

⑤④ Compositions liquides à base de liquides ioniques pour la protection de pièces en lithium métal, procédés de revêtement et de polymérisation et système de stockage électrochimique associés.

②② Date de dépôt : 30.08.19.

③③ Priorité :

⑥⑥ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

⑦① Demandeur(s) : *SOLVIONIC Société anonyme à
conseil d'administration —FR et NATIONAL
INSTITUTE OF CHEMISTRY (NIC) Université — SI.*

④③ Date de mise à la disposition du public
de la demande : 05.03.21 Bulletin 21/09.

④⑤ Date de la mise à disposition du public du
brevet d'invention : 14.07.23 Bulletin 23/28.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche :

Se reporter à la fin du présent fascicule

⑦② Inventeur(s) : FANTINI Sébastien, LIN Rongying,
MALBOSC François, VIZINTIN Alen, CALDERON
Cecilia Andrea et DOMINKO Robert.

⑦③ Titulaire(s) : SOLVIONIC Société anonyme à conseil
d'administration, NATIONAL INSTITUTE OF
CHEMISTRY (NIC) Université.

⑦④ Mandataire(s) : IP TRUST.



Description

Titre de l'invention : Compositions liquides à base de liquides ioniques pour la protection de pièces en lithium métal, procédés de revêtement et de polymérisation et système de stockage électrochimique associés

Domaine de l'invention

- [0001] La présente invention concerne les compositions liquides à base de liquides ioniques pour la protection de pièces en lithium métal, en particulier les anodes dans les générateurs électrochimiques au lithium.
- [0002] Il s'agit également d'un procédé de revêtement d'une pièce métallique mettant en œuvre cette composition, de la polymérisation ultérieure de la composition et d'un système de stockage électrochimique avec les anodes ainsi revêtues.

Contexte technologique

- [0003] Le lithium métal est le matériau d'anode de choix pour les batteries au lithium en raison de sa capacité théorique la plus élevée et de son potentiel électrochimique le plus faible de tous les candidats. Cependant, les cycles de charge et de décharge des batteries à anode de lithium métal provoquent la formation de dendrites et autres défauts de surface, ce qui réduit la durée de vie des batteries mais peut également entraîner des courts-circuits et donc de graves problèmes de sécurité (emballement thermique, explosion, incendie).
- [0004] En raison du potentiel électrochimique très négatif du couple redox Li^+/Li , les électrolytes liquides actuels sont réduits à la surface du lithium pour former une interface électrolyte solide (SEI)[1]. Cette passivation permet le fonctionnement de la cellule électrochimique. Le SEI doit être un conducteur ionique et un isolant électrique de composition et de morphologie homogènes. Il doit également avoir de bonnes propriétés de souplesse et d'élasticité [2]. Des additifs sont utilisés dans les électrolytes. Ils se décomposent et participent à la formation du SEI pour améliorer les propriétés et donc les performances de la cellule électrochimique.
- [0005] Une concentration très élevée de sel de lithium dans l'électrolyte peut également supprimer la croissance des dendrites. Cependant, cette solution consomme beaucoup de sel de lithium et se révèle donc très coûteuse.
- [0006] L'une des approches est le dépôt d'une couche protectrice sur le lithium avant le cycle (SEI artificiel), par différentes techniques de dépôt de couches minces.
- [0007] Le développement et l'utilisation d'électrolytes solides est un moyen de prévenir physiquement la croissance des dendrites. Ils peuvent être organiques (polymères), inorganiques (céramiques) ou hybrides.

- [0008] Le document EP3049471B1 décrit des compositions de polymères conducteurs d'ions lithium pour générateur électrochimique au lithium, contenant au moins un polymère non ionique.
- [0009] Le document WO2016205653A « Anode Li à revêtement polymère multicouche pour batterie Li métal haute densité » décrit deux couches de polymères.
- [0010] Le document US9627713B2 « Électrolyte composite comprenant une matrice liquide ionique polymérique et des nanoparticules incorporées et son procédé de fabrication, décrit un électrolyte composite comprenant des nanoparticules inorganiques, et par conséquent une composition hybride organique / inorganique. La couche protège à la fois le lithium et l'électrolyte. La batterie constituée ne contient pas d'électrolyte liquide.
- [0011] Le document US20160160164102A1 décrit un revêtement protecteur d'un métal, hybride organique / inorganique (partie inorganique = nanoparticules de céramique). Le revêtement contient des liquides ioniques et est obtenu par polymérisation UV.
- [0012] Le document US5961672B décrit une anode stabilisée pour les batteries lithium polymère. La technique de dépôt du film protecteur de lithium est un dépôt sous vide.
- [0013] L'objet de la présente invention est de remédier à ces inconvénients en fournissant une composition liquide pour protéger le lithium métal, plus simple et moins coûteuse à mettre en œuvre que les compositions de protection actuellement disponibles.

Résumé de l'invention

- [0014] Cet objectif est atteint avec une composition ionique à base de liquide pour la protection des anodes lithium métal dans un système de stockage d'énergie électrochimique à base de lithium, comprenant :
- un liquide ionique polymérisable (ou monomère liquide ionique) dont le cation ou l'anion porte au moins une fonction polymérisable,
 - un liquide ionique non polymérisable,
 - un liquide ionique du type "réticulant" dont le cation ou l'anion porte au moins deux fonctions polymérisables,
 - un sel de lithium.
- [0015] La composition à base de liquide ionique selon l'invention peut en outre comprendre un polymère ionique. Ce polymère ionique peut contribuer à améliorer les propriétés mécaniques des anodes.
- [0016] La composition liquide selon l'invention peut également comporter avantageusement un initiateur de polymérisation UV ou thermique. Cet initiateur de polymérisation est dégradé pendant la polymérisation et présent en quantité négligeable
- [0017] Selon un autre aspect de l'invention, un procédé est prévu pour le revêtement d'une pièce métallique de lithium, telle qu'une anode de lithium d'un générateur électro-

chimique, mettant en œuvre une composition protectrice liquide obtenue par dépôt et polymérisation d'une formulation liquide de l'invention, comprenant les étapes suivantes :

- le dépôt d'une solution liquide ayant ladite composition sur ladite partie métallique,
- la polymérisation de ladite solution liquide ainsi déposée, sous l'action du rayonnement UV ou de la chaleur.

[0018] L'étape de dépôt peut être effectuée en appliquant un film de la solution liquide. Ou en trempant la partie métallique dans la solution liquide.

[0019] Le revêtement polymère ainsi obtenu diffère de l'état de la technique en ce que tous les composants de cette formulation sont ioniques.

[0020] Selon encore un autre aspect de l'invention, il est prévu un système de stockage électrochimique à base de lithium (tel que batterie lithium soufre, batterie lithium métal, batterie lithium-ion, condensateur lithium-ion) comprenant une anode de lithium recouverte de cette couche déposée ayant une composition ionique selon l'invention.

[0021] Dans l'invention actuelle, il n'y a qu'une seule couche de polymère (entre le Li métal et l'électrolyte). Il ne s'agit que de polymères et de composants à base ionique.

[0022] La composition selon l'invention est uniquement organique. C'est une couche protectrice pour le lithium et ce lithium « protégé » peut alors former l'anode d'une batterie contenant un électrolyte liquide.

[0023] Le revêtement utilisé dans la présente invention est simplement déposé, alors que dans l'état de la technique, ce revêtement est lié par covalence à la surface du lithium métal. Tous les composants sont ioniques et participent donc à la conductivité ionique de l'ensemble.

[0024] Le revêtement protecteur ainsi obtenu constitue une membrane conductrice d'ions lithium grâce à la combinaison des éléments ioniques et du sel de lithium.

[0025] Cette membrane est mécaniquement, chimiquement et électrochimiquement stable au contact du lithium métallique.

[0026] Il a une très bonne conductivité ionique (6×10^{-2} mS / cm à température ambiante et $4,9 \times 10^{-1}$ mS / cm à 80°C), un ordre de grandeur supérieur à celui d'une membrane décrite dans le document de l'art antérieur EP3049471B1 (5×10^{-2} mS / cm à 80°C).

[0027] Tous les composants de la membrane sont ioniques, ce qui assure une bonne conductivité, tandis qu'un composant neutre est encore présent dans d'autres formulations de l'état de la technique.

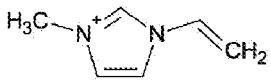
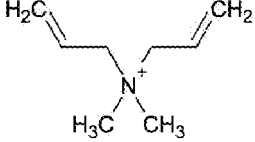
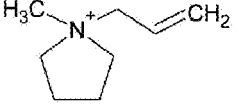
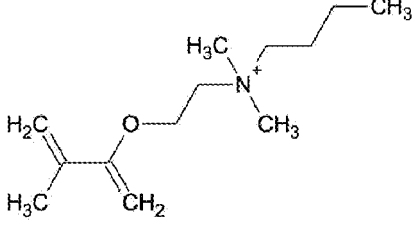
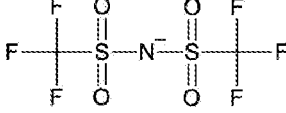
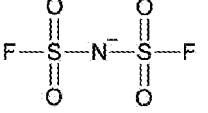
[0028] La composition protectrice selon l'invention peut conduire à de nombreuses combinaisons de matériaux, afin d'optimiser la composition en fonction du matériau de la cathode à choisir.

Description des figures

- [0029] Les figures détailleront quelques exemples de modes de réalisation de l'invention, en particulier :
- [0030] [Fig.1] La [Fig.1] représente le procédé de revêtement de la composition polymère à base de liquides ioniques sur la surface de la feuille de lithium métallique ;
- [0031] [Fig.2] La [Fig.2] représente les essais de décapage et de dépôt sur des cellules symétriques avec lithium nu et lithium protégé avec un polymère à base de liquide ionique à une densité de courant de $0,5 \text{ mA cm}^{-1}$ pendant 4 h lors du premier cycle et de $0,5 \text{ mA cm}^{-1}$ pendant 2 h par la suite.
- [0032] [Fig.3] La [Fig.3] représente des images MEB de a) vue du dessus et b) coupe transversale d'une surface de lithium nue; c) vue du dessus et d) coupe transversale d'une surface de lithium recouverte de la composition polymère protectrice.
- [0033] [Fig.4] La [Fig.4] représente une vue schématique d'une cellule électrochimique à base de lithium métal de l'invention.

Description détaillée

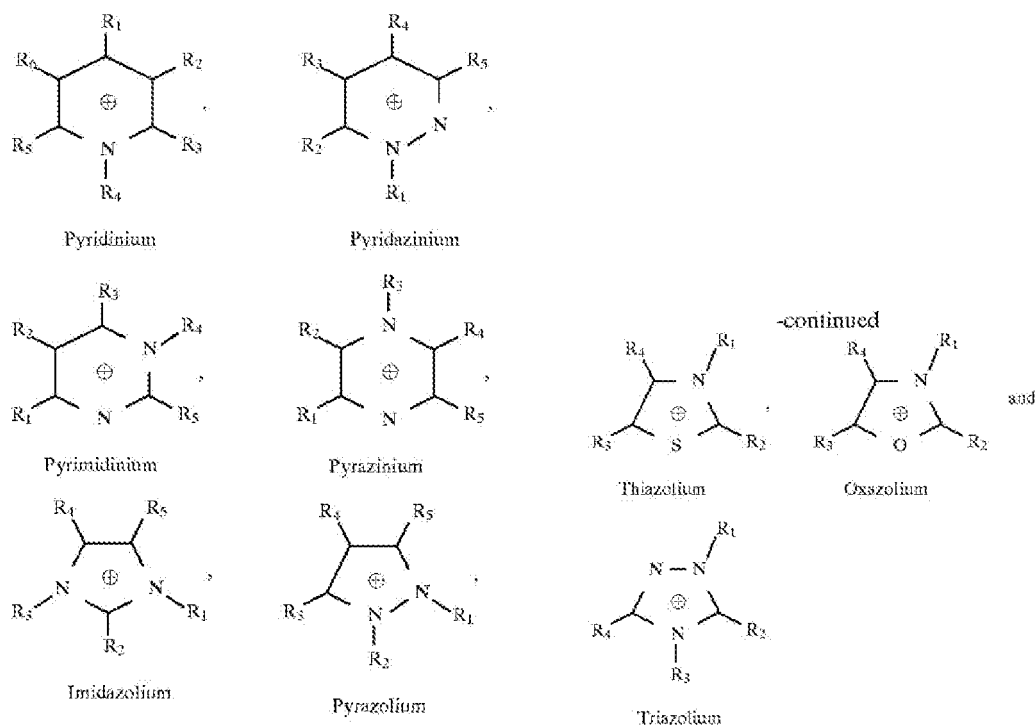
- [0034] Un exemple pratique de formulation d'une composition protectrice polymérique selon l'invention va maintenant être décrite.
- [0035] Tous les composants de la formulation sont connus d'après l'état de la technique.
- [0036] Le dépôt de la solution liquide peut être effectué par différentes techniques de dépôt de solution liquide sur une surface solide (applicateur de film, trempage, etc.).
- [0037] La polymérisation de la couche de solution liquide peut s'effectuer par UV ou par chauffage.
- [0038] Les cellules électrochimiques selon l'invention peuvent être fabriquées selon des techniques connues. L'utilisation de cette anode de lithium protégée peut permettre d'utiliser des électrolytes qui ne sont pas modifiés par les différents types d'additifs mentionnés ci-dessus ou simplement servir en même temps d'électrolyte et de séparateur.
- [0039] Le liquide ionique polymérisable, dont le cation ou l'anion porte au moins une fonction polymérisable, peut avoir la forme suivante (tableau 1), à titre d'exemple non limitatif selon une concentration comprise entre 50 % en poids et 70 % en poids, généralement 60 % en poids.

 1-methyl-3-vinylimidazolium	 N,N-diallyl-N,N-dimethylammonium	 N-methyl-N-allylpyrrolidinium
 N-butyl-N,N-dimethyl-N-(methacryloyloxyethyl)ammonium	 bis(trifluoromethylsulfonyl)imide (TFSI)	 bis(fluorosulfonyl)imide (FSI)

[0040] Tableau 1 : Exemple de différents cations porteurs d'au moins une fonction polymérisable et d'éventuels anions associés

[0041] Comme l'illustre le tableau 1, différents anions peuvent être choisis dans le groupe consistant en hexafluorophosphate (PF_6^-), perchlorate (ClO_4^-), tétrafluoroborate (BF_4^-), hexafluoroarsénate (AsF_6^-), trifluorométhanesulfonate (CF_3SO_3^-), bis(trifluorométhanesulfonyl)imide (connu sous le sigle TFSI) $\text{N}[\text{SO}_2\text{CF}_3]_2^-$, bis(fluorosulfonyl)imide (connu sous le sigle FSI) $\text{LiN}[\text{SO}_2\text{F}]_2^-$, bis(pentafluoroéthanesulfonyl)imide, $\text{N}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2^-$ (connu sous l'abréviation BETI), 4,5-dicyano-2-(trifluorométhyl)imidazolid (connu sous l'abréviation TDI) et leurs mélanges, la préférence étant donnée à LiTFSI, LiFSI et LiTDI.

[0042] D'autres exemples peuvent inclure d'autres types de cations tels que l'imidazolium, le pyrrolidinium, l'ammonium, le pyridinium, le pyridazinium, le pyrimidinium, le pyrazinium, le pyrazolium, le thiazolium, l'oxazolium, le triazolium, le phosphonium, le sulfonium. Certains de ces cations sont illustrés ci-dessous :



[0043] Le liquide ionique non polymérisable peut avoir la forme suivante, à titre d'exemple non limitatif selon une concentration comprise entre 30 % en poids et 50 % en poids, généralement 40 % en poids.

N,N-diethyl-N-methyl-N(2methoxyethyl)ammonium	1-Ethyl-3-methylimidazolium	N-methyl-N-propylpyrrolidinium
N-butyl-N-methylpyrrolidinium	bis(trifluoromethylsulfonyl)imide (TFSI)	bis(fluorosulfonyl)imide (FSI)

Table 2: Example of different cations and anions that are associated to get non-polymerizable ionic liquids

[0044] Table 2 : Exemple de différents cations et anions qui sont associés pour obtenir des liquides ioniques non polymérisables

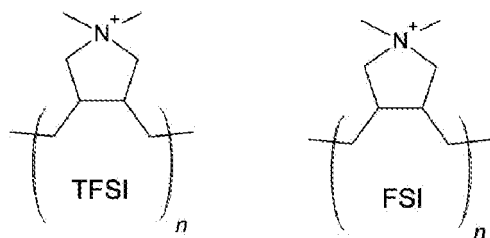
[0045] D'autres exemples peuvent inclure d'autres types de cations tels que l'imidazolium, le pyrrolidinium, l'ammonium, le pyridinium, le pyridazinium, le pyrimidinium, le py-

razinium, le pyrazolium, le thiazolium, l'oxazolium, le triazolium, le phosphonium, le sulfonium. Comme l'illustre le tableau 2, différents anions peuvent être choisis dans le groupe consistant en hexafluorophosphate (PF_6^-), perchlorate (ClO_4^-), tétrafluoroborate (BF_4^-), hexafluoroarsénate (AsF_6^-), trifluorométhanesulfonate (CF_3SO_3^-), bis(trifluorométhanesulfonyl)imide TFSI) $\text{N}[\text{SO}_2\text{CF}_3]_2^-$ bis(fluorosulfonyl)imide (connu sous l'abréviation FSI) $\text{LiN}[\text{SO}_2\text{F}]_2^-$, bis(pentafluoroéthanesulfonyl)imide, $\text{N}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2^-$ (connu sous l'abréviation BETI), 4,5-dicyano-2-(trifluorométhyl)imidazolid (connu sous l'abréviation TDI) et leurs mélanges, la préférence étant donnée aux LiTFS, LiFSI et LiTDI.

- [0046] Le liquide ionique de type « réticulant », dont le cation comporte au moins deux fonctions polymérisables, peut avoir la forme suivante, à titre d'exemple non limitatif selon une concentration entre 1 mol % et 5 mol %, généralement 3 mol %, par rapport au liquide ionique polymérisable : cation 1,4-butanediyl-3,3'-bis-1-vinylimidazolium :



- [0047] Le sel de lithium peut être choisi dans le groupe consistant en hexafluorophosphate (PF_6^-), perchlorate (ClO_4^-), tétrafluoroborate (BF_4^-), hexafluoroarsénate (AsF_6^-), trifluorométhanesulfonate (CF_3SO_3^-), bis(trifluorométhanesulfonyl)imide (connu sous l'abréviation LiTFSI) $\text{LiN}[\text{SO}_2\text{CF}_3]_2^-$, lithium bis(fluorosulfonyl)imide (connu sous l'abréviation LiFSI) $\text{LiN}[\text{SO}_2\text{F}]_2^-$, bis(pentafluoroéthanesulfonyl)imide de lithium $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2^-$ (connu sous l'abréviation LiBETI), 4,5-dicyano-2-(trifluorométhyl)imidazole de lithium (connu sous l'abréviation LiTDI) et leurs mélanges, la préférence étant donnée aux LiFSI, LiFSI et LiTDI..
- [0048] Le sel de lithium peut être présent dans la composition, dans un rapport molaire allant, à titre d'exemple non limitatif, de 1:9 à 2:3 par rapport au liquide ionique non polymérisable.
- [0049] Le polymère ionique inclus dans la composition du polymère selon l'invention peut avoir la forme suivante, à titre d'exemple non limitatif selon une concentration comprise entre 1 % en poids et 5 % en poids par rapport au liquide ionique polymérisable : poly(diallyldiméthylammonium bis (trifluorométhylsulfonyl)imide), ou poly(diallyldiméthylammonium bis (fluorosulfonyl)imide), comme indiqué ci-dessous :



[0050] L'initiateur de polymérisation peut être choisi parmi les matériaux ou compositions suivant(e)s : L'oxyde de phénylbis(2,4,6-triméthylbenzoyl)phosphine est donné à titre d'exemple qui a été utilisé avec succès, selon une concentration comprise entre 1 mol % et 5 mol %, par rapport au liquide ionique polymérisable.

Exemple de préparation d'une membrane :

[0051] La composition polymère à base de liquides ioniques a été préparée dans une boîte à gants remplie d'argon. À un mélange de 40 % en poids de liquide ionique non polymérisable N,N-diéthyl-N-méthyl-N-méthyl-N-(2-méthoxyéthyl)ammonium bis(trifluorométhylsulfonyle)imide (DEMETFSI) et de 60 % en poids d'un liquide ionique polymérisable 1-éthyl-3-vinylimidazolium bis(trifluorométhylsulfonyle)imide (EVIMTFSI), a été ajouté un liquide ionique de 1,4-butanediyl-3,3'-bis-1-vinylimidazolium di-bis(trifluorométhylsulfonyle)imide (BVIMTFSI) de type « réticulant » dans 3 mol % par rapport à l'EVIMTFSI. Après dissolution de tous les composants, le bis(trifluorométhylsulfonyle)imide de lithium (LiTFSI) est ajouté dans un rapport molaire 1:9 par rapport au DEMETFSI. A la fin, on ajoute 2 % en poids de poly(diallyldiméthylammonium bis(trifluorométhylsulfonyle)imide) (polyDDDATFSI) par rapport à l'EVIMTFSI. Pour la polymérisation réticulée du mélange liquide ionique-polymère, on a ajouté l'agent de durcissement UV oxyde de diphenyl (2,4,6-triméthylbenzoyl)phosphine (2,4,6-triméthylbenzoyl) dans une proportion de 3,5 % en poids par rapport à l'EVIMTFSI.

[0052] Une fois tous les composants dissous pour former une suspension visqueuse liquide, le lithium métallique peut être recouvert de cette formulation à l'aide d'une racle d'une hauteur comprise entre 10 et 250 μm dans une boîte à gants remplie d'Ar, à température ambiante ([Fig.1]). Le lithium recouvert de cette formulation a été exposé à la lumière UV pendant 5 minutes pour former une couche polymérisée réticulée et protégée sur la surface du lithium. La protection préparée a été testée dans une cellule à poche symétrique à deux électrodes. Les cycles de décapage et de dépôt ont été effectués à 0,5 mA / cm^2 pendant 4 heures sur le premier cycle et 0,5 mA / cm^2 pendant 2 heures pour le reste des cycles. Dans toutes les expériences, des électrodes de 2 cm^2 de surface ont été utilisées.

[0053] La [Fig.2] représente un cyclage pour des cellules symétriques d'une surface de

lithium nue et protégée avec la couche de protection de polymère à base de liquide ionique. La forme et l'évolution des pics avec le cyclage diffèrent pour les deux surfaces. La surtension de la cellule augmente avec le cyclage pour les deux surfaces. Après le 15^{ème} cycle, des pics importants associés à une formation de HSAL et des courts-circuits sont apparus. La surface nue de lithium après le 25^{ème} cycle se met en court-circuit, puis le cyclage du potentiel se termine pour les cycles suivants. Pour le Li protégé avec la composition polymère à base de liquides ioniques, le cycle n'atteignant jamais la limite de potentiel, ce dernier ne se coupe pas et la cellule continue de fonctionner même après 70 cycles. Il a été observé que le revêtement n'évite pas complètement la formation de dendrites mais peut retarder les courts-circuits induits.

[0054] Homogénéité et épaisseur de la membrane

[0055] La composition protectrice polymère a été caractérisée par une microscopie électronique à balayage à émission de champ (FE SEM) Supra 35 VP (Zeiss, Allemagne). Les échantillons ont été préparés et fixés à un support de transfert sous vide, sur mesure, dans une boîte à gants remplie d'argon, qui est ouverte dans la chambre du MEB sous pression réduite. Les images MEB de la surface nue du lithium et de la surface du lithium recouverte de la composition protectrice polymère sont illustrées sur la [Fig.3].

[0056] La surface nue du lithium est rugueuse et non uniforme (3a, b). Lorsqu'une composition protectrice polymère est appliquée sur la surface de Li (3c, d), cette surface irrégulière est recouverte d'une couche lisse, compacte et très homogène avec quelques trous d'épingle grâce à une polymérisation directe sur la surface du lithium. Sur la vue en coupe (3d), on peut observer que la composition protectrice polymère adhère bien à la surface du lithium. Une épaisseur estimée à 60 μm a été déterminée.

[0057] La composition à base de liquide ionique selon l'invention est appliquée sur l'une des deux faces d'une feuille de lithium, par des techniques de dépôt connues de l'homme de l'art (exemple : coucheuse à racle, telle que la coucheuse de contrôle K de référence, de RK Print, figure page 14). Puis la polymérisation est réalisée pour donner un film protecteur de lithium. Au cours du montage de la batterie, le côté protégé du lithium fait face à la deuxième électrode (cathode), comme illustré sur la [Fig.4].

[0058] Conductivité de la composition polymère protectrice

[0059] Pour déterminer la conductivité ionique, une membrane de protection en composition polymère autoportante d'une épaisseur de 87 μm et d'une surface de 0,78 cm^2 a été prise en sandwich entre deux feuilles de cuivre. Les diagrammes de Nyquist ont été obtenus à différentes températures. Les valeurs de conductivité ionique (σ) ont été obtenues à partir des mesures d'impédance en utilisant la formule : $\sigma = t/(S \cdot R)$, où t et S sont respectivement l'épaisseur et la surface de la membrane et R est la résistance ohmique. La conductivité ionique obtenue est de $3.6 \times 10^{-2} \text{ mS.cm}^{-1}$ à température

ambiante et de $4.9 \times 10^{-1} \text{ mS.cm}^{-1}$ à 80°C .

- [0060] La présente invention ne se limite pas aux modes de réalisation qui viennent d'être décrits et de nombreux autres modes de réalisation d'une composition polymère selon l'invention peuvent être envisagés. En particulier, il est possible de prévoir dans cette composition plusieurs liquides ioniques polymérisables dont le cation ou l'anion porte au moins une fonction polymérisable, une pluralité de liquides ioniques non polymérisables, plusieurs liquides ioniques de type « réticulant », dont le cation ou l'anion porte au moins deux fonctions polymérisables, plusieurs sels de lithium et plusieurs polymères ioniques.

Références bibliographiques

- [0061] 1. Peled, E. The electrochemical behavior of alkali and alkaline earth metals in nonaqueous battery systems - the solid electrolyte interphase model. J. Electrochimie. Soc. 126, 2047–2051 (1979).
2. Aurbach, D. Review of selected electrode-solution interactions which determine the performance of Li and Li ion batteries. J. Power Sources 89, 206–218 (2000). Cohen, Y. S., Cohen, Y. & Aurbach, D. Micromorphological studies of lithium electrodes in alkyl carbonate solutions using in situ atomic force microscopy. J. Physique. Chem. B 104, 12282–12291 (2000).

Revendications

[Revendication 1]

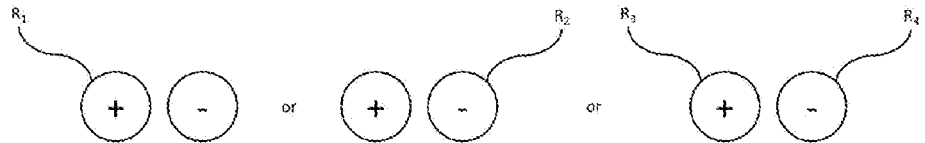
Composition à base de liquide ionique pour protéger une pièce en lithium métal, telle qu'une anode en lithium d'une unité de stockage électrochimique, comprenant :

- un liquide ionique polymérisable (ou monomère liquide ionique) dont le cation ou l'anion porte au moins une fonction polymérisable,
- un liquide ionique non polymérisable,
- un liquide ionique du type « réticulant » dont le cation ou l'anion porte au moins deux fonctions polymérisables,
- un sel de lithium,

caractérisée en ce qu'elle comprend en outre un polymère ionique.

[Revendication 2]

Composition à base de liquide ionique selon la revendication 1, caractérisée en ce que le liquide ionique polymérisable (ou monomère liquide ionique), dont le cation et/ou l'anion porte au moins une fonction polymérisable, a la forme suivante, R_1 , R_2 , R_3 and R_4 étant une fonctionnalité chimique polymérisable :



[Revendication 3]

Composition à base de liquide ionique selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisée en ce que le liquide ionique non polymérisable a la forme suivante, dont le cation et l'anion ne portent aucune fonctionnalité chimique polymérisable :

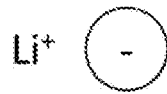


[Revendication 4]

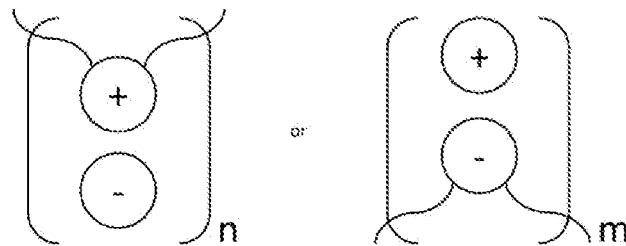
Composition à base de liquide ionique selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le liquide ionique de type réticulant, dont le cation ou anion porte au moins deux fonctions polymérisables, a la forme suivante, R_5 , R_6 , R_7 and R_8 étant une fonctionnalité chimique polymérisable :



[Revendication 5] Composition à base de liquide ionique selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le sel de lithium est choisi dans les sels suivants, de formule :



[Revendication 6] Composition à base de liquide ionique selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le polymère ionique est choisi dans les polymères de formule suivante, n et m étant le nombre de motifs monomères récurrents :



[Revendication 7] Composition à base de liquide ionique selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre un initiateur de polymérisation UV ou thermique.

[Revendication 8] Procédé de revêtement d'une pièce en lithium métal, telle qu'une anode en lithium d'une unité de stockage électrochimique, mettant en œuvre une composition polymère protectrice obtenue par dépôt et polymérisation d'une formulation liquide selon l'une des revendications précédentes, comprenant les étapes ci-dessous :

- dépôt d'une solution liquide ayant ladite composition sur ladite partie métallique,
- polymérisation de ladite solution liquide ainsi déposée.

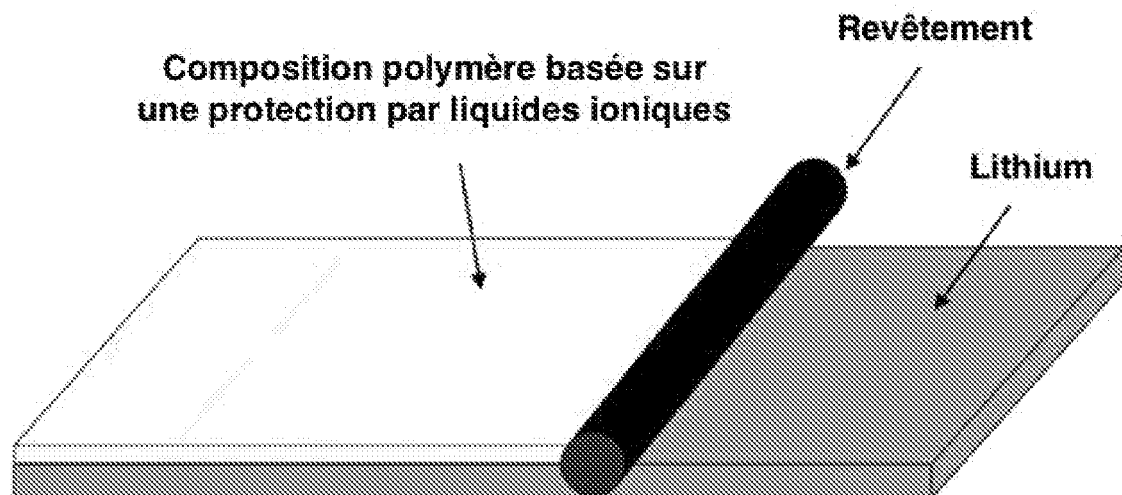
[Revendication 9] Procédé de revêtement selon la revendication 8, caractérisé en ce que l'étape de dépôt est réalisée par application de la solution liquide sur l'une des deux faces d'une feuille de lithium, et en ce que l'étape de polymérisation donne un film protecteur de lithium.

[Revendication 10] Procédé de revêtement selon la revendication 8, caractérisé en ce que l'étape de dépôt est réalisée par immersion d'une feuille de lithium dans la solution liquide.

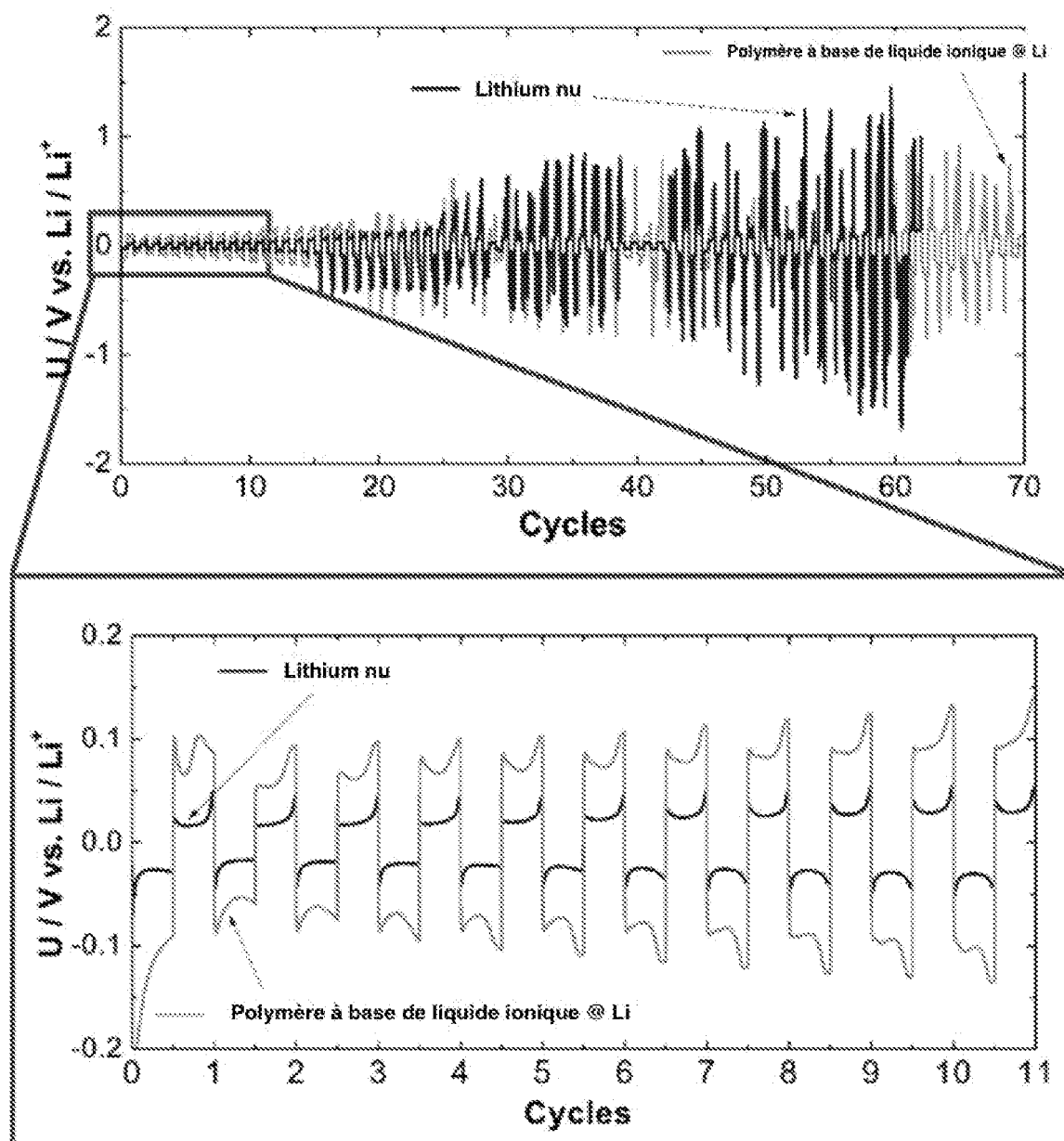
[Revendication 11] Dispositif de stockage électrochimique à base de lithium, comprenant une anode de lithium revêtue d'une composition polymère selon l'une

quelconque des revendications 1 à 7, ladite anode de lithium faisant face à une cathode.

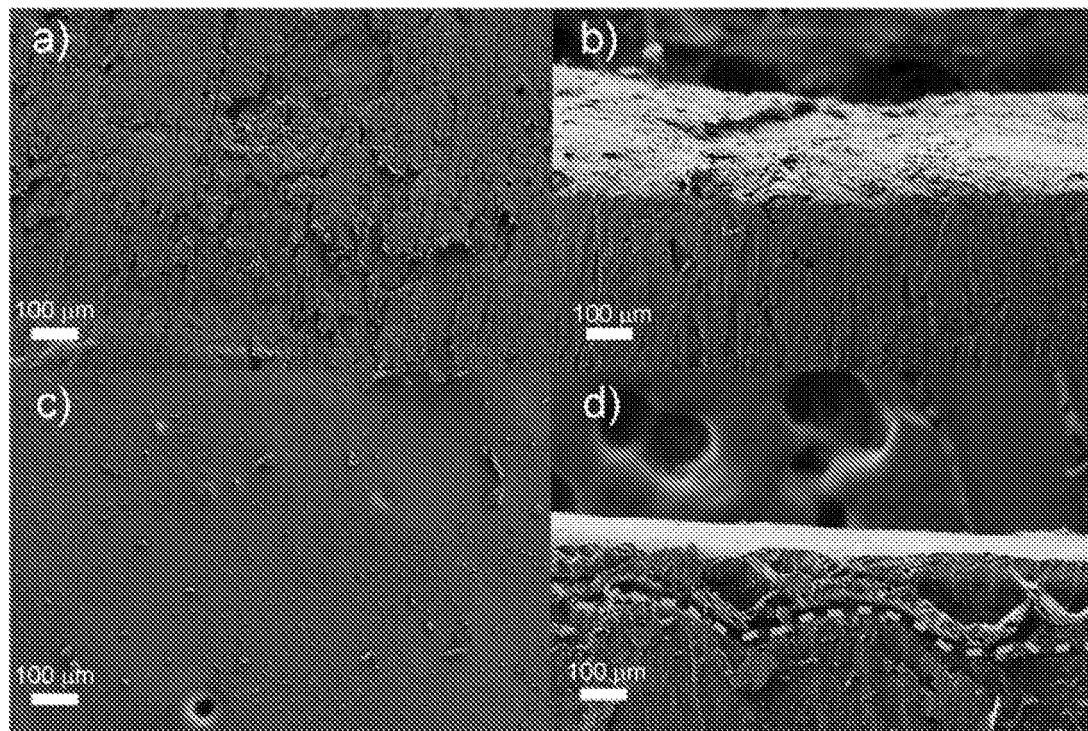
[Fig. 1]



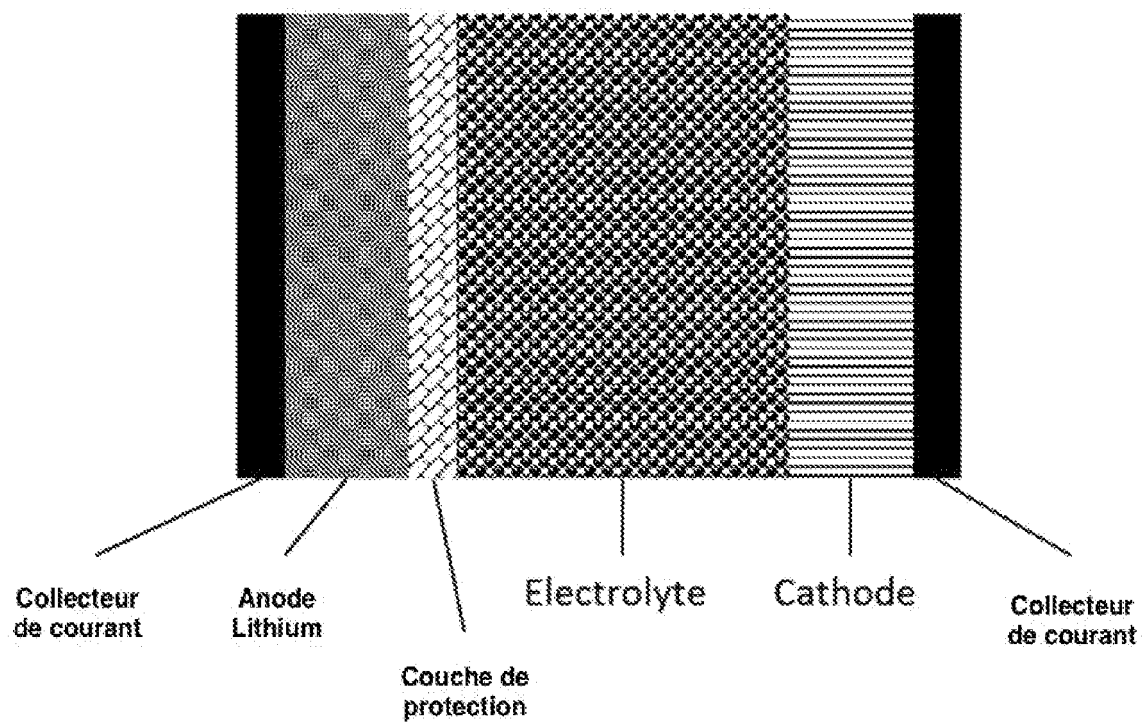
[Fig. 2]



[Fig. 3]



[Fig. 4]



RAPPORT DE RECHERCHE

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

OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

L'I.N.P.I. annexe à chaque brevet un "RAPPORT DE RECHERCHE" citant les éléments de l'état de la technique qui peuvent être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention, au sens des articles L. 611-11 (nouveau) et L. 611-14 (activité inventive) du code de la propriété intellectuelle. Ce rapport porte sur les revendications du brevet qui définissent l'objet de l'invention et délimitent l'étendue de la protection.

Après délivrance, l'I.N.P.I. peut, à la requête de toute personne intéressée, formuler un "AVIS DOCUMENTAIRE" sur la base des documents cités dans ce rapport de recherche et de tout autre document que le requérant souhaite voir prendre en considération.

CONDITIONS D'ETABLISSEMENT DU PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

☒ Le demandeur a présenté des observations en réponse au rapport de recherche préliminaire.

☐ Le demandeur a maintenu les revendications.

☒ Le demandeur a modifié les revendications.

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

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

☐ Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

DOCUMENTS CITES DANS LE PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

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

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

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

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

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

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

NEANT

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

WO 2018/122428 A1 (FUND CIDETEC [ES])
5 juillet 2018 (2018-07-05)

WO 2014/006333 A1 (FED STATE BUDGETARY INSTITUTION FOR SCIENCE A N NESMEYANOV
INST OF ORG)
9 janvier 2014 (2014-01-09)

US 2018/090770 A1 (PARK JUNGOCK [KR] ET AL)
29 mars 2018 (2018-03-29)

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

NEANT