

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
COURBEVOIE

①① N° de publication : **3 144 891**  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)  
②① N° d'enregistrement national : **23 00214**

⑤① Int Cl<sup>8</sup> : **H 01 M 10/056** (2023.01), **H 01 M 50/446**, 10/052, 4/  
13

①② **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION** **A1**

②② **Date de dépôt** : 09.01.23.

③③ **Priorité** :

④③ **Date de mise à la disposition du public de la  
demande** : 12.07.24 Bulletin 24/28.

⑤⑥ **Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche préliminaire** : *Se reporter à la fin du  
présent fascicule*

⑥③ **Références à d'autres documents nationaux  
apparentés** :

**Demande(s) d'extension** :

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

⑦② **Inventeur(s)** : MARCHAL Lauréline et SCHMIDT Gré-  
gory.

⑦③ **Titulaire(s)** : ARKEMA FRANCE SA.

⑦④ **Mandataire(s)** : ARKEMA FRANCE.

⑤④ **Composition pour batterie tout solide et film préparé à partir de celle-ci.**

⑤⑦ La présente invention concerne une composition com-  
prenant un solvant organique, un polymère fluoré A compre-  
nant des unités monomériques contenant au moins un  
atome de fluor, un matériau inorganique contenant un  
atome de soufre et optionnellement un sel d'un métal alcalin,  
caractérisé en ce que ledit solvant organique est un sol-  
vant aprotique et a un nombre donneur supérieur ou égal à  
10 kcal/mol.

FR 3 144 891 - A1



## Description

### **Titre de l'invention : Composition pour batterie tout solide et film préparé à partir de celle-ci**

#### **Domaine technique**

[0001] La présente invention concerne de manière générale le domaine du stockage d'énergie électrique dans des batteries secondaires rechargeables de type Li-ion. Plus précisément, l'invention concerne une composition pour la préparation d'électrolyte tout solide.

#### **Arrière-plan technologique de l'invention**

[0002] Les batteries lithium-ion utilisent classiquement des électrolytes liquides composés de solvant(s), sel(s) de lithium et additif(s). Ces électrolytes ont une bonne conductivité ionique mais sont susceptibles de fuir ou de s'enflammer si la batterie est endommagée. L'utilisation d'électrolytes solides est une solution pour pallier à ces difficultés.

[0003] Pour fabriquer ces électrolytes tout-solide des matériaux organiques type céramiques sont utilisés. Deux grandes familles sont principalement étudiées : les oxydes et les sulfures. Ces matériaux présentent la particularité singulière d'être de très bons conducteurs intrinsèques du cation  $\text{Li}^+$ . Cependant, ils ont aussi pour principal inconvénient leur très forte réactivité à l'humidité rendant leur mise en œuvre complexe. Pour les oxydes s'ajoute aussi une faible ductilité, obligeant pour leur mise en œuvre, à utiliser des moyens de sintering à chaud peu compatibles avec une application en électrode pour batterie car conduisant à des films épais de l'ordre de 80 à 100 $\mu\text{m}$ . Pour cela, la famille des sulfures est privilégiée dans les recherches récentes car les matériaux présentent une plus grande ductilité. Cependant, il apparaît que pour pouvoir avoir des films d'électrolyte fins (de l'ordre de 20 à 30 $\mu\text{m}$ ) et conducteurs, employer des méthodes de compactage/compression pour générer ces films électrolytes ne soient pas pertinentes car à chaque joint de grain la conductivité chute drastiquement. L'emploi d'un liant polymère fluoré avec les sulfures pourrait pallier certaines difficultés. Cependant, l'utilisation d'un liant implique la mise en œuvre préalable d'un mélange entre le liant et les sulfures en présence d'un solvant. Les solvants connus pour solubiliser les polymères fluorés ne sont pas compatibles avec les sulfures.

[0004] Il y a donc un besoin pour de nouvelles compositions permettant de stabiliser les sulfures tout en solubilisant le liant nécessaire à la fabrication d'un électrolyte tout solide pour maintenir une conductivité performante.

#### **Résumé de l'invention**

[0005] Le demandeur a de manière surprenante trouvé une composition permettant de so-

lubiliser efficacement le polymère fluoré **A** et ne dégradant pas les particules de sulfures.

- [0006] Selon un premier aspect, la présente invention fournit une composition comprenant un solvant organique, un polymère fluoré **A** comprenant des unités monomériques contenant au moins un atome de fluor, un matériau inorganique contenant un atome de soufre et optionnellement un sel d'un métal alcalin, caractérisé en ce que ledit solvant organique est un solvant aprotique et a un nombre donneur supérieur ou égal à 10 kcal/mol.
- [0007] Selon un mode de réalisation préféré, ledit polymère fluoré **A** comprend des unités monomériques issues du fluorure de vinylidène et optionnellement des unités monomériques d'un monomère sélectionné parmi le groupe consistant en le fluorure de vinyle; le trifluoroéthylène (VF<sub>3</sub>); le chlorotrifluoroéthylène (CTFE); le 1,2-difluoroéthylène; le tétrafluoroéthylène (TFE); l'hexafluoropropylène (HFP); les perfluoro(alkyl vinyl) éthers tels que le perfluoro(méthylvinyl) éther (PMVE), le 5 perfluoro(éthyl vinyl) éther (PEVE) et le perfluoro(propylvinyl) éther (PPVE); le perfluoro(1,3-dioxole); le perfluoro(2,2-diméthyl-1,3-dioxole) (PDD); le produit de formule CF<sub>2</sub>=CFOCF<sub>2</sub>CF(CF<sub>3</sub>)OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>X dans laquelle X est SO<sub>2</sub>F, CO<sub>2</sub>H, CH<sub>2</sub>OH, CH<sub>2</sub>OCN ou CH<sub>2</sub>OPO<sub>3</sub>H; le produit de formule CF<sub>2</sub>=CFOCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>F; le produit de formule F(CF<sub>2</sub>)<sub>n</sub>CH<sub>2</sub>OCF=CF<sub>2</sub> dans laquelle n est 1, 2, 3, 4 ou 5; le produit de formule R<sup>1</sup>CH<sub>2</sub>OCF=CF<sub>2</sub> dans laquelle R<sup>1</sup> est l'hydrogène ou F(CF<sub>2</sub>)<sub>m</sub> et m vaut 1, 2, 3 ou 4; le produit de formule R<sup>2</sup>OCF=CH<sub>2</sub> dans laquelle R<sup>2</sup> est F(CF<sub>2</sub>)<sub>p</sub> et p est 1, 2, 3 ou 4; le perfluorobutyl éthylène (PFBE); le 3,3,3-trifluoropropène et le 2-trifluorométhyl-3,3,3-trifluoro-1-propène ou un mélange de ceux-ci.
- [0008] Selon un mode de réalisation préféré, ledit polymère fluoré **A** est un homopolymère du fluorure de vinylidène ou un copolymère comprenant des unités monomériques issues du fluorure de vinylidène et des unités monomériques issues d'un monomère sélectionnés parmi le groupe consistant en trifluoroéthylène, chlorotrifluoroéthylène, 1,2-difluoroéthylène, tétrafluoroéthylène, l'hexafluoropropylène ou un mélange de ceux-ci.
- [0009] Selon un mode de réalisation préféré, ledit solvant organique a un nombre donneur supérieur ou égal à 10 kcal/mol et inférieur ou égal à 25 kcal/mol.
- [0010] Selon un mode de réalisation préféré, ladite composition comprend ledit sel de métal alcalin et celui-ci est sélectionné parmi le group consistant en LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>, LiPF<sub>6</sub>, LiClO<sub>4</sub>, LiBF<sub>4</sub>, LiB(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, LiN(SO<sub>2</sub>F)<sub>2</sub>, LiN(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, LiN(SO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>F<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, LiN(SO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, LiN(SO<sub>2</sub>F)(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>), LiN(SO<sub>2</sub>F)(SO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>), LiN(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)(SO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>), LiAsF<sub>6</sub>, LiBF<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, LiNO<sub>3</sub>, LiPF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, LiBETI, LiTDI, NaTDI, KTDI, NaClO<sub>4</sub>, KClO<sub>4</sub>, NaPF<sub>6</sub>, KPF<sub>6</sub>, NaBF<sub>4</sub>, KBF<sub>4</sub>, NaAsF<sub>6</sub>, KAsF<sub>6</sub>, NaCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>, KCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>, NaN(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, KN(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, NaN(SO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, NaN(SO<sub>2</sub>F)(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>), NaN(SO<sub>2</sub>F)(SO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>), NaN(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)(SO

$_2\text{C}_2\text{F}_5$ ),  $\text{KN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ ,  $\text{KN}(\text{SO}_2\text{F})(\text{SO}_2\text{CF}_3)$ ,  $\text{KN}(\text{SO}_2\text{F})(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)$ ,  $\text{KN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)$ , ou un mélange de ceux-ci. Le sigle TDI se réfère à l'anion 4,5-dicyano-2-(trifluorométhyl)imidazole.

[0011] Selon un mode de réalisation préféré, ledit matériau inorganique contenant un atome de soufre est sélectionné parmi le groupe consistant en :

- polysulfure métallique  $\text{M}_x\text{S}_y$  avec dans laquelle  $x$  est un entier de 1 à 3 et  $y$  est un entier de 1 à 10 et  $M$  est un élément métallique sélectionné parmi le groupe consistant en un métal alcalin, un métal alcalino terreux tel que  $\text{Mg}$  ou  $\text{Ca}$ , un métal de transition, un métal des groupes 13 à 17 du tableau périodique, ou une combinaison de ceux-ci ; de préférence le métal  $M$  est sélectionné parmi le groupe consistant en  $\text{Li}$ ,  $\text{Na}$ ,  $\text{K}$ ,  $\text{Mg}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Ti}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Fe}$ , et  $\text{Al}$  ; en particulier le polysulfide métallique est sélectionné parmi le groupe consistant en  $\text{Li}_2\text{S}_6$ ,  $\text{Li}_2\text{S}_7$ ,  $\text{Li}_2\text{S}_8$ ,  $\text{Li}_2\text{S}_9$ ,  $\text{Li}_2\text{S}_{10}$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_6$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_7$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_8$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_9$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_{10}$ ,  $\text{K}_2\text{S}_6$ ,  $\text{K}_2\text{S}_7$ ,  $\text{K}_2\text{S}_8$ ,  $\text{K}_2\text{S}_9$ , or  $\text{K}_2\text{S}_{10}$  ;
- lithium sulfure d'étain phosphore (« lpsps ») tel que  $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$  ;
- Lithium sulfure phosphore (« lps ») de formule  $(\text{Li}_2\text{S})_x(\text{P}_2\text{S}_5)_y$ , wherein  $x+y=1$  and  $0 \leq x \leq 1$ ,  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ ,  $\text{Li}_7\text{PS}_6$ ,  $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_6$ ,  $\text{Li}_{9,6}\text{P}_3\text{S}_{12}$  and  $\text{Li}_3\text{PS}_4$  ;
- Lps dopé tel que  $\text{Li}_2\text{CuPS}_4$ ,  $\text{Li}_{1+2x}\text{Zn}_{1-x}\text{PS}_4$ , dans laquelle  $0 \leq x \leq 1$ ,  $\text{Li}_{3,33}\text{Mg}_{0,33}\text{P}_2\text{S}_6$ , et  $\text{Li}_{4-3x}\text{Sc}_x\text{P}_2\text{S}_6$ , dans laquelle  $0 \leq x \leq 1$  ;
- Lithium sulfure phosphore oxygène ("LPSO") de formule  $\text{Li}_x\text{P}_y\text{S}_z\text{O}$ , dans laquelle  $0,33 \leq x \leq 0,67$ ,  $0,07 \leq y \leq 0,2$ ,  $0,4 \leq z \leq 0,55$ ,  $0 \leq w \leq 0,15$  ;
- Lithium sulfure phosphore ("lps") avec  $x$  Si, Ge, Sn, As, Al, tel que  $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$  ou  $\text{Li}_{10}\text{SiP}_2\text{S}_{12}$  ;
- Lithium sulfure phosphore oxygène ("LXPSO") avec  $x$  Si, Ge, Sn, As, Al ;
- Lithium sulfure silice ("LSS") tel que  $\text{Li}_2\text{SiS}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{SiS}_2$ ,  $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{SiS}_2-\text{LiCl}$ ,  $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{P}_2\text{S}_5$ ,  $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiI}$ ,  $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{LiI}$ ,  $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ ,  $\text{Li}_{9,54}\text{Si}_{1,74}\text{P}_{1,44}\text{S}_{11,7}\text{Cl}_{0,3}$ , and  $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{Al}_2\text{S}_3$  ;
- Lithium bore sulfure tel que  $\text{Li}_3\text{BS}_3$  ou  $\text{Li}_2\text{S}-\text{B}_2\text{S}_3-\text{LiI}$  ;
- Lithium étain sulfure et lithium arsénite tel que  $\text{Li}_{0,8}\text{Sn}_{0,8}\text{S}_2$ ,  $\text{Li}_4\text{SnS}_4$ ,  $\text{Li}_{3,833}\text{Sn}_{0,833}\text{As}_{0,166}\text{S}_4$ ,  $\text{Li}_3\text{AsS}_4-\text{Li}_4\text{SnS}_4$ ,  $\text{Li}_3\text{AsS}_4$  ; et
- $\text{Li}_4\text{PS}_4\text{Cl}$ ,  $\text{Li}_{15}\text{P}_3\text{S}_{16}\text{Cl}_3$ ,  $\text{Li}_7\text{P}_2\text{S}_8\text{Cl}$ , et  $\text{Li}_7\text{P}_2\text{S}_8\text{I}$  ;
- Matériaux de formule  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Y}$  dans laquelle  $\text{Y}$  est  $\text{Cl}$ ,  $\text{Br}$  ou  $\text{I}$  tel que ;  $\text{Li}_{6-x}\text{PS}_{5-x}\text{Y}_{1+x}$ , dans laquelle  $0 \leq x \leq 0,5$  ; de préférence  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  ;
- $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{ZnS}$ ,  $\text{Li}_3\text{SbS}_4$ ,  $\text{Na}_3\text{PS}_4$ ,  $\text{Na}_{10}\text{SnP}_{12}\text{S}_{12}$ , and  $\text{Na}_{11}\text{Sn}_2\text{PS}_{12}$  ;
- et les mélanges de ceux-ci.

[0012] Selon un mode de réalisation préféré, ladite composition a une viscosité de 100 à 20000 cP mesurée à 25°C et une vitesse de cisaillement de 10 sec<sup>-1</sup>.

[0013] Selon un second aspect, la présente invention fournit un procédé de préparation d'un

film par enduction, ledit procédé comprenant les étapes suivantes :

- [0014] - solubiliser ledit polymère fluoré **A** dans un solvant organique de sorte à obtenir une solution ayant une viscosité supérieure à 80 cP mesurée à 25°C et une vitesse de cisaillement de 10 sec<sup>-1</sup> ; ledit solvant organique est un solvant aprotique et a un nombre donneur supérieur ou égal à 10 kcal/mol ;
- [0015] - ajouter ledit matériau inorganique contenant un atome de soufre et optionnellement ledit sel de métal alcalin pour obtenir ladite composition selon la présente invention ;
- [0016] - déposer la composition ainsi obtenue sur un support pour former un film,
- [0017] - sécher le film ainsi obtenu.
- [0018] Selon un autre aspect, la présente invention fournit un film comprenant un polymère fluoré **A** comprenant des unités monomériques contenant au moins un atome de fluor, un matériau inorganique contenant un atome de soufre et optionnellement un sel d'un métal alcalin tels que définis dans la présente invention ; et présentant une conductivité ionique de 0,01 à 5 mS/cm, de préférence de 0,05 à 5 mS/cm, avantageusement de 0,5 à 5 mS/cm à 25°C, mesurée par spectroscopie d'impédance électrochimique.
- [0019] Selon un mode de réalisation préféré, ledit film possède une porosité inférieure à 10%.
- [0020] Selon un autre aspect, la présente invention fournit un dispositif électrochimique choisi dans le groupe : batteries, condensateur, condensateur électrique à double couche électrochimique, et assemblage membrane-électrode (AME) pour pile à combustible ou un dispositif électrochrome, ledit dispositif comprenant un film selon la présente invention.
- [0021] Selon un autre aspect, la présente invention fournit une batterie tout solide comprenant une anode, une cathode et un séparateur, dans laquelle ledit séparateur comprend un film selon la présente invention.
- [0022] Selon un autre aspect, la présente invention fournit une électrode comprenant une matière active, ledit polymère fluoré **A** selon la présente invention, ledit matériau inorganique contenant un atome de soufre selon la présente invention et optionnellement ledit solvant organique selon la présente invention. Selon un mode de réalisation préféré, ladite électrode contient ledit solvant organique dans une teneur massique comprise entre 0,1 ppm et 1% en poids sur base du poids total de ladite électrode. Selon un mode de réalisation préféré, ladite électrode contient ledit sel de métal alcalin selon la présente invention.
- [0023] Selon un autre aspect, la présente invention fournit une batterie tout solide comprenant une électrode selon la présente invention.

## **Description détaillée de l'invention**

### **Composition**

[0024] Selon un premier aspect de la présente invention, une composition est fournie. Ladite composition comprend un solvant organique, un polymère fluoré **A** comprenant des unités monomériques contenant au moins un atome de fluor, un matériau inorganique contenant un atome de soufre et optionnellement un sel d'un métal alcalin. Comme mentionné ci-dessus, le demandeur a de manière surprenante trouvé des conditions dans lesquelles les particules de sulfure restent stables en milieu solvanté et dans lesquelles le polymère fluoré est solubilisé permettant d'obtenir des films conducteurs très efficaces.

### **Solvant organique**

[0025] De préférence, ledit solvant organique est un solvant aprotique. Un solvant aprotique est un solvant ne comportant pas d'atomes d'hydrogène labiles. Le terme solvant organique inclut les mélanges de plusieurs solvants organiques ayant un nombre donneur tel que prévu dans la présente demande.

[0026] De préférence, ledit solvant organique a un nombre donneur supérieur ou égal à 10 kcal/mol. L'indice donneur d'un solvant représente la valeur  $-\Delta H$ ,  $\Delta H$  étant l'enthalpie de l'interaction entre le solvant et le pentachlorure d'antimoine (selon la méthode décrite dans *Journal of Solution Chemistry*, vol. 13, n°9, 1984).

[0027] Selon un mode de réalisation préféré, ledit solvant organique a un nombre donneur supérieur ou égal à 11 kcal/mol, avantageusement supérieur ou égal à 12 kcal/mol, de préférence supérieur ou égal à 13 kcal/mol, plus préférentiellement supérieur ou égal à 14 kcal/mol, en particulier supérieur ou égal à 15 kcal/mol.

[0028] Selon un mode de réalisation préféré, ledit solvant organique a un nombre donneur inférieur ou égal à 30 kcal/mol, avantageusement inférieur ou égal à 29 kcal/mol, de préférence inférieur ou égal à 28 kcal/mol, plus préférentiellement inférieur ou égal à 27 kcal/mol, en particulier inférieur ou égal à 26 kcal/mol, plus particulièrement inférieur ou égal à 25 kcal/mol, de manière privilégiée inférieur ou égal à 24 kcal/mol, de manière avantageusement privilégiée inférieur ou égal à 23 kcal/mol, de manière préférentiellement privilégiée inférieur ou égal à 22 kcal/mol, de manière plus préférentiellement privilégiée inférieur ou égal à 21 kcal/mol, de manière particulièrement privilégiée inférieur ou égal à 20 kcal/mol.

[0029] Ainsi selon un mode de réalisation préféré, ledit solvant organique a un nombre donneur supérieur ou égal à 10 kcal/mol, avantageusement supérieur ou égal à 11 kcal/mol, de préférence supérieur ou égal à 12 kcal/mol, plus préférentiellement supérieur ou égal à 13 kcal/mol, en particulier supérieur ou égal à 14 kcal/mol, plus particulièrement supérieur ou égal à 15 kcal/mol ; et inférieur ou égal à 30 kcal/mol, avantageusement inférieur ou égal à 29 kcal/mol, de préférence inférieur ou égal à 28 kcal/mol, plus préférentiellement inférieur ou égal à 27 kcal/mol, en particulier inférieur ou égal à 26 kcal/mol, plus particulièrement inférieur ou égal à 25 kcal/mol, de manière

privilégiée inférieur ou égal à 24 kcal/mol, de manière avantageusement privilégiée inférieur ou égal à 23 kcal/mol, de manière préférentiellement privilégiée inférieur ou égal à 22 kcal/mol, de manière plus préférentiellement privilégiée inférieur ou égal à 21 kcal/mol, de manière particulièrement privilégiée inférieur ou égal à 20 kcal/mol.

- [0030] Selon un mode de réalisation particulier, ledit solvant organique a un nombre donneur compris de 10 à 30 kcal/mol, avantageusement de 10 à 25 kcal/mol, de préférence de 15 à 20 kcal/mol.
- [0031] Ledit solvant organique peut être notamment choisi les esters, les carbonates, les nitriles ou dinitriles, les éthers ou diéthers, les amines, les cétones ou les phosphines à condition qu'il possède un nombre donneur tel que prévu dans la présente demande et qu'il soit aprotique. On peut également utiliser des combinaisons de ceux-ci à titre de solvant organique.
- [0032] A titre d'exemple sans portée limitative, on peut citer comme solvant: acétone, méthyl isobutyle cétone (MIBK), cyclopentanone, isobutyle isobutyrate (IBIB), éthyle acétate, propylène glycol monométhyl éther acétate, 1,3,2-dioxathiolan-2-oxide, 1,2-dimethoxyethane, 1,3,3-triméthyl-2-oxabicyclo[2.2.2]octane, 1,3-diméthyl-2-imidazolidinone, , 1,3-dioxolan-2-one, 1,3-dioxolane, , 2,2,2-trifluoro-N,N-diméthylacetamide, 2,2,4,4-tetraméthyl-3-pentanone, 2,2,4-triméthylpentan-3-one, 2,2,5,5-tetraméthylhexan-3-one, 2,2,6,6-tetraméthyl-4-heptanone, 2,2-diméthylpentan-3-one, 2,3-butanedione, 2,4-diméthyl-3-pentanone, 2,6-diméthyl-4-heptanone, 2-butanone, 2-méthylpentan-3-one, 2-méthylpropanenitrile, 2-méthyltetrahydrofuran, 2-pentanone, 2-phenylacetonitrile, 3,3-diméthyl-2-butanone, 3-méthyl-2-butanone, 3-pentanone, 4-méthyl-2-oxo-1,3-dioxolane, 4-méthyl-2-pentanone, acétonitrile, acétophénone, benzaldéhyde, benzonitrile, benzophénone, bis(2-chloroéthyl) éther, butanenitrile, butyl acétate, chloroacetonitrile, , cyclohexanone, cyclopentanone, dibenzyl ether, dibutyl ether, diethyl carbonate, diethyl éther, diisopropyl éther, diméthyl carbonate, diméthylcyanamide, dioxane, diphenylphosphinic chloride, dipropyl éther, , éthyle 2,2-diméthylpropanoate, éthyle 2-méthylpropanoate, éthyle acétate, éthyle benzoate, éthyle butanoate, éthyle chloroacétate, éthyle chloroformate, éthyle formate, éthyle propanoate, formamide, isopropyl 2,2-diméthylpropanoate, isopropyl acétate, isopropyl pivalate, méthyle 2,2-diméthylpropanoate, méthyl acétate, méthyl benzoate, méthyl propanoate, méthyl propyl éther, N,N-diméthylbenzylamine, N,N-diméthylcarbamoyl chloride, N,N-diméthylformamide, N,N-diméthyltrifluoroacetamide, N,N-diméthylurethane, N-méthylpyrrolidone, oxane, oxolan-2-one, phenylphosphonic dichloride, phenylphosphonic difluoride, phosphorus oxychloride, propanenitrile, propyle acétate, sulfolane, tétrahydrofurane, tributyle phosphate, triéthyle phosphate, triméthyle phosphate, tripyrrolidinophosphine oxide,

1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate, , 1-butyl-3-methylimidazolium bis-(trifluoromethylsulfonyl)imide, butyl-methylpyrrolidinium bis-(trifluoromethylsulfonyl)imide, butyl-methylpiperidinium bis-(trifluoromethylsulfonyl)imide, ethyl-dimethyl-propylammonium bis-(trifluoromethylsulfonyl)imide, triethylsulfonium bis-(trifluoromethylsulfonyl)imide.

### **Polymère fluoré A**

- [0033] Ledit polymère fluoré **A** comprenant des unités monomériques contenant au moins un atome de fluor.
- [0034] Selon un mode de réalisation préféré, ledit polymère fluoré **A** contient dans sa chaîne au moins un monomère choisi parmi les composés contenant un groupe vinyle capable de s'ouvrir pour se polymériser et qui contient, directement attaché à ce groupe vinyle, au moins un atome de fluor, un groupe fluoroalkyle ou un groupe fluoroalkoxy.
- [0035] De préférence, ledit polymère fluoré **A** contient au moins des unités monomériques issues d'un monomère sélectionné parmi le groupe consistant en le fluorure de vinyle; le fluorure de vinylidène (VDF); le trifluoroéthylène (VF3); le chlorotrifluoroéthylène (CTFE); le 1,2-difluoroéthylène; le tétrafluoroéthylène (TFE); l'hexafluoropropylène (HFP); les perfluoro(alkyl vinyl) éthers tels que le perfluoro(méthyl vinyl)éther (PMVE), le 5 perfluoro(éthyl vinyl) éther (PEVE) et le perfluoro(propyl vinyl) éther (PPVE); le perfluoro(1,3-dioxole); le perfluoro(2,2-diméthyl- 1,3 -dioxole) (PDD); le produit de formule  $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{X}$  dans laquelle X est  $\text{SO}_2\text{F}$ ,  $\text{CO}_2\text{H}$ ,  $\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $\text{CH}_2\text{OCN}$  ou  $\text{CH}_2\text{OPO}_3\text{H}$ ; le produit de formule  $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ ; le produit de formule  $\text{F}(\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$  dans laquelle n est 1, 2, 3, 4 ou 5; le produit de formule  $\text{R}^1\text{CH}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$  dans laquelle  $\text{R}^1$  est l'hydrogène ou  $\text{F}(\text{CF}_2)_m$  et m vaut 1, 2, 3 ou 4; le produit de formule  $\text{R}^2\text{OCF}=\text{CH}_2$  dans laquelle  $\text{R}^2$  est  $\text{F}(\text{CF}_2)_p$  et p est 1, 2, 3 ou 4; le perfluorobutyl éthylène (PFBE); le 3,3,3-trifluoropropène et le 2-trifluorométhyl-3,3,3-trifluoro-1-propène ou un mélange de ceux-ci.
- [0036] En particulier, ledit polymère fluoré **A** comprend au moins des unités monomériques issues du fluorure de vinylidène. Le polymère fluoré **A** peut être un homopolymère ou un copolymère. Le copolymère peut également comprendre des monomères non-fluorés.
- [0037] Selon un mode de réalisation, le polymère fluoré **A** est un homopolymère de fluorure de vinylidène.
- [0038] Selon un mode de réalisation alternatif, le polymère fluoré **A** est un polymère comprenant des motifs issus du fluorure de vinylidène, et de préférence est choisi parmi le polyfluorure de vinylidène homopolymère et les copolymères comprenant des motifs de fluorure de vinylidène et des motifs issus d'au moins un autre comonomère copolymérisable avec le fluorure de vinylidène.
- [0039] Ainsi, ledit polymère fluoré **A** comprend des unités monomériques issues du fluorure

de vinylidène et des unités monomériques issues d'un monomère sélectionné parmi le groupe consistant en le fluorure de vinyle; le trifluoroéthylène (VF3); le chlorotrifluoroéthylène (CTFE); le 1,2-difluoroéthylène; le tétrafluoroéthylène (TFE); l'hexafluoropropylène (HFP); les perfluoro(alkyl vinyl) éthers tels que le perfluoro(méthyl vinyl)éther (PMVE), le 5 perfluoro(éthyl vinyl) éther (PEVE) et le perfluoro(propyl vinyl) éther (PPVE); le perfluoro(1,3-dioxole); le perfluoro(2,2-diméthyl- 1,3 -dioxole) (PDD); le produit de formule  $CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2X$  dans laquelle X est  $SO_2F$ ,  $CO_2H$ ,  $CH_2OH$ ,  $CH_2OCN$  ou  $CH_2OPO_3H$ ; le produit de formule  $CF_2=CFOCF_2CF_2SO_2F$ ; le produit de formule  $F(CF_2)_nCH_2OCF=CF_2$  dans laquelle n est 1, 2, 3, 4 ou 5; le produit de formule  $R^1CH_2OCF=CF_2$  dans laquelle  $R^1$  est l'hydrogène ou  $F(CF_2)_m$  et m vaut 1, 2, 3 ou 4; le produit de formule  $R^2OCF=CH_2$  dans laquelle  $R^2$  est  $F(CF_2)_p$  et p est 1, 2, 3 ou 4; le perfluorobutyl éthylène (PFBE); le 3,3,3-trifluoropropène et le 2-trifluorométhyl-3,3,3-trifluoro-1-propène ou un mélange de ceux-ci.

[0040] Selon un mode de réalisation préféré, le polymère fluoré **A** est un copolymère comprenant des unités de fluorure de vinylidène (VDF) et des unités issues d'un ou plusieurs monomères sélectionnés parmi le groupe consistant en fluorure de vinyle; trifluoroéthylène; chlorotrifluoroéthylène; 1,2-difluoroéthylène, tétrafluoroéthylène; hexafluoropropylène; perfluoro(alkyl vinyl)éthers tels que le perfluoro(méthyl vinyl)éther, perfluoro(éthyl vinyl)éther ou perfluoro(propyl vinyl)éther; perfluoro(1,3-dioxole); perfluoro(2,2-diméthyl-1,3-dioxole); le produit de formule  $CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2X$  dans laquelle X est  $SO_2F$ ,  $CO_2H$ ,  $CH_2OH$ ,  $CH_2OCN$  ou  $CH_2OPO_3H$ ; le produit de formule  $CF_2=CFOCF_2CF_2SO_2F$ ; le produit de formule  $F(CF_2)_nCH_2OCF=CF_2$  dans laquelle n est 1, 2, 3, 4 ou 5; le produit de formule  $R'CH_2OCF=CF_2$  dans laquelle  $R'$  est hydrogène ou  $F(CF_2)_z$  et z est 1, 2, 3 ou 4; le produit de formule  $R''OCF=CH_2$  dans laquelle  $R''$  est  $F(CF_2)_z$  et z est 1, 2, 3 ou 4; perfluorobutyléthylène; 3,3,3-trifluoropropène ou 2-trifluorométhyl-3,3,3-trifluoro-1-propène ou un mélange de ceux-ci.

[0041] De préférence, le polymère fluoré **A** est un copolymère comprenant des unités monomériques issues du fluorure de vinylidène et des unités monomériques issues d'un monomère sélectionnés parmi le groupe consistant en trifluoroéthylène, chlorotrifluoroéthylène, 1,2-difluoroéthylène, tétrafluoroéthylène et l'hexafluoropropylène ou un mélange de ceux-ci. Dans le polymère fluoré **A**, le taux massique des unités fluorure de vinylidène est d'au moins 50%, de préférence au moins 60%, plus préférablement supérieur à 70% et avantageusement supérieur à 80%.

[0042] En particulier, le polymère fluoré **A** est un copolymère comprenant des unités monomériques issues du fluorure de vinylidène et des unités monomériques issues de l'hexafluoropropylène ; de préférence le taux massique des unités fluorure de vi-

nylidène est d'au moins 50%, de préférence au moins 60%, plus préférablement supérieur à 70% et avantageusement supérieur à 80%.

- [0043] Plus particulièrement, le polymère fluoré **A** est un copolymère comprenant des unités monomériques issues du fluorure de vinylidène et des unités monomériques issues de l'hexafluoropropylène ; le taux massique des unités fluorure de vinylidène est supérieur à 65% et le taux massique des unités hexafluoropropylène est inférieur à 35%.
- [0044] Selon un mode de réalisation particulier, le polymère fluoré **A** est fonctionnalisé en tout ou partie, ce qui lui permet d'améliorer l'adhésion sur du métal. Ainsi, ledit polymère fluoré **A** peut comprendre des unités monomères portant au moins l'une des fonctions sélectionnées parmi le groupe consistant en acide carboxylique, anhydride d'acide carboxylique, esters d'acide carboxylique, groupes époxy tel que le glycidyle, amide, hydroxyle, carbonyle, mercapto, sulfure, oxazoline, phénoliques, ester, éther, siloxane, sulfonique, sulfurique, phosphorique, phosphonique ; de préférence au moins une fonction acide carboxylique ou hydroxyle.
- [0045] La fonction est introduite par une réaction chimique qui peut être du greffage, ou une copolymérisation du monomère fluoré avec un monomère portant au moins un desdits groupes fonctionnels et une fonction vinylique capable de copolymériser avec le monomère fluoré, selon des techniques bien connues par l'homme du métier.
- [0046] Selon un mode de réalisation, le groupement fonctionnel est porteur d'une fonction acide carboxylique qui est un groupe de type acide (méth)acrylique choisi parmi l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, hydroxyéthyl(méth)acrylate, hydroxypropyl(méth)acrylate, hydroxyéthylhexyl(méth)acrylate et l'acryloyloxy propylsuccinate.
- [0047] Selon un mode de réalisation, les unités portant la fonction acide carboxylique comprennent en outre un hétéroatome choisi parmi l'oxygène, le soufre, l'azote et le phosphore.
- [0048] Selon un mode de réalisation, la fonctionnalité est introduite par l'intermédiaire de l'agent de transfert utilisé lors du procédé de synthèse. L'agent de transfert est un polymère de masse molaire inférieure ou égale à 20000 g/mol et porteur de groupes fonctionnels choisis parmi les groupes : acide carboxylique, anhydride d'acide carboxylique, esters d'acide carboxylique, les groupes époxy (tel que le glycidyle), amide, hydroxyle, carbonyle, mercapto, sulfure, oxazoline, phénoliques, ester, éther, siloxane, sulfonique, sulfurique, phosphorique, phosphonique. Un exemple d'agent de transfert de ce type sont les oligomères d'acide acrylique. Selon un mode de réalisation préféré, l'agent de transfert est un oligomère d'acide acrylique de masse molaire inférieure ou égale à 20000 g/mol.
- [0049] La teneur en groupes fonctionnels du PVDF est d'au moins 0,01% molaire, de

préférence d'au moins 0,1 % molaire, et au plus de 15% molaire, de préférence au plus 10% molaire.

- [0050] Le PVDF a de préférence un poids moléculaire élevé. Par poids moléculaire élevé, tel qu'utilisé ici, on entend un PVDF ayant une viscosité à l'état fondu supérieure à 100 Pa.s, de préférence supérieure à 500 Pa.s, plus préférablement supérieure à 1000 Pa.s, selon la méthode ASTM D-3835 mesurée à 232°C et 100 sec-1.
- [0051] Les PVDF homopolymères et les copolymères de VDF utilisés dans l'invention peuvent être obtenus par des méthodes de polymérisation connues comme la polymérisation en émulsion ou en suspension.
- [0052] Selon un mode de réalisation, ils sont préparés par un procédé de polymérisation en émulsion en l'absence d'agent tensioactif fluoré.
- [0053] La polymérisation du PVDF aboutit à un latex ayant généralement une teneur en solides de 10 à 60 % en poids, de préférence de 10 à 50 %, et ayant une taille de particule moyenne en poids inférieure à 1 micromètre, de préférence inférieure à 1000 nm, de préférence inférieure à 800 nm, et plus préférablement inférieure à 600 nm. La taille moyenne en poids des particules est généralement d'au moins 20 nm, de préférence d'au moins 50 nm, et avantageusement la taille moyenne est comprise dans la gamme de 100 à 400 nm. Les particules de polymère peuvent former des agglomérats dont la taille moyenne en poids est de 1 à 30 micromètres, et de préférence de 2 à 10 micromètres. Les agglomérats peuvent se briser en particules discrètes pendant la formulation et l'application sur un substrat.
- [0054] Selon certains modes de réalisation, le PVDF homopolymère et les copolymères de VDF sont composés de VDF biosourcé. Le terme « biosourcé » signifie « issu de la biomasse ». Ceci permet d'améliorer l'empreinte écologique du polymère. Le VDF biosourcé peut être caractérisé par une teneur en carbone renouvelable, c'est-à-dire en carbone d'origine naturelle et provenant d'un biomatériau ou de la biomasse, d'au moins 1 % atomique comme déterminé par la teneur en  $^{14}\text{C}$  selon la norme NF EN 16640. Le terme de « carbone renouvelable » indique que le carbone est d'origine naturelle et provient d'un biomatériau (ou de la biomasse), comme indiqué ci-après. Selon certains modes de réalisation, la teneur en bio-carbone du VDF peut être supérieure à 5%, de préférence supérieure à 10%, de préférence supérieure à 25%, de préférence supérieure ou égale à 33%, de préférence supérieure à 50%, de préférence supérieure ou égale à 66%, de préférence supérieure à 75%, de préférence supérieure à 90%, de préférence supérieure à 95%, de préférence supérieure à 98%, de préférence supérieure à 99%, avantageusement égale à 100%.

#### **Sel d'un métal alcalin**

- [0055] Ledit sel de métal alcalin est sélectionné parmi le groupe consistant en  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ,  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ ,  $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ ,  $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ ,  $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_3)_2$ ,

LiN(SO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, LiN(SO<sub>2</sub>F)(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>), LiN(SO<sub>2</sub>F)(SO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>), LiN(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)(SO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>), LiAsF<sub>6</sub>, LiBF<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, LiNO<sub>3</sub>, LiPF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, LiBETI, LiTDI, NaTDI, KTDI, NaClO<sub>4</sub>, KClO<sub>4</sub>, NaPF<sub>6</sub>, KPF<sub>6</sub>, NaBF<sub>4</sub>, KBF<sub>4</sub>, NaAsF<sub>6</sub>, KAsF<sub>6</sub>, NaCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>, KCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>, NaN(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, KN(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, NaN(SO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, NaN(SO<sub>2</sub>F)(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>), NaN(SO<sub>2</sub>F)(SO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>), NaN(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)(SO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>), KN(SO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, KN(SO<sub>2</sub>F)(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>), KN(SO<sub>2</sub>F)(SO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>), KN(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)(SO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>), ou un mélange de ceux-ci.

[0056] De préférence, ledit sel de métal alcalin est sélectionné parmi le groupe consistant en LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>, LiPF<sub>6</sub>, LiClO<sub>4</sub>, LiBF<sub>4</sub>, LiB(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, LiN(SO<sub>2</sub>F)<sub>2</sub>, LiN(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, LiN(SO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, LiN(SO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, LiN(SO<sub>2</sub>F)(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>), LiN(SO<sub>2</sub>F)(SO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>), LiN(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)(SO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>), LiAsF<sub>6</sub>, LiBF<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, LiNO<sub>3</sub>, LiPF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, LiBETI, LiTDI, ou un mélange de ceux-ci.

[0057] La présence d'un sel de métal alcalin dans ledit film ou ladite électrode selon la présente invention peut favoriser la conductivité de celui-ci ou celle-ci.

### **Matériau inorganique contenant un atome de soufre**

[0058] Selon un mode de réalisation préféré, ledit matériau inorganique contenant un atome de soufre est sélectionné parmi le groupe consistant en :

- polysulfure métallique M<sub>x</sub>S<sub>y</sub> avec dans laquelle x est un entier de 1 à 3 et y est un entier de 1 à 10 et M est un élément métallique sélectionné parmi le groupe consistant en un métal alcalin, un métal alcalino terreux tel que Mg ou Ca, un métal de transition, un métal des groupes 13 à 17 du tableau périodique, ou une combinaison de ceux-ci ; de préférence le métal M est sélectionné parmi le groupe consistant en Li, Na, K, Mg, Zn, Cu, Ti, Ni, Co, Fe, et Al ; en particulier le polysulfide métallique est sélectionné parmi le groupe consistant en Li<sub>2</sub>S<sub>6</sub>, Li<sub>2</sub>S<sub>7</sub>, Li<sub>2</sub>S<sub>8</sub>, Li<sub>2</sub>S<sub>9</sub>, Li<sub>2</sub>S<sub>10</sub>, Na<sub>2</sub>S<sub>6</sub>, Na<sub>2</sub>S<sub>7</sub>, Na<sub>2</sub>S<sub>8</sub>, Na<sub>2</sub>S<sub>9</sub>, Na<sub>2</sub>S<sub>10</sub>, K<sub>2</sub>S<sub>6</sub>, K<sub>2</sub>S<sub>7</sub>, K<sub>2</sub>S<sub>8</sub>, K<sub>2</sub>S<sub>9</sub>, or K<sub>2</sub>S<sub>10</sub> ;
- lithium sulfure d'étain phosphore (« lpsps ») tel que Li<sub>10</sub>SnP<sub>2</sub>S<sub>12</sub> ;
- Lithium sulfure phosphore (« lps ») de formule (Li<sub>2</sub>S)<sub>x</sub>(P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>)<sub>y</sub>, wherein x+y=1 and 0 ≤ x ≤ 1, Li<sub>7</sub>P<sub>3</sub>S<sub>11</sub>, Li<sub>7</sub>PS<sub>6</sub>, Li<sub>4</sub>P<sub>2</sub>S<sub>6</sub>, Li<sub>9,6</sub>P<sub>3</sub>S<sub>12</sub> and Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub> ;
- Lps dopé tel que Li<sub>2</sub>CuPS<sub>4</sub>, Li<sub>1+2x</sub>Zn<sub>1-x</sub>PS<sub>4</sub>, dans laquelle 0 ≤ x ≤ 1, Li<sub>3,33</sub>Mg<sub>0,33</sub>P<sub>2</sub>S<sub>6</sub>, et Li<sub>4-3x</sub>Sc<sub>x</sub>P<sub>2</sub>S<sub>6</sub>, dans laquelle 0 ≤ x ≤ 1 ;
- Lithium sulfure phosphore oxygène ("LPSO") de formule Li<sub>x</sub>P<sub>y</sub>S<sub>z</sub>O, dans laquelle 0,33 ≤ x ≤ 0,67, 0,07 ≤ y ≤ 0,2, 0,4 ≤ z ≤ 0,55, 0 ≤ w ≤ 0,15 ;
- Lithium sulfure phosphore ("lxps") avec x Si, Ge, Sn, As, Al, tel que Li<sub>10</sub>GeP<sub>2</sub>S<sub>12</sub> ou Li<sub>10</sub>SiP<sub>2</sub>S<sub>12</sub> ;
- Lithium sulfure phosphore oxygène ("LXPSO") avec x Si, Ge, Sn, As, Al ;
- Lithium sulfure silice ("LSS") tel que Li<sub>2</sub>SiS<sub>3</sub>, Li<sub>2</sub>S-P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>-SiS<sub>2</sub>, Li<sub>2</sub>S-P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>-SiS<sub>2</sub>-LiCl, Li<sub>2</sub>S-SiS<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>, Li<sub>2</sub>S-SiS<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>-LiI, Li<sub>2</sub>S-SiS<sub>2</sub>-LiI, Li<sub>2</sub>S-SiS<sub>2</sub>, Li<sub>9,54</sub>Si<sub>1,74</sub>P<sub>1,44</sub>S<sub>11,7</sub>Cl<sub>0,3</sub>, and Li<sub>2</sub>S-SiS<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>S<sub>3</sub> ;

- Lithium bore sulfure tel que  $\text{Li}_3\text{BS}_3$  ou  $\text{Li}_2\text{S-B}_2\text{S}_3\text{-LiI}$  ;
- Lithium étain sulfure et lithium arsénite tel que  $\text{Li}_{0,8}\text{Sn}_{0,8}\text{S}_2$ ,  $\text{Li}_4\text{SnS}_4$ ,  $\text{Li}_{3,833}\text{Sn}_{0,833}\text{As}_{0,166}\text{S}_4$ ,  $\text{Li}_3\text{AsS}_4\text{-Li}_4\text{SnS}_4$ ,  $\text{Li}_3\text{AsS}_4$ ; et
- $\text{Li}_4\text{PS}_4\text{Cl}$ ,  $\text{Li}_{15}\text{P}_3\text{S}_{16}\text{Cl}_3$ ,  $\text{Li}_7\text{P}_2\text{S}_8\text{Cl}$ , et  $\text{Li}_7\text{P}_2\text{S}_8\text{I}$  ;
- Matériaux de formule  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Y}$  dans laquelle Y est Cl, Br ou I tel que ;  $\text{Li}_{6-x}\text{PS}_{5-x}\text{Y}_{1+x}$ , dans laquelle  $0 \leq x \leq 0,5$  ; de préférence  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  ;
- $\text{Li}_2\text{S-GeS}_2\text{-ZnS}$ ,  $\text{Li}_3\text{SbS}_4$ ,  $\text{Na}_3\text{PS}_4$ ,  $\text{Na}_{10}\text{SnP}_{12}\text{S}_{12}$ , and  $\text{Na}_{11}\text{Sn}_2\text{PS}_{12}$ ;
- et les mélanges de ceux-ci.

[0059] En particulier, ledit matériau inorganique peut être sélectionné parmi le groupe consistant en  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ ,  $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ ,  $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_3\text{-P}_2\text{S}_5$ ,  $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2$ ,  $\text{LiI-Li}_2\text{S-SiS}_2$ ,  $\text{LiI-Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ ,  $\text{LiI-Li}_2\text{S-P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{LiI-Li}_3\text{PO}_4\text{-P}_2\text{S}_5$ ,  $\text{LiI-Li}_2\text{S-SiS}_2\text{-P}_2\text{S}_5$ ,  $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2\text{-Li}_4\text{SiO}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2\text{-Li}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Li}_3\text{PS}_4\text{-Li}_4\text{GeS}_4$ ,  $\text{Li}_{3,4}\text{P}_{0,6}\text{Si}_{0,4}\text{S}_4$ ,  $\text{Li}_{3,25}\text{P}_{0,25}\text{Ge}_{0,76}\text{S}_4$ ,  $\text{Li}_{4-x}\text{Ge}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_4$  et un mélange de ceux-ci.

[0060] De manière préférentielle, ladite composition comprend :

- ledit solvant organique aprotique et ayant un nombre donneur compris de 10 à 25 kcal/mol, avantageusement de 10 à 20 kcal/mol, de préférence de 15 à 20 kcal/mol ;
- un polymère fluoré A sélectionné parmi les homopolymères du poly(fluorure de vinylidène) et les copolymères comprenant des unités monomériques issues du fluorure de vinylidène et des unités monomériques issues d'un monomère sélectionnés parmi le groupe consistant en trifluoroéthylène, chlorotrifluoroéthylène, 1,2-difluoroéthylène, tétrafluoroéthylène et l'hexafluoropropylène ou un mélange de ceux-ci ;
- un matériau inorganique sélectionné parmi le groupe consistant en  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ ,  $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ ,  $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_3\text{-P}_2\text{S}_5$ ,  $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2$ ,  $\text{LiI-Li}_2\text{S-SiS}_2$ ,  $\text{LiI-Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ ,  $\text{LiI-Li}_2\text{S-P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{LiI-Li}_3\text{PO}_4\text{-P}_2\text{S}_5$ ,  $\text{LiI-Li}_2\text{S-SiS}_2\text{-P}_2\text{S}_5$ ,  $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2\text{-Li}_4\text{SiO}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2\text{-Li}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Li}_3\text{PS}_4\text{-Li}_4\text{GeS}_4$ ,  $\text{Li}_{3,4}\text{P}_{0,6}\text{Si}_{0,4}\text{S}_4$ ,  $\text{Li}_{3,25}\text{P}_{0,25}\text{Ge}_{0,76}\text{S}_4$ ,  $\text{Li}_{4-x}\text{Ge}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_4$  et un mélange de ceux-ci ;
- un sel de métal alcalin est sélectionné parmi le groupe consistant en  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ,  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ ,  $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ ,  $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ ,  $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_3)_2$ ,  $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ ,  $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})(\text{SO}_2\text{CF}_3)$ ,  $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)$ ,  $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiBF}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ,  $\text{LiNO}_3$ ,  $\text{LiPF}_3(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3$ ,  $\text{LiBETI}$ ,  $\text{LiTDI}$ , ou un mélange de ceux-ci.

[0061] Selon un mode de réalisation préféré, ladite composition a une viscosité de 100 à 20000 cP mesurée à 25°C et une vitesse de cisaillement de 10 sec<sup>-1</sup>, avantageusement de 150 à 18000 cP, de préférence de 200 à 15000 cP, en particulier de 250 à 12000 cP, plus particulièrement de 300 à 10000 cP mesurée à 25°C et une vitesse de cisaillement de 10 sec<sup>-1</sup>. Une viscosité de la composition telle que mentionnée ici est préférable

pour obtenir une bonne enduction de celle-ci lors de la préparation d'un film.

[0062] Ladite composition peut comprendre de 0,1% à 10% en poids dudit polymère **A**, de 40% à 95% en poids dudit solvant organique, de 0,1 à 60% en poids dudit matériau inorganique contenant un atome de soufre et optionnellement de 0,1 à 10% en poids dudit sel de métal alcalin sur base du poids total de ladite composition ; la somme des constituants étant égale à 100.

### **Film et préparation de celui-ci**

[0063] Selon un second aspect, la présente invention fournit un procédé de préparation d'un film par enduction, ledit procédé comprenant les étapes suivantes :

[0064] - solubiliser ledit polymère fluoré **A** dans un solvant organique de sorte à obtenir une solution ayant une viscosité supérieure à 80 cP mesurée à 25°C et une vitesse de cisaillement de 10 sec<sup>-1</sup> ; ledit solvant organique est un solvant aprotique et a un nombre donneur supérieur ou égal à 10 kcal/mol ;

[0065] - ajouter ledit matériau inorganique contenant un atome de soufre et optionnellement ledit sel de métal alcalin pour obtenir ladite composition selon la présente invention ;

[0066] - déposer la composition ainsi obtenue sur un support pour former un film,

[0067] - sécher le film ainsi obtenu.

[0068] De préférence, ladite solution a une viscosité supérieure à 85 cP, avantageusement supérieure à 90 cP, de préférence supérieure à 95 cP, en particulier supérieure à 100 cP mesurée à 25°C et une vitesse de cisaillement de 10 sec<sup>-1</sup>. Selon un mode de réalisation préféré, ladite solution a une viscosité inférieure à 600 cP, avantageusement inférieure à 550 cP, de préférence inférieure à 500 cP, en particulier inférieure à 450 cP mesurée à 25°C et une vitesse de cisaillement de 10 sec<sup>-1</sup>.

[0069] Ainsi selon un mode de réalisation particulier, ladite solution a une viscosité supérieure à 85 cP, avantageusement supérieure à 90 cP, de préférence supérieure à 95 cP, en particulier supérieure à 100 cP mesurée à 25°C et une vitesse de cisaillement de 10 sec<sup>-1</sup> ; et ladite solution a une viscosité inférieure à 600 cP, avantageusement inférieure à 550 cP, de préférence inférieure à 500 cP, en particulier inférieure à 450 cP mesurée à 25°C et une vitesse de cisaillement de 10 sec<sup>-1</sup>. En particulier, ladite solution a une viscosité comprise entre 80 cP et 400 cP, avantageusement entre 85 cP et 400 cP, de préférence entre 90 cP et 400 cP mesurée à 25°C et une vitesse de cisaillement de 10 sec<sup>-1</sup>.

[0070] Une viscosité de la solution supérieure à 80 cP est préférable pour permettre une bonne suspension du matériau inorganique contenant un atome de soufre au moment de l'introduction de ce matériau inorganique.

[0071] De préférence, l'étape de solubilisation du polymère fluoré **A** avec ledit solvant organique est mise en œuvre à une température 20°C à 80°C, de préférence de 20°C à 70°C.

- [0072] Ledit film consistant en la composition selon la présente invention est disposé sur un support. Selon un mode de réalisation préféré, le support peut être retiré après l'étape de séchage pour obtenir un film autosupporté consistant en la composition selon la présente invention. Dans ce cas, le support **D** peut être, à titre d'exemple non limitatif, du mylar, du verre, de l'aluminium ou de l'aluminium revêtu d'une couche polymère.
- [0073] Selon un mode de réalisation alternatif, le support est un renfort fibreux. Celui-ci permet de maintenir le film consistant en la composition selon la présente invention. De manière générale, lorsque le support est un renfort fibreux, celui-ci n'est pas retiré. Selon un mode de réalisation particulier, le renfort fibreux est constitué de tout matériau (membrane poreuse, tissé ou non-tissé) permettant d'améliorer les propriétés mécaniques par rapport à la composition seule. Il peut s'agir, de manière non limitative :
- [0074] - d'un film microporeux à base de polyoléfines, tels que polyéthylène (PE), polyéthylène téréphtalate (PET), polypropylène (PP), séparateur Li-ion Celgard®,
  - [0075] - d'un film poreux à base de PVDF, de polyéthersulfone (PES) ou de polysulfone (PSU),
  - [0076] - d'un substrat tissé (par exemple PP, PE, PET, PVDF, PES, PSU, fibres inorganiques),
  - [0077] - d'un substrat non-tissé de type : fondu soufflé (« melt blown ») (par exemple PP, PET, PVDF, PES, PSU), d'un substrat filé-collé (« spunbond ») (par exemple PP, PET, PVDF, PES, PSU),
  - [0078] - d'un séparateur cellulosique,
  - [0079] - d'agrafes fibres courtes (« staples short fibers »), ou
  - [0080] - de fibres filées à l'état fondu.
  - [0081] - d'un métal (cuivre ou aluminium)
- [0082] Selon un mode de réalisation, le renfort fibreux est un matériau multicouche avec au moins une couche de polyoléfine et au moins une couche inorganique, par exemple Celgard® PP revêtu d'une couche d'alumine sur les deux faces. Le renfort fibreux peut être choisi parmi les polymères (par exemple polyoléfine, PVDF, PTFE, polyamide, polyimide, polyaramide, polybenzoaxoles, polybenzimidazoles, polybenzthiazoles, polyphosphazenes, PEKK, PEEK, PES, PSU), les fibres de carbones (par exemple des « vapor grown carbon fibers » (VGCF®)), les nanotubes de carbone (NTC), les fibres inorganiques (par exemple fibres de verre), et les fibres végétales (par exemple du papier, lignine, cellulose, nanowhiskers de cellulose).
- [0083] Selon un autre aspect, la présente invention fournit un film comprenant un polymère fluoré **A** comprenant des unités monomériques contenant au moins un atome de fluor, un sel d'un métal alcalin et un matériau inorganique contenant un atome de soufre tels que définis dans la présente invention ; et présentant une conductivité ionique de 0,01 à

5 mS/cm, de préférence de 0,05 à 5 mS/cm, avantageusement de 0,5 à 5 mS/cm à 25°C, mesurée par spectroscopie d'impédance électrochimique.

[0084] Selon un mode de réalisation préféré, ledit film a une porosité inférieure à 10%, de préférence inférieure à 5%, en particulier inférieure à 1%. La porosité du film est obtenue selon le calcul suivant décrit dans la publication de M.CAI, Nature Communications, 10, 2019, 4597:

$$[0085] \quad p = \frac{V_{ER} - V_{denseER}}{V_{ER}}$$

[0086] où  $V_{ER}$  représente le volume réel du film et calculé en multipliant la surface du film avec l'épaisseur du film.  $V_{denseER}$  représente le volume occupé par chacun des constituants sans aucune porosité et est calculé selon la formule suivante :

$$[0087] \quad V_{denseER} = \sum \frac{m_i}{d_i}$$

[0088]  $V_{denseER}$  est la somme du volume occupé par chaque constituant du film.

[0089] Avantageusement, le film selon l'invention présente une teneur massique en ledit solvant organique inférieure à 1% en poids, de préférence inférieure à 0,1%, de préférence inférieure à 10 ppm et supérieure à 0,1 ppm sur base du poids total dudit film. Ledit film peut être dépourvu dudit solvant organique.

[0090] Selon un mode de réalisation, ledit film présente une épaisseur de 5 à 60  $\mu\text{m}$ , de préférence de 5 à 30  $\mu\text{m}$ , plus préférentiellement de 7  $\mu\text{m}$  à 20  $\mu\text{m}$ .

[0091] Avantageusement, le film ne contient pas de solvant et présente une conductivité ionique élevée. Avantageusement, le film est autosupporté, c'est-à-dire qu'il est manipulable sans l'aide de support. Avantageusement, le film est apte à s'enrouler, c'est-à-dire qu'il est manipulable de sorte qu'on puisse l'enrouler sur une bobine.

[0092] Un autre objet de l'invention est un séparateur pour batterie tout solide consistant, en tout ou partie, en ledit film.

### **Electrode**

[0093] Un autre objet de l'invention est une électrode pour batterie tout solide.

[0094] L'électrode comprend une matière active, ledit polymère fluoré A selon la présente invention, ledit matériau inorganique contenant un atome de soufre selon la présente invention et optionnellement ledit solvant organique selon la présente invention et optionnellement ledit sel de métal alcalin selon la présente invention. Dans ladite électrode, la teneur massique en ledit solvant organique est inférieure à 1% en poids, de préférence inférieure à 0,1%, de préférence inférieure à 10 ppm et supérieure à 0,1 ppm sur base du poids total de ladite électrode. Ladite électrode peut être dépourvu dudit solvant organique. La matière active est décrite ci-dessous pour une électrode positive ou négative.

[0095] L'électrode peut être préparée suivant les étapes :

A. fournir une composition d'électrode comprenant une composition selon la

présente invention ; au moins un matériau actif d'électrode ; et optionnellement, au moins un additif conducteur électrique ;

- B. Fourniture d'un substrat métallique présentant au moins une surface ;
- C. Appliquer la composition formant électrode fournie à l'étape a) sur l'au moins une surface du substrat métallique fourni à l'étape B), fournissant ainsi un ensemble comprenant un substrat métallique revêtu de ladite composition (C) sur l'au moins une surface ; et
- D. séchage de l'ensemble prévu à l'étape C).

[0096] Une composition d'électrode à utiliser dans l'étape (A) du procédé peut être obtenue en ajoutant et en dispersant une matière active d'électrode en poudre, et des additifs facultatifs, tels qu'un additif conférant une conductivité électrique et/ou un agent modifiant la viscosité, dans la composition selon la présente invention.

[0097] Dans le cas d'une électrode positive, la matière active peut être choisie dans le groupe constitué par un chalcogénure métallique composite représenté par une formule générale  $LiMY_2$ , dans laquelle M désigne au moins une espèce de métaux de transition tels que Co, Ni, Fe, Mn, Cr, Al et V ; et Y désigne un chalcogène, tel que O ou S Parmi ceux-ci, on préfère utiliser un oxyde métallique composite à base de lithium représenté par une formule générale de  $LiMO_2$ , où M est le même que ci-dessus. Des exemples préférés de ceux-ci peuvent comprendre :  $LiCoO_2$ ,  $LiNiO_2$ ,  $LiNi_xCo_{1-x}O_2$  ( $0 < x < 1$ ),  $Li_x(Ni_{0,8}Co_{0,15}Al_{0,05})O_2$ ,  $Li(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O_2$ ;  $Li(Ni_{0,6}Co_{0,2}Mn_{0,2})O_2$ ,  $Li(Ni_{0,8}Co_{0,1}Mn_{0,1})O_2$  et  $LiMn_2O_4$  à structure spinelle et  $LiMn_{15}Ni_{05}O_4$  ces matériaux actifs peuvent être enrobés de revêtements inorganiques ou organiques, tels que  $LiNbO_3$ . Alternativement, la matière active destinée à être utilisée pour former une électrode positive peut également être du soufre ou du  $Li_2S$ .

[0098] Dans le cas d'une électrode négative, la matière active peut comprendre de préférence un matériau à base de carbone et/ou un matériau à base de silicium. Alternativement, l'électrode négative peut être à base de lithium, tel que du lithium métal. De préférence, dans ce dernier cas, la composition selon l'invention est déposée sur le lithium métal pour former un film selon l'invention ayant une épaisseur inférieure à 5  $\mu m$ .

[0099] Dans certains modes de réalisation, le matériau à base de carbone peut être, par exemple, du graphite, tel que du graphite naturel ou artificiel, du graphène, ou du noir de carbone. Ces matériaux peuvent être utilisés seuls ou en mélange de deux ou plus de ceux-ci. Le matériau à base de carbone est de préférence du graphite. Le matériau carboné peut de préférence être utilisé sous la forme de particules ayant un diamètre moyen de 0,5-100  $\mu m$ . Le composé à base de silicium peut être un ou plusieurs éléments choisis dans le groupe constitué par le chlorosilane, l'alcoxysilane, l'aminosilane, le fluoroalkylsilane, le silicium, le chlorure de silicium, le carbure de

silicium et l'oxyde de silicium. Plus particulièrement, le composé à base de silicium peut être de l'oxyde de silicium ou du carbure de silicium. Lorsqu'il est présent, l'au moins un composé à base de silicium est compris dans la substance active en une quantité allant de 1 à 30 % en poids, de préférence de 5 à 10 % en poids par rapport au poids total de la matière active.

- [0100] Un additif conférant une conductivité électrique peut être ajouté afin d'améliorer la conductivité d'un film d'électrode composite résultant formé par application et séchage de la composition formant électrode de la présente invention, en particulier en cas d'utilisation d'une substance active, telle que  $\text{LiCoO}_2$  ou  $\text{LiFePO}_4$ , présentant une conductivité électronique limitée. Des exemples de ceux-ci peuvent comprendre : des matériaux carbonés, tels que du noir de carbone, de la poudre fine de graphite et des fibres, et de la poudre fine et des fibres de métaux, telles que le nickel et l'aluminium.
- [0101] L'invention concerne également un dispositif électrochimique choisi dans le groupe : batteries, condensateur, condensateur électrique à double couche électrochimique, et assemblage membrane-électrode (AME) pour pile à combustible ou un dispositif électrochrome, ledit dispositif comprenant un séparateur tel que décrit.
- [0102] Un autre objet de l'invention est une batterie tout solide comprenant une électrode négative, une électrode positive et un séparateur, dans laquelle ledit séparateur comprend un film selon la présente invention.
- [0103] L'invention concerne aussi une batterie tout solide comprenant un tel film selon la présente invention.
- [0104] Selon un autre aspect, la présente invention fournit une batterie tout solide comprenant une électrode selon la présente invention.

## **Exemples**

### **Test de solubilité du polymère fluoré**

- [0105] Les polymères fluorés suivants sont dissous dans les différents solvants mentionnés ci-dessous. Le polymère fluoré A est un copolymère de PVDF/HFP avec une teneur en HFP de 25%. Le polymère fluoré B est un copolymère de PVDF/HFP avec une teneur en HFP de 17%. La viscosité de la solution de polymère fluoré dans le solvant considéré est mentionnée pour un extrait sec en polymère de 7,5% en poids. Les données sont reprises dans le tableau 1 ci-dessous.

[0106] [Tableaux1]

	Solvants				
	MIBK ND = 16	Ethyl acétate ND = 17	Anisole ND = 9	Xylène ND = 5	2,3-butanedion e ND = 10
Polymère A	239 cP	356 cP	Dissolution non satis- faisante	Dissolution non satis- faisante	610 cP
Polymère B	95 cP	85 cP	Dissolution non satis- faisante	Dissolution non satis- faisante	129 cP

[0107] *Viscosité mesurée à 25°C et une vitesse de cisaillement de 10 sec<sup>-1</sup> ; ND = nombre donneur en kcal/mol*

[0108] Comme le montre les données ci-dessus, les solvants aprotiques ayant un nombre donneur supérieur ou égal à 10 kcal/mol permettent de solubiliser correctement le polymère fluoré tout en maintenant une viscosité suffisante pour permettre une suspension efficace des particules de sulfures. En présence d'un solvant aprotique ayant un nombre donneur inférieur à 10 kcal/mol, la dissolution du polymère n'est pas satisfaisante pour l'application visée.

## Revendications

- [Revendication 1] Composition comprenant un solvant organique, un polymère fluoré **A** comprenant des unités monomériques contenant au moins un atome de fluor, un matériau inorganique contenant un atome de soufre et optionnellement un sel d'un métal alcalin, caractérisé en ce que ledit solvant organique est un solvant aprotique et a un nombre donneur supérieur ou égal à 10 kcal/mol.
- [Revendication 2] Composition selon la revendication précédente caractérisé en ce que ledit polymère fluoré **A** comprend des unités monomériques issues du fluorure de vinylidène et optionnellement des unités monomériques d'un monomère sélectionné parmi le groupe consistant en le fluorure de vinyle; le trifluoroéthylène (VF<sub>3</sub>); le chlorotrifluoroéthylène (CTFE); le 1,2-difluoroéthylène; le tétrafluoroéthylène (TFE); l'hexafluoropropylène (HFP); les perfluoro(alkyl vinyl) éthers tels que le perfluoro(méthylvinyl) éther (PMVE), le 5 perfluoro(éthyl vinyl) éther (PEVE) et le perfluoro(propylvinyl) éther (PPVE); le perfluoro(1,3-dioxole); le perfluoro(2,2-diméthyl- 1,3 -dioxole) (PDD); le produit de formule CF<sub>2</sub>=CFOCF<sub>2</sub>CF(CF<sub>3</sub>)OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>X dans laquelle X est SO<sub>2</sub>F, CO<sub>2</sub>H, CH<sub>2</sub>OH, CH<sub>2</sub>OCN ou CH<sub>2</sub>OPO<sub>3</sub>H; le produit de formule CF<sub>2</sub>=CFOCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>F; le produit de formule F(CF<sub>2</sub>)<sub>n</sub>CH<sub>2</sub>OCF=CF<sub>2</sub> dans laquelle n est 1, 2, 3, 4 ou 5; le produit de formule R<sup>1</sup>CH<sub>2</sub>OCF=CF<sub>2</sub> dans laquelle R<sup>1</sup> est l'hydrogène ou F(CF<sub>2</sub>)<sub>m</sub> et m vaut 1, 2, 3 ou 4; le produit de formule R<sup>2</sup>OCF=CH<sub>2</sub> dans laquelle R<sup>2</sup> est F(CF<sub>2</sub>)<sub>p</sub> et p est 1, 2, 3 ou 4; le perfluorobutyl éthylène (PFBE); le 3,3,3-trifluoropropène et le 2-trifluorométhyl-3,3,3-trifluoro-1-propène ou un mélange de ceux-ci.
- [Revendication 3] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes ledit polymère fluoré **A** est un homopolymère du fluorure de vinylidène ou un copolymère comprenant des unités monomériques issues du fluorure de vinylidène et des unités monomériques issues d'un monomère sélectionnés parmi le groupe consistant en trifluoroéthylène, chlorotrifluoroéthylène, 1,2-difluoroéthylène, tétrafluoroéthylène, l'hexafluoropropylène ou un mélange de ceux-ci.
- [Revendication 4] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que ledit solvant organique a un nombre donneur supérieur ou égal à 10 kcal/mol et inférieur ou égal à 25 kcal/mol.
- [Revendication 5] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes ca-

ractérisé en ce que ladite composition comprend ledit sel de métal alcalin et celui-ci est sélectionné parmi le group consistant en  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ,  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ ,  $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ ,  $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ ,  $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_3)_2$ ,  $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ ,  $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})(\text{SO}_2\text{CF}_3)$ ,  $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)$ ,  $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiBF}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ,  $\text{LiNO}_3$ ,  $\text{LiPF}_3(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3$ ,  $\text{LiBETI}$ ,  $\text{LiTDI}$ ,  $\text{NaTDI}$ ,  $\text{KTDI}$ ,  $\text{NaClO}_4$ ,  $\text{KClO}_4$ ,  $\text{NaPF}_6$ ,  $\text{KPF}_6$ ,  $\text{NaBF}_4$ ,  $\text{KBF}_4$ ,  $\text{NaAsF}_6$ ,  $\text{KAsF}_6$ ,  $\text{NaCF}_3\text{SO}_3$ ,  $\text{KCF}_3\text{SO}_3$ ,  $\text{NaN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ ,  $\text{KN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ ,  $\text{NaN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ ,  $\text{NaN}(\text{SO}_2\text{F})(\text{SO}_2\text{CF}_3)$ ,  $\text{NaN}(\text{SO}_2\text{F})(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)$ ,  $\text{NaN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)$ ,  $\text{KN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ ,  $\text{KN}(\text{SO}_2\text{F})(\text{SO}_2\text{CF}_3)$ ,  $\text{KN}(\text{SO}_2\text{F})(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)$ ,  $\text{KN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)$ , ou un mélange de ceux-ci.

[Revendication 6]

Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que ledit matériau inorganique contenant un atome de soufre est sélectionné parmi le groupe consistant en :

- polysulfure métallique  $\text{M}_x\text{S}_y$  avec dans laquelle x est un entier de 1 à 3 et y est un entier de 1 à 10 et M est un élément métallique sélectionné parmi le groupe consistant en un métal alcalin, un métal alcalino terreux tel que Mg ou Ca, un métal de transition, un métal des groupes 13 à 17 du tableau périodique, ou une combinaison de ceux-ci ; de préférence le métal M est sélectionné parmi le groupe consistant en Li, Na, K, Mg, Zn, Cu, Ti, Ni, Co, Fe, et Al ; en particulier le polysulfide métallique est sélectionné parmi le groupe consistant en  $\text{Li}_2\text{S}_6$ ,  $\text{Li}_2\text{S}_7$ ,  $\text{Li}_2\text{S}_8$ ,  $\text{Li}_2\text{S}_9$ ,  $\text{Li}_2\text{S}_{10}$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_6$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_7$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_8$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_9$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_{10}$ ,  $\text{K}_2\text{S}_6$ ,  $\text{K}_2\text{S}_7$ ,  $\text{K}_2\text{S}_8$ ,  $\text{K}_2\text{S}_9$ , or  $\text{K}_2\text{S}_{10}$  ;
- lithium sulfure d'étain phosphore (« lpsps ») tel que  $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$  ;
- Lithium sulfure phosphore (« lps ») de formule  $(\text{Li}_2\text{S})_x(\text{P}_2\text{S}_5)_y$ , wherein  $x+y=1$  and  $0 \leq x \leq 1$ ,  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ ,  $\text{Li}_7\text{PS}_6$ ,  $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_6$ ,  $\text{Li}_{9,6}\text{P}_3\text{S}_{12}$  and  $\text{Li}_3\text{PS}_4$  ;
- Lps dopé tel que  $\text{Li}_2\text{CuPS}_4$ ,  $\text{Li}_{1+2x}\text{Zn}_{1-x}\text{PS}_4$ , dans laquelle  $0 \leq x \leq 1$ ,  $\text{Li}_{3,33}\text{Mg}_{0,33}\text{P}_2\text{S}_6$ , et  $\text{Li}_{4,3x}\text{Sc}_x\text{P}_2\text{S}_6$ , dans laquelle  $0 \leq x \leq 1$  ;
- Lithium sulfure phosphore oxygène ("LPSO") de formule  $\text{Li}_x\text{P}_y\text{S}_z\text{O}_w$ , dans laquelle  $0,33 \leq x \leq 0,67$ ,  $0,07 \leq y \leq 0,2$ ,  $0,4 \leq z \leq 0,55$ ,  $0 \leq w \leq 0,15$  ;
- Lithium sulfure phosphore ("lxps") avec x Si, Ge, Sn, As, Al, tel que  $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$  ou  $\text{Li}_{10}\text{SiP}_2\text{S}_{12}$  ;
- Lithium sulfure phosphore oxygène ("LXPSO") avec x Si, Ge,

- Sn, As, Al ;
- Lithium sulfure silice (“LSS”) tel que  $\text{Li}_2\text{SiS}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5\text{-SiS}_2$ ,  $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5\text{-SiS}_2\text{-LiCl}$ ,  $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2\text{-P}_2\text{S}_5$ ,  $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2\text{-P}_2\text{S}_5\text{-LiI}$ ,  $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2\text{-LiI}$ ,  $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2$ ,  $\text{Li}_{9,54}\text{Si}_{1,74}\text{P}_{1,44}\text{S}_{11,7}\text{Cl}_{0,3}$ , and  $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2\text{-Al}_2\text{S}_3$  ;
  - Lithium bore sulfure tel que  $\text{Li}_3\text{BS}_3$  ou  $\text{L}_2\text{S-B}_2\text{S}_3\text{-LiI}$  ;
  - Lithium étain sulfure et lithium arsénite tel que  $\text{Li}_{0,8}\text{Sn}_{0,8}\text{S}_2$ ,  $\text{Li}_4\text{SnS}_4$ ,  $\text{Li}_{3,833}\text{Sn}_{0,833}\text{As}_{0,166}\text{S}_4$ ,  $\text{Li}_3\text{AsS}_4\text{-Li}_4\text{SnS}_4$ ,  $\text{Li}_3\text{AsS}_4$  ; et
  - $\text{Li}_4\text{PS}_4\text{Cl}$ ,  $\text{Li}_{15}\text{P}_3\text{S}_{16}\text{Cl}_3$ ,  $\text{Li}_7\text{P}_2\text{S}_8\text{Cl}$ , et  $\text{Li}_7\text{P}_2\text{S}_8\text{I}$  ;
  - Matériaux de formule  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Y}$  dans laquelle Y est Cl, Br ou I tel que ;  $\text{Li}_{6-x}\text{PS}_{5-x}\text{Y}_{1+x}$ , dans laquelle  $0 \leq x \leq 0,5$  ; de préférence  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  ;
  - $\text{Li}_2\text{S-GeS}_2\text{-ZnS}$ ,  $\text{Li}_3\text{SbS}_4$ ,  $\text{Na}_3\text{PS}_4$ ,  $\text{Na}_{10}\text{SnP}_{12}\text{S}_{12}$ , and  $\text{Na}_{11}\text{Sn}_2\text{PS}_{12}$  ;
  - et les mélanges de ceux-ci.

[Revendication 7] Composition selon l’une quelconque des revendications précédentes caractérisée en ce qu’elle a une viscosité de 100 à 20000 cP mesurée à 25°C et une vitesse de cisaillement de 10 sec<sup>-1</sup>.

[Revendication 8] Procédé de préparation d’un film par enduction, ledit procédé comprenant les étapes suivantes :

- solubiliser ledit polymère fluoré **A** dans un solvant organique de sorte à obtenir une solution ayant une viscosité supérieure à 80 cP mesurée à 25°C et à une vitesse de cisaillement de 10 sec<sup>-1</sup> ; ledit solvant organique est un solvant aprotique et a un nombre donneur supérieur ou égal à 10 kcal/mol ;
- ajouter ledit matériau inorganique contenant un atome de soufre et optionnellement ledit sel de métal alcalin pour obtenir ladite composition selon l’une quelconque des revendications précédentes ;
- déposer la composition ainsi obtenue sur un support pour former un film,
- sécher le film ainsi obtenu.

[Revendication 9] Film comprenant un polymère fluoré **A** comprenant des unités monomériques contenant au moins un atome de fluor, un matériau inorganique contenant un atome de soufre et optionnellement un sel d’un métal alcalin tels que définis dans l’une quelconque des revendications 1 à 7 ; et présentant une conductivité ionique de 0,01 à 5 mS/cm, de

- préférence de 0,05 à 5 mS/cm, avantageusement de 0,5 à 5 mS/cm à 25°C, mesurée par spectroscopie d'impédance électrochimique.
- [Revendication 10] Film selon la revendication précédente caractérisé en ce qu'il possède une porosité inférieure à 10%.
- [Revendication 11] Dispositif électrochimique choisi dans le groupe : batteries, condensateur, condensateur électrique à double couche électrochimique, et assemblage membrane-électrode (AME) pour pile à combustible ou un dispositif électrochrome, ledit dispositif comprenant un film selon l'une quelconque des revendications précédentes 9 ou 10.
- [Revendication 12] Batterie tout solide comprenant une anode, une cathode et un séparateur, dans laquelle ledit séparateur comprend un film selon l'une quelconque des revendications précédentes 9 ou 10.
- [Revendication 13] Electrode comprenant une matière active, ledit polymère fluoré **A** tel que défini à la revendication 2 ou 3, ledit matériau inorganique contenant un atome de soufre tel que défini à la revendication 6 et optionnellement ledit solvant organique tel que défini à la revendication 1 ou 4.
- [Revendication 14] Electrode selon la revendication précédente caractérisé en ce qu'elle contient ledit solvant organique dans une teneur massique comprise entre 0,1 ppm et 1% en poids sur base du poids total de ladite électrode.
- [Revendication 15] Electrode selon la revendication 13 ou 14 caractérisé en ce qu'elle comprend ledit sel de métal alcalin tel que défini à la revendication 5.
- [Revendication 16] Batterie tout solide comprenant une électrode selon l'une quelconque des revendications précédentes 13 à 15.

**RAPPORT DE RECHERCHE  
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement  
national

établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

**FA 916899**  
**FR 2300214**

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	<p><b>US 2019/386322 A1 (FUJIFILM CORP.)</b> 19 décembre 2019 (2019-12-19)</p> <p>* alinéa [0006] - alinéa [0056] * * alinéa [0067] - alinéa [0080] * * alinéa [0088] - alinéa [0094] * * alinéa [0116] - alinéa [0120] * * alinéa [0140] - alinéa [0143] * * alinéa [0166] - alinéa [0168] * * alinéa [0200] - alinéa [0202] * * alinéa [0206] - alinéa [0210] * * alinéa [0221] - alinéa [0222] * * alinéa [0226] - alinéa [0229] * * alinéa [0238] - alinéa [0239] * * alinéa [0243] - alinéa [0244] * * exemples S1-S16; tableau 3 * * exemples AS1-AS17, AS101-AS104; tableau 4 * * exemples BS1-BS16, BS101-BS104; tableau 5 * * exemples 101-116, 121-124; tableau 6 * * exemples 201-216, 221-224; tableau 7 * * exemples 301-316, 321-324; tableau 8 * * revendications 1, 3, 10-12, 14, 22-27 * -----</p>	1-16	<p>H01M 10/0525 H01M 10/056 H01M 4/13 H01M 50/446</p>
			<p>DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)</p> <p>H01G H01M</p>
X	<p><b>EP 3 940 846 A1 (SOLVAY SA)</b> 19 janvier 2022 (2022-01-19)</p>	1-12	
A	<p>* alinéa [0001] * * alinéa [0017] - alinéa [0021] * * alinéa [0032] - alinéa [0046] * * alinéa [0067] - alinéa [0076] * * alinéa [0079] - alinéa [0096] * * exemples 1-7; tableau 1 * * exemple comparatif 6; tableau 2 * * revendications 1-5, 10-15 * ----- -/--</p>	13-16	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
<b>25 septembre 2023</b>		<b>Masson, Jean-Pierre</b>	
<p>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons ..... &amp; : membre de la même famille, document correspondant</p>			

**RAPPORT DE RECHERCHE  
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement  
national

établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

**FA 916899**  
**FR 2300214**

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI	
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes			
X	WO 2022/011225 A1 (UNIVERSITY OF LOUISVILLE RESEARCH FOUNDATION, INC.) 13 janvier 2022 (2022-01-13)	1-12	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)	
A	* alinéa [0008] - alinéa [0010] * * alinéa [0029] - alinéa [0032] * * exemples 1-4 * * revendications 1-6, 9, 10, 12-15 * -----	13-16		
X	CN 111 048 838 B (NINGBO INSTITUTE OF MATERIALS TECHNOLOGY & ENGINEERING C.A.S.) 28 mai 2021 (2021-05-28)	1-12		
A	* abrégé * * exemples 1, 3, 7, 9 * * revendications 1-4 * -----	13-16		
X	EP 3 690 995 A1 (ZEON CORP.) 5 août 2020 (2020-08-05)	1-7, 13-16		
A	* alinéa [0007] - alinéa [0011] * * alinéa [0015] - alinéa [0018] * * alinéa [0035] - alinéa [0038] * * alinéa [0040] - alinéa [0047] * * alinéa [0053] * * alinéa [0063] - alinéa [0068] * * alinéa [0082] - alinéa [0083] * * alinéa [0092] - alinéa [0094] * * exemples 1, 3-7; tableau 1 * * revendications 1, 4-6 * -----	8-12		
X	WO 2017/128983 A1 (BYD CO., LTD.) 3 août 2017 (2017-08-03)	1-7, 13-16		
A	* abrégé * * exemple 3 * * revendications 1-5, 12-14, 16-18 * -----	8-12		
Date d'achèvement de la recherche		Examineur		
<b>25 septembre 2023</b>		<b>Masson, Jean-Pierre</b>		
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS				
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons ..... & : membre de la même famille, document correspondant		

1

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 2300214 FA 916899**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.  
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **25-09-2023**  
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
<b>US 2019386322 A1</b>	<b>19-12-2019</b>	<b>JP WO2018168505 A1</b>	<b>12-12-2019</b>
		<b>US 2019386322 A1</b>	<b>19-12-2019</b>
		<b>WO 2018168505 A1</b>	<b>20-09-2018</b>
-----			
<b>EP 3940846 A1</b>	<b>19-01-2022</b>	<b>EP 3940846 A1</b>	<b>19-01-2022</b>
		<b>EP 4182990 A1</b>	<b>24-05-2023</b>
		<b>JP 2023534278 A</b>	<b>08-08-2023</b>
		<b>KR 20230039662 A</b>	<b>21-03-2023</b>
		<b>US 2023275258 A1</b>	<b>31-08-2023</b>
		<b>WO 2022012889 A1</b>	<b>20-01-2022</b>
-----			
<b>WO 2022011225 A1</b>	<b>13-01-2022</b>	<b>AUCUN</b>	
-----			
<b>CN 111048838 B</b>	<b>28-05-2021</b>	<b>AUCUN</b>	
-----			
<b>EP 3690995 A1</b>	<b>05-08-2020</b>	<b>CN 111095625 A</b>	<b>01-05-2020</b>
		<b>EP 3690995 A1</b>	<b>05-08-2020</b>
		<b>JP 7226323 B2</b>	<b>21-02-2023</b>
		<b>JP WO2019065030 A1</b>	<b>10-09-2020</b>
		<b>KR 20200060370 A</b>	<b>29-05-2020</b>
		<b>US 2021036311 A1</b>	<b>04-02-2021</b>
		<b>WO 2019065030 A1</b>	<b>04-04-2019</b>
-----			
<b>WO 2017128983 A1</b>	<b>03-08-2017</b>	<b>CN 107026257 A</b>	<b>08-08-2017</b>
		<b>WO 2017128983 A1</b>	<b>03-08-2017</b>
-----			