

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

(19) Organisation Mondiale de la  
Propriété Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
1 décembre 2016 (01.12.2016)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale  
**WO 2016/189250 A1**

(51) Classification internationale des brevets :  
H01M 8/102 (2016.01) H01M 10/0565 (2010.01)  
H01M 10/0525 (2010.01)

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR2016/051235

(22) Date de dépôt international :  
25 mai 2016 (25.05.2016)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
1554728 26 mai 2015 (26.05.2015) FR

(71) Déposants : ECOLE NORMALE SUPERIEURE DE LYON [FR/FR]; 15 Parvis René Descartes, BP 7000, 69342 Lyon Cedex 07 (FR). UNIVERSITE CLAUDE BERNARD LYON 1 [FR/FR]; 43 Bd du 11 novembre 1918, 69622 Villeurbanne Cedex (FR). CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE (CNRS) [FR/FR]; 3 rue Michel Ange, 75794 Paris Cedex 16 (FR). INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES APPLIQUEES DE LYON [FR/FR]; Domaine Scientifique de la Doua, 20 rue Albert Einstein, 69621 Villeurbanne Cedex (FR). UNIVERSITE JEAN MONNET [FR/FR]; 10 rue Tréfilerie, 42023 Saint-Etienne Cedex 2 (FR).

(72) Inventeurs : MONNEREAU, Cyrille; 269 Chemin des Princes, 38300 Maubec (FR). SROUR, Hassan; 1 rue du Tonkin, 69100 Villeurbanne (FR). NGUYEN LE, Thin than Tam; 10 rue Jean Rostand, 70200 Lure (FR). BUCHER, Christophe; 14 rue des Chataigniers, 69340 Francheville (FR). RATEL, Olivier; 13 rue Paul Ronin, 42100

Saint-Etienne (FR). MAJESTE, Jean-Charles; L'Aulagnier, 43220 Riotord (FR). LEOCMACH, Mathieu; 54 rue Georges Gouy, 69007 Lyon (FR). TABERLET, Nicolas; 13 rue Paul Ronin, 42100 Saint-Etienne (FR).

(74) Mandataires : DENJEAN, Eric et al.; Cabinet Laurent & Charras, Le Contemporain, 50 Chemin de la Bruyère, 69574 Dardilly Cédex (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

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

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

(54) Title : ELECTROLYTE GEL INCLUDING A POLYMER AND AN IONIC LIQUID, METHOD FOR PREPARING SAME AND USE THEREOF

(54) Titre : GEL ÉLECTROLYTE COMPRENANT UN POLYMÈRE ET UN LIQUIDE IONIQUE, SON PROCÉDÉ DE PRÉPARATION ET SON UTILISATION

(57) Abstract : The present invention relates to an electrolyte gel which includes: an ionic liquid of formula  $Z^1X^1$ ,  $Z^1$  being a cation selected from the group including the imidazoliums, pyridiniums, cyclic ammoniums, acyclic ammoniums, and phosphoniums; and  $X^1$  being an anion selected from the group including bis(trifluorosulfonyl)imide (TFSI), bis(fluorosulfonyl)imide (FSI), hexafluorophosphate ( $PF_6$ ), tetrafluoroborate ( $BF_4$ ), iodide (I-), dicyanamide (DCA), and tetraborocyanide ( $B(CN)_4$ ); CL is a polymer network RP of at least one cross-linked polymer  $P^{CL}$ ; the cross-linked polymer  $P^{CL}$  having at least: one repeat unit A, and one cross-linking unit  $U^{CL}$ ; the repeat unit A including a pendant chain  $C^p$  containing at least one cationic group Z2 in which the counterion  $X^2$  is selected from the group including bis(trifluorosulfonyl)imide (TFSI), bis(fluorosulfonyl)imide (FSI), hexafluorophosphate ( $PF_6$ ), tetrafluoroborate ( $BF_4$ ), iodide (I-), dicyanamide (DCA), and tetraborocyanide ( $B(CN)_4$ ); the cross-linked polymer  $P^{CL}$  including 0.25 % to 40 % of the cross-linking unit  $U^{CL}$  relative to the total number of A and  $U^{CL}$  units; the weight ratio of  $P^{CL}$  to  $Z^1X^1$  ranging from 0.1 to 4.

(57) Abrégé : La présente invention concerne un gel électrolyte comprenant : un liquide ionique de formule  $Z^1X^1$ ,  $Z^1$  étant un cation choisi dans le groupe comprenant les imidazoliums; les pyridiniums; les ammoniums cycliques; les ammoniums acycliques; et les phosphoniums, et  $X^1$  étant un anion choisi dans le groupe comprenant le bis(trifluorosulfonyl)imide (TFSI); bis(fluorosulfonyl)imide (FSI); hexafluorophosphate ( $PF_6$ ); tétrafluoroborate ( $BF_4$ ); iodure (I-); dicyanamide (DCA); et tétraborocyanide ( $B(CN)_4$ ); CL - un réseau polymère RP d'au moins un polymère réticulé  $P^{CL}$ ; le polymère réticulé  $P^{CL}$  présentant au moins : ■ une unité de répétition A, et ■ une unité réticulante  $U^{CL}$ ; l'unité de répétition A comprenant une chaîne pendante  $C^p$  contenant au moins un groupement cationique Z2 dont le contre ion  $X^2$  est choisi dans le groupe comprenant le bis(trifluorosulfonyl)imide (TFSI); bis(fluorosulfonyl)imide (FSI); hexafluorophosphate ( $PF_6$ ); tétrafluoroborate ( $BF_4$ ); iodure (I-); dicyanamide (DCA); et tétraborocyanide ( $B(CN)_4$ ); le polymère réticulé  $P^{CL}$  comprenant 0.25 à 40% d'unité réticulante  $U^{CL}$ , par rapport au nombre total d'unités A et UCL; le rapport massique  $P^{CL} / Z^1X^1$  étant compris entre 0.1 et 4.

WO 2016/189250 A1

## **GEL ELECTROLYTE COMPRENANT UN POLYMERE ET UN LIQUIDE IONIQUE, SON PROCEDE DE PREPARATION ET SON UTILISATION**

### **DOMAINE DE L'INVENTION**

5

La présente invention a trait à un gel électrolyte comprenant un liquide ionique et un réseau polymère.

10 L'invention peut notamment être utilisée en tant qu'électrolyte gel ou solide dans les piles et batteries, et plus particulièrement dans les batteries au lithium ou comme membrane séparatrice, notamment comme membrane échangeuse de protons dans les piles à combustible.

### **ETAT ANTERIEUR DE LA TECHNIQUE**

15

Dans le domaine de l'énergie, les batteries et les piles sont particulièrement attrayantes étant donné qu'elles permettent de générer un courant électrique à partir d'énergie stockée sous forme chimique.

20 A titre d'exemple, une pile comprend généralement au moins un assemblage cathode/séparateur d'électrodes/anode dans lequel le séparateur d'électrodes comprend généralement un électrolyte permettant d'échanger des cations. Plusieurs types de séparateurs ont été développés, par exemple des séparateurs solides imbibés d'électrolyte liquide ou des membranes polymères sous forme de gel. L'avantage des  
25 membranes est d'assurer à la fois les fonctions d'électrolyte et de séparateur solide.

Le fonctionnement d'une pile de type PEMFC (pile à combustible à membrane échangeuse de protons, de l'anglais « *proton exchange membrane fuel cell* ») comprend une réaction d'oxydation à l'anode et une réaction de réduction à la cathode.

30

A l'anode, le combustible, par exemple H<sub>2</sub>, est oxydé pour former des protons H<sup>+</sup> et des électrons.

Dans ce cas, le séparateur d'électrodes se présente sous la forme d'une membrane permettant le transport des protons de la cathode vers l'anode. Cette membrane est électriquement isolante de sorte que les électrons produits à l'anode sont dirigés vers la cathode via un circuit externe à la pile. Elle présente en outre des propriétés de tenue  
5 mécanique.

A la cathode, les protons et les électrons sont recombinés en présence d'oxygène pour former de l'eau.

10 Le document WO 2005/07746 décrit un séparateur d'électrodes pour batterie Li-ion, se présentant sous la forme d'une membrane incorporant un liquide ionique au sein d'une structure inorganique en silice.

D'autres types de séparateurs d'électrodes ont été décrits, notamment le mélange d'un polymère réticulé de type poly((vinylidène fluoride)-hexafluoropropylène) et d'un  
15 liquide ionique (Carlin et al., Journal of Electroanalytical Chemistry, 1998, 459, p.29-34).

L'obtention d'une membrane par formation d'un polymère au sein d'un liquide ionique a également été décrite (Noda et al., Electrochimica Acta, 2000, 45, 91265-127 ; Li et al. Polymers for Advanced Technologies, 2006, 17, p. 604-607). Toutefois, ce procédé présente l'inconvénient d'engendrer un phénomène de ségrégation entre les phases solides (polymère) et liquides (liquide ionique) ne conduisant pas à un électrolyte homogène.  
20

Des exemples d'électrolytes solides constitués de polymères obtenus par polymérisation de monomères vinyliques dérivés de liquides ioniques dopés par des sels de lithium ont également été décrits (Hirao et al. Electrochimica Acta, 2000, 45, 1291-1294.; Nakajima et al., Polymer, 2005, 46, 11499-11504; Yoshizawa et al. Journal of  
30 Materials Chemistry, 2001, 11, 1057-1062). Cependant, ces systèmes présentent le désavantage d'offrir une faible conductivité ionique, typiquement dix fois inférieure à celle du liquide ionique monomère pris seul.

Récemment, plusieurs exemples de membranes échangeuses de protons ont été reportés impliquant un polymère imprégnée de type Nafion® dans lequel la phase aqueuse généralement utilisée pour l'imprégnation est avantageusement substituée par un liquide ionique (Subianto et al., Applied Materials and Interfaces, 2009, 1, 1173-1182 ; De Yuso et al., International Journal of Hydrogen Energy, 2014, 39, 3970). D'autres exemples incluent des membranes constituées de liquides ioniques polymérisés. Une revue de l'état de l'art de l'ensemble de ces systèmes est disponible (Diaz et al, Journal of membrane sciences, 2014, 469, 379-396).

10 Quand bien même les séparateurs d'électrodes et membranes échangeuses de protons de l'art antérieur peuvent convenir pour une application dans le domaine des batteries ou piles à combustible, il existe néanmoins un besoin d'alternatives.

15 En effet, les électrolytes solides ou gels à base de liquide ionique présentent généralement une conductivité ionique amoindrie par rapport au liquide ionique seul.

20 En outre, il est difficile d'obtenir des mélanges polymère/liquide ionique satisfaisants en raison de problèmes d'insolubilité du polymère dans le liquide ionique, ou encore des phénomènes d'instabilité de ce mélange dans le temps (problème de ségrégation de phases).

En conséquence, les membranes sous forme de gel peuvent rencontrer des problèmes de tenue mécanique, d'écoulement ou de fuite.

25 Afin de remédier à ces problèmes, le Demandeur a développé un gel comprenant un réseau polymère cationique et un liquide ionique. Ce gel présente notamment une tenue mécanique et une conductivité ionique satisfaisantes pour son utilisation en tant qu'électrolyte gel ou solide, protique ou aprotique, dans les piles et batteries.

### 30 EXPOSE DE L'INVENTION

La présente invention concerne un gel composé d'un réseau polymère et d'un liquide ionique. Les propriétés de ce gel (tenue mécanique, propriétés électrochimiques, conductivité ionique, stabilité électrochimique, et non-conductivité électronique) le rendent adéquat pour une utilisation en tant qu'électrolyte.

35

Par « gel », on entend un réseau supramoléculaire solide gonflé de solvant pour former un assemblage bicontinu. Dans le cas présent, il s'agit d'un réseau formé à partir de chaînes polymères réticulées, le fluide étant un liquide ionique. Le matériau macroscopique peut être constitué d'un seul réseau (macrogel) ou d'une suspension de microparticules qui sont autant de réseaux disjoints (microgel), les deux cas étant rencontrés dans le cadre de l'invention suivant le type et le degré de réticulation impliqués.

Contrairement aux mélanges polymère/liquide ionique de l'art antérieur, la nature spécifique du réseau polymère permet d'assurer la compatibilité avec le liquide ionique et ainsi d'obtenir un gel. Ceci résulte notamment de l'analogie entre la structure chimique du liquide ionique et de fonctions cationiques pendantes du polymère.

En outre, et contrairement aux électrolytes de l'art antérieur à base de liquide ionique non-gélifié, le réseau polymère permet d'éliminer les problèmes relatifs à l'écoulement. Le réseau contient le liquide ionique et lui donne des propriétés solides à faibles déformations : contrainte seuil et module élastique supérieur au module visqueux.

Le liquide ionique présent dans le gel selon l'invention permet d'assurer une conductivité satisfaisante pour son utilisation en tant qu'électrolyte. Dans une moindre mesure, ces propriétés peuvent également être assurées en partie par la présence de groupements cationiques spécifiques dans le réseau polymère dont le rôle principal est d'assurer la cohésion et la compatibilité des phases.

25

Plus précisément, la présente invention concerne un gel électrolyte comprenant :

- un liquide ionique de formule  $Z^1X^1$ ,  $Z^1$  étant un cation et  $X^1$  étant un anion choisi dans le groupe comprenant le bis(trifluorosulfonyl)imidure (TFSI) ; bis(fluorosulfonyl)imidure (FSI) ; hexafluorophosphate ( $PF_6$ ) ; tétrafluoroborate ( $BF_4$ ) ; iodure ( $I^-$ ) ; dicyanamide (DCA) ; et tétraborocyanide ( $B(CN)_4$ ) ;

- un réseau polymère RP d'au moins un polymère réticulé  $P^{CL}$  ;

le polymère réticulé  $P^{CL}$  présentant au moins :

- une unité de répétition A, et
- une unité réticulante  $U^{CL}$  ;

l'unité de répétition A comprenant une chaîne pendante  $C^P$  contenant au moins un groupement cationique  $Z^2$  dont le contre ion  $X^2$  est choisi dans le groupe comprenant le bis(trifluorosulfonyl)imidure (TFSI) ; bis(fluorosulfonyl)imidure (FSI) ;

hexafluorophosphate ( $\text{PF}_6$ ) ; tétrafluoroborate ( $\text{BF}_4$ ) ; iodure ( $\text{I}^-$ ) ; dicyanamide (DCA) ; et tétraborocyanide ( $\text{B}(\text{CN})_4$ ) ;

le polymère réticulé  $\text{P}^{\text{CL}}$  comprenant 0.25 à 40% d'unité réticulante  $\text{U}^{\text{CL}}$ , par rapport au nombre total d'unités A et  $\text{U}^{\text{CL}}$  ;

- 5 le rapport massique  $\text{P}^{\text{CL}}/\text{Z}^1\text{X}^1$  étant compris entre 0.1 et 4, avantageusement entre 0.1 et 2, encore plus avantageusement entre 0.1 et 0.5.

10 L'homme du métier saura adapter la quantité d'unité réticulante et le rapport massique  $\text{P}^{\text{CL}}/\text{Z}^1\text{X}^1$  en fonction de la méthode de réticulation utilisée. Afin d'obtenir les propriétés visées, il saura en outre adapter le liquide ionique utilisé comme solvant et la nature des fonctions cationiques portées le polymère  $\text{P}^{\text{CL}}$ .

De manière générale, le liquide ionique  $\text{Z}^1\text{X}^1$  présente une conductivité ionique avantageusement supérieure à 1mS/cm, plus avantageusement supérieure à 4mS/cm.

15

En outre et de manière avantageuse, le gel selon l'invention présente une conductivité ionique avantageusement supérieure à 0.5mS/cm, plus avantageusement supérieure à 1mS/cm, et encore plus avantageusement supérieure à 4mS/cm.

20 De manière générale, les valeurs de conductivité ionique indiquées correspondent aux valeurs dans la gamme de température d'utilisation du gel électrolyte, avantageusement entre 25 et 60°C.

25 Dans le liquide ionique  $\text{Z}^1\text{X}^1$ ,  $\text{Z}^1$  est avantageusement choisi dans le groupe comprenant les imidazolium ; les pyridiniums ; les ammoniums cycliques par exemple de type pyrrolidinium ; les ammoniums acycliques ; et les phosphoniums. Les ammoniums peuvent être secondaires, tertiaires ou quaternaires.

De manière avantageuse,  $\text{Z}^1$  est un cation non aromatique, de préférence un ammonium non aromatique, plus avantageusement un pyrrolidinium.

30

Comme déjà indiqué, le polymère réticulé  $\text{P}^{\text{CL}}$  comprend une unité réticulante  $\text{U}^{\text{CL}}$ . Celle-ci permet de former le réseau polymère RP par réticulation entre elles des chaînes polymères. Cette réticulation permet de conférer les propriétés de tenue

35 mécanique au gel électrolyte selon l'invention.

La quantité d'unités réticulantes  $U^{CL}$  représente 0.25 à 40% par rapport au nombre total d'unités A et  $U^{CL}$  du polymère réticulé  $P^{CL}$ , plus avantageusement 2 à 30%.

5 En présence du liquide ionique  $Z^1X^1$ , ce taux de réticulation permet d'obtenir un gel dont les propriétés de contrainte au seuil d'écoulement et d'écoulement sous cisaillement sont compatibles avec une utilisation en tant qu'électrolyte.

10 L'unité réticulante  $U^{CL}$  est avantageusement un groupement hydrocarboné en  $C_{10}$ - $C_{40}$ , avantageusement en  $C_{10}$ - $C_{18}$ , comprenant en outre entre 0 et 10 hétéroatomes, avantageusement entre 4 et 10 hétéroatomes. Les éventuels hétéroatomes de l'unité  $U^{CL}$  peuvent être des atomes d'azote, des atomes d'oxygène, des atomes de phosphore ou leurs mélanges, préférentiellement des atomes d'azote ou un mélange d'atomes d'azote et d'oxygène.

15 Selon un mode de réalisation préféré, l'unité réticulante  $U^{CL}$  peut comprendre au moins un groupement cationique  $Z^3$  ayant pour contre ion  $X^3$ . Dans ce cas,  $X^3$  est avantageusement choisi dans le groupe comprenant bis(trifluorosulfonyl)imidure (TFSI); bis(fluorosulfonyl)imidure (FSI); hexafluorophosphate ( $PF_6$ ); tétrafluoroborate ( $BF_4$ ); iodure ( $I^-$ ); dicyanamide (DCA); et tétraborocyanide ( $B(CN)_4$ ).

20 Le groupement cationique  $Z^3$  peut notamment être choisi dans le groupe comprenant les imidazolium; les pyridinium; les ammoniums cycliques par exemple de type pyrrolidinium; les ammoniums acycliques tels que les ammoniums secondaires, tertiaires ou quaternaires; et les phosphoniums.

De préférence, le groupement cationique  $Z^3$  est un ammonium acyclique.

30 De manière avantageuse, l'unité réticulante  $U^{CL}$  est polycationique, elle comprend préférentiellement au moins deux groupements  $Z^3$  étant avantageusement identiques.

Selon un mode de réalisation particulier, l'unité réticulante  $U^{CL}$  est un groupement hydrocarboné en  $C_{12}$ - $C_{16}$  comprenant 8 hétéroatomes (avantageusement O et N) et deux groupements cationiques.

Selon un mode de réalisation particulier, l'unité réticulante  $U^{CL}$  est de formule  $CH_2-CH-[C(=O)-O-(CH_2)_2-NH_2^+-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-NH_2^+-(CH_2)_2-O-C(=O)]-CH-CH_2$ , dans laquelle les groupements  $CH_2-CH$  et  $CH-CH_2$  font partie de la chaîne polymère de deux polymères  $P^{CL}$ .

5

Outre l'unité réticulante  $U^{CL}$ , le polymère  $P^{CL}$  comprend l'unité de répétition A.

De manière avantageuse, l'unité de répétition A correspond à la formule  $-CR^1R^2-CR^3(C^P)-$ ,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  étant indépendamment l'un de l'autre un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle en  $C_1-C_{10}$ , avantageusement  $C_1-C_4$ . Il s'agit avantageusement de la formule  $-CH_2-CH(C^P)-$ .

10

La chaîne pendante  $C^P$  est avantageusement constituée d'un groupement cationique  $Z^2$  et d'un groupement hydrocarboné en  $C_1-C_{10}$ , avantageusement en  $C_1-C_6$  et plus avantageusement en  $C_1-C_4$ . Outre le groupement cationique  $Z^2$ , la chaîne pendante  $C^P$  comprend également entre 0 et 4 hétéroatomes, avantageusement entre 0 et 2. Les éventuels hétéroatomes de l'unité  $C^P$  peuvent être des atomes d'azote, des atomes d'oxygène, des atomes de phosphore ou leurs mélanges. Selon un mode de réalisation particulier, il peut également s'agir d'atomes de soufre.

15

Selon un mode de réalisation particulier, la chaîne pendante  $C^P$  est le groupement  $C(=O)-O-(CH_2)_2-Z^2$ .

20

La chaîne pendante  $C^P$  assure la compatibilité entre la phase polymère et le solvant liquide ionique, permettant ainsi de stabiliser la formation du gel dans une gamme variée de concentration en polymère réticulé, et d'assurer une bonne conductivité par migration des molécules de solvant.

25

Comme déjà indiqué, le contre-ion du groupement cationique  $Z^2$  de la chaîne pendante  $C^P$  est l'anion  $X^2$ .

30

Le groupement  $Z^2$  est avantageusement choisi dans le groupe comprenant les imidazolium ; les pyridiniums les ammoniums cycliques par exemple de type pyrrolidinium ; les ammoniums acycliques ; et les phosphoniums. Les ammoniums peuvent être secondaires, tertiaires ou quaternaires.

35

Ainsi,  $Z^1$  et  $Z^2$  peut être, indépendamment l'un de l'autre, choisis dans le groupe comprenant les imidazolium ; les pyridiniums ; les ammoniums cycliques ; les ammoniums acycliques ; et les phosphoniums.

- 5 Selon un mode de réalisation avantageux, l'anion  $X^1$  du liquide ionique  $Z^1X^1$  peut être identique à l'anion  $X^2$  du groupement cationique de la chaîne pendante  $C^P$ .

En outre, selon un autre mode de réalisation avantageux, le groupement cationique  $Z^1$  du liquide ionique  $Z^1X^1$  peut être identique au groupement cationique  $Z^2$  de la chaîne  
10 pendante  $C^P$ . L'affinité entre RP et  $Z^1X^1$  peut ainsi être améliorée.

Ainsi, selon un mode de réalisation particulier,  $X^1 = X^2$  et/ou  $Z^1 = Z^2$ .

Selon un autre mode de réalisation particulier, le gel électrolyte est caractérisé en ce  
15 que :

- $X^1 = X^2$  et/ou  $Z^1 = Z^2$  ;
- l'unité A de répétition correspond à la formule  $-\text{CH}_2-\text{CH}(C^P)-$  dans laquelle la chaîne pendante  $C^P$  est le groupement  $\text{C}(=\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-Z^2$  ;
- l'unité réticulante  $U^{\text{CL}}$  est un groupement hydrocarboné en  $\text{C}_{12}-\text{C}_{16}$  comprenant 8  
20 hétéroatomes et deux groupements cationiques.

Le polymère  $P^{\text{CL}}$  présente un poids moléculaire avantageusement compris entre 1 500 et 40 000 Da, plus avantageusement entre 4 000 et 15 000 Da.

- 25 De manière générale, le gel selon l'invention peut comprendre un rapport massique  $P^{\text{CL}}/Z^1X^1$  avantageusement compris entre 0.1 et 1.5 plus avantageusement entre 0.4 et 1.

En outre, le gel selon l'invention peut avantageusement comprendre, par rapport à sa  
30 masse totale :

- entre 90 et 40 % de liquide ionique  $Z_1X_1$ , avantageusement entre 80 et 50% ;
- entre 10 et 60% de polymère réticulé  $P^{\text{CL}}$ , avantageusement entre 20 et 50%.

L'homme du métier saura adapter les quantités respectives de liquide ionique et de  
35 polymère réticulé en fonction des applications concernées, par exemple en favorisant éventuellement les propriétés mécaniques du gel au détriment de ses propriétés de mise en forme et/ou de sa conductivité ionique.

La présente invention concerne également un procédé de préparation du gel comprenant le liquide ionique  $Z^1X^1$  et le réseau polymère RP. Ce procédé consiste notamment à mettre en présence un liquide ionique  $Z^1X^1$  avec un réseau polymère RP.

- 5 La réticulation du polymère  $P^{CL}$  du réseau polymère RP peut être réalisée en présence du liquide ionique  $Z^1X^1$  ou préalablement à la mise en contact entre le liquide ionique  $Z^1X^1$  et le réseau polymère RP.

10 Le taux de réticulation mais aussi la quantité de liquide ionique comprise dans le gel peuvent dépendre du mode de réticulation choisi (en présence ou non de liquide ionique). En effet, lorsque la réticulation est réalisée en présence du liquide ionique, le taux de réticulation et la quantité de liquide ionique peuvent être supérieurs à ceux résultant d'une réticulation préalable à la mise en contact avec le liquide ionique.

- 15 A titre d'exemple, lorsque la réticulation est réalisée en présence du liquide ionique  $Z^1X^1$ , le taux de réticulation est avantageusement compris entre 5 et 40%, plus avantageusement entre 10 et 40% (pourcentage d'unités réticulantes par rapport au nombre total d'unités A et  $U^{CL}$ ). En outre, dans ce cas, le rapport massique  $P^{CL}/Z^1X^1$  est avantageusement compris entre 0.33 et 4, plus avantageusement entre 0.33 et 3.

20 Lorsque la réticulation est réalisée avant la mise en contact entre le polymère  $P^{CL}$  et le liquide ionique  $Z^1X^1$ , le taux de réticulation est avantageusement compris entre 0.25 et 5%, plus avantageusement entre 0.25 et 3% (pourcentage d'unités réticulantes par rapport au nombre total d'unités A et  $U^{CL}$ ). En outre, dans ce cas, le rapport massique  $P^{CL}/Z^1X^1$  est avantageusement compris entre 0.1 et 1, plus avantageusement entre 0.2 et 0.6.

30 Ainsi, selon un mode de réalisation particulier, le procédé de préparation du gel électrolyte comprend une étape de mise en contact entre un liquide ionique  $Z^1X^1$  et un réseau polymère RP d'au moins un polymère réticulé  $P^{CL}$ , le polymère  $P^{CL}$  étant réticulé, avantageusement par réaction de cycloaddition, en présence du liquide ionique  $Z^1X^1$ .

Dans ce cas, le réseau polymère RP peut notamment être obtenu selon les étapes suivantes, en présence du liquide ionique  $Z^1X^1$  :

- synthèse d'un pré-polymère P de formule  $-(A)_m-(A')_p-$  comprenant l'unité de répétition A de formule  $-CR^1R^2-CR^3(C^P)-$  ; et une unité A' de formule  $-CR^1R^2-CR^3(C^r)-$  avec  $C^r$  comprenant une fonction réactive, par exemple un azoture  $N_3$  ;
- éventuellement échange d'anions de l'unité de répétition A ;
- addition du liquide ionique  $Z^1X^1$ , et avantageusement d'un agent de cycloaddition bifonctionnel par exemple de type bis-alcyne ;
- réticulation du pré-polymère P, avantageusement par cycloaddition, pour former le polymère  $P^{CL}$  de formule  $-(A)_m-(U^{CL})_p$  par formation de chaînes réticulantes  $U^{CL}$ .

Dans les formules ci-dessus, m désigne un nombre entier avantageusement compris entre 10 et 200, plus avantageusement entre 10 et 150, encore plus avantageusement entre 60 et 75. p désigne un nombre entier avantageusement compris entre 1 et 100, plus avantageusement entre 2 et 30. Le nombre entier n est égal à m+p.

De manière générale, le rapport p/m est compris entre 0.005 et 1, plus avantageusement entre 0.025 et 0.4.

En outre, le pré-polymère P peut être obtenu par polymérisation d'au moins un monomère de formule  $CR^1R^2=CR^3(C^P)$ ,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  étant indépendamment l'un de l'autre un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle en  $C_1-C_{10}$ , avantageusement  $C_1-C_4$ . Il s'agit avantageusement de la formule  $CH_2=CH(C^P)$ .

Selon un mode de réalisation préféré, le pré-polymère P est obtenu par polymérisation d'au moins un monomère de formule  $CH_2=CH(C^F)$  ou  $CR^1R^2=CR^3(C^F)$ , le groupement  $C^F$  étant un groupement pouvant être fonctionnalisé après polymérisation. Ce monomère peut être un dérivé d'acide acrylique par exemple.

Le groupement  $C^F$  est généralement un groupement hydrocarboné en  $C_1-C_{10}$ , avantageusement  $C_1-C_5$  comprenant au moins un hétéroatome. Il peut notamment s'agir du groupement  $-C(=O)-O-CH_2-CH_2-OH$ .

Dans ce cas, le groupement  $C^F$  peut ainsi être fonctionnalisé de manière à former à la fois les unités réticulantes  $U^{CL}$  et les chaînes pendantes  $C^P$ . De manière avantageuse, le groupement  $C^F$  est d'abord fonctionnalisé pour former les unités réticulantes  $U^{CL}$ , et ensuite les chaînes pendantes  $C^P$ .

5

Selon un autre mode de réalisation particulier, le procédé de préparation du gel électrolyte comprend une étape de mise en contact entre un liquide ionique  $Z^1X^1$  et un réseau polymère RP d'au moins un polymère réticulé  $P^{CL}$ , le polymère  $P^{CL}$  étant réticulé préalablement à l'étape de mise en contact.

10

Dans ce cas, préalablement à sa mise en contact avec le liquide ionique  $Z^1X^1$ , le réseau polymère RP peut notamment être obtenu selon les étapes suivantes :

- synthèse d'un pré-polymère P de formule  $-(A)_n-$  comprenant l'unité de répétition A ;
- 15 - réticulation du pré-polymère P pour former le polymère  $P^{CL}$  de formule  $-(A)_n-(U^{CL})_p$  par formation de chaînes réticulantes  $U^{CL}$  ;
- éventuellement échange d'anions de l'unité de répétition A et optionnellement de l'unité réticulante  $U^{CL}$ .

20 La formation des unités réticulantes peut notamment être réalisée grâce à la présence de groupements halogénés sur la chaîne polymère du pré-polymère P. Elle peut également être réalisée à partir d'unités B introduites lors de la synthèse du pré-polymère P.

25 Avant utilisation, le gel (ou la solution obtenue préalablement à l'introduction du réticulant, dans la méthode de réticulation in situ) obtenu selon l'invention est avantageusement lavé puis séché. Le lavage est avantageusement réalisé avec de l'eau.

Un autre aspect de l'invention concerne l'utilisation du gel électrolyte comprenant le  
30 liquide ionique  $Z^1X^1$  et le réseau polymère RP en tant qu'électrolyte, notamment dans une batterie lithium-ion, ou dans une pile à combustible à membrane échangeuse de protons, ou dans une cellule solaire à colorant.

Dans le cas des batteries au lithium, la présence d'une espèce électrolytique sous la  
35 forme d'un sel de lithium (généralement 0.1 à 1M) est nécessaire. Cette espèce électrolytique ne modifie pas les propriétés du gel.

Dans le cas des cellules solaires à colorant, l'espèce électrolytique est généralement de l'iode ( $I_2$ ), et les contre-ions  $X^1$  et  $X^2$  un iodure.

5 Les gels dont le liquide ionique  $Z^1X^1$  comprend une fonction  $Z^1$  protique peuvent également être utilisés en tant que membranes échangeuses de protons, notamment dans une pile à combustible.

10 L'invention concerne également une batterie lithium-ion ou une pile à combustible, notamment une pile à combustible à membrane échangeuse de protons, comprenant une membrane constituée du gel électrolyte selon l'invention.

L'invention et les avantages qui en découlent ressortiront mieux des figures et exemples suivants donnés afin d'illustrer l'invention et non de manière limitative.

## 15 DESCRIPTION DES FIGURES

La figure 1 illustre les étapes de la formation d'un polymère mis en œuvre dans le gel électrolyte selon un mode de réalisation particulier de l'invention.

20 La figure 2 illustre un mode de réalisation particulier du gel électrolyte selon l'invention.

## EXEMPLES DE REALISATION DE L'INVENTION

25 Un gel électrolyte selon l'invention a été préparé à partir du réseau polymère RP et du liquide ionique  $Z^1X^1$ .

Etape 1 : synthèse d'un pré-polymère P comprenant l'unité de répétition A

30 Tout d'abord, on prépare le polymère intermédiaire B par polymérisation radicalaire du monomère 2-hydroxy-ethylacrylate (HEA) (103.4 mmol).

La polymérisation est réalisée en présence d'un initiateur (0.43 mmol), l'acide 2-bromo isobutyrique d'éthyle et d'un catalyseur CuBr/bpy (0.86/0.43 mmol), à 85°C pendant une durée de 120 minutes (bpy = 2,2'-bipyridine).

35 Le polymère intermédiaire B ainsi obtenu comprend en moyenne 100 unités ( $n = 100$ ) de répétition A dont la chaîne pendante  $U^{CL}$  comprend une fonction terminale -OH (figure 1).

Dans un second temps, le pré-polymère P est préparé par réaction entre le polymère intermédiaire B et le bromotriméthylsilane TMS-Br en excès dans du dichlorométhane (figure 1).

- 5 Pour l'obtention du gel impliquant le réseau polymère réticulé et le liquide ionique, plusieurs cas de figure se présentent suivant que la réticulation est effectuée avant mise en contact avec le liquide ionique (étape 2) permettant l'obtention d'un microgel adapté à la réalisation d'électrolyte gel pouvant être incorporées dans des batteries, ou *in situ* par addition d'un réticulant exogène dans un mélange polymère/liquide ionique, aboutissant à la formation d'un macrogel monolithique apte à la mise en forme comme
- 10 électrolyte séparatrice solide ou membrane conductrice (étape 2').

Etape 2 : formation du polymère  $P^{CL}$  par réticulation et fonctionnalisation du pré-polymère P

15

Le pré-polymère P est réticulé en présence du 2,2'-(éthylène dioxy)bis(éthylamine) dans du THF. Dans le cas 2a, un taux de réticulation compris entre 2% et 3% molaire est appliqué, dans le cas 2b, un taux de réticulation entre 0.25 et 1% est appliqué.

- 20 Une fois réticulé, le pré-polymère P est fonctionnalisé, dans le cas 2a en présence de N-methylimidazole ( $P^{CL1}$ ,  $P^{CL2}$ ,  $P^{CL3}$  et  $P^{CL4}$ ) dans le cas 2b en présence de N-méthylpyrrolidine ( $P^{CL5}$ ,  $P^{CL6}$ ) à 85°C dans du THF (figure 1).

- 25 Ensuite, les anions  $Br^-$  du polymère sont substitués par des anions TFSI ( $P^{CL1}$ ,  $P^{CL2}$ ,  $P^{CL3}$ ,  $P^{CL4}$ ,  $P^{CL5}$  et  $P^{CL6}$ ), en présence de LiTFSI dans du méthanol. Pour cela, une solution de 0.5g polymère  $P^{CL1}$  dans 10 mL de méthanol peut être traitée avec une solution de 0.8 g de LiTFSI dans 5 mL de méthanol. Ce traitement est commun aux cas 2a et 2b.

- 30 Les quantités de réactifs sont adaptées en fonctions des quantités de polymères désirées.

### Formation du gel électrolyte selon l'invention et contre-exemples

Plusieurs gels électrolytes (INV) selon l'invention ont été préparés par mélange du polymère  $P^{CL}$  et du liquide ionique  $Z^1X^1$  avec un rapport massique  $P^{CL}/Z^1X^1$  idéalement compris entre 0.35 et 0.6 dans le cas 2a, et entre 0.2 et 0.4 dans le cas 2b.

Des contre-exemples (CE) ont également été réalisés (tableau 1), dans lesquels la nature des fonctions cationiques latérales, le pourcentage de réticulation et/ou la concentration ne permettent pas l'obtention d'un gel.

- 10 Des oscillations de faibles amplitudes (1%) balayant une gamme de fréquence entre 1 mHz et 100 Hz réalisées dans une cellule cône-plan (Rhéomètre AR1000, TA instruments) confirment des modules élastiques de l'ordre de quelques centaines (INV-3) à quelques milliers (INV-4) de Pascal. Les modules visqueux mesurés sont entre deux et dix fois inférieurs aux modules élastiques et ce à toutes les fréquences.
- 15 Des oscillations d'amplitude de plus en plus élevées indiquent un seuil d'écoulement autour de 50 à 100 % de déformation.

Au contraire, pour les gels INV-1 et INV-2, le matériau n'est pas un gel continu mais une suspension de particules de gel (microgel). C'est l'encombrement entre ces

20 particules qui donne sa rigidité au matériau à haut rapport massique  $P^{CL}/Z^1X^1$ .

Tableau 1: Composition des mélanges contenant un polymère et un liquide ionique.

|                                  | CE-1               | CE-2              | INV-1              | INV-2              | INV-3              | INV-4             |
|----------------------------------|--------------------|-------------------|--------------------|--------------------|--------------------|-------------------|
| $P^{CL}$                         | $P^{CL1}$          | $P^{CL5}$         | $P^{CL2}$          | $P^{CL3}$          | $P^{CL4}$          | $P^{CL6}$         |
| Réticulation de $P^{CL}$         | 0%                 | 0%                | 2%                 | 2.5%               | 2.5%               | 0.5%              |
| $Z^1X^1$                         | $C_1C_6Im$<br>TFSI | $Py_{14}$<br>TFSI | $C_1C_6Im$<br>TFSI | $C_1C_6Im$<br>TFSI | $C_1C_6Im$<br>TFSI | $Py_{14}$<br>TFSI |
| Rapport massique $P^{CL}/Z^1X^1$ | 0.25               | 0.25              | 0.25               | 0.25               | 0.5                | 0.25              |
| Observations                     | pas de gel         | pas de gel        | microgel           | microgel           | macrogel           | macrogel          |
| Conductivité ( $S.m^{-1}$ )      | 0.125              | 0.125             | 0.125              | 0.125              | 0.075              | 0.125             |

La réticulation du polymère  $P^{CL}$  est exprimée pourcentage d'unités réticulantes par rapport au nombre total d'unités constituant le polymère. Elle est réalisée

25 préalablement à la mise en contact entre le polymère et le liquide ionique.

TFSI = bis(trifluorosulfonyl)imidure

$C_1C_6Im$  = 1-hexyl-3-méthyl-imidazolium ayant une conductivité ionique de 0.225 S/m

$Py_{14}$  = 1-N-butyl-1-méthylpyrrolidinium, ayant une conductivité ionique de 0.237 S/m

Avant les études de conductivité, et les caractérisations électrochimiques, le gel est débarrassé des résidus de synthèse (LiBr) qu'il contient, par plusieurs lavages à l'eau, puis séché sous vide. A chaque étape de lavage, la présence résiduelle de LiBr est testée par ajout de nitrate d'argent, et la pureté du gel obtenu est confirmée par l'absence du pic d'oxydation de  $\text{Br}^-$  en voltampérométrie cyclique.

Etape 2' (figure 2) :

Un pré-polymère P de formule  $-(\text{A})_m-(\text{A}')_p-$  comprenant l'unité de répétition A de formule  $-\text{CR}^1\text{R}^2-\text{CR}^3(\text{C}^p)-$  ; et une unité A' de formule  $-\text{CR}^1\text{R}^2-\text{CR}^3(\text{C}^r)-$  avec  $\text{C}^r$  comprenant une fonction réactive azoture  $\text{N}_3$  est obtenu par réaction successive d'une quantité adéquate (10-40% molaire / fonction latérale bromure) d'azoture de sodium ( $\text{NaN}_3$ ) dans un mélange du polymère à 85°C dans le DMF, puis, après 3 heures de chauffage, par ajout d'un excès de nucléophile N-méthylimidazole (XX), ou de N-méthylpyrrolidine (YY) ou de pyrrolidine (ZZ).

Ensuite, les anions  $\text{Br}^-$  du polymère sont substitués par des anions TFSI en présence de LiTFSI dans du méthanol. Pour cela, une solution de 0.5g de polymère dans 10 mL de méthanol peut être traitée avec une solution de 0.8 g de LiTFSI dans 5 mL de méthanol. Le mélange est dissout dans une quantité appropriée de liquide ionique (rapport Polymère/liquide ionique de 3/1 à 1/3) et purifié par plusieurs lavages à l'eau, puis séché.

Au mélange liquide visqueux est ajouté le réticulant diyne, 3-(2-(2-(prop-2-yn-1-yloxy)éthoxy)éthoxy)prop-1-yne dans les exemples reportés, en proportion molaire  $\frac{1}{2}$  par rapport au nombre de sites  $\text{N}_3$  portés par le polymère. Le mélange est déposé dans un moule de la forme désirée, puis chauffé à 100-110°C pendant 30 à 60 minutes. Un solide élastique est ainsi obtenu. L'analyse infrarouge montre entre autres une disparition complète des bandes caractéristiques  $\text{N}_3$ , et la présence du liquide ionique intact. Le monolithe obtenu reste élastique à toute température, et strictement insoluble même à haute température (120°C) dans des liquides ioniques.

## REVENDICATIONS

1. Gel électrolyte comprenant :
  - un liquide ionique de formule  $Z^1X^1$ ,  
 5  $Z^1$  étant un cation choisi dans le groupe comprenant les imidazolium ; les pyridiniums ; les ammoniums cycliques ; les ammoniums acycliques ; et les phosphoniums, et  
 $X^1$  étant un anion choisi dans le groupe comprenant le bis(trifluorosulfonyl)imidure (TFSI) ; bis(fluorosulfonyl)imidure (FSI) ;  
 10 hexafluorophosphate ( $PF_6$ ) ; tétrafluoroborate ( $BF_4$ ) ; iodure (I) ; dicyanamide (DCA) ; et tétraborocyanide ( $B(CN)_4$ ) ;
  - un réseau polymère RP d'au moins un polymère réticulé  $P^{CL}$  ;  
 le polymère réticulé  $P^{CL}$  présentant au moins :
    - une unité de répétition A, et
    - 15 ▪ une unité réticulante  $U^{CL}$  ;
 l'unité de répétition A comprenant une chaîne pendante  $C^P$  contenant au moins un groupement cationique  $Z^2$  dont le contre ion  $X^2$  est choisi dans le groupe comprenant le bis(trifluorosulfonyl)imidure (TFSI) ; bis(fluorosulfonyl)imidure (FSI) ; hexafluorophosphate ( $PF_6$ ) ; tétrafluoroborate ( $BF_4$ ) ; iodure (I) ;  
 20 dicyanamide (DCA) ; et tétraborocyanide ( $B(CN)_4$ ) ;  
 le polymère réticulé  $P^{CL}$  comprenant 0.25 à 40% d'unité réticulante  $U^{CL}$ , par rapport au nombre total d'unités A et  $U^{CL}$  ;  
 le rapport massique  $P^{CL}/Z^1X^1$  étant compris entre 0.1 et 4.
- 25 2. Gel selon la revendication 1, *caractérisé* en ce que  $Z^2$  est choisi dans le groupe comprenant les imidazolium ; les pyridiniums ; les ammoniums cycliques ; les ammoniums acycliques ; et les phosphoniums.
3. Gel selon l'une des revendications 1 ou 2, *caractérisé* en ce que l'unité  
 30 réticulante  $U^{CL}$  est un groupement hydrocarboné en  $C_{10}$ - $C_{18}$ , comprenant entre 0 et 10 hétéroatomes.

4. Gel selon l'une des revendications 1 à 3, *caractérisé* en ce que l'unité réticulante  $U^{CL}$  comprend au moins un groupement cationique  $Z^3$  ayant pour contre ion  $X^3$  ;  
 $X^3$  étant choisi dans le groupe comprenant bis(trifluorosulfonyl)imidure (TFSI) ; bis(fluorosulfonyl)imidure (FSI) ; hexafluorophosphate ( $PF_6$ ) ;  
 5 tétrafluoroborate ( $BF_4$ ) ; iodure ( $I^-$ ) ; dicyanamide (DCA) ; et tétraborocyanide ( $B(CN)_4$ ) ;  
 $Z^3$  étant choisi dans le groupe comprenant les imidazolium ; les pyridinium ; les ammoniums cycliques ; les ammoniums acycliques ; et les phosphoniums.
- 10 5. Gel selon l'une des revendications 1 à 4, *caractérisé* en ce que l'unité de répétition A correspond à la formule  $-CR^1R^2-CR^3(C^P)-$ ,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  étant indépendamment l'un de l'autre un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle en  $C_1-C_{10}$ .
- 15 6. Gel selon l'une des revendications 1 à 5, *caractérisé* en ce que la chaîne pendante  $C^P$  est constituée d'un groupement  $Z^2$  et d'un groupement hydrocarboné en  $C_1-C_{10}$  comprenant entre 0 et 4 hétéroatomes.
- 20 7. Gel selon l'une des revendications 1 à 6, *caractérisé* en ce que  
 -  $X^1 = X^2$  et/ou  $Z^1 = Z^2$  ;  
 - l'unité A de répétition correspond à la formule  $-CH_2-CH(C^P)-$  dans laquelle la chaîne pendante  $C^P$  est le groupement  $C(=O)-O-(CH_2)_2-Z^2$  ;  
 - l'unité réticulante  $U^{CL}$  est un groupement hydrocarboné en  $C_{12}-C_{16}$   
 25 comprenant 8 hétéroatomes et deux groupements cationiques.
8. Gel selon l'une des revendications 1 à 7, *caractérisé* en ce qu'il comprend, par rapport à sa masse totale :  
 - entre 90 et 40 % de liquide ionique  $Z^1X^1$ , avantageusement entre 80 et  
 30 50% ;  
 - entre 10 et 60% de polymère réticulé  $P^{CL}$ , avantageusement entre 20 et 50%.
- 35 9. Procédé de fabrication du gel selon l'une des revendications 1 à 8, comprenant une étape de mise en contact entre un liquide ionique  $Z^1X^1$  et un réseau polymère RP d'au moins un polymère réticulé  $P^{CL}$ , le polymère  $P^{CL}$  étant réticulé en présence du liquide ionique  $Z^1X^1$ .

- 5
10. Procédé de fabrication du gel selon l'une des revendications 1 à 8, comprenant une étape de mise en contact entre un liquide ionique  $Z^1X^1$  et un réseau polymère RP d'au moins un polymère réticulé  $P^{CL}$ , le polymère  $P^{CL}$  étant réticulé préalablement à l'étape de mise en contact.
  11. Utilisation du gel électrolyte selon l'une des revendications 1 à 8 en tant qu'électrolyte dans une batterie lithium-ion, ou dans une pile à combustible à membrane échangeuse de protons, ou dans une cellule solaire à colorant.

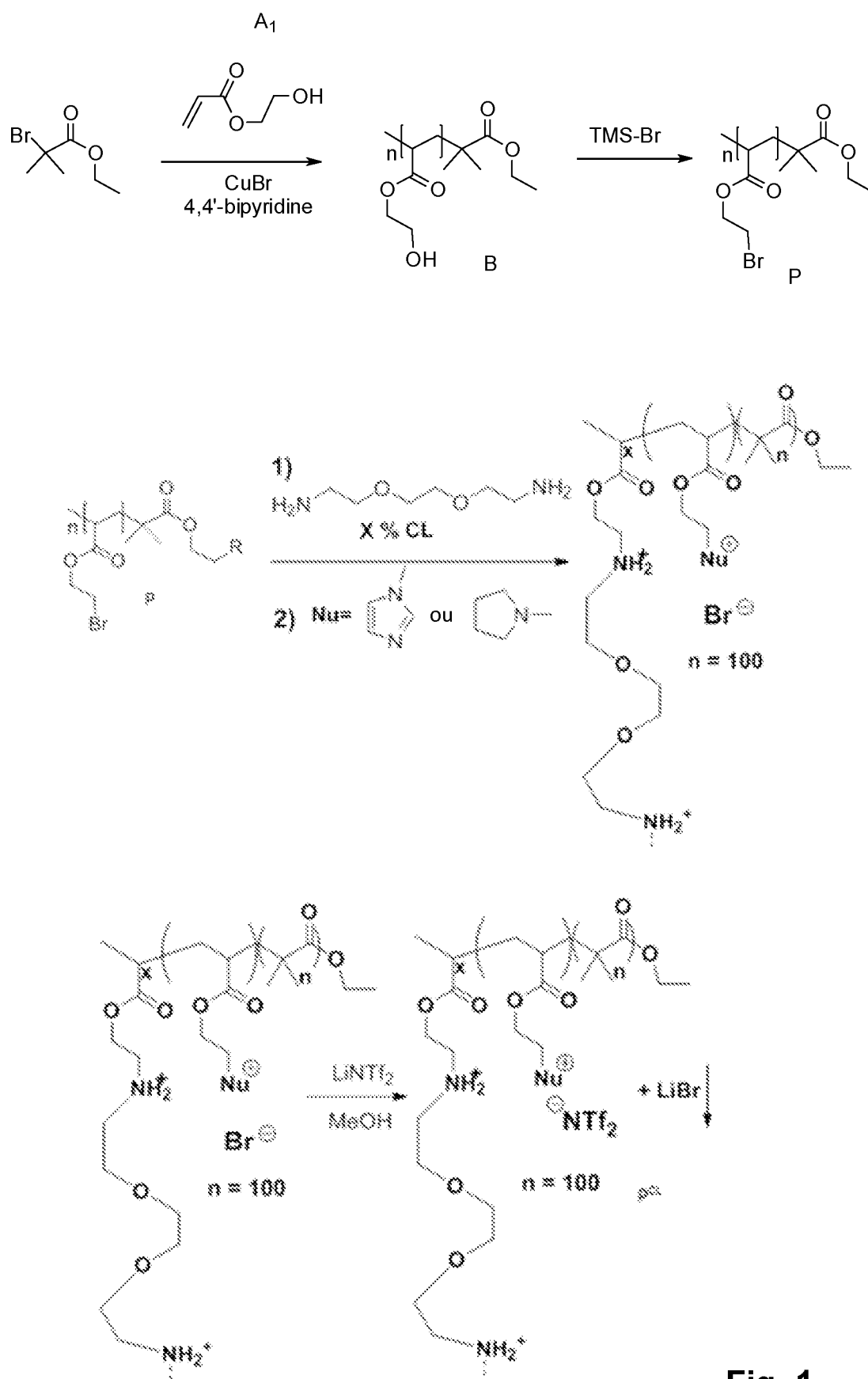


Fig. 1

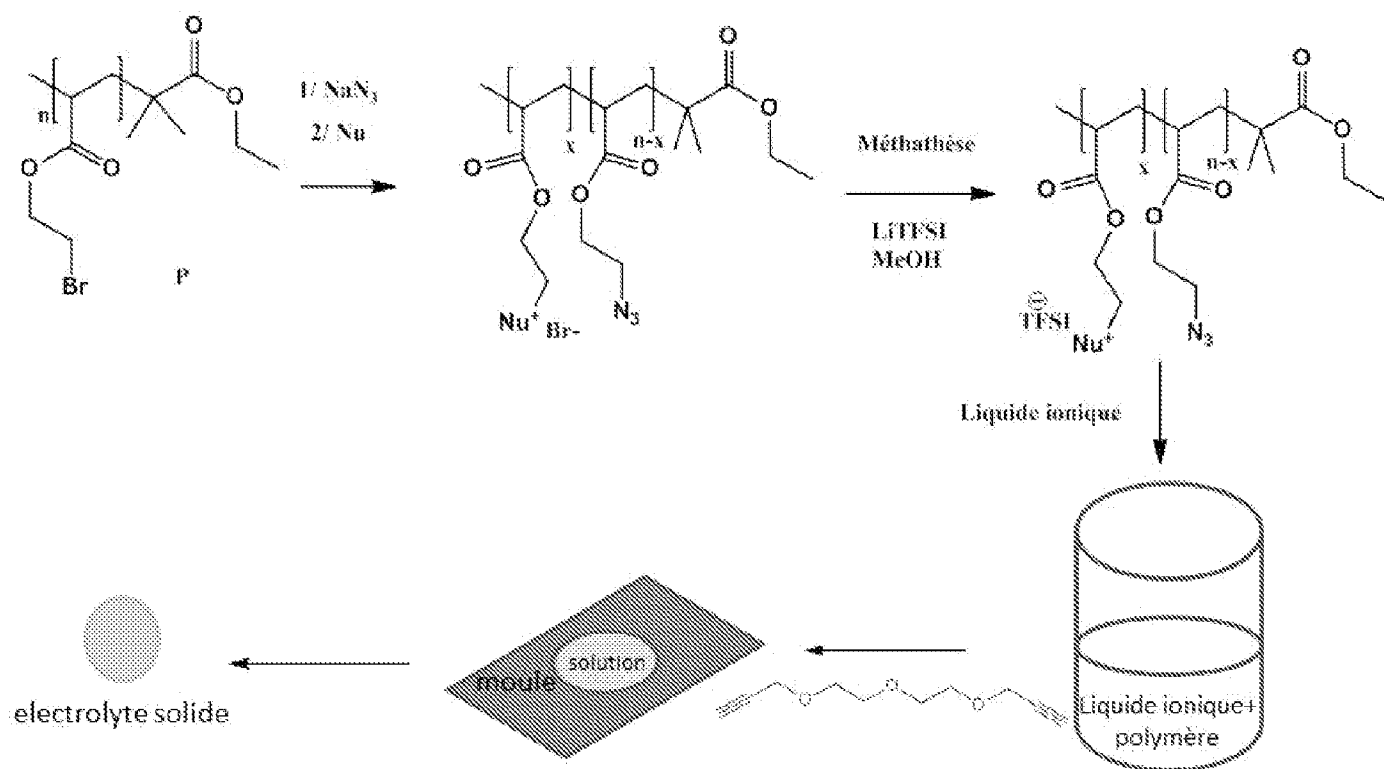


Fig. 2

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/FR2016/051235

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. H01M8/102 H01M10/0525 H01M10/0565  
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
H01M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | Relevant to claim No. |
|-----------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| X         | <p>KOZO MATSUMOTO ET AL: "Preparation of networked polymer electrolytes by copolymerization of a methacrylate with an imidazolium salt structure and an ethyleneglycol dimethacrylate in the presence of lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide", POLYMER BULLETIN, SPRINGER, BERLIN, DE, vol. 66, no. 6, 4 June 2010 (2010-06-04), pages 779-784, XP019888379, ISSN: 1436-2449, DOI: 10.1007/S00289-010-0311-0 the whole document</p> <p>-----</p> <p>-/--</p> | 1-11                  |



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

## \* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 August 2016

Date of mailing of the international search report

31/08/2016

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Koessler, Jean-Luc

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2016/051235

| C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |                       |
|------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| Category*                                            | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | Relevant to claim No. |
| X                                                    | OGIHARA W ET AL: "Effect of cation structure on the electrochemical and thermal properties of ion conductive polymers obtained from polymerizable ionic liquids",<br>ELECTROCHIMICA ACTA, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, BARKING, GB,<br>vol. 51, no. 13, 5 March 2006 (2006-03-05), pages 2614-2619, XP028027288,<br>ISSN: 0013-4686, DOI:<br>10.1016/J.ELECTACTA.2005.07.043<br>[retrieved on 2006-03-05]<br>the whole document | 1-11                  |
| A                                                    | -----<br>US 2015/010849 A1 (ELABD YOSSEF A [US] ET AL) 8 January 2015 (2015-01-08)<br>the whole document<br>-----                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | 1-11                  |

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2016/051235

| Patent document<br>cited in search report | Publication<br>date | Patent family<br>member(s) | Publication<br>date |
|-------------------------------------------|---------------------|----------------------------|---------------------|
| US 2015010849 A1                          | 08-01-2015          | CN 104981426 A             | 14-10-2015          |
|                                           |                     | EP 2969917 A2              | 20-01-2016          |
|                                           |                     | US 2014088207 A1           | 27-03-2014          |
|                                           |                     | US 2015010849 A1           | 08-01-2015          |
|                                           |                     | WO 2014043083 A2           | 20-03-2014          |
| -----                                     |                     |                            |                     |

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2016/051235

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |                                                  |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------|
| <b>A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE</b><br>INV. H01M8/102 H01M10/0525 H01M10/0565<br>ADD.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |                                                  |
| Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |                                                  |
| <b>B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE</b><br>Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)<br>H01M                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |                                                  |
| Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |                                                  |
| Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)<br>EPO-Internal, WPI Data                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |                                                  |
| <b>C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |                                                  |
| Catégorie*                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | no. des revendications visées                    |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | KOZO MATSUMOTO ET AL: "Preparation of networked polymer electrolytes by copolymerization of a methacrylate with an imidazolium salt structure and an ethyleneglycol dimethacrylate in the presence of lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide", POLYMER BULLETIN, SPRINGER, BERLIN, DE, vol. 66, no. 6, 4 juin 2010 (2010-06-04), pages 779-784, XP019888379, ISSN: 1436-2449, DOI: 10.1007/S00289-010-0311-0<br>le document en entier<br><div style="text-align: center;">-----<br/>-/--</div>                                                                                                                                                                                                                                                                                            | 1-11                                             |
| <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents         </div> <div style="width: 45%;"> <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe         </div> </div>                                                                                                                                                                                                                                                                    |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |                                                  |
| * Catégories spéciales de documents cités:                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |                                                  |
| "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent<br>"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date<br>"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)<br>"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens<br>"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée | "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention<br>"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément<br>"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier<br>"&" document qui fait partie de la même famille de brevets |                                                  |
| Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |                                                  |
| 17 août 2016                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 31/08/2016                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |                                                  |
| Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale<br>Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2<br>NL - 2280 HV Rijswijk<br>Tel. (+31-70) 340-2040,<br>Fax: (+31-70) 340-3016                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | Fonctionnaire autorisé<br><br>Koessler, Jean-Luc |

| C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |                               |
|-------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------|
| Catégorie*                                      | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | no. des revendications visées |
| X                                               | <p>OGIHARA W ET AL: "Effect of cation structure on the electrochemical and thermal properties of ion conductive polymers obtained from polymerizable ionic liquids",<br/>ELECTROCHIMICA ACTA, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, BARKING, GB,<br/>vol. 51, no. 13, 5 mars 2006 (2006-03-05),<br/>pages 2614-2619, XP028027288,<br/>ISSN: 0013-4686, DOI:<br/>10.1016/J.ELECTACTA.2005.07.043<br/>[extrait le 2006-03-05]<br/>le document en entier</p> <p>-----</p> | 1-11                          |
| A                                               | <p>US 2015/010849 A1 (ELABD YOSSEF A [US] ET AL) 8 janvier 2015 (2015-01-08)<br/>le document en entier</p> <p>-----</p>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | 1-11                          |

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2016/051235

| Document brevet cité<br>au rapport de recherche | Date de<br>publication | Membre(s) de la<br>famille de brevet(s) | Date de<br>publication |
|-------------------------------------------------|------------------------|-----------------------------------------|------------------------|
| US 2015010849 A1                                | 08-01-2015             | CN 104981426 A                          | 14-10-2015             |
|                                                 |                        | EP 2969917 A2                           | 20-01-2016             |
|                                                 |                        | US 2014088207 A1                        | 27-03-2014             |
|                                                 |                        | US 2015010849 A1                        | 08-01-2015             |
|                                                 |                        | WO 2014043083 A2                        | 20-03-2014             |
| -----                                           |                        |                                         |                        |