

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

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



WIPO | PCT



(10) Numéro de publication internationale
WO 2020/206552 A1

(43) Date de la publication internationale
15 octobre 2020 (15.10.2020)

(51) Classification internationale des brevets :
H01M 10/0562 (2010.01) H01M 6/20 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/CA2020/050480

(22) Date de dépôt international :
09 avril 2020 (09.04.2020)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
62/832,479 11 avril 2019 (11.04.2019) US
62/951,767 20 décembre 2019 (20.12.2019) US

(71) Déposant : HYDRO-QUÉBEC [CA/CA] ; 75 René-Lévesque Ouest, Montréal, Québec H2Z 1A4 (CA).

(72) Inventeurs : PAOLELLA, Andrea ; 4105 avenue Laval, Montréal, Québec H2W 2J4 (CA). GIRARD, Gabriel ; 1025 Curé-Poirier Est, app. 302, Longueuil, Québec J4J 2J8 (CA). FORAND, Amelie ; 706 rue Marco-Polo, Boucherville, Québec J4B 6K7 (CA). SAVOIE, Sylvio ; 270 rue Des Glaïeuls, Ste-Julie, Québec J3E 1H4 (CA). LA MONACA, Andrea ; 3601 Rue Sainte Famille, app. 207, Montréal, Québec H2X 2L6 (CA). GUERFI, Abdelbast ; 8655 Rivard, Brossard, Québec J4X 1W2 (CA). ZAGHIB, Karim ; 2006 rue Marcelle Ferron, Longueuil, Québec J4N 1T8 (CA).

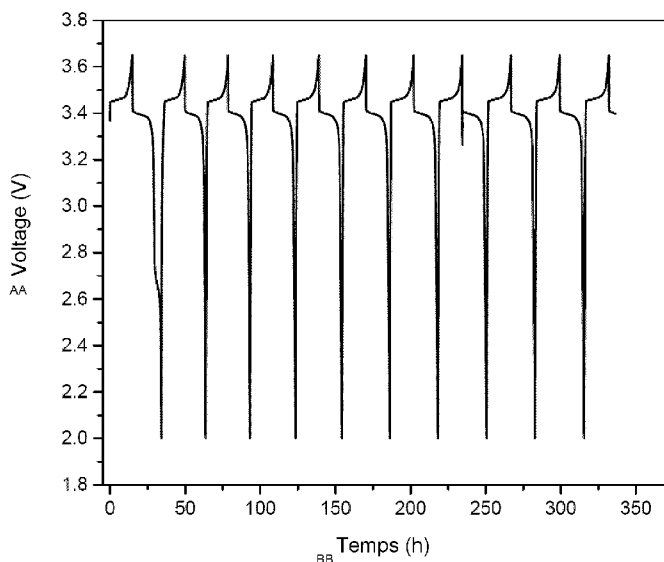
(74) Mandataire : ROBIC ; 630 Rene-Levesque Boulevard West, 20th Floor, Montreal, Québec H3B 1S6 (CA).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA,

(54) Title: CERAMIC ELECTROLYTES, METHODS FOR PREPARING SAME AND ELECTROCHEMICAL CELLS COMPRISING THEM

(54) Titre : ÉLECTROLYTES CÉRAMIQUES, LEURS PROCÉDÉS DE PRÉPARATION ET LES CELLULES ÉLECTROCHIMIQUES LES COMPRENANT

Figure 1



AA Voltage (V)
BB Time (hrs)

(57) Abstract: The present document describes methods for preparing ceramic electrolyte layers, the electrolyte layers produced in this way and the use of same in electrochemical applications. The method comprises mixing a ceramic of formula $Li_{1+z}Al_zM_{2-z}(PO_4)_3$, a polymer binder and a solvent, applying the mixture and heat treating it, leading to the elimination of the polymer. The electrochemical cells comprising the electrolyte layers are also described.

(57) Abrégé : Le présent document décrit des procédés de préparation de couches d'électrolyte céramique, les couches d'électrolyte ainsi produites et leur utilisation dans des applications électrochimiques. Le procédé comprend le

[Suite sur la page suivante]



WO 2020/206552 A1

CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

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

Publiée:

- avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))
- en noir et blanc ; la demande internationale telle que déposée était en couleur ou en échelle de gris et est disponible sur PATENTSCOPE pour téléchargement.

mélange d'une céramique de formule $\text{Li}_{1+z}\text{Al}_z\text{M}_{2-z}(\text{PO}_4)_3$, d'un liant polymère et d'un solvant, l'application du mélange et le traitement thermique de celui-ci menant à l'élimination du polymère. Les cellules électrochimiques comprenant les couches d'électrolyte sont également décrites.

ÉLECTROLYTES CÉRAMIQUES, LEURS PROCÉDÉS DE PRÉPARATION ET LES CELLULES ÉLECTROCHIMIQUES LES COMPRENANT

DEMANDE RELIÉE

La présente demande revendique la priorité, sous la loi applicable, des demandes de brevets provisoires américaines numéros 62/832,479 et 62/951,767 déposées respectivement le 11 avril 2019 et le 20 décembre 2019, le contenu desquelles est incorporé ici par référence dans son intégralité et à toutes fins.

DOMAINE TECHNIQUE

Le domaine technique se rapporte de manière générale aux céramiques et à leur utilisation dans des électrolytes solides, leurs méthodes de fabrication et les cellules électrochimiques les comprenant.

ÉTAT DE LA TECHNIQUE

Un important phénomène responsable de la perte de capacité la défaillance d'une pile au lithium est la formation de dendrites de lithium métallique à travers l'électrolyte ou le séparateur, menant ainsi au court-circuitage de la batterie (voir Xu, R. *et al.*, *Adv. Funct. Mater.*, 2018, 1705838, 1-7; et Guerfi, A. *et al.*, *J. Power Source*, 2010, 195, 845–852). Des efforts ont été dédiés au développement d'électrolytes solides pour batteries d'état tout solide tels que les électrolytes polymère (tel que PEO-LiTFSI), céramique (tel que garnet, LiPON), ou hybride (tel que céramique dispersée dans PEO-LiTFSI) (par exemple, voir Stephan, A. M. & Nahm, K. S., *Polymer (Guildf)*, 2006, 47, 5952-5964; Ohta, S. *et al.*, *J. Power Sources*, 2012, 202, 332-335; Dudney, N. J., *J. Power Sources*, 2000, 89, 176–179; et Commarieu, B. *et al.*, *Curr. Opin. Electrochem.*, 2018, 9, 56–63). Ceux-ci sont conçus comme des barrières physiques pour la prévention des courts-circuits.

Les électrolytes céramiques à base de phosphate $\text{Li}_{1,5}\text{Al}_{0,5}\text{Ge}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ (LAGP, voir Safanama, D. *et al.*, *Solid State Ionics*, 2014, 262, 211–215) et $\text{Li}_{1,5}\text{Al}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ (LATP, voir Soman, S. *et al.*, *J. Solid State Electrochem.*, 2012, 16, 1761–1766) sont de bons

conducteurs ioniques (autour de 10^{-4} S/cm). Cependant, ces électrolytes sont instables lorsque mis en contact avec le lithium tel que démontré par Chung *et al.*, *Chem. Mater.*, 2017, 5, 8611-8619.

Les électrolytes solides à base de céramique sont généralement préparés par pressage à froid (par exemple, par granulation en appliquant 60-100 MPa) suivi par un recuit à 800-1000 °C. Afin de préparer des films minces (environ 75-150 μm), l'étape de pressage à froid peut être remplacée par une étape de coulage en bande. Dans cette dernière, la céramique doit être mélangée à un dispersant, un liant et un solvant et la suspension (coulis) finale doit être appliquée sur un support puis densifiée à 800-1000°C. Un exemple de coulage en bande est décrit par Zhang *et al.* dans *J. Alloys Compd.*, 2014, 590, 147-152. Dans ce cas, un film mince est préparé par le mélange par broyage à bille à haute énergie de LAGP avec de l'huile de poisson (2%) comme dispersant, de poly(butyracyle vinylique) (PVB, 7%) comme liant et de phtalate de benzyl et de butyle (BBP, 7%) comme plastifiant. Des pièces de 1,2-1,5 cm x 1,2-1,5 cm sont ensuite pressées à chaud à 90°C et ensuite recuites à 900°C durant 12 heures.

Il existe un besoin pour des procédés alternatifs pour la préparation de céramiques utilisées comme couche d'électrolyte solide dans des cellules électrochimiques.

SOMMAIRE

Selon un premier aspect, la présente technologie concerne un procédé de préparation d'une couche d'électrolyte céramique, le procédé comprenant au moins les étapes de (a) mélange d'une céramique, d'un liant polymère et d'un solvant organique pour obtenir une suspension ; (b) application de la suspension de l'étape (a) sur un support et séchage de la suspension appliquée pour obtenir une couche composite ; et (c) chauffage de la couche composite obtenue à l'étape (b) à une température supérieure à une température de décomposition du liant polymère; où la céramique est de formule $\text{Li}_{1+z}\text{Al}_z\text{M}_{2-z}(\text{PO}_4)_3$, dans laquelle M est Ti, Ge, ou une combinaison de ceux-ci, et $0 < z < 1$.

Un deuxième aspect concerne une couche d'électrolyte céramique obtenu ou pouvant être obtenue par le procédé tel qu'ici défini. Selon un mode de réalisation, la couche

d'électrolyte céramique comprend une céramique de formule $\text{Li}_{1+z}\text{Al}_z\text{M}_{2-z}(\text{PO}_4)_3$, dans laquelle M est Ti, Ge, ou une combinaison de ceux-ci, et $0 < z < 1$.

Un troisième aspect concerne une cellule électrochimique comprenant une électrode négative, une électrode positive et un électrolyte, dans laquelle l'électrolyte est ou
5 comprend une couche d'électrolyte céramique telle qu'ici définie.

Selon un quatrième aspect, on envisage également ici une batterie comprenant au moins une cellule électrochimique telle qu'ici définie, par exemple, la batterie étant une batterie au lithium ou une batterie au lithium-ion.

BRÈVE DESCRIPTION DES FIGURES

10 La Figure 1 présente le cyclage de la Cellule 1 entre 2 et 3,65 V, à un courant de 60µA et une température de 80°C.

La Figure 2 présente le cyclage de la Cellule 2 entre 2 et 3,65 V, à un courant de 60µA et une température de 80°C à des débits de C/24, C/12 et C/6.

15 La Figure 3 présente le cyclage de la Cellule 3 entre 2 et 3,65 V, à un courant de 60µA et une température de 80°C à des débits de C/24, C/12 et C/6.

DESCRIPTION DÉTAILLÉE

La description détaillée et les exemples qui suivent sont illustratifs et ne devraient pas être interprétés comme limitant davantage la portée de l'invention.

Tous les termes et expressions techniques et scientifiques utilisés ici ont les
20 mêmes définitions que celles généralement entendues de la personne versée dans l'art concernant la présente technologie. Les définitions de certains termes et expressions utilisés ici sont néanmoins fournies ci-dessous pour des fins de clarté.

Le terme "environ" tel qu'utilisé ici signifie *approximativement* ou *dans la région de*, et
25 *autour de*. Lorsque le terme "environ" est utilisé en lien avec une valeur numérique, il peut la modifier, par exemple, au-dessous et en dessous de sa valeur nominale par une

variation de 10%. Ce terme peut aussi tenir compte de la probabilité d'erreur dans les mesures expérimentales ou l'arrondissement d'une valeur.

Un nouveau procédé est ici décrit pour la préparation de couches électrolytes à base de céramique pour usage dans des applications électrochimiques. Ce procédé utilise un liant polymère sacrificiel qui est subséquentement éliminé durant un traitement thermique. Un solvant organique, par exemple, sous forme de mélange de solvants organiques, est aussi utilisé dans le procédé de préparation afin de faciliter l'application du composite avant le traitement thermique. Le présent procédé ne requiert pas l'utilisation d'un dispersant/surfactant. Le procédé est aussi simple et économique, et/ou ne requiert que des temps de réaction courts. Les couches électrolytes à base de céramique servent aussi de séparateurs dans des cellules électrochimiques.

Le présent document concerne donc un procédé de préparation d'une couche d'électrolyte céramique. Le procédé comprend généralement au moins les étapes de :

- a) mélange d'une céramique, d'un liant polymère et d'un solvant organique pour l'obtention d'une suspension ;
- b) application de la suspension de l'étape (a) sur un support et séchage de la suspension appliquée pour l'obtention d'une couche composite ; et
- c) chauffage de la couche composite obtenue à l'étape (b) à une température supérieure à la température de décomposition du liant polymère ;

dans lequel la céramique est de formule $\text{Li}_{1+z}\text{Al}_z\text{M}_{2-z}(\text{PO}_4)_3$, où M est choisi parmi Ti, Ge, et une combinaison de ceux-ci, et $0 < z < 1$. De préférence, le procédé exclut la présence d'un dispersant et/ou l'ajout d'un sel de lithium.

À l'étape (a) du présent procédé, des exemples de liants polymères comprennent un polymère fluoré (tel le poly(fluorure de vinylidène) (PVDF), ou le poly(fluorure de vinylidène-co-hexafluoropropylène) (PVDF-HFP)), un poly(carbonate d'alkylène) (tel le poly(carbonate d'éthylène) ou le poly(carbonate de propylène)), un poly(butyral vinylique) (PVB), ou un alcool polyvinylique (PVA), de préférence PVDF ou PVDF-HFP. Le rapport en poids de céramique:liant polymère à l'étape (a) se situe de préférence dans l'intervalle

d'environ 75:25 à environ 98:2, ou d'environ 85:15 à environ 98:2, ou d'environ 89:11 à environ 95:5.

L'étape (a) de mélange du présent procédé peut être effectuée par toute méthode connue du domaine, telles que broyage à bille, mélangeur planétaire, etc. De préférence, l'étape
5 de mélange est effectuée par broyage à billes, par exemple en utilisant des billes de zircon (dioxyde de zirconium).

Le solvant organique visé à l'étape (a) désigne autant un solvant organique seul qu'un mélange de solvants organiques. Des exemples de solvants organiques qui pouvant être
10 utilisés dans le présent procédé incluent les solvants polaires aprotiques non réactifs tels que des solvants amides (tel le N,N-diméthylformamide), les éthers cycliques (tel le tétrahydrofurane) ou une combinaison de ceux-ci. Le solvant organique peut être un mélange de N,N-diméthylformamide et de tétrahydrofurane, par exemple, dans un rapport volumique situé entre 3:1 et 1:3, ou entre 2:1 et 1:2, ou un rapport volumique d'environ 1:1. Le solvant organique est ajouté en quantité suffisante afin d'atteindre une
15 viscosité adéquate pour l'application de la suspension à l'étape (b).

L'application de la suspension à l'étape (b) peut être réalisée par des méthodes couramment utilisées. Des exemples de méthodes d'application comprennent l'enduction à la racle (« doctor-blade coating » en anglais), l'enduction à intervalle de transfert (« comma coating » en anglais), l'enduction à intervalle de transfert inversé (« reverse-comma coating »), l'impression telle que la gravure (« gravure coating » en anglais), ou
20 l'enduction par fente (« slot-die coating » en anglais), et autres méthodes similaires. De préférence, la suspension est appliquée par le procédé de revêtement à la racle ou par un procédé similaire.

La suspension est généralement séchée après application afin d'éliminer le solvant, par
25 exemple, par chauffage dans un four à une température au-dessus de 40°C et sous 120°C. Selon un exemple, le support est retiré après le séchage de la suspension appliquée. Le support peut être constitué de n'importe quel matériau, par exemple, un matériau inerte et stable dans les conditions d'application et de séchage. Le support peut

être un film polymère comme une membrane de polypropylène. La couche composite séchée et retirée du support est autoportante et peut aussi être laminée avant l'étape de chauffage (recuit) afin d'en réduire la porosité.

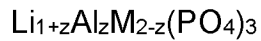
L'étape de chauffage (recuit) est généralement réalisée dans une enceinte de chauffage
5 comme un four, (p. ex. un four à moufle), etc. de préférence, l'étape de chauffage est
réalisée en présence d'oxygène, par exemple dans une atmosphère d'air. Dans un
exemple, l'étape de chauffage est effectuée en présence d'oxygène (p.ex. sous air) et le
liant est éliminé par oxydation et/ou combustion. Le terme "éliminer" peut inclure une
élimination complète de même qu'une élimination substantielle, par exemple avec une
10 teneur résiduelle en liant en dessous de 2 %, ou en dessous de 1 %, ou en dessous de
0,5 %, ou en dessous de 0,1 %, en poids de la concentration initiale de liant.

La température de chauffage est donc ajustée afin que le liant soit éliminé sans
dégradation substantielle de la céramique. Par exemple, la température de chauffage
peut être située dans l'intervalle d'environ 600°C à environ 1000°C, ou d'environ 800°C
15 à environ 950°C, ou d'environ 850°C.

Lors de l'étape de chauffage du présent procédé, la couche composite issue de l'étape
de séchage est généralement déposée sur un élément thermiquement stable, par
exemple dans un élément en graphite, alumine ou quartz, de préférence en quartz. La
couche composite peut aussi être située entre deux éléments thermiquement stables
20 pendant le chauffage, par exemple entre deux disques de quartz.

Le temps de chauffage est également ajusté de sorte que le liant soit éliminé sans
dégradation substantielle de la céramique. Par exemple, l'étape de chauffage peut être
réalisée pendant une période comprise entre 1 heure et 20 heures, ou entre 5 heures et
15 heures, ou d'environ 10 heures.

25 Une couche d'électrolyte céramique obtenue ou pouvant être obtenue par le présent
procédé est aussi ici envisagée. Par exemple, une telle couche d'électrolyte céramique
comprend une céramique de formule:



dans laquelle M est choisi parmi Ti, Ge, et l'une de leurs combinaisons, et $0 < z < 1$.

Selon un exemple, M est Ge. Selon un autre exemple, M is Ti. Par exemple, z peut se situer dans l'intervalle de 0,1 à 0,9, ou de 0,3 à 0,7, ou de 0,4 à 0,6, ou encore environ
5 0,5. La céramique ci-dessus peut avoir une structure de type NASICON.

La couche d'électrolyte céramique consiste essentiellement en la céramique définie ci-dessus, par exemple, la couche d'électrolyte céramique a une teneur en céramique d'au moins 98% en poids, au moins 99% en poids, au moins 99,5% en poids, au moins 99,9% en poids. La couche d'électrolyte céramique a généralement une teneur en liant résiduel
10 inférieure à 1% en poids, ou inférieure à 0,5% en poids, ou inférieure à 0,1% en poids, ou est exempte ou essentiellement exempte de liant polymère.

La couche d'électrolyte céramique peut généralement se présenter sous la forme d'une couche d'électrolyte solide (ou film). Par exemple, après le recuit, la couche d'électrolyte céramique a une épaisseur finale inférieure à 200 μm , ou entre 50 μm et 200 μm , ou
15 entre 60 μm et 180 μm ou entre 60 μm et 120 μm .

Les couches d'électrolyte céramique décrites ici sont généralement préparées pour être utilisées dans des cellules électrochimiques, lorsqu'elles sont combinées avec une électrode positive et une électrode négative de chaque côté.

Selon certains exemples préférentiels, l'électrode négative comprend un film de lithium ou d'alliage de lithium et la cellule électrochimique comprend en outre une couche intermédiaire polymère entre le film métallique et la couche d'électrolyte céramique, cette couche polymère intermédiaire servant de couche protectrice. Par exemple, la couche polymère intermédiaire comprend un polyéther et un sel de lithium, tel qu'un polymère à base de PEO et un sel de lithium tel que LiTFSI. L'autre côté du film de lithium est
20 généralement en contact avec un collecteur de courant. Un alliage de lithium désigne de préférence un alliage contenant au moins 80% en poids, au moins 90% en poids, au moins 95% en poids, au moins 99% en poids ou au moins 99,5% en poids de lithium.

L'électrode positive utilisée ici comprend généralement un matériau d'électrode positive sur un collecteur de courant, le matériau d'électrode positive comprenant un matériau électrochimiquement actif, un liant et éventuellement un matériau conducteur électronique. Des exemples de matériaux conducteurs électroniques comprennent le noir de carbone (par exemple, le carbone Ketjen^{MC} et le carbone Super P^{MC}), le noir d'acétylène (par exemple, le carbone Shawinigan et le noir de carbone Denka^{MC}), le graphite, le graphène, les fibres de carbone (par exemple, les fibres de carbone formées en phase gazeuse (VGCFs)), les nanofibres de carbone, les nanotubes de carbone (CNTs), et leurs combinaisons.

10 Dans certains exemples préférés, le liant dans le matériau d'électrode positive est choisi parmi les polyéthers, comme un polymère à base de poly(oxyde d'éthylène), et comprend en outre un sel de lithium (par exemple LiTFSI). Le liant du matériau d'électrode positive peut également être sous la forme d'un polymère en gel, par exemple, lorsqu'il comprend en outre un solvant à point d'ébullition élevé et à faible inflammabilité, par exemple un
15 liquide ionique ou un solvant organique aprotique. Par exemple, le solvant est un solvant aprotique comme le carbonate de propylène ou les phosphates de trialkyle, tels que le phosphate de triméthyle, le phosphate de triéthyle et le phosphate de tributyle.

Les liquides ioniques peuvent comprendre un cation choisi parmi les imidazoliums, les pyrrolidiniums, les pyridiniums. Des exemples de cations de liquides ioniques
20 comprennent le 1-éthyl-3-méthylimidazolium (EMI), le *N*-butyl-*N*-méthylpyrrolidinium (PYR14), le *N*-propyl-*N*-méthylpyrrolidinium (PYR13), le pyridinium, le 1-octylpyridinium (OPYR), le 1-octyl-2-méthylpyridinium (2MOPYR) et le 1-octyl-4-méthylpyridinium (4MOPYR). Des exemples d'anions de liquides ioniques comprennent le bis(fluorosulfonyl)imidure (FSI), le bis(trifluoroalkylsulfonyl)imidure (TFSI), le méthylure de bis(trifluoroalkylsulfonyl), le méthylure de tris(trifluoroalkylsulfonyl), le
25 tétrafluoroborate, et l'hexafluorophosphate.

D'autres exemples de solvants organiques aprotiques comprennent les carbonates cycliques tels que le carbonate d'éthylène (EC), le carbonate de propylène (PC), le carbonate de butylène (BC) et le carbonate de vinylène (VC); les carbonates acycliques

tels que le carbonate de diméthyle (DMC), le carbonate de diéthyle (DEC), le carbonate d'éthyle et de méthyle (EMC) et le carbonate de dipropyle (DPC); des lactones telles que la γ -butyrolactone (γ -BL) et la γ -valérolactone (γ -VL); des éthers linéaires tels que le 1,2-diméthoxyéthane (DME), le 1,2-diéthoxyéthane (DEE) et l'éthoxyméthoxyéthane (EME);
5 les éthers cycliques tels que le tétrahydrofurane et le 2-méthyltétrahydrofurane; le diméthylsulfoxyde, le 1,3-dioxolane, le formamide, l'acétamide, le diméthylformamide, le dioxolane, l'acétonitrile, le propylnitrile, le nitrométhane, l'éthylmonoglyme, le triester d'acide phosphorique, le triméthoxyméthane, les dérivés du dioxolane, le sulfolane, le méthylsulfolane, les dérivés de carbonate de propylène, tétrahydrofurane et leurs
10 mélanges.

Des exemples non limitatifs de polymères pouvant être utilisés comme liants d'électrode positive comprennent le poly(oxyde d'éthylène) et ses copolymères, le poly(oxyde de propylène) et ses copolymères, le poly(diméthylsiloxane) et ses copolymères, le poly(carbonate d'alkylène) et ses copolymères, le poly(alkylènesulfone) et ses
15 copolymères, les poly(alkylènesulfamides) et ses copolymères, les polyuréthanes et leurs copolymères, poly(alcool vinylique) et ses copolymères, et leurs combinaisons. De plus, des polymères solvatants ramifiés ou réticulés peuvent également être inclus. D'autres exemples incluent des liants solubles dans l'eau tels que ISBR (caoutchouc styrène butadiène), NBR (caoutchouc butadiène acrylonitrile), HNBR (NBR hydrogéné), CHR
20 (caoutchouc d'épichlorhydrine), ACM (caoutchouc acrylate) et autres similaires, et des liants à base de cellulose (par exemple, carboxyalkylcellulose, hydroxyalkylcellulose et leurs combinaisons), ou toute combinaison de deux ou plusieurs d'entre eux. D'autres exemples de liants comprennent les liants polymères contenant du fluor tels que le PVDF, le HFP, le PVDF-Co-HFP et le PTFE.

25 Des exemples de matériaux électrochimiquement actifs comprennent, sans limitation, les phosphates de métaux (tels que LiM^aPO_4 où M^a est Fe, Ni, Mn, Co, ou une combinaison de ceux-ci), les oxydes et oxydes complexes de métaux tels que LiMn_2O_4 , LiM^bO_2 (M^b étant Mn, Co, Ni, ou une combinaison de ceux-ci), et $\text{Li}(\text{NiM}^c)\text{O}_2$ (M^c étant Mn, Co, Al, Fe, Cr, Ti, Zr, ou une combinaison de ceux-ci), le soufre élémentaire, le sélénium
30 élémentaire, le fluorure de fer(III), le fluorure de cuivre(II), l'iodure de lithium, l'iode, etc.

Par exemple, le matériau actif peut être un LiM^aPO_4 où M^a est Fe, Mn, Co ou une combinaison de ceux-ci. Des exemples incluent le phosphate de fer lithié (LFP), le phosphate de fer et de manganèse lithié (LMFP), l'oxyde d'aluminium et de nickel-cobalt aluminium (NCA), l'oxyde de lithium-cobalt (LCO) et l'oxyde de lithium-nickel-manganèse-cobalt (NMC). Les particules peuvent être fraîchement formées ou de source commerciale, sous forme de microparticules ou nanoparticules et peuvent en outre comprendre un revêtement de carbone.

Un exemple d'une cellule électrochimique comprend:

- une électrode positive comprenant un matériau d'électrode positive sur un collecteur de courant, le matériau d'électrode positive comprenant un matériau électrochimiquement actif, un matériau conducteur, un liant et au moins un solvant à haut point d'ébullition choisi parmi les liquides ioniques, les carbonates d'alkylène cycliques, et les phosphates de trialkyles;
- un électrolyte formé de la couche d'électrolyte céramique telle qu'ici définie;
- une électrode négative comprenant un film de lithium ou d'un alliage de lithium; et
- une couche polymère intermédiaire entre le film de lithium ou d'alliage de lithium et la couche d'électrolyte céramique.

La présente description comprend aussi une batterie comprenant au moins une cellule électrochimique telle qu'ici définie. Par exemple, la batterie est une batterie au lithium ou une batterie au lithium-ion. D'autres utilisations de la présente céramique peuvent également inclure des dispositifs électrochromes (ECD) ainsi que des dispositifs optoélectroniques.

La présente technologie concerne également l'utilisation des présentes batteries et cellules électrochimiques, par exemple, dans des appareils mobiles, tels que téléphones mobiles, appareils photo, tablettes ou ordinateurs portables, dans des véhicules électriques ou hybrides, ou dans le stockage d'énergie renouvelable.

EXEMPLES

Les exemples non limitatifs suivants sont pour fins d'illustration et ne devraient pas être interprétés comme limitant davantage la portée de la présente invention. Ces exemples seront mieux compris en référence aux figures annexées.

5 Exemple 1: Couche d'électrolyte céramique

(a) Couche d'électrolyte LAGP (formé avec PVDF-HFP)

Le $\text{Li}_{1,5}\text{Al}_{0,5}\text{Ge}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ (5g, LAGP), du PVDF-HFP (0,25 g, Solef^{MC} 21216/1001) et 3 mL d'un mélange 1:1 (vol:vol) de *N,N*-diméthylformamide et de tétrahydrofurane sont mélangés dans une jatte en utilisant des billes de zircone. La suspension obtenue est
10 enduite sur un film de polypropylène ayant une épaisseur de 80-100 μm . Après séchage à 50°C dans un four, le matériau composite obtenu est découpé en cercles de 16 mm de diamètre. Le film de polypropylène est enlevé, et le le matériau composite est recuit à 850°C dans un four à moufle sous atmosphère d'air pendant 10 heures entre deux disques de quartz. La couche de céramique obtenue a une épaisseur d'environ 75
15 microns.

(b) Couche d'électrolyte LAGP (formé avec du polycarbonate)

Un film est formé à partir de LAGP (85% en poids) et QPAC^{MC}25 (15%, poly(carbonate d'éthylène)) dispersés dans le *N,N*-diméthylformamide ou un mélange 1:1 de *N,N*-diméthylformamide et de tétrahydrofurane (1:1). Le mélange est appliqué à la râcle
20 (méthode « *Doctor blade* ») sur un film de polypropylène. Le film est ensuite séché à 50°C durant 2 heures. Le film autoportant de LAGP est récupéré et laminé à 80°C pour réduire sa porosité. Le film est ensuite recuit entre deux substrats en verre sous air ou atmosphère inerte à une température entre 650°C et 950°C.

Exemple 2: Cellules électrochimiques

25 Des cellules électrochimiques sont préparées par l'assemblage dans une pile bouton, d'une couche d'électrolyte préparé à l'Exemple 1(a) et un film de lithium métallique protégé par

un film mince comprenant du PEO et du LiTFSI dans un rapport molaire O:Li de 20:1, le film polymère mince étant en contact avec la couche de céramique. La composition de la cathode pour chaque cellule préparée est décrite au Tableau 1.

Tableau 1. Composition de cathode des Cellules 1 à 3

No Cellule	Solvant (20 % en poids)	Matériau composite (80 % en poids)
Cellule 1	PYR13-TFSI	LiFePO ₄ : noir Ketjen™ : PEO : LiTFSI 73,5 : 1 : 19,23 : 6,27 (en poids)
Cellule 2	Carbonate de propylène	
Cellule 3	Phosphate de triméthyle	

5

La Cellule 1 a été cyclée à un courant de 60 μ A à 80°C entre 2 et 3,65 Volts. La Figure 1 montre le potentiel (voltage) en fonction du temps pendant le cyclage. Les Cellules 2 et 3 ont aussi été cyclées à un courant de 60 μ A à 80°C entre 2 et 3,65 Volts. Les Figures 2 et 3 montrent le potentiel des Cellules 2 et 3 respectivement en fonction du temps pendant le cyclage à C/24, C/12 et C/6.

10

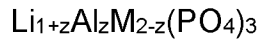
De nombreuses modifications pourraient être apportées à l'un ou l'autre des modes de réalisation décrits ci-dessus sans s'éloigner de la portée de la présente invention. Toutes les références, brevets ou documents de littérature scientifique mentionnés dans la présente demande sont incorporés ici par référence dans leur intégralité à toutes fins.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de préparation d'une couche d'électrolyte céramique, ledit procédé comprenant au moins les étapes de:
 - a) mélange d'une céramique, d'un liant polymère et d'un solvant organique pour
5 obtenir une suspension ;
 - b) application de la suspension de l'étape (a) sur un support et séchage de la suspension appliquée pour obtenir une couche composite ; et
 - c) chauffage de la couche composite obtenue à l'étape (b) à une température supérieure à une température de décomposition du liant polymère ;
- 10 dans lequel la céramique est de formule $\text{Li}_{1+z}\text{Al}_z\text{M}_{2-z}(\text{PO}_4)_3$, où M est Ti, Ge, ou un combinaison de ceux-ci, et $0 < z < 1$.
2. Procédé de la revendication 1, dans lequel l'étape (a) exclut l'ajout d'un dispersant.
3. Procédé de la revendication 1 ou 2, dans lequel l'étape (a) exclut l'ajout d'un sel de lithium.
- 15 4. Procédé de l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel le liant polymère de l'étape (a) comprend un polymère fluoré (tel le poly(fluorure de vinylidène) (PVDF), ou le poly(fluorure de vinylidène-co-hexafluoropropylène) (PVDF-HFP)), un poly(carbonate d'alkylène) (tel le poly(carbonate d'éthylène) ou le poly(carbonate de propylène)), un poly(butyril vinylique) (PVB), ou un alcool polyvinylique (PVA),
20 de préférence PVDF ou PVDF-HFP.
5. Procédé de l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lequel le rapport en poids de céramique:liant polymère à l'étape (a) se situe dans l'intervalle d'environ 75:25 à environ 98:2, ou d'environ 85:15 à environ 98:2, ou d'environ 89:11 à environ 95:5.

6. Procédé de l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans lequel le solvant organique de l'étape (a) comprend un amide (tel le N,N-diméthylformamide), un éther cyclique (tel le tétrahydrofurane) ou une combinaison de ceux-ci.
7. Procédé de la revendication 6, dans lequel le solvant de l'étape (a) est un mélange de solvants organiques comprenant du N,N-diméthylformamide et du tétrahydrofurane, par exemple dans un rapport volumique situé entre 3:1 et 1:3, ou entre 2:1 et 1:2, ou un rapport volumique d'environ 1:1.
8. Procédé de l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans lequel l'étape (b) comprend en outre le retrait du support après séchage de la suspension appliquée.
9. Procédé de l'une quelconque des revendications 1 à 8, dans lequel l'étape (c) comprend en outre le dépôt de la couche composite entre deux disques résistants à la chaleur (par exemple, du quartz) avant le chauffage.
10. Procédé de l'une quelconque des revendications 1 à 9, dans lequel l'étape (c) est réalisée en présence d'oxygène (par exemple, sous air).
11. Procédé de l'une quelconque des revendications 1 à 10, dans lequel le chauffage de l'étape (c) est effectué à une température située dans l'intervalle d'environ 600°C à environ 1000°C, ou entre environ 800°C et environ 950°C, ou environ 850°C.
12. Procédé de l'une quelconque des revendications 1 à 11, dans lequel l'étape de chauffage est effectuée jusqu'à ce que l'élimination de la matière organique soit complète, ou lorsqu'au moins 95% du liant polymère est éliminé, ou pour une période entre 1 heure et 20 heures, ou entre 5 heures et 15 heures, ou environ 10 heures.
13. Procédé de l'une quelconque des revendications 1 to 12, dans lequel l'étape de mélange (a) est réalisée par broyage à billes.
14. Couche d'électrolyte céramique obtenue ou pouvant être obtenue par le procédé tel que défini à l'une quelconque des revendications 1 à 13.

15. Couche d'électrolyte céramique de la revendication 14, laquelle comprend une céramique de formule:



dans laquelle M est Ti, Ge, ou une combinaison de ceux-ci, et $0 < z < 1$.

- 5 16. Couche d'électrolyte céramique de la revendication 15, dans laquelle M est Ge.
17. Couche d'électrolyte céramique de la revendication 15, dans laquelle M est Ti.
18. Couche d'électrolyte céramique de l'une quelconque des revendications 15 à 17, dans laquelle z se situe dans l'intervalle de 0,1 à 0,9, ou de 0,3 à 0,7, ou de 0,4 à 0,6, ou environ 0,5.
- 10 19. Couche d'électrolyte céramique de l'une quelconque des revendications 15 à 18 laquelle a une teneur en liant polymère de 1 % en poids ou moins, de 0,5 % en poids ou moins, de 0,1 % en poids ou moins, ou est exempt de liant polymère.
20. Couche d'électrolyte céramique de l'une quelconque des revendications 15 à 18 dans laquelle la teneur en céramique dans la couche d'électrolyte céramique est
15 d'au moins 98 % en poids, au moins 99 % en poids, au moins 99,5 % en poids, ou au moins 99,9 % en poids.
21. Couche d'électrolyte céramique de l'une quelconque des revendications 15 à 20, laquelle est une couche d'électrolyte solide.
22. Couche d'électrolyte céramique de l'une quelconque des revendications 15 à 21,
20 laquelle a une épaisseur de 200 μm ou moins.
23. Couche d'électrolyte céramique de la revendication 22, laquelle a une épaisseur située entre 50 μm et 200 μm , ou entre 60 μm et 180 μm , ou entre 60 μm et 120 μm .
24. Cellule électrochimique comprenant une électrode négative, une électrode positive
25 et un électrolyte, dans laquelle l'électrolyte est ou comprend une couche

d'électrolyte céramique telle que définie à l'une quelconque des revendications 15 à 23.

25. Cellule électrochimique de la revendication 24, dans laquelle l'électrode négative comprend un film de lithium ou d'alliage de lithium et la cellule électrochimique comprend en outre une couche polymère intermédiaire entre le film de lithium ou d'alliage de lithium et la couche d'électrolyte céramique, par exemple, la couche polymère intermédiaire comprend un polyéther et un sel de lithium, comme un polymère à base de PEO et un sel de lithium tel que LiTFSI.
26. Cellule électrochimique de la revendication 24 ou 25, dans laquelle l'électrode positive comprend un matériau d'électrode positive sur un collecteur de courant, le matériau d'électrode positive comprenant un matériau électrochimiquement actif et un liant.
27. Cellule électrochimique de la revendication 26, dans laquelle le matériau d'électrode positive comprend en outre un matériau conducteur d'électrons.
28. Cellule électrochimique de la revendication 27, dans laquelle le matériau conducteur d'électrons est choisi parmi le groupe constitué du noir de carbone (par exemple, carbone Ketjen^{MC} et carbone Super P^{MC}), noir d'acétylène (par exemple, carbone Shawinigan et noir de carbone Denka^{MC}), graphite, graphène, fibres de carbone (par exemple, fibres de carbone formées en phase gazeuse (VGCFs)), nanofibres de carbone, nanotubes de carbone (CNTs), et leurs combinaisons.
29. Cellule électrochimique de l'une quelconque des revendications 26 à 28, dans laquelle le liant est choisi parmi les polyéthers, tel que le poly(oxyde d'éthylène), et comprend en outre un sel de lithium.
30. Cellule électrochimique de la revendication 29, dans laquelle le sel de lithium est le LiTFSI.

31. Cellule électrochimique de l'une quelconque des revendications 26 à 30, dans laquelle le matériau d'électrode positive comprend en outre un solvant aprotique à haut point d'ébullition.
32. Cellule électrochimique de la revendication 31, dans laquelle le solvant aprotique à haut point d'ébullition est choisi parmi les liquides ioniques et les solvants organiques aprotiques.
33. Cellule électrochimique de la revendication 32, dans laquelle le solvant aprotique à haut point d'ébullition est un liquide ionique comprenant un cation choisi parmi les imidazoliums, pyrrolidiniums, et pyridiniums, éventuellement substitués de groupe(s) alkyle(s).
34. Cellule électrochimique de la revendication 33, dans laquelle le liquide ionique comprend un cation choisi parmi le 1-éthyl-3-méthylimidazolium (EMI), le *N*-butyl-*N*-méthylpyrrolidinium (PYR14), le *N*-propyl-*N*-méthylpyrrolidinium (PYR13), le pyridinium, le 1-octylpyridinium (OPYR), le 1-octyl-2-méthylpyridinium (2MOPYR), et le 1-octyl-4-méthylpyridinium (4MOPYR).
35. Cellule électrochimique de la revendication 33 ou 34, dans laquelle le liquide ionique comprend un anion choisi parmi le bis(fluorosulfonyl)imidure (FSI), le bis(trifluoroalkylsulfonyl)imidure (TFSI), le méthylure de bis(trifluoroalkylsulfonyle), le méthylure de tris(trifluoroalkylsulfonyle), le tétrafluoroborate, et l'hexafluorophosphate.
36. Cellule électrochimique de la revendication 32, dans laquelle le solvant aprotique à haut point d'ébullition est le carbonate de propylène.
37. Cellule électrochimique de la revendication 32, dans laquelle le solvant aprotique à haut point d'ébullition est un phosphate de trialkyle choisi parmi le phosphate de triméthyle, le phosphate de triéthyle, et le phosphate de tributyle.
38. Cellule électrochimique de l'une quelconque des revendications 26 to 37, dans laquelle le matériau électrochimiquement actif de l'électrode positive est choisi

- 5 parmi les phosphates de métaux (par exemple $\text{LiM}^{\text{a}}\text{PO}_4$ où M^{a} est Fe, Ni, Mn, Co, ou une de leurs combinaisons), les oxydes de métaux et les oxydes complexes de métaux tels que LiMn_2O_4 , $\text{LiM}^{\text{b}}\text{O}_2$ (M^{b} étant Mn, Co, Ni, ou une combinaison de ceux-ci), et $\text{Li}(\text{NiM}^{\text{c}})\text{O}_2$ (M^{c} étant Mn, Co, Al, Fe, Cr, Ti, Zr, ou une de leurs combinaisons), le soufre élémentaire, le sélénium élémentaire, le fluorure de fer(III), le fluorure de cuivre(II), l'iode de lithium, et l'iode.
39. Cellule électrochimique de la revendication 38, dans laquelle le matériau électrochimiquement actif de l'électrode positive est un phosphate de formule $\text{LiM}^{\text{a}}\text{PO}_4$ dans laquelle M^{a} est Fe, Mn, Co ou une combinaison de ceux-ci.
- 10 40. Cellule électrochimique de la revendication 39, dans laquelle le matériau électrochimiquement actif de l'électrode positive est le LiFePO_4 .
41. Batterie comprenant au moins une cellule électrochimique telle que définie à l'une quelconque des revendications 24 to 40.
42. Batterie de la revendication 41, laquelle est une batterie au lithium ou une batterie
15 au lithium-ion.

Figure 1

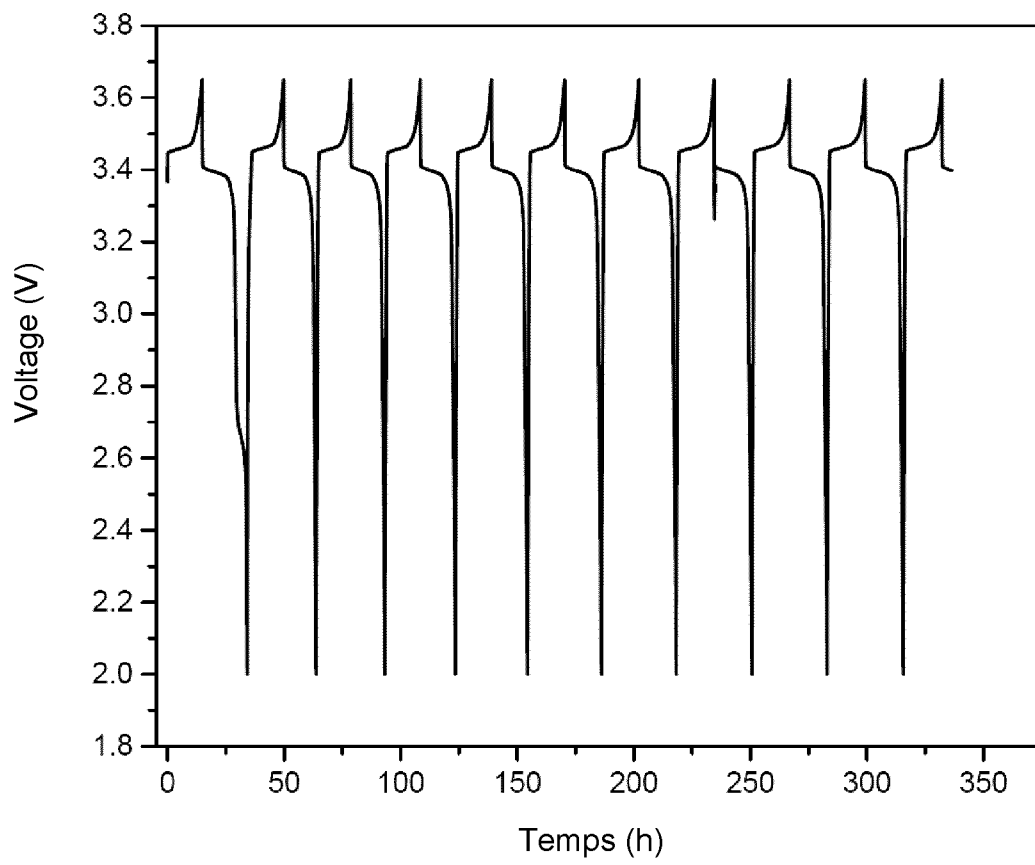


Figure 2

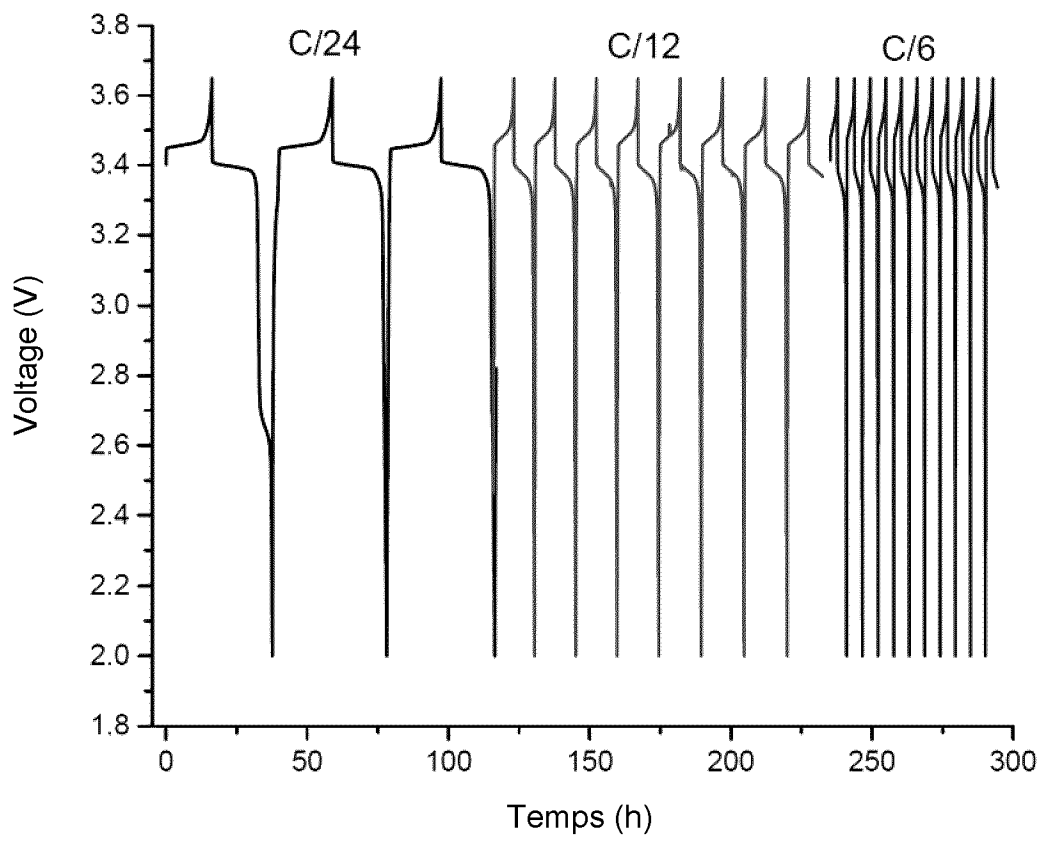
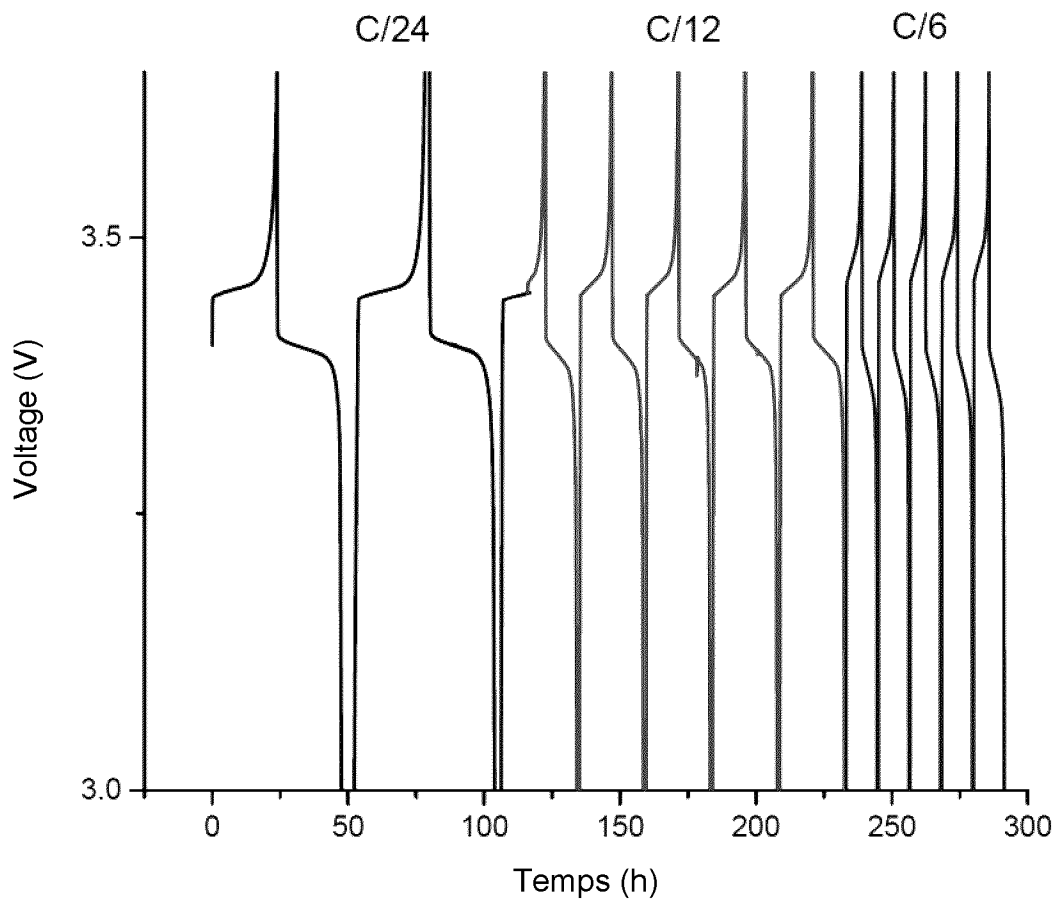


Figure 3



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CA2020/050480

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER CIB: H01M 10/0562 (2010.01), H01M 6/20 (2006.01) According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC : H01M		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) QUESTEL-ORBIT (FAMPAT); SciFinder; STN (CAPLUS); Google Patents; Canadian Patent Database		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2014/0134504 A1; BROWN; 15 mai 2014 (15-05-2014) abstract ; paragraphes 0021, 0029-0030, 0039-0040	1-42
X	US 2013/0137010 A1; AITKEN ET AL.; 30 mai 2013 (30-05-2013) abstract ; paragraphes 0001-0002, 0031-0037	1-42
X	US 2017/0179472 A1; ALLIE ET AL.; 22 juin 2017 (22-06-2017) abstract ; paragraphes 0003, 0007, 0019, 0037-0038, 0043, 0064-0066, 0076-0080	1, 14, 24, 41
A	Zhang, P. et al.; Tape-Cast Water-Stable NASICON-Type High Lithium Ion Conducting Solid Electrolyte Films for Aqueous Lithium-Air Batteries; <i>J. Electrochem. Soc.</i> , 162 (7); 14 avril 2015; A1265-A1271.	
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents:		
“A”	document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
“E”	earlier application or patent but published on or after the international filing date	“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
“L”	document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
“O”	document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	“&” document member of the same patent family
“P”	document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	
Date of the actual completion of the international search 16 june 2020 (16.06.2020)		Date of mailing of the international search report 26 june 2020 (26.06.2020)
Name and mailing address of the ISA/ CA		Authorized officer David Chamberlain (819) 639-8437
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CA2020/050480

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2007/0117026 A1; KUMAR ET AL.; 24 mai 2007 (24-05-2007) full document	
A	WO 2018/052371 A1; SAFANAMA ET AL.; 22 mars 2018 (22-03-2018) full document	
A	US 2017/0155169 A1; HITZ ET AL.; 01 juin 2017 (01-06-2017) full document	
A	CN108565413 A; XIONG ET AL.; 21 septembre 2018 (21-09-2018) translation machine	
A	CN103531840 A; WEN ET AL.; 22 janvier 2014 (22-01-2014) translation machine	
A	KR20140065515 A; JUNG ET AL.; 30 mai 2014 (30-05-2014) translation machine	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CA2020/050480

Document de brevet cité dans le rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet	Date de publication
US2014134504A1	15 mai 2014 (15-05-2014)	US9876247B2 CN104937763A EP2920838A1 JP2016504712A TW201427150A WO2014078648A1	23 janvier 2018 (23-01-2018) 23 septembre 2015 (23-09-2015) 23 septembre 2015 (23-09-2015) 12 février 2016 (12-02-2016) 01 juillet 2014 (01-07-2014) 22 mai 2014 (22-05-2014)
US2013137010A1	30 mai 2013 (30-05-2013)	US10411288B2 CN104221183A CN110127598A EP2786440A1 EP2786440B1 JP2015506063A JP2018092936A KR20140106632A TW201327987A TWI559599B US2019348706A1 WO2013082231A1	10 septembre 2019 (10-09-2019) 17 décembre 2014 (17-12-2014) 16 août 2019 (16-08-2019) 08 octobre 2014 (08-10-2014) 12 juin 2019 (12-06-2019) 26 février 2015 (26-02-2015) 14 juin 2018 (14-06-2018) 03 septembre 2014 (03-09-2014) 01 juillet 2013 (01-07-2013) 21 novembre 2016 (21-11-2016) 14 novembre 2019 (14-11-2019) 06 juin 2013 (06-06-2013)
US2017179472A1	22 juin 2017 (22-06-2017)	US10566611B2 CN108604665A EP3394918A1 JP2019500739A JP2020002009A KR20180095681A US2020036000A1 WO2017112804A1	18 février 2020 (18-02-2020) 28 septembre 2018 (28-09-2018) 31 octobre 2018 (31-10-2018) 10 janvier 2019 (10-01-2019) 09 janvier 2020 (09-01-2020) 27 août 2018 (27-08-2018) 30 janvier 2020 (30-01-2020) 29 juin 2017 (29-06-2017)
US2007117026A1	24 mai 2007 (24-05-2007)	US7771880B2	10 août 2010 (10-08-2010)
WO2018052371A1	22 mars 2018 (22-03-2018)	CN109690862A JP2019526893A KR20190045206A SG10201913404YA SG11201901797RA US2019221879A1	26 avril 2019 (26-04-2019) 19 septembre 2019 (19-09-2019) 02 mai 2019 (02-05-2019) 30 mars 2020 (30-03-2020) 28 mars 2019 (28-03-2019) 18 juillet 2019 (18-07-2019)
US2017155169A1	01 juin 2017 (01-06-2017)	None	
CN108565413A	21 septembre 2018 (21-09-2018)	None	
CN103531840A	22 janvier 2014 (22-01-2014)	None	
KR20140065515A	30 mai 2014 (30-05-2014)	KR101451905B1	23 octobre 2014 (23-10-2014)

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/CA2020/050480

<p>A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE CIB: H01M 10/0562 (2010.01), H01M 6/20 (2006.01)</p> <p>Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB</p>																	
<p>B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTÉ</p> <p>Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) IPC : H01M</p> <p>Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche</p> <p>Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) QUESTEL-ORBIT (FAMPAT); SciFinder; STN (CAPLUS); Google Patents; Canadian Patent Database</p>																	
<p>C. DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS</p> <table border="1" style="width:100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="width:10%;">Catégorie*</th> <th style="width:60%;">Documents cités avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents</th> <th style="width:30%;">n° des revendications visées</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td align="center">X</td> <td>US 2014/0134504 A1; BROWN; 15 mai 2014 (15-05-2014) Abrégé; paragraphes 0021, 0029-0030, 0039-0040</td> <td align="center">1-42</td> </tr> <tr> <td align="center">X</td> <td>US 2013/0137010 A1; AITKEN ET AL.; 30 mai 2013 (30-05-2013) Abrégé; paragraphes 0001-0002, 0031-0037</td> <td align="center">1-42</td> </tr> <tr> <td align="center">X</td> <td>US 2017/0179472 A1; ALLIE ET AL.; 22 juin 2017 (22-06-2017) Abrégé; paragraphes 0003, 0007, 0019, 0037-0038, 0043, 0064-0066, 0076-0080</td> <td align="center">1, 14, 24, 41</td> </tr> <tr> <td align="center">A</td> <td>Zhang, P. et al.; Tape-Cast Water-Stable NASICON-Type High Lithium Ion Conducting Solid Electrolyte Films for Aqueous Lithium-Air Batteries; <i>J. Electrochem. Soc.</i>, 162 (7), 14 avril 2015; A1265-A1271.</td> <td></td> </tr> </tbody> </table>			Catégorie*	Documents cités avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	n° des revendications visées	X	US 2014/0134504 A1; BROWN; 15 mai 2014 (15-05-2014) Abrégé; paragraphes 0021, 0029-0030, 0039-0040	1-42	X	US 2013/0137010 A1; AITKEN ET AL.; 30 mai 2013 (30-05-2013) Abrégé; paragraphes 0001-0002, 0031-0037	1-42	X	US 2017/0179472 A1; ALLIE ET AL.; 22 juin 2017 (22-06-2017) Abrégé; paragraphes 0003, 0007, 0019, 0037-0038, 0043, 0064-0066, 0076-0080	1, 14, 24, 41	A	Zhang, P. et al.; Tape-Cast Water-Stable NASICON-Type High Lithium Ion Conducting Solid Electrolyte Films for Aqueous Lithium-Air Batteries; <i>J. Electrochem. Soc.</i> , 162 (7), 14 avril 2015; A1265-A1271.	
Catégorie*	Documents cités avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	n° des revendications visées															
X	US 2014/0134504 A1; BROWN; 15 mai 2014 (15-05-2014) Abrégé; paragraphes 0021, 0029-0030, 0039-0040	1-42															
X	US 2013/0137010 A1; AITKEN ET AL.; 30 mai 2013 (30-05-2013) Abrégé; paragraphes 0001-0002, 0031-0037	1-42															
X	US 2017/0179472 A1; ALLIE ET AL.; 22 juin 2017 (22-06-2017) Abrégé; paragraphes 0003, 0007, 0019, 0037-0038, 0043, 0064-0066, 0076-0080	1, 14, 24, 41															
A	Zhang, P. et al.; Tape-Cast Water-Stable NASICON-Type High Lithium Ion Conducting Solid Electrolyte Films for Aqueous Lithium-Air Batteries; <i>J. Electrochem. Soc.</i> , 162 (7), 14 avril 2015; A1265-A1271.																
<p> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents.</p>	<p> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe.</p>																
<p>* Catégories spéciales de documents cités :</p> <p>"A" document définissant l'état général de la technique, n'étant pas considéré comme particulièrement pertinent</p> <p>"D" document cité par le déposant dans la demande internationale</p> <p>"E" demande ou brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date</p> <p>"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)</p> <p>"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens</p> <p>"P" document publié avant la date de dépôt international, mais après la date de priorité revendiquée</p>	<p>"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour permettre de comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention</p> <p>"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément</p> <p>"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier</p> <p>"&" document qui fait partie de la même famille de brevets</p>																
<p>Date à laquelle la recherche a été effectivement achevée 16 juin 2020 (16-06-2020)</p>	<p>Date d'expédition du rapport de recherche 26 juin 2020 (26-06-2020)</p>																
<p>Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale/CA Office de la propriété intellectuelle du Canada Place du Portage I, C114 - 1er étage, Boîte PCT 50, rue Victoria Gatineau, Québec K1A 0C9 n° de télécopieur : 001-819-953-6742</p>	<p>Fonctionnaire autorisé David Chamberlain (819) 639-8437</p>																

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/CA2020/050480

C (suite). DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Documents cités avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	n° des revendications visées
A	US 2007/0117026 A1; KUMAR ET AL.; 24 mai 2007 (24-05-2007) Document en entier	
A	WO 2018/052371 A1; SAFANAMA ET AL.; 22 mars 2018 (22-03-2018) Document en entier	
A	US 2017/0155169 A1; HITZ ET AL.; 01 juin 2017 (01-06-2017) Document en entier	
A	CN108565413 A; XIONG ET AL.; 21 septembre 2018 (21-09-2018) Traduction machine	
A	CN103531840 A; WEN ET AL.; 22 janvier 2014 (22-01-2014) Traduction machine	
A	KR20140065515 A; JUNG ET AL.; 30 mai 2014 (30-05-2014) Traduction machine	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE
Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°
PCT/CA2020/050480

Document de brevet cité dans le rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet	Date de publication
US2014134504A1	15 mai 2014 (15-05-2014)	US9876247B2 CN104937763A EP2920838A1 JP2016504712A TW201427150A WO2014078648A1	23 janvier 2018 (23-01-2018) 23 septembre 2015 (23-09-2015) 23 septembre 2015 (23-09-2015) 12 février 2016 (12-02-2016) 01 juillet 2014 (01-07-2014) 22 mai 2014 (22-05-2014)
US2013137010A1	30 mai 2013 (30-05-2013)	US10411288B2 CN104221183A CN110127598A EP2786440A1 EP2786440B1 JP2015506063A JP2018092936A KR20140106632A TW201327987A TWI559599B US2019348706A1 WO2013082231A1	10 septembre 2019 (10-09-2019) 17 décembre 2014 (17-12-2014) 16 août 2019 (16-08-2019) 08 octobre 2014 (08-10-2014) 12 juin 2019 (12-06-2019) 26 février 2015 (26-02-2015) 14 juin 2018 (14-06-2018) 03 septembre 2014 (03-09-2014) 01 juillet 2013 (01-07-2013) 21 novembre 2016 (21-11-2016) 14 novembre 2019 (14-11-2019) 06 juin 2013 (06-06-2013)
US2017179472A1	22 juin 2017 (22-06-2017)	US10566611B2 CN108604665A EP3394918A1 JP2019500739A JP2020002009A KR20180095681A US2020036000A1 WO2017112804A1	18 février 2020 (18-02-2020) 28 septembre 2018 (28-09-2018) 31 octobre 2018 (31-10-2018) 10 janvier 2019 (10-01-2019) 09 janvier 2020 (09-01-2020) 27 août 2018 (27-08-2018) 30 janvier 2020 (30-01-2020) 29 juin 2017 (29-06-2017)
US2007117026A1	24 mai 2007 (24-05-2007)	US7771880B2	10 août 2010 (10-08-2010)
WO2018052371A1	22 mars 2018 (22-03-2018)	CN109690862A JP2019526893A KR20190045206A SG10201913404YA SG11201901797RA US2019221879A1	26 avril 2019 (26-04-2019) 19 septembre 2019 (19-09-2019) 02 mai 2019 (02-05-2019) 30 mars 2020 (30-03-2020) 28 mars 2019 (28-03-2019) 18 juillet 2019 (18-07-2019)
US2017155169A1	01 juin 2017 (01-06-2017)	None	
CN108565413A	21 septembre 2018 (21-09-2018)	None	
CN103531840A	22 janvier 2014 (22-01-2014)	None	
KR20140065515A	30 mai 2014 (30-05-2014)	KR101451905B1	23 octobre 2014 (23-10-2014)