

CONFÉDÉRATION SUISSE
INSTITUT FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

(11) **CH** **721 459 A2**

(51) Int. Cl.: **H01M** **10/05** (2010.01)
H01M **10/05** (2010.01)
C08F **22/40** (2006.01)

Demande de brevet pour la Suisse et le Liechtenstein

Traité sur les brevets, du 22 décembre 1978, entre la Suisse et le Liechtenstein

(12) **DEMANDE DE BREVET**

(21) Numéro de la demande: 001476/2023

(22) Date de dépôt: 22.12.2023

(43) Demande publiée: 30.06.2025

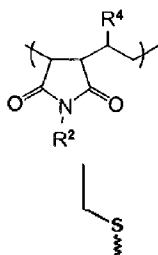
(71) Requérant:
Belenos Clean Power Holding AG, Seevorstadt 6
2502 Biel/Bienne (CH)

(72) Inventeur(s):
Itziar ALDALUR CEBERIO, 20001 Donostia (ES)
Oihane ZUGAZUA GANADO, 01010 Vitoria-Gasteiz (ES)
David FRAILE INSAGURBE, 01010 Vitoria-Gasteiz (ES)
Luca PORCARELLI, 4052 Basel (CH)
Eduardo SANCHEZ DIEZ, 48940 Leioa (ES)
Daniele PEREGO, 5400 Baden (CH)
Michel ARMAND, 75014 Paris (FR)
Maria MARTINEZ-IBANEZ, 01009 Vitoria-Gasteiz (ES)
Alexander SANTIAGO SANCHEZ,
01200 Salvatierra/Agurain (ES)

(74) Mandataire:
ICB Ingénieurs Conseils en Brevets SA,
Faubourg de l'Hôpital 3
2001 Neuchâtel (CH)

(54) **ÉLECTROLYTES POLYMÈRES ET PROCÉDÉS POUR LES PRODUIRE**

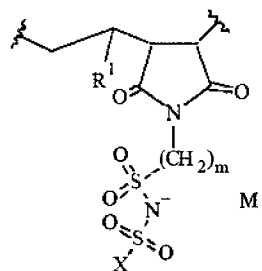
(57) La présente invention concerne un électrolyte polymère pour un élément de batterie comprenant un copolymère polymaléimide comprenant i) des premières unités de répétition polymaléimide selon $R^3(Q)_\mu$, dans lequel R^3 , individuellement, est $C(H)_n(C_xH_{2x+1})_i((CH_2)_\psi)_j(CH_2OC(O)(CH_2)_\sigma)_k$ ou un polyéther, dans lequel i est entre 0 et 2 ; j et k, individuellement, sont entre 0 et 4 ; h vaut $4 - i - j - k$; la somme de h et i est entre 0 et 2 ; x est entre 1 et 6 ; ψ est entre 1 et 10 ; et σ est entre 1 et 20 ; μ , individuellement, vaut au moins 2 ; Q, individuellement, est selon la formule (I) :



Formule I,

dans lequel R^2 , individuellement, est alkyle en C_1 à C_{16} , alcényle en C_2 à C_{16} , alcynyle en C_2 à C_{16} ou aryle, R^4 , individuellement, est H, alkyle en C_1 à C_{16} , alcényle en C_2 à C_{16} , alcynyle en C_2 à C_{16} ; Q est lié de manière covalente à R^3 via l'atome de soufre de

Q ; ii) des deuxième unités de répétition polymaléimide selon la formule (II)



Formule II,

dans lequel R^1 , individuellement, est H, alkyle en C_1 à C_{16} , alcényle en C_2 à C_{16} , alcynyle en C_2 à C_{16} ; m, individuellement, vaut 1 à 5 ; M^+ est indépendamment un ion de métal alcalin ; X, individuellement, est H, F, alkyle en C_1 à C_{16} , fluoroalkyle en C_1 à C_{16} ; dans lequel les premières unités de répétition polymaléimide et les deuxième unités de répétition polymaléimide sont liées de manière covalente les unes aux autres.

Description

Domaine technique de l'invention

[0001] La présente invention concerne un électrolyte polymère, en particulier un électrolyte à l'état solide. La présente invention concerne en outre des éléments de batterie comprenant l'électrolyte polymère et des procédés de production de l'électrolyte polymère

Contexte

[0002] L'importance des batteries et d'autres dispositifs de stockage d'énergie croît rapidement. L'essor de la mobilité électrique, en particulier des automobiles à entraînement électronique et des trottinettes électriques, requiert des batteries ayant une capacité élevée et un poids raisonnable

[0003] La recherche actuelle dans la technologie des batteries évolue autour de nouveaux matériaux pour améliorer la sécurité des batteries ainsi qu'augmenter et optimiser la densité d'énergie volumétrique et la densité d'énergie gravimétrique.

[0004] Les électrolytes liquides classiques, tels que pour les batteries au lithium, sont basés sur un mélange de solvants organiques et de sels de lithium. Ces électrolytes possèdent une conductivité ionique élevée et sont électrochimiquement stables à l'intérieur de la fenêtre de tension de la batterie. Cependant, de tels électrolytes liquides sont hautement inflammables, volatils et peuvent fuir à l'extérieur du boîtier de batterie. Ces inconvénients peuvent aboutir à une panne critique de la batterie, un incendie et des explosions.

[0005] Récemment, afin d'améliorer la sécurité des batteries à métal alcalin et des batteries à métal alcalino-terreux, des électrolytes solides, des électrolytes polymères (p. ex. des électrolytes (polymères) en gel) et des électrolytes liquides ioniques, ont été développés

[0006] Les électrolytes polymères en gel sont des systèmes dans lesquels un électrolyte liquide est encapsulé et imprégné dans une structure polymère réticulée, typiquement de manière chimique. Ce type d'électrolytes fournit une conductivité ionique relativement élevée à un prix raisonnable et possèdent également une stabilité structurelle, thermique et mécanique élevée au cours du temps. Cependant, la conductivité ionique est encore inférieure à celle des électrolytes liquides, car la structure polymère réticulée tend à entraver le mouvement des ions métalliques, p ex des ions lithium pour les batteries au lithium-ion.

[0007] WO2022/055307 divulgue un électrolyte polymère en gel pour batteries secondaires au lithium, obtenu à partir d'une composition de précurseur comprenant deux agents de réticulation, l'un d'entre eux comprenant au moins deux groupes fonctionnels thiol, un sel de lithium et une petite quantité d'un solvant organique.

[0008] US2023096123 divulgue un électrolyte polymère solide comprenant un réseau polymère réticulé. Le réseau polymère réticulé comprend des groupes réticulés, tels que des groupes polyéther difonctionnels et/ou des groupes ioniques difonctionnels, et des groupes d'agent de réticulation multifonctionnels réticulés, et au moins un groupe de réticulation comprenant un groupe thioéther. Pour que l'électrolyte polymère solide soit conducteur, il doit en outre comprendre un sel conducteur à double ion (p. ex. un sel métallique), des groupes ioniques ancrés, et/ou un électrolyte liquide

[0009] Un inconvénient de l'électrolyte qui précède est que les groupes polyéther sont instables à une tension élevée (p. ex. de 4 V et plus). Un inconvénient supplémentaire est le risque de polarisation dans l'élément de batterie comprenant ces électrolytes, en raison de l'utilisation d'un sel conducteur à double ion et imputé à un faible nombre de transport du lithium de l'électrolyte. La polarisation, telle qu'on la connaît, réduit la densité de puissance de l'élément de batterie, ce qui permet de limiter la valeur de courant qui peut être utilisée pour la charge et la décharge de l'élément de batterie. En d'autres termes, la polarisation dans un élément de batterie aboutit à des éléments de batterie ayant des performances qui diminuent rapidement à chaque cycle de charge et de décharge.

Résumé de l'invention

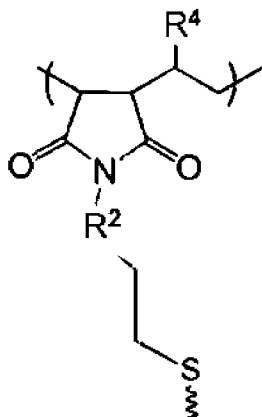
[0010] Un objectif de la présente invention est de surmonter l'un ou plusieurs des points faibles qui précèdent. Un objectif de la présente invention est de fournir un électrolyte polymère ayant une conductivité ionique élevée, en particulier pour les ions lithium. Un objectif supplémentaire est de fournir un électrolyte polymère ayant une stabilité structurelle, électrochimique, thermique et mécanique élevée au cours du temps. Un objectif supplémentaire est de fournir un électrolyte polymère qui est sensiblement exempt de tout solvant de traitement. Un objectif supplémentaire est de fournir un électrolyte polymère pour un élément de batterie qui réduit le risque de polarisations dans l'élément de batterie, ce qui permet d'améliorer la valeur de courant qui peut être utilisée avec l'élément de batterie, ainsi que de fournir un élément de batterie ayant une plus longue durée de vie à performances élevées (c'est-à-dire que la réduction des performances est significativement réduite voire évitée), en particulier lors de cycles de charge/décharge répétés

[0011] Un objectif supplémentaire est de fournir des procédés de production d'un tel électrolyte polymère ayant une conductivité ionique élevée, une stabilité de tension élevée jusqu'à au moins 4 V, et une stabilité thermique et mécanique.

[0012] Selon un premier aspect de la présente divulgation, est fourni un électrolyte polymère pour un élément de batterie tel qu'énoncé dans les revendications annexées. L'électrolyte polymère comprend ou est sensiblement constitué d'un

copolymère polymaléimide. Le copolymère polymaléimide comprend ou est sensiblement constitué de premières unités de répétition polymaléimide et de deuxièmes unités de répétition polymaléimide, dans lequel les premières unités de répétition polymaléimide et les deuxièmes unités de répétition polymaléimide sont liées de manière covalente les unes aux autres.

[0013] Les premières unités de répétition polymaléimide sont selon $R^3(Q)_\mu$. μ , individuellement, vaut au moins 2, de préférence entre 2 et 4. Q , individuellement, est selon la formule (I) :



Formule I,

dans lequel Q est lié de manière covalente à R^3 via l'atome de soufre de Q , R^2 , individuellement, est alkyle en C_1 à C_{16} , alcényle en C_2 à C_{16} , alcynyle en C_2 à C_{16} ou aryle, et R^4 , individuellement, est H, alkyle en C_1 à C_{16} , alcényle en C_2 à C_{16} , alcynyle en C_2 à C_{16} .

[0014] Avantageusement, R^2 est méthyle, éthyle, propyle, n-butyle, isobutyle, benzyle ou styryle

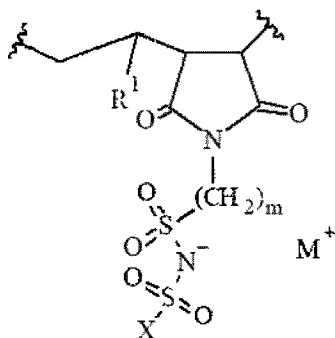
[0015] Avantageusement, R^4 est H, méthyle, éthyle, ou propyle.

[0016] R^3 , individuellement, est $C(H)_h(C_xH_{2x+1})_i((CH_2)_\psi)_j(CH_2OC(O)(CH_2)_\sigma)_k$ ou un polyéther, dans lequel i est entre 0 et 2 ; j et k , individuellement, sont entre 0 et 4 ; h vaut 4 - i - j - k ; la somme de h et i est entre 0 et 2 ; x est entre 1 et 6 ; ψ est entre 1 et 10 ; et σ est entre 1 et 20.

[0017] Avantageusement, lorsque R^3 est un polyéther, le polyéther est selon $-(CH_2)_\omega(O(CH_2)_\zeta)_{\alpha-}$, dans lequel ω est entre 0 et 4, ζ est entre 1 et 4, et α est entre 1 et 10, de préférence entre 1 et 5.

[0018] En variante, encore avantageusement, R^3 est $-(CH_2)_\beta-$, dans lequel β est entre 1 et 20 (c'est-à-dire que h vaut 2, i vaut 0, j vaut 2, k vaut 0). Encore en variante et avantageusement, R^3 est $C(CH_2CH_3)(CH_2OC(O)(CH_2)_\sigma)_3-$ (c'est-à-dire que h vaut 0, i vaut 1, j vaut 0 et k vaut 3). Encore en variante et avantageusement, R^3 est $C(CH_2OC(O)(CH_2)_\sigma)_4-$ (c'est-à-dire que h vaut 0, i vaut 0, j vaut 0 et k vaut 4).

[0019] Les deuxièmes unités de répétition polymaléimide sont selon la formule (II) :



Formule II,

dans lequel

R^1 , individuellement, est H, alkyle en C_1 à C_{16} , alcényle en C_2 à C_{16} , alcynyle en C_2 à C_{16} ;

m , individuellement, vaut 1 à 5 ;

M^+ est indépendamment un ion de métal alcalin ; et

X , individuellement, est H, F, alkyle en C_1 à C_{16} , fluoroalkyle en C_1 à C_{16} .

[0020] Avantageusement, R^1 est H, méthyle, éthyle, ou propyle.

[0021] Avantageusement, X est CF_3 , CH_3 ou F.

[0022] Avantageusement, le métal alcalin est le lithium, le sodium ou le potassium, de préférence le lithium. En d'autres termes, l'ion de métal alcalin, avantageusement, est un ion lithium (Li^+), un ion sodium (Na^+), ou un ion potassium (K^+), de préférence un ion lithium.

[0023] Avantageusement, le rapport molaire des premières unités de répétition polymaléimide sur les deuxièmes unités de répétition polymaléimide est entre 5 et 95, de préférence entre 10 et 70, plus préférentiellement entre 20 et 50. Les inventeurs ont découvert que lorsque le rapport molaire du premier polymère polymaléimide sur le deuxième polymère polymaléimide est entre 5 et 95, l'électrolyte polymère possède une excellente conductivité ionique en combinaison avec des propriétés mécaniques optimales.

[0024] L'électrolyte polymère peut en outre comprendre un agent plastifiant. Avantageusement, l'électrolyte polymère comprend entre 0 % et 90 % en poids d'un agent plastifiant, de préférence entre 0 % et 80 %, sur la base du poids total de l'électrolyte polymère. Avantageusement, lorsque l'électrolyte polymère comprend un agent plastifiant, il comprend entre 0,5 % et 90 % en poids de l'agent plastifiant, tel qu'entre 5 % et 85 % en poids, de préférence entre 10 % et 85 % en poids, par exemple entre 20 % et 80 % en poids, plus préférentiellement entre 45 % et 75 % en poids, sur la base du poids total de l'électrolyte polymère.

[0025] Avantageusement, l'agent plastifiant est sélectionné parmi le groupe constitué des carbonates linéaires, des carbonates cycliques, des éthers et des nitriles. De préférence, l'agent plastifiant est un carbonate linéaire ou un carbonate cyclique. Des exemples particulièrement préférés de l'agent plastifiant sont le carbonate de propylène et le carbonate d'éthylène. L'électrolyte polymère peut comprendre deux agents plastifiants ou plus, qui sont individuellement sélectionnés parmi le groupe constitué des carbonates linéaires, des carbonates cycliques, des éthers et des nitriles.

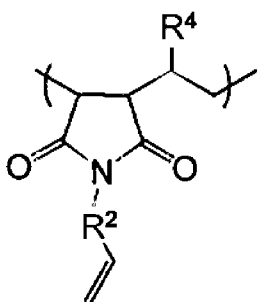
[0026] Selon un deuxième aspect de la présente divulgation, est fourni un élément de batterie tel qu'énoncé dans les revendications annexées.

[0027] L'élément de batterie comprend l'électrolyte polymère selon le premier aspect de la présente divulgation. Avantageusement, l'élément de batterie est un élément de batterie secondaire. Avantageusement, l'élément de batterie est un élément de batterie au lithium métallique.

[0028] Selon un troisième aspect de la présente divulgation, est fourni un procédé pour la production d'un électrolyte polymère pour un élément de batterie tel qu'énoncé dans les revendications annexées. L'électrolyte polymère comprend ou est sensiblement constitué d'un copolymère polymaléimide. Avantageusement, l'électrolyte polymère produit par les procédés du troisième aspect de la présente divulgation est un électrolyte polymère selon le premier aspect de la présente divulgation.

[0029] Le procédé comprend une étape consistant à préparer un composé comprenant des troisièmes unités de répétition polymaléimide, des deuxièmes unités de répétition polymaléimide, un initiateur de radicaux libres et un agent de réaction thiol-ène. Les troisièmes unités de répétition polymaléimide et les deuxièmes unités de répétition polymaléimide sont liées de manière covalente les unes aux autres, c'est-à-dire qu'elles sont présentes dans le composé en tant que copolymère. En d'autres termes, le composé comprend un copolymère comprenant des troisièmes et deuxièmes unités de répétition polymaléimide.

[0030] Les troisièmes unités de répétition polymaléimide sont selon la formule (III) :



Formule III,

dans lequel R^2 et R^4 sont tels que décrits ci-dessus

[0031] Les deuxièmes unités de répétition polymaléimide sont selon la formule (II)

[0032] L'agent de réaction thiol-ène comprend des groupes thiol. Le nombre de groupes thiol, q , est au moins de deux, tel que deux, trois, quatre ou plus.

[0033] „Groupe thiol“ signifie dans la présente divulgation un groupe fonctionnel -SH, c'est-à-dire un atome de soufre lié de manière covalente à un atome d'hydrogène.

[0034] Le nombre de troisièmes unités de répétition polymaléimide, n , le nombre de groupes thiol, q , et le nombre de molécules d'agent de réaction thiol-ène, a , sont sélectionnés de sorte que $0,5 \leq \frac{a+q}{n} \leq 2$ de préférence $0,75 \leq \frac{a+q}{n} \leq 1,5$, plus préférentiellement $0,9 \leq \frac{a+q}{n} \leq 1,1$, tel qu'environ 1.

[0035] Facultativement, le composé comprend en outre un solvant de traitement. Le terme „solvant de traitement“ est utilisé dans la présente divulgation pour des solvants qui sont utilisés pendant la fabrication de l'électrolyte polymère, mais qui ne sont pas présents dans celui-ci. Avantageusement, le solvant de traitement facultatif comprend ou est sensiblement

constitué d'acétone, de diméthylformamide, de diméthylsulfoxyde, de N-méthyl-2-pyrrolidone, ou d'une combinaison de deux ou plus parmi ceux-ci.

[0036] Les inventeurs ont découvert de façon surprenante que le composé permet la manipulation de celui-ci, telle qu'une application sur un substrat, sans la nécessité d'un solvant de traitement pour obtenir une viscosité et des caractéristiques de manipulation favorables, ce qui rend la présence d'un solvant de traitement dans le composé, de façon surprenante, facultative.

[0037] Facultativement, le composé comprend en outre un agent plastifiant. L'agent plastifiant facultatif est tel que décrit ci-dessus. Avantageusement, le composé comprend entre 0,5 % et 90 % en poids de l'agent plastifiant, tel qu'entre 5 % et 85 % en poids, entre 10 % et 85 % en poids, de préférence entre 20 % et 80 % en poids, tel qu'entre 45 % et 60 % en poids, sur la base du poids total du composé moins le poids du solvant de traitement facultatif.

[0038] Dans la présente divulgation, le terme „le poids total du composé moins le poids du solvant de traitement facultatif“ est utilisé pour le poids du composé en tant que tel lorsque le composé ne comprend pas un solvant de traitement, et pour le poids du composé sans prendre en compte le poids du solvant de traitement lorsque le composé comprend un solvant de traitement.

[0039] Avantageusement, l'initiateur de radicaux libres est capable d'initier une réaction thiol-ène entre les troisièmes unités de répétition polymaléimide et l'agent de réaction thiol-ène. Avantageusement, lors de l'initiation, des liaisons covalentes soufre-carbone sont formées entre la troisième unité de répétition polymaléimide et l'agent de réaction thiol-ène, aboutissant à une liaison thio-éther.

[0040] Avantageusement, le composé comprend entre 0,05 % et 1,5 % en poids de l'initiateur de radicaux libres, de préférence entre 0,075 % et 1,4 % en poids, plus préférentiellement entre 0,1 % et 1,25 % en poids, sur la base du poids total du composé moins le poids du solvant de traitement facultatif.

[0041] Avantageusement, le composé comprend entre 0 % et 95 % en poids du solvant de traitement, tel qu'entre 1 % et 95 % en poids, entre 5 % et 92,5 % en poids, de préférence entre 10 % et 90 % en poids, plus préférentiellement entre 20 % et 90 % en poids, tel qu'entre 50 % et 90 % en poids, sur la base du poids total du composé y compris le poids du solvant de traitement.

[0042] Dans la présente divulgation, le terme „poids total du composé y compris le poids du solvant de traitement“ est utilisé pour le poids du composé en tant que tel lorsque le composé ne comprend pas un solvant de traitement (0 % en poids de solvant de traitement dans le composé), et pour le poids de tous les constituants du composé, y compris le solvant de traitement, lorsque le composé comprend un solvant de traitement.

[0043] Avantageusement, le composé comprend entre 30 % et 80 % en poids d'agent plastifiant, entre 15 % et 70 % en poids du composé et entre 0,05 % et 1,5 % en poids de l'initiateur de radicaux libres, sur la base du poids total du composé moins le poids du solvant de traitement facultatif.

[0044] Le procédé comprend en outre l'application du composé sur un substrat. Le substrat peut être n'importe quel substrat, tel qu'une feuille de Téflon ou du verre, et peut également être l'anode ou la cathode d'un élément de batterie. L'application du composé sur le substrat peut être effectuée par des moyens connus dans l'état de l'art, par exemple, sans s'y limiter, une coulée, un pressage, qui peut être un pressage à chaud ou un pressage à froid, et une application sans appliquer aucune pression, telle qu'au moyen d'une spatule. Avantageusement, lors de l'application du composé sur le substrat, un film de composé est obtenu.

[0045] Lorsque le composé comprend un solvant de traitement, le procédé comprend en outre l'élimination de celui-ci, ce qui permet d'obtenir un composé sensiblement exempt de solvant de traitement.

[0046] Le procédé comprend en outre l'exposition du composé (sensiblement exempt de solvant de traitement) à l'un ou plusieurs parmi un rayonnement UV, un rayonnement IR ou une température allant jusqu'à 100 °C. Lors de l'exposition à l'un ou plusieurs parmi un rayonnement UV, un rayonnement IR ou une température allant jusqu'à 100 °C, une réaction thiol-ène du composé (sensiblement exempt de solvant de traitement), en particulier de l'agent de réaction thiol-ène et des troisièmes unités de répétition polymaléimide, est initiée, ce qui permet d'obtenir l'électrolyte polymère.

[0047] Avantageusement, la réaction thiol-ène permet une réticulation du composé, en particulier des troisièmes unités de répétition polymaléimide, ce qui permet d'obtenir l'électrolyte polymère. En particulier, un film ou une feuille d'électrolyte polymère est obtenu(e) sur le substrat.

[0048] Les avantages des procédés de l'invention comportent la possibilité de réduire ou de supprimer l'utilisation d'un solvant de traitement, ce qui rend les procédés plus respectueux de l'environnement.

[0049] Les avantages de la présence des deuxième unités de répétition polymaléimide et de l'agent plastifiant facultatif dans l'électrolyte polymère de la présente divulgation comportent une conductivité ionique élevée et une stabilité élevée au cours du temps. Les avantages de la présence des premières unités de répétition polymaléimide dans l'électrolyte polymère de la présente divulgation comportent une stabilité thermique, structurelle et mécanique élevée au cours du temps. Les avantages de l'électrolyte polymère de la présente divulgation en général sont la capacité à résister à des tensions élevées, permettant l'utilisation en combinaison avec des matériaux actifs fonctionnant à des tensions élevées.

[0050] Les avantages des éléments de batterie de l'invention, c'est-à-dire d'éléments de batterie comprenant l'électrolyte polymère de l'invention, comportent une conductivité ionique élevée, et une excellente résistance vis-à-vis de charges/décharges répétées, ce qui permet d'avoir une excellente durée de vie

Description des Figures

[0051] Des aspects de l'invention seront maintenant décrits plus en détail en référence aux dessins annexés, dans lesquels des mêmes chiffres de référence illustrent des mêmes caractéristiques et dans lesquels.

- La Figure 1 représente une membrane d'électrolyte polymère de l'invention ;
- La Figure 2A représente la conductivité ionique pour 2 électrolytes polymères de l'invention à diverses températures ;
- La Figure 2B représente la conductivité ionique pour un électrolyte polymère de référence à diverses températures ;
- La Figure 2C représente la conductivité ionique pour 4 électrolytes polymères de référence supplémentaires à diverses températures ;
- La Figure 3 représente l'analyse thermogravimétrique (TGA) pour 2 électrolytes polymères de l'invention ;
- Les Figures 4A et 4B représentent la densité de courant en fonction du potentiel pour des piles bouton comprenant un électrolyte polymère de l'invention ;
- Les Figures 5A et 5B représentent la tension en fonction de la capacité à 40 °C pour des piles bouton comprenant un électrolyte polymère de l'invention ;
- Les Figures 6A et 6B représentent la tension telle que mesurée pendant des cycles de charge/décharge répétés au cours du temps pour 2 électrolytes polymères de l'invention ; et
- La Figure 7 représente la capacité de décharge et le rendement Coulombien à 40 °C d'un élément de batterie au lithium métallique à base de lithium-fer-phosphate, LFP, comprenant un électrolyte polymère de l'invention.

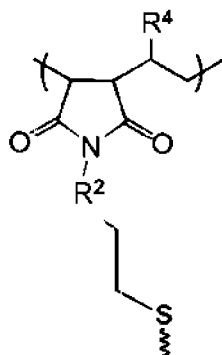
Description détaillée de l'invention

[0052] L'électrolyte polymère comprend ou est sensiblement constitué d'un copolymère polymaléimide. Le copolymère polymaléimide selon la présente divulgation comprend avantageusement des premières unités de répétition polymaléimide, des deuxième unités de répétition polymaléimide, et facultativement un agent plastifiant. Les premières unités de répétition polymaléimide et les deuxième unités de répétition polymaléimide sont liées de manière covalente les unes aux autres, de préférence via une liaison carbone-carbone

[0053] Les premières unités de répétition polymaléimide sont selon $R^3(Q)_\mu$

[0054] μ , individuellement, vaut au moins 2, de préférence entre 2 et 4.

[0055] Q, individuellement, est selon la formule (I) :



Formule I.

[0056] Avantageusement, R^2 , individuellement, est alkyle en C_1 à C_{16} , de préférence alkyle en C_1 à C_{10} , plus préférentiellement alkyle en C_1 à C_6 , de manière préférée entre toutes alkyle en C_1 à C_6 , tel que méthyle, éthyle, propyle et butyle. R^2 peut être linéaire ou ramifié.

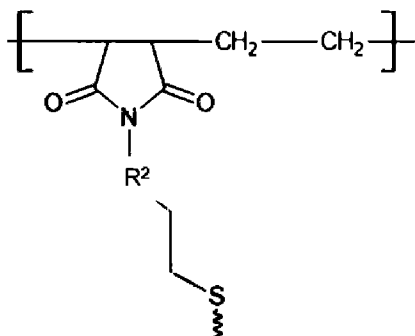
[0057] En variante ou de plus, encore avantageusement, R^2 , individuellement, est alcényle en C_2 à C_{16} , comprenant une ou plusieurs liaisons $C=C$, de préférence alcényle en C_2 à C_{10} , plus préférentiellement alcényle en C_2 à C_8 , de manière préférée entre toutes alcényle en C_2 à C_6 . R^2 peut être linéaire ou ramifié.

[0058] En variante ou de plus, encore avantageusement, R^2 , individuellement, est alcynyle en C_2 à C_{16} , comprenant une ou plusieurs liaisons $C\equiv C$, de préférence alcynyle en C_2 à C_{10} , plus préférentiellement alcynyle en C_2 à C_8 , de manière préférée entre toutes alcynyle en C_2 à C_6 . R^2 peut être linéaire ou ramifié.

[0059] En variante ou de plus, encore avantageusement, R^2 individuellement, est aryle, tel que benzyle ou phényle.

[0060] Avantageusement, R^4 est H, alkyle en C_1 à C_{16} , alcényle en C_2 à C_{16} ou alcynyle en C_2 à C_{16} , de préférence H, alkyle en C_1 à C_6 , alcényle en C_2 à C_6 ou alcynyle en C_2 à C_6 , de manière préférée entre toutes H, alkyle en C_1 à C_4 , alcényle en C_2 à C_4 ou alcynyle en C_2 à C_4 . L'alkyle, l'alcényle et l'alcynyle peuvent chacun être linéaires ou ramifiés.

[0061] Un exemple préféré du Q est



dans lequel R^4 est H

[0062] Avantageusement, Q est lié de manière covalente à R^3 via l'atome de soufre de Q

[0063] Avantageusement, R^3 , individuellement, est un polyéther. „Individuellement“ signifie que les premières unités de répétition polymaléimide peuvent être différentes les unes des autres, en comprenant, par exemple, un R^3 différent. Avantageusement, R^3 est un polyéther selon $-(CH_2)_\omega(O(CH_2)_\zeta)_\alpha-$, dans lequel ω est entre 0 et 6, de préférence entre 0 et 4, plus préférentiellement entre 1 et 4, ζ est entre 1 et 4, de préférence entre 1 et 3, tel que 2, et α est entre 1 et 10, de préférence entre 1 et 5, plus préférentiellement entre 2 et 4.

[0064] Par exemple, R^3 est $-(CH_2)_2(O(CH_2)_2)_\alpha-$ (c'est-à-dire que ω vaut 2, ζ vaut 2), tel que $-(CH_2)_2(O(CH_2)_2)_2-$ (c'est-à-dire que α vaut 2) ou $-(CH_2)_2(O(CH_2)_2)_3-$ (c'est-à-dire que α vaut 3)

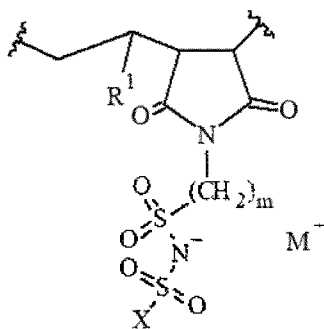
[0065] En variante ou de plus, encore avantageusement, R^3 , individuellement, est selon $C(H)_h(C_xH_{2x+1})_i((CH_2)_\psi)_j(CH_2OC(O)(CH_2)_\sigma)_k-$. Avantageusement, x est entre 1 et 6, de préférence entre 1 et 4, plus préférentiellement vaut 1 ou 2. Avantageusement, ψ est entre 1 et 10, de préférence entre 1 et 8, plus préférentiellement entre 1 et 6, tel qu'entre 1 et 4. Avantageusement, σ est entre 1 et 20, de préférence entre 1 et 10, tel qu'entre 1 et 6, plus préférentiellement entre 1 et 4. En outre, i est entre 0 et 2 et j et k , individuellement, sont entre 0 et 4. En outre, h vaut $4 - i - j - k$. La somme de h et i est entre 0 et 2.

[0066] Par exemple, R^3 est $-(CH_2)_\beta$, dans lequel β est entre 1 et 20 (c'est-à-dire que h vaut 2, i vaut 0, j vaut 2, k vaut 0, et β est égal à $2*\psi + 1$).

[0067] Par exemple, R^3 est $C(C_2H_5)(CH_2OC(O)(CH_2)_\sigma)_3-$ (c'est-à-dire que h vaut 0, i vaut 1, j vaut 0, k vaut 3 et x vaut 2).

[0068] Par exemple, R^3 est $C(CH_2OC(O)(CH_2)_\sigma)_4-$ (c'est-à-dire que h vaut 0, i vaut 0, j vaut 0, k vaut 4 et x vaut 2).

[0069] Les deuxième unités polymaléimide sont selon la formule (II)



Formule II,

dans lequel

R¹ est H, alkyle en C₁ à C₁₆, alcényle en C₂ à C₁₆ ou alcynyle en C₂ à C₁₆ ;

m vaut 1 à 5 :

M^+ est indépendamment un ion de métal alcalin ; et

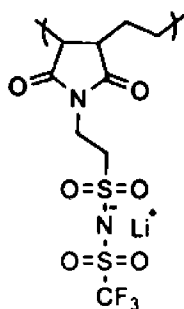
X est H, F, alkyle en C₁ à C₁₆, fluoroalkyle en C₁ à C₁₆.

[0070] Avantageusement, R¹ est H, alkyle en C₁ à C₆, alcényle en C₂ à C₆ ou alcynyle en C₂ à C₆, de préférence H, alkyle en C₁ à C₄, alcényle en C₂ à C₄ ou alcynyle en C₂ à C₄. L'alkyle, l'alcényle et l'alcynyle peuvent chacun être linéaires ou ramifiés.

[0071] Avantageusement, X est H, F, alkyle en C₁ à C₆ ou fluoroalkyle en C₁ à C₆, de préférence H, F, CH₃ or CF₃. L'alkyle et le fluoroalkyle peuvent être linéaires ou ramifiés

[0072] Avantageusement, le métal alcalin est le lithium, le sodium ou le potassium. En d'autres termes, l'ion de métal alcalin est avantageusement un ion lithium (Li^+), un ion sodium (Na^+), ou un ion potassium (K^+).

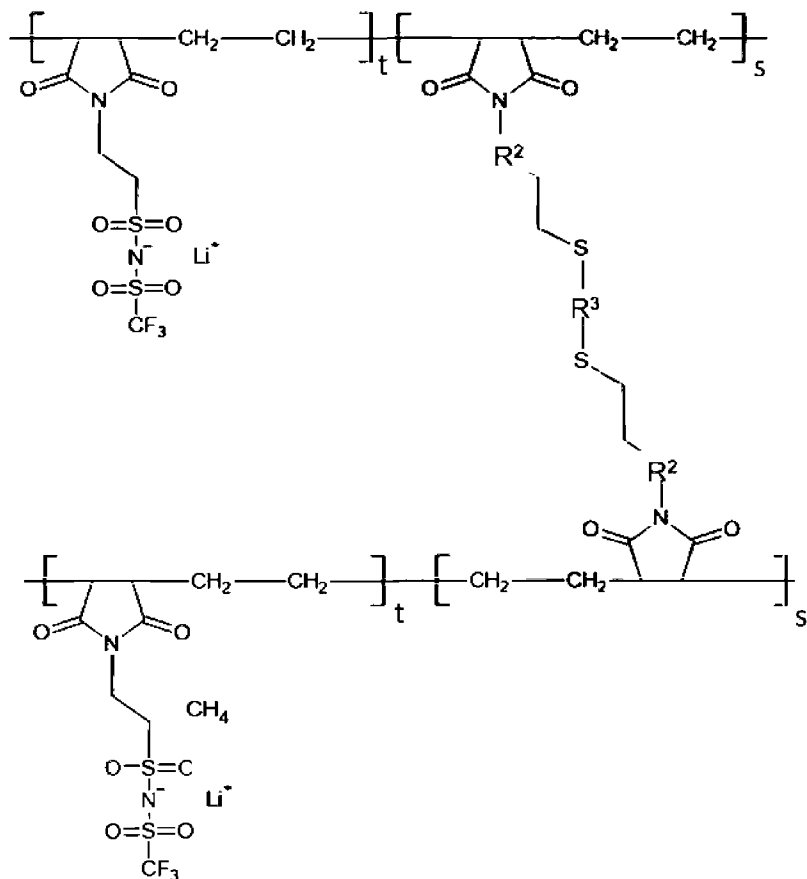
[0073] Un exemple préféré de la deuxième unité de répétition polymaléimide est une unité de répétition selon la formule IV :



Formule IV,

dans lequel R^1 est H, m vaut 2, M^+ est Li^+ (ion lithium), X est CF_3

[0074] Un exemple non limitatif de l'électrolyte polymère est donné par la formule V :



Formule V,

dans lequel

R^1 est H, m vaut 2, M^+ est Li^+ (ion lithium), X est CF_3 ,

R^2 est tel que décrit ci-dessus, par exemple CH_2 ;

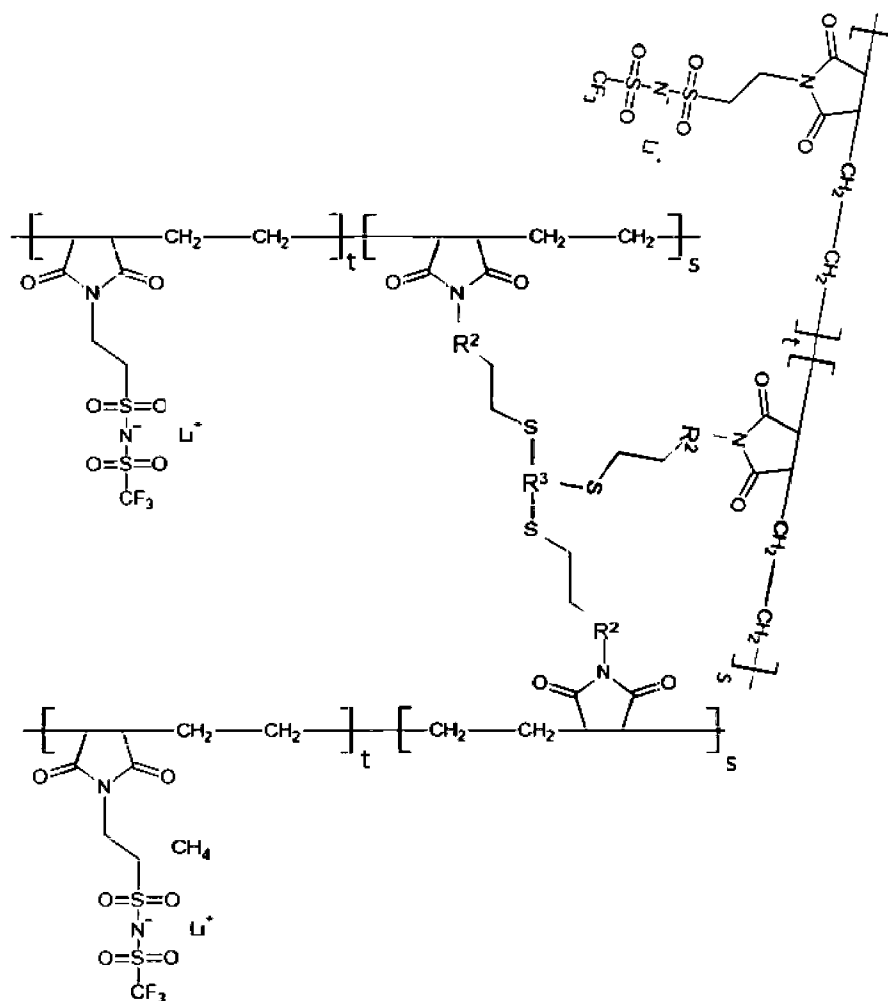
R^3 est tel que décrit ci-dessus, dans lequel la somme de h et i vaut 2 ;

R^4 est H ;

s, individuellement, est le nombre de premières unités de répétition polymaléimide ; et

t, individuellement, est le nombre de deuxièmes unités de répétition polymaléimide.

[0075] Encore un autre exemple non limitatif de l'électrolyte polymère est donné par la formule VI :



Formule VI,

dans lequel

R^1 est H, m vaut 2, M^+ est Li^+ (ion lithium), X est CF_3 ;

R^2 est tel que décrit ci-dessus, par exemple CH_2 ;

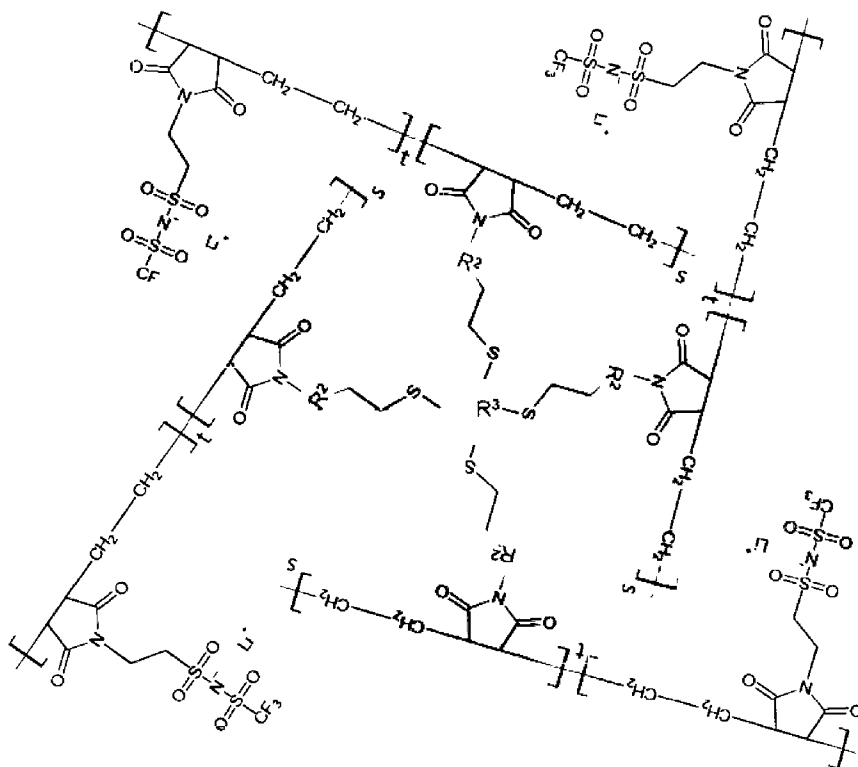
R^3 est tel que décrit ci-dessus, dans lequel la somme de h et i vaut 1 ;

R^4 est H ;

s, individuellement, est le nombre de premières unités de répétition polymaléimide ; et

t, individuellement, est le nombre de deuxièmes unités de répétition polymaléimide.

[0076] Encore un autre exemple non limitatif de l'électrolyte polymère est donné par la formule VII :



Formule VII,

dans lequel

R^1 est H, m vaut 2, M^+ est Li^+ (ion lithium), X est CF_3 ;

R^2 est tel que décrit ci-dessus, par exemple CH_2 ;

R^3 est tel que décrit ci-dessus, dans lequel h vaut 0 et i vaut 0 ;

R^4 est H ;

s , individuellement, est le nombre de premières unités de répétition polymaléimide ; et

t , individuellement, est le nombre de deuxièmes unités de répétition polymaléimide.

[0077] Avantageusement, l'électrolyte polymère est thermiquement stable jusqu'à au moins 75 °C, de préférence jusqu'à au moins 100 °C, ou jusqu'à des températures allant jusqu'à au moins 125 °C.

[0078] Avantageusement, l'électrolyte polymère possède une conductivité ionique à 70 °C d'au moins 0,3 mS/cm, de préférence d'au moins 0,4 mS/cm, plus préférentiellement d'au moins 0,5 mS/cm

[0079] Avantageusement, l'électrolyte polymère possède une conductivité ionique à 40 °C d'au moins 0,05 mS/cm, de préférence d'au moins 0,1 mS/cm, plus préférentiellement d'au moins 0,15 mS/cm.

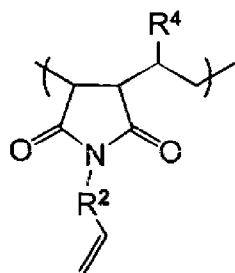
[0080] Avantageusement, les électrolytes polymères de la présente invention sont indépendants. Les termes „indépendant“ et „autonome“ sont utilisés de manière interchangeable pour indiquer un film, un substrat, un produit ou un article qui possède une résistance mécanique suffisante pour être manipulé, tel qu'être découpé, façonné ou manipulé, sans la nécessité d'un vecteur ou d'un support sur lequel le film est posé pour éviter des dommages causés à celui-ci.

[0081] L'électrolyte polymère de la présente divulgation est avantageusement fabriqué (c'est-à-dire produit ou préparé) par les procédés de la présente divulgation

[0082] Lors d'une première étape, un composé est préparé. Le composé comprend des troisièmes unités de répétition polymaléimide, des deuxièmes unités de répétition polymaléimide, un agent de réaction thiol-ène et un initiateur de radicaux libres

[0083] Facultativement, le composé comprend en outre un agent plastifiant. Facultativement, le composé comprend en outre un solvant de traitement.

[0084] La troisième unité de répétition polymaléimide possède un groupe vinyle latéral et est selon la formule III :



Formule III,

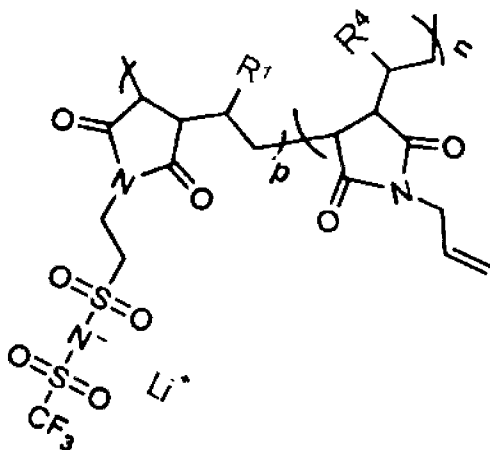
dans lequel R^2 et R^4 sont avantageusement tels que décrits ci-dessus.

[0085] Avantageusement, le nombre de troisièmes unités de répétition polymaléimide, n , est entre 1 et 9 500, de préférence entre 20 et 3 750, plus préférentiellement entre 100 et 1 600.

[0086] La deuxième unité de répétition polymaléimide est selon la formule II. Avantageusement, le nombre de deuxièmes unités de répétition polymaléimide, p , est entre 4 et 8 000, de préférence entre 50 et 6 000, plus préférentiellement entre 250 et 3 400.

[0087] Les deuxièmes et troisièmes unités de répétition polymaléimide sont liées de manière covalente les unes aux autres, de préférence via une liaison carbone-carbone. En d'autres termes, le composé comprend un copolymère des deuxièmes et troisièmes unités de répétition polymaléimide.

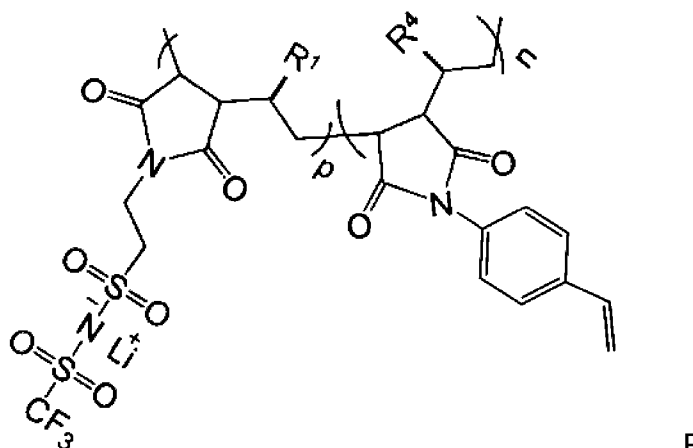
[0088] Un premier exemple du copolymère est donné par la formule VIII :



Formule VIII,

dans lequel R^1 est tel que décrit ci-dessus, par exemple H, et dans lequel m vaut 2, M^+ est Li^+ (ion lithium), X est CF_3 , R^2 est CH_2 et R^4 est tel que décrit ci-dessus, par exemple H.

[0089] Un deuxième exemple du copolymère est donné par la formule IX

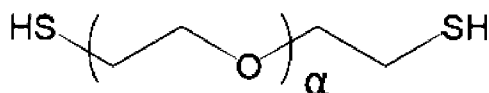


Formule IX,

dans lequel R^1 est tel que décrit ci-dessus, par exemple H, et dans lequel m vaut 2, M^+ est Li^+ (ion lithium), X est CF_3 , R^2 est benzyle et R^4 est tel que décrit ci-dessus, par exemple H

[0090] L'agent de réaction thiol-ène comprend des groupes thiol. Le nombre de groupes thiol, q , est au moins de deux, tel que deux, trois, quatre ou plus. Avantagusement, l'agent de réaction thiol-ène est selon $R^3(SH)_\mu$, dans lequel R^3 et μ sont tels que décrits ci-dessus

[0091] Des exemples non limitatifs de l'agent de réaction thiol-ène comportent, sans s'y limiter, les composés selon les formules X ($q = 2$), XI ($q = 2$), XII ($q = 3$) et XIII ($q = 4$) :



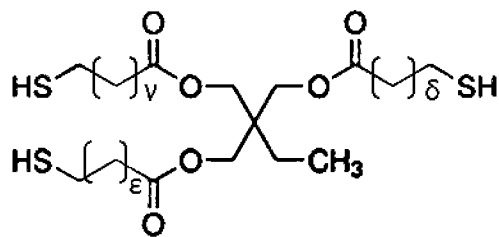
Formule X,

dans lequel α est entre 1 et 10, de préférence entre 1 et 5, plus préférentiellement entre 2 et 4, tel que 2, 3 ou 4,



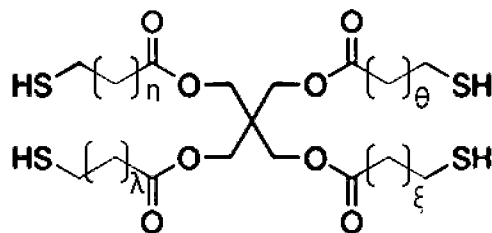
Formule XI,

dans lequel β est entre 1 et 20, de préférence entre 2 et 18, plus préférentiellement entre 5 et 15, tel qu'entre 8 et 12, par exemple vaut 10,



Formule XII,

dans lequel γ , δ , et ϵ , individuellement, sont entre 0 et 19, de préférence entre 0 et 10, plus préférentiellement entre 0 et 4, et



Formule XIII,

dans lequel η , θ , λ , et ξ , individuellement, sont entre 0 et 19, de préférence entre 0 et 10, plus préférentiellement entre 0 et 4.

[0092] Un exemple préféré d'un initiateur de radicaux libres est la 2-hydroxy-2-méthylpropiophénone

[0093] Les inventeurs ont découvert que la présence d'un solvant de traitement dans le composé est facultative. Les avantages du fait que le solvant de traitement soit facultatif sont un coût réduit du composé et de l'électrolyte polymère, un traitement moins complexe de production de l'électrolyte polymère (c'est-à-dire moins d'étapes de traitement), l'absence de nécessité d'une récupération et d'un recyclage ultérieurs du solvant (de traitement), et un impact environnemental réduit.

[0094] Cependant, en fonction de la composition exacte du composé, un solvant de traitement peut être ajouté pour optimiser ses propriétés en vue d'une conversion en un électrolyte polymère. Le fait qu'un solvant de traitement soit ajouté au composé dépend ainsi du type et de la quantité de troisièmes et deuxièmes unités de répétition polymaléimide, de l'agent de réaction thiol-ène, de l'initiateur de radicaux libres et de l'agent plastifiant facultatif.

[0095] Lorsque le composé comprend un solvant de traitement, ce dernier, avantageusement, comprend ou est sensiblement constitué d'acétone, de diméthylformamide, de diméthylsulfoxyde, de N-méthyl-2-pyrrolidone, ou d'une combinaison de deux ou plus parmi ceux-ci.

[0096] Lorsque le composé comprend un agent plastifiant (c'est-à-dire un plastifiant), l'agent plastifiant est avantageusement sélectionné parmi le groupe constitué des carbonates linéaires, des carbonates cycliques, des éthers et des nitriles. Des exemples particulièrement préférés de l'agent plastifiant sont le carbonate de propylène et le carbonate d'éthylène. Le composé peut comprendre deux agents plastifiants ou plus, qui sont individuellement sélectionnés parmi le groupe constitué des carbonates linéaires, des carbonates cycliques, des éthers et des nitriles.

[0097] Facultativement, le composé comprend en outre un agent de réticulation. Des exemples non limités d'agents de réticulation comportent le diacrylate de polyéthylène glycol (PEGDA), le triacrylate de triméthylolpropane (TMPTA), le tétraacrylate de pentaérythritol (PETA), l'acrylate de butyle (BA).

[0098] Facultativement, le composé comprend en outre un sel de métal. Avantageusement, lorsque le composé comprend un sel de métal, le métal, avantageusement, est le lithium, le sodium, le magnésium ou l'aluminium.

[0099] Avantageusement, le composé comprend entre 0 % et 10 % en poids du sel de métal, tel qu'entre 0,1 % et 7,5 % en poids, de préférence entre 0,2 % et 5 % en poids, plus préférentiellement entre 0,5 % et 5 % en poids, sur la base du poids total du composé moins le poids du solvant de traitement facultatif.

[0100] Avantageusement, le composé est appliqué sur un substrat, ce qui permet d'obtenir un film du composé. Avantageusement, le film possède une épaisseur entre 10 µm et 1 000 µm, de préférence entre 20 µm et 750 µm, plus préférentiellement entre 25 µm et 500 µm, telle qu'entre 50 µm et 250 µm. Il doit être compris que l'épaisseur peut varier sur la base de l'épaisseur ciblée ou requise de l'électrolyte polymère. Avantageusement, l'épaisseur ciblée ou requise est déterminée sur la base de la résistance d'élément totale requise et des propriétés mécaniques requises, telles que la résistance mécanique et la flexibilité.

[0101] Avantageusement, lorsque le composé comprend un solvant de traitement, le solvant de traitement est éliminé après l'application du composé sur un substrat et avant l'exposition du composé (sensiblement exempt de solvant de traitement) à l'un ou plusieurs parmi un rayonnement UV, un rayonnement IR ou une température allant jusqu'à 100 °C.

[0102] Avantageusement, le solvant de traitement est éliminé par le chauffage du substrat comprenant le composé jusqu'à une température entre 20 °C et 100 °C, de préférence entre 20 °C et 50 °C.

[0103] Avantageusement, lorsque le composé comprend un agent plastifiant, le substrat est chauffé jusqu'à une température inférieure à la température maximale de service continu de l'agent plastifiant, telle que définie par l'indice thermique relatif (RTI) du Laboratoire Underwriter (UL 746B), de préférence jusqu'à une température entre 20 °C et $T_v - 10$ °C, dans lequel T_v est la température maximale de service continu de l'agent plastifiant telle que définie par l'indice thermique relatif (RTI) du Laboratoire Underwriter (UL 746B). Ce faisant, une évaporation et/ou une élimination de l'agent plastifiant seront évitées.

[0104] En variante ou de plus, et avantageusement, le solvant de traitement est retiré par l'exposition du substrat comprenant le composé à une atmosphère à une pression inférieure à la pression atmosphérique.

[0105] Avantageusement, lorsqu'une pression inférieure à la pression atmosphérique est appliquée, la pression est de 975 mbar ou moins, de préférence de 950 mbar ou moins, plus préférentiellement de 930 mbar ou moins, par exemple de 900 mbar ou moins, de 750 mbar ou moins, ou de 500 mbar ou moins.

[0106] Il sera compris que la température et/ou la pression optimale(s) pour l'évaporation du solvant de traitement dépend(ent) de la composition du composé. En particulier, lorsque le composé comprend un agent plastifiant, les conditions optimales pour l'évaporation du solvant de traitement dépendent de l'agent plastifiant qui est utilisé, dans lequel les conditions sont avantageusement choisies pour éviter l'évaporation ou la dégradation de l'agent plastifiant.

[0107] De préférence, le solvant de traitement est l'acétone. L'acétone est particulièrement préférée en raison de son point d'ébullition relativement bas (c'est-à-dire 56 °C à pression atmosphérique) et de sa pression de vapeur relativement élevée (c'est-à-dire 230 mm Hg à 25 °C). Son point d'ébullition et sa pression de vapeur permettent l'élimination de celle-ci par chauffage jusqu'à des températures modérées, p. ex. environ 40 °C à 65 °C à pression atmosphérique, de préférence 50 °C à 60 °C à pression atmosphérique, et/ou à une pression légèrement inférieure à la pression atmosphérique, p. ex. environ 950 mbar.

[0108] Avantageusement, l'exposition du composé (sensiblement exempt de solvant de traitement) à l'un ou plusieurs parmi un rayonnement UV, un rayonnement IR ou une température allant jusqu'à 100 °C initie une réaction thiol-ène de l'agent de réaction thiol-ène et des troisièmes unités de répétition polymaléimide, ce qui permet d'obtenir des premières unités de répétition polymaléimide selon la formule I.

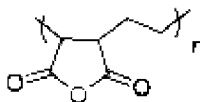
[0109] En d'autres termes, lors de l'exposition à l'un ou plusieurs parmi un rayonnement UV, un rayonnement IR ou une température allant jusqu'à 100 °C, le composé (sensiblement exempt de solvant de traitement) est converti en un électrolyte polymère, en particulier l'électrolyte polymère de la présente divulgation, comprenant un copolymère polymaléimide tel que décrit ci-dessus, c'est-à-dire comprenant les deuxièmes unités de répétition polymaléimide de formule II et les premières unités de répétition polymaléimide de formule I

Exemples

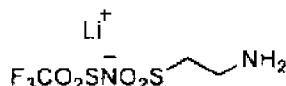
Exemple 1

[0110] Un composé a été préparé, comprenant un copolymère polymaléimide comprenant des troisièmes unités de répétition polymaléimide selon la formule III, dans lequel R^2 était CH_2 , R^4 était H, et des deuxièmes unités de répétition polymaléimide selon la formule II, dans lequel R^1 était H, m valait 2, M^+ était Li^+ , X était CF_3 .

[0111] Le copolymère polymaléimide a été préparé par, d'abord, la mise en réaction d'allylamine avec



dans lequel n est tel que décrit ci-dessus, en présence de diméthylformamide (DMF), pendant 4 heures à température ambiante. Le copolymère résultant a ensuite été mis en réaction avec



pendant 20 heures à température ambiante, suivi du chauffage du produit de réaction à 50 °C pendant 4 heures et la mise en reflux du produit résultant à 170 °C pendant 16 heures.

[0112] Le composé comprenait en outre un agent de réaction thiol-ène selon la formule XIII.

[0113] Le composé comprenait en outre du carbonate de propylène ayant un poids moléculaire de 102 Da en tant qu'agent plastifiant, de la 2-hydroxy-2-méthylpropiophénone ayant un poids moléculaire de 164 Da en tant qu'initiateur de radicaux libres et de l'acétone en tant que solvant de traitement.

[0114] Le composé comprenant de l'acétone a ensuite été appliqué sur un substrat en Téflon par coulée au solvant, suivie de l'élimination de l'acétone par le placement du substrat en Téflon comprenant le composé dans une boîte sous argon, ce qui permet d'apporter un débit d'argon à température ambiante et à pression atmosphérique pendant 24 h aux substrats

[0115] Ensuite, le composé sensiblement exempt de solvant de traitement a été exposé à un rayonnement UV, qui a induit une réaction thiol-ène, ce qui permet d'aboutir à un film d'électrolyte polymère ayant une épaisseur de 150 à 200 μm . Le film était indépendant.

Exemple 2

[0116] Deux composés comprenant les mêmes constituants, mais en quantités différentes, ont été préparés. Le Tableau 1 représente le % en poids de chaque constituant pour les deux composés. Pour chaque composé, $\frac{a+q}{n}$ valait 1, dans lequel n est le nombre de troisièmes unités de répétition polymaléimide, q le nombre de groupes thiol, et a le nombre de molécules d'agent de réaction thiol-ène.

[0117] Les composés comprenaient des troisièmes unités de répétition polymaléimide selon la formule III, dans lequel R^2 est CH_2 . La troisième unité de répétition polymaléimide („3^{es}“ dans le Tableau 1) possédait un poids moléculaire entre 152 kDa.

[0118] Les composés comprenaient des deuxièmes unités de répétition polymaléimide („2^{es}“ dans le Tableau 1) selon la formule II, dans lequel R^1 était H, m valait 2, M^+ était Li^+ , X était CF_3 , et le poids moléculaire pour cette unité de répétition valait 357 kDa.

[0119] L'agent de réaction thiol-ène („4SH“ dans le Tableau 1) comprenait 4 groupes thiol et était selon la formule XIII, dans lequel η , θ , λ , et ξ valaient 1 et le poids moléculaire valait 489 Da.

[0120] L'agent plastifiant („PC“ dans le Tableau 1) était le carbonate de propylène ayant un poids moléculaire de 102 Da, et l'initiateur de radicaux libres („Ini“ dans le Tableau 1) était la 2-hydroxy-2-méthylpropiophénone ayant un poids moléculaire de 164 Da.

Tableau 1 : composition du composé exprimée en % en poids sur la base du poids total du composé moins le poids de l'acétone en tant que solvant de traitement**[0121]**

Composé n°	3 ^{es}	2 ^{es}	4SH	PC	Ini
1	3,7	33,6	2,6	59,9	0,1
2	7,0	28,0	4,9	59,9	0,2

[0122] De l'acétone, en tant que solvant de traitement, a été ajoutée aux deux composés du Tableau 1 dans une quantité telle que les composés comprenant 86 % en poids d'acétone, sur la base du poids total du composé y compris le poids de l'acétone. Les composés comprenant de l'acétone ont ensuite été appliqués sur un substrat en Téflon par coulée, plus particulièrement par coulée au solvant.

[0123] L'acétone a été éliminée par le placement des substrats en Téflon comprenant les composés dans une boîte sous argon, ce qui permet d'apporter un débit d'argon à température ambiante et à pression atmosphérique pendant 24 h aux substrats.

[0124] Ensuite, les composés sensiblement exempts de solvant ont été exposés à un rayonnement UV, qui a induit une réaction thiol-ène, ce qui permet d'aboutir à des films d'électrolyte polymère ayant une épaisseur de 150 à 200 µm. Les films étaient indépendants. En d'autres termes, ils possèdent une résistance mécanique suffisante pour être manipulé sans la nécessité supplémentaire du substrat en Téflon en tant que matériau de support (voir Figure 1).

[0125] Quatre électrolytes polymères de référence ont été préparés par ailleurs.

[0126] Le premier électrolyte de référence a été préparé à partir d'un composé comprenant un deuxième polymère polymaléimide comprenant des deuxième unités de répétition polymaléimide selon la formule II, dans lequel R¹ était H, m valait 2, M⁺ était Li⁺, X était CF₃, et le poids moléculaire moyen en nombre était entre 250 kDa et 1500 kDa.

[0127] Le composé pour le premier électrolyte de référence comprenait en outre le même agent plastifiant que les deux composés de l'invention, ainsi que du diacrylate de polyéthylène glycol (PEGDA, poids moléculaire moyen en nombre 700 g/mol) en tant qu'agent de réticulation, et un copolymère poly(fluorure de vinylidène)-hexafluoropropylène (PVdF-HFP) en tant que support mécanique. Le composé de référence a ensuite été polymérisé au moyen d'une polymérisation radicalaire. L'électrolyte polymère résultant comprenait 7,3 % en poids du deuxième polymère polymaléimide, 5 % en poids du copolymère PVdF-HFP, 17,6 % en poids de PEGDA et 70,1 % en poids d'agent plastifiant, sur la base du poids total de l'électrolyte.

[0128] Trois électrolytes de référence supplémentaires comprenaient le deuxième polymère polymaléimide du premier électrolyte de référence et de l'éther diméthylque de polyéthylèneglycol - Mw 500 (PEGDME) en tant que plastifiant dans une poudre de poly(oxyde d'éthylène) (PEO) à 5 M dans une solution d'acétonitrile. Tous les trois possédaient un rapport d'unités oxyde d'éthylène sur ions lithium de 20, et un rapport en poids de PEO sur PEGDME de 20/80, 30/70 et 40/60, respectivement.

Exemple 3

[0129] La conductivité ionique des deux électrolytes polymères, ainsi que des quatre électrolytes polymères de référence (tous préparés dans l'Exemple 1) et de 100 % de poly(oxyde d'éthylène) (PEO) comme étalon a été mesurée par spectroscopie d'impédance en courant alternatif (CA) à l'aide d'un potentiostat de laboratoire BT (Bio-Logic Science Instruments). Les mesures ont été réalisées dans la plage de fréquences de 10 kHz à 0,1 Hz à une température variant entre 25 °C et 70 °C. La conductivité ionique est une mesure du caractère approprié de l'électrolyte polymère pour son utilisation dans un élément de batterie.

[0130] La Figure 2A représente le diagramme d'Arrhenius de la conductivité ionique (en S/cm) pour les deux électrolytes polymères de l'invention. La Figure 2B représente le diagramme d'Arrhenius de la conductivité ionique pour le premier électrolyte de référence. La Figure 2C représente le diagramme d'Arrhenius de la conductivité ionique pour les deuxième à quatrième électrolytes de référence (échantillons 20/80, 30/70 et 40/60) conjointement avec l'étalon de PEO (échantillon 100/0), respectivement.

[0131] D'après la Figure 2B et la Figure 2C, il est évident que l'ensemble des quatre électrolytes de référence ont présenté des valeurs de conductivité ionique décentes à bonnes, alors que les valeurs pour un échantillon de PEO à 100 % sont très faibles et en dessous du minimum acceptable, comme prévu. Les valeurs de conductivité ionique des quatre électrolytes de référence ont varié entre 2×10^{-7} S/cm et $1,5 \times 10^{-5}$ S/cm à 25 °C, et entre 2×10^{-5} S/cm et 4×10^{-5} S/cm à 70 °C.

[0132] Les deux électrolytes de l'invention (Figure 2A) ont présenté des conductivités ioniques élevées, qui étaient à chaque température jusqu'à plusieurs ordres de grandeur supérieures à la conductivité ionique des électrolytes de référence à cette température. Les valeurs de conductivité ionique pour les électrolytes de l'invention ont varié entre $0,8 \times 10^{-5}$ S/cm et 10^{-4} S/cm à 25 °C, et entre 4×10^{-4} S/cm et 5×10^{-4} S/cm à 70 °C.

Exemple 4

[0133] Le nombre de transport du lithium et la conductivité du lithium ont été mesurés pour les électrolytes polymères de l'Exemple 2, ainsi que pour les quatre électrolytes polymères de référence. Le nombre de transport du Li a été mesuré par une mesure combinée d'impédance en CA et d'une méthode de polarisation en CC décrite dans „Electrochemical measurement of transference numbers in polymer electrolytes“, Evans et al., Polymer Volume 28, Issue 13 (1987), 2324-2328. Un élément symétrique au lithium a été utilisé à cette fin, ayant, en tant qu'électrolyte, les électrolytes polymères. La température de l'élément était réglée par une chambre de température à 70 °C. Le nombre de transport du lithium a été calculé par l'Équation 1

$$T_{Li}^+ = \frac{I_S R_b^S (\Delta V - I_0 R_i^0)}{I_0 R_b^0 (\Delta V - I_S R_i^S)} \quad \text{Équation 1,}$$

dans lequel

I_0 et I_S sont les courants initial et en régime permanent respectifs,

R_{bo} et R_{bs} sont les résistances initiale et finale respectives des électrolytes en vrac,

R_{io} et R_{is} sont les résistances initiale et finale respectives des couches interfaciales de l'électrode/électrolyte Li^+ , et

ΔV est la tension en CC appliquée.

[0134] La conductivité du Li a été calculée par la multiplication de la conductivité ionique totale des électrolytes et du nombre de transport du lithium. Le nombre de transport du lithium est défini comme le rapport du courant électrique dérivé du cation lithium de l'électrolyte polymère sur le courant électrique total. Un nombre de transport du lithium proche de 1 implique que les performances de conduction ionique dans l'électrolyte polymère sont principalement accomplies par le cation lithium. Le Tableau 2 donne le nombre de transport du lithium calculé pour les deux électrolytes polymères de l'invention et pour les quatre électrolytes de référence qui ont été testés.

Tableau 2 : nombre de transport du lithium calculé

[0135]

Composé n°	Nombre de transport du Li
1	0,82 ± 0,06
2	0,80 ± 0,10
Référence 1 (PVdF-HFP)	0,83 ± 0,10
Référence 2 (20/80)	0,96
Référence 3 (30/70)	0,93
Référence 4 (40/60)	0,95

[0136] Il ressort du Tableau 2 que les deux électrolytes polymères selon l'invention et les électrolytes de référence présentent un nombre de transport du lithium élevé, des valeurs d'au moins 0,5 étant considérées comme élevées dans le domaine technique.

[0137] La conductivité du lithium est une mesure pour la conductivité réalisée par le cation lithium. En d'autres termes, un nombre de transport du lithium plus élevé implique une plus petite différence entre la conductivité ionique (mesurée dans l'Exemple 2) et la conductivité du lithium.

[0138] La stabilité mécanique a également été testée pour les électrolytes polymères obtenus à partir des composés n° 1 et 2 de l'Exemple 2 par la mesure de l'allongement à la rupture. Les électrolytes polymères obtenus à partir des composés n° 1 et 2 possédaient un allongement à la rupture de 328,59 ± 70,82 % et de 342,02 ± 7,900 %, respectivement, alors que l'électrolyte polymère de référence possédait seulement un allongement à la rupture de 42,13 %, c'est-à-dire inférieur d'un ordre de grandeur. Cet allongement à la rupture amélioré indique un électrolyte plus flexible et moins fragile. Un électrolyte plus flexible est capable de mieux supporter des changements de volume pendant un cyclage (charge/décharge répétées d'une batterie comprenant l'électrolyte), ainsi que la déformation en traction appliquée pendant un traitement de l'électrolyte et de la batterie.

Exemple 5

[0139] La stabilité thermique des deux électrolytes polymères selon l'invention de l'Exemple 2 a été testée par la mesure de la perte de masse pendant une analyse thermogravimétrique (TGA), à l'aide d'un analyseur thermogravimétrique. La TGA a été réalisée à une vitesse de chauffage de 10 °C/min avec un débit d'argon de 0 ml/min. Les deux électrolytes de l'invention ont présenté une perte de masse initiale à 150 °C imputée à l'évaporation de l'agent plastifiant, résultant en ce

que la décomposition du polymère a été décalée à 350 °C (Figure 3). En d'autres termes, les électrolytes polymères de la présente invention possèdent une excellente stabilité thermique pour des températures allant jusqu'à au moins 120 °C

[0140] La stabilité anodique électrochimique a été testée au moyen d'une voltampérométrie à balayage linéaire dans un potentiostat VMP3 à 40 °C. Une configuration à deux électrodes a été utilisée, utilisant une feuille de lithium en tant qu'électrode de référence et contre-électrode. À cette fin, des piles bouton de type CR2032 ont été préparées, ayant une feuille de lithium en tant que référence et contre-électrode et de l'acier inoxydable en tant qu'électrode de travail. Les électrolytes polymères utilisés dans les piles bouton étaient les électrolytes obtenus à partir des composés n° 1 et 2 de l'Exemple 2. Tous les autres composants d'une pile bouton de type CR2032 étaient tels que typiquement utilisés dans le domaine. Les piles bouton ont été assemblées dans une boîte à gants sous argon.

[0141] La voltampérométrie à balayage linéaire a été effectuée de la tension en circuit ouvert (OCV) jusqu'à 6,0 V vs Li⁺/Li à une vitesse de balayage de 1 mV/s.

[0142] La Figure 4A et la Figure 4B représentent la densité de courant en fonction du potentiel telle que mesurée pour les piles boutons comprenant l'électrolyte polymère obtenu à partir des composés n° 1 et 2, respectivement. Il a été remarqué que pour les deux électrolytes polymères de l'invention, le premier début d'oxydation du système avait lieu autour de 4,0 V, qui est l'oxydation principale à laquelle cela signifie que pour des applications de batterie, les électrolytes polymères peuvent être utilisés en combinaison avec, ou couplés avec, des matériaux actifs qui fonctionnent à des tensions allant jusqu'à 4,0 V.

[0143] Un test de densité de courant critique a également été réalisé, à l'aide d'un potentiostat VMP3. À cette fin, deux piles bouton de type CR2032 ont été préparées, chacune ayant une feuille de lithium en tant que cathode et en tant qu'anode (c'est-à-dire des piles bouton symétriques). En tant qu'électrolyte, l'électrolyte polymère obtenu à partir des composés 1 et 2 a été utilisé (un électrolyte par pile bouton). Tous les autres composants d'une pile bouton de type CR2032 étaient tels que typiquement utilisés. Les piles bouton ont été assemblées dans une boîte à gants sous argon.

[0144] Le test de densité de courant critique a été réalisé par le cyclage, de manière galvanostatique, des piles bouton avec une densité de courant variable de 0,1 mA/cm² à 5 mA/cm², tout en maintenant la capacité totale constante à 1,0 mAh/cm².

[0145] Les Figures 5A et 5B représentent la tension en fonction de la capacité telle que mesurée pour la pile bouton comprenant l'électrolyte polymère obtenu à partir des composés n° 1 et 2, dans lequel la mesure a été réalisée à 40 °C, respectivement. Des profils stables ont été observés jusqu'à une densité de courant de C/3 = 0,33 mA/cm² à 40 °C.

[0146] Des piles bouton symétriques de type CR2032 supplémentaires avec l'électrolyte polymère obtenu à partir des composés n° 1 et 2 (un électrolyte par pile bouton) ont été testées par charge/décharge répétées (test cyclique) à une densité de courant constante de 0,33 mA/cm² à 40 °C, tout en maintenant la capacité totale constante à 1,0 mAh/cm².

[0147] La Figure 6A et la Figure 6B représentent la tension en fonction du temps telle que mesurée pour la pile bouton comprenant l'électrolyte polymère obtenu à partir des composés n° 1 et 2, respectivement. Il est évident, d'après la Figure 6A et la Figure 6B, que les deux éléments de batterie ont présenté un cyclage stable sans aucun signe de court-circuit pendant plus de 600 heures.

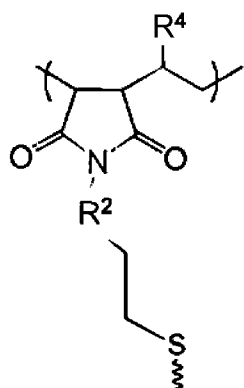
Exemple 6

[0148] Un élément de batterie au lithium métallique a été assemblée à l'aide de l'électrolyte polymère obtenu à partir du composé n° 2 dans l'Exemple 2. La cathode comprenait 80 % en poids de LiFePO₄ (LFP), 10 % en poids de matériau liant et 10 % en poids de noir de carbone, sur la base du poids total de la cathode. Le chargement en matériau actif était tel que la capacité théorique de l'élément de batterie était proche de 1 mAh/cm². Il est connu que la fenêtre de tension pour le LFP est entre 2,7 V et 3,8 V. L'anode était une feuille de cuivre revêtue de lithium métallique ayant un dopage à l'aluminium de 0,3 % en poids.

[0149] L'élément de batterie au lithium métallique a été testé par des cycles de charge/décharge répétées, à 40 °C, prouvant une rétention de capacité stable et un rendement coulombien de 100 % jusqu'à 40 cycles (Figure 7).

Revendications

1. Électrolyte polymère pour un élément de batterie comprenant un copolymère polymaléimide comprenant
 - des premières unités de répétition polymaléimide selon R³(Q)_μ, dans lequel R³, individuellement, est C(H)_h(C_xH_{2x+1})_i((CH₂)_ψ)_j(CH₂OC(O)(CH₂)_σ)_k ou un polyéther, dans lequel i est entre 0 et 2 ; j et k, individuellement, sont entre 0 et 4 ; h vaut 4 - i - j - k ; la somme de h et i est entre 0 et 2 ; x est entre 1 et 6 ; ψ est entre 1 et 10 ; et σ est entre 1 et 20 ;
 - μ, individuellement, vaut au moins 2, de préférence est entre 2 et 4 ; et
 - Q, individuellement, est selon la formule (I) :



Formule I,

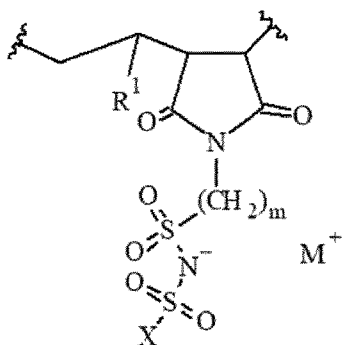
dans lequel

R^2 , individuellement, est alkyle en C_1 à C_{16} , alcényle en C_2 à C_{16} , alcynyle en C_2 à C_{16} ou aryle ;

R^4 , individuellement, est H, alkyle en C_1 à C_{16} , alcényle en C_2 à C_{16} , alcynyle en C_2 à C_{16} ; et

Q est lié de manière covalente à R^3 via l'atome de soufre de Q ;

– des deuxièmes unités de répétition polymaléimide selon la formule (II)



Formule II

dans lequel

R^1 , individuellement, est H, alkyle en C_1 à C_{16} , alcényle en C_2 à C_{16} , alcynyle en C_2 à C_{16} ;

m, individuellement, vaut 1 à 5 ;

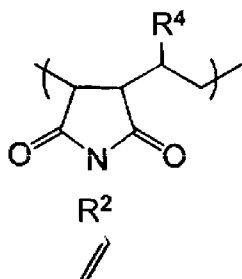
M^+ est indépendamment un ion de métal alcalin ; et

X, individuellement, est H, F, alkyle en C_1 à C_{16} , fluoroalkyle en C_1 à C_{16} ,

dans lequel les premières unités de répétition polymaléimide et les deuxièmes unités de répétition polymaléimide sont liées de manière covalente les unes aux autres.

- Électrolyte polymère selon la revendication 1, dans lequel le rapport molaire des premières unités de répétition polymaléimide sur les deuxièmes unités de répétition polymaléimide est entre 5 et 95, de préférence entre 20 et 50.
- Électrolyte polymère selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel R^2 est méthyle, éthyle, propyle, n-butyle, isobutyle, benzyle, ou styrile.
- Électrolyte polymère selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'ion de métal alcalin est un ion lithium.
- Électrolyte polymère selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel X est CF_3 , CH_3 ou F.
- Électrolyte polymère selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel R^3 est un polyéther selon $-(CH_2)_\omega(O(CH_2)_\zeta)_\alpha-$, dans lequel ω est entre 0 et 4, ζ est entre 1 et 4, et α est entre 1 et 10.
- Électrolyte polymère selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel R^3 est $-(CH_2)_\beta-$, $C(CH_2CH_3)(CH_2OC(O)(CH_2)_\sigma)_3-$ ou $C(CH_2OC(O)(CH_2)_\sigma)_4-$, dans lequel β est entre 1 et 20 et σ est entre 1 et 20.
- Électrolyte polymère selon l'une quelconque des revendications précédentes, comprenant en outre entre 0,5 % et 90 % en poids, de préférence entre 30 % et 80 % en poids d'un agent plastifiant, sur la base du poids total de l'électrolyte polymère.
- Électrolyte polymère selon la revendication 8, dans lequel l'agent plastifiant est sélectionné parmi le groupe constitué des carbonates linéaires, des carbonates cycliques, des éthers et des nitriles.
- Élément de batterie comprenant l'électrolyte polymère selon l'une quelconque des revendications précédentes.

11. Procédé pour la production d'un électrolyte polymère pour un élément de batterie, dans lequel l'électrolyte polymère comprend un copolymère polymaléimide, le procédé comprenant :
- la préparation d'un composé comprenant
 - o des troisièmes unités de répétition polymaléimide selon la formule (III)



Formule III,

dans lequel R^2 , individuellement, est alkyle en C_1 à C_{16} , alcényle en C_2 à C_{16} , alcynyle en C_2 à C_{16} ou aryle ; et R^4 , individuellement, est H, alkyle en C_1 à C_{16} , alcényle en C_2 à C_{16} , alcynyle en C_2 à C_{16} ;

o des deuxièmes unités de répétition polymaléimide selon la formule (II) ;

o un agent de réaction thiol-ène comprenant q groupes thiols, dans lequel q vaut au moins 2 ;

o un initiateur de radicaux libres ; et

o facultativement un solvant de traitement ;

dans lequel les troisièmes unités de répétition polymaléimide et les deuxièmes unités de répétition polymaléimide sont liées de manière covalente les unes aux autres ;

– l'application du composé sur un substrat ;

– lorsque le composé comprend un solvant de traitement, l'élimination du solvant de traitement, ce qui permet d'obtenir un composé sensiblement exempt de solvant de traitement ; et

– initier une réaction thiol-ène de l'agent de réaction thiol-ène et des troisièmes unités de répétition polymaléimide par l'exposition du composé (sensiblement exempt de solvant de traitement) à l'un ou plusieurs parmi un rayonnement UV, un rayonnement IR ou une température allant jusqu'à 100 °C, ce qui permet d'obtenir l'électrolyte polymère, caractérisé en ce que $0,5 \leq \frac{a \cdot n}{n} \leq 2$ dans lequel a est le nombre de molécules d'agent de réaction thiol-ène et n est le nombre de troisièmes unités de répétition polymaléimide dans le composé.

12. Procédé selon la revendication 11, dans lequel le composé comprend en outre un agent plastifiant.
13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 11 à 12, dans lequel le composé comprend entre 0 % et 80 % en poids d'agent plastifiant, entre 15 % et 70 % en poids du composé et entre 0,05 % et 1,5 % en poids de l'initiateur de radicaux libres, sur la base du poids total du composé moins le poids du solvant de traitement facultatif.
14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 11 à 13, dans lequel le solvant de traitement facultatif comprend l'acétone, le diméthylformamide, le diméthylsulfoxyde, la N-méthyl-2-pyrrolidone, ou une combinaison de deux ou plus parmi ceux-ci.
15. Procédé selon l'une quelconque des revendications 11 à 14, dans lequel le composé comprend entre 0 % et 95 % en poids, de préférence entre 10 % et 90 % en poids, de solvant de traitement, sur la base du poids total du composé y compris le poids du solvant de traitement.

Fig. 1



Fig. 2A

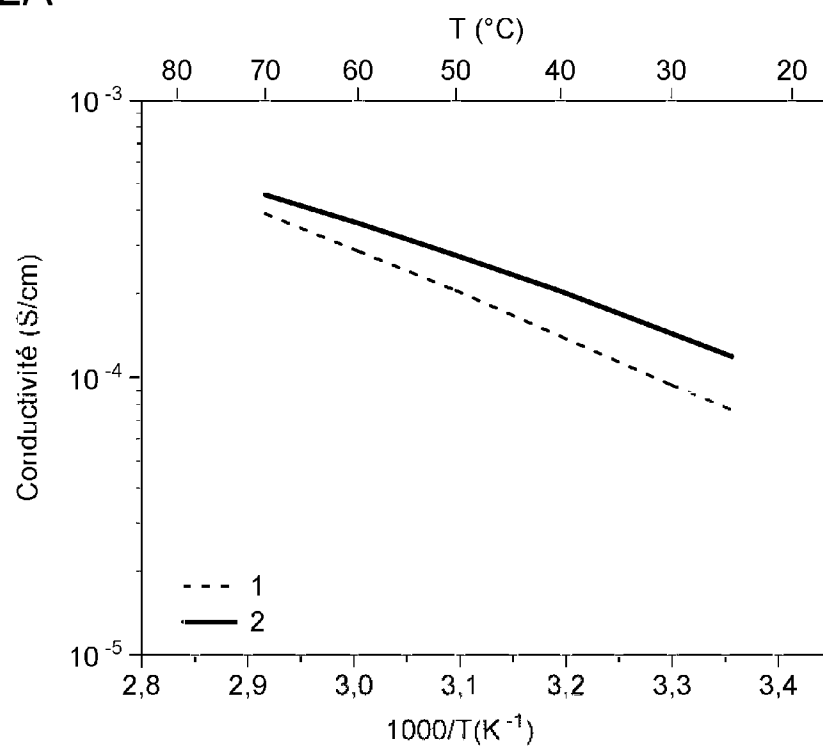


Fig. 2B

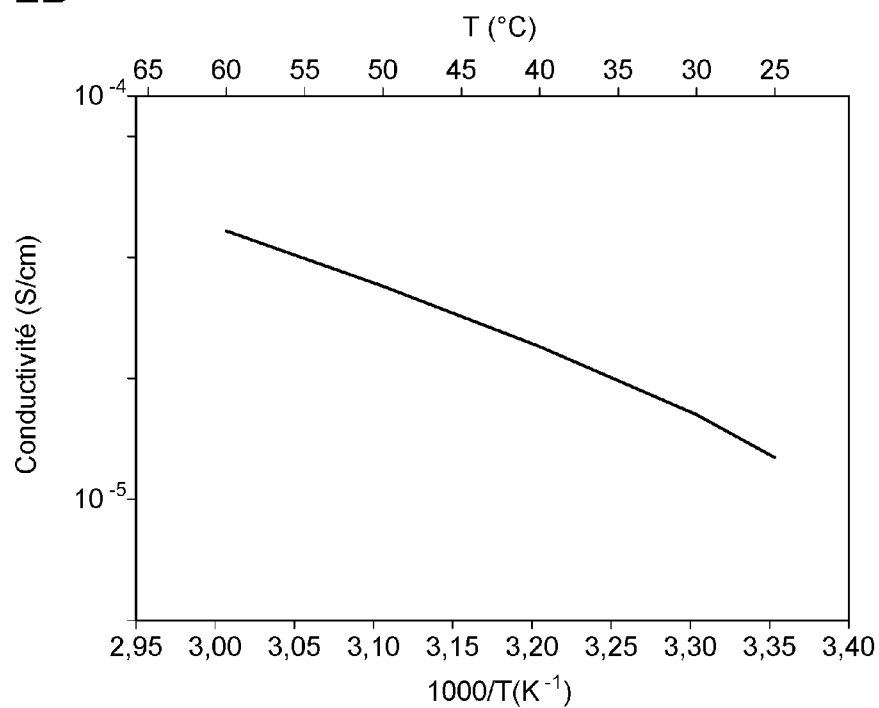


Fig. 2C

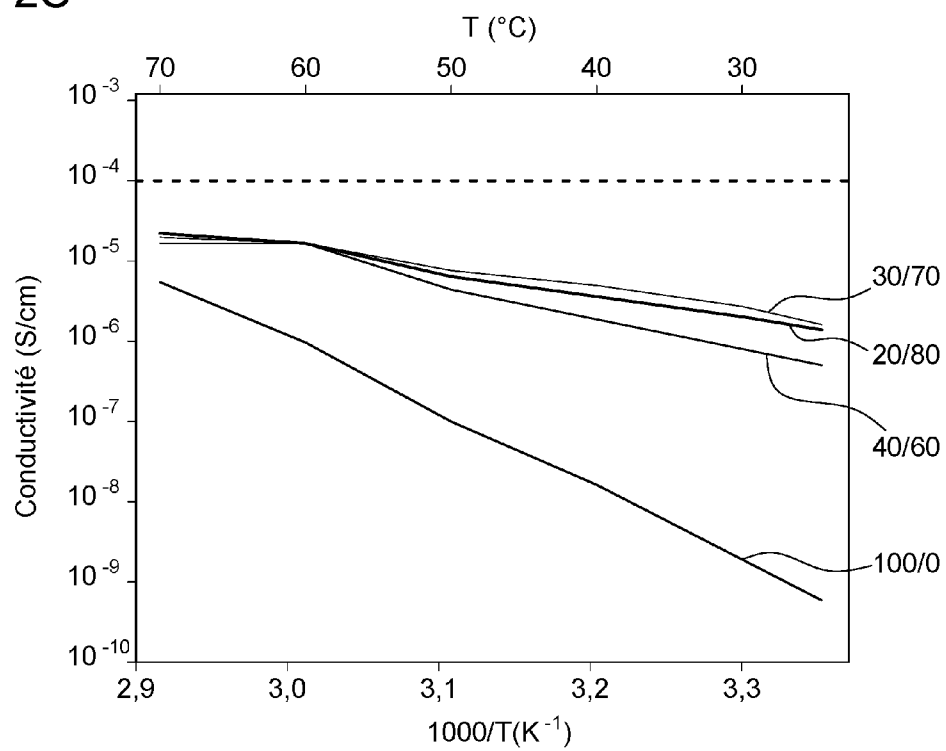


Fig. 3

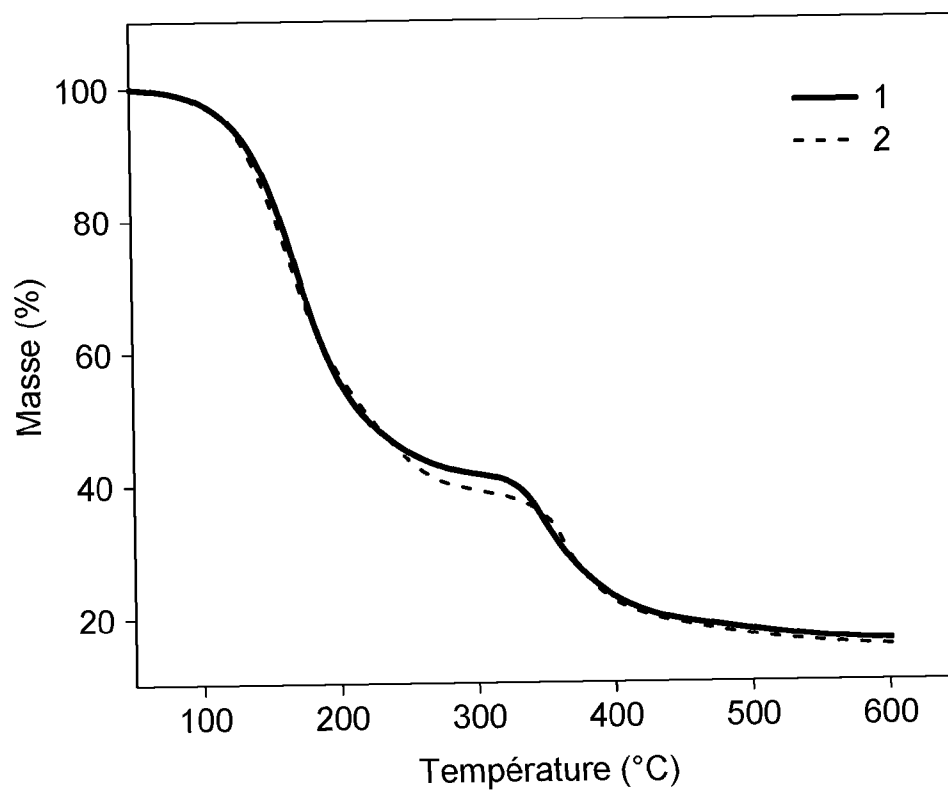


Fig. 4A

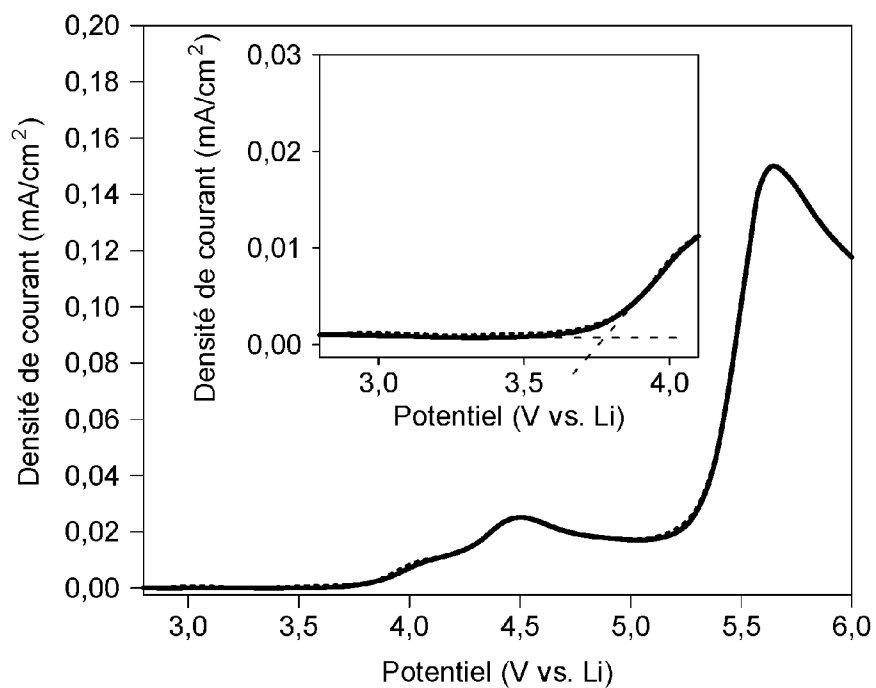


Fig. 4B

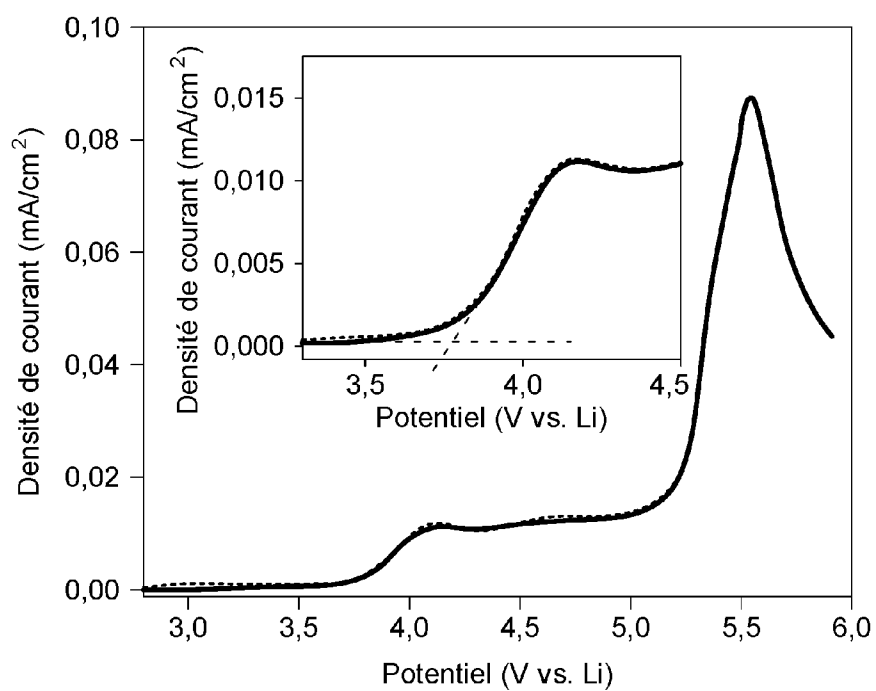


Fig. 5A

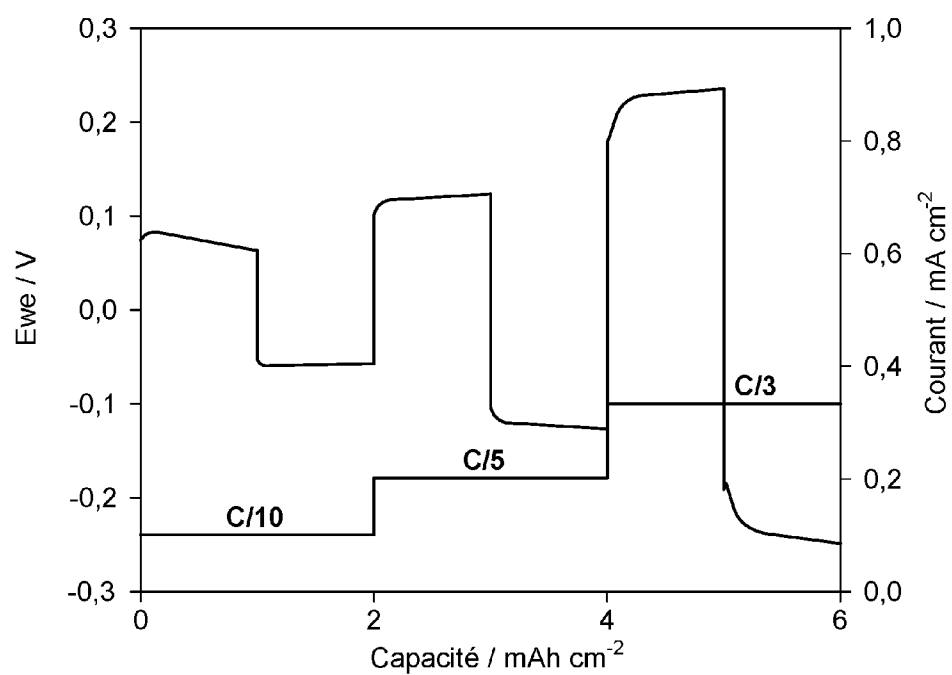


Fig. 5B

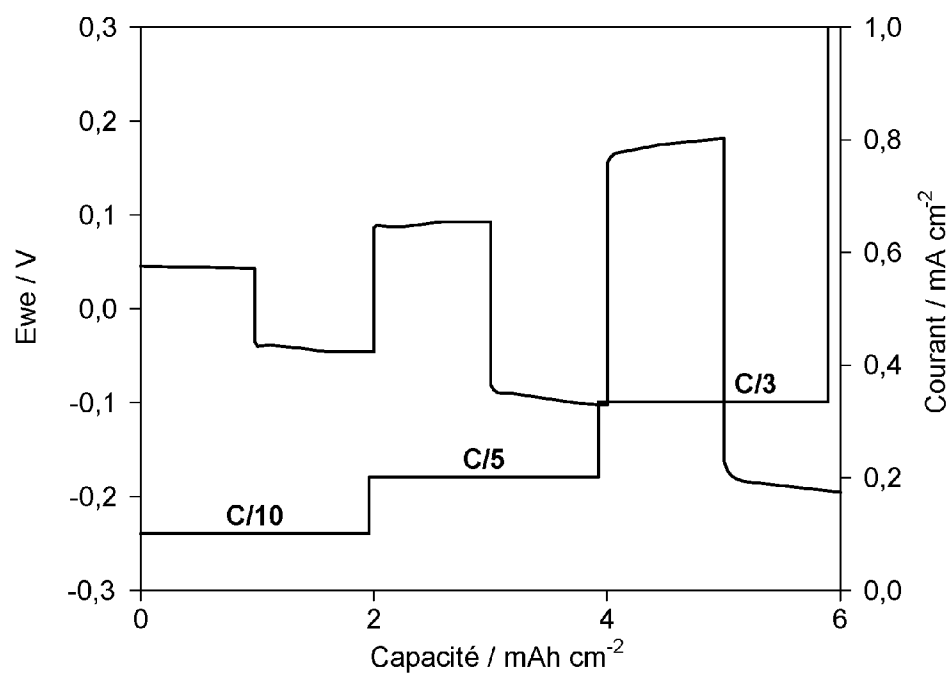


Fig. 6A

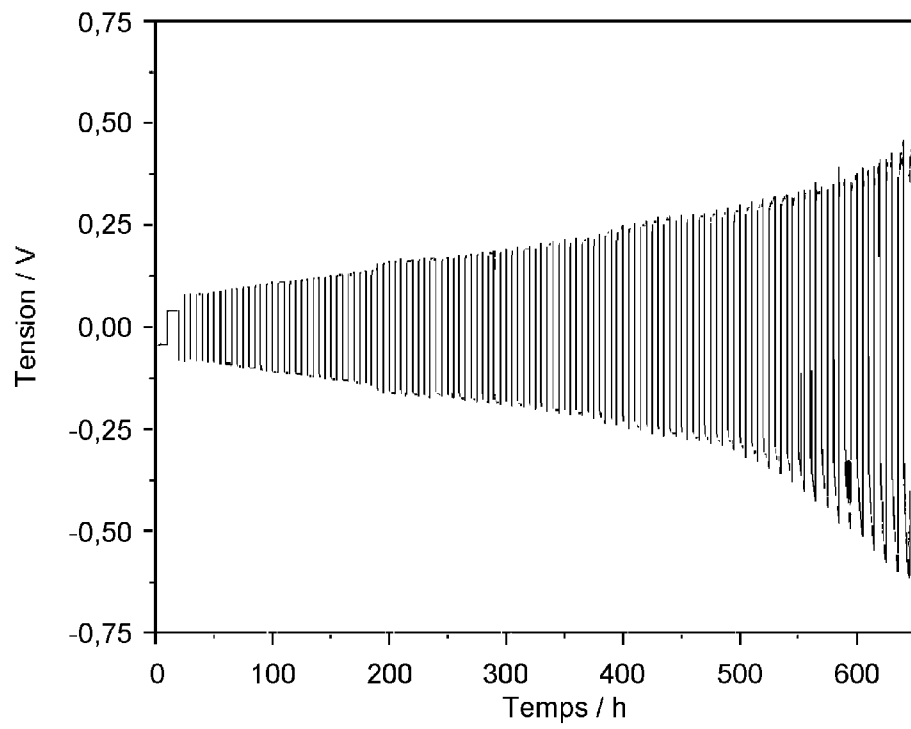


Fig. 6B

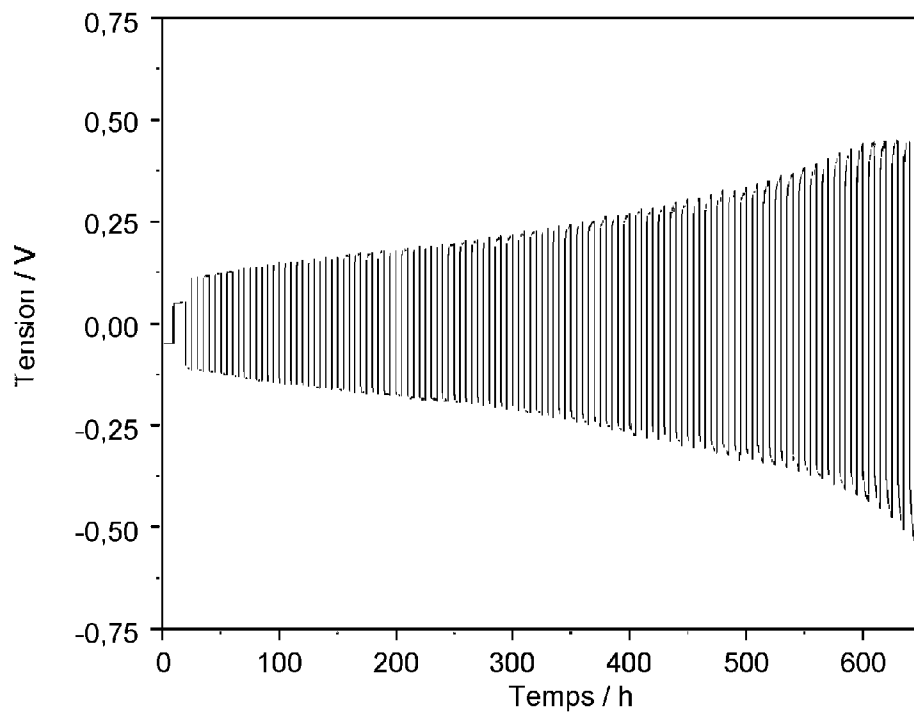


Fig. 7

