



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

(13) **A1**

(22) Date de dépôt/Filing Date: 2019/02/15

(41) Mise à la disp. pub./Open to Public Insp.: 2020/08/15

(51) Cl.Int./Int.Cl. *C09K 21/14* (2006.01),
C09K 21/06 (2006.01), *C25B 13/08* (2006.01),
H01M 2/16 (2006.01)

(71) Demandeur/Applicant:
HYDRO-QUEBEC, CA

(72) Inventeurs/Inventors:
DELAPORTE, NICOLAS, CA;
PEREA, ALEXIS, CA;
ZAGHIB, KARIM, CA

(74) Agent: ROBIC

(54) Titre : SEPARATEURS A BASE DE CELLULOSE AVEC RETARDATEUR DE FLAMME, ET LEURS UTILISATIONS
EN ELECTROCHIMIE

(54) Title: CELLULOSE-BASED SEPARATORS WITH FLAME RETARDANT, AND THEIR USES IN
ELECTROCHEMISTRY

(57) **Abrégé/Abstract:**

La présente technologie concerne un retardateur de flamme, un séparateur de fibres de cellulose comprenant le retardateur de flamme, une composante comprenant le séparateur et un électrolyte, et les cellules électrochimiques et accumulateurs les comprenant ainsi que leurs utilisations.

ABRÉGÉ

La présente technologie concerne un retardateur de flamme, un séparateur de fibres de cellulose comprenant le retardateur de flamme, une composante comprenant le séparateur et un électrolyte, et les cellules électrochimiques et
5 accumulateurs les comprenant ainsi que leurs utilisations.

SÉPARATEURS À BASE DE CELLULOSE AVEC RETARDATEUR DE FLAMME, ET LEURS UTILISATIONS EN ÉLECTROCHIMIE

DOMAINE TECHNIQUE

La présente demande se rapporte au domaine des séparateurs utilisés en électrochimie, particulièrement aux séparateurs comportant des propriétés ignifuge ou résistants à la chaleur.

ÉTAT DE LA TECHNIQUE

De nos jours, les batteries Li-ion sont très utilisées commercialement pour des applications telles que l'automobile, les téléphones portables ou le stockage stationnaire d'énergie. Un des axes importants de recherche dans le développement des batteries Li-ion concerne leur sécurité. La compréhension des phénomènes liés à l'emballement thermique ainsi que les moyens d'empêcher cette réaction sont la clé du développement des batteries Li-ion à grande échelle (S. Abada, *et al.*, *J. Power Sources*, 2016, 306, 178-192). En effet, des conditions d'utilisation abusives d'une batterie peuvent conduire à un emballement thermique. De telles conditions peuvent être rencontrées, par exemple, lors d'une collision d'un véhicule électrique ou lorsque qu'une batterie subit un échauffement, un court-circuit ou une surcharge (V. Ruiz, A. Pfrang, *et al.*, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2018, 81, 1427-1452). Les principales conséquences de l'emballement thermique incluent l'embrasement de la batterie ainsi que le dégagement de vapeurs toxiques provenant de la combustion de l'électrolyte. Différentes stratégies intrinsèques à la batterie ont été développées pour limiter ou supprimer les effets de l'emballement thermique, telles que la modification des matériaux de cathode et d'anode, l'ajout d'additifs dans l'électrolyte et l'utilisation de séparateurs avec une stabilité thermique améliorée. La modification de surface des matériaux d'électrodes peut aussi permettre de protéger les particules en contact avec l'électrolyte et ainsi limiter certaines réactions secondaires. Divers oxydes tels que Li_2CO_3 , SiO_2 ou SnO_2 peuvent être

utilisés (C. Li, H.P. Zhang, L.J. Fu, H. Liu, Y.P. Wu, E. Rahm, R. Holze, H.Q. Wu, *Electrochim. Acta*, 2006, 51, 3872-3883).

L'ajout, dans des électrolytes, d'additifs de type ignifuge (retardateur de flammes) a fait l'objet de recherches par différents groupes (voir Doughty, D.H. *et al.*, 2005, *J. Power Source*, 146, 116-120). Ces additifs pourraient réduire le risque d'incendie d'une batterie lors d'un emballement thermique. Le mécanisme d'action de ces additifs ignifuges réside principalement dans le piégeage chimique des radicaux libres $H^\bullet$ ou $OH^\bullet$ dégagés lors de la combustion de la batterie (A. Granzow, *Acc. of Chem. Res.*, 1978, 11, 177-183). Les additifs ignifuges à base de phosphate sont les plus utilisés, et améliorent la stabilité thermique de la batterie. Cependant, ces additifs doivent être ajoutés en très faible concentration car la réduction de l'inflammabilité des électrolytes par ceux-ci s'accompagne d'une réduction de la performance, causée en partie par la viscosité élevée de l'électrolyte comprenant l'additif (X.L. Yao, *et al.*, *J. Power Sources*, **2005**, 144, 170-175).

La stabilité thermique du séparateur de la batterie joue également un rôle très important dans la réaction d'emballement thermique. En effet, lors de la fusion du séparateur, un court-circuit se produit, augmentant ainsi le risque de réaction en chaîne. Pour augmenter sa stabilité, différentes stratégies ont été adoptées, telles que le remplacement du séparateur traditionnellement en polyéthylène ou polypropylène par du polyimide. Cependant la méthode de synthèse de ce type de polymère est difficilement applicable à l'échelle industrielle (C. Shi, *et al.*, *J. Power Sources*, **2015**, 298, 158-165). Liu *et al.* ont démontré qu'il était également possible d'intégrer un additif retardateur de flammes dans un séparateur (K. Liu, *et al.*, *Science Advances*, **2017**, 3, e1601978). Toutefois, pour que le retardateur de flamme soit libéré, le séparateur doit avoir fondu, impliquant alors un risque supplémentaire de court-circuit.

Il existe donc un besoin pour de nouvelles méthodes d'incorporation de retardateur de flamme dans une batterie et/ou de nouveaux séparateurs n'incluant pas au moins l'un des désavantages des séparateurs courants.

SOMMAIRE

- 5 Selon un premier aspect, le présent document concerne un séparateur pour cellule électrochimique comprenant des fibres de cellulose et un retardateur de flamme. Selon un mode de réalisation, les fibres de cellulose comprennent des fibres de cellulose naturelle, de cellulose modifiée ou une combinaison. Par exemple, la cellulose est naturelle. La cellulose peut aussi être une cellulose modifiée, par
10 exemple comprenant des groupements hydrophiles ou, alternativement, des groupements hydrophobes.

- Selon un mode de réalisation, la taille moyenne des fibres de cellulose se situe entre 5 nm et 5 mm, ou entre 500 nm et 3 mm, ou entre 1 μ m et 3 mm, entre 100 μ m et 3 mm, ou entre 250 μ m et 3 mm. Selon un exemple, la taille moyenne des
15 fibres de cellulose se situe entre 750 μ m et 2,5 mm, ou entre 1 mm et 2,5 mm, ou entre 0.5 mm et 3 mm, ou encore entre 1 mm et 3 mm. Selon un autre exemple, la taille moyenne des fibres de cellulose se situe entre 5 nm et 500 μ m, ou entre 50 nm et 100 μ m, ou entre 250 nm et 50 μ m, ou entre 250 nm et 10 μ m.

- Selon un autre mode de réalisation, le séparateur est tel que défini ci-dessus et le
20 retardateur de flamme est choisi parmi un groupement organique halogéné, une chaîne polymérique halogénée, un groupement organophosphoré, une chaîne polymérique phosphorée, un groupement organique azoté, une chaîne polymérique azotée, et un composé inorganique, ou une de leurs combinaisons.

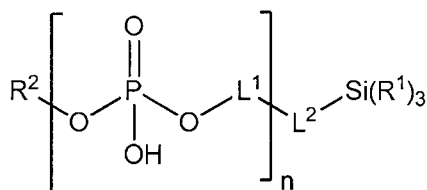
- Par exemple, le retardateur de flamme peut être trappé à l'intérieur des fibres de
25 cellulose et/ou fixé sur les fibres de cellulose par des interactions intermoléculaires électrostatiques et/ou par des liaisons hydrogènes. Dans un mode réalisation, le retardateur de flamme est un composé inorganique, par exemple, un oxyde complexe, un oxyde, un hydroxyde, un silicate, un borate ou un phosphate de

métal (tels que Mg, Sb, Al, Zn, Ca, et autres), par exemple un borate d'un métal alcalin ou alcalinoterreux, tel que $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$, $x\text{MgO} \cdot y\text{B}_2\text{O}_3 \cdot z\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$, etc. ou un borate d'un métal de transition (ex. Zn, Al, Ag, Fe, Cu, Ni, Sr, Pb, Zr).

Selon un autre mode de réalisation, le retardateur de flamme est fixé aux fibres de cellulose par une ou des liaison(s) covalente(s). Alternativement, le retardateur de flamme est fixé sur un support, lequel est intégré à la porosité des fibres de cellulose et/ou fixé sur les fibres de cellulose par des interactions intermoléculaires électrostatiques et/ou par des liaisons hydrogènes. Par exemple, le support est sous forme de particules formées d'un matériau électrochimiquement inerte et non conducteur électronique. Le matériau électrochimiquement inerte est choisi parmi un composé inorganique (tel qu'un oxyde métallique ou non métallique ou une céramique) ou un polymère, de préférence le matériau électrochimiquement inerte est conducteur ionique. Par exemple, le matériau électrochimiquement inerte comprend un composé inorganique (tel que Al_2O_3 , ZrO_2 , Cr_2O_3 , TiO_2 , CeO_2 , Fe_2O_3 , B_2O_3 , SiO_2).

Selon le précédent mode de réalisation, le retardateur de flamme est choisi parmi un groupement organique halogéné, une chaîne polymérique halogénée, un groupement organophosphoré, une chaîne polymérique phosphorée, un groupement organique azoté, ou une chaîne polymérique azotée. Selon un exemple, le retardateur de flamme est un groupement organique halogéné choisi parmi les groupements aryles substitués d'atomes de chlore et/ou de brome (tels que 2,5-dichlorophényle, 2,4,6-tribromophényle, etc.). Selon un autre exemple, le retardateur de flamme est un groupement organophosphoré ou une chaîne polymérique phosphorée, de préférence comprenant un groupement ester phosphate ou phosphonate lié aux fibres de cellulose ou au support par un groupement choisi parmi un groupement alkylène, alcényle, aryle, éther, ester, carbonate, carbamate, amine, amide, diazonium, triazène, silane, et une combinaison d'au moins deux de ceux-ci.

Selon un mode de réalisation, le groupement organophosphoré ou la chaîne polymérique phosphorée est de Formule I :



Formule I

5 dans laquelle,

L¹ est, à chaque occurrence, choisi parmi un alkylène, alkylèneoxy (lié à l'oxygène du phosphate via un atome de carbone), alkylèneoxycarbonylalkylène, alkylènegcarbonyloxyalkylène;

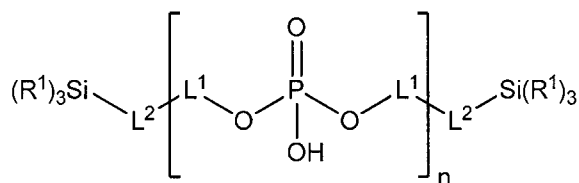
10 L² est, à chaque occurrence, choisi parmi un alkylène, alkylèneoxy (lié à l'atome de silicium par un atome d'oxygène), oxyalkylène (lié à l'atome de silicium par un atome de carbone), oxyalkylèneoxy, alkylèneoxycarbonylalkylène, alkylènegcarbonyloxyalkylène;

15 R¹ est, à chaque occurrence, un groupement OH, Cl, C₁₋₆alkyle, OC₁₋₆alkyle, ou un lien covalent entre l'atome de silicium et l'atome d'oxygène du support ou de la fibre de cellulose, où au moins un R¹ est un tel lien covalent;

R² est H, C₁₋₆alkyle, ou un groupement -L¹-L²-Si(R¹)₃; et

n est un nombre entier choisi parmi les nombres de 1 à 2000, par exemple, de 1 à 1000, ou de 1 à 500, ou de 1 à 100, ou de 1 à 50, ou de 1 à 10.

20 Selon un exemple, le groupement organophosphoré ou la chaîne polymérique phosphorée est de Formule II :



Formule II

dans laquelle,

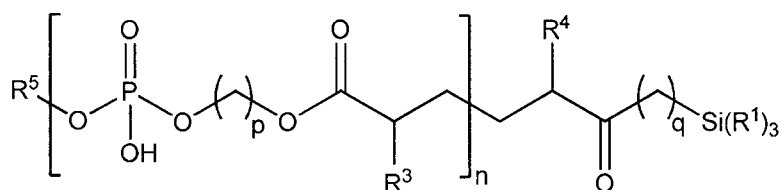
L¹ est, à chaque occurrence, choisi parmi un alkylène, alkylèneoxy (lié à l'oxygène du phosphate via un atome de carbone), alkylèneoxycarbonylalkylène, alkylèncarbonyloxyalkylène;

L² est, à chaque occurrence, choisi parmi un alkylène, alkylèneoxy (lié à l'atome de silicium par un atome d'oxygène), oxyalkylène (lié à l'atome de silicium par un atome de carbone), oxyalkylèneoxy, alkylèneoxycarbonylalkylène, alkylèncarbonyloxyalkylène;

R¹ est, à chaque occurrence, un groupement OH, Cl, C₁₋₆alkyle, OC₁₋₆alkyle, ou un lien covalent entre l'atome de silicium et l'atome d'oxygène du support ou de la fibre de cellulose, où au moins un R¹ est un tel lien covalent;

n est un nombre entier choisi parmi les nombres de 1 à 2000, par exemple, de 1 à 1000, ou de 1 à 500, ou de 1 à 100, ou de 1 à 50, ou de 1 à 10.

Selon un autre exemple, le groupement organophosphoré ou la chaîne polymérique phosphorée est de Formule III :



Formule III

dans laquelle,

R¹ est, à chaque occurrence, un groupement OH, Cl, C₁₋₆alkyle, OC₁₋₆alkyle, ou un lien covalent entre l'atome de silicium et l'atome d'oxygène du support ou de la fibre de cellulose, où au moins un R¹ est un tel lien covalent;

R³ et R⁴ sont, indépendamment à chaque occurrence un atome d'hydrogène ou un groupement C₁₋₃alkyle;

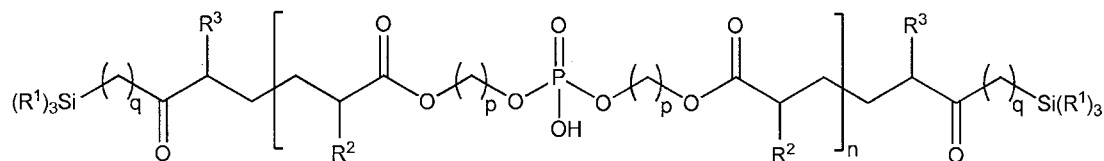
R^5 est H, C_{1-6} alkyle, ou un groupement $-(CH_2)_pOC(O)CH(R^3)CH_2CH_2CH(R^4)(CH_2)_q-Si(R^1)_3$;

n est un nombre entier choisi parmi les nombres de 1 à 2000, par exemple, de 1 à 1000, ou de 1 à 500, ou de 1 à 100, ou de 1 à 50, ou de 1 à 10;

5 p est un nombre entier indépendamment à chaque occurrence choisi parmi les nombres de 2 à 4;

q est un nombre entier indépendamment à chaque occurrence choisi parmi les nombres de 1 à 4.

10 Selon encore un autre exemple, le groupement organophosphoré ou la chaîne polymérique phosphorée est de Formule IV :



Formule IV

dans laquelle,

15 R^1 est, à chaque occurrence, un groupement OH, Cl, C_{1-6} alkyle, OC_{1-6} alkyle, ou un lien covalent entre l'atome de silicium et l'atome d'oxygène du support ou de la fibre de cellulose, où au moins un R^1 de chaque groupe $-Si(R^1)_3$ est un tel lien covalent;

R^3 et R^4 sont, indépendamment à chaque occurrence un atome d'hydrogène ou un groupement C_{1-3} alkyle;

20 n est un nombre entier choisi parmi les nombres de 1 à 2000, par exemple, de 1 à 1000, ou de 1 à 500, ou de 1 à 100, ou de 1 à 50, ou de 1 à 10;

p est un nombre entier indépendamment à chaque occurrence choisi parmi les nombres de 2 à 4;

q est un nombre entier indépendamment à chaque occurrence choisi parmi les nombres de 1 à 4.

Dans un mode de réalisation des Formules III et IV, R³ est un méthyle. Dans un autre mode réalisation des Formules III et IV, R⁴ est un méthyle.

- 5 Selon un mode de réalisation des Formules I à IV, R¹ est un lien covalent avec le support ou la fibre de cellulose à au moins trois occurrences. Par exemple, R¹ peut être un lien covalent avec le support ou la fibre de cellulose à chaque occurrence.

Selon un autre aspect, le présent document décrit une composante séparateur-électrolyte comprenant un séparateur tel qu'ici défini et un électrolyte comprenant
10 au moins élément choisi parmi un sel, un solvant polaire non-aqueux, un liquide ionique, et un polymère.

Dans un mode de réalisation, la composante séparateur-électrolyte comprend un solvant polaire non-aqueux, par exemple, choisi parmi les carbonates cycliques (carbonate d'éthylène (EC), carbonate de propylène (PC), carbonate de butylène
15 (BC), carbonate de vinylène (VC), et leurs dérivés); les carbonates acycliques (carbonate de diméthyle (DMC), carbonate de diéthyle (DEC), carbonate d'éthyle et méthyle (EMC), carbonate de dipropyle (DPC), et leurs dérivés); les lactones (γ -butyrolactone (γ -BL) et γ -valérolactone (γ -VL)); les éthers acycliques (1,2-diméthoxyéthane (DME), 1,2-diéthoxyéthane (DEE), éthoxyméthoxyéthane
20 (EME), triméthoxyméthane, etc.); les éthers cycliques (tétrahydrofurane, 2-méthyltétrahydrofurane, 1,3-dioxolane, et leurs dérivés); les amides (formamide, acétamide, diméthylformamide), les nitriles (acétonitrile, propylnitrile), nitrométhane, triester d'acide phosphorique, diméthylsulfoxyde, sulfolane, méthylsulfolane, et leurs mélanges.

- 25 Selon un autre mode de réalisation, la composante séparateur-électrolyte comprend un sel d'un métal alcalin ou alcalinoterreux, par exemple, un sel de lithium, de préférence choisi parmi l'hexafluorophosphate de lithium (LiPF₆), 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 tétrafluoroborate de lithium (LiBF₄), le bis(oxalato)borate de lithium (LiBOB), le nitrate de lithium (LiNO₃), le chlorure de lithium (LiCl), le bromure de lithium (LiBr), le fluorure de lithium (LiF), le perchlorate de lithium (LiClO₄), l'hexafluoroarsénate de lithium (LiAsF₆), le trifluorométhanesulfonate de lithium (LiSO₃CF₃) (LiTf), le fluoroalkylphosphate de lithium Li[PF₃(CF₂CF₃)₃] (LiFAP), le tétrakis(trifluoroacétoxy)borate de lithium Li[B(OCOCF₃)₄] (LiTFAB), le bis(1,2-benzenediolato(2-)-O,O')borate de lithium Li[B(C₆O₂)₂] (LBBB), ou une combinaison de ceux-ci.

Selon un autre mode de réalisation, la composante séparateur-électrolyte comprend un polymère. Selon encore un autre mode de réalisation, la composante séparateur-électrolyte comprend un liquide ionique.

Selon un autre aspect, le présent document concerne une cellule électrochimique comprenant une électrode négative, une électrode positive, un électrolyte et un séparateur tel qu'ici défini. Alternativement, le présent document concerne une cellule électrochimique comprenant une électrode négative, une électrode positive et une composante séparateur-électrolyte telle qu'ici définie.

Selon un mode de réalisation, l'électrode positive comprend un matériau électrochimiquement actif d'électrode positive, éventuellement un liant, et éventuellement un matériau conducteur électronique. Par exemple, le matériau électrochimiquement actif d'électrode positive peut être choisi parmi les phosphates de métaux, les phosphates de métaux lithiés, les oxydes de métaux, et les oxydes de métaux lithiés.

Selon un autre mode de réalisation, lequel l'électrode négative comprend un matériau électrochimiquement actif d'électrode négative, par exemple, choisi parmi les métaux alcalins et alcalinoterreux et les alliages les comprenant (par exemple, lithium, sodium, potassium), le graphite et autres sources de carbone

(carbone poreux, nanotubes de carbone, etc.), les oxydes de métaux et oxydes de métaux lithiés (tels que titanate de lithium, oxyde de vanadium, oxyde de vanadium lithié, etc.), et les matériaux organiques d'anode (tels que le pérylène-3,4,9,10-tétracarboxylate de tetra-lithium (PTCLi₄), dianhydride naphthalène-1,4,5,8-tétracarboxylique (NTCDA), dianhydride pérylène-3,4,9,10-tétracarboxylique (PTCDA), dicarboxylates π -conjugués, et anthraquinone).

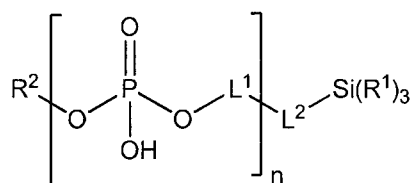
Le présent document se réfère aussi à un accumulateur électrochimique comprenant au moins une cellule électrochimique telle que définie dans le présent document, par exemple, l'accumulateur électrochimique peut être choisi parmi une batterie au lithium, une batterie au sodium, une batterie au potassium et une batterie lithium-ion.

Selon un autre aspect, le présent document concerne aussi un matériau comprenant un retardateur de flamme fixé de façon covalente sur des particules. Par exemple, les particules sont formées d'un matériau électrochimiquement inerte et non conducteur électronique. Selon un mode de réalisation, le matériau électrochimiquement inerte est choisi parmi un composé inorganique, une céramique ou un polymère, de préférence le matériau électrochimiquement inerte est conducteur ionique. Selon un exemple, le matériau électrochimiquement inerte comprend un composé inorganique (tel que Al₂O₃, ZrO₂, Cr₂O₃, TiO₂, CeO₂, Fe₂O₃, B₂O, SiO₂).

Selon un mode de réalisation, le retardateur de flamme est choisi parmi un groupement organique halogéné, une chaîne polymérique halogénée, un groupement organophosphoré, une chaîne polymérique phosphorée, un groupement organique azoté, ou une chaîne polymérique azotée. Selon un exemple, le retardateur de flamme est un groupement organique halogéné choisi parmi les groupements aryles substitués d'atomes de chlore et/ou de brome (tels que 2,5-dichlorophényle, 2,4,6-tribromophényle, etc.). Selon un autre exemple, le retardateur de flamme est un groupement organophosphoré ou une chaîne polymérique phosphorée, par exemple, comprenant un groupement ester

phosphate ou phosphonate lié au support par un groupement alkylène, alcénylène, arylène, éther, ester, carbonate, carbamate, amine, amide, diazonium, triazène, silane, ou une combinaison d'au moins deux de ceux-ci.

Selon un mode de réalisation du matériau, le groupement organophosphoré ou chaîne polymérique phosphorée est de Formule I :



Formule I

dans laquelle,

L¹ est, à chaque occurrence, choisi parmi un alkylène, alkylèneoxy (lié à l'oxygène du phosphate via un atome de carbone), alkylèneoxycarbonylalkylène, alkylènegcarbonyloxyalkylène;

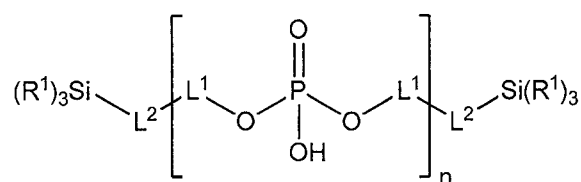
L² est, à chaque occurrence, choisi parmi un alkylène, alkylèneoxy (lié à l'atome de silicium par un atome d'oxygène), oxyalkylène (lié à l'atome de silicium par un atome de carbone), oxyalkylèneoxy, alkylèneoxycarbonylalkylène, alkylènegcarbonyloxyalkylène;

R¹ est, à chaque occurrence, un groupement OH, Cl, C₁₋₆alkyle, OC₁₋₆alkyle, ou un lien covalent entre l'atome de silicium et l'atome d'oxygène du support ou de la fibre de cellulose, où au moins un R¹ est un tel lien covalent;

R² est H, C₁₋₆alkyle, ou un groupement -L¹-L²-Si(R¹)₃; et

n est un nombre entier choisi parmi les nombres de 1 à 2000, par exemple, de 1 à 1000, ou de 1 à 500, ou de 1 à 100, ou de 1 à 50, ou de 1 à 10.

Selon un exemple du matériau, le groupement organophosphoré ou chaîne polymérique phosphorée est de Formule II :



Formule II

dans laquelle,

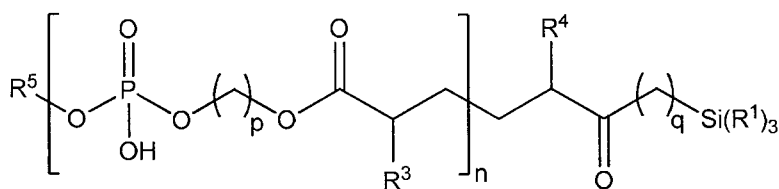
L¹ est, à chaque occurrence, choisi parmi un alkylène, alkylèneoxy (lié à l'oxygène du phosphate via un atome de carbone), alkylèneoxycarbonylalkylène, alkylèncarbonyloxyalkylène;

L² est, à chaque occurrence, choisi parmi un alkylène, alkylèneoxy (lié à l'atome de silicium par un atome d'oxygène), oxyalkylène (lié à l'atome de silicium par un atome de carbone), oxyalkylèneoxy, alkylèneoxycarbonylalkylène, alkylèncarbonyloxyalkylène;

R¹ est, à chaque occurrence, un groupement OH, Cl, C₁₋₆alkyle, OC₁₋₆alkyle, ou un lien covalent entre l'atome de silicium et l'atome d'oxygène du support, où au moins un R¹ est un tel lien covalent;

n est un nombre entier choisi parmi les nombres de 1 à 2000, par exemple, de 1 à 1000, ou de 1 à 500, ou de 1 à 100, ou de 1 à 50, ou de 1 à 10.

Selon un autre exemple du matériau, le groupement organophosphoré ou chaîne polymérique phosphorée est de Formule III :



Formule III

dans laquelle,

R¹ est, à chaque occurrence, un groupement OH, Cl, C₁₋₆alkyle, OC₁₋₆alkyle, ou un lien covalent entre l'atome de silicium et l'atome d'oxygène du support, où au moins un R¹ est un tel lien covalent;

5 R³ et R⁴ sont, indépendamment à chaque occurrence un atome d'hydrogène ou un groupement C₁₋₃alkyle;

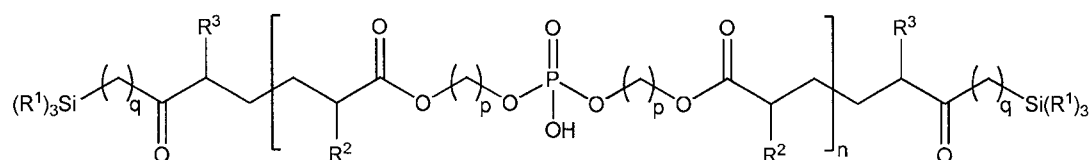
R⁵ est H, C₁₋₆alkyle, ou un groupement $-(CH_2)_pOC(O)CH(R^3)CH_2CH_2CH(R^4)(CH_2)_q-Si(R^1)_3$;

n est un nombre entier choisi parmi les nombres de 1 à 2000, par exemple, de 1 à 1000, ou de 1 à 500, ou de 1 à 100, ou de 1 à 50, ou de 1 à 10;

10 p est un nombre entier indépendamment à chaque occurrence choisi parmi les nombres de 2 à 4;

q est un nombre entier indépendamment à chaque occurrence choisi parmi les nombres de 1 à 4.

15 Selon encore un autre exemple du matériau, le groupement organophosphoré ou chaîne polymérique phosphorée est de Formule IV :



Formule IV

dans laquelle,

20 R¹ est, à chaque occurrence, un groupement OH, Cl, C₁₋₆alkyle, OC₁₋₆alkyle, ou un lien covalent entre l'atome de silicium et l'atome d'oxygène du support, où au moins un R¹ de chaque groupe $-Si(R^1)_3$ est un tel lien covalent;

R³ et R⁴ sont, indépendamment à chaque occurrence un atome d'hydrogène ou un groupement C₁₋₃alkyle;

n est un nombre entier choisi parmi les nombres de 1 à 2000, par exemple, de 1 à 1000, ou de 1 à 500, ou de 1 à 100, ou de 1 à 50, ou de 1 à 10;

p est un nombre entier indépendamment à chaque occurrence choisi parmi les nombres de 2 à 4;

- 5 q est un nombre entier indépendamment à chaque occurrence choisi parmi les nombres de 1 à 4.

Dans un mode de réalisation des Formules III et IV du matériau, R^3 est un méthyle. Dans un autre mode réalisation des Formules III et IV du matériau, R^4 est un méthyle.

- 10 Selon un mode de réalisation des Formules I à IV du matériau, R^1 est un lien covalent avec le support ou la fibre de cellulose à au moins trois occurrences. Par exemple, R^1 peut être un lien covalent avec le support ou la fibre de cellulose à chaque occurrence.

BRÈVE DESCRIPTION DES FIGURES

- 15 La Figure 1 illustre schématiquement un mode de réalisation du procédé de fabrication tel qu'ici décrit.

La Figure 2 présente les spectres infrarouges des poudres (1) Al_2O_3 -phenyl-2,5-dichloro et Al_2O_3 ; (2) Al_2O_3 -phenyl-2,4,6-tribromo et Al_2O_3 ; (3) Al_2O_3 -polyacrylatephosphate et Al_2O_3 ; et (4) zoom du spectre infrarouge de la poudre
20 d' Al_2O_3 -polyacrylatephosphate.

La Figure 3 présente les courbes thermogravimétriques des poudres de (1) Al_2O_3 , Al_2O_3 -phenyl-2,5-dichloro, Al_2O_3 -phenyl-2,4,6-tribromo et Al_2O_3 -silaneacrylate; puis (2) Al_2O_3 et Al_2O_3 -polyacrylatephosphate.

- La Figure 4 montre des images au microscope électronique à balayage de la
25 poudre d' Al_2O_3 -polyacrylatephosphate avec sa cartographie chimique correspondante : carbone (rouge), oxygène (vert), aluminium (orange) et phosphore (bleu).

La Figure 5 présente les spectres XPS de survol (gauche) et de cœur (droite) des poudres de (1) Al_2O_3 et (2) Al_2O_3 -phenyl-2,5-dichloro.

La Figure 6 présente (1) le spectre de diffraction des rayons X et (2) l'image au microscope électronique à balayage de la poudre de $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$.

- 5 La Figure 7 présente les photographies des séparateurs (1) Celgard®-3501, (2) cellulose, et (3) cellulose + $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ prises à des températures de 25°C, 50°C, 75°C, 100°C, 125°C, 150°C, et 175°C.

La Figure 8 montre les courbes thermogravimétriques des différents films de cellulose contenant ou non des céramiques.

- 10 La Figure 9 présente les images MEB aux grossissements x20 (à gauche) et x50 (à droite) des séparateurs de cellulose (en haut) et cellulose + $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ (en bas).

La Figure 10 présente les images MEB aux grossissements x5000 (à gauche) et x150 (à droite) du séparateur de cellulose + $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$. L'image en couleur (en bas à droite) met en évidence la porosité (rouge = proche; bleu = loin).

- 15 La Figure 11 montre les images MEB (1) du séparateur de cellulose + $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ et sa cartographie chimique correspondante : (2) oxygène, (3) carbone, et (4) magnésium.

La Figure 12 présente les images MEB aux grossissements x50 des deux côtés (céramique et cellulose) du séparateur de cellulose + Al_2O_3 -phenyl-2,5-dichloro.

- 20 Les images en couleur (droite) mettent en évidence la porosité (rouge = proche; bleu = loin).

La Figure 13 présente les images MEB aux grossissements x1000 et x2800 des deux côtés (céramique et cellulose) du séparateur de cellulose + Al_2O_3 -phenyl-2,5-dichloro.

La Figure 14 montre les voltammogrammes cycliques entre 2 et 5 V vs. Li/Li⁺ d'une électrode en inox et des films de cellulose, cellulose + nanocellulose et cellulose + nanocellulose + Mg₂B₂O₅.

La Figure 15 présente (1) les cyclages galvanostatiques en C/10 entre 3 et 4.4 V et (2) les courbes de charge/décharge de batteries NMC/graphite assemblées avec différents séparateurs.

La Figure 16 montre les diagrammes de Nyquist enregistrés à 3 V après (1) le premier et (2) le 100^{ème} cycle de charge/décharge en C/10 de batteries NMC/graphite assemblées avec différents séparateurs.

La Figure 17 présente (1) les cyclages galvanostatiques en C/10 entre 3 et 4.4 V, et (2) les courbes de charge/décharge de batteries NMC/graphite assemblées avec différents séparateurs.

La Figure 18 présente les diagrammes de Nyquist enregistrés à 3 V après (1) le premier et (2) le 100^{ème} cycle de charge/décharge en C/10 de batteries NMC/graphite assemblées avec différents séparateurs.

DESCRIPTION DÉTAILLÉE

Tous les termes et expressions techniques et scientifiques utilisés ici ont la même signification que celle généralement comprise par la personne versée dans l'art de la présente technologie. La définition de certains termes et expressions utilisés est néanmoins fournie ci-dessous.

Le terme « environ » tel qu'utilisé dans le présent document signifie approximativement, dans la région de, et autour de. Lorsque le terme « environ » est utilisé en lien avec une valeur numérique, il la modifie, par exemple, au-dessus et en dessous par une variation de 10% par rapport à la valeur nominale. Ce terme peut aussi tenir compte, par exemple, de l'erreur expérimentale d'un appareil de mesure ou de l'arrondissement d'une valeur.

Lorsqu'un intervalle de valeurs est mentionné dans la présente demande, les bornes inférieures et supérieures de l'intervalle sont, à moins d'indication contraire, toujours incluses dans la définition.

5 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 assumera que la valence est satisfaite par un ou plusieurs atomes d'hydrogène même s'ils ne sont pas explicitement dessinés.

10 Tel qu'ici utilisé, le terme « alkyle » réfère à des groupements hydrocarbures saturés ayant de 1 à 21 atomes de carbone, incluant les groupes alkyles linéaires ou ramifiés. Des exemples non limitatifs d'alkyles peuvent comprendre les groupes méthyle, éthyle, propyle, butyle, pentyle, hexyle, heptyle, octyle, nonyle, décyle, isopropyle, tert-butyle, sec-butyle, isobutyle et analogues. De façon similaire, un groupement « alkylène » désigne un groupement alkyle situé entre deux autres
15 groupements. Des exemples de groupements alkylènes comprennent les groupes méthylène, éthylène, propylène, etc. Les groupements alkyle et alkylène peuvent être non substitués ou substitués par un ou plusieurs substituents, par exemple, halogène (ex. : fluor, chlore), hydroxy, alkoxy, nitrile, etc. Les termes « C₁-C_nalkyle » et « C₁-C_nalkylène » se réfèrent à un groupe alkyle ayant de 1 au
20 nombre « n » indiqué d'atomes de carbone.

Tel qu'ici utilisé, le terme « alcényle » réfère à des hydrocarbures insaturés incluant au moins une double liaison entre deux atomes de carbone. Des exemples non limitatifs de groupements alcényles comprennent les groupes vinyle, allyle, 1-propén-2-yle, 1-butén-3-yle, 1-butén-4-yle, 2-butén-4-yle, 1-pentén-5-yle, 1,3-
25 pentadién-5-yle, etc. De façon similaire, un groupement « alcénylène » désigne un groupement alcényle situé entre deux autres groupements. Les groupements alcényle et alcénylène peuvent être non substitués ou substitués par un ou plusieurs substituents, par exemple, halogène (ex. : fluor, chlore), hydroxy, alkoxy, nitrile, etc. Des exemples de groupements alkylènes comprennent les groupes

vinylène (éthénylène), propénylène, etc. Les termes « C₂-C_n alcényle » et « C₂-C_n alcénylène » se réfèrent à un groupe alcényle ayant de 2 au nombre "n" indiqué d'atomes de carbone.

- Les expressions « électrochimiquement inerte » ou « non actif électrochimiquement » dans les conditions prévues d'utilisation, telles qu'utilisées ici se rapportent à une propriété d'un matériau selon laquelle ce matériau ne participera pas à une réaction d'oxydo-réduction d'une cellule électrochimique dans les conditions propres aux matériaux d'électrodes qu'elle contient et à son utilisation (conditions normales de charge/décharge).
- 10 Afin de pallier aux problèmes décrits ci-dessus, il est ici proposé, par exemple, de greffer des retardateurs de flammes (par exemple, à base d'halogène ou de phosphore) sur des céramiques (ici Al₂O₃) et d'incorporer celles-ci dans la porosité de séparateurs en cellulose qui sont bien plus stables thermiquement que les séparateurs industriels en polyéthylène ou polypropylène (ex. Celgard®-3501, voir
- 15 Figure 7). Alternativement, une céramique en forme de bâtonnets (par exemple, Mg₂B₂O₅) et ayant des propriétés retardatrices de flammes est aussi proposée.

Le présent document présente donc un séparateur pour cellule électrochimique comprenant des fibres de cellulose et un retardateur de flamme. La cellulose est formée de macromolécules principalement constituées de chaînes linéaires de

20 molécules de D-glucose comprenant plusieurs groupements hydroxyles. Ce biopolymère est le principal constituant de la paroi des cellules végétales.

Les fibres de cellulose formant le présent séparateur peuvent comprendre des fibres de cellulose naturelle, de cellulose modifiée ou une combinaison des deux. Ces fibres peuvent être tissées ou non, de préférence non tissées.

- 25 La cellulose naturelle est généralement d'origine végétale, par exemple, provenant d'arbres ou d'une autre plante (telle le coton). Certains champignons filamenteux et certaines bactéries peuvent aussi produire la cellulose. La cellulose naturelle

peut aussi être non traitée ou être préalablement traitée (par exemple blanchie, traitée au sulfate d'aluminium, etc.).

La cellulose modifiée comprend des groupements fixés sur les hydroxyles de ces monomères de cellulose. En d'autres mots, au moins une partie des groupements
5 -OH de la cellulose deviennent -OR, où R forme un groupe ester, éther, ester phosphate ou phosphonate, ester sulfate ou sulfonate, carbonate, carbamate, etc. Ces groupements peuvent être de nature hydrophile, comprenant par exemple des groupes carboxyles, hydroxyles, ou autres, ou hydrophobe, tels que les groupes comprenant des chaînes alkyles, selon les besoins et la compatibilité avec les
10 autres éléments de la cellule électrochimique. Des exemples de celluloses modifiées incluent l'acétate de cellulose, le phthalate de cellulose, et autres esters de cellulose, la cellulose cyanométhylée, la cellulose d'éthyle, la cellulose d'hydroxypropyle ou hydroxyéthyle, les celluloses modifiées avec de l'acide acrylique et/ou de l'alcool polyvinylique, et autres celluloses modifiées. Il est
15 entendu que les celluloses modifiées pouvant être utilisées dans la présente technologie doivent permettre la formation d'un film constitué de fibres de cellulose.

La taille moyenne des fibres de cellulose peut être millimétrique, micrométrique ou nanométrique. Par exemple, la taille moyenne peut varier entre 5 nm et 5 mm, ou
20 entre 500 nm et 3 mm, ou entre 1 μ m et 3 mm, entre 100 μ m et 3 mm, ou entre 250 μ m et 3 mm. Par exemple, des fibres de taille millimétrique ou haut micrométrique peuvent avoir une taille moyenne variant entre 750 μ m et 2,5 mm, ou entre 1 mm et 2,5 mm, ou entre 0.5 mm et 3 mm, ou encore entre 1 mm et 3 mm. D'un autre côté, la taille moyenne de fibres nanométriques ou bas
25 micrométriques peut varier d'entre 5 nm et 500 μ m, ou entre 50 nm et 100 μ m, ou entre 250 nm et 50 μ m, ou entre 250 nm et 10 μ m. La cellulose peut aussi comprendre un mélange de fibres de taille millimétrique et de fibres de taille nanométrique et/ou micrométrique.

Le retardateur de flamme peut être choisi parmi les composés organiques halogénés, polymères halogénés, composés organophosphorés, polymères phosphorés, composés azotés, polymères azotés, et les composés inorganiques possédant des propriétés de retardateur de flamme. Ce retardateur peut être
5 physiquement trappé à l'intérieur des fibres, lié aux fibres de cellulose par des interactions de type électrostatique ou ponts hydrogène et/ou lié aux fibres de cellulose de façon covalente. Le retardateur de flamme peut aussi être lié de façon covalente à un support, par exemple sous forme de particules, lequel peut être simplement physiquement mélangé aux fibres, trappé à l'intérieur des fibres et/ou
10 lié aux fibres de cellulose par des interactions de type électrostatique ou ponts hydrogène.

Un premier type de retardateur de flamme comprend des composés inorganiques possédant ce type de propriété et étant électrochimiquement inerte dans les conditions prévues d'utilisation. Par exemple, le composé inorganique peut être
15 un oxyde complexe, un oxyde, un hydroxyde, un silicate, un borate ou un phosphate de métal (tels que Mg, Sb, Al, Zn, Ca, et autres) non actif électrochimiquement dans les conditions prévues d'utilisation et possédant des propriétés retardatrices de flamme. Le composé peut aussi être basé de façon générale sur le bore, par exemple, basé sur l'acide borique ou l'oxide borique. Des
20 exemples de composés inorganiques basés sur le bore comprennent un borate d'un métal alcalin ou alcalinoterreux, hydraté ou non, par exemple, $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$, $x\text{MgO} \cdot y\text{B}_2\text{O}_3 \cdot z\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$, etc. ou les borates de métaux de transition tels que Zn, Al, Ag, Fe, Cu, Ni, Sr, Pb, Zr. Le composé inorganique sera généralement sous forme de particules (de toute forme, incluant substantiellement rondes, en
25 bâtonnets, en aiguilles, en feuillets, etc.). Le retardateur est alors au moins en partie trappé dans les fibres de cellulose et peut aussi être fixé aux fibres par des interactions plus ou moins fortes de types électrostatiques ou ponts hydrogènes.

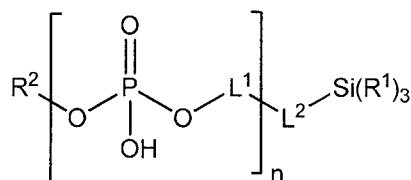
Un deuxième type de retardateur de flamme peut être fixé directement sur les fibres de cellulose par des liaisons covalentes. Le même type de retardateur peut
30 aussi être fixé de façon covalente à un support, de préférence sous forme de

particules, le support étant électrochimiquement inerte dans les conditions prévues d'utilisation. Ce support est aussi de préférence conducteur ionique ou non nuisible à la conduction ionique. Ce support est alors au moins en partie trappé à l'intérieur du réseau de fibres de cellulose et/ou fixé sur les fibres de cellulose par des interactions intermoléculaires électrostatiques et/ou par des liaisons hydrogènes. Le support peut aussi être simplement physiquement mélangé aux fibres de cellulose et être intégré à la porosité du séparateur. Le support peut aussi se retrouver en plus grande concentration d'un côté du séparateur. Le matériau du support est généralement un composé inorganique ou un polymère. Par exemple, le composé inorganique est une céramique. Des exemples de composés inorganiques utilisés comme supports comprennent les céramiques, oxydes métalliques (Al_2O_3 , ZrO_2 , Cr_2O_3 , TiO_2 , CeO_2 , Fe_2O_3) et non métalliques (ex. B_2O_3 , SiO_2). Il est entendu que le composé n'est pas semi-conducteur ou conducteur électronique, et est électrochimiquement inerte dans les conditions prévues d'utilisation.

Dans cette alternative, la fonction agissant à titre de retardateur de flamme est greffée sur la surface du support ou directement sur la cellulose. Cette fonction provient alors d'un groupement organique halogéné, une chaîne polymérique halogénée, un groupement organophosphoré, une chaîne polymérique phosphorée, un groupement organique azoté, ou une chaîne polymérique azotée. Des exemples de groupements organiques halogénés incluent les groupements aryles substitués d'atomes de chlore et/ou de brome (tels que 2,5-dichlorophényle, 2,4,6-tribromophényle, etc.). Un groupement azoté ou une chaîne polymérique azotée peut comprendre une ou plusieurs fonction mélamine (2,4,6-triamino-1,3,5-triazine), oxyde d'amine encombrée, urée ou guanidine. Un groupement organophosphoré ou une chaîne polymérique phosphorée peut comprendre un groupement ester phosphate ou phosphonate lié aux fibres de cellulose ou au support par un groupement de type ligand tel qu'un groupement alkylène, alcénylène, arylène, éther, ester, carbonate, carbamate, amine, amide, diazonium, triazène, silane, chacun pouvant être substitué ou une combinaison d'au moins deux de ceux-ci dans un même groupement (par exemple, une combinaison un

groupement -OC(O)alkyl-O-alkyl-, -Si(OR)₂- OC(O)alkyl-C(O)O-alkyl-. Selon un exemple, le groupement arylène provient d'un groupement catéchol (*ortho* -O-phényle-O-).

Par exemple, le groupement organophosphoré ou la chaîne polymérique phosphorée est de Formule I :



Formule I

dans laquelle,

L¹ est, à chaque occurrence, choisi parmi un alkylène, alkylèneoxy (lié à l'oxygène du phosphate via un atome de carbone), alkylèneoxycarbonylalkylène, alkylènegcarbonyloxyalkylène;

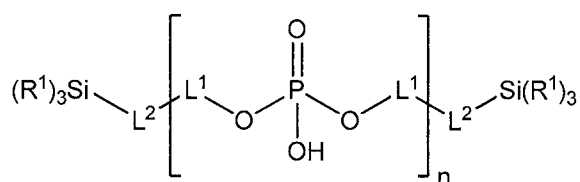
L² est, à chaque occurrence, choisi parmi un alkylène, alkylèneoxy (lié à l'atome de silicium par un atome d'oxygène), oxyalkylène (lié à l'atome de silicium par un atome de carbone), oxyalkylèneoxy, alkylèneoxycarbonylalkylène, alkylènegcarbonyloxyalkylène;

R¹ est, à chaque occurrence, un groupement OH, Cl, C₁₋₆alkyle, OC₁₋₆alkyle, ou un lien covalent entre l'atome de silicium et l'atome d'oxygène du support ou de la fibre de cellulose, où au moins un R¹ est un tel lien covalent;

R² est H, C₁₋₆alkyle, ou un groupement -L¹-L²-Si(R¹)₃;

n est un nombre entier choisi parmi les nombres de 1 à 2000, par exemple, de 1 à 1000, ou de 1 à 500, ou de 1 à 100, ou de 1 à 50, ou de 1 à 10.

Par exemple, le groupement organophosphoré ou la chaîne polymérique phosphorée est de Formule II :



Formule II

dans laquelle,

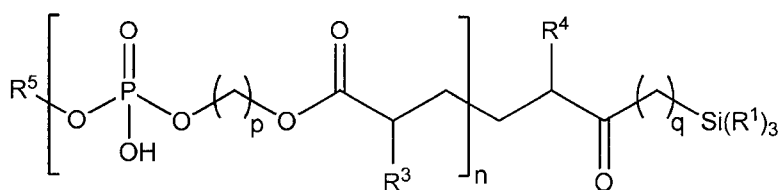
L¹ est, à chaque occurrence, choisi parmi un alkylène, alkylèneoxy (lié à l'oxygène du phosphate via un atome de carbone), alkylèneoxycarbonylalkylène, alkylènegcarbonyloxyalkylène;

L² est, à chaque occurrence, choisi parmi un alkylène, alkylèneoxy (lié à l'atome de silicium par un atome d'oxygène), oxyalkylène (lié à l'atome de silicium par un atome de carbone), oxyalkylèneoxy, alkylèneoxycarbonylalkylène, alkylènegcarbonyloxyalkylène;

R¹ est, à chaque occurrence, un groupement OH, Cl, C₁₋₆alkyle, OC₁₋₆alkyle, ou un lien covalent entre l'atome de silicium et l'atome d'oxygène du support ou de la fibre de cellulose, où au moins un R¹ est un tel lien covalent;

n est un nombre entier choisi parmi les nombres de 1 à 2000, par exemple, de 1 à 1000, ou de 1 à 500, ou de 1 à 100, ou de 1 à 50, ou de 1 à 10.

Selon un autre exemple, le groupement organophosphoré ou la chaîne polymérique phosphorée est de Formule III :



Formule III

dans laquelle,

R¹ est, à chaque occurrence, un groupement OH, Cl, C₁₋₆alkyle, OC₁₋₆alkyle, ou un lien covalent entre l'atome de silicium et l'atome d'oxygène du support ou de la fibre de cellulose, où au moins un R¹ est un tel lien covalent;

5 R³ et R⁴ sont, indépendamment à chaque occurrence un atome d'hydrogène ou un groupement C₁₋₃alkyle;

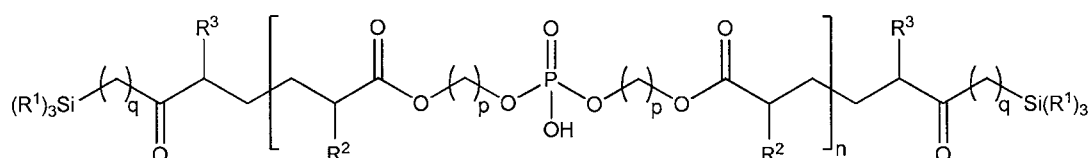
R⁵ est H, C₁₋₆alkyle, ou un groupement $-(CH_2)_pOC(O)CH(R^3)CH_2CH_2CH(R^4)(CH_2)_q-Si(R^1)_3$;

n est un nombre entier choisi parmi les nombres de 1 à 2000, par exemple, de 1 à 1000, ou de 1 à 500, ou de 1 à 100, ou de 1 à 50, ou de 1 à 10;

10 p est un nombre entier indépendamment à chaque occurrence choisi parmi les nombres de 2 à 4;

q est un nombre entier indépendamment à chaque occurrence choisi parmi les nombres de 1 à 4.

15 Une sous-classe de ce groupement organophosphoré ou chaîne polymérique phosphorée peut être défini par la Formule IV :



Formule IV

dans laquelle,

20 R¹ est, à chaque occurrence, un groupement OH, Cl, C₁₋₆alkyle, OC₁₋₆alkyle, ou un lien covalent entre l'atome de silicium et l'atome d'oxygène du support ou de la fibre de cellulose, où au moins un R¹ de chaque groupe -Si(R¹)₃ est un tel lien covalent;

R³ et R⁴ sont, indépendamment à chaque occurrence un atome d'hydrogène ou un groupement C₁₋₃alkyle;

n est un nombre entier choisi parmi les nombres de 1 à 2000, par exemple, de 1 à 1000, ou de 1 à 500, ou de 1 à 100, ou de 1 à 50, ou de 1 à 10;

p est un nombre entier indépendamment à chaque occurrence choisi parmi les nombres de 2 à 4;

- 5 q est un nombre entier indépendamment à chaque occurrence choisi parmi les nombres de 1 à 4.

Selon une variante des Formules III et IV, R^3 est un méthyle. Selon une autre variante des Formules III et IV, R^4 est un méthyle. Par exemple, R^3 et R^4 peuvent être des méthyles à chaque instance.

- 10 De préférence, R^1 est un lien covalent entre l'atome de silicium et l'atome d'oxygène du support ou de la fibre de cellulose à au moins trois occurrences pour le composé ou polymère des Formules I à IV. Par exemple, R^1 est un lien covalent avec le support ou la fibre de cellulose à chaque instance.

- 15 Le présent document décrit aussi une composante séparateur-électrolyte comprenant le séparateur tel qu'ici décrit et un électrolyte. Par exemple, l'électrolyte comprend au moins l'un des éléments suivants : sel ionique, solvant polaire non-aqueux, polymère, ou liquide ionique. La composition de l'électrolyte peut être liquide ou gel et imprégner le séparateur. Dans l'alternative, l'électrolyte peut être sous forme solide et être incorporé à la porosité du séparateur.

- 20 Des exemples non-limitatifs de solvants d'électrolyte polaires et non-aqueux comprennent les carbonates cycliques (carbonate d'éthylène (EC), carbonate de propylène (PC), carbonate de butylène (BC), carbonate de vinylène (VC), et leurs dérivés); les carbonates acycliques (carbonate de diméthyle (DMC), carbonate de diéthyle (DEC), carbonate d'éthyle et méthyle (EMC), carbonate de dipropyle (DPC), et leurs dérivés); les lactones (γ -butyrolactone (γ -BL) et γ -valérolactone (γ -VL)); les éthers acycliques (1,2-diméthoxyéthane (DME), 1,2-diéthoxyéthane (DEE), éthoxyméthoxyéthane (EME), triméthoxyméthane, etc.); les éthers cycliques (tétrahydrofurane, 2-méthyltétrahydrofurane, 1,3-dioxolane, et leurs
- 25

dérivés); les amides (formamide, acétamide, diméthylformamide), les nitriles (acétonitrile, propylnitrile), nitrométhane, triester d'acide phosphorique, diméthylsulfoxyde, sulfolane, méthylsulfolane, et leurs mélanges.

Par exemple, le sel ionique peut être un sel de métal alcalin ou alcalinoterreux, de
5 préférence un sel de lithium. Des exemples non limitatifs de sels de lithium peuvent
comprendre 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-dicyano-
imidazolate de lithium (LiTDI), le 4,5-dicyano-1,2,3-triazolate de lithium (LiDCTA),
10 le bis(pentafluoroéthylsulfonyl)imidure de lithium (LiBETI), 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
15 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 $\text{Li}[\text{B}(\text{C}_6\text{O}_2)_2]$ (LBBB), ou une
combinaison de ceux-ci.

Des exemples de polymères d'électrolytes comprennent les polymères polyéthers
20 linéaires, ramifiés et/ou réticulé (par exemple, des polymères basés sur le
poly(oxyde d'éthylène) (PEO), ou le poly(oxyde de propylène) (PPO) ou d'un
mélange des deux (ou un co-polymère EO/PO), et comprenant éventuellement
des unités réticulables), les polyacrylonitriles, les polyméthacrylates de méthyle,
et autres polymères compatibles.

25 Des exemples non limitatifs de liquides ioniques incluent le bis-
(trifluorométhanesulfonyl)imidure de 1-éthyl-3-méthylimidazolium, le
fluorosulfonylimidure de pyridinium, le bis(fluorosulfonyl)imidure de N-butyl-N-
méthylpyrrolidinium, le bis(fluorosulfonyl)imidure de N-propyl-N-
méthylpyrrolidinium, le bis(trifluorométhanesulfonyl)imidure de N-butyl-N-

méthylpyrrolidinium, le bis(trifluorométhanesulfonyl)imidure de N-propyl-N-méthylpyrrolidinium, le bis(trifluorométhanesulfonyl)imidure de 1-octylpyridinium, le bis(trifluorométhanesulfonyl)imidure de 1-octyl-2-méthylpyridinium, et le bis(trifluorométhanesulfonyl)imidure de 1-octyl-4-méthylpyridinium.

- 5 Selon un exemple, l'électrolyte comprend au moins un sel ionique et au moins un solvant polaire non-aqueux. Selon un autre exemple, l'électrolyte comprend au moins un sel ionique et au moins un polymère d'électrolyte. Selon un autre exemple, l'électrolyte comprend au moins un sel ionique, au moins un solvant et au moins un polymère. Chacun de ces exemples peut aussi comprendre un liquide
10 ionique.

Le présent document propose également une cellule électrochimique comprenant une électrode négative, une électrode positive, un électrolyte et le séparateur tel qu'ici défini. Dans le cadre du présent document, par électrode positive, on entend l'électrode qui fait office de cathode, quand la batterie débite du courant (c'est-à-
15 dire lorsqu'elle est en processus de décharge) et joue le rôle d'anode lorsque la batterie est en processus de charge. À l'inverse, l'électrode négative fait office d'anode lorsque la batterie est en processus de décharge et de cathode alors que celle-ci est en processus de charge.

Selon un exemple, l'électrode positive comprend un matériau d'électrode positive,
20 lequel comprend un matériau électrochimiquement actif, par exemple, sous forme de particule. Des exemples de matériaux électrochimiquement actifs d'électrode positive comprennent des phosphates de lithium et de métal, des oxydes et 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 , LiMn_2O_4 , $\text{LiM}''\text{O}_2$, où M'' est Mn, Co, Ni, ou une combinaison de
25 ceux-ci (tel que le NMC, $\text{LiMn}_x\text{Co}_y\text{Ni}_z\text{O}_2$ avec $x+y+z = 1$), $\text{Li}(\text{NiM}''')\text{O}_2$, où M''' est Mn, Co, Al, Fe, Cr, Ti, et/ou Zr, et leurs combinaisons. Le matériau d'électrode positive peut aussi comprendre en outre un matériau conducteur et/ou un liant.

Des exemples de matériau conducteur électronique comprennent le noir de carbone (carbone Ketjen^{MC}, noir d'acétylène, etc.) le graphite, le graphène, les

nanotubes de carbone, les fibres de carbone (telles les nanofibres de carbone (par exemple, VGCF formé en phase gazeuse)), du carbone non-poudreux obtenu par carbonisation d'un précurseur organique, ou une combinaison d'au moins deux de ceux-ci.

- 5 Des exemples non-limitatifs de liants comprennent les liants polymères polyéthers linéaires, ramifiés et/ou réticulé (par exemple, des polymères basés sur le poly(oxyde d'éthylène) (PEO), ou le poly(oxyde de propylène) (PPO) ou d'un mélange des deux (ou un co-polymère EO/PO), et comprenant éventuellement des unités réticulables), des liants solubles dans l'eau (tels que SBR (caoutchouc
10 styrène-butadiène), NBR (caoutchouc acrylonitrile-butadiène), HNBR (NBR hydrogéné), CHR (caoutchouc d'épichlorohydrine), ACM (caoutchouc d'acrylate)), ou des liants de type polymères fluorés (tels que PVDF (fluorure de polyvinylidène), PTFE (polytétrafluoroéthylène), et leurs combinaisons). Certains liants, comme ceux solubles dans l'eau, peuvent aussi comprendre un additif
15 comme le CMC (carboxyméthylcellulose).

D'autres additifs peuvent aussi être présents dans le matériau de l'électrode positive, comme des sels de lithium ou des particules inorganiques de type céramique ou verre, ou encore d'autres matériaux actifs compatibles (par exemple, du soufre).

- 20 Selon un exemple, le matériau d'électrode positive peut être appliqué à un collecteur de courant (par exemple, aluminium, cuivre) pour former l'électrode positive. Par exemple, le collecteur de courant est en aluminium recouvert de carbone. Selon une autre variante, l'électrode positive peut être autosupportée.

- L'électrode négative comprend un matériau électrochimiquement actif d'électrode
25 négative compatible avec le matériau d'électrode positive. Des exemples de matériaux électrochimiquement actifs d'électrodes négatives comprennent les métaux alcalins et alcalinoterreux et les alliages les comprenant (par exemple, lithium, sodium, potassium), le graphite et autres sources de carbone (carbone poreux, nanotubes de carbone, etc.), les oxydes de métaux et oxydes de métaux

lithiés (tels que titanate de lithium, oxyde de vanadium, oxyde de vanadium lithié, etc.), et les matériaux organiques d'anode tels que le pérylène-3,4,9,10-tétracarboxylate de tetra-lithium (PTCLi₄), dianhydride naphthalène-1,4,5,8-tétracarboxylique (NTCDA), dianhydride pérylène-3,4,9,10-tétracarboxylique (PTCDA), dicarboxylates π -conjugués, et anthraquinone. Comme pour l'électrode positive, des composantes additionnelles peuvent aussi faire partie de l'électrode négative, tels qu'un matériau conducteur électronique, un liant, etc.

Selon un autre aspect, une cellule électrochimique de la présente demande est comprise dans un accumulateur électrochimique. Par exemple, l'accumulateur électrochimique est choisi parmi une batterie au lithium, une batterie au sodium, une batterie au potassium et une batterie lithium-ion. Selon une variante d'intérêt, l'accumulateur électrochimique est une batterie lithium-ion.

Selon un autre aspect, les accumulateurs électrochimiques de la présente demande sont destinés à l'utilisation dans des appareils nomades, par exemple les téléphones portables, les appareils photos, les tablettes ou les ordinateurs portables, dans des véhicules électriques ou hybrides, ou dans le stockage d'énergie renouvelable.

EXEMPLES

Les exemples qui suivent sont à titre d'illustration et ne doivent pas être interprétés comme limitant la portée de l'invention telle que décrite.

Exemple 1 – Préparation d'une suspension de fibres de cellulose

Dans cet exemple, des fibres de cellulose millimétriques sous forme de pulpe industrielle (Södra black R^{MC}) sont utilisées afin de réduire le coût de fabrication. La pulpe ne reçoit pas de traitements supplémentaires avec des acides ou des enzymes, afin de réduire sa taille, ni d'ajout d'agents chimiques comme le sulfate d'aluminium hydraté pour changer son potentiel zêta (L. Jabbour, *et al.*, *Cellulose*, 2013, 20, 1523-1545). Cette pulpe est composée de fibres dont la longueur est comprise entre 2,05 et 2,25 mm. Pour la préparation d'une suspension de fibres

de cellulose, 400 mg de pulpe de cellulose sont dispersés dans 200 mL d'eau déionisée et mélangés vigoureusement à l'aide d'un mixeur de type ULTRA-TURRAX® pendant au moins 15 minutes. Le mélange est refroidi jusqu'à température ambiante et une deuxième portion de 200 mL d'eau déionisée est
5 ajoutée pour obtenir une suspension possédant une concentration d'environ 1 g de cellulose par litre. Ce mélange sera ensuite utilisé pour la fabrication des séparateurs en cellulose avec ou sans céramiques.

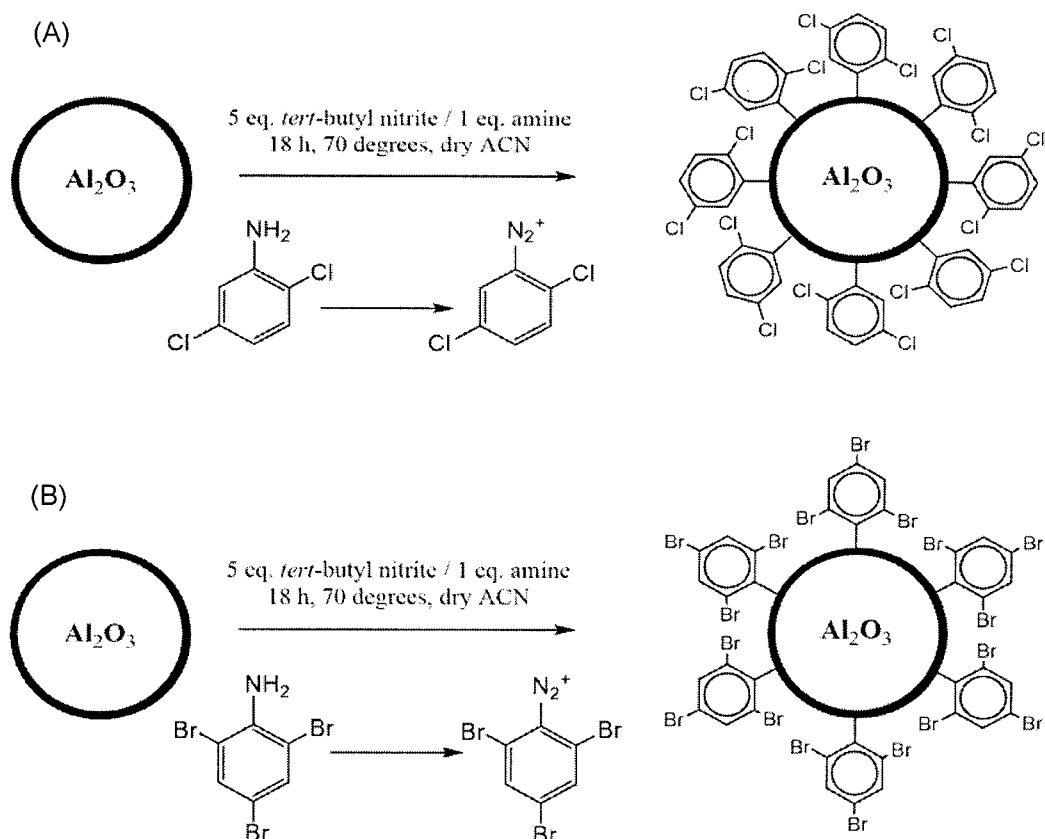
Exemple 2 – Modification de surface de supports céramiques

Des groupements halogénés ou phosphatés sont greffés sur des céramiques (ici
10 du Al_2O_3). De tels groupements sont reconnus comme possédant des propriétés de type retardateur de flamme (Kemmler S., *et al.*, *J. Chromatogr. A*, 2009, 1216, 320-333). Les molécules phosphatées sont notamment utilisées dans le secteur industriel (R. Sonnier, *et al.*, *Eur. Polym. J.*, 2015, 68, 313-325, et R. Hajj, *et al.*, *Polym. Deg. Stab.*, 2018, 147, 25-34).

15 (a) Greffage de molécules halogénées

Le Schéma 1 illustre la procédure utilisée pour le greffage (A) de groupements 2,5-dichlorophényle sur Al_2O_3 ; et (B) de groupements 2,4,6-tribromophényle sur des
20 particules d' Al_2O_3 . Tel qu'illustré, la chimie du diazonium a été utilisée pour le greffage de ces molécules halogénées à la surface de la céramique Al_2O_3 . L'amine aromatique est transformée en son ion diazonium correspondant, qui est à son tour réduit ou décomposé pour former un radical qui vient se greffer à la surface des particules (D. Bélanger, J. Pinson, *Chem. Soc. Rev.*, 2011, 40, 3995-4048).

Schéma 1

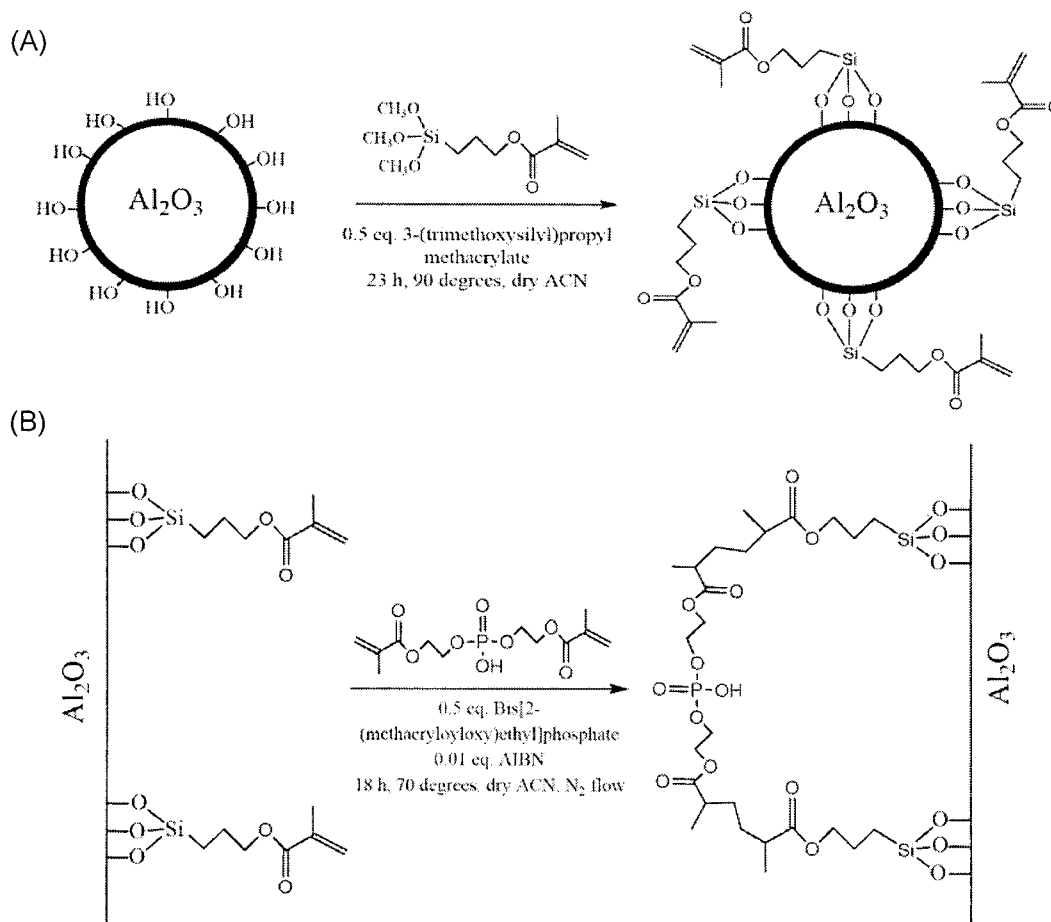


Pour une quantité donnée de céramique dispersée dans de l'acétonitrile anhydre,
 1 équivalent de 2,5-dichloroaniline (A) ou de 2,4,6-tribromoaniline (B) est ajouté.
 Après dissolution de l'amine, 5 équivalents de *tert*-butyl nitrite sont ajoutés et la
 solution est chauffée doucement à 70 °C pendant 18 h. Le mélange réactionnel
 est ensuite filtré puis la poudre résultante est lavée successivement avec du DMF
 et de l'acétone avant d'être séchée dans une étuve à 80 °C.

10 (b) Polymérisation d'une molécule phosphatée

Le Schéma 2 illustre de façon schématique les protocoles utilisés pour (A) le
 greffage de fonctions réactives méthacrylates à la surface de Al_2O_3 par réaction
 avec des silanes fonctionnalisés ; et (B) la polymérisation d'une molécule
 phosphatée.

Schéma 2



Dans un premier temps, les fonctions acrylates sont greffées à la surface de la céramique Al_2O_3 . Pour une quantité donnée de céramique dispersée dans de l'acétonitrile anhydre, 0,5 équivalent de méthacrylate de 3-(triméthoxysilyl)propyle est ajouté et le mélange est chauffé à 90 °C durant 23 heures. Le mélange est ensuite refroidi à la température ambiante. La poudre est isolée par filtration et rincée une fois à l'acétone.

Dans un deuxième temps, la polymérisation d'une molécule phosphatée est initiée par un initiateur thermique. Pour une quantité donnée de céramique modifiée, 0,5 équivalent de bis[2-(méthacryloyloxy)éthyl] phosphate et 0,01 équivalent d'azobisisobutyronitrile (AIBN) sont ajoutés. Le mélange réactionnel est alors chauffé à 70 °C sous azote pendant 18 heures. Après réaction, la solution est

filtrée puis la poudre résultante est lavée plusieurs fois avec de l'acétone avant d'être séchée dans une étuve à 80 °C. La poudre obtenue est nommée Al₂O₃-polyacrylatephosphate.

Exemple 3 – Synthèse d'une céramique retardatrice de flamme

- 5 La céramique Mg₂B₂O₅, dont les propriétés de type retardateur de flammes ont été identifiées (O. Sheng, *et al.*, *Nano Lett.*, **2018**, 18, 3104-3112). La procédure utilisée pour la préparation de filaments de la céramique est inspirée du travail de S. Li *et al.* (S. Li *et al.*, *Mater. Lett.*, **2010**, 64, 151-153).

- Dans un conteneur en téflon, 20,331 g de MgCl₂.6H₂O sont ajoutés à 7,567 g de
10 NaBH₄. Des billes en oxyde de zirconium (environ 200 g) sont rajoutées puis le conteneur est fermé et placé dans un broyeur à billes planétaire de type Pulverisette 6^{MC}. Pour former la céramique, 120 h de mélange sont nécessaire à 300 RPM, en faisant successivement 120 cycles de 60 minutes de mélange et 30 minutes de pause pour éviter une surchauffe de l'appareil. L'intégralité de la
15 poudre est récupérée et placée dans des creusets en céramique qui sont à leur tour insérés dans un four tubulaire. Le traitement thermique se fait sous air avec une rampe de 2°C/min de la température ambiante jusqu'à 800°C. La température est maintenue à 800°C pendant 2 h avant de laisser refroidir le four jusqu'à la température ambiante. La poudre est ensuite bien lavée à l'eau distillée pour
20 éliminer le chlorure de sodium formé. La poudre est ensuite mise à sécher au four sous vide à 100°C.

Exemple 4 – Préparation d'un séparateur

- La Figure 1 présente une méthode de fabrication des séparateurs à base de cellulose. Les fibres de cellulose du séparateur en font un séparateur de type film
25 de papier. La méthode utilisée est d'ailleurs est similaire au procédé industriel de fabrication du papier.

Un volume précis de la solution diluée de cellulose (1 g/L) selon l'Exemple 1 correspondant à 50 mg de fibres de cellulose est rapidement filtré sur une

membrane en Nylon (taille des pores : 0,22 μm , diamètre : 47 mm). L'aspiration est ensuite maintenue pendant au moins 15 minutes. Pendant ce temps, 5 ou 10 mg de céramique (Al_2O_3 modifié selon l'Exemple 2 ou non modifié, ou $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ préparé à l'Exemple 3) sont dispersés dans une petite quantité d'eau distillée et
5 mélangés avec une sonde à ultrasons jusqu'à obtenir une suspension homogène. La suspension est filtrée par-dessus le film de cellulose formé au préalable et l'aspiration est maintenue pendant 1 h pour sécher complètement le séparateur. Le film de cellulose est ensuite retiré du filtre en Nylon et est calandré à 80°C à l'aide de rouleaux chauffants. Il est découpé en cercle de 19 mm de diamètre pour
10 être utilisé comme séparateur en piles de type bouton. Le séparateur papier est ensuite mis sous vide à 120 °C toute une nuit pour retirer les traces résiduelles d'eau avant d'être utilisé en batterie. Des films de papier sans céramiques sont aussi fabriqués pour comparaison. Les séparateurs obtenus ont environ 35-40 μm d'épaisseur et ne perdent pas de matière pendant la découpe et le calandrage.

15 **Exemple 5 – Caractérisation physico-chimiques des céramiques et des séparateurs**

(a) Méthodes utilisées

i. Thermogravimétrie

Les courbes d'analyse thermogravimétrique des poudres de céramique et des
20 séparateurs ont été enregistrées en utilisant un appareil de modèle TGA 550 (instruments TA) avec une vitesse de chauffage de 10 °C/min de 30 à 700°C et un débit de gaz de 90 mL/min. Les mesures sont faites sous air et azote pour les céramiques et les séparateurs, respectivement.

ii. Infrarouge

25 Les spectres infrarouges ont été enregistrés entre 400 et 4000 cm^{-1} avec un spectromètre Bruker Vertex 70 équipé d'un accessoire smart ATR.

iii. Microscopie

Les surfaces des poudres de céramique et des films en cellulose ont été analysées à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB) de type Mira 3 de TESCAN. La micrographie et la carte des rayons X ont été acquises avec une
5 tension d'accélération de 5 kV, un courant de sonde de 500 pA et une distance de travail de 10 mm.

Les photos optiques et images 3D ont été obtenues avec un microscope optique laser confocale VK-X200 de Keyence. Des optiques avec un grossissement de 20, 50, et 150 X ont été utilisées ainsi qu'un laser violet (408 nm).

10 iv. Spectroscopie photoélectronique par rayons X

La composition chimique de surface (5 nm de profondeur) des poudres d' Al_2O_3 et Al_2O_3 -phenyl-2,5-dichloro a été étudiée par spectroscopie photoélectronique à rayons X (XPS), à l'aide d'un spectromètre PHI 5600-ci (Physical Electronics, Eden
15 Prairie, MN). La chambre principale de l'appareil a été maintenue à une pression $< 8.10^{-9}$ Torr. Une source de rayons X en aluminium standard ($\text{Al } K\alpha = 1486,6$ eV) a été utilisée pour enregistrer les spectres de survol (1400-0 eV, 10 min), tandis que le magnésium a été utilisé pour obtenir des spectres de haute résolution, les deux sans neutralisation de charge. L'angle de détection a été réglé à 45° par rapport à la surface de l'échantillon et la zone analysée était de $0,5 \text{ mm}^2$. Les
20 spectres de haute résolution C 1s et O 1s ont été obtenus avec 30 et 20 balayages, respectivement.

v. Diffraction des rayons X

Les diagrammes de diffraction ont été obtenus avec un diffractomètre de rayons X (DRX) SmartLab de Rigaku avec une source de Cobalt $K\alpha$ avec un pas de $0,04^\circ$.

25 vi. Stabilité thermique

Un test visuel de stabilité thermique des différents séparateurs en cellulose et d'un séparateur de type Celgard a été réalisé dans un four sous air. Les films sont

placés dans une enceinte chauffante et la température est montée graduellement de 25 à 175 °C. La température est gardée constante à 25, 50, 75, 100, 125, 150 et 175 °C pendant 15 minutes et une photographie de tous les séparateurs est alors prise avant de passer à la température suivante.

5 (b) Résultats

i. Céramiques

Les spectres infrarouges des différentes poudres d'Al₂O₃ sont présentés à la Figure 2. La faible présence de groupements aryls halogénés est confirmée par la une faible bande vers 1600 cm⁻¹ pour les poudres Al₂O₃-phenyl-2,5-dichloro
10 (Figure 2.1) et Al₂O₃-phenyl-2,4,6-tribromo (Figure 2.2). Cette bande, absente pour la poudre non modifiée, est attribuée à la liaison C=C des cycles aromatiques. Ce faible signal indique un taux de greffage assez bas. Les bandes C-Br et C-Cl ne peuvent pas être visibles sur les spectres infrarouges car attendues en dessous de 800 cm⁻¹ et donc cachées par la bande très intense d'Al₂O₃. Pour la poudre
15 d'Al₂O₃-polyacrylatephosphate (Figure 2.3), le spectre est bien différent de celui d'Al₂O₃ et confirme que les réactions de greffage et de modification de surface ont bien eu lieu. Un zoom à la Figure 2.4 montre les différentes bandes caractéristiques du polymère créé en surface de la céramique (voir Schéma 2(B) pour la structure). On y retrouve notamment les bandes associées aux C-H
20 aliphatiques (~ 2900 cm⁻¹), aux liaisons C=O (~ 1700 cm⁻¹) et C-O (~ 1200 cm⁻¹), et à la fonction phosphate avec ses différentes contributions sur le spectre.

Les courbes thermogravimétriques des poudres d'Al₂O₃ modifiées, présentées à la Figure 3.1, sont en accord avec les résultats de l'analyse infrarouge puisqu'elles montrent une faible perte de masse pour les poudres modifiées par la chimie du
25 diazonium. La poudre Al₂O₃-silaneacrylate, représentée au Schéma 2(A), présente aussi une faible perte de masse mais confirme qu'une fine couche de fonctions acrylate est présente en surface des particules d'Al₂O₃. La polymérisation du monomère contenant la fonction phosphate avec les fonctions acrylates initialement présentes en surface d'Al₂O₃ est aussi confirmé par analyse

thermogravimétrie (voir Figure 3.2) avec une perte de masse de près de 30% vers 280 °C suivie par une perte progressive d'environ 15-20% jusqu'à 700 °C.

La poudre d'Al₂O₃-polyacrylatephosphate a été analysée par microscopie électronique à balayage (MEB) afin de mettre en évidence la présence du polymère phosphoré en surface de la céramique. La Figure 4 présente une image au MEB montrant des agglomérats de particules sphériques. La répartition chimique des éléments C, Al, O et P est également fournie. L'aluminium et l'oxygène venant des particules d'Al₂O₃ sont bien visibles puisque la cartographie chimique pour ces deux éléments fait bien ressortir les contours des agglomérats de céramique. Le phosphore (en bleu) et le carbone (en rouge) se retrouvent partout et recouvrent bien les particules d'Al₂O₃.

Les spectres XPS de survol (gauche) et de cœur (droite) des poudres d'Al₂O₃ et Al₂O₃-phenyl-2,5-dichloro sont présentés à la Figure 5. Cette analyse de surface permet de mettre en évidence la présence de chlore et d'azote en faible concentration après modification comme on peut le voir sur le spectre de survol de la céramique greffée. Les spectres de cœurs C 1s des deux poudres sont légèrement différents et une petite contribution à 287 eV, associée aux liaisons C-N de ponts azoïques pouvant exister, est observable.

Le diffractogramme des rayons X et une image MEB de la poudre de Mg₂B₂O₅ synthétisée sont présentés à la Figure 6. La poudre s'est révélée être très pure et la diffraction des rayons X n'a fait apparaître qu'une phase cristalline appartenant au Mg₂B₂O₅. Pour la morphologie, la poudre se constitue de bâtons de céramique pouvant aller de quelques centaines de nanomètres à quelques dizaines de micromètres.

ii. Séparateurs

La résistance thermique des séparateurs a tout d'abord été évaluée en plaçant les séparateurs Celgard®-3501 (comparatif), cellulose (comparatif) et cellulose + Mg₂B₂O₅ dans un four à différentes températures comprises entre 25 et 175 °C.

Les photographies des films prises aux différentes températures sont présentées à la Figure 7. À 75 °C, le Celgard®-3501 commence déjà à se plier sur lui-même sous l'effet de la chaleur et à 175 °C il est complètement dégradé. Au contraire les deux séparateurs à base de cellulose sont complètement stables jusqu'à cette

5 température.

Les courbes thermogravimétriques sous azote des différents séparateurs de cellulose sont présentées à la Figure 8. À partir de 250 °C, une perte graduelle de masse est observée pour le séparateur fait entièrement de cellulose. L'ajout d' Al_2O_3 permet au séparateur de résister plus longtemps et est stable

10 jusqu'à environ 300 °C. Lorsque les céramiques modifiées Al_2O_3 -phenyl-2,5-dichloro et Al_2O_3 -phenyl-2,4,6-tribromo sont employées, l'effet sur la stabilité thermique est similaire à celui obtenu avec l'utilisation de la poudre d' Al_2O_3 . Ceci peut être expliqué par les faibles taux de greffage sur ces poudres comme constaté avec les résultats présentés aux Figures 2, 3 et 5. Le séparateur fabriqué avec Al_2O_3 -

15 polyacrylatephosphate est quant à lui beaucoup plus stable et se dégrade vers 325 °C. Ce résultat était anticipé puisque la quantité de polymère greffé était plus importante dans ce cas-ci (voir Figure 3.2 et Figure 4). Finalement, le séparateur cellulose + $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ est le plus stable et commence à se dégrader sévèrement vers 340 °C. Ainsi, celui-ci est plus stable d'environ 75 °C par rapport au

20 séparateur fait entièrement de cellulose (courbe du bas).

La Figure 9 montre les images MEB aux grossissements x20 (à gauche) et x50 (à droite) des séparateurs de cellulose (en haut) et cellulose + $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ (en bas). L'entremêlement des fibres micrométriques de cellulose permet une tenue mécanique très forte. L'ajout de la céramique ne change pas la disposition des

25 fibres et n'affecte pas la tenue mécanique du film. De plus forts grossissements, comme ceux présentés à la Figure 10, montrent que les bâtonnets de $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ viennent se fixer un peu partout sur les fibres de cellulose, probablement grâce aux fonctions alcools qui viennent interagir avec les ions magnésium de la céramique. Cependant, il n'y a pas de gros agglomérats de $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ qui sont

30 formés et une grande partie de la porosité est conservée comme on peut le voir

avec l'image en relief (Figure 10, image colorée). Le fait que les fibres de cellulose soient recouvertes de céramique permet une meilleure tenue thermique et est en parfait accord avec les résultats de l'analyse thermogravimétrique présentés à la Figure 8.

- 5 La Figure 11 montre une image MEB (1) du séparateur de cellulose + $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ et avec sa cartographie chimique correspondante qui permet de mettre en évidence la présence de l'oxygène (2), du carbone (3), et du magnésium (4). L'image (4) met bien en évidence le recouvrement total des fibres de cellulose avec la céramique. Quelques zones plus riches en $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ sont observées sans pour
10 autant que celle-ci vienne boucher la porosité.

- La Figure 12 présente les images MEB et en relief aux grossissements x50 des deux côtés (céramique et cellulose) du séparateur de cellulose + Al_2O_3 -phenyl-2,5-dichloro. Le résultat est complètement différent de celui obtenu avec le séparateur cellulose + $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ (voir Figure 10). On obtient après fabrication un
15 côté riche en cellulose très poreux et un autre côté très saturé en céramique avec une porosité extrêmement faible. De plus, on ne voit pas de céramique qui recouvre les fibres de cellulose comme on a pu le constater avec $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ car les interactions chimiques sont différentes. En augmentant la concentration en céramique lors de la fabrication, toute la porosité pourrait être comblée. Il est aussi
20 envisageable de faire un mélange de $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ pour recouvrir les fibres de cellulose et d' Al_2O_3 pour combler la porosité.

- La Figure 13 montre des images MEB du même film de cellulose + Al_2O_3 -phenyl-2,5-dichloro sur les deux faces avec des grossissements plus élevés. La céramique a tendance à former de gros agglomérats de plusieurs dizaines de
25 micromètres et qui sont piégés dans la porosité du film. Quelques-uns se retrouvent sur le côté riche en cellulose et restent bloqués entre des fibres de cellulose mais la majorité s'accumule sur le côté riche en céramique du séparateur.

Exemple 6 – Tests électrochimiques

(a) Assemblage de piles

Les différents séparateurs ont été testés en piles boutons et combinés avec une cathode de NMC (composition : NCM523 (93%), Super C65 (3%), SFG6L (1%), PVdF (3%); masse active : 10,5 mg/cm²; densité : 3,2 g/cm³) et une anode de graphite (composition : graphite (97,5%), CMC (1,1%), SBR (1,4%); masse active : 5,5 mg/cm²; densité : 1,5 g/cm³). Une référence a été assemblée avec les mêmes électrodes et un séparateur industriel de type Celgard®-3501. L'électrolyte utilisé est une solution 1 M de LiPF₆ dans le mélange EC:EMC (3:7). Les batteries ont été assemblées dans une boîte à gants sous argon avec une teneur en oxygène inférieure à 10 ppm.

(b) Tests électrochimiques

Tous les tests électrochimiques sont réalisés avec un potentiostat VMP3. La stabilité électrochimique des films de cellulose dans l'électrolyte est évaluée par voltammétrie cyclique. Le film de cellulose est alors utilisé comme électrode de travail et séparé d'une contre-électrode de lithium par un séparateur Celgard®-3501. La vitesse de balayage est de 0,5 mV/s et les scans sont enregistrés entre 2 et 5 V vs. Li/Li⁺.

Les batteries NMC/graphite sont cyclées entre 3 et 4,4 V pour deux cycles de formation en C/24 et 100 cycles en C/10. Une mesure d'impédance électrochimique est prise de façon régulière à 3 V en fin de décharge.

i. Stabilité électrochimique des fibres de cellulose

La stabilité électrochimique des fibres de cellulose a été évaluée par voltammétrie cyclique dans l'électrolyte utilisé en batterie. La Figure 14 montre les voltammogrammes cycliques entre 2 et 5 V vs. Li/Li⁺ des films de cellulose, cellulose + nanocellulose et cellulose + nanocellulose + Mg₂B₂O₅. Une référence, consistant à utiliser simplement une cale en inox comme électrode de travail a

aussi été ajoutée pour comparaison. Durant le premier cycle, un pic anodique est observé entre 3,8 et 5 V vs. Li/Li⁺ et attribué à l'oxydation irréversible de l'électrolyte. Ce phénomène bien connu est toujours présent dans les cycles suivants mais de façon moins prononcée. Les voltammogrammes pour les
5 séparateurs de cellulose avec et sans Mg₂B₂O₅ sont identiques à la référence. Ces résultats démontrent que les fibres de cellulose ne sont pas électroactives et donc qu'elles peuvent être utilisées en batterie Li-ion et plus spécifiquement pour des batteries à haut voltage comme NMC/graphite.

ii. Performances électrochimiques des batteries NMC/graphite

10 Des piles NMC/graphite ont été assemblées comme en (a) avec les différents séparateurs de cellulose et avec le Celgard®-3501 comme comparatif. L'oxyde de nickel manganèse cobalt (NMC) est connu pour être un matériau pouvant provoquer l'emballement thermique des batteries Li-ion lors de surcharge (D. Ouyang, *et al.*, *Appl. Sci.*, 2017, 7, 1314). Il est donc un parfait candidat pour être
15 combiné avec les séparateurs en cellulose contenant les céramiques et les retardateurs de flamme.

La Figure 15 montre (1) le cyclage en C/10 pour 100 cycles et (2) la première charge et décharge en C/10, des batteries NMC/graphite assemblées avec les séparateurs faits de cellulose, d'un mélange de cellulose + Mg₂B₂O₅ et du
20 Celgard®-3501. Les courbes de charge/décharge de la Figure 15.2 ont le même profil et délivrent une capacité spécifique d'environ 180 mAh/g dépendante de la plage de potentiel. La stabilité en cyclage est relativement similaire pour toutes les batteries montrant une perte graduelle de capacité pouvant être dû à la dégradation de l'électrolyte ou à la dissolution de la matière active. D'après les
25 diagrammes de Nyquist de la Figure 16, il semblerait que cette perte de capacité soit d'avantage dû à la dissolution progressive des électrodes plutôt qu'à l'augmentation de la résistance causé par l'oxydation de l'électrolyte. En effet, les impédances enregistrées à 3 V diminuent au fur et à mesure du cyclage et la

différence est frappante entre le 1^{er} (voir Figure 16.1) et le 100^{ème} cycle (voir Figure 16.2) de charge/décharge en C/10.

Des piles NMC/graphite ont aussi été assemblées avec les séparateurs en cellulose contenant la céramique Al₂O₃ modifiée et non modifiée. Les longs cyclages et les courbes de charge/décharge sont montrés à la Figure 17. En utilisant les séparateurs avec Al₂O₃ on remarque que la capacité spécifique est plus stable au cours du cyclage par rapport à la batterie assemblée avec le séparateur commercial Celgard®-3501. En second lieu, par rapport à ce qui a été observé pour les cyclages de la Figure 15, on remarque que la capacité spécifique augmente légèrement sur les dix premiers cycles avant de se stabiliser. Ce phénomène peut très bien être observé à la Figure 17.2 avec la courbe de charge/décharge pour le 1^{er} cycle en C/10 pour la batterie avec le séparateur Al₂O₃-phenyl-2,4,6-tribromo. Ces deux observations semblent confirmer que la perte de capacité sur les 100 cycles est directement liée à la porosité du séparateur. En effet, les images MEB du séparateur en cellulose avec la céramique modifiée, présentées aux Figures 12 et 13, montraient que les agglomérats bouchaient complètement la porosité, ce qui limite l'accès à l'électrolyte pendant les premiers cycles (activation et gain de capacité progressif) et prévient la dissolution de la matière active durant le cyclage (meilleure tenue en cyclage). Finalement, les impédances des batteries assemblées avec la céramique Al₂O₃ modifiée et non modifiée (Figure 18) montrent le même comportement sur 100 cycles en C/10 que celui observé pour les batteries de la Figure 16.

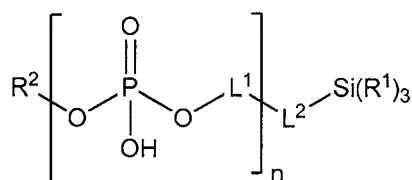
Plusieurs modifications pourraient être effectuées à l'un ou l'autre des modes de réalisation décrits ci-dessus sans sortir du cadre de la présente invention telle qu'envisagée. Les références, brevets ou documents de littérature scientifique référés dans la présente demande sont incorporés ici par référence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

REVENDICATIONS

1. Séparateur pour cellule électrochimique comprenant des fibres de cellulose et un retardateur de flamme.
2. Le séparateur de la revendication 1, dans lequel les fibres de cellulose comprennent des fibres de cellulose naturelle, de cellulose modifiée ou une combinaison.
3. Le séparateur de la revendication 1 ou 2, dans lequel la cellulose est naturelle.
4. Le séparateur de la revendication 1 ou 2, dans lequel la cellulose est une cellulose modifiée.
5. Le séparateur de la revendication 4, dans lequel la cellulose modifiée comprend des groupements hydrophiles.
6. Le séparateur de la revendication 4, dans lequel la cellulose modifiée comprend des groupements hydrophobes.
7. Le séparateur de l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans lequel la taille moyenne des fibres de cellulose se situe entre 5 nm et 5 mm, ou entre 500 nm et 3 mm, ou entre 1 μ m et 3 mm, entre 100 μ m et 3 mm, ou entre 250 μ m et 3 mm.
8. Le séparateur de la revendication 7, dans lequel la taille moyenne des fibres de cellulose se situe entre 750 μ m et 2,5 mm, ou entre 1 mm et 2,5 mm, ou entre 0.5 mm et 3 mm, ou encore entre 1 mm et 3 mm.
9. Le séparateur de la revendication 7, dans lequel la taille moyenne des fibres de cellulose se situe entre 5 nm et 500 μ m, ou entre 50 nm et 100 μ m, ou entre 250 nm et 50 μ m, ou entre 250 nm et 10 μ m.

10. Le séparateur de l'une quelconque des revendications 1 à 9, dans lequel le retardateur de flamme est choisi parmi un groupement organique halogéné, une chaîne polymérique halogénée, un groupement organophosphoré, une chaîne polymérique phosphorée, un groupement organique azoté, une chaîne polymérique azotée, et un composé inorganique, ou une de leurs combinaisons.
11. Le séparateur de l'une quelconque des revendications 1 à 10, dans lequel le retardateur de flamme est trappé à l'intérieur des fibres de cellulose et/ou fixé sur les fibres de cellulose par des interactions intermoléculaires électrostatiques et/ou par des liaisons hydrogènes.
12. Le séparateur de la revendication 11, dans lequel le retardateur de flamme est un composé inorganique, par exemple, un oxyde complexe, un oxyde, un hydroxyde, un silicate, un borate ou un phosphate de métal (tels que Mg, Sb, Al, Zn, Ca, et autres), par exemple un borate d'un métal alcalin ou alcalinoterreux, tel que $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$, $x\text{MgO} \cdot y\text{B}_2\text{O}_3 \cdot z\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$, etc. ou un borate d'un métal de transition (ex. Zn, Al, Ag, Fe, Cu, Ni, Sr, Pb, Zr).
13. Le séparateur de l'une quelconque des revendications 1 à 10, dans lequel le retardateur de flamme est fixé aux fibres de cellulose par une ou des liaison(s) covalente(s).
14. Le séparateur de l'une quelconque des revendications 1 à 10, dans lequel le retardateur de flamme est fixé sur un support, lequel est intégré à la porosité des fibres de cellulose et/ou fixé sur les fibres de cellulose par des interactions intermoléculaires électrostatiques et/ou par des liaisons hydrogènes.
15. Le séparateur de la revendication 14, dans lequel le support est sous forme de particules formées d'un matériau électrochimiquement inerte et non conducteur électronique.
16. Le séparateur de la revendication 15, dans lequel le matériau électrochimiquement inerte est choisi parmi un composé inorganique (tel qu'un oxyde métallique ou non métallique ou une céramique) ou un polymère.

17. Le séparateur de la revendication 15 ou 16, dans lequel le matériau électrochimiquement inerte est conducteur ionique.
18. Le séparateur de l'une quelconque des revendications 15 à 17, dans lequel le matériau électrochimiquement inerte comprend un composé inorganique (exemple Al_2O_3 , ZrO_2 , Cr_2O_3 , TiO_2 , CeO_2 , Fe_2O_3 , B_2O , SiO_2).
19. Le séparateur de l'une quelconque des revendications 13 à 18, dans lequel le retardateur de flamme est choisi parmi un groupement organique halogéné, une chaîne polymérique halogénée, un groupement organophosphoré, une chaîne polymérique phosphorée, un groupement organique azoté, ou une chaîne polymérique azotée.
20. Le séparateur de la revendication 19, dans lequel le retardateur de flamme est un groupement organique halogéné choisi parmi les groupements aryles substitués d'atomes de chlore et/ou de brome (tels que 2,5-dichlorophényle, 2,4,6-tribromophényle, etc.).
21. Le séparateur de la revendication 19, dans lequel le retardateur de flamme est un groupement organophosphoré ou une chaîne polymérique phosphorée.
22. Le séparateur de la revendication 21, dans lequel le groupement organophosphoré ou chaîne polymérique phosphorée comprend un groupement ester phosphate ou phosphonate lié aux fibres de cellulose ou au support par un groupement choisi parmi un groupement alkylène, alcényle, aryle, éther, ester, carbonate, carbamate, amine, amide, diazonium, triazène, silane, et une combinaison d'au moins deux de ceux-ci.
23. Le séparateur de la revendication 22, dans lequel le groupement organophosphoré ou chaîne polymérique phosphorée est de Formule I :



Formule I

dans laquelle,

L¹ est, à chaque occurrence, choisi parmi un alkylène, alkylèneoxy (lié à l'oxygène du phosphate via un atome de carbone), alkylèneoxycarbonylalkylène, alkylènegcarbonyloxyalkylène;

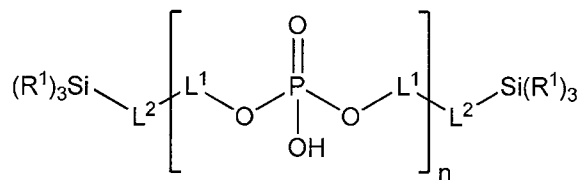
L² est, à chaque occurrence, choisi parmi un alkylène, alkylèneoxy (lié à l'atome de silicium par un atome d'oxygène), oxyalkylène (lié à l'atome de silicium par un atome de carbone), oxyalkylèneoxy, alkylèneoxycarbonylalkylène, alkylènegcarbonyloxyalkylène;

R¹ est, à chaque occurrence, un groupement OH, Cl, C₁₋₆alkyle, OC₁₋₆alkyle, ou un lien covalent entre l'atome de silicium et l'atome d'oxygène du support ou de la fibre de cellulose, où au moins un R¹ est un tel lien covalent;

R² est H, C₁₋₆alkyle, ou un groupement -L¹-L²-Si(R¹)₃; et

n est un nombre entier choisi parmi les nombres de 1 à 2000, par exemple, de 1 à 1000, ou de 1 à 500, ou de 1 à 100, ou de 1 à 50, ou de 1 à 10.

24. Le séparateur de la revendication 23, dans lequel le groupement organophosphoré ou chaîne polymérique phosphorée est de Formule II :



Formule II

dans laquelle,

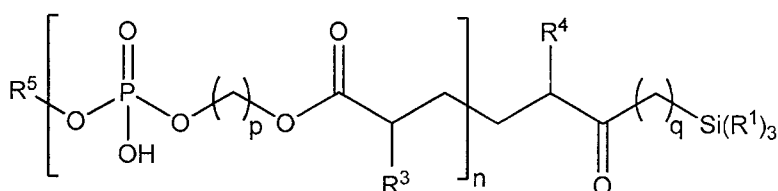
L¹ est, à chaque occurrence, choisi parmi un alkylène, alkylèneoxy (lié à l'oxygène du phosphate via un atome de carbone), alkylèneoxycarbonylalkylène, alkylènegcarbonyloxyalkylène;

L² est, à chaque occurrence, choisi parmi un alkylène, alkylèneoxy (lié à l'atome de silicium par un atome d'oxygène), oxyalkylène (lié à l'atome de silicium par un atome de carbone), oxyalkylèneoxy, alkylèneoxycarbonylalkylène, alkylènegcarbonyloxyalkylène;

R¹ est, à chaque occurrence, un groupement OH, Cl, C₁₋₆alkyle, OC₁₋₆alkyle, ou un lien covalent entre l'atome de silicium et l'atome d'oxygène du support ou de la fibre de cellulose, où au moins un R¹ est un tel lien covalent;

n est un nombre entier choisi parmi les nombres de 1 à 2000, par exemple, de 1 à 1000, ou de 1 à 500, ou de 1 à 100, ou de 1 à 50, ou de 1 à 10.

25. Le séparateur de la revendication 23, dans lequel le groupement organophosphoré ou chaîne polymérique phosphorée est de Formule III :



Formule III

dans laquelle,

R¹ est, à chaque occurrence, un groupement OH, Cl, C₁₋₆alkyle, OC₁₋₆alkyle, ou un lien covalent entre l'atome de silicium et l'atome d'oxygène du support ou de la fibre de cellulose, où au moins un R¹ est un tel lien covalent;

R³ et R⁴ sont, indépendamment à chaque occurrence un atome d'hydrogène ou un groupement C₁₋₃alkyle;

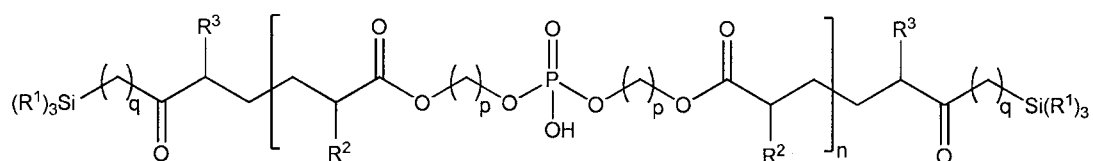
R⁵ est H, C₁₋₆alkyle, ou un groupement $-(\text{CH}_2)_p \text{OC}(=\text{O})\text{CH}(\text{R}^3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{R}^4)(\text{CH}_2)_q\text{Si}(\text{R}^1)_3$;

n est un nombre entier choisi parmi les nombres de 1 à 2000, par exemple, de 1 à 1000, ou de 1 à 500, ou de 1 à 100, ou de 1 à 50, ou de 1 à 10;

p est un nombre entier indépendamment à chaque occurrence choisi parmi les nombres de 2 à 4;

5 q est un nombre entier indépendamment à chaque occurrence choisi parmi les nombres de 1 à 4.

26. Le séparateur de la revendication 23, dans lequel le groupement organophosphoré ou chaîne polymérique phosphorée est de Formule IV :



10

Formule IV

dans laquelle,

R^1 est, à chaque occurrence, un groupement OH, Cl, C_{1-6} alkyle, OC_{1-6} alkyle, ou un lien covalent entre l'atome de silicium et l'atome d'oxygène du support ou de la fibre de cellulose, où au moins un R^1 de chaque groupe $-Si(R^1)_3$ est un tel lien covalent;

15

R^3 et R^4 sont, indépendamment à chaque occurrence un atome d'hydrogène ou un groupement C_{1-3} alkyle;

n est un nombre entier choisi parmi les nombres de 1 à 2000, par exemple, de 1 à 1000, ou de 1 à 500, ou de 1 à 100, ou de 1 à 50, ou de 1 à 10;

20 p est un nombre entier indépendamment à chaque occurrence choisi parmi les nombres de 2 à 4;

q est un nombre entier indépendamment à chaque occurrence choisi parmi les nombres de 1 à 4.

27. Le séparateur de la revendication 25 ou 26, dans lequel R^3 est un méthyle.

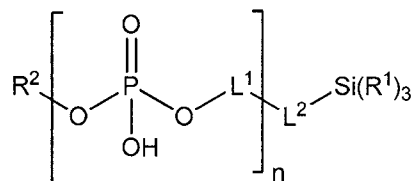
28. Le séparateur de l'une quelconque des revendications 25 à 27, dans lequel R^4 est un méthyle.
29. Le séparateur de l'une quelconque des revendications 23 à 28, dans lequel R^1 est un lien covalent avec le support ou la fibre de cellulose à au moins trois occurrences.
30. Le séparateur de l'une quelconque des revendications 23 à 28, dans lequel R^1 est un lien covalent avec le support ou la fibre de cellulose à chaque occurrence.
31. Composante séparateur-électrolyte comprenant un séparateur tel que défini à l'une quelconque des revendications 1 à 30 et un électrolyte comprenant au moins élément choisi parmi un sel, un solvant polaire non-aqueux, un liquide ionique, et un polymère.
32. La composante séparateur-électrolyte de la revendication 31, laquelle comprend un solvant polaire non-aqueux.
33. La composante séparateur-électrolyte de la revendication 31 ou 32, dans laquelle le solvant polaire non-aqueux est choisi parmi les carbonates cycliques (carbonate d'éthylène (EC), carbonate de propylène (PC), carbonate de butylène (BC), carbonate de vinylène (VC), et leurs dérivés); les carbonates acycliques (carbonate de diméthyle (DMC), carbonate de diéthyle (DEC), carbonate d'éthyle et méthyle (EMC), carbonate de dipropyle (DPC), et leurs dérivés); les lactones (γ -butyrolactone (γ -BL) et γ -valérolactone (γ -VL)); les éthers acycliques (1,2-diméthoxyéthane (DME), 1,2-diéthoxyéthane (DEE), éthoxyméthoxyéthane (EME), triméthoxyméthane, etc.); les éthers cycliques (tétrahydrofurane, 2-méthyltétrahydrofurane, 1,3-dioxolane, et leurs dérivés); les amides (formamide, acétamide, diméthylformamide), les nitriles (acétonitrile, propylnitrile), nitrométhane, triester d'acide phosphorique, diméthylsulfoxyde, sulfolane, méthylsulfolane, et leurs mélanges.

34. La composante séparateur-électrolyte de l'une quelconque des revendications 31 à 33, laquelle comprend un sel d'un métal alcalin ou alcalinoterreux.
35. La composante séparateur-électrolyte de la revendication 34, dans laquelle
5 le sel est un sel de lithium, de préférence choisi parmi 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 tétrafluoroborate de
10 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
15 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 $\text{Li}[\text{B}(\text{C}_6\text{O}_2)_2]$ (LBBB), ou une combinaison de ceux-ci.
36. La composante séparateur-électrolyte de l'une quelconque des revendications 31 à 35, laquelle comprend un polymère.
- 20 37. La composante séparateur-électrolyte de l'une quelconque des revendications 31 à 36, laquelle comprend un liquide ionique.
38. Cellule électrochimique comprenant une électrode négative, une électrode positive, un électrolyte et un séparateur tel que défini à l'une quelconque des revendications 1 à 30.
- 25 39. Cellule électrochimique comprenant une électrode négative, une électrode positive et une composante séparateur-électrolyte telle que définie à l'une quelconque des revendications 31 à 37.

40. Cellule électrochimique selon la revendication 38 ou 39, dans laquelle l'électrode positive comprend un matériau électrochimiquement actif d'électrode positive, éventuellement un liant, et éventuellement un matériau conducteur électronique.
- 5 41. Cellule électrochimique selon la revendication 40, dans laquelle le matériau électrochimiquement actif d'électrode positive est choisi parmi les phosphates de métaux, les phosphates de métaux lithiés, les oxydes de métaux, et les oxydes de métaux lithiés.
42. Cellule électrochimique de l'une quelconque des revendications 38 à 41,
10 dans lequel l'électrode négative comprend un matériau électrochimiquement actif d'électrode négative.
43. Cellule électrochimique selon la revendication 42, dans laquelle le matériau électrochimiquement actif d'électrode négative est choisi parmi les métaux alcalins et alcalinoterreux et les alliages les comprenant (par exemple, lithium, sodium,
15 potassium), le graphite et autres sources de carbone (carbone poreux, nanotubes de carbone, etc.), les oxydes de métaux et oxydes de métaux lithiés (tels que titanate de lithium, oxyde de vanadium, oxyde de vanadium lithié, etc.), et les matériaux organiques d'anode (tels que le pérylène-3,4,9,10-tétracarboxylate de tetra-lithium (PTCLi₄), dianhydride naphthalène-1,4,5,8-tétracarboxylique
20 (NTCDA), dianhydride pérylène-3,4,9,10-tétracarboxylique (PTCDA), dicarboxylates π -conjugués, et anthraquinone).
44. Accumulateur électrochimique comprenant au moins une cellule électrochimique telle que définie à l'une quelconque des revendications 38 à 43.
45. Accumulateur électrochimique selon la revendication 44, dans lequel ledit
25 accumulateur électrochimique est choisi parmi une batterie au lithium, une batterie au sodium, une batterie au potassium et une batterie lithium-ion.
46. Un matériau comprenant un retardateur de flamme fixé de façon covalente sur des particules.

47. Le matériau de la revendication 46, dans lequel les particules sont formées d'un matériau électrochimiquement inerte et non conducteur électronique.
48. Le matériau de la revendication 47, dans lequel le matériau électrochimiquement inerte est choisi parmi un composé inorganique, une
5 céramique ou un polymère.
49. Le matériau de la revendication 47 ou 48, dans lequel le matériau électrochimiquement inerte est conducteur ionique.
50. Le matériau de l'une quelconque des revendications 47 à 49, dans lequel le matériau électrochimiquement inerte comprend un composé inorganique
10 (exemple Al_2O_3 , ZrO_2 , Cr_2O_3 , TiO_2 , CeO_2 , Fe_2O_3 , B_2O , SiO_2).
51. Le matériau de l'une quelconque des revendications 46 à 50, dans lequel le retardateur de flamme est choisi parmi un groupement organique halogéné, une chaîne polymérique halogénée, un groupement organophosphoré, une chaîne polymérique phosphorée, un groupement organique azoté, ou une chaîne
15 polymérique azotée.
52. Le matériau de la revendication 51, dans lequel le retardateur de flamme est un groupement organique halogéné choisi parmi les groupements aryles substitués d'atomes de chlore et/ou de brome (tels que 2,5-dichlorophényle, 2,4,6-tribromophényle, etc.).
- 20 53. Le matériau de la revendication 51, dans lequel le retardateur de flamme est un groupement organophosphoré ou une chaîne polymérique phosphorée.
54. Le matériau de la revendication 53, dans lequel le groupement organophosphoré ou chaîne polymérique phosphorée comprend un groupement ester phosphate ou phosphonate lié au support par un groupement alkylène, alcénylène, arylène, éther, ester, carbonate, carbamate, amine, amide, diazonium,
25 triazène, silane, ou une combinaison d'au moins deux de ceux-ci.

55. Le matériau de la revendication 54, dans lequel le groupement organophosphoré ou chaîne polymérique phosphorée est de Formule I :



Formule I

5 dans laquelle,

L¹ est, à chaque occurrence, choisi parmi un alkylène, alkylèneoxy (lié à l'oxygène du phosphate via un atome de carbone), alkylèneoxycarbonylalkylène, alkylènegcarbonyloxyalkylène;

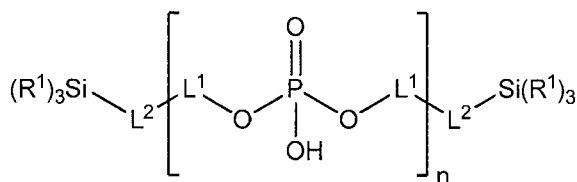
10 L² est, à chaque occurrence, choisi parmi un alkylène, alkylèneoxy (lié à l'atome de silicium par un atome d'oxygène), oxyalkylène (lié à l'atome de silicium par un atome de carbone), oxyalkylèneoxy, alkylèneoxycarbonylalkylène, alkylènegcarbonyloxyalkylène;

15 R¹ est, à chaque occurrence, un groupement OH, Cl, C₁₋₆alkyle, OC₁₋₆alkyle, ou un lien covalent entre l'atome de silicium et l'atome d'oxygène du support, où au moins un R¹ est un tel lien covalent;

R² est H, C₁₋₆alkyle, ou un groupement -L¹-L²-Si(R¹)₃; et

n est un nombre entier choisi parmi les nombres de 1 à 2000, par exemple, de 1 à 1000, ou de 1 à 500, ou de 1 à 100, ou de 1 à 50, ou de 1 à 10.

20 56. Le matériau de la revendication 55, dans lequel le groupement organophosphoré ou chaîne polymérique phosphorée est de Formule II :



Formule II

dans laquelle,

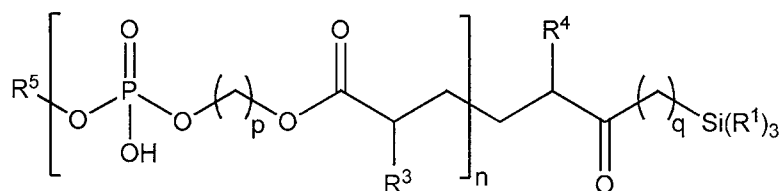
L¹ est, à chaque occurrence, choisi parmi un alkylène, alkylèneoxy (lié à l'oxygène du phosphate via un atome de carbone), alkylèneoxycarbonylalkylène, alkylèncarbonyloxyalkylène;

- 5 L² est, à chaque occurrence, choisi parmi un alkylène, alkylèneoxy (lié à l'atome de silicium par un atome d'oxygène), oxyalkylène (lié à l'atome de silicium par un atome de carbone), oxyalkylèneoxy, alkylèneoxycarbonylalkylène, alkylèncarbonyloxyalkylène;

- 10 R¹ est, à chaque occurrence, un groupement OH, Cl, C₁₋₆alkyle, OC₁₋₆alkyle, ou un lien covalent entre l'atome de silicium et l'atome d'oxygène du support, où au moins un R¹ est un tel lien covalent;

n est un nombre entier choisi parmi les nombres de 1 à 2000, par exemple, de 1 à 1000, ou de 1 à 500, ou de 1 à 100, ou de 1 à 50, ou de 1 à 10.

- 15 57. Le matériau de la revendication 55, dans lequel le groupement organophosphoré ou chaîne polymérique phosphorée est de Formule III :



Formule III

dans laquelle,

- 20 R¹ est, à chaque occurrence, un groupement OH, Cl, C₁₋₆alkyle, OC₁₋₆alkyle, ou un lien covalent entre l'atome de silicium et l'atome d'oxygène du support, où au moins un R¹ est un tel lien covalent;

R³ et R⁴ sont, indépendamment à chaque occurrence un atome d'hydrogène ou un groupement C₁₋₃alkyle;

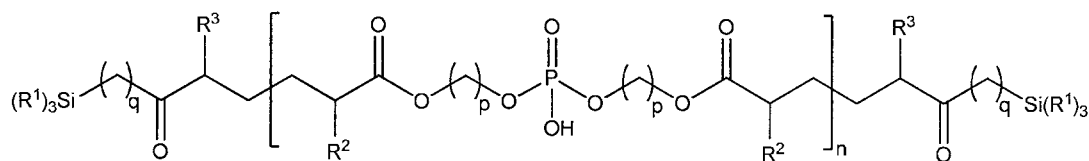
R^5 est H, C_{1-6} alkyle, ou un groupement $-(CH_2)_pOC(O)CH(R^3)CH_2CH_2CH(R^4)(CH_2)_q-Si(R^1)_3$;

n est un nombre entier choisi parmi les nombres de 1 à 2000, par exemple, de 1 à 1000, ou de 1 à 500, ou de 1 à 100, ou de 1 à 50, ou de 1 à 10;

5 p est un nombre entier indépendamment à chaque occurrence choisi parmi les nombres de 2 à 4;

q est un nombre entier indépendamment à chaque occurrence choisi parmi les nombres de 1 à 4.

58. Le matériau de la revendication 55, dans lequel le groupement
10 organophosphoré ou chaîne polymérique phosphorée est de Formule IV :



Formule IV

dans laquelle,

R^1 est, à chaque occurrence, un groupement OH, Cl, C_{1-6} alkyle, OC_{1-6} alkyle, ou
15 un lien covalent entre l'atome de silicium et l'atome d'oxygène du support, où au moins un R^1 de chaque groupe $-Si(R^1)_3$ est un tel lien covalent;

R^3 et R^4 sont, indépendamment à chaque occurrence un atome d'hydrogène ou un groupement C_{1-3} alkyle;

n est un nombre entier choisi parmi les nombres de 1 à 2000, par exemple, de 1 à
20 1000, ou de 1 à 500, ou de 1 à 100, ou de 1 à 50, ou de 1 à 10;

p est un nombre entier indépendamment à chaque occurrence choisi parmi les nombres de 2 à 4;

q est un nombre entier indépendamment à chaque occurrence choisi parmi les nombres de 1 à 4.

59. Le matériau de la revendication 57 ou 58, dans lequel R^3 est un méthyle.
60. Le matériau de l'une quelconque des revendications 57 à 59, dans lequel R^4 est un méthyle.
61. Le matériau de l'une quelconque des revendications 55 à 60, dans lequel
- 5 R^1 est un lien covalent avec le support à au moins trois occurrences.
62. Le matériau de l'une quelconque des revendications 55 à 60, dans lequel R^1 est un lien covalent avec le support à chaque occurrence.

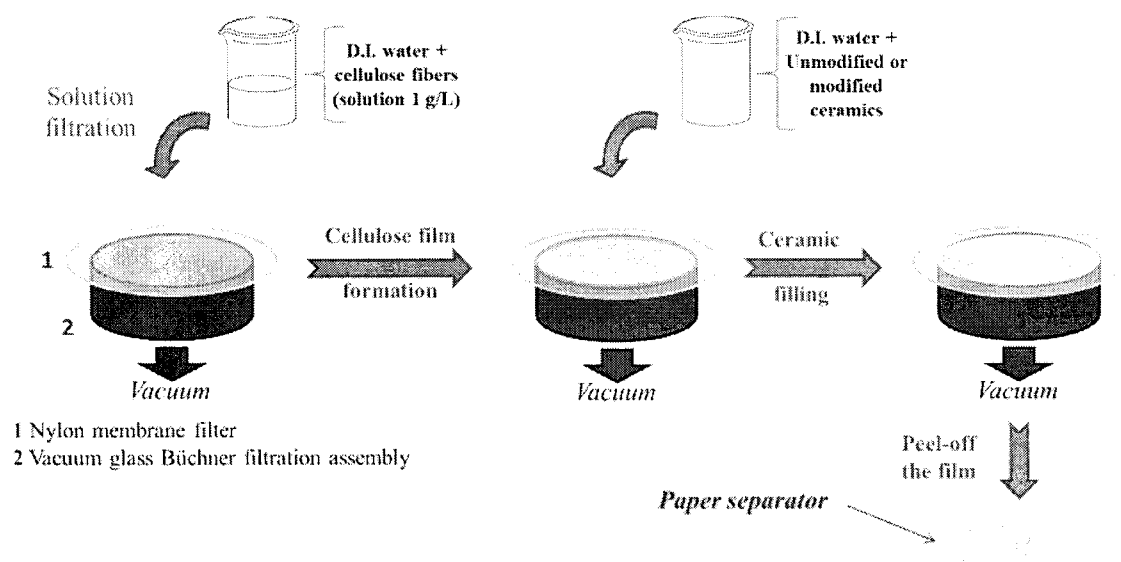


Figure 1

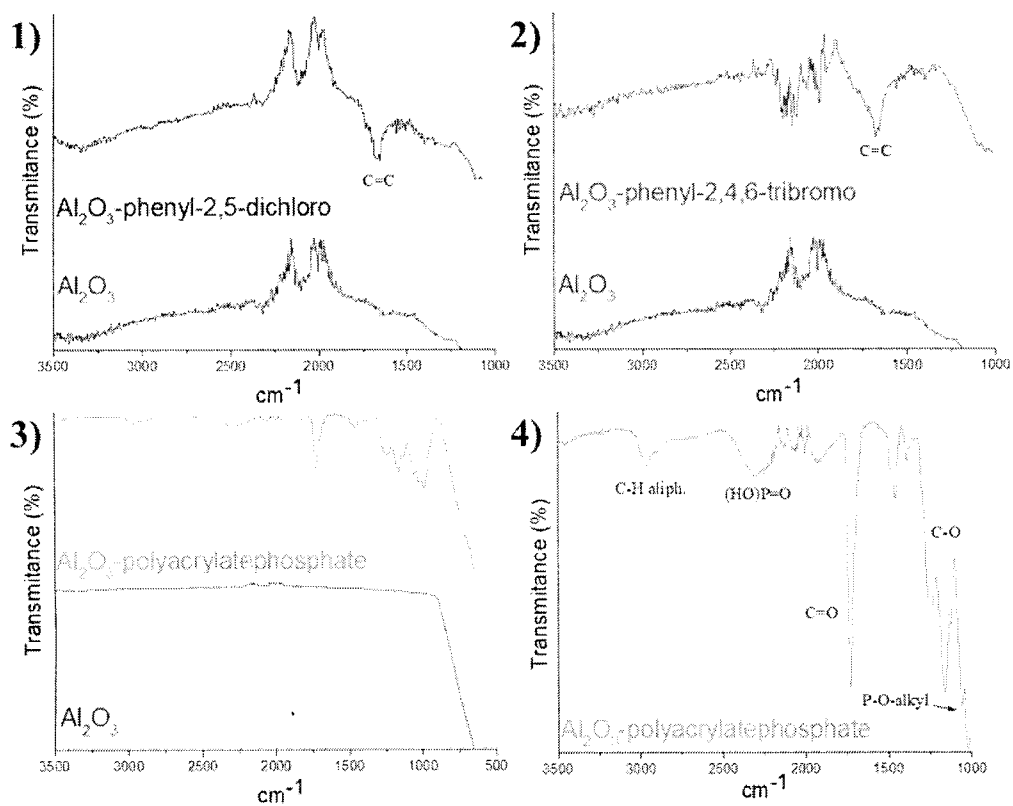


Figure 2

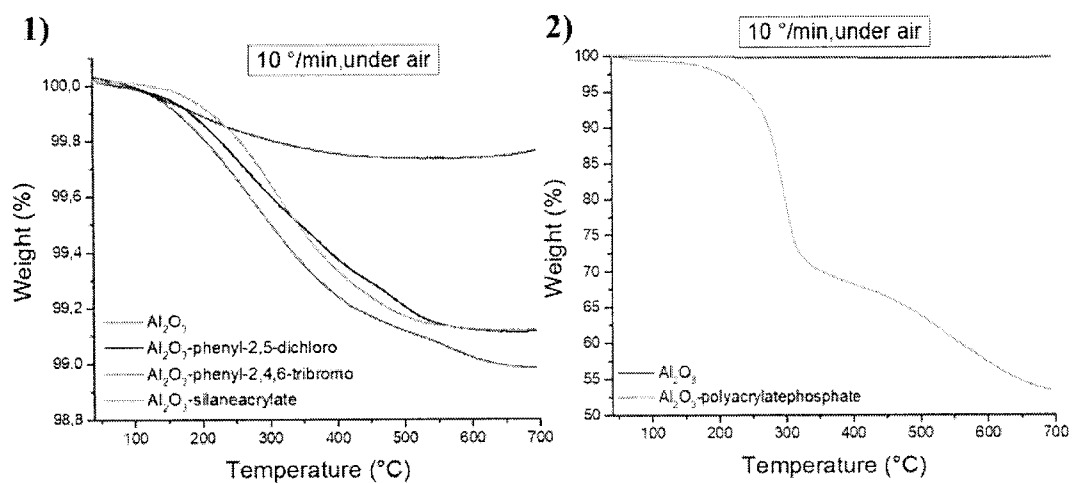


Figure 3

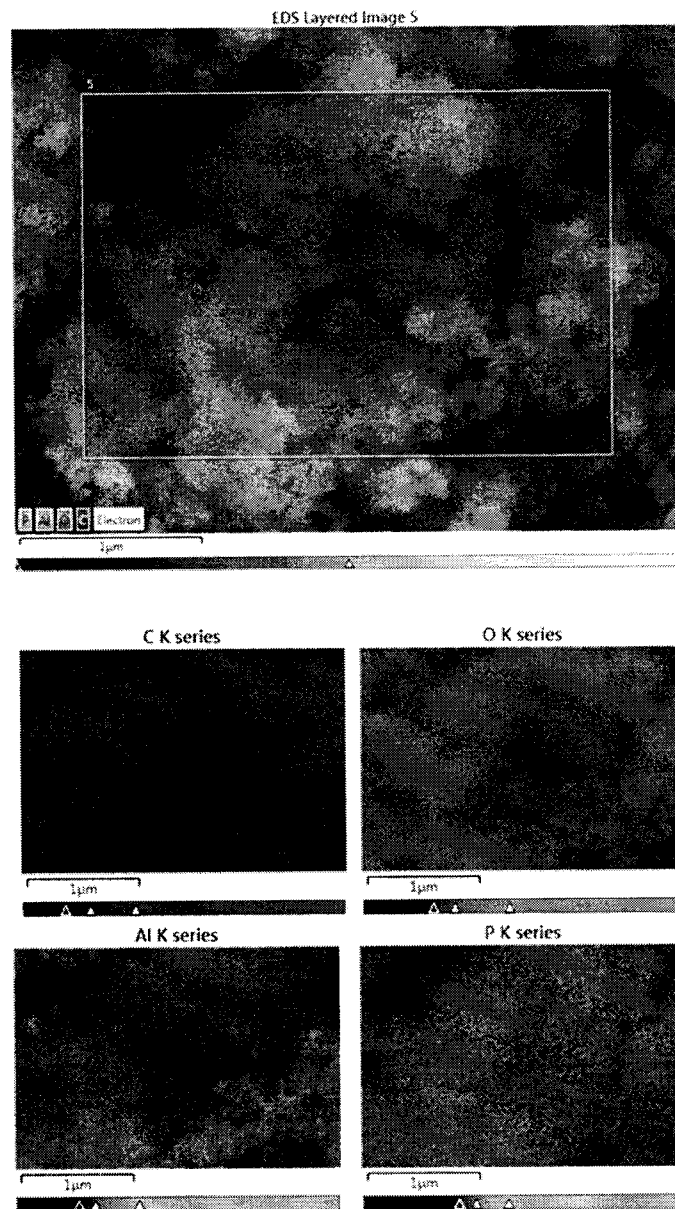


Figure 4

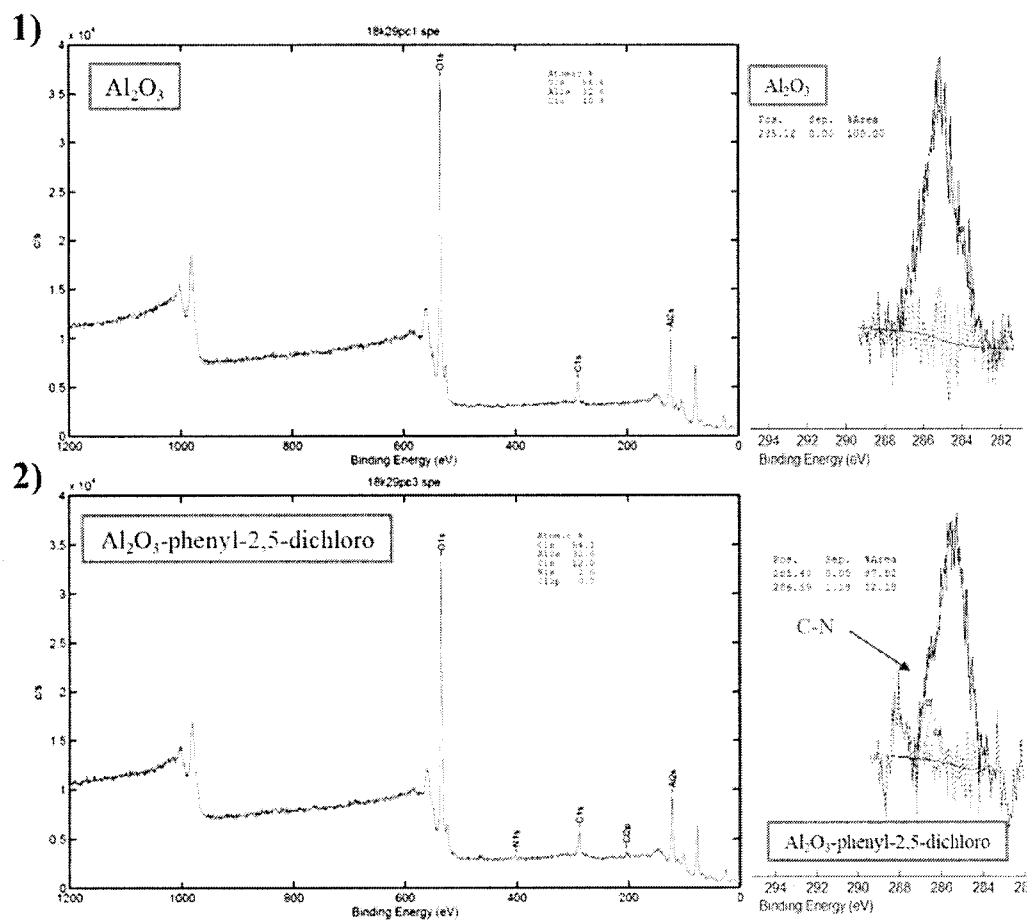


Figure 5

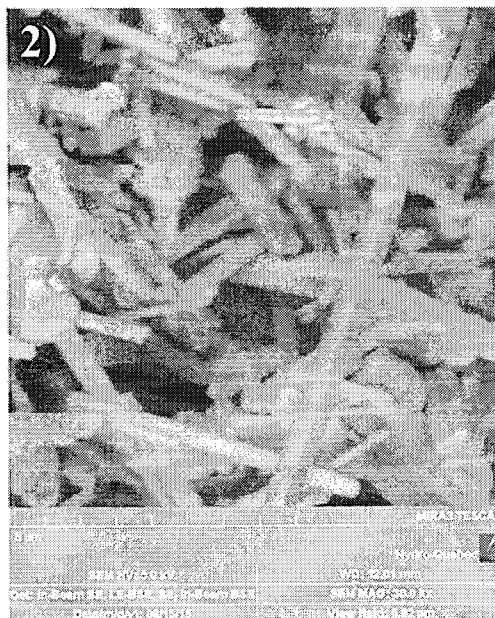
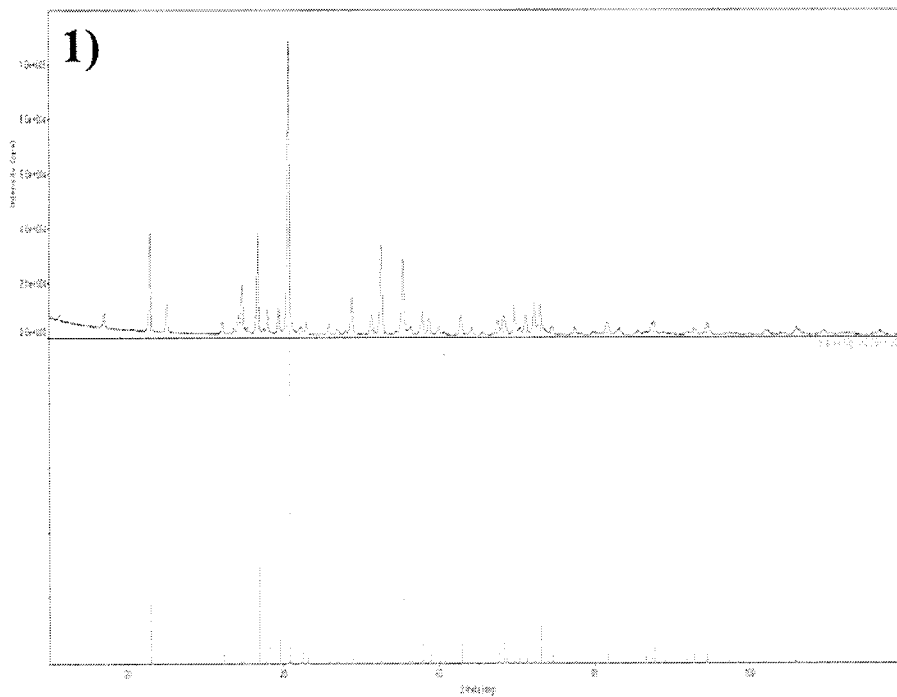


Figure 6

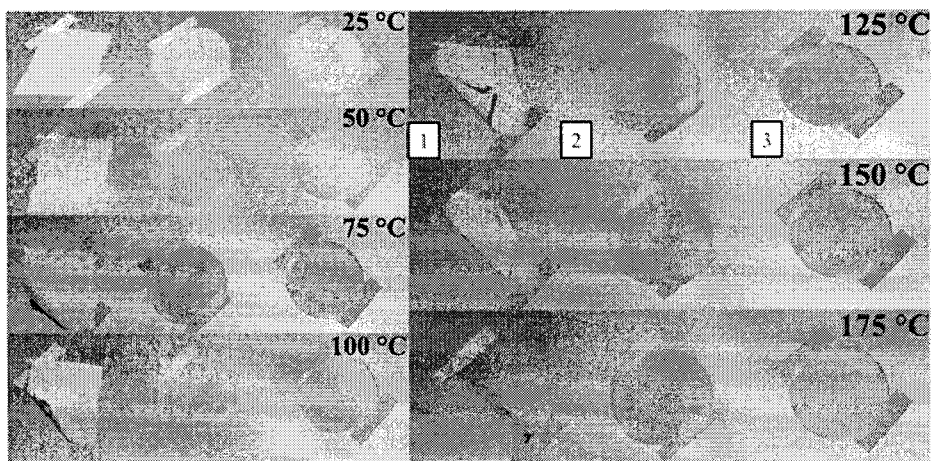


Figure 7

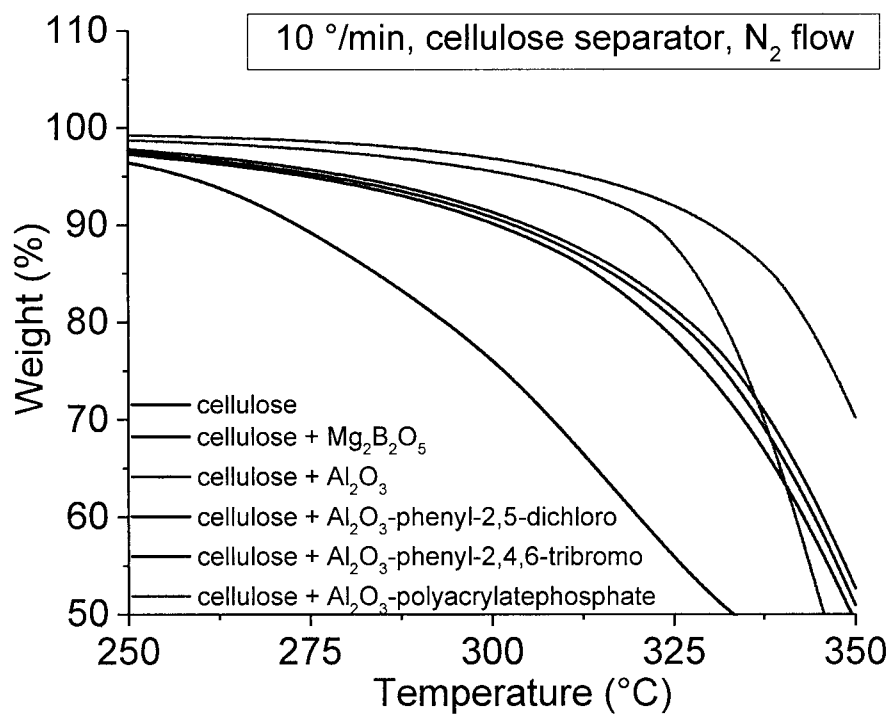


Figure 8

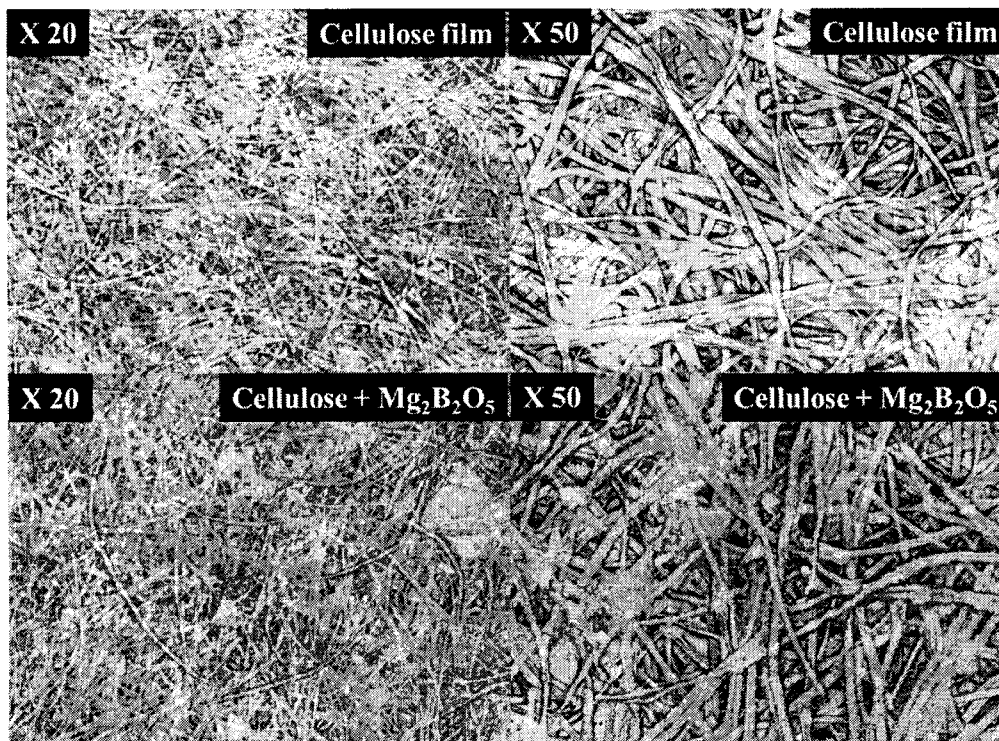


Figure 9

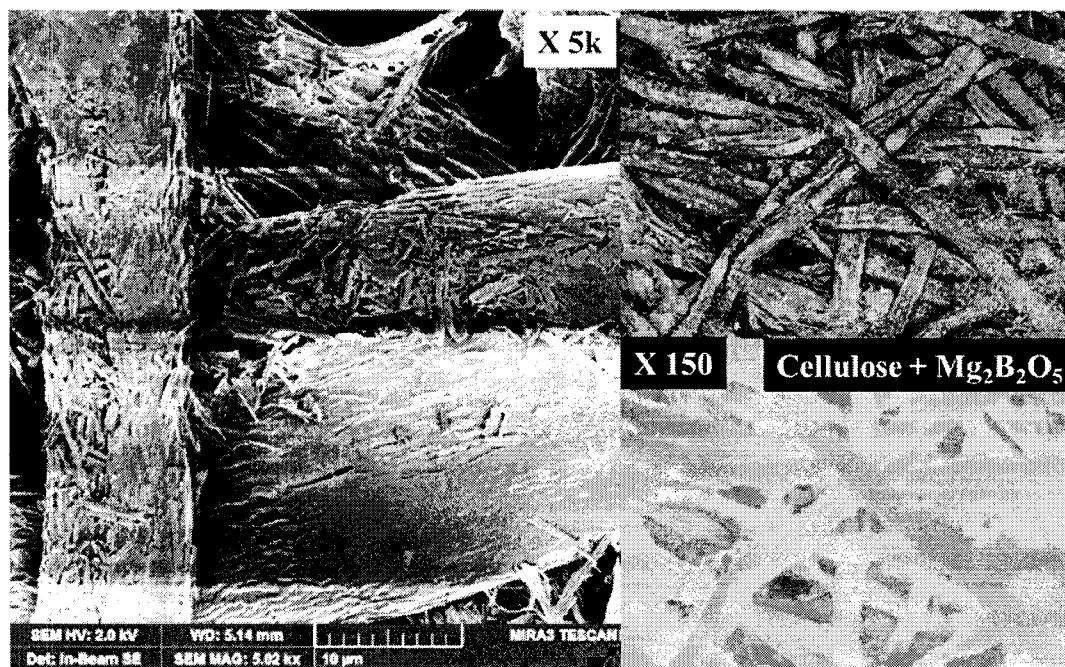


Figure 10

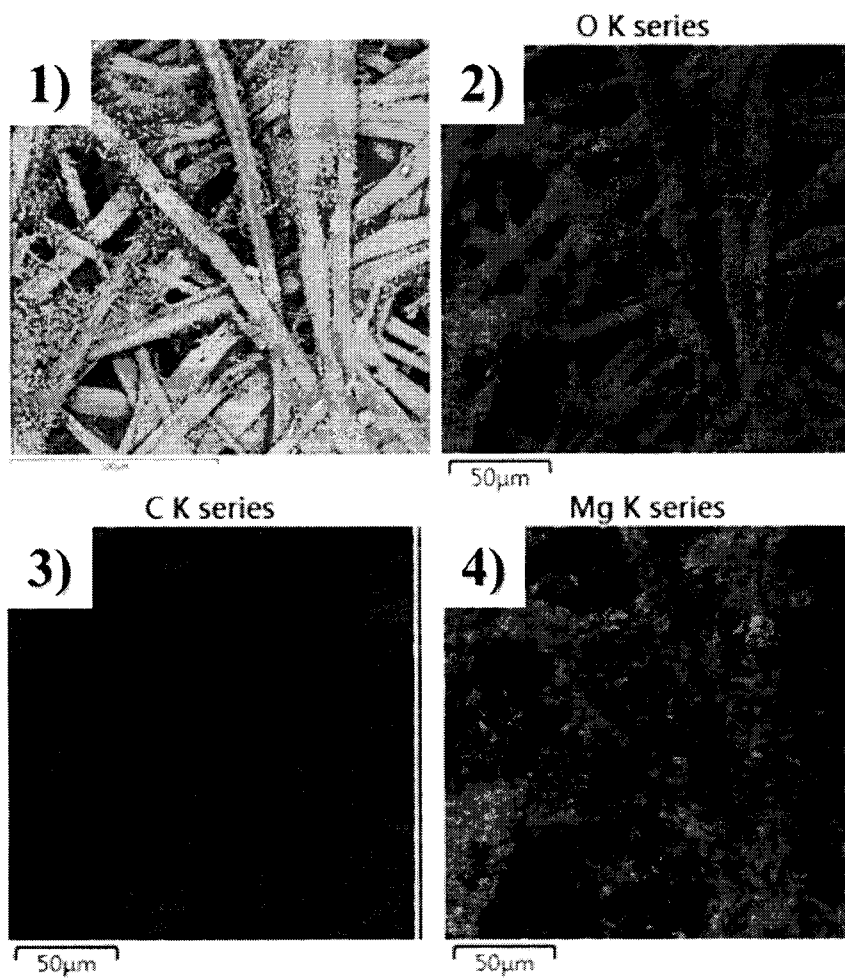


Figure 11

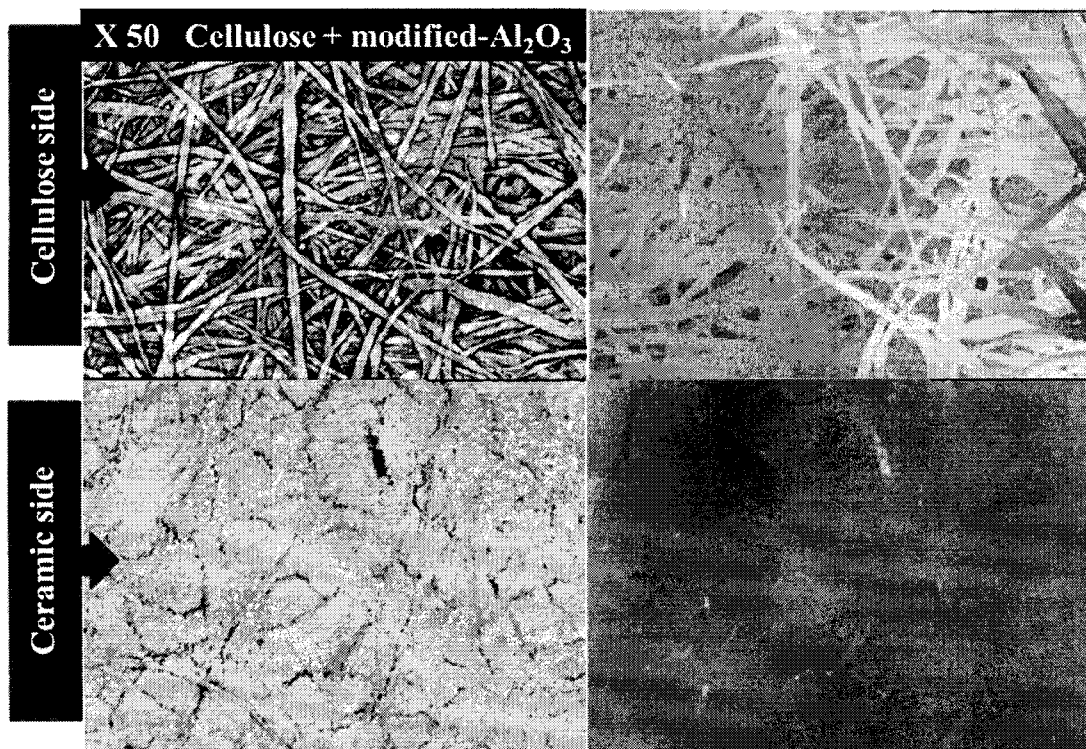


Figure 12

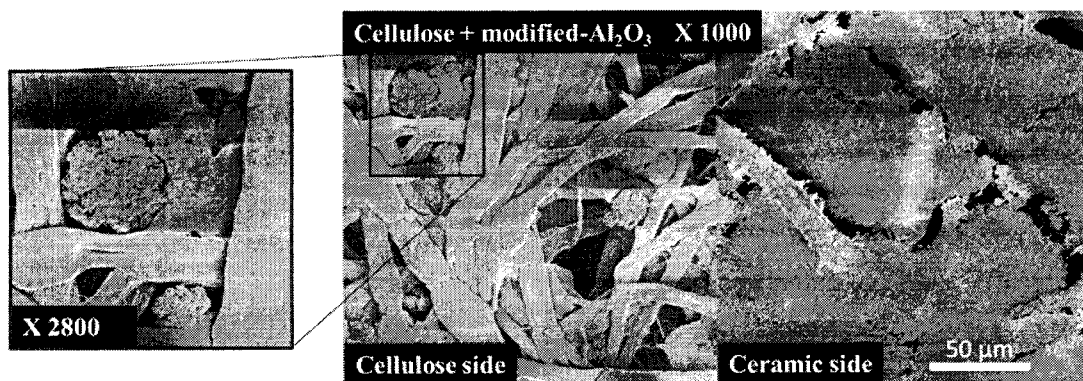


Figure 13

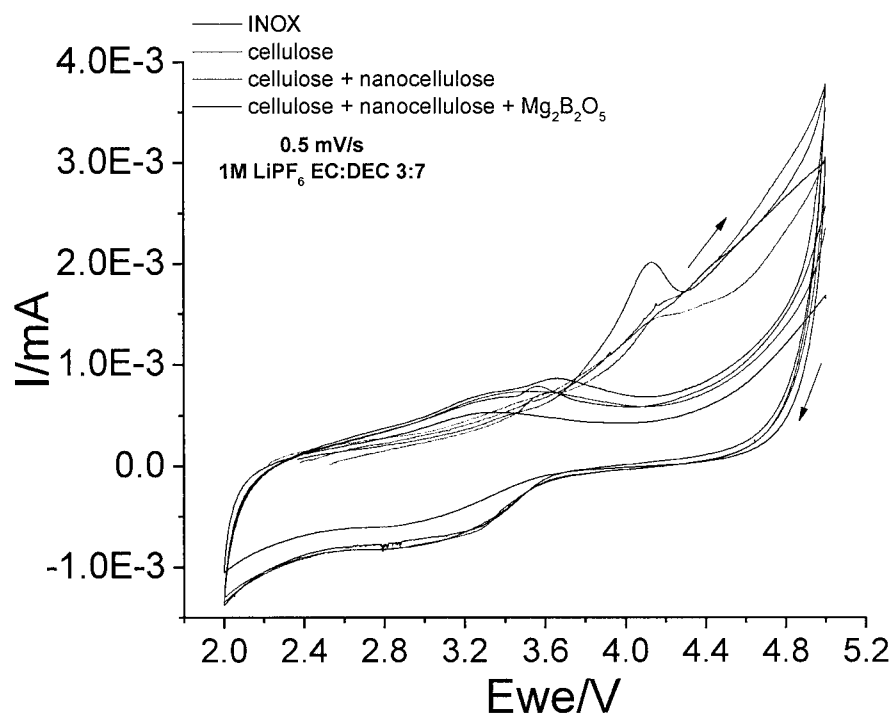


Figure 14

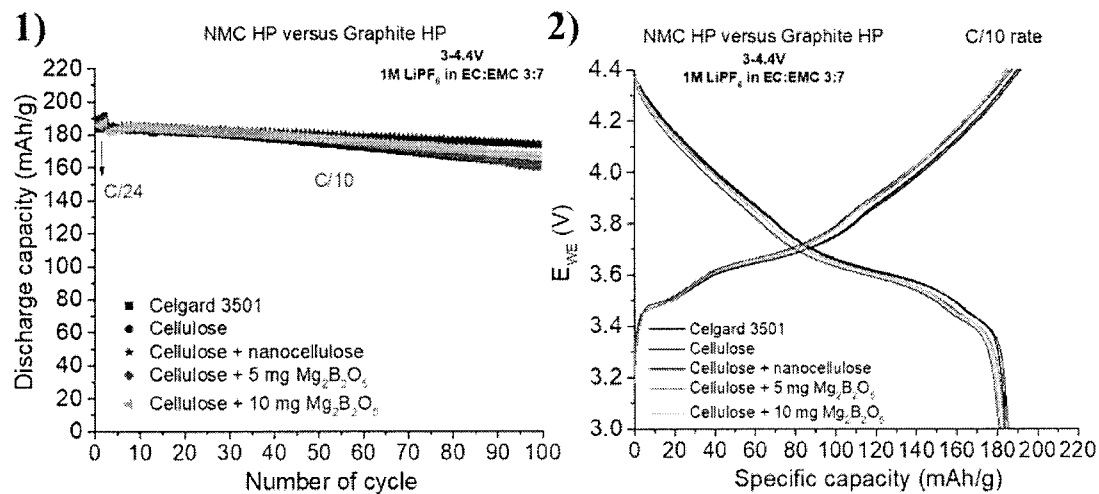


Figure 15

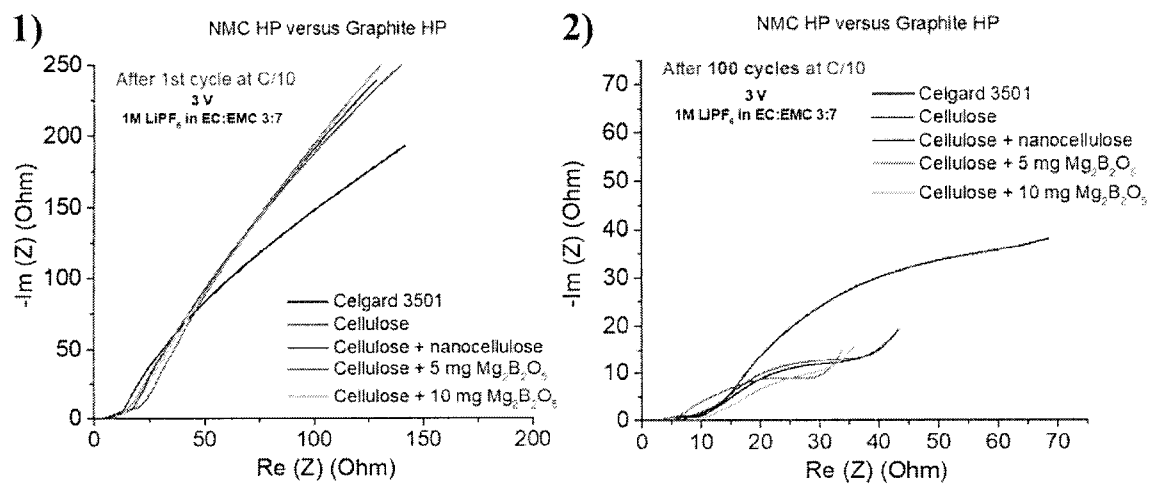


Figure 16

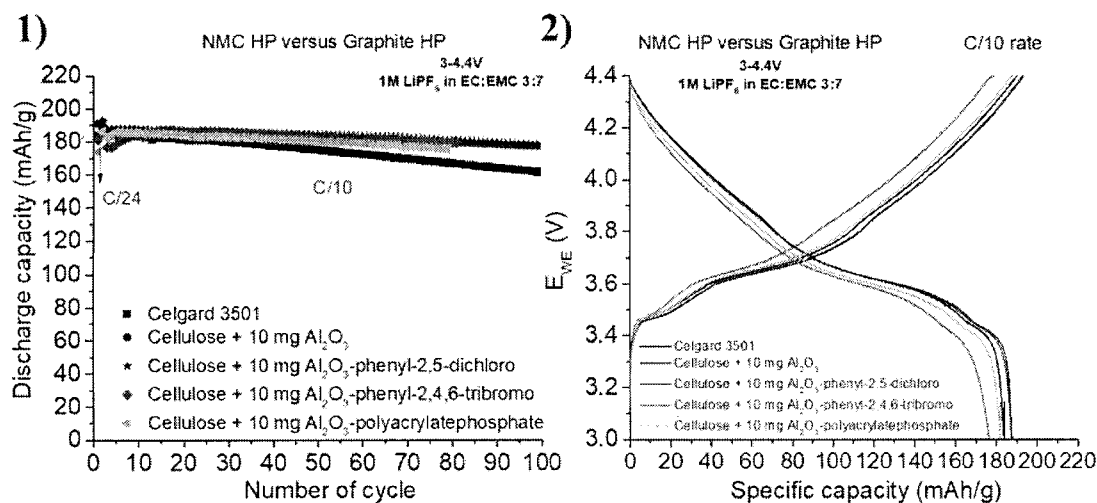


Figure 17

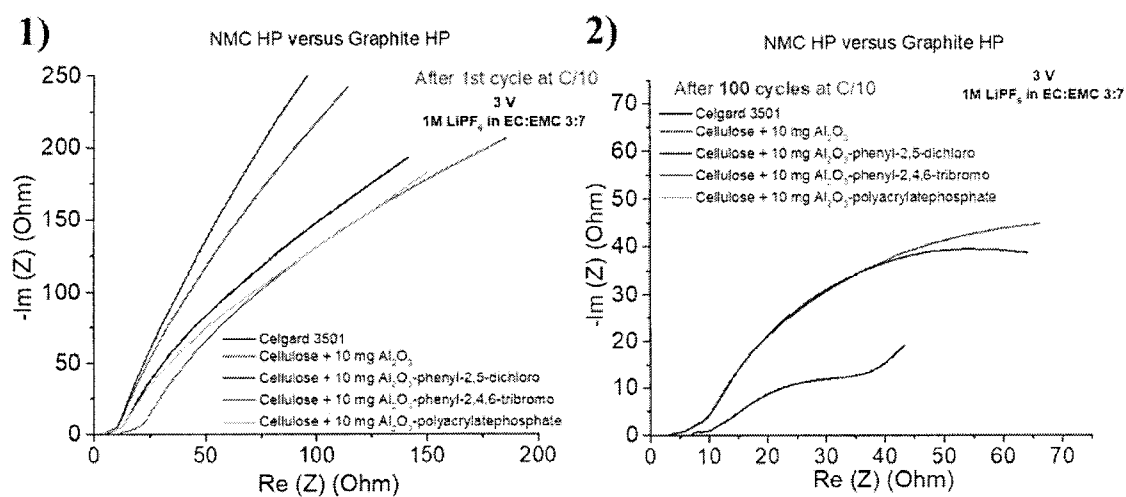


Figure 18