

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
COURBEVOIE

①1 N° de publication : **3 143 203**

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : **22 12880**

⑤1 Int Cl⁸ : **H 01 M 10/056** (2023.01), **H 01 M 4/62**, **4/13**, **10/052**

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

⑫② Date de dépôt : 07.12.22.

⑫③ Priorité :

⑫④ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 14.06.24 Bulletin 24/24.

⑫⑤ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑫⑥ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

Demande(s) d'extension :

⑦① Demandeur(s) : **RENAULT s.a.s Société par actions
simplifiée (SAS) — FR.**

⑦② Inventeur(s) : **MAISSE Bastien et MIR Caroline.**

⑦③ Titulaire(s) : **RENAULT s.a.s Société par actions sim-
plifiée (SAS).**

⑦④ Mandataire(s) : **CASALONGA.**

⑤④ **Electrode et électrolyte pour batterie lithium-ion incorporant un composé polymère.**

⑤⑦ Ensemble pour batterie lithium-ion, comprenant un
électrolyte et une électrode, l'électrolyte comprenant du po-
ly(acrylonitrile-co-méthyl acrylate) et du sel de lithium et/ou
l'électrode incorporant un liant polymérique comprenant du
poly(acrylonitrile-co-méthyl acrylate) et du sel de lithium.

FR 3 143 203 - A1



Description

Titre de l'invention : Electrode et électrolyte pour batterie lithium-ion incorporant un composé polymère

- [0001] La présente invention concerne, de manière générale, les batteries tout solide, et notamment les batteries tout solide lithium-ion.
- [0002] Plus précisément, l'invention se rapporte à un matériau pour électrolyte et un matériau pour électrode de batterie tout solide lithium-ion incorporant un composé polymère et, plus particulièrement, à un électrolyte et un liant polymérique comportant du poly(acrylonitrile-co-méthyl acrylate) (PAN-co-MA) et du sel de lithium.
- [0003] Aujourd'hui la grande majorité des systèmes électrochimiques de stockage de l'énergie vendus dans les véhicules électriques sont des batteries utilisant la technologie « Lithium-ion ».
- [0004] Ces technologies au lithium ont connu ces trente dernières années un intérêt croissant comparé aux autres technologies de batteries. Elle emploie des matériaux d'électrode dits « matière active » qui doivent permettre l'insertion et la désinsertion de manière réversible des ions lithium lors des processus de charge et de décharge.
- [0005] Cependant, la technologie Li-ion conventionnelle est proche de ses limites de performances dans la mesure où il ne peut y avoir de compromis sur la durée de vie ou la sécurité.
- [0006] Les électrolytes liquides usuels sont composés de solvants carbonates inflammables pouvant jouer le rôle de combustible lors de comportement accidentelle. Cette inflammabilité pose un problème concernant la possibilité d'une charge rapide. En effet, les forts courants de charge induiront une élévation de la température à l'intérieur des cellules posant un problème avec l'électrolyte liquide.
- [0007] L'utilisation d'un électrolyte solide faisant office de séparateur permettrait de réduire ces problèmes de sécurité tout en augmentant la densité d'énergie de la batterie dites « tout solide » avec l'utilisation de lithium métallique à l'électrode négative. Une bonne conductivité ionique supérieure à 10^{-2} S/cm, une isolation électronique ainsi qu'une stabilité à haut potentiel supérieure à 4,5V sont nécessaires pour concurrencer les électrolytes liquides usuels d'un point de vue performances électrochimiques.
- [0008] L'électrolyte solide doit assurer son rôle de séparateur et donc avoir également des propriétés mécaniques suffisantes pour éviter la croissance de dendrites de Li-métal à l'électrode négative.
- [0009] Il est connu d'utiliser le polymère poly(oxyde d'éthylène) (POE) dans une batterie tout solide pour véhicule électrique avec du phosphate de fer (LiFePO₄) en tant qu'électrode positive et le complexe POE-LiTFSI pour l'électrolyte tout solide.

- [0010] Le POE est facile à mettre en forme, a une bonne tenue mécanique et une stabilité thermique bien au-dessus de 100°C, contrairement aux électrolytes liquides à base de carbonates.
- [0011] Cependant, le POE ne fonctionne qu'à une haute température de 80°C et sa fenêtre de stabilité en potentiel est réduite, allant de 0 à 3,8V vs Li+/Li, ce qui limite son utilisation comme séparateur mais aussi comme liant polymérique d'électrode, lorsqu'il est utilisé face à des matériaux actifs à haut potentiel. Ceci empêche l'utilisation de matériaux de cathode à haut potentiel, limitant la densité d'énergie de telles cellules.
- [0012] Ainsi, il existe un besoin de développer de nouveaux matériaux pour batterie tout solide permettant de surmonter les inconvénients mentionnés ci-dessous.
- [0013] L'invention a donc pour but de remédier à ces inconvénients et de proposer un matériau pour batterie tout solide lithium-ion conférant une stabilité électrochimique en potentiel améliorée et permettant un fonctionnement à une température inférieure à 80°C.
- [0014] Il est donc proposé un ensemble pour batterie lithium-ion, comprenant un électrolyte et une électrode, l'électrolyte comprenant du poly(acrylonitrile-co-méthyl acrylate) et du sel de lithium et/ou l'électrode incorporant un liant polymérique comprenant du poly(acrylonitrile-co-méthyl acrylate) et du sel de lithium.
- [0015] Dans un premier mode de réalisation, l'électrolyte comprend du poly(acrylonitrile-co-méthyl acrylate) et du sel de lithium.
- [0016] L'intégration de PAN-co-MA permet d'obtenir une stabilité en potentiel au-delà de 4,5V vs Li/Li⁺ face à du lithium métal.
- [0017] Dans un deuxième mode de réalisation, le liant polymérique de l'électrode comprend du poly(acrylonitrile-co-méthyl acrylate) et du sel de lithium.
- [0018] L'intégration de PAN-co-MA dans l'électrode n'entraîne pas de réactions parasites et permet un bon maintien de l'électrode. Son utilisation est adaptée comme liant pour électrode.
- [0019] Dans un troisième mode de réalisation, l'électrolyte et le liant polymérique de l'électrode comprennent du poly(acrylonitrile-co-méthyl acrylate) et du sel de lithium.
- [0020] L'intégration simultanée de PAN-co-MA dans l'électrode et dans l'électrolyte d'une batterie tout solide lithium-ion est particulièrement avantageuse.
- [0021] Il a été constaté que le composé poly(acrylonitrile-co-méthyl acrylate) (PAN-co-MA) permet un fonctionnement de la batterie tout solide au lithium à température ambiante, et présentant une large fenêtre de stabilité en potentiel, rend possible l'utilisation de matériaux de cathode à haut potentiel. De plus, la densité d'énergie de cellules intégrant ce composé polymérique est élevée.
- [0022] D'autres caractéristiques, aspects, objets et avantages ressortiront de la description qui va suivre et des exemples suivants, donnés à titre purement illustratif.

[0023] Dans la présente description, l'expression « au moins un » utilisée est équivalente à l'expression « un ou plusieurs ».

[0024] L'invention se rapporte à un ensemble pour batterie lithium-ion, comprenant un électrolyte et une électrode, l'électrolyte comprenant du poly(acrylonitrile-co-méthyl acrylate) et du sel de lithium et/ou l'électrode incorporant un liant polymérique comprenant du poly(acrylonitrile-co-méthyl acrylate) et du sel de lithium.

[0025] L'ensemble pour batterie lithium-ion selon l'invention peut être incorporé dans une cellule de batterie lithium-ion tout solide ou semi-solide.

Liant polymérique pour électrode

[0026] Dans un mode de réalisation, l'électrode de l'ensemble pour batterie lithium-ion peut comprendre un liant polymérique comprenant du PAN-co-MA et du sel de lithium.

[0027] Avantagement, le sel de lithium peut comporter du bis(trifluorométhanesulfonyl)imidure de lithium (LiTFSI).

[0028] Selon une caractéristique, le sel de lithium peut consister en du LiTFSI.

[0029] De préférence, le liant polymérique de l'électrode incorpore entre 1 et 40 % en poids de PAN-co-MA par rapport au poids total de l'électrode, et plus préférentiellement, le liant polymérique de l'électrode incorpore entre 20 et 40 % en poids de PAN-co-MA par rapport au poids total de l'électrode.

[0030] De préférence, le liant polymérique de l'électrode incorpore entre 1 et 20 % en poids de sel de lithium, de préférence entre 5 et 15 % en poids de sel de lithium.

[0031] De préférence, le PAN-co-MA comprend entre 50 et 99 % en poids d'acrylonitrile, et plus préférentiellement entre 80 et 99 % en poids, par rapport au poids total du PAN-co-MA dans le liant polymérique de l'électrode.

Electrolyte

[0032] Dans un mode de réalisation, l'électrolyte de l'ensemble pour batterie lithium-ion peut comprendre du PAN-co-MA et du sel de lithium.

[0033] De préférence, l'électrolyte incorpore entre 50 à 95 % en poids de PAN-co-MA, et plus préférentiellement entre 70 et 90 % en poids, par rapport au poids total de l'électrolyte.

[0034] De préférence, l'électrolyte incorpore entre 5 à 60 % en poids de sel de lithium, et plus préférentiellement entre 15 et 35 % en poids, par rapport au poids total de l'électrolyte.

[0035] Dans un mode de réalisation, l'électrolyte peut incorporer de l'électrolyte liquide comportant du sel de lithium.

[0036] Selon un exemple, l'électrolyte liquide peut être un électrolyte liquide à base de carbonates.

[0037] De préférence, l'électrolyte comprend entre 40 et 80 % en d'électrolyte liquide par

rapport au poids total de l'électrolyte.

- [0038] De préférence, le PAN-co-MA comprend entre 50 et 99 % en poids d'acrylonitrile, et plus préférentiellement entre 80 et 99 % en poids, par rapport au poids total du PAN-co-MA dans l'électrolyte.
- [0039] L'invention se rapporte également à un procédé de fabrication d'un électrolyte pour batterie lithium-ion.
- [0040] Dans une première étape, on mélange du PAN-co-MA et du sel de lithium dans un solvant polaire aprotique.
- [0041] Selon un exemple, le solvant peut être du diméthylsulfoxyde (DMSO).
- [0042] Le mélange obtenu est agité à température ambiante jusqu'à dissolution du PAN-co-MA et du sel de lithium dans le solvant.
- [0043] Une fois dissout, le mélange est enduit sur un collecteur de courant.
- [0044] On procède ensuite au séchage de l'enduction jusqu'à évaporation du solvant et obtention d'un électrolyte solide.
- [0045] Le collecteur de courant est, par exemple, une feuille d'aluminium.
- [0046] De préférence, à la première étape, on mélange entre 50 à 95 % en poids de PAN-co-MA, de préférence entre 70 et 90 % en poids, dans le solvant. Ces proportions massiques sont considérées par rapport au poids total de PAN-co-MA et de sel de lithium.
- [0047] Après séchage de l'enduction, on pourra prévoir l'ajout d'électrolyte liquide comportant du sel de lithium pour l'obtention d'un électrolyte semi-solide.
- [0048] Avantageusement, un électrolyte liquide à base de carbonates peut être ajouté après séchage de l'enduction.
- [0049] De préférence, un solvant aprotique est également ajouté à l'enduction, par exemple du DMSO.
- [0050] De préférence, entre 40 et 80 % en poids d'électrolyte liquide peut être ajouté. Ces proportions massiques sont considérées par rapport au poids total de l'électrolyte semi-solide.

Batterie lithium-ion

- [0051] L'invention concerne une cellule pour batterie lithium-ion comprenant un ensemble comme décrit précédemment.
- [0052] Avantageusement, la cellule pour batterie lithium-ion peut comprendre une anode, une cathode, et un électrolyte. La cathode et l'électrolyte peuvent être formés par un ensemble incorporant du PAN-co-MA et du sel de lithium comme décrit précédemment.
- [0053] L'invention concerne également une batterie lithium-ion, comprenant au moins une cellule ou au moins un ensemble comme décrits précédemment.
- [0054] La batterie lithium-ion peut être une batterie tout solide ou une batterie semi-solide.

- [0055] L'invention concerne en outre un véhicule automobile comprenant au moins une batterie lithium-ion comme décrit précédemment.
- [0056] On pourra prévoir que l'ensemble pour batterie lithium-ion tel que décrit précédemment soit incorporé dans une batterie lithium-ion de traction, par exemple un véhicule automobile.
- [0057] On pourra également prévoir que l'ensemble pour batterie lithium-ion tel que décrit précédemment soit incorporé dans tout autre type de batterie lithium-ion, non destinée à être impliquée dans un mouvement de traction.
- [0058] L'invention se rapporte également à une utilisation d'un ensemble comme décrit précédemment dans une batterie lithium-ion pour un fonctionnement de la batterie lithium-ion à température ambiante.
- [0059] La présente invention est illustrée de manière non-limitative par les exemples suivants de procédé de formation d'un liant pour électrode et d'un électrolyte incorporant du polymère PAN-co-MA et du sel de lithium.
- [0060] Exemple 1 : Electrode comprenant un liant polymérique
- [0061] Une électrode composite a été formulée en utilisant du polymère PAN-co-MA comme liant.
- [0062] Une composition a été formée par ajout de 6% en poids de PAN-co-MA dans du solvant N-méthyl-2-pyrrolidone (NMP), puis 2% en poids de sel de lithium LiTFSI. Ces proportions massiques sont calculées par rapport au poids total du mélange constitué par le solvant, le PAN-co-MA et le sel de lithium.
- [0063] La composition est mélangée à l'aide d'un mélangeur mécanique pendant une nuit à 50°C afin d'obtenir un liant polymérique sous forme de gel.
- [0064] Dans un pot thinky, 50% en poids de LiFePO₄ (LFP), 10% en poids de carbone Timcal SuperC65 et 40% en poids du gel de polymère obtenu précédemment sont déposés de façon à obtenir 30% en poids de PAN-co-MA et 10% en poids de LiTFSI dans l'électrode composite.
- [0065] Le mélange est mélangé dans un mélangeur thinky plusieurs fois 5 min à 1000 tours/min avant d'être enduite sur un feuillard d'aluminium revêtu par du carbone. L'enduction est laissée sécher une nuit à 80°C à l'air libre.
- [0066] L'électrode ainsi obtenue est ensuite testée électrochimiquement, face à du lithium métal en présence d'un électrolyte liquide LPX à base de carbonate et d'un sel de lithium
- [0067] La composition de l'électrolyte liquide LPX est de 1 mol/L de sel de lithium LiPF₆ dans Ethylène carbonate (EC) : Diméthyl carbonate (DMC) : Ethyl méthyl carbonate (EMC) selon les proportions suivantes 1 :1 :1 en volume.
- [0068] Les performances d'une demi-pile lithium-ion formée par l'électrode à base de PAN-co-MA obtenu et l'électrolyte liquide LPX sont testées. Un cyclage galvanostatique a

été réalisé à température ambiante (25°C), à partir d'un potentiostat BioLogic à un potentiel en 5V vs Li/Li⁺ et à un régime de cyclage de C/20. Il a été observé une capacité réversible autour de 140 mAh/g au premier cycle qui se stabilise à 130 mAh/g après 50 cycles.

[0069] Le PAN-co-MA permet un bon maintien de l'électrode et n'entraîne pas de réactions parasites. Son utilisation est donc adaptée et particulièrement avantageuse en tant que liant pour électrode.

Exemple 2 : Electrolyte

[0070] Un film d'électrolyte solide a été formulé en utilisant du polymère PAN-co-MA.

[0071] Une composition est formulée en ajoutant, dans du solvant diméthylsulfoxyde (DMSO), 5% en poids de PAN-co-MA par rapport au poids de DMSO dans la composition, et 25% en poids de sel de lithium LiTFSI par rapport au poids du PAN-co-MA dans la composition.

[0072] La composition est mélangée à l'aide d'un mélangeur mécanique pendant 24h.

[0073] La composition est ensuite enduite sur un feuillard d'aluminium à l'aide d'un doctor-blade réglé à 800 µm.

[0074] Dans un premier temps, l'échantillon d'électrolyte est séché en étuve à l'air libre à 80°C pendant une nuit.

[0075] Dans un second temps, l'échantillon d'électrolyte est séché 4h sous vide à 80°C afin d'enlever les impuretés dues au solvant et à l'eau présente dans l'air.

[0076] Après séchage, un électrolyte solide est obtenu.

[0077] Une cellule électrochimique à deux électrodes a été réalisée en boîte à gants à l'aide d'un dispositif pile boutons de 10 mm de diamètre.

[0078] Dans le dispositif, une pastille d'électrolyte solide incorporant du PAN-co-MA préalablement obtenu, ainsi qu'un morceau de lithium de 4 mm de diamètre ont été placés entre deux cales en acier inoxydable. Sont ensuite ajoutées 2 gouttes d'électrolyte liquide classique à base de carbonates LPX, soit 58% en poids d'électrolyte liquide par rapport au poids total d'électrolyte solide et liquide.

[0079] La cellule est soumise à des tests électrochimiques sur un potentiostat BioLogic. Un test de stabilité en potentiel par voltampérométrie cyclique est effectué jusqu'à 5,5V vs Li/Li⁺ et à une température de 25°C. Il a été constaté une stabilité en potentiel de la cellule jusqu'à 5V vs Li/Li⁺.

[0080] *Exemple 3 : Ensemble comprenant un électrolyte et une électrode comportant un liant polymérique*

[0081] Une électrode a été formulée afin d'observer le comportement en cyclage galvanostatique de l'électrolyte à base de PAN-co-MA obtenu à l'exemple 2. L'électrode, composée de 50% en masse de LiFePO₄ (LFP) ainsi que 10% en masse de carbone Timcal SuperC65, 30% en masse de PAN-co-MA et 10% en masse de LiTFSI, est

obtenue selon le procédé décrit à l'exemple 1.

- [0082] Une cellule électrochimique à deux électrodes a été réalisée en boîte à gants à l'aide d'un dispositif pile boutons de 10 mm de diamètre.
- [0083] Dans le dispositif, une pastille d'électrode de 8 mm de diamètre incorporant du PAN-co-MA obtenu selon le procédé décrit à l'exemple 1, une pastille d'électrolyte solide incorporant du PAN-co-MA obtenu selon le procédé décrit à l'exemple 2, ainsi qu'un morceau de lithium de 4 mm de diamètre, ont été placés entre deux cales en acier inoxydable. Sont ensuite ajoutées 2 gouttes d'électrolyte liquide classique à base de carbonates LPX, soit 58% en poids d'électrolyte liquide par rapport au poids total d'électrolyte solide et liquide.
- [0084] La cellule est soumise à des tests électrochimiques sur un potentiostat BioLogic. Un test de stabilité en potentiel par voltampérométrie cyclique est effectué entre 3,65V et 2,5V vs Li/Li⁺ à une température de 40°C et à un régime de cyclage de C/20.
- [0085] Une capacité élevée de 150 mAh/g a été obtenue au cours du premier cycle et au cours du cinquième cycle de charge à 40°C.
- [0086] De telles capacités à 40°C sont supérieures à celles obtenues avec un matériau à base de POE mis face à du LFP.
- [0087] Exemple 4 : Ensemble comprenant un électrolyte et une électrode comportant un liant polymérique
- [0088] Une cellule électrochimique a été formulée selon le procédé décrit à l'exemple 3 dans lequel, non pas 2 gouttes, mais 4 gouttes d'électrolyte liquide classique à base de carbonates (LPX) ont été ajoutées.
- [0089] La cellule est soumise à des tests électrochimiques sur un potentiostat BioLogic. Un test de stabilité en potentiel par voltampérométrie cyclique est effectué entre 3,65V et 2,5V vs Li/Li⁺ à une température de 25°C et à un régime de cyclage de C/20.
- [0090] La capacité obtenue est supérieure à la capacité obtenue à l'exemple 3. Une capacité élevée de 170 mAh/g a été obtenue au cours du premier cycle de charge à 25°C puis, au cours du cinquième cycle, une capacité de 125 mAh/g.
- [0091] Des tests à 25°C ont également été réalisés à des régimes de cyclage plus élevés. A C/10 et C/5, on observe une capacité de 80 et 60 mAh/g, respectivement.
- [0092] De telles capacités à 25°C sont supérieures à celles obtenues avec un matériau à base de POE mis face à du LFP.
- [0093] L'ajout d'une faible quantité d'électrolyte liquide, tel qu'un électrolyte à base de carbonates, au matériau d'électrolyte solide incorporant le polymère PAN-co-MA suffit à obtenir une capacité supérieure à température ambiante.
- [0094] Les composés polymères à base de PAN-co-MA sont donc particulièrement avantageux pour une utilisation comme électrolyte solide ou semi-solide et comme liant pour électrode au sein de batteries lithium-ion.

- [0095] L'intégration de PAN-co-MA dans l'électrolyte et/ou l'électrode d'une cellule pour batterie lithium-ion permet un cyclage galvanostatique à température ambiante, une stabilité électrochimique au-dessus de 4.5 V vs Li/Li+ à température ambiante, face à du lithium métal
- [0096] Le PAN-co-MA permet ainsi un fonctionnement à température ambiante, et présente une fenêtre de stabilité en potentiel large, permettant l'utilisation de matériaux de cathode à haut potentiel. La densité d'énergie de telles cellules est optimisée.

Revendications

- [Revendication 1] Ensemble pour batterie lithium-ion, comprenant un électrolyte et une électrode, l'électrolyte comprenant du poly(acrylonitrile-co-méthyl acrylate) et du sel de lithium et/ou l'électrode incorporant un liant polymérique comprenant du poly(acrylonitrile-co-méthyl acrylate) et du sel de lithium.
- [Revendication 2] Ensemble selon la revendication 1, dans lequel le sel de lithium comporte du bis(trifluorométhanesulfonyl)imidure de lithium.
- [Revendication 3] Ensemble selon la revendication 1 ou 2, dans lequel le liant polymérique de l'électrode incorpore entre 1 et 40 % en poids de poly(acrylonitrile-co-méthyl acrylate), de préférence entre 20 et 40 % en poids, par rapport au poids total de l'électrode.
- [Revendication 4] Ensemble selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'électrolyte incorpore entre 50 à 95 % en poids de poly(acrylonitrile-co-méthyl acrylate), de préférence entre 70 et 90 % en poids, par rapport au poids total de l'électrolyte.
- [Revendication 5] Ensemble selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'électrolyte incorpore de l'électrolyte liquide comportant du sel de lithium, tel qu'un électrolyte liquide à base de carbonates, et de préférence entre 40 et 80 % en poids d'électrolyte liquide par rapport au poids total de l'électrolyte.
- [Revendication 6] Ensemble selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le poly(acrylonitrile-co-méthyl acrylate) comprend entre 50 et 99 % en poids d'acrylonitrile, de préférence entre 80 et 99 % en poids, par rapport au poids total du poly(acrylonitrile-co-méthyl acrylate).
- [Revendication 7] Cellule pour batterie lithium-ion comprenant un ensemble selon l'une quelconque des revendications précédentes.
- [Revendication 8] Batterie lithium-ion comprenant au moins une cellule selon la revendication 7 ou au moins un ensemble selon l'une quelconque des revendications 1 à 6.
- [Revendication 9] Véhicule automobile comprenant au moins une batterie lithium-ion selon la revendication 8.
- [Revendication 10] Utilisation d'un ensemble selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 dans une batterie tout solide lithium-ion à température ambiante.
- [Revendication 11] Procédé de fabrication d'un électrolyte pour batterie lithium-ion, comprenant les étapes successives suivantes :
- on mélange du poly(acrylonitrile-co-méthyl acrylate) et du sel

- de lithium dans un solvant polaire aprotique ;
- on agite à température ambiante jusqu'à dissolution ;
- on enduit le mélange sur un collecteur de courant ;
- on laisse sécher jusqu'à évaporation du solvant et obtention d'un électrolyte solide.

[Revendication 12] Procédé de fabrication selon la revendication 11, dans lequel on mélange entre 50 à 95 % en poids de poly(acrylonitrile-co-méthyl acrylate), de préférence entre 70 et 90 % en poids, par rapport au poids total de poly(acrylonitrile-co-méthyl acrylate) et de sel de lithium.

[Revendication 13] Procédé de fabrication selon la revendication 11 ou 12, dans lequel on ajoute de l'électrolyte liquide comportant du sel de lithium, tel qu'un électrolyte liquide à base de carbonates, à l'électrolyte solide obtenu après séchage pour l'obtention d'un électrolyte semi-solide, de préférence entre 40 et 80 % en poids d'électrolyte liquide par rapport au poids total de l'électrolyte semi-solide.

**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement
national

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

FA 913514
FR 2212880

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X A	US 6 090 504 A (SUNG HYUN KYUNG [KR] ET AL) 18 juillet 2000 (2000-07-18) * exemples I-IV *	1, 4-13 2, 3	H01M10/056 H01M4/62 H01M4/13 H01M10/0525

X	US 2003/148187 A1 (YAMAGUCHI SHUICHIRO [JP] ET AL) 7 août 2003 (2003-08-07) * alinéas [0064], [0105], [0139] - [0141], [0145], [0146]; exemples *	1-13	

X A	US 2016/043400 A1 (KISHII YUTAKA [JP] ET AL) 11 février 2016 (2016-02-11) * alinéas [0028], [0029], [0044], [0055], [0056], [0068] - [0073] *	1-3, 6-10 4, 5, 11-13	

			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			H01M
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
21 juin 2023		Duval, Monica	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 2212880 FA 913514**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **21-06-2023**
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 6090504	A	18-07-2000	KR 19990030002 A	26-04-1999
			US 6090504 A	18-07-2000

US 2003148187	A1	07-08-2003	AU 2002308873 B2	23-12-2004
			BR 0205397 A	01-07-2003
			CA 2420001 A1	28-11-2002
			CN 1463473 A	24-12-2003
			EP 1391948 A1	25-02-2004
			JP 3733404 B2	11-01-2006
			JP 2002352796 A	06-12-2002
			KR 20030029112 A	11-04-2003
			MX PA03003444 A	19-08-2003
			TW 544962 B	01-08-2003
			US 2003148187 A1	07-08-2003
			WO 02095848 A1	28-11-2002

US 2016043400	A1	11-02-2016	CN 105051956 A	11-11-2015
			EP 2980896 A1	03-02-2016
			JP 2014191915 A	06-10-2014
			US 2016043400 A1	11-02-2016
			WO 2014157059 A1	02-10-2014
