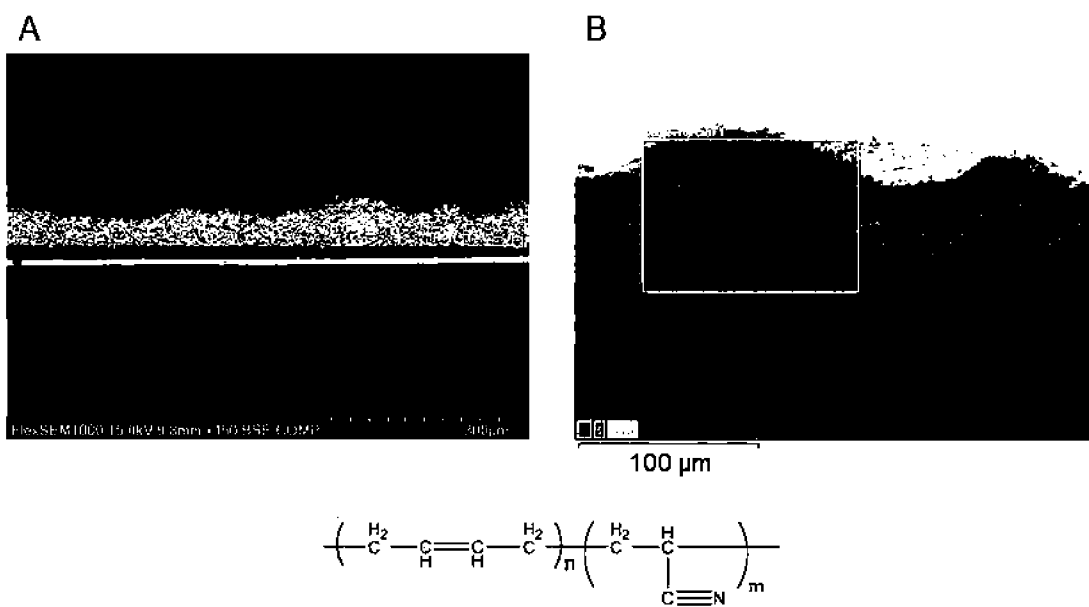


Figure 1

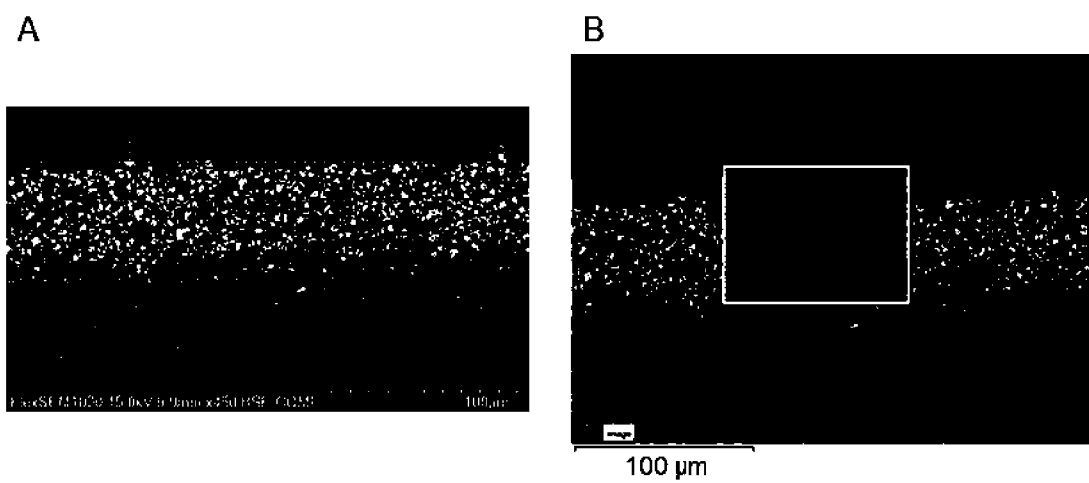


Figure 2

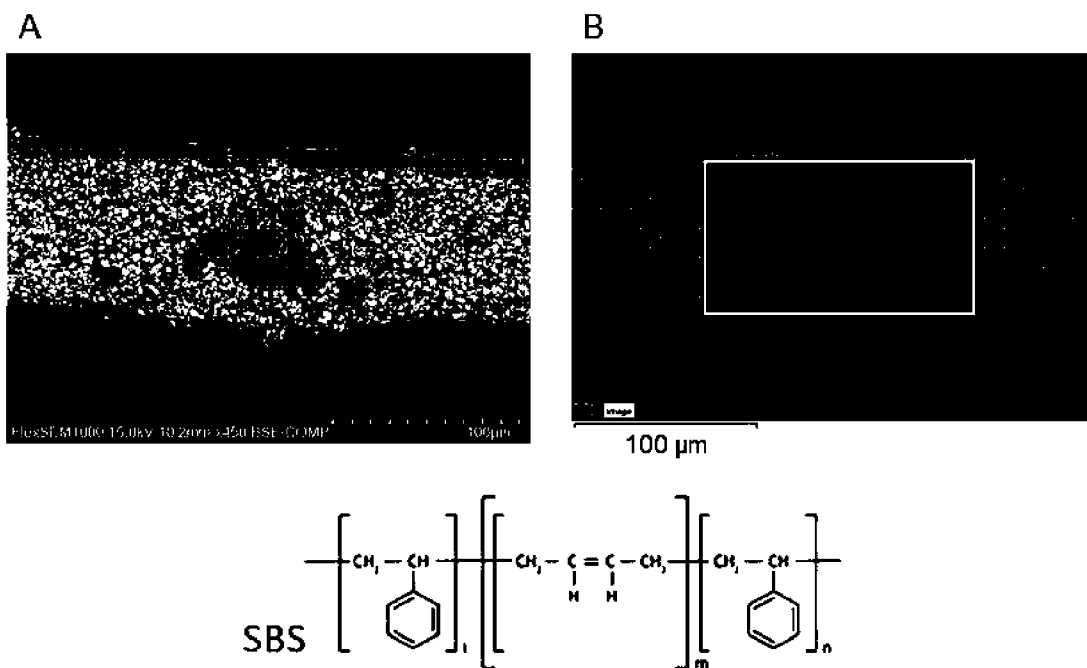


Figure 3

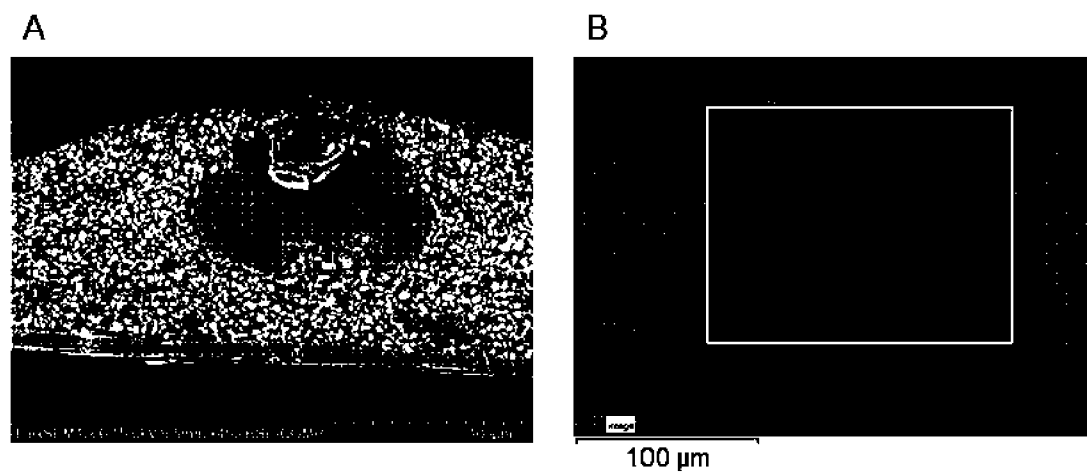


Figure 4

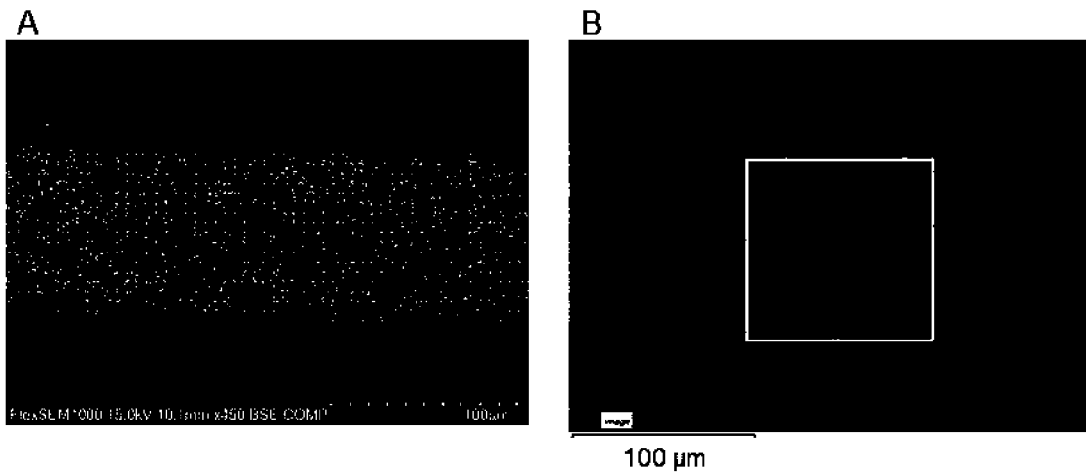


Figure 5

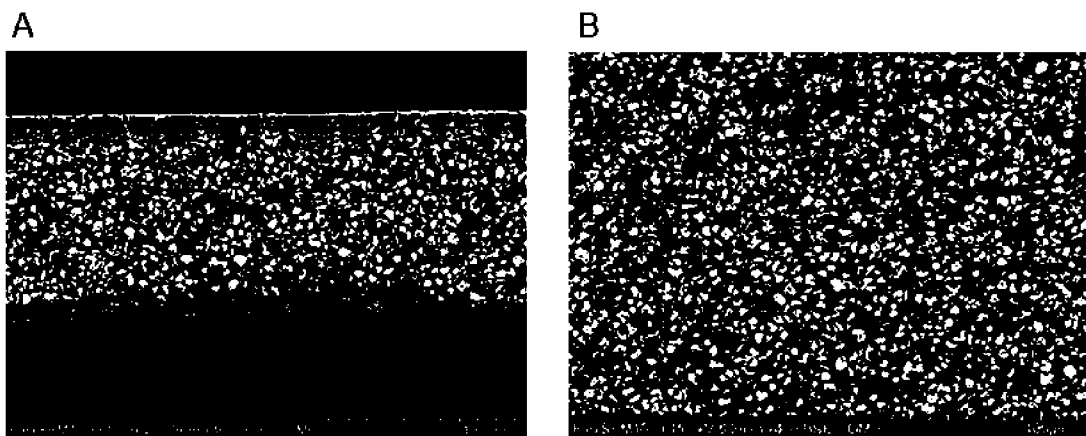


Figure 6

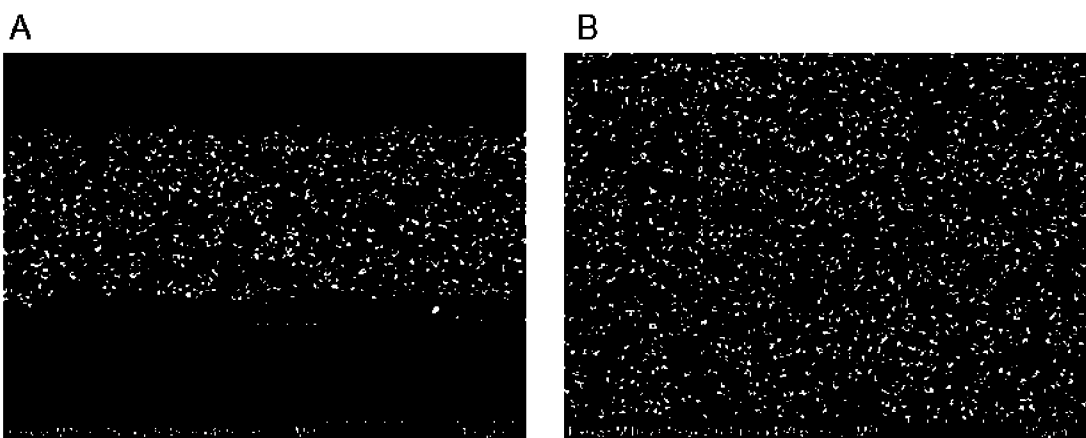


Figure 7

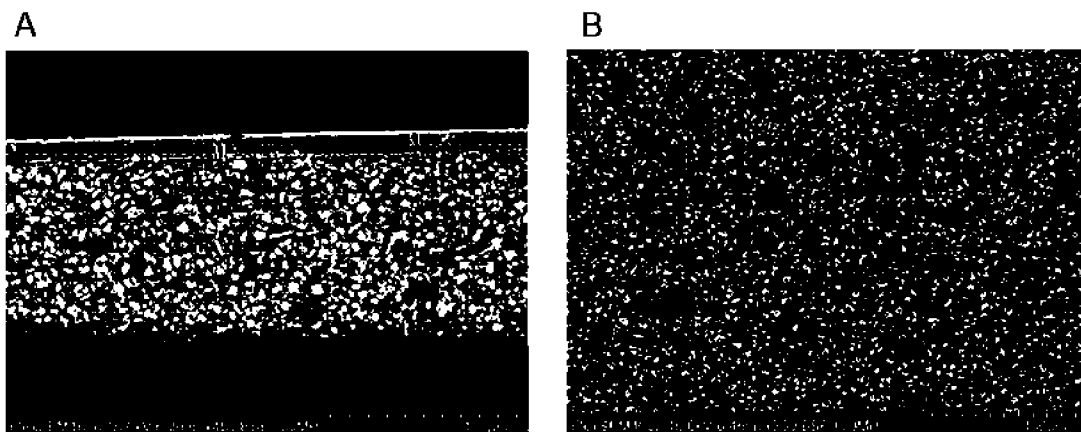


Figure 8

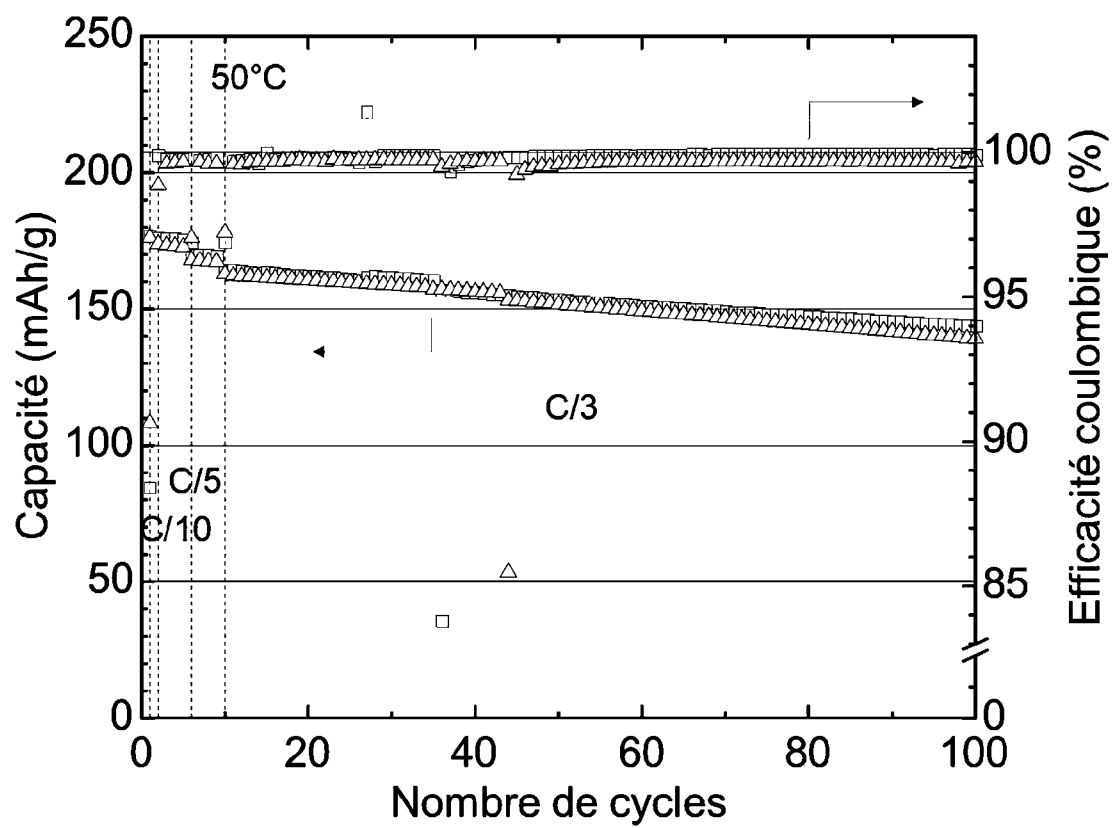


Figure 9

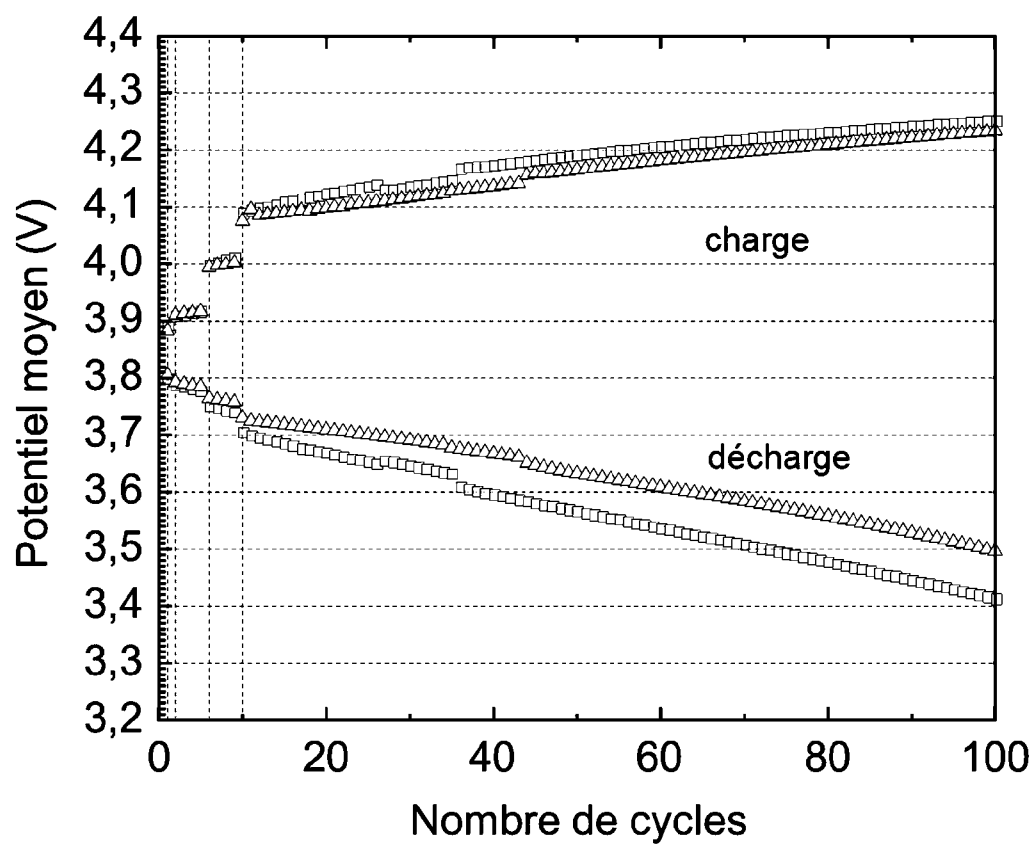


Figure 10

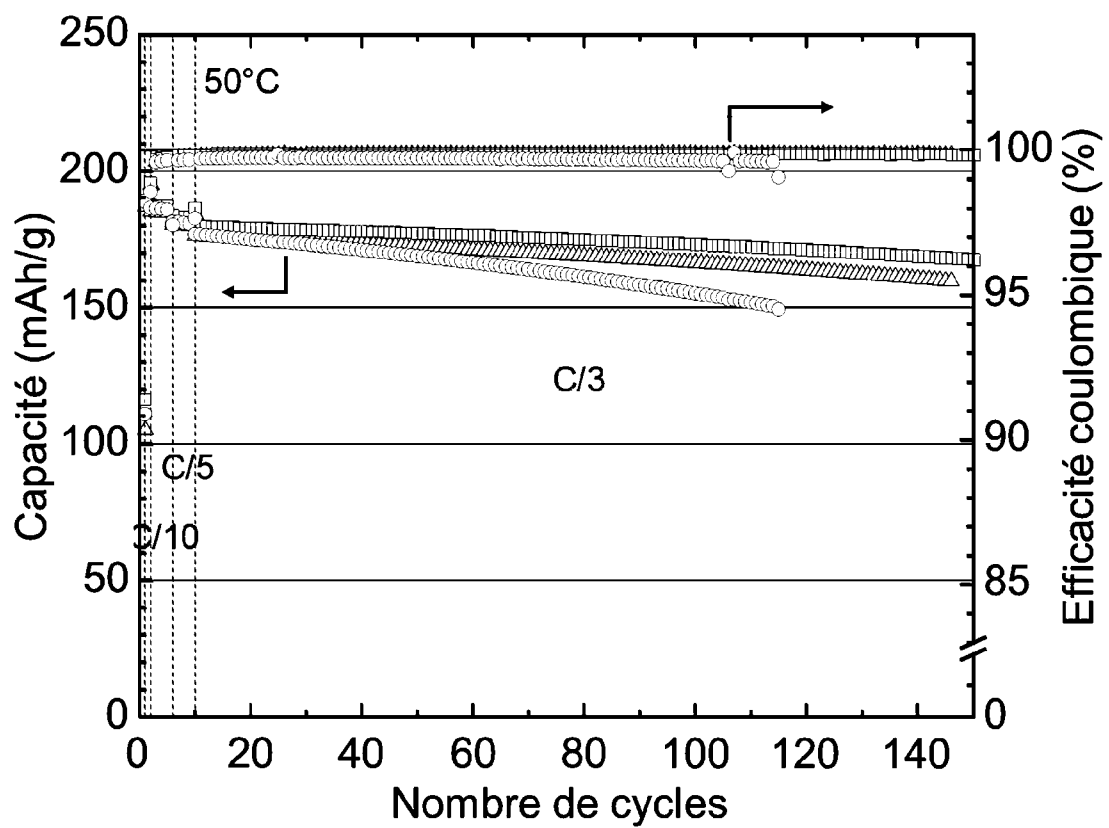


Figure 11

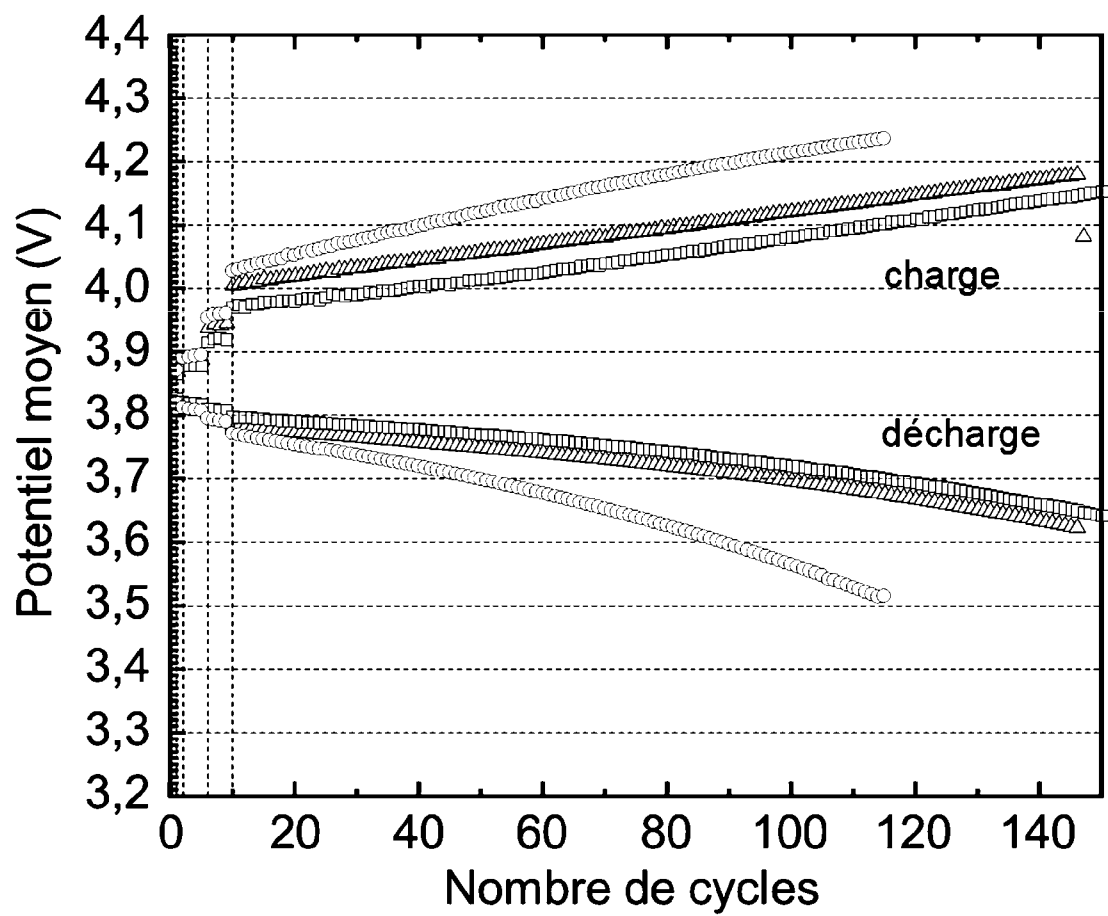


Figure 12

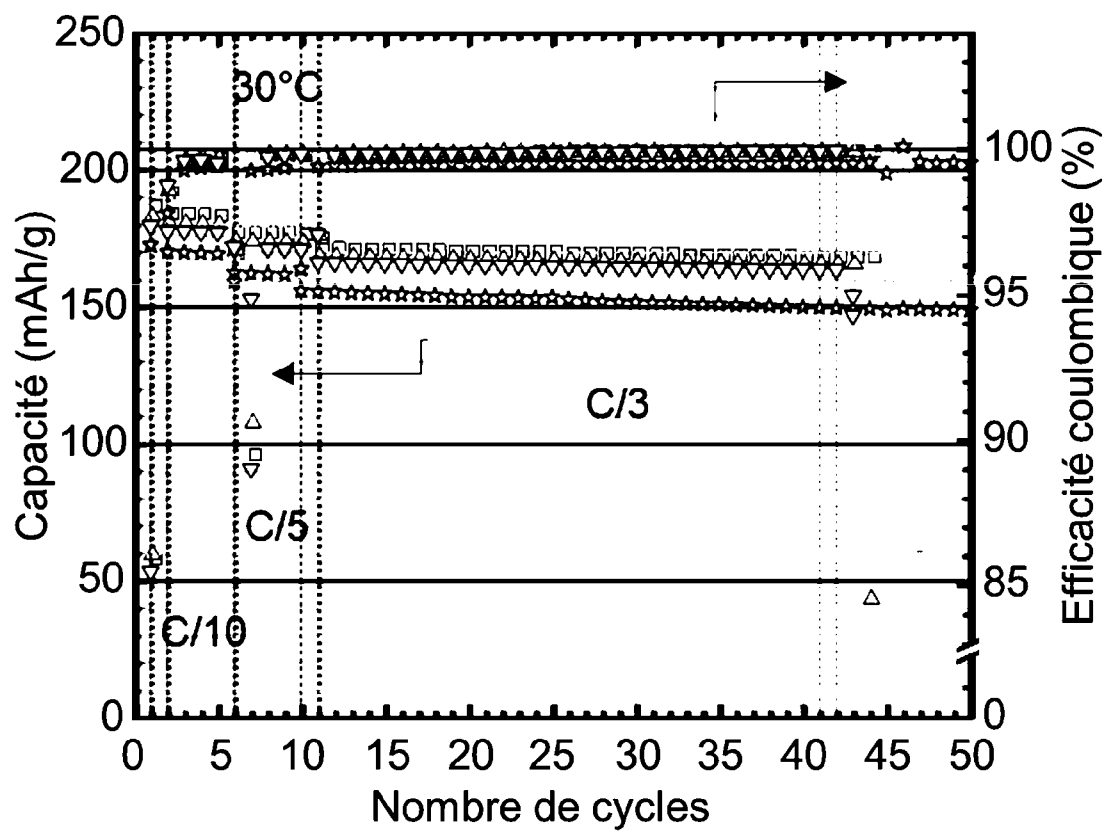


Figure 13

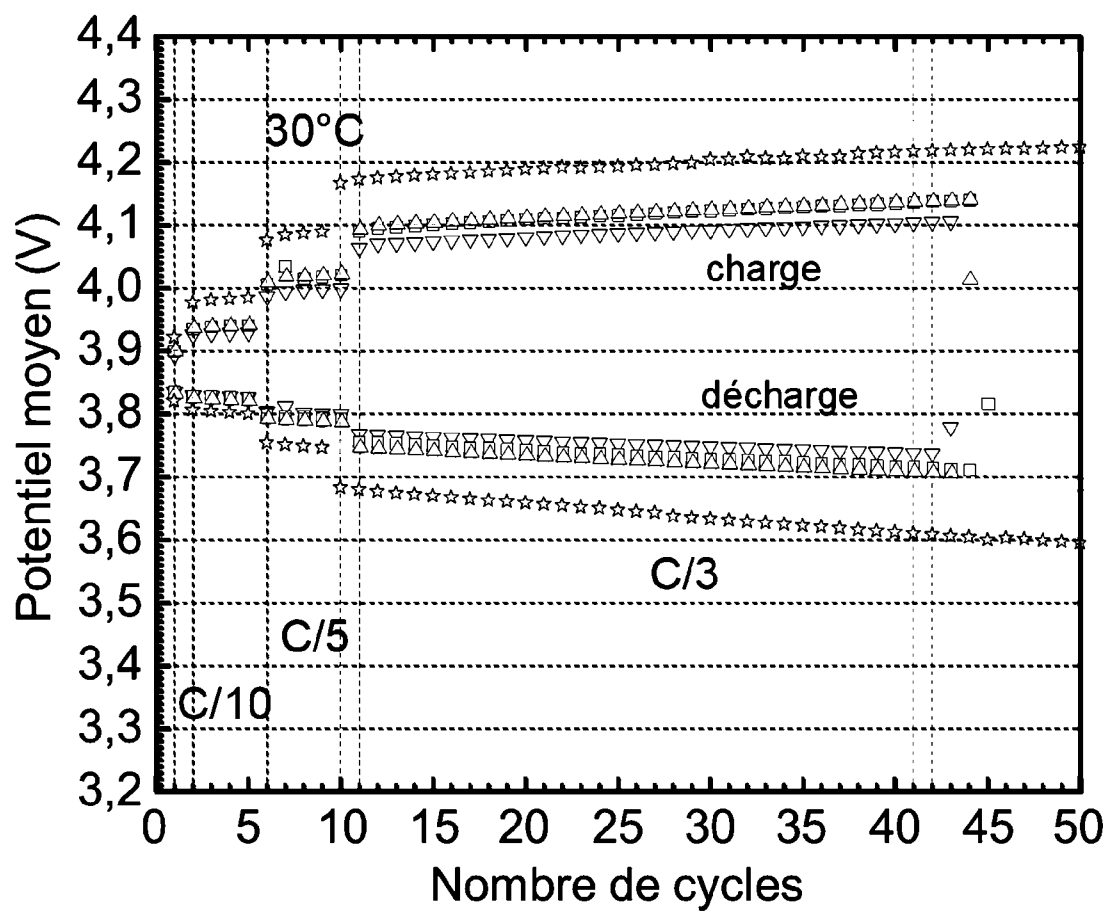


Figure 14