

(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
07 septembre 2018 (07.09.2018)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2018/158545 A1

(51) Classification internationale des brevets :

H01M 2/14 (2006.01) *H01M 4/1395* (2010.01)
H01M 2/16 (2006.01) *H01M 4/1397* (2010.01)
H01M 4/133 (2010.01) *H01M 4/62* (2006.01)
H01M 4/134 (2010.01) *H01M 10/052* (2010.01)
H01M 4/136 (2010.01) *H01M 10/0565* (2010.01)
H01M 4/1393 (2010.01) *H01M 4/36* (2006.01)

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, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR2018/050475

Publiée:

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

(22) Date de dépôt international :

01 mars 2018 (01.03.2018)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

1751725 03 mars 2017 (03.03.2017) FR

(71) Déposant : **ARKEMA FRANCE** [FR/FR] ; 420 rue d'Estienne d'Orves, 92700 COLOMBES (FR).

(72) Inventeurs : **NAVARRO, Christophe** ; 15 allée de Ségure, 64100 BAYONNE (FR). **GODILLOT, Gêrôme** ; 4, Chemin du Petit Pré, 64230 SAUVAGNON (FR). **KORZHENKO, Alexander** ; 47, Boulevard Alsace Lorraine, 64000 PAU (FR).

(74) Mandataire : **LE CROM, Christophe** ; 420, rue d'Estienne d'Orves, 92705 COLOMBES CEDEX (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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, 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,

(54) Title: POLYMER ELECTROLYTE COMPOSITION INTENDED TO BE USED IN A BATTERY

(54) Titre : COMPOSITION D'ELECTROLYTE POLYMERE DESTINEE A ETRE UTILISEE DANS UNE BATTERIE

(57) Abstract: The invention relates to a polymer electrolyte composition intended to be used in a battery which operates at a temperature below 50°C. This composition is characterized in that it comprises: - a thermoplastic polymer obtained by polymerization of at least one lactone and/or carbonate and/or lactide cyclic monomer, including, in the cyclic chain, a heteroatom chosen from oxygen, nitrogen, phosphorus or sulfur atoms and, - one or more lithium salt(s).

(57) Abrégé : L'invention concerne une composition d'électrolyte polymère destinée à être utilisée dans une batterie fonctionnant à une température inférieure à 50°C. Cette composition est caractérisée en ce qu'elle comprend : - un polymère thermoplastique obtenu par polymérisation d'au moins un monomère cyclique de type lactone et/ou carbonate et/ou lactide, incluant dans la chaîne cyclique, un hétéroatome choisi parmi les atomes d'oxygène, d'azote, de phosphore ou de soufre et, - un ou plusieurs sel(s) de Lithium.



WO 2018/158545 A1

COMPOSITION D'ELECTROLYTE POLYMERE DESTINEE A ETRE UTILISEE DANS UNE BATTERIE

[Domaine de l'invention]

[0001] La présente invention concerne le domaine des batteries au Lithium, et plus
5 particulièrement des batteries Lithium-polymère.

[0002] Plus particulièrement, l'invention se rapporte à une composition d'électrolyte
polymère destinée à être utilisée dans une telle batterie. L'invention se rapporte
également à un procédé de fabrication d'une telle composition. Cette composition est
notamment destinée à la réalisation d'une batterie Lithium-polymère. Plus
10 particulièrement, cette composition est destinée à la fabrication de la cathode d'une
telle batterie et peut également être utilisée pour la fabrication de l'anode et/ou du
séparateur d'une telle batterie. L'invention se rapporte donc en outre à une électrode
comprenant une telle composition d'électrolyte polymère, à un séparateur de batterie
comprenant une telle composition d'électrolyte polymère et à leurs procédés de
15 fabrication.

[Art antérieur]

[0003] Les batteries usuelles Lithium-ion, comprennent des électrolytes liquides
inflammables à base de solvants et de sels de Lithium. Face à l'utilisation croissante
de ce type de batteries dans le domaine des produits de consommation électroniques
20 tels que les ordinateurs, les tablettes ou les téléphones portables (smartphones), mais
aussi dans le domaine des transports avec notamment les véhicules électriques,
l'amélioration de la sécurité et la réduction du coût de fabrication de ces batteries au
Lithium sont devenues des enjeux majeurs.

[0004] Pour résoudre cette problématique, des batteries Lithium-polymère, comprenant
25 des électrolytes polymères solides, encore notés SPEs (acronyme anglo-saxon pour
« Solid Polymer Electrolytes »), en remplacement des électrolytes liquides
inflammables, sont étudiés depuis quelques années. Les électrolytes polymères
solides SPEs, sans solvant liquide, évitent ainsi l'utilisation de composants liquides
inflammables comme dans les batteries Li-ion conventionnelles et permettent la
30 réalisation de batteries plus fines et plus flexibles.

[0005] Malgré leur faible conductivité ionique intrinsèque, les SPEs ont montré un grand
potentiel à la fois pour des applications en petite dimensions, telles que des micro-

batteries tridimensionnelles par exemple et pour des applications de stockage d'énergie à grande échelle, comme pour les véhicules électriques.

[0006] Actuellement, les polymères utilisés comme polymères électrolytes solides les plus connus sont les polyéthers, tels que par exemple le poly(oxyde d'éthylène), encore noté POE. Cependant, ces polymères présentent l'inconvénient de cristalliser facilement, surtout à des températures proches de la température ambiante, ce qui a pour effet de réduire de manière très significative la conductivité ionique du polymère. C'est pourquoi, ces polymères ne permettent une utilisation de la batterie, dans laquelle ils sont insérés, qu'à une température minimum de 60°C. Or, il conviendrait de pouvoir utiliser une telle batterie à température ambiante et même à température négative. De plus, ces POE sont très hydrophiles et ont tendance à se plastifier, surtout en présence de sels de Lithium, ce qui diminue leur stabilité mécanique. Enfin, le monomère à base du poly(oxyde d'éthylène) est connu pour être létal par inhalation, rendant l'utilisation de ce produit dangereux pour la santé.

[0007] Les polycarbonates aliphatiques ont été étudiés comme matrice polymère hôte pour les SPEs, alternative aux polyéthers bien connus comme le poly(oxyde d'éthylène). Du fait de leur similarité moléculaire aux carbonates de petites masses molaires linéaires et cycliques, qui ont été largement utilisés comme électrolytes liquides, comme par exemple le carbonate d'éthylène, de propylène ou de diméthyle, les polycarbonates aliphatiques sont une alternative intéressante à ces électrolytes traditionnels. A cette fin, les carbonates cycliques peuvent être polymérisés par ouverture de cycle pour créer des carbonates macromoléculaires linéaires à l'état solide. De tels polymères de carbonate d'éthylène ont été préparés et utilisés avec succès comme électrolytes conducteurs d'ions lithium Li^+ , bien que la stabilité des carbonates cycliques à 5, comme le carbonate d'éthylène, font de ces derniers des candidats moins idéaux pour la polymérisation contrôlée. La polymérisation du carbonate d'éthylène s'accompagne en effet de décarboxylation, conduisant à un copolymère de carbonate et d'oxyde d'éthylène.

[0008] Par conséquent, pour obtenir un polymère qui soit bon conducteur ionique, même à température ambiante voire à basse température, typiquement à une température comprise entre +50°C et -50°C, pour l'obtention d'une batterie très performante, il faut d'une part abaisser au maximum son taux de cristallinité, afin qu'il ne puisse pas cristalliser à la température de fonctionnement de la batterie et altérer la

conductivité ionique et d'autre part, qu'il présente une température de transition vitreuse la plus faible possible et inférieure à la température de fonctionnement de la batterie afin qu'il ne présente pas un état vitreux, à la température de fonctionnement de la batterie, susceptible lui aussi d'affaiblir la conductivité ionique.

- 5 [0009] L'article de D. Brandell, Solid State Ionics 262 (2014) 738-742, décrit la préparation du poly(triméthylène carbonate), encore noté PTMC, par polymérisation en masse, par ouverture de cycle du monomère de triméthylène carbonate (TMC), amorcé par du di-octanoate d'étain. Le polymère obtenu présente une masse moléculaire de 368 000 g/mol, une dispersité de 1,36 et contient moins de 7 % de monomère résiduel.
- 10 Un tel polymère est amorphe et présente une température de transition vitreuse relativement basse, de -15°C. De même, dans l'article paru dans Journal of Power sources 298 (2015) 166-170, D. Brandell et al décrivent en outre que la copolymérisation de caprolactone avec du triméthylène carbonate permet l'obtention d'un polymère conducteur ionique amorphe, avec une température de transition
- 15 vitreuse basse, de -63,7°C. Cependant, les polymères décrits dans ces documents restent dangereux pour une utilisation en tant qu'électrolyte polymère solide pour batterie. En effet, la polymérisation est mal contrôlée, avec une dispersité supérieure à 1,3 et non quantitative, et la grande quantité de monomère résiduel présente un risque d'inflammabilité. De plus, le fait d'utiliser un composé métallique, le di-octanoate
- 20 d'étain, comme amorceur peut engendrer la présence de métal, dans le polymère obtenu, susceptible de provoquer des réactions indésirables lors de l'utilisation du polymère en tant qu'électrolyte polymère dans une batterie. Enfin, les polymères décrits dans ces deux documents présentent des masses moléculaires en nombre bien supérieures à 100 000 g/mol pour éviter des problèmes de stabilité mécanique,
- 25 notamment au niveau des électrodes, afin qu'elles ne se désolidarisent pas du collecteur de courant métallique. Or, plus le polymère est volumineux, c'est-à-dire de masse moléculaire élevée, plus c'est au détriment de la mobilité de ses chaînes, de sa température de transition vitreuse et de sa conductivité ionique.
- [0010] La demanderesse a par ailleurs développé des méthodes de polymérisation
- 30 sélectives, à caractère contrôlé et vivant permettant, par organocatalyse, l'obtention de polyesters et de polycarbonates pouvant être copolymérisés ou non. Dans ce cas, l'organo-catalyseur est organique, tel que l'AMS (Acide méthane sulfonique) ou l'HOTf (acide triflique), c'est-à-dire que la polymérisation a lieu sans l'introduction de dérivés

métalliques, tels que les sels d'étain. De plus, la réaction par organocatalyse peut avoir lieu en masse et ne nécessite pas d'étape supplémentaire de purification éventuelle pour l'élimination de sels métalliques.

[0011] L'acide méthane sulfonique (AMS) s'est montré très efficace dans la polymérisation de l' ϵ -caprolactone (ϵ -CL) ou le triméthylène carbonate (TMC), et l'acide trifluoromethane sulfonique (HOTf) est un catalyseur organique de choix pour réaliser la polymérisation contrôlée de la β -butyrolactone (BBL). Ces catalyseurs se sont montrés aussi très efficaces dans la préparation de copolymères statistiques et à blocs. Le document intitulé « Selective O-acyl ring-opening of β -butyrolactone catalyzed by trifluoromethane sulfonic acid : application to the preparation of well-defined block copolymers », A. Couffin et al, Polym. Chem., 2014, 5, 161-168, décrit plus particulièrement que l'acide trifluorométhane sulfonique, encore dénommé acide triflique et noté HOTf, est un catalyseur organique de choix pour réaliser la polymérisation contrôlée de la β -butyrolactone (BBL) en présence d'alcool. Ce catalyseur, l'HOTf, est à ce jour le seul catalyseur organique permettant la copolymérisation de la BBL avec d'autres monomères de type lactone ou carbonate.

[0012] Les demandes de brevet WO2008104723 et WO200810472 ainsi que l'article intitulé « organo-catalyzed ROP of ϵ -caprolactone : methanesulfonic acid competes with trifluoromethanesulfonic acid » Macromolecules 2008, Vol. 41, p. 3782-3784, ont notamment démontré l'efficacité de l'acide méthanesulfonique, noté « AMS », en tant que catalyseur de la polymérisation de l' ϵ -caprolactone. Ces documents décrivent également qu'en association avec un amorceur protique, de type alcool, l'AMS est capable de promouvoir la polymérisation contrôlée du monomère cyclique d' ϵ -caprolactone. En particulier, l'amorceur protique permet un contrôle fin des masses molaires moyennes ainsi que des extrémités de chaîne.

[0013] La demanderesse a donc cherché une solution pour réaliser une composition d'électrolyte polymère solide présentant une conductivité ionique satisfaisante même à basse température, c'est-à-dire à température ambiante et même à une température négative, typiquement à une température comprise entre +50°C et -50°C.

[Problème technique]

[0014] L'invention a donc pour but de remédier à au moins un des inconvénients de l'art antérieur. L'invention vise notamment à proposer une composition d'électrolyte polymère présentant une conductivité ionique satisfaisante même à basse température, typiquement inférieure à 50°C et pouvant aller jusqu'à -50°C.

[0015] Pour cela, le polymère de la composition doit présenter une cristallinité la plus faible possible et une température de transition vitreuse inférieure à la température de fonctionnement de la batterie à laquelle il est destiné.

[0016] La composition d'électrolyte polymère doit en outre permettre de réaliser des électrodes présentant une stabilité mécanique, et plus particulièrement une stabilité dimensionnelle, satisfaisante afin d'éviter une perte de cohésion et une perte d'adhésion sur le collecteur de courant métallique.

[0017] La composition d'électrolyte polymère doit en outre permettre de réaliser un séparateur présentant une stabilité électrochimique satisfaisante lorsqu'il est soumis à une différence de potentiel.

[0018] L'invention vise en outre à proposer un procédé de synthèse d'une telle composition qui soit simple et rapide à mettre en œuvre, peu coûteux, permettant d'éviter l'utilisation de métal susceptible d'entraîner des réactions indésirables, anhydre pour écarter tout risque de dégradation et permettant l'obtention d'un polymère avec le moins de monomère résiduel possible afin d'écarter tout risque d'inflammation.

[Brève description de l'invention]

[0019] De manière surprenante, il a été découvert, qu'une composition d'électrolyte polymère destinée à être utilisée dans une batterie fonctionnant à une température inférieure à 50°C, ladite composition étant caractérisée en ce qu'elle comprend :

- un polymère thermoplastique obtenu par polymérisation d'au moins un monomère cyclique de type lactone, carbonate ou lactide, incluant dans la chaîne cyclique, un hétéroatome choisi parmi les atomes d'oxygène, d'azote, de phosphore ou de soufre et
- un ou plusieurs sel(s) de Lithium,

présente une conductivité ionique satisfaisante dans une large gamme de température allant de -50°C à +50°C.

[0020] Selon d'autres caractéristiques optionnelles de cette composition :

- le polymère thermoplastique présente une masse moléculaire en nombre inférieure ou égale à 100 000 g/mol, de préférence inférieure à 50000 g/mol et de manière davantage préférée inférieure à 20000 g/mol et un indice de dispersité inférieur à 2, de préférence inférieur à 1,5 et de manière davantage préférée inférieur à 1,3;
- le monomère cyclique à la base du polymère thermoplastique est un monomère de type lactone comprenant une β -, γ -, δ - ou ϵ -lactone saturée ou insaturée, substituée ou non substituée, comportant de 4 à 12 atomes de carbone;
- le monomère cyclique à la base du polymère thermoplastique est choisi parmi les monomères suivants : l' ϵ -caprolactone, la δ -valérolactone, la β -butyrolactone et la γ -butyrolactone ;
- le polymère thermoplastique est un copolymère obtenu par copolymérisation dudit monomère cyclique avec au moins un autre co-monomère ;
- le co-monomère est choisi parmi au moins l'un des monomères suivants : les lactones telles que la δ -décalactone, la 4-n-pentyl- ϵ -caprolactone, la β -butyrolactone et la 4-phényl- ϵ -caprolactone ; ou les carbonates tels que les éthylènes carbonates et le triméthylène carbonate ;
- le polymère thermoplastique est un copolymère statistique ou à blocs ;
- lorsque le polymère thermoplastique est un copolymère à blocs, il est choisi parmi les copolymères suivants : Polystyrène-*blocc*-poly(triméthylène carbonate) (PS-*b*-PTMC) ou le polystyrène-*blocc*-poly(ϵ -caprolactone-*co*-triméthylène carbonate) (PS-*b*-(PCL-*co*-PTMC)) ;
- le sel de lithium est choisi parmi l'un au moins des sels suivants : Lithium hexafluorophosphate (LiPF_6) ; Lithium perchlorate (LiClO_4) ; Lithium hexafluoroarsenate (LiAsF_6) ; Lithium tétrafluoroborate (LiBF_4) ; Lithium 4,5-dicyano-2-(trifluorométhyl)imidazol-1-ide (LiTDI) ; Lithium bis(fluorosulfonyl)imide (LiFSI) ; Lithium bis-trifluoromethanesulfonimide (LiTFSI) ; Lithium N-fluorosulfonyl-trifluoromethansulfonamide (Li-FTFSI) ; Lithium tris(fluorosulfonyl)méthide (Li-FSM) ; Lithium bis(perfluoroethylsulfonyl)imide (LiBETI) ; Lithium bis-(oxalato)borate (LiBOB) ; Lithium difluoro(oxalato)borate (LiDFOB) ; Lithium 3-polysulfide sulfolane (LiDMDO) ;

- la composition comprend entre 70 et 95% massique, de préférence entre 80 et 90% massique de (co)polymère thermoplastique et entre 5 et 30% massique, de préférence entre 10 et 20% massique de sel de Lithium ;
- la composition comprend en outre des additifs choisis parmi l'un au moins des additifs suivants : vinylène carbonate (VC) ; fluoroéthylène carbonate (FEC).

[0021] L'invention se rapporte en outre à un séparateur pour batterie Lithium-polymère, disposé entre une anode et une cathode, ledit séparateur étant caractérisé en ce qu'il comprend un support en matériau non tissé imprégné d'une composition d'électrolyte polymère telle que décrite ci-dessus.

10 [0022] Selon d'autres caractéristiques optionnelles de ce séparateur :

- le support en matériau non tissé est en fibres porteuses d'au moins une fonction terminale hydroxy ou thiol, aptes à former un macro-amorceur dans la polymérisation du (co)polymère thermoplastique de ladite composition d'électrolyte polymère ;
- le support non tissé est choisi parmi des polyoléfines, telles que le polyéthylène (PE) ou polypropylène (PP) ; les polymères fluorés, tels que le poly(fluorure de vinylidène) ses dérivés et ses copolymères ; les polymères bio-sourcés, tels que la cellulose, la lignine, ou des dérivés de polylactones.

15 [0023] L'invention se rapporte également à une électrode de batterie Lithium-polymère, caractérisée en ce qu'elle comprend ladite composition d'électrolyte polymère telle que décrite ci-dessus, un matériau actif, des additifs conducteurs et un collecteur de courant.

[0024] Selon d'autres caractéristiques optionnelles de cette électrode :

- elle comprend : entre 39 et 79 % massique de matériau actif, entre 0,15 et 5% massique d'additifs conducteurs, entre 20 à 60 % massique de ladite composition d'électrolyte polymère ;
- les additifs conducteurs sont choisis parmi au moins l'une des charges carbonées suivantes : noir de carbone ; nanotubes de carbone mono ou multi parois ; nanofibres de carbones, graphites ; graphènes ; fullerènes ; ou un mélange de celles-ci ;
- elle comprend entre 0,25 et 25 % massique d'additifs conducteurs par rapport à la masse de ladite composition d'électrolyte polymère, de préférence entre 0,6 % et 8% massique;

- elle comprend en outre un liant choisi parmi l'un au moins des liants suivants : poly(fluorure de vinylidène) (PVDF) et ses dérivés et copolymères ; carboxyméthylcellulose (CMC) ; caoutchouc styrène-butadiène (SBR) ; poly(oxyde d'éthylène) (POE) ; poly(oxyde de propylène) (POP) ; polyglycols ;
5 ou un mélange de ceux-ci ;
- l'électrode constitue une anode et le matériau actif est choisi parmi l'un au moins des matériaux suivants : Lithium métallique ; graphite ; oxyde lithié de titane (LTO) ; silicium ; composite de silicium carboné (Si-C) ; graphène, nanotubes de carbones mono ou multi-parois ; ou un mélange de ceux-ci ;
- 10 - le collecteur de courant d'une telle anode est en cuivre ou en carbone ;
- l'électrode constitue une cathode et le matériau actif est choisi parmi l'un au moins des matériaux suivants : oxyde, phosphate, silicate ou sulfate de lithium et de métaux de transition ; soufre ; ou un mélange de ceux-ci ;
- 15 - plus particulièrement, le matériau actif d'une telle cathode est choisi parmi l'un au moins des matériaux suivants : phosphate lithié de fer (LFP) ; oxyde lithié de nickel, manganèse et cobalt (NMC) ; oxyde lithié de nickel, cobalt et aluminium (NCA) ; oxyde lithié de manganèse (LMO) ; oxyde lithié de cobalt (LCO), du soufre ; ou un mélange de ceux-ci ;
- 20 - le matériau actif de la cathode peut en outre être revêtu d'une couche de carbone ;
- le collecteur de courant d'une telle cathode est en aluminium ou en carbone ;
- la composition d'électrolyte polymère constitutive de l'électrode n'est pas réticulée.

[0025] L'invention se rapporte aussi à un procédé de synthèse de la composition
25 d'électrolyte polymère telle que décrite ci-dessus, caractérisé en ce qu'il consiste à mélanger le(s) monomères à (co)polymériser, le ou les sel(s) de Lithium, un amorceur comprenant une fonction terminale hydroxy ou thiol, et un catalyseur organique.

[0026] L'invention se rapporte en outre à un procédé de fabrication d'une électrode telle
30 que décrite ci-dessus, caractérisé en ce qu'il consiste à mélanger par compoundage, à une température inférieure à 250°C, de préférence inférieure à 160°C, le matériau actif, les additifs conducteurs, et la composition d'électrolyte polymère, puis à mettre en forme l'électrode par extrusion et laminage sur une feuille métallique constitutive d'un collecteur de courant.

[0027] L'invention se rapporte également à un procédé de fabrication d'un séparateur tel que décrit ci-dessus, caractérisé en ce qu'il consiste à imprégner un support en matériau non tissé avec ladite composition d'électrolyte polymère, par une technique d'extrusion – couchage ;

- 5 [0028] Selon un autre mode de réalisation, ce procédé de fabrication du séparateur est caractérisé par le fait qu'il consiste à mélanger un sel de Lithium avec au moins un monomère cyclique de type lactone, carbonate ou lactide, incluant dans la chaîne cyclique, un hétéroatome choisi parmi les atomes d'oxygène, d'azote, de phosphore ou de soufre, un support en matériau non tissé à base de fibres comprenant des
10 fonctions hydroxy ou thiol aptes à servir de macro-amorceur de polymérisation du (des) monomère(s), et un catalyseur organique et à mettre en forme le complexe obtenu de fibres-polymère-électrolyte par extrusion et laminage.

- [0029] Enfin, l'invention se rapporte à une batterie Lithium comprenant un empilement de couches, ledit empilement comprenant une anode, une cathode et un séparateur,
15 ladite batterie étant caractérisée en ce qu'au moins une de ses différentes couches comprend, dans sa composition, une composition d'électrolyte polymère telle que décrite ci-dessus.

- [0030] Une telle batterie Lithium peut en outre comprendre une anode constituée de Lithium métal et d'un collecteur de courant, et un séparateur constitué d'une céramique
20 conductrice ionique.

[0031] D'autres particularités et avantages de l'invention apparaîtront à la lecture de la description suivante, faite à titre d'exemple illustratif et non limitatif, en référence à la Figure 1 qui représente schématiquement une batterie Lithium-polymère.

[Description détaillée de l'invention]

- 25 [0032] Le terme « monomère » tel qu'utilisé se rapporte à une molécule qui peut subir une polymérisation.

[0033] Le terme « polymérisation » tel qu'utilisé se rapporte au procédé de transformation d'un monomère ou d'un mélange de monomères en un polymère.

- [0034] On entend par « bloc copolymère » ou « bloc », un polymère regroupant
30 plusieurs unités monomères de plusieurs types, ou d'un même type.

[0035] On entend par « copolymère à blocs », un polymère comprenant au moins deux blocs tels que définit ci-dessus, les deux blocs étant différents l'un de l'autre et présentant un paramètre de ségrégation de phase tel qu'ils ne sont pas miscibles et se

séparent en nano-domaines à une température inférieure à la température de dégradation du copolymère à blocs.

[0036] Le terme « miscibilité » utilisé ci-dessus s'entend de la capacité de deux composés à se mélanger totalement pour former une phase homogène.

5 [0037] Au sens de l'invention, on entend par « matériau actif » d'une électrode, tout matériau permettant d'assurer l'échange des ions Lithium.

[0038] La Figure 1 représente, de manière très schématique, une batterie Lithium-polymère. Une telle batterie comprend un empilement de couches 10, 15, 20. Ces couches forment respectivement deux électrodes 10, 20, chacune d'elles étant en
10 contact avec un séparateur 15 disposé entre les deux électrodes 10, 20. Le séparateur 15 isole électriquement les électrodes 10, 20 l'une de l'autre, mais laisse passer les ions Lithium d'une électrode à l'autre. Lors de la charge de la batterie, les ions Lithium migrent de l'électrode positive (la cathode) référencée 20 sur la Figure 1, vers l'électrode négative (l'anode) référencée 10 sur la Figure 1 à travers le séparateur 15.
15 A l'inverse, lors de la décharge, les ions lithium migrent de l'anode 10 vers la cathode 20 à travers le séparateur 15. L'électrode positive cathode 20 comprend une feuille d'aluminium 21, formant le collecteur de courant de la cathode, et une couche 22 comprenant des matériaux constitutifs de l'électrode et permettant notamment d'assurer l'échange des ions Lithium et d'améliorer la conductivité électronique de l'électrode.
20 L'électrode négative anode 10 quant à elle, comprend une feuille de cuivre 11, formant le collecteur de courant de l'anode, et une couche 12 comprenant des matériaux constitutifs de l'électrode et permettant notamment d'assurer l'échange des ions Lithium et d'améliorer la conductivité électronique de l'électrode. Le séparateur 15 comprend un matériau support formant membrane. L'une au moins de ces couches 10, 15, 20 comprend avantageusement une composition d'électrolyte polymère selon l'invention. Ainsi, au moins la cathode 20 de la batterie, par exemple, comprend dans sa composition, une telle composition d'électrolyte polymère. Le séparateur 15 peut lui aussi comprendre la composition d'électrolyte polymère selon l'invention. Dans un autre mode de réalisation, le séparateur 15 peut être constitué d'une céramique
25 conductrice ionique, telle qu'il en existe sur le marché, à base d'oxydes de métaux. L'anode peut dans ce cas être par exemple constituée de Lithium métal et d'un collecteur de courant. A la place des feuilles métalliques, les collecteurs de courant des électrodes peuvent également être formés par une couche de carbone

Concernant la composition d'électrolyte polymère

[0039] De manière avantageuse, la composition d'électrolyte polymère comprend :

- un polymère thermoplastique obtenu par polymérisation d'au moins un monomère cyclique de type lactone, carbonate ou lactide, incluant dans la chaîne cyclique, un hétéroatome choisi parmi les atomes d'oxygène, d'azote, de phosphore ou de soufre et
- un ou plusieurs sel(s) de Lithium.

[0040] Les hétéroatomes d'oxygène, d'azote, de phosphore et de soufre de la chaîne cyclique présentent une électronégativité suffisante pour permettre d'assurer la mobilité des ions Lithium dans la composition obtenue après polymérisation.

[0041] Le monomère cyclique à la base du polymère thermoplastique est de préférence un monomère de type lactone comprenant une β -, γ -, δ - et ϵ -lactone saturée ou insaturée, substituée ou non substituée, comportant de 4 à 12 atomes de carbone, telle que par exemple l' ϵ -caprolactone, la δ -valérolactone, la β -butyrolactone et la γ -butyrolactone. De manière davantage préférée, le monomère cyclique à la base du polymère thermoplastique constitutif de la composition d'électrolyte polymère est l' ϵ -caprolactone.

[0042] Le polymère thermoplastique constitutif de la composition d'électrolyte polymère peut avantageusement être obtenu par polymérisation contrôlée en présence éventuelle d'un autre co-monomère permettant d'empêcher la cristallisation à la température d'utilisation du polymère ainsi modifié.

[0043] Dans ce cas, les co-monomères doivent alors répondre à différents critères tels que :

- une réactivité comparable entre eux, en vue de former des copolymères aléatoires ou, du moins, une réactivité suffisamment proche pour éviter la formation de groupements de type bloc au sein de la chaîne de copolymère et pouvant induire une cristallisation,
- la présence d'une modification structurale importante afin d'empêcher la cristallisation du copolymère, pour une teneur minimum de co-monomère introduit,
- l'homopolymère correspondant au co-monomère permettant d'empêcher la cristallisation à la température d'utilisation du polymère modifié, est amorphe afin de s'affranchir de la formation d'un réseau cristallin,

- le (co)polymère obtenu conserve un caractère thermoplastique, c'est à dire une absence de réticulation chimique, et un caractère amorphe, c'est-à-dire non vitreux, à la température d'utilisation du polymère ainsi modifié.

[0044] Les co-monomères choisis pour annihiler la cristallisation des polymères semi-cristallins, et notamment des polylactones semi-cristallins, sont choisis parmi l'un au moins des monomères suivants:

- les lactones, de préférence la δ -décalactone, la 4-n-pentyl- ϵ -caprolactone, la β -butyrolactone et la 4-phényl- ϵ -caprolactone ; ou
- les carbonates, plus particulièrement les éthylènes carbonate, qui présentent un caractère amorphe et une température de transition vitreuse de l'homopolymère comprise entre 10 et 20°C, ou le triméthylène carbonate, qui présente un caractère amorphe et une température de transition vitreuse de l'homopolymère égale à - 15°C. Le triméthylène carbonate est préféré pour une utilisation dans la présente invention.

[0045] De préférence, le rapport molaire entre les co-monomère, c'est-à-dire le rapport entre le monomère cyclique / le co-monomère ajouté, pour empêcher la cristallisation du polymère ainsi modifié à la température d'utilisation, est compris entre 6/1 et 3/1, de préférence entre 6/1 et 4/1.

[0046] Le (co)polymère constitutif de la composition d'électrolyte polymère présente l'avantage de posséder une cristallinité très faible voire nulle. De préférence, le taux de cristallinité global du polymère est inférieur à 5% à la température d'utilisation dans la batterie et de manière davantage préférée, il est nul.

[0047] Le (co-)polymère constitutif de la composition d'électrolyte polymère selon l'invention présente en outre l'avantage de posséder une température de transition vitreuse T_g bien inférieure à la température ambiante, si bien que la composition d'électrolyte polymère peut être utilisée dans une batterie fonctionnant à une température inférieure à 50°C, de préférence à température ambiante, de l'ordre de 20°C, et pouvant fonctionner à des températures basses et négatives jusqu'à -50°C.

[0048] Le copolymère thermoplastique de constitution de la composition d'électrolyte polymère peut être un copolymère statistique ou à blocs. De préférence, c'est un copolymère statistique.

[0049] Dans le cas où un compromis de propriétés est recherché, tel qu'il faille sacrifier une partie de la conductivité ionique pour augmenter les propriétés mécaniques de la

composition d'électrolyte polymère, le polymère thermoplastique de constitution de ladite composition peut alors être un copolymère à blocs comprenant au moins un bloc conducteur ionique. Dans ce cas, le copolymère à blocs est par exemple choisi parmi les copolymères suivants : le Polystyrène-*bloc*-poly(triméthylène carbonate) (PS-*b*-PTMC) ou le polystyrène-*bloc*-poly(ϵ -caprolactone-co-triméthylène carbonate) (PS-*b*-(PCL-co-PTMC)).

[0050] Afin de conserver une facilité de mise en œuvre et une bonne conductivité ionique, la demanderesse a observé qu'il était préférable de travailler avec des (co)polymères non réticulés, de masses moléculaires moyennes en nombre, pour le polymère conducteur ionique, inférieures à 100 000 g/mol. De préférence, la masse moléculaire en nombre du polymère conducteur ionique est inférieure à 50 000 g/mol et de manière davantage préférée, elle est inférieure à 20 000 g/mol. Le (co)polymère présente en outre un indice de dispersité inférieur à 2, de préférence inférieur à 1,5 et de manière davantage préférée inférieur à 1,3.

[0051] De préférence la composition comprend entre 70 et 95% massique, de manière davantage préférée entre 80 et 90% massique, de (co)polymère thermoplastique et entre 5 et 30% massique, de manière davantage préférée entre 10 et 20% massique, de sel de Lithium..

[0052] Le sel de lithium est avantageusement choisi parmi l'un au moins des sels suivants : Lithium hexafluorophosphate (LiPF_6) ; Lithium perchlorate (LiClO_4) ; Lithium hexafluoroarsenate (LiAsF_6) ; Lithium tétrafluoroborate (LiBF_4) ; Lithium 4,5-dicyano-2-(trifluorométhyl)imidazol-1-ide (LiTDI) ; Lithium bis(fluorosulfonyl)imide (LiFSI) ; Lithium bis-trifluoromethanesulfonimide (LiTFSI) ; Lithium N-fluorosulfonyl-trifluoromethanesulfonamide (Li-FTFSI) ; Lithium tris(fluorosulfonyl)méthide (Li-FSM) ; Lithium bis(perfluoroethylsulfonyl)imide (LiBETI) ; Lithium bis-(oxalato)borate (LiBOB) ; Lithium difluoro(oxalato)borate (LiDFOB) ; Lithium 3-polysulfide sulfolane (LiDMDO).

[0053] La composition d'électrolyte polymère peut en outre comprendre des additifs choisis parmi l'un au moins des additifs suivants : vinylène carbonate (VC) ; fluoroéthylène carbonate (FEC) ou tout autre additif connu tel que décrit dans le document de S.S Zhang, Journal of Power Sources, 162 (2006) p.1379 - 1394.

[0054] De manière avantageuse, le (co)polymère thermoplastique, constitutif de la composition d'électrolyte polymère, est obtenu par organo-catalyse, par réaction de polymérisation en masse par ouverture de cycle (ROP pour « Ring Opening

Polymerization »), en utilisant un amorceur porteur d'au moins une fonction terminale hydroxy ou thiol et un catalyseur organique.

[0055] Les sels de Li sont stables thermiquement à des températures supérieures à 100°C. Ils peuvent donc être associés avec le (co)polymère thermoplastique, avant l'étape de polymérisation, par voie de compoundage. Le compoundage consiste à mélanger intimement, en fondu, le(s) monomère(s) à (co-)polymériser, le sel d'électrolyte, un amorceur comprenant une fonction terminale hydroxy ou thiol et l'organo-catalyseur. Suite à la polymérisation en masse du (co)polymère, on obtient la composition d'électrolyte polymère. Dans une variante de réalisation, le sel de Lithium peut être rajouté pendant l'étape de polymérisation. Le conditionnement dans des réservoirs étanches permet la conservation optimale de la composition d'électrolyte polymère avant son utilisation.

[0056] Un tel procédé de fabrication de la composition d'électrolyte polymère est très simple, rapide et peu coûteux. En effet, il permet de s'affranchir de l'étape très coûteuse de purification puisqu'il n'utilise pas de catalyseur métallique. Du fait de ce procédé par organo-catalyse, le polymère est donc exempt de métal susceptible d'entraîner des réactions indésirables. De plus, le procédé se déroule en condition anhydre, si bien que tout risque de dégradation est évité. En fin de polymérisation, le sel de lithium est protégé de l'humidité par la matrice (co)polymère.

[0057] Le procédé de polymérisation peut avoir lieu en solution, en masse, en réacteur batch ou continu ou même par extrusion réactive du ou des monomères pour conduire au polymère.

[0058] Enfin, la réaction de polymérisation étant avantageusement contrôlée, on obtient un contrôle de l'architecture du (co)polymère thermoplastique pouvant garantir une parfaite reproductibilité des performances, notamment avec l'absence de très petites chaînes pouvant migrer et détériorer les propriétés de la composition d'électrolyte polymère au cours du temps.

[0059] Dans le cadre de ses recherches, la demanderesse s'est particulièrement intéressée au comportement de copolymères comprenant un polyester de type polycaprolactone (PCL). Le PCL est un polymère semi-cristallin à température de fusion T_m modérée (60°C) et à basse température de transition vitreuse T_g (-60°C). La demanderesse a découvert que lorsque la polycaprolactone est rendue amorphe par copolymérisation aléatoire de l' ϵ -caprolactone avec un monomère de nature proche,

une bonne conductivité ionique est obtenue même à température ambiante ou à basse température.

[0060] Par « monomère de nature proche de l' ϵ -CL », on entend un monomère de type ϵ -lactone monosubstitué ou δ -lactone monosubstitué. De manière avantageuse, le PCL
5 amorphe est donc formé à partir de ϵ -caprolactone et d'au moins un autre co-monomère choisi parmi des ϵ - ou δ - lactones substituées par des groupements aryles ou alkyles. Parmi ces monomères de nature proche, la demanderesse a ainsi découvert que l'inhibition de la cristallinité dans des copolymères comprenant de la PCL par copolymérisation aléatoire de la ϵ -CL avec un autre co-monomère tel que le
10 4-Phényl-caprolactone, noté 4-Ph- ϵ -CL dans la suite de la description, ou le 4-n-pentyl-caprolactone, avec un taux molaire du co-monomère de 4-Ph- ϵ -CL ou de 4-n-pentyl-caprolactone peu élevé, de l'ordre de 15 à 20% seulement, permet l'obtention de copolymères capables de donner un matériau électrolyte polymère solide à température ambiante avec une bonne conductivité ionique pour des applications
15 batteries. Les co-monomère de caprolactone et de 4-Phényl-caprolactone ou de 4-n-pentyl-caprolactone, permettent ainsi de former un copolymère statistique respectivement de Poly(4-Phényl-caprolactone-co-caprolactone), noté par la suite P(4-Ph- ϵ -CL – r- ϵ -CL), ou de Poly (caprolactone-co-4-n-pentyl-caprolactone).

[0061] Parmi les monomères de carbonate, la demanderesse a découvert que
20 l'inhibition de la cristallinité dans les copolymères comprenant de la PCL par copolymérisation aléatoire de la ϵ -CL avec un autre co-monomère tel que le triméthylène carbonate (TMC), avec un taux molaire de TMC peu élevé, de l'ordre de 15 à 20%, permet également l'obtention de copolymères capables de donner un matériau électrolyte polymère solide à température ambiante avec une bonne
25 conductivité ionique pour applications batteries.

[0062] Par ailleurs, l'application du procédé d'organo-catalyse développé par la demanderesse, à l'ouverture de cycles de type carbonates, lactones ou lactides, permet l'obtention de polymères sans réaction parasite de décarboxylation, ce qui est
30 bénéfique à la stabilité de la chaîne de polymère et à son utilisation en tant qu'électrolyte polymère solide.

[0063] La conductivité ionique est d'autant plus élevée que la mesure est effectuée à une température éloignée et supérieure à la température de transition vitreuse (T_g) du polymère dans son état amorphe. Ainsi, l'obtention de (co)polymères de basse T_g ,

manipulables à température ambiante et facilement transformables, s'avère particulièrement intéressante dans le cadre des applications pour batteries où l'on cherche à obtenir une conduction ionique, si possible à basse température, afin d'obtenir des batteries très performantes.

- 5 [0064] Dans le cadre de cette copolymérisation par ouverture de cycles de lactones, carbonates ou lactides, le catalyseur organique choisi est avantageusement l'acide sulfonique, et plus particulièrement l'acide méthane sulfonique (AMS) ou l'acide triflique (HOTf).

Concernant les électrodes

- 10 [0065] Chaque électrode comprend une feuille métallique 11, 21 formant le collecteur de courant et une couche 12, 22 dont la composition adhère à ladite feuille métallique.
[0066] La couche 12, 22 de chaque électrode comprend avantageusement au moins un matériau actif, destiné à assurer l'échange des ions Lithium Li^+ , des additifs conducteurs destinés à améliorer la conductivité électronique de l'électrode et
15 éventuellement la composition d'électrolyte polymère telle que décrite ci-dessus.

[0067] De préférence, chaque électrode comprend :

- Entre 39 et 79 % massique de matériau actif et, de manière davantage préférée de l'ordre de 60% massique de matériau actif,
- Entre 0,15 et 5% massique d'additifs conducteurs,
- 20 - Entre 20 et 60 % massique de la composition d'électrolyte polymère et, de manière davantage préférée de l'ordre de 35% massique de ladite composition.

- [0068] Chaque électrode peut en outre comprendre un liant permettant d'assurer la cohésion du mélange formé par le matériau actif et les additifs conducteurs ainsi que l'adhésion sur la feuille métallique formant le collecteur de courant. De préférence, la
25 teneur en liant dans la composition de chaque électrode est comprise entre 0,15 % massique et 5 % massique.

- [0069] Ce liant est avantageusement choisi parmi le poly(fluorure de vinylidène) (PVDF) et ses dérivés et copolymères ; le carboxyméthylcellulose (CMC) ; le caoutchouc styrène-butadiène (SBR) ; le poly(oxyde d'éthylène) (POE) ; le poly(oxyde
30 de propylène) (POP) ; les polyglycols ; ou un mélange de ceux-ci.

[0070] Le matériau actif des électrodes permet d'assurer l'échange des ions Lithium. Ce matériau actif est différent pour l'anode et la cathode.

[0071] Lorsque l'électrode constitue une anode, le matériau actif est choisi parmi l'un au moins des matériaux suivants : Lithium métallique ; graphite ; oxyde lithié de titane (LTO) ; silicium ; composite de silicium carboné (Si-C) ; graphène, nanotubes de carbones mono ou multi-parois ; ou un mélange de ceux-ci.

- 5 [0072] Lorsque l'électrode constitue une cathode, le matériau actif est choisi parmi l'un au moins des matériaux suivants : oxyde, phosphate, silicate ou sulfate de lithium et de métaux de transition ; soufre ; ou un mélange de ceux-ci. Plus particulièrement, le matériau actif est choisi parmi l'un au moins des matériaux suivants : phosphate lithié de fer (LFP) ; oxyde lithié de nickel, manganèse et cobalt (NMC) ; oxyde lithié de nickel, cobalt et aluminium (NCA) ; oxyde lithié de manganèse (LMO) ; oxyde lithié de cobalt (LCO), du soufre ; ou un mélange de ceux-ci.

[0073] Le matériau actif de la cathode peut en outre être revêtu d'une couche de carbone.

- [0074] Les additifs conducteurs peuvent être choisis parmi des charges carbonées. On entend par « charges carbonées » selon l'invention, une charge comprenant un élément du groupe formé des nanotubes de carbone, des nanofibres de carbone, du graphène, des fullerènes et du noir de carbone, ou un mélange de ceux-ci en toute proportion. On entend par « graphène » selon l'invention, un feuillet de graphite plan, isolé et individualisé, mais aussi, par extension, un assemblage comprenant entre un et quelques dizaines de feuillets et présentant une structure plane ou plus ou moins ondulée. Cette définition englobe donc les FLG (Few Layer Graphene ou graphène faiblement empilé), les NGP (Nanosized Graphene Plates ou plaques de graphène de dimension nanométrique), les CNS (Carbon NanoSheets ou nano-feuilles de graphène), les GNR (Graphene NanoRibbons ou nano-rubans de graphène). Elle exclut en revanche les nanotubes et nanofibres de carbone, qui sont respectivement constitués de l'enroulement d'un ou plusieurs feuillets de graphène de manière coaxiale et de l'empilement turbostratique de ces feuillets et le graphite qui est constitué d'un assemblage comprenant plus que quelques dizaines de feuillets.

- [0075] De préférence, les charges carbonées sont des nanotubes de carbone, seuls ou en mélange avec du graphène.

[0076] Les nanotubes de carbone (NTC) peuvent être du type mono paroi (SWCNT pour « Single Wall Carbon NanoTube »), double paroi ou parois multiples (MWCNT pour « Multi Wall Carbon NanoTube »). Les nanotubes à double paroi peuvent

notamment être préparés comme décrit par FLAHAUT et al dans Chem. Com. (2003), 1442. Les nanotubes à parois multiples peuvent de leur côté être préparés comme décrit dans le document WO 03/02456. Les nanotubes ont habituellement un diamètre moyen allant de 0,1 à 100 nm, de préférence de 0,4 à 50 nm et, mieux, de 1 à 30 nm, voire de 10 à 15 nm, et avantageusement une longueur de 0,1 à 10 μm . Leur rapport longueur/diamètre est de préférence supérieur à 10 et le plus souvent supérieur à 100. Leur surface spécifique est par exemple comprise entre 100 et 300 m^2/g , avantageusement entre 200 et 300 m^2/g , et leur densité apparente peut notamment être comprise entre 0,05 et 0,5 g/cm^3 et plus préférentiellement entre 0,1 et 0,2 g/cm^3 . Les nanotubes multiparois peuvent par exemple comprendre de 5 à 15 feuillets (ou parois) et plus préférentiellement de 7 à 10 feuillets.

[0077] Un exemple de nanotubes de carbone bruts est notamment disponible dans le commerce auprès de la société ARKEMA sous la dénomination commerciale Graphistrength® C100. Alternativement, ces nanotubes peuvent être purifiés et/ou traités (par exemple oxydés) et/ou broyés et/ou fonctionnalisés, avant leur mise en œuvre dans le procédé selon l'invention. La purification des nanotubes bruts ou broyés peut être réalisée par lavage à l'aide d'une solution d'acide sulfurique, de manière à les débarrasser d'éventuelles impuretés minérales et métalliques résiduelles. La purification peut être effectuée par traitement thermique à haute température (supérieure à 2200°C) sous atmosphère inerte. L'oxydation des nanotubes est avantageusement réalisée en mettant ceux-ci en contact avec une solution d'hypochlorite de sodium ou par l'exposition à l'oxygène de l'air à une température de 600-700°C. La fonctionnalisation des nanotubes peut être réalisée par greffage de motifs réactifs tels que des monomères vinyliques à la surface des nanotubes.

[0078] Le graphène utilisé peut être obtenu par dépôt chimique en phase vapeur ou CVD, de préférence selon un procédé utilisant un catalyseur pulvérulent à base d'un oxyde mixte. Il se présente, de façon caractéristique, sous forme de particules d'une épaisseur de moins de 50 nm, de préférence de moins de 15 nm, plus préférentiellement de moins de 5 nm et de dimensions latérales inférieures au micron, de 10 à 1000 nm, préférentiellement de 50 à 600 nm, et plus préférentiellement de 100 à 400 nm. Chacune de ces particules renferme en général de 1 à 50 feuillets, de préférence de 1 à 20 feuillets et plus préférentiellement de 1 à 10 feuillets. Divers procédés de préparation de graphène ont été proposés dans la littérature, dont les

procédés dit d'exfoliation mécanique et d'exfoliation chimique, consistant à arracher par couches successives des feuillets de graphite, respectivement au moyen d'une bande adhésive (Geim A.K., Science, 306: 666, 2004) ou à l'aide de réactifs, tels que l'acide sulfurique combiné à de l'acide nitrique, s'intercalant entre les couches de graphite et les oxydant, de façon à former de l'oxyde de graphite qui peut être facilement exfolié dans l'eau en présence d'ultrasons. Une autre technique d'exfoliation consiste à soumettre du graphite en solution à des ultrasons, en présence d'un agent tensioactif (US-7,824,651). On peut aussi obtenir des particules de graphène par coupure de nanotubes de carbone le long de l'axe longitudinal (« Micro-Wave Synthesis of Large Few-Layer Graphene Sheets in Aqueous Solution of Ammonia », Janowska, I. et al, NanoResearch, 2009 ou « Narrow Graphene nanoribbons from Carbon Nanotubes », Jiao L. et al, Nature, 458: 877-880, 2009). Une autre méthode encore de préparation de graphène consiste à décomposer à haute température, sous vide, du carbure de silicium. Enfin, plusieurs auteurs ont décrit un procédé de synthèse de graphène par dépôt chimique en phase vapeur (ou CVD), éventuellement associé à un générateur de fréquence radio (RF-CVD) (DERVISHI et al., J. Mater. Sci., 47:1910-1919, 2012).

[0079] Les Fullerènes sont des molécules composées exclusivement ou quasi exclusivement de carbones pouvant prendre une forme géométrique rappelant celle d'une sphère, d'un ellipsoïde, d'un tube (appelé nanotube) ou d'un anneau. Les Fullerènes peuvent par exemple être sélectionnés parmi : le fullerène C60 qui est un composé formé de 60 atomes de carbones de forme sphérique, le C70, le PCBM de formule [6,6]-phényl-C61-butyrate de méthyle qui est un dérivé du fullerène dont la structure chimique a été modifiée pour le rendre soluble, et le PC 71 BM de formule [6,6]-phényl-C71-butyrate de méthyle.

[0080] Les nanofibres de carbone sont, comme les nanotubes de carbone, des nanofilaments produits par dépôt chimique en phase vapeur (ou CVD) à partir d'une source carbonée qui est décomposée sur un catalyseur comportant un métal de transition (Fe, Ni, Co, Cu), en présence d'hydrogène, à des températures de 500 à 1200°C. Les nanofibres de carbone se composent de zones graphitiques plus ou moins organisées (ou empilements turbostratiques) dont les plans sont inclinés à des angles variables par rapport à l'axe de la fibre. Ces empilements peuvent prendre la forme de plaquettes, d'arêtes de poisson ou de coupelles empilées pour former des structures

ayant un diamètre allant généralement de 100 nm à 500 nm voire plus. Des nanofibres de carbone ayant un diamètre de 100 à 200 nm, par exemple d'environ 150 nm (VGCF® de SHOWA DENKO), et avantageusement une longueur de 100 à 200 µm sont préférées dans le procédé selon l'invention.

5 [0081] Par ailleurs, on peut utiliser du noir de carbone comme charges carbonées, qui est un matériau carboné colloïdal fabriqué industriellement par combustion incomplète de produits pétroliers lourds, qui se présente sous forme de sphères de carbone et d'agrégats de ces sphères et dont les dimensions sont généralement comprises entre 10 et 1000 nm.

10 [0082] De manière très avantageuse ces additifs conducteurs sont ajoutés dans la composition de chaque électrode avec une teneur comprise entre 0,25 et 25% massique par rapport à la masse de la composition d'électrolyte polymère. De manière davantage préférée, ils sont ajoutés dans la composition avec une teneur comprise entre 0,6 et 8% massique par rapport à la masse de la composition d'électrolyte polymère. Une telle concentration de ces additifs permet avantageusement d'assurer la stabilité dimensionnelle des électrodes.

[0083] L'électrolyte polymère assure une stabilité mécanique pendant les cycles charge/décharge de la batterie, en permettant de conserver la cohésion de l'électrode pendant les variations de volume liées à l'insertion/désinsertion du Lithium, sans
20 compromettre la conductivité ionique avec de trop longues chaînes. Jusqu'à présent, pour résoudre ce problème de stabilité dimensionnelle, notamment avec les POE, il fallait réaliser des polymères possédant de très longues chaînes pour obtenir un enchevêtrement de chaînes et assurer la stabilité mécanique de l'électrode. Cependant, cette augmentation de la masse moléculaire du polymère se fait au
25 détriment de la mobilité de ses chaînes, de sa température de transition vitreuse et de sa conductivité ionique.

[0084] Grâce à la présence des additifs conducteurs tels que les NTC, graphènes, fullerènes, nanofibres de carbones, et/ou noir de carbone, à une teneur comprise entre 0,25 et 25% massique par rapport à la masse de la composition d'électrolyte polymère, et de préférence entre 0,6 et 8% massique, ladite composition n'étant pas réticulée et
30 comprenant de préférence un (co)polymère de masse moléculaire en nombre inférieure à 100 000g/mol, le matériau constitutif des électrodes présente une stabilité

mécanique satisfaisante tout en conservant de bonnes propriétés de conduction ionique pour l'électrolyte polymère.

[0085] Le procédé de fabrication des électrodes consiste à mélanger intimement, par la technique de compoundage en fondu, à une température inférieure à 250°C, de préférence inférieure à 160°C, la composition d'électrolyte polymère, le matériau actif, les additifs conducteurs et le liant éventuel. Cette technique de compoundage est bien connue et permet le mélange par fusion d'un polymère avec un ou plusieurs autres matériaux afin d'obtenir une matière thermoplastique qui peut ensuite être mise en forme. Le compoundage est réalisé dans des conditions de température contrôlée en fonction du copolymère de constitution de la composition d'électrolyte polymère, avec un co-malaxeur par exemple de type BUSS.

[0086] La composition d'électrode obtenue est ensuite mise en forme par extrusion puis laminage sur la feuille métallique, de cuivre ou d'aluminium selon l'électrode à réaliser, destinée à former le collecteur de courant.

Concernant le séparateur

[0087] Le séparateur comprend un matériau support formant membrane qui peut être rempli avec la composition d'électrolyte polymère décrite précédemment afin d'éviter l'apparition de porosités parasites. Pour cela le matériau support est par exemple choisi parmi des matériaux non tissés.

[0088] Le matériau support peut plus particulièrement être choisi parmi des polyoléfines, telles que le polyéthylène (PE), ou le polypropylène (PP) ; des polymères fluorés, tels que le poly(fluorure de vinylidène), ses dérivés et ses copolymères ; ou des polymères biosourcés, tels que la cellulose, la lignine, ou des dérivés de polylactones.

[0089] Le matériau support peut alors être imprégné de la composition d'électrolyte polymère préalablement synthétisée par un procédé bien connu d'extrusion- couchage. La composition d'électrolyte polymère peut être convoyée à l'état fondu dans une extrudeuse mono-vis vers une filière plate. En sortie de la filière, le polymère fondu est déposé sur un substrat fibreux non-tissé. Le tout est ensuite calandré en passant entre deux rouleaux (à surface métallique ou céramique) dont l'écart (habituellement de l'ordre de 10 à 50 µm) définit l'épaisseur souhaitée du séparateur.

[0090] Selon un autre mode de réalisation particulièrement avantageux, le matériau support est un matériau non tissé à base de fibres comprenant des fonctions terminales

hydroxy ou thiol. Dans un exemple préféré, ce matériau support est par exemple constitué de cellulose. Ainsi, ces fibres peuvent servir de macro-amorceur dans la polymérisation du polymère de constitution de la composition d'électrolyte polymère. Dans ce cas, les fibres sont donc mélangées au(x) (co)monomères, au sel de lithium et au catalyseur organique. La réaction de polymérisation par ouverture de cycle du (des) monomère(s) permet l'obtention d'un complexe de cellulose-polymère-électrolyte qui peut ensuite être mis en forme par extrusion-laminage.

[0091] Le séparateur comprenant la composition d'électrolyte polymère selon l'invention présente l'avantage d'être très stable électro-chimiquement lorsqu'il est soumis à une différence de potentiel entre l'anode et la cathode, pouvant aller jusqu'à 5 Volts.

Les exemples suivants illustrent de façon non limitative la portée de l'invention :

[0092] Pour la préparation de (co)polymères par polymérisation par ouverture de cycle de lactones et de carbonates cycliques avec les acides sulfoniques comme catalyseurs, des copolymères à base de polycaprolactone (PCL) semi-cristallin, de Poly(4-Phényl-caprolactone-co-caprolactone) amorphe, de Poly(4-n-pentyl-caprolactone-co-caprolactone), de poly(triméthylène carbonate), de poly(caprolactone-co-triméthylènegarbonate), et de poly(styrène-b-(caprolactone-co-4-n-pentyl-caprolactone) ont été préparés, afin d'être comparés. Une composition d'un de ces polymères a par ailleurs été préparée par formulation dudit polymère avec des sels de Lithium.

[0093] Des alcools ont été utilisés en tant qu'amorceurs de la polymérisation. L'acide sulfonique utilisé comme catalyseur dans la réaction de copolymérisation, est l'acide méthane sulfonique (AMS).

[0094] La procédure générale suivante a été utilisée pour mettre en œuvre les procédés décrits ci-après.

[0095] Les alcools et le toluène ont été purifiés sur tamis moléculaire. L' ϵ -caprolactone et la δ -valérolactone ont été séchées et distillées sur dihydruure de calcium CaH_2 . Les acides sulfoniques anhydres ont été utilisés sans purification complémentaire. La diisopropyl éthylamine (DIEA) a été séchée et distillée. Les polymérisations sont conduites sous atmosphère inerte (diazote).

[0096] La réaction a été suivie par RMN ^1H et par chromatographie par perméation de gel (GPC). Pour ce faire, des échantillons ont été prélevés, neutralisés à la DIEA, évaporés et repris dans un solvant adéquat en vue de leur caractérisation.

[0097] La RMN ^1H permet de quantifier les degrés de polymérisation (DP) des monomères en faisant le rapport d'intégration des signaux des $-\text{CH}_2-$ portant la fonction $\text{C}=\text{O}$ aux signaux des protons des $-\text{CH}_2-$ portant la fonction $-\text{OH}$ initialement sur l'amorceur. Les spectres sont enregistrés dans le chloroforme deutéré (CDCl_3), sur un spectromètre à 300 MHz.

[0098] La GPC dans le THF avec étalons polystyrène permet de déterminer la masse moléculaire moyenne en nombre M_n et la dispersité des échantillons.

[0099] La mesure par calorimétrie différentielle à balayage, notée DSC, permet d'étudier les transitions vitreuses et la cristallisation des polymères obtenus. La DSC, de l'acronyme anglo-saxon « Differential Scanning Calorimetry » est une technique d'analyse thermique permettant de mesurer les différences des échanges de chaleur entre un échantillon à analyser et une référence lors de transitions de phase. Pour réaliser cette étude, un calorimètre différentiel à balayage DSC204 NETZCH ou un TA DSC Q100 ont été utilisés. Les échantillons ont été chauffés à 100°C et maintenus à cette température durant 3 minutes pour effacer leur passé thermique. Puis, les produits ont été refroidis à -80°C puis réchauffés à 130°C et refroidis à -80°C à une vitesse comprise entre $5^\circ\text{C}/\text{min}$ et $20^\circ\text{C}/\text{min}$. Les analyses de calorimétrie ont été réalisées entre -80 et 130°C et les valeurs de températures ont été relevées lors de la deuxième montée en température (à une vitesse de $10^\circ\text{C}/\text{min}$).

Exemple 1 (Comparatif) : Préparation de polycaprolactone semi-cristalline

[0100] A une solution d' ϵ -caprolactone préalablement séchée et distillée (100mL , $0,9\text{ mol.l}^{-1}$) dans le toluène anhydre (900mL), sont ajoutés successivement le n-pentanol anhydre (1mL) et l'acide méthanesulfonique anhydre ($1,2\text{mL}$). Le milieu réactionnel est agité sous azote à 80°C jusqu'à conversion totale du monomère établie à partir de la RMN, soit 30min. Le polymère obtenu est solubilisé dans du dichlorométhane puis précipité dans du méthanol froid. Le polymère purifié est récupéré par filtration suivie d'une évaporation sous vide.

Résultats obtenus :

Conversion : $\geq 99\%$

GPC : $M_n = 18\,600\text{ g/mol}$, Dispersité = 1,1

DSC : T_g -57°C ; T_f 54°C

Exemple 2 (Comparatif) : Préparation de poly(triméthylène carbonate) en présence de sels d'étain

[0101] Du triméthylène carbonate (102,1 g) est ajouté dans du toluène anhydre (900 mL), puis est ajouté du di-(2-ethyl-hexanoate) d'étain en solution dans du toluène anhydre (0,1 M ; 2,5 g). Le milieu réactionnel est agité sous azote à 105°C pendant 3 jours puis refroidi à température ambiante. Le polymère obtenu est solubilisé dans du dichlorométhane puis précipité dans du méthanol froid. Le polymère purifié est récupéré par filtration suivie d'une évaporation sous vide.

10 **Résultats obtenus :**

Conversion : ≥ 90%

GPC : M_n = 265 700 g/mol, Dispersité = 1,4

DSC : T_g -14°C

Exemple 3 (invention) : Préparation de poly[(ε-caprolactone)-co-(4-phényl-ε-caprolactone)]

[0102] L'ε-caprolactone (960 g) et la 4-phényl-ε-caprolactone (525 g) sont dissous dans du toluène (10,8 L). L'amorceur, du n-pentanol (10mL), et le catalyseur organique, de l'acide méthane sulfonique anhydre (6mL), sont introduits successivement. Le milieu réactionnel est agité à 30°C, la conversion est suivie par RMN 1H, par prélèvement d'aliquotes (neutralisation du catalyseur avec de la diisopropyléthylamine, suivie d'une évaporation du toluène puis d'une dissolution dans du CDCl₃). Une fois la polymérisation arrêtée, au bout de 6 heures, un excès de diisopropyléthylamine est ajouté afin de neutraliser le catalyseur. Le toluène est évaporé sous vide. Afin d'éliminer les sels formés, l'excès de diisopropyléthylamine et les monomères résiduels, le polymère est solubilisé dans du dichlorométhane puis précipité dans du méthanol froid. Le copolymère purifié est récupéré par filtration suivie d'une évaporation sous vide.

Résultats obtenus :

Conversion : 99%

CES : M_n = 16 200 g/mol, Dispersité = 1,1

DSC : T_g : -53 °C ; T_f : - amorphe

Exemple 4 (invention) : Préparation de poly[(ϵ -caprolactone)-co-(triméthylène carbonate)]

- [0103] L' ϵ -caprolactone (800 g) et le triméthylène carbonate (200 g) sont dissous dans du toluène (10,8 L). Le n-pentanol (10 mL) et l'acide méthane sulfonique anhydre (6 mL) sont introduits successivement. Le milieu réactionnel est agité à 30°C, la conversion est suivie par RMN 1H, par prélèvement d'aliquotes (neutralisation du catalyseur avec de la diisopropyléthylamine, suivie d'une évaporation du toluène puis d'une dissolution dans du CDCl₃). Une fois la polymérisation arrêtée, au bout de 6 heures, un excès de diisopropyléthylamine est ajouté afin de neutraliser le catalyseur.
- 10 Le toluène est évaporé sous vide. Afin d'éliminer les sels formés, l'excès de diisopropyléthylamine et les monomères résiduels, le polymère est solubilisé dans du dichlorométhane puis précipité dans du méthanol froid. Le copolymère purifié est récupéré par filtration suivie d'une évaporation sous vide.

Résultats obtenus :

- 15 Conversion : 97%
- CES : M_n = 10500 g/mol, Dispersité = 1,2
- DSC : Tg : -51 °C ; Tf - amorphe

Exemple 5 (invention) : Préparation de poly[(ϵ -caprolactone)-co-(triméthylène carbonate)]

- 20 [0104] L' ϵ -caprolactone (200 g) et le triméthylène carbonate (800 g) sont introduits dans le réacteur. Le n-pentanol (10 mL) et l'acide méthane sulfonique anhydre (6 mL) sont introduits successivement. Le milieu réactionnel est agité à 120°C. Une fois la polymérisation arrêtée, au bout de 30 minutes, un excès de diisopropyléthylamine est ajouté afin de neutraliser le catalyseur. Le copolymère est récupéré à froid suivi d'une
- 25 évaporation sous vide.

Résultats obtenus :

- Conversion : 99%
- CES : M_n = 10 800 g/mol, Dispersité = 1,3
- DSC : Tg : -25°C ; Tf - amorphe

- 30 **Exemple 6 (invention) : Préparation de poly[(ϵ -caprolactone)-co-(4-n-pentyl- ϵ -caprolactone)]**

[0105] L' ϵ -caprolactone (430 g) et la 4-n-pentyl- ϵ -caprolactone (410 g) sont dissous dans du toluène (570 mL). L'alcool benzylique (5 mL) et l'acide méthane sulfonique (3 mL) sont introduits successivement. Le milieu réactionnel est agité à 30°C, la conversion est suivie par RMN ^1H , par prélèvement d'aliquotes (neutralisation du catalyseur avec de la diisopropyléthylamine, suivie d'une évaporation du toluène puis d'une dissolution dans du CDCl_3). Une fois la polymérisation arrêtée, au bout de 7 heures et demi, un excès de diisopropyléthylamine est ajouté afin de neutraliser le catalyseur. Le toluène est évaporé sous vide. Afin d'éliminer les sels formés, l'excès de diisopropyléthylamine et les monomères résiduels, le polymère est solubilisé dans du dichlorométhane puis précipité dans du méthanol froid. Le copolymère purifié est récupéré par filtration suivie d'une évaporation sous vide.

Résultats obtenus :

Conversion : 97%

CES : $M_n = 16\,800$ g/mol, Dispersité = 1,15

15 DSC : T_g : -67,2°C ; T_f - amorphe

Exemple 7 (invention) : Préparation de poly(styrène)-bloc-[(ϵ -caprolactone)-co-(4-n-pentyl- ϵ -caprolactone)]

[0106] Le macro-amorceur, un polystyrène ω -hydroxylé (PS100-OH, Scientific Polymer Products, Inc., 140 g) ainsi que l' ϵ -CL (77 g) et la 4-Ph- ϵ -CL (32 g) sont pesés en boîte à gants et introduits dans un réacteur agité sec sous atmosphère contrôlée de diazote, puis sont ajoutés successivement le solvant (1,13 L de toluène) et l'acide méthane sulfonique (7 ml). Le milieu réactionnel est agité à 30°C durant 4h. Une fois le monomère entièrement consommé, établi à partir du suivi par RMN ^1H , un excès de diisopropyléthylamine (DIEA) est additionné pour neutraliser le catalyseur acide. Le solvant est ensuite évaporé sous vide. Le polymère obtenu est alors dissous dans le minimum de dichlorométhane, puis précipité par addition dans le méthanol froid, filtré et séché sous vide.

Résultats obtenus :

Conversion : 95% - rendement : 90%

30 CES : $M_n = 13\,000$ g/mol, Dispersité = 1,23

DSC : T_g : -53,8°C ; T_f – amorphe

Exemple 8 (invention) : Préparation d'une composition comprenant du poly[(ϵ -caprolactone)-co-(triméthylène carbonate)] formulé sels de LiTFSI (Lithium bis(trifluoromethylsulphonyl)imide)

[0107] L' ϵ -caprolactone (800 g) et le triméthylène carbonate (200 g) sont introduits
5 dans le réacteur parfaitement sec sous diazote en présence de 2 l de toluène. Puis est
ajouté 150 g de sels de Lithium bis(trifluorosulfonyl)imide. L'amorceur, du n-pentanol
(10 mL), et le catalyseur, l'acide méthane sulfonique anhydre (6 mL), sont introduits
successivement. Le milieu réactionnel est agité à 120°C. La polymérisation est arrêtée
au bout de 30 minutes. Le copolymère formulé est récupéré à froid suivi d'une
10 évaporation sous vide.

[0108] DSC : Tg : -50°C ; Tf – amorphe

Exemple 9 : Préparation d'une formulation de cathode par voie fondue à partir du polymère électrolyte PCL-co-PTMC, obtenu selon le procédé décrit dans l'exemple 5

15 [0109] Le polymère électrolyte PCL-co-PTMC (7,7 g) de l'exemple 5 est introduit dans
la cuve d'une microextrudeuse μ -DSM. Le système bi-vis coniques co-rotatives est mis
en mouvement et le milieu est chauffé à 120°C. 1,2 g de noir de carbone (Li-100,
Denka) et 40 g d'oxyde de lithium, nickel, manganèse et cobalt (NMC 111, Umicore)
sont ensuite ajoutés progressivement. On homogénéise le mélange pendant 6 min puis
20 on le récupère sous forme d'un jonc que l'on presse sur un collecteur d'aluminium (15
 μ m) de manière à former une cathode de 50 μ m d'épaisseur.

[0110]Exemple 10 : Préparation d'une batterie à partir de la cathode décrite dans l'exemple 9

25 [0111] On réalise des piles bouton en utilisant la cathode de l'exemple 9, une feuille de
lithium métallique (37 μ m d'épaisseur) contenant un revêtement polymère électrolyte
de 15 μ m d'épaisseur avec la composition telle que décrite dans l'exemple 5. Les piles
boutons sont ensuite formées sur un banc de cyclage (VMP3 Bio-Logic) à 60°C et avec
un régime de C/30, c'est-à-dire une intensité telle que la batterie est chargée en 30h.
Toute la série de piles bouton formées a démontré une impédance en-dessous de 300
30 Ω (testé à 60°C avec balayage de fréquence de 1 Hz à 1MHz), ce qui est compatible
avec une batterie fonctionnelle. **Exemple 11 : Préparation d'une batterie à partir de
la cathode contenant des nanotubes de carbone**

[0112] On réalise une cathode comme décrit dans l'exemple 9 en remplaçant 1,2 g de noir de carbone par un mélange de 0,6 g de nanotubes de carbone Graphistrength® C100 HP (Arkema, ou tout autres nanotubes de carbone mono ou multiparoï) et 0,6 g de noir de carbone (Li-100, Denka). Des piles boutons sont préparées et formées
5 comme décrit dans l'exemple 10 en utilisant la cathode du présent exemple. Toute la série de 5 piles bouton formées a démontré une impédance en-dessous de 200 Ω (testé à 60°C avec balayage de fréquence de 1 Hz à 1 MHz), soit un gain significatif par rapport aux batteries contenant uniquement du noir de carbone.

[0113] Les copolymères modifiés à base de poly(ϵ -caprolactone) obtenus dans les
10 exemples 3 à 7, sont amorphes et présentent une température de transition vitreuse T_g basse. Comparativement le polymère de polycaprolactone (PCL) non modifié obtenu à l'exemple 1 est semi-cristallin. Le PCL est connu pour être bon conducteur ionique à partir de 60°C du fait de son caractère semi-cristallin, ce qui limite son intérêt comme polymère dans les batteries à des températures d'utilisation inférieures à 60°C.

[0114] L'exemple 2 décrit la synthèse classique d'un polymère de Poly(triméthylène carbonate), encore noté PTMC, utilisant des sels d'étains. En comparaison, l'exemple
15 5 montre qu'il est possible d'obtenir un copolymère de caprolactone et triméthylènegarbonate (PCL-co-PTMC) avec les caractéristiques recherchées (amorphe et T_g basse), en polymérisant en masse, en absence de solvant et de sels métalliques.
20

[0115] L'exemple 8 découle de l'exemple 5 et permet de démontrer l'intérêt de pouvoir obtenir par copolymérisation en masse, dans un seul réacteur, une formulation de composition d'électrolyte polymère prête pour utilisation dans les batteries, après un
25 temps court de polymérisation (30 minutes), sans contraintes d'étapes de séchage de polymère avant compoundage, en conditions contrôlées anhydre des sels de Li, sans purification et facilement industrialisable.

[0116] Dans tous les cas suivant l'invention, la polymérisation est totale et elle a lieu avec un très bon contrôle. Le polymère obtenu ne comprend donc pas de monomère résiduel susceptible d'entraîner des risques d'inflammation.

[0117] Les copolymères modifiés obtenus, de polycaprolactone substituée (amorphe),
30 présentent un comportement qui s'avère particulièrement intéressant dans le cadre des applications batteries du type électrolytes polymère, où l'on cherche à obtenir une

bonne conductivité des ions sur une large gamme de température incluant des températures inférieures aux températures de cristallisation du polymère non modifié.

Des mesures de conductivité ionique de l'électrolyte polymère de l'exemple 8 ont été effectuées avec un spectromètre diélectrique (broad band dielectric spectrometer de
5 Novocontrol). La formulation électrolyte polymère (polymère + sel de lithium) a été placée entre 2 électrodes circulaires espacée de 100 μm . La température a été régulée par flux d'azote entre -20 et 80°C. Les résultats sont présentés dans la Figure 2 et montrent un gain en conductivité obtenu à 25°C de l'ordre de 2 ordres de grandeurs avec un copolymère PCL-co-PTMC par rapport au polymère classique d'oxyde
10 éthylène POE ($M_w=100\,000\text{ g/mol}$, Alfa Aesar ref 42236) d'une formulation électrolyte polymère identique.

REVENDICATIONS

1. Composition d'électrolyte polymère destinée à être utilisée dans une batterie fonctionnant à une température inférieure à 50°C, ladite composition étant caractérisée en ce qu'elle comprend :

- 5 - un polymère thermoplastique obtenu par polymérisation d'au moins un monomère cyclique de type lactone en présence de co-monomère (s), carbonate en présence d'un co-monomère ou lactide, ledit monomère cyclique incluant dans la chaîne cyclique, un hétéroatome choisi parmi les atomes d'oxygène, d'azote, de phosphore ou de soufre et
- 10 - un ou plusieurs sel(s) de lithium.

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le polymère thermoplastique présente une masse moléculaire en nombre inférieure ou égale à 100 000 g/mol, de préférence inférieure à 50 000 g/mol et de manière davantage préférée inférieure à 20 000 g/mol et un indice de dispersité inférieur à 2, de préférence inférieur à 1,5 et de manière davantage préférée inférieur à 1,3.

15

3. Composition selon l'une des revendications 1 à 2, caractérisée en ce que le monomère cyclique à la base du polymère thermoplastique est un monomère de type lactone comprenant une β -, γ -, δ - ou ϵ -lactone saturée ou insaturée, substituée ou non substituée, comportant de 4 à 12 atomes de carbone.

20 **4.** Composition selon la revendication 3, caractérisée en ce que le monomère cyclique à la base du polymère thermoplastique est choisi parmi les monomères suivants : l' ϵ -caprolactone, la δ -valérolactone, la β -butyrolactone et la γ -butyrolactone.

5. Composition selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que le polymère thermoplastique est un copolymère obtenu par copolymérisation dudit monomère cyclique avec au moins un autre co-monomère.

25

6. Composition selon la revendication 5, caractérisée en ce que le co-monomère est choisi parmi au moins l'un des monomères suivants :

- 30 - les lactones telles que la δ -décalactone, la 4-n-pentyl- ϵ -caprolactone, la β -butyrolactone et la 4-phényl- ϵ -caprolactone ; ou
- les carbonates tels que les éthylènes carbonates et le triméthylène carbonate.

7. Composition selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisée en ce que le polymère thermoplastique est un copolymère statistique ou à blocs.

8. Composition selon la revendication 7, caractérisée en ce que lorsque le polymère thermoplastique est un copolymère à blocs, il est choisi parmi les
5 copolymères suivants : Polystyrène-*blo*c-poly(triméthylène carbonate) (PS-*b*-PTMC) ou le polystyrène-*blo*c-poly(ϵ -caprolactone-*co*-triméthylène carbonate) (PS-*b*-(PCL-*co*-PTMC)).

9. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le sel de lithium est choisi parmi l'un au moins des sels suivants : Lithium
10 hexafluorophosphate (LiPF_6) ; Lithium perchlorate (LiClO_4) ; Lithium hexafluoroarsenate (LiAsF_6) ; Lithium tetrafluoroborate (LiBF_4) ; Lithium 4,5-dicyano-2-(trifluorométhyl)imidazol-1-ide (LiTDI) ; Lithium bis(fluorosulfonyl)imide (LiFSI) ; Lithium bis-trifluoromethanesulfonimide (LiTFSI) ; Lithium N-fluorosulfonyl-trifluoromethansulfonylamide (Li-FTFSI) ; Lithium tris(fluorosulfonyl)methide (Li-FSM) ;
15 Lithium bis(perfluoroethylsulfonyl)imide (LiBETI) ; Lithium bis-(oxalato)borate (LiBOB) ; Lithium difluoro(oxalato)borate (LiDFOB) ; Lithium 3-polysulfide sulfolane (LiDMDO).

10. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend entre 70 et 95% massique, de préférence entre 80 et 90% massique de (co)polymère thermoplastique et entre 5 et 30% massique, de préférence entre 10
20 et 20% massique de sel de Lithium.

11. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre des additifs choisis parmi l'un au moins des additifs suivants : vinylène carbonate (VC) ; fluoroéthylène carbonate (FEC).

12. Séparateur de batterie Lithium-polymère, disposé entre une anode et une
25 cathode, caractérisé en ce qu'il comprend un support en matériau non tissé imprégné d'une composition d'électrolyte polymère selon l'une des revendications 1 à 11.

13. Séparateur selon la revendication 12, caractérisé en ce que le support en matériau non tissé est en fibres porteuses d'au moins une fonction terminale hydroxy ou thiol, aptes à former un macro-amorceur dans la polymérisation du (co)polymère
30 thermoplastique de ladite composition d'électrolyte polymère.

14. Séparateur selon l'une des revendications 12 à 13, caractérisé en ce que le support en matériau non tissé est choisi parmi des polyoléfines, telles que le polyéthylène (PE), ou le polypropylène (PP) ; des polymères fluorés, tels que le poly(fluorure de vinylidène, ses dérivés et ses copolymères ; ou des polymères biosourcés, tels que la cellulose, la lignine, ou des dérivés de polylactones.

15. Electrode de batterie Lithium-polymère, caractérisée en ce qu'elle comprend ladite composition d'électrolyte polymère selon l'une des revendications 1 à 11, un matériau actif, des additifs conducteurs et un collecteur de courant.

16. Electrode de batterie selon la revendication 15, caractérisée en ce qu'elle comprend :

- Entre 39 et 79 % massique de matériau actif,
- Entre 0,15 et 5% massique d'additifs conducteurs,
- Entre 20 à 60 % massique de ladite composition d'électrolyte polymère.

17. Electrode selon l'une des revendications 15 à 16, caractérisée en ce que les additifs conducteurs sont choisis parmi au moins l'une des charges carbonées suivantes : noir de carbone ; nanotubes de carbone mono ou multi-parois ; nanofibres de carbonées ; graphite ; graphène ; fullerène ; ou un mélange de celles-ci.

18. Electrode selon l'une des revendications 15 à 17, caractérisée en ce qu'elle comprend entre 0,25 et 25% massique d'additifs conducteurs par rapport à la masse de ladite composition d'électrolyte polymère, de préférence entre 0,6 % et 8% massique.

19. Electrode selon la revendication 18, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre un liant choisi parmi l'un au moins des liants suivants : le poly(fluorure de vinylidène) (PVDF) et ses dérivés et copolymères ; le carboxyméthylcellulose (CMC) ; le caoutchouc styrène-butadiène (SBR) ; le poly(oxyde d'éthylène) (POE) ; le poly(oxyde de propylène) (POP) ; les polyglycols ; ou un mélange de ceux-ci.

20. Electrode selon l'une des revendications 15 à 19, caractérisée en ce qu'elle constitue une anode et le matériau actif est choisi parmi l'un au moins des matériaux suivants : Lithium métallique ; graphite ; oxyde lithié de titane (LTO) ; silicium ; composite de silicium carboné (Si-C) ; graphène, nanotubes de carbonées mono ou multi-parois ; ou un mélange de ceux-ci.

- 21.** Electrode selon l'une des revendications 15 à 19, caractérisée en ce qu'elle constitue une cathode et le matériau actif est choisi parmi l'un au moins des matériaux suivants : oxyde, phosphate, silicate ou sulfate de lithium et de métaux de transition ; soufre ; ou un mélange de ceux-ci.
- 5 **22.** Electrode selon la revendication 21, caractérisée en ce que le matériau actif est choisi parmi l'un au moins des matériaux suivants : phosphate lithié de fer (LFP) ; oxyde lithié de nickel, manganèse et cobalt (NMC) ; oxyde lithié de nickel, cobalt et aluminium (NCA) ; oxyde lithié de manganèse (LMO) ; oxyde lithié de cobalt (LCO), du soufre ; ou un mélange de ceux-ci.
- 10 **23.** Electrode selon la revendication 21 ou 22, caractérisée en ce que le matériau actif est revêtu d'une couche de carbone.
- 24.** Electrode selon l'une des revendications 15 à 23, caractérisée en ce que la composition d'électrolyte polymère n'est pas réticulée.
- 15 **25.** Procédé de synthèse de la composition selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisé en ce qu'il consiste à mélanger le(s) monomères à (co)polymériser, le sel de Lithium, un amorceur comprenant une fonction terminale hydroxy ou thiol, et un catalyseur organique.
- 20 **26.** Procédé de fabrication d'une électrode selon l'une des revendications 15 à 24, caractérisé en ce qu'il consiste à mélanger par compoundage, à une température inférieure à 250°C, de préférence inférieure à 160°C, le matériau actif, les additifs conducteurs, et la composition d'électrolyte polymère selon l'une des revendications 1 à 11, puis à mettre en forme l'électrode par extrusion et laminage sur une feuille métallique constitutive d'un collecteur de courant.
- 25 **27.** Procédé de fabrication d'un séparateur selon l'une des revendications 12 à 14, caractérisé en ce qu'il consiste à imprégner un support en matériau non tissé avec la composition d'électrolyte polymère selon l'une des revendications 1 à 11, par une technique d'extrusion - couchage.
- 30 **28.** Procédé de fabrication d'un séparateur selon l'une des revendications 12 à 14, caractérisé en ce qu'il consiste à mélanger un sel de Lithium avec au moins un monomère cyclique de type lactone, carbonate ou lactide, incluant dans la chaîne cyclique, un hétéroatome choisi parmi les atomes d'oxygène, d'azote, de phosphore

ou de soufre, un support en matériau non tissé à base de fibres comprenant des fonctions hydroxy ou thiol apte à servir de macro-amorceur de polymérisation du (des) monomère(s), et un catalyseur organique et à mettre en forme le complexe obtenu de fibres-polymère-électrolyte par extrusion et laminage.

- 5 **29.** Batterie Lithium comprenant un empilement de couches, ledit empilement comprenant une anode, une cathode et un séparateur, ladite batterie étant caractérisée en ce qu'au moins une de ses différentes couches comprend, dans sa composition, une composition d'électrolyte polymère conforme à l'une des revendications 1 à 11.
- 10 **30.** Batterie Lithium selon la revendication 29, caractérisée en ce que l'anode est constituée de lithium métal et d'un collecteur de courant.
- 31.** Batterie Lithium selon l'une des revendications 29 à 30, caractérisée en ce que le séparateur est constitué d'une céramique conductrice ionique.

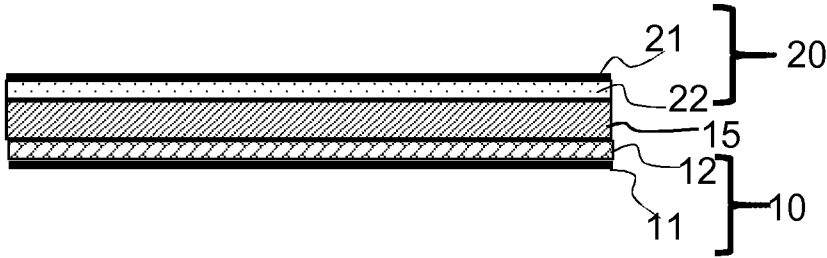


FIG.1

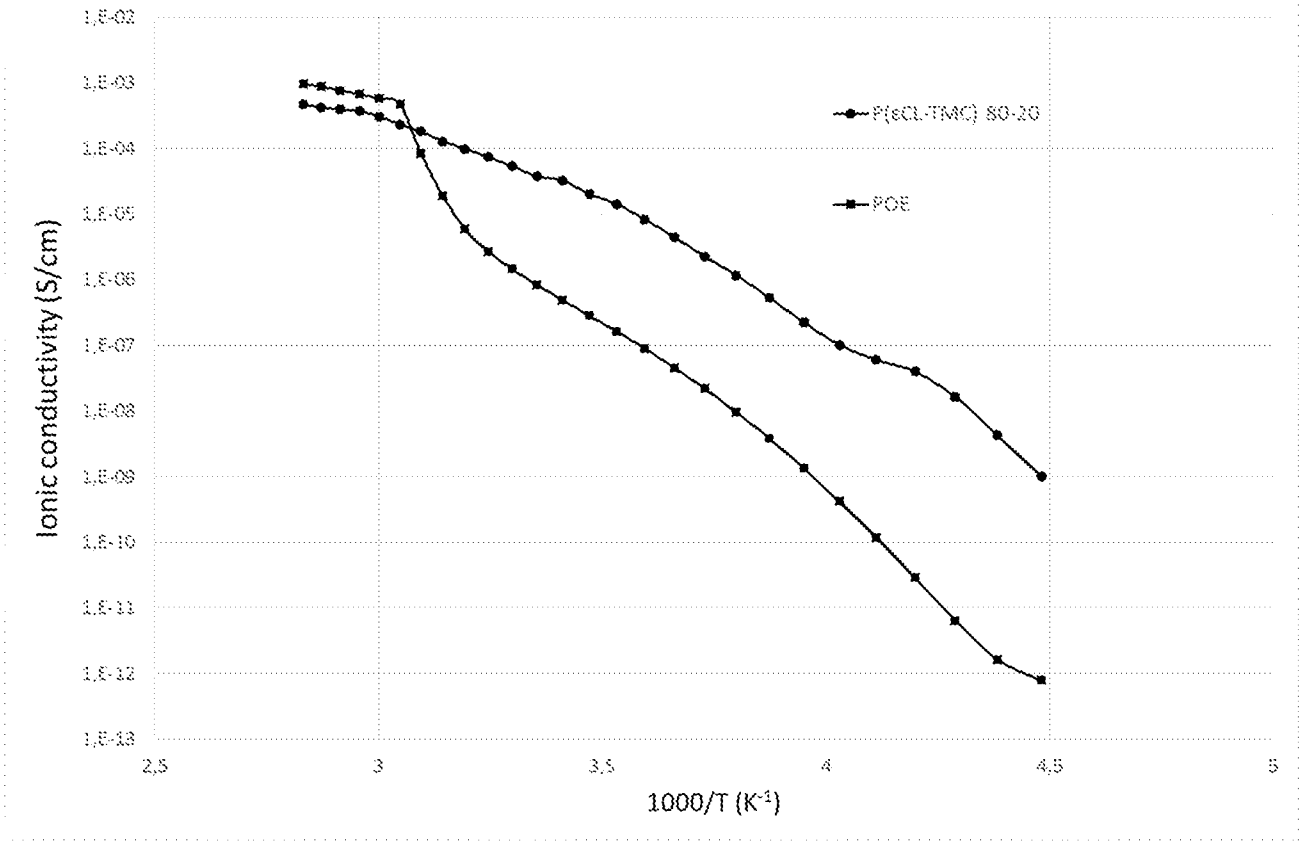


FIG.2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2018/050475

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. H01M2/14 H01M2/16 H01M4/133 H01M4/134 H01M4/136
H01M4/1393 H01M4/1395 H01M4/1397 H01M4/62 H01M10/052
H01M10/0565

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	DATABASE WPI Week 201418 Thomson Scientific, London, GB; AN 2013-R31410 XP002781727, -& CN 103 131 079 A (SHENZHEN ZTE INNOVATIVE MATERIALS TECHNO) 5 June 2013 (2013-06-05) abstract -----	1-14, 25-31
X	DATABASE WPI Week 201443 Thomson Scientific, London, GB; AN 2014-L92491 XP002781728, -& WO 2014/091856 A1 (NEC CORP) 19 June 2014 (2014-06-19) abstract ----- -/-	1,2,10, 12,14, 25,27-31



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

7 June 2018

Date of mailing of the international search report

19/06/2018

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

Götz, Heide

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2018/050475

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2000 331709 A (MITSUBISHI CHEM CORP) 30 November 2000 (2000-11-30) paragraphs [0020], [0021] -----	1-10, 12, 14-25, 27-31
A	US 2012/034523 A1 (SHEEM KYEU-YOON [KR] ET AL) 9 February 2012 (2012-02-09) paragraphs [0043], [0054]; claim 9 -----	1-31

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2018/050475

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
CN 103131079	A	05-06-2013	NONE	

WO 2014091856	A1	19-06-2014	JP W02014091856 A1	05-01-2017
			WO 2014091856 A1	19-06-2014

JP 2000331709	A	30-11-2000	NONE	

US 2012034523	A1	09-02-2012	KR 20120013834 A	15-02-2012
			US 2012034523 A1	09-02-2012

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2018/050475

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. H01M2/14 H01M2/16 H01M4/133 H01M4/134 H01M4/136 H01M4/1393 H01M4/1395 H01M4/1397 H01M4/62 H01M10/052 H01M10/0565		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) 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) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	DATABASE WPI Week 201418 Thomson Scientific, London, GB; AN 2013-R31410 XP002781727, -& CN 103 131 079 A (SHENZHEN ZTE INNOVATIVE MATERIALS TECHNO) 5 juin 2013 (2013-06-05) abrégé	1-14, 25-31
X	DATABASE WPI Week 201443 Thomson Scientific, London, GB; AN 2014-L92491 XP002781728, -& WO 2014/091856 A1 (NEC CORP) 19 juin 2014 (2014-06-19) abrégé	1,2,10, 12,14, 25,27-31

-/-		
☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents ☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités:		
"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "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) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "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 "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 "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 "&" document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 7 juin 2018		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 19/06/2018
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Götz, Heide

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	JP 2000 331709 A (MITSUBISHI CHEM CORP) 30 novembre 2000 (2000-11-30) alinéas [0020], [0021] -----	1-10, 12, 14-25, 27-31
A	US 2012/034523 A1 (SHEEM KYEU-YOON [KR] ET AL) 9 février 2012 (2012-02-09) alinéas [0043], [0054]; revendication 9 -----	1-31

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2018/050475

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
CN 103131079	A	05-06-2013	AUCUN	
WO 2014091856	A1	19-06-2014	JP WO2014091856 A1	05-01-2017
			WO 2014091856 A1	19-06-2014
JP 2000331709	A	30-11-2000	AUCUN	
US 2012034523	A1	09-02-2012	KR 20120013834 A	15-02-2012
			US 2012034523 A1	09-02-2012