

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

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
13 janvier 2022 (13.01.2022)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2022/008741 A1

(51) Classification internationale des brevets :

H01M 4/38 (2006.01) H01M 10/0565 (2010.01)
H01M 10/052 (2010.01)

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/EP2021/069224

(22) Date de dépôt international :

09 juillet 2021 (09.07.2021)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

FR2007349 10 juillet 2020 (10.07.2020) FR

(71) Déposants : **UNIVERSITÉ D'AIX MARSEILLE**
[FR/FR] ; 58 Boulevard Charles Livon, 13284
MARSEILLE CEDEX 07 (FR). **CENTRE NATIONAL
DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE** [FR/FR] ; 3 rue
Michel Ange, 75794 PARIS CEDEX 16 (FR). **UNIVERSI-**

TÉ DE TOULON [FR/FR] ; Avenue de l'Université, BP
20132, 83957 La Garde Cedex (FR).

(72) Inventeurs : **GROSSO, David** ; 129 Chemin des Cigales,
13190 Allauch (FR). **GIGMES, Didier** ; Traverse du bo-
cage, 13190 Allauch (FR). **ISSA, Sébastien** ; 4 Impasse la
Palma, le Clos des Accates, 13011 Marseille (FR). **PHAN,
Trang** ; Bâtiment Les Saules, 430 avenue Delattre de Tas-
signy, 13009 Marseille (FR).

(74) Mandataire : **OSHA LIANG** ; 2, rue de la Paix, 75002
PARIS (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de
protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO,
AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA,
CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ,
EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR,
HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP,
KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME,
MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ,
OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA,

(54) Title: HYBRID CROSSLINKED ELECTROLYTES WITH GRAFTED IONS

(54) Titre : ELECTROLYTES HYBRIDES RÉTICULÉS À IONS GREFFÉS

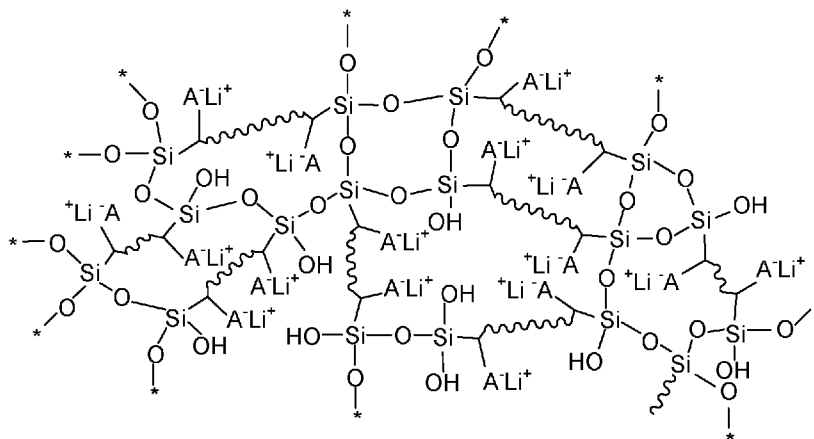


FIG.2

(57) Abstract: A material comprises an organic component comprising at least one organic repeating moiety forming a polymer matrix, an inorganic component comprising at least two inorganic repeating moieties linked to the at least one organic repeating moiety by at least two respective covalent bonds, forming crosslinks in the polymeric matrix. The material further comprises at least one ionic group grafted by at least one covalent bond to the organic component or to the inorganic component.

(57) Abrégé : Un matériau comprend une composante organique comprenant au moins un fragment répétitif organique formant une matrice polymérique, une composante inorganique comprenant au moins deux fragments répétitifs inorganiques reliés à l'au moins un fragment répétitif organique par au moins deux liaisons covalentes respectives, formant des réticulations dans la matrice polymérique. Le matériau comprend en outre au moins un groupement ionique greffé par au moins une liaison covalente à la composante organique ou à la composante inorganique.

[Suite sur la page suivante]



WO 2022/008741 A1

SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

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

Publiée:

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

Description

Titre : Electrolytes hybrides réticulés à ions greffés

Domaine technique de l'invention

La présente description concerne un matériau comprenant une composante organique et une composante inorganique (également désigné par la suite par l'expression : « matériau hybride organique-inorganique »), un électrolyte et une batterie comprenant un tel matériau, ainsi qu'un procédé de formation d'un matériau hybride organique-inorganique.

Etat de la technique

Le marché des batteries rechargeables est en pleine croissance en raison des fortes demandes en dispositifs électroniques portables et en véhicules électriques. Parmi les différentes technologies de batteries, la batterie lithium-métal polymère (LMPB) est la plus attractive, notamment car elle implique l'utilisation d'électrolytes polymères solides (ou SPE, pour « Solid Polymer Electrolytes » selon l'appellation anglo-saxonne), qui présentent une instabilité intrinsèque moindre en comparaison des électrolytes liquides développés jusqu'ici, et offrent des avantages tels qu'une bonne compatibilité avec les procédés de laminage, d'empilement et de scellement hermétique.

Cependant, les électrolytes polymères solides SPE utilisés dans les batteries LMPB nécessitent une température de fonctionnement élevée, généralement d'au moins 80°C, pour atteindre une conductivité ionique convenable. Cela entraîne une diminution des propriétés mécaniques de l'électrolyte ainsi qu'une fenêtre de stabilité électrochimique limitée. De plus, les électrolytes SPE font généralement intervenir des anions mobiles, ce qui rend la fraction de conductivité portée par les ions lithium faible et se caractérise par un nombre de transfert en lithium t_{Li^+} faible, limitant ainsi la puissance de la batterie.

Outre les problèmes de performance liés à l'électrolyte, les batteries LMPB souffrent également d'un problème de sécurité. En effet, l'électrodéposition irrégulière du lithium à la surface de l'anode après plusieurs cycles de charge/décharge ainsi qu'un nombre de transfert en lithium faible sont responsables du phénomène de croissance

dendritique. L'apparition de dendrites peut causer des courts-circuits menant à une surchauffe, voire à des risques d'explosion.

Une approche consistant à immobiliser des anions au sein d'un électrolyte SPE par copolymérisation de monomères anioniques sur une chaîne de poly(oxyde d'éthylène) est décrite dans l'article [R. Bouchet *et al.*, "Single-ion BAB Triblock Copolymers as Highly Efficient Electrolytes for Lithium-Metal Batteries", *Nature Materials* (2013), 12, pp. 452-457]. Le copolymère décrit possède un nombre de transfert en lithium proche de 1, mais nécessite toutefois une fraction de renfort importante afin de disposer de propriétés mécaniques suffisantes pour limiter la croissance dendritique. De plus, la quantité de sel de lithium y est assujettie à la quantité de renfort styrène, limitant la liberté de composition.

Certains matériaux hybrides organiques-inorganiques constitués d'un réseau polymérique réticulé par un procédé sol-gel ont été développés en vue de jouer le rôle d'électrolyte dans les batteries au lithium métal. De tels matériaux sont par exemple décrits dans les articles [J.F. Vélez *et al.*, "Effect of Lithium Salt in Nanostructured Silica-Polyethylene Glycol Solid Electrolytes for Li-Ion Battery Applications", *The Journal of Physical Chemistry* (2016), 120, pp. 22852-22864] et [R. Bouchet *et al.*, "New Highly Conductive Organice-Inorganic Hybrid Electrolytes Based on Star-Branched Silica Based Architectures", *Polymer* (2012), 532, pp. 6008-6020], et se caractérisent par une cristallinité basse, des propriétés mécaniques et une conductivité ionique intéressante en comparaison d'électrolytes SPE seulement basés sur des polymères organiques. Néanmoins, ces électrolytes présentent un nombre de transfert en lithium faible, ce qui pose problème à la fois en termes de propriétés électrochimiques et de sécurité de la batterie.

Résumé de l'invention

Dans la présente description et dans les revendications, le terme « comprendre » signifie la même chose que « inclure », « contenir », et est inclusif ou ouvert et n'exclut pas d'autres éléments non décrits ou représentés. En outre, dans la présente description, les termes « environ » et « substantiellement » sont synonymes de (signifient la même chose que) une marge inférieure et/ou supérieure de 10%, par exemple 5%, de la valeur respective.

Un des objectifs de la présente description est de fournir un matériau pouvant servir d'électrolyte et possédant, entre autres avantages, les propriétés améliorées

suivantes :

- des propriétés mécaniques améliorées, permettant par exemple de stopper la croissance des dendrites ;
- une bonne stabilité électrochimique ;
- un nombre élevé de cycles charge/décharge ;
- une bonne conductivité ionique ;
- un nombre de transfert en lithium proche de 1, permettant par exemple de limiter la formation des dendrites.

Selon un premier aspect de la présente description, un tel objectif est atteint par un matériau comprenant :

- une composante organique comprenant au moins un fragment répétitif organique formant une matrice polymérique ;
- une composante inorganique comprenant au moins deux fragments répétitifs inorganiques reliés à l'au moins un fragment répétitif organique par au moins deux liaisons covalentes respectives, formant des réticulations dans la matrice polymérique, et
- au moins un groupement ionique greffé par au moins une liaison covalente à la composante organique ou à la composante inorganique.

Contrairement aux matériaux connus, le matériau selon le premier aspect de la présente description combine :

- la présence d'un réseau hybride organique-inorganique 3D réticulé, *i.e.*, la matrice polymérique réticulée, dont le degré de réticulation lui confère une excellente homogénéité de phase, avec
- l'immobilisation des groupements ioniques greffés via liaisons covalentes avec le reste de la matrice polymérique réticulée, conférant au matériau, par exemple, un nombre de transfert en lithium proche de l'unité.

Dans la présente description et dans les revendications, sauf indication du contraire, par « fragment répétitif », qu'il soit organique ou inorganique, on entend un groupe d'atomes, par exemple un polymère, un oligomère, ou un plus petit nombre d'atomes, *e.g.*, entre 2 et 50 atomes, comprenant un motif moléculaire se répétant à travers le matériau. Par exemple, la composante organique peut comprendre un ou plusieurs fragments répétitifs organiques, par exemple deux polymères différents, formant deux motifs distincts se répétant chacun à travers le matériau, et formant

ensemble une matrice polymérique.

Selon une ou plusieurs formes de réalisation, l'au moins un fragment répétitif organique correspond à un seul fragment répétitif organique identique se répétant à travers le matériau. Selon une ou plusieurs formes de réalisation, l'au moins un fragment répétitif organique correspond à plusieurs fragments répétitifs organiques distincts, par exemple un polymère A, un polymère B, et un polymère C se répétant chacun à travers le matériau. Selon une ou plusieurs formes de réalisation, l'au moins un fragment répétitif organique comprend un ou plusieurs polymères, oligomères, ou combinaisons de ceux-ci.

Dans le matériau selon le premier aspect, l'au moins un fragment répétitif organique, *i.e.*, le ou les fragments répétitifs organiques de la composante organique du matériau, est relié à au moins deux fragments répétitifs inorganiques par au moins deux liaisons covalentes respectives, formant des réticulations dans la matrice polymérique. Un tel degré de réticulation dans la matrice polymérique réticulée résultante assure la répartition homogène de la composante organique et de la composante inorganique dans le matériau selon le premier aspect, et prévient ainsi les problèmes d'homogénéité de phase communément rencontrés dans l'élaboration d'électrolytes hybrides organiques-inorganiques.

Selon une ou plusieurs formes de réalisation, le matériau comprend en outre d'autres réticulations présentes au sein de la composante inorganique et reliant entre eux des fragments répétitifs inorganiques compris dans la composante inorganique du matériau. Selon une ou plusieurs formes de réalisation, de telles réticulations sont assurées par des liaisons de type ionique, par exemple de type M-O, où M est un atome de silicium, de bore ou encore d'aluminium.

Dans la présente description et dans les revendications, sauf indication du contraire, par « liaison covalente » reliant un fragment répétitif organique à un fragment répétitif inorganique, on peut entendre aussi bien une liaison de type covalent entre un atome du fragment organique et un atome du fragment inorganique, qu'une chaîne covalente d'atomes, *i.e.*, une chaîne d'atomes reliés par des liaisons covalentes, comprenant un nombre prédéterminé d'atomes. Par exemple, selon une ou plusieurs formes de réalisation, les au moins deux liaisons covalentes correspondent à une chaîne d'atomes comprenant entre 2 et 30 atomes, par exemple entre 2 et 15 atomes.

En outre, dans la présente description et dans les revendications, par « liaison covalente », on entend une liaison (ou une chaîne de liaisons) ionocovalente(s) à caractère majoritairement covalent, par opposition à une « liaison ionique » à caractère majoritairement ionique.

Selon une ou plusieurs formes de réalisation, la composante organique comprend des fragments répétitifs organiques distincts, par exemple trois fragments répétitifs organiques distincts, chaque fragment répétitif organique distinct pouvant être relié à au moins deux fragments répétitifs inorganiques par un nombre de liaisons covalentes identique ou différent du nombre de liaisons covalentes reliant chaque autre fragment répétitif organique à au moins deux fragments inorganiques. Par exemple, un premier fragment répétitif organique peut être relié à deux fragments répétitifs inorganiques, un deuxième fragment répétitif organique peut être relié à deux fragments répétitifs inorganiques, et un troisième fragment répétitif organique peut être relié à cinq fragments répétitifs inorganiques.

Les au moins deux liaisons covalentes reliant l'au moins un fragment répétitif organique aux au moins deux fragments répétitifs inorganiques peuvent être situées à n'importe quel niveau du fragment répétitif organique. Par exemple, lorsque le fragment répétitif organique comprend une chaîne linéaire d'atomes, *e.g.*, le squelette d'un polymère, les au moins deux liaisons covalentes peuvent être situées substantiellement aux extrémités de la chaîne linéaire d'atomes. Les au moins deux liaisons covalentes peuvent également être situées au niveau du milieu de la chaîne, que ce soit seulement l'une ou plusieurs des au moins deux liaisons covalentes. Selon une ou plusieurs formes de réalisation, l'au moins un fragment répétitif organique comprend un polymère linéaire, un polymère branché, un dendrimère, ou combinaisons de ceux-ci. Selon une ou plusieurs formes de réalisation, lorsque l'au moins un fragment répétitif organique comprend un oligomère linéaire ou un polymère linéaire, les au moins deux liaisons covalentes sont situées en position α et ω dudit oligomère ou polymère.

Les inventeurs ont constaté que les propriétés du matériau selon le premier aspect le rendent parfaitement adapté à une utilisation en tant qu'électrolyte, par exemple dans des batteries lithium-métal polymère LMPB. Comme décrit plus haut, le matériau selon le premier aspect combine un nombre de transfert élevé en cation métallique, *e.g.*, le lithium, avec un réseau hybride organique-inorganique présentant une

excellente homogénéité, évitant ainsi les problèmes classiques d'interface organique-inorganique. Un tel matériau présente en outre d'autres avantages, tels qu'une cristallinité basse, une bonne conductivité ionique ou encore des propriétés mécaniques améliorées. Les caractéristiques du matériau selon le premier aspect permettent ainsi de résoudre, notamment, les problèmes de stabilité et de sécurité des batteries au lithium métal mentionnés *vide supra*.

Selon une ou plusieurs formes de réalisation, au moins un dudit au moins un fragment répétitif organique comprend un polymère sélectionné parmi des poly(oxyde d'alkylène), polyméthacrylates, polyacrylates, polyoléfines, polycarbonates, des polymères dérivés du polystyrène, et leurs copolymères statistiques ou leur copolymères à blocs. Selon une ou plusieurs formes de réalisation, ledit polymère a une masse molaire moyenne en masse M_w comprise entre 200 g/mol et 1 000 000 g/mol, par exemple entre 300 g/mol et 500 000 g/mol, par exemple entre 400 g/mol et 35000 g/mol, par exemple entre 1000 g/mol et 10000 g/mol, par exemple entre 2000 g/mol et 5000 g/mol. Par exemple, selon une ou plusieurs formes de réalisation, le polymère est de type poly(oxyde d'éthylène) ou POE. Les segments éthylène oxyde du POE sont flexibles, lui conférant une bonne mobilité de chaîne assistant le transport ionique à travers la matrice polymérique, et ses atomes d'oxygène présentent un fort caractère donneur, capables de facilement solvater les cations métalliques, *e.g.*, Li^+ . La présence de POE dans le matériau permet de tirer profit de tels avantages. En revanche, les désavantages du POE rencontrés habituellement lors de son utilisation dans les électrolytes SPE, tels que la présence de régions cristallines interférant avec le transport ionique nécessitant de travailler à des températures auxquelles le POE perd ses propriétés mécaniques, sont ici atténués par le degré de réticulation du matériau.

Selon une ou plusieurs formes de réalisation, le polymère est de type poly(oxyde d'éthylène) et comprend une structure linéaire, branchée, dendrimère, ou combinaisons de ceux-ci.

Selon une ou plusieurs formes de réalisation, l'au moins un fragment répétitif organique comprend un motif de formule $[-CR_1R_2-CR_3R_4-O-]_n$ dans lequel R_1 , R_2 , R_3 , R_4 sont indépendamment choisis dans le groupe comprenant un hydrogène, un hétéroatome substitué ou non substitué, et un groupe organique linéaire, ramifié, cyclique ou cyclique et ramifié, ayant de 1 à 30 atomes de carbone, et dans lequel

dans lequel n est compris entre 10 et 2000. Selon une plusieurs formes de réalisation, n est compris entre 20 et 450, par exemple entre 40 et 200.

Selon une ou plusieurs formes de réalisation, l'au moins un fragment répétitif organique comprend un motif de formule $[-CH_2-CH_2-O-]_n$. En outre, selon une ou plusieurs formes de réalisation, l'au moins un fragment répétitif organique comprend plusieurs fragments répétitifs organiques différents comprenant tous un motif de formule $[-CH_2-CH_2-O-]_n$, mais dans lequel n est différent.

Les au moins deux fragments répétitifs inorganiques compris dans la composante inorganique du matériau peuvent être de nature identique ou différente. Selon une ou plusieurs formes de réalisation, les au moins deux fragments répétitifs inorganiques correspondent à plusieurs fragments répétitifs inorganiques distincts, par exemple un fragment répétitif A et un fragment répétitif B, ou encore deux fragments répétitifs A, un fragment répétitif B, et un fragment répétitif C comprenant chacun un motif moléculaire se répétant chacun à travers le matériau. Selon une ou plusieurs formes de réalisation, les au moins deux fragments répétitifs inorganiques comprennent des motifs de nature identique.

Selon une ou plusieurs formes de réalisation, au moins un desdits au moins deux fragments répétitifs inorganiques comprend un motif de formule $[-M-O-]$, dans lequel M est un atome sélectionné dans le groupe comprenant les métalloïdes, les métaux pauvres, les métaux de transition, les lanthanides, les actinides. Selon une ou plusieurs formes de réalisation, M est sélectionné dans le groupe comprenant Si, Al, B. De tels éléments peuvent par exemple s'avérer très appropriés en termes de facilité d'incorporation des fragments inorganiques dans le matériau selon le premier aspect, et en termes de stabilité chimique. Selon une ou plusieurs formes de réalisation, M est un atome de silicium ou Si. Selon une ou plusieurs formes de réalisation, M est un atome de silicium coordonné à au moins deux atomes d'oxygène, par exemple à trois atomes d'oxygène et un atome de carbone. Ainsi, selon une ou plusieurs formes de réalisation, la composante inorganique comprend des motifs de type silicone ou polysiloxane. De tels motifs permettent d'augmenter la mobilité des chaînes au sein du matériau tout en abaissant sa température de transition vitreuse, lui conférant ainsi une bonne conductivité ionique ainsi que des propriétés mécaniques améliorées dans des plages de température plus adaptées à une

utilisation du matériau en tant qu'électrolyte, en comparaison des températures de fonctionnement élevées des électrolytes SPE connus.

En outre, comme décrit plus haut, selon une ou plusieurs formes de réalisation, le matériau comprend des réticulations au sein de la composante inorganique reliant entre eux des fragments répétitifs inorganiques compris dans la composante inorganique du matériau. Un tel degré de réticulation au sein de la matrice polymérique du matériau augmente encore davantage l'homogénéité de phase au sein du matériau, donnant lieu aux propriétés améliorées décrites plus haut. Selon une ou plusieurs formes de réalisation, de telles réticulations sont assurées par des liaisons de type M-O, où M est tel que défini dans les formes de réalisation du matériau dans lesquelles au moins un desdits au moins deux fragments répétitifs inorganiques comprend un motif de formule [-M-O-]. Par exemple, M peut être un atome de Si, Al, B. De telles liaisons M-O, telles que les liaisons Si-O, confèrent un caractère « auto-réparant » ou recyclable au matériau. De telles liaisons peuvent en effet être sujettes à des réactions de recyclage du matériau effectuées, par exemple, en milieu basique ayant un pH allant de 7 à 14, en présence d'une base, *e.g.*, de l'ammoniac. Le recyclage peut par exemple comprendre une étape d'aminolyse de liaisons Si-O, et une étape de reformation de liaisons Si-O par condensation provoquée par évaporation de l'ammoniac. Ainsi, la structure du matériau peut être remise en forme par simple recyclage en milieu basique.

L'au moins un groupement ionique est greffé par au moins une liaison covalente à la composante organique ou à la composante inorganique. Selon une ou plusieurs formes de réalisation, l'au moins un groupement ionique est greffé à la composante organique et/ou à la composante inorganique.

Selon une ou plusieurs formes de réalisation, l'au moins un groupement ionique est sélectionné dans le dans le groupe comprenant les anions de formule suivante : - $R(CF_3SO_2)N^-$, $-RSO_3^-$, $-RCOO^-$, $-R(OR')P(=O)(O^-)$, et combinaisons de ceux-ci.

Selon une ou plusieurs formes de réalisation, le groupement R est un groupement alkylène greffé par au moins une liaison covalente à la composante organique et/ou à la composante inorganique. Selon une ou plusieurs formes de réalisation, le groupement alkylène R est un groupement organique linéaire, ramifié, cyclique ou cyclique et ramifié, ayant par exemple de 1 à 30 atomes de carbone. Selon une ou plusieurs formes de réalisation, lorsque l'au moins un groupement ionique est de

formule $R(OR')P(=O)(O^-)$, le groupement R inclut un atome d'oxygène directement relié à l'atome de phosphore. Selon une ou plusieurs formes de réalisation, R' est un groupement organique linéaire, ramifié, cyclique ou cyclique et ramifié, ayant de 1 à 30 atomes de carbone, par exemple un groupement méthyle, éthyle, propyle, butyle. Selon une ou plusieurs formes de réalisation, l'au moins un groupement ionique comprend un groupe sulfonylimide. Une telle structure anionique, *i.e.*, « sulfonylimidure », permet une haute délocalisation de la charge négative, et entraîne un haut niveau de dissociation de la liaison entre l'azote de l'imide et des cations métalliques.

Selon une ou plusieurs formes de réalisation, l'au moins un groupement ionique comprend en outre un cation métallique. Selon une ou plusieurs formes de réalisation, le cation métallique est sélectionné dans le groupe comprenant les métaux alcalins, alcalino-terreux, métaux de transition, métaux des terres rares, lanthanides, actinides. Selon une ou plusieurs formes de réalisation, le cation métallique est un cation lithium ou sodium.

Selon une ou plusieurs formes de réalisation, un ratio molaire « fragment répétitif organique : fragment répétitif inorganique » dans le matériau est compris entre 1 : 0,5 et 1 : 10, et/ou un ratio molaire « fragment répétitif organique : groupement ionique » dans le matériau est compris entre 1 : 0,1 et 1 : 20.

Selon une ou plusieurs formes de réalisation, le matériau comprend en outre un agent de renfort. Selon une ou plusieurs formes de réalisation, l'agent de renfort est présent dans un pourcentage en poids par rapport au poids total du matériau compris entre 0,1 % pds et 20 % pds, par exemple inférieur à 5 % pds. Selon une ou plusieurs formes de réalisation, l'agent de renfort est sélectionné dans le groupe comprenant la silice, l'alumine, le dioxyde de titane et combinaisons de ceux-ci.

Selon un deuxième aspect, la présente description concerne un procédé de formation d'un matériau tel que défini dans le premier aspect.

Le procédé selon le deuxième aspect comprend :

- la fourniture d'une composante organique comprenant au moins un fragment répétitif organique formant une matrice polymérique ;
- la formation de réticulations dans la matrice polymérique en reliant une composante inorganique à la composante organique, la composante inorganique comprenant au moins deux fragments répétitifs inorganiques reliés à l'au moins un fragment répétitif

organique par au moins deux liaisons covalentes respectives, et
- le greffage d'au moins un groupement ionique par au moins une liaison covalente à la composante organique ou à la composante inorganique.

Selon une ou plusieurs formes de réalisation, la fourniture de la composante organique est obtenue par la fourniture d'au moins un agent organique comprenant au moins deux premières fonctions réactives. Selon une ou plusieurs formes de réalisation, la formation de réticulations dans la matrice polymérique est obtenue par la réaction d'au moins deux agents inorganiques de réticulation avec l'au moins un agent organique, les au moins deux agents inorganiques de réticulation comprenant une deuxième fonction réactive capable de réagir avec lesdites au moins deux premières fonctions réactives pour former au moins deux liaisons covalentes respectives. Selon une ou plusieurs formes de réalisation, la formation de réticulations dans la matrice polymérique est en outre obtenue par la réaction de réticulation d'une troisième fonction réactive portée par les au moins deux agents inorganiques de réticulation et capable de réagir avec elle-même via une réaction de réticulation. Selon une ou plusieurs formes de réalisation, le greffage d'au moins un groupement ionique à la composante organique ou à la composante inorganique est obtenu par la réaction d'au moins un agent ionique comprenant au moins une quatrième fonction réactive capable de réagir avec la deuxième fonction réactive, avec la première fonction réactive, ou avec les deux, pour former au moins une liaison covalente respective. Selon une ou plusieurs formes de réalisation, la quatrième fonction réactive est capable de réagir avec une autre fonction réactive portée par l'agent organique et/ou par l'agent inorganique.

Ainsi, le procédé selon une ou plusieurs formes de réalisation permet par simple réaction multi-composants, de moduler les propriétés du matériau formé sur une large gamme de stœchiométries entre agent organique, agent inorganique de réticulation et agent ionique. Contrairement aux approches courantes de formation d'électrolytes hybrides organiques-inorganiques souffrant de problèmes d'interface organique/inorganique et/ou faisant intervenir l'addition de sels de cations métalliques, le procédé selon le deuxième aspect montre une grande flexibilité pour former des matériaux présentant les avantages précités dans le premier aspect. Selon une ou plusieurs formes de réalisation, l'au moins un agent organique comprend un polymère linéaire de type poly(oxyde d'éthylène). Selon une ou

plusieurs formes de réalisation, les deux premières fonctions réactives sont sélectionnées dans le groupe comprenant des groupements époxy, amine, hydroxy, isocyanate, halogène (*e.g.*, chlore et/ou brome), acide carboxylique, carboxylate, ester, et combinaisons de ceux-ci. Selon une ou plusieurs formes de réalisation, les deux premières fonctions réactives comprennent un groupement époxy. Selon une ou plusieurs formes de réalisation, la deuxième fonction réactive est sélectionnée dans le groupe comprenant des groupements époxy, amine, hydroxy, isocyanate, acrylate, thiol, et combinaisons de ceux-ci. Selon une ou plusieurs formes de réalisation, la deuxième fonction réactive comprend une amine. Selon une ou plusieurs formes de réalisation, la troisième fonction réactive comprend un alcoxysilane. Selon une ou plusieurs formes de réalisation, la réaction de réticulation est une réaction de type sol-gel. Selon une ou plusieurs formes de réalisation, la réaction de type sol-gel est une réaction d'« hydrolyse condensation » par exemple, entre alcoxysilanes. Selon une ou plusieurs formes de réalisation, une telle réaction est déclenchée par absorption de l'humidité atmosphérique par le matériau en formation et/ou par ajout d'eau au matériau en formation. En outre, les réticulations entre fragments répétitifs inorganiques assurées par les liaisons Si-O peuvent conférer un caractère « auto-réparant » ou recyclable au matériau, comme décrit *vide supra* en référence à une ou plusieurs formes de réalisation du matériau selon le premier aspect.

Selon une ou plusieurs formes de réalisation, la quatrième fonction réactive est sélectionnée dans le groupe comprenant des groupements époxy, hydroxy, halogène (*e.g.*, chlore et/ou brome), acrylate, alcène, alcyne, et combinaisons de ceux-ci. Selon une ou plusieurs formes de réalisation, la quatrième fonction réactive comprend une liaison C-C insaturée.

Selon une ou plusieurs formes de réalisation, les pourcentages molaires relatifs des agents organique, inorganique et ionique ajoutés au mélange réactionnel en vue de former le matériau sont respectivement compris dans les plages [0,03% - 46%], [33% - 49%], et [5% - 67%].

Selon un troisième aspect, la présente description porte sur un matériau produit par le procédé tel que défini dans le deuxième aspect de la présente description.

Selon un quatrième aspect, la présente description porte sur un électrolyte hybride organique-inorganique solide comprenant le matériau tel que défini dans les premier et troisième aspects.

Selon un cinquième aspect, la présente description porte sur une batterie lithium métal polymère LMBP comprenant le matériau tel que défini dans les premier et troisième aspects.

Selon un autre aspect, la présente description porte sur l'utilisation du matériau tel que défini dans les premier et troisième aspects dans une batterie lithium-métal polymère LMBP.

Des formes de réalisation selon les aspects référencés ci-dessus ainsi que des avantages supplémentaires apparaîtront à la lecture de la description détaillée suivante et des revendications annexées.

Brève description des figures

[Fig. 1], représente une structure chimique illustrant une forme de réalisation de matériau selon les premier et troisième aspects de la présente description, et obtenue dans une forme de réalisation de procédé selon le deuxième aspect de la présente description.

[Fig. 2], représente une structure chimique illustrant de façon schématique une forme de réalisation de matériau selon les premier et troisième aspects de la présente description.

[Fig. 3], représente un graphe correspondant à l'analyse de calorimétrie différentielle à balayage (DSC) du matériau dont la structure chimique est représentée dans la Figure 1.

[Fig. 4], représente un graphe correspondant à l'analyse rhéologique dynamique de trois matériaux exemplatifs selon les premier et troisième aspects de la présente description.

Description détaillée

Dans la description détaillée suivante des formes de réalisation de la présente description, de nombreux détails spécifiques sont exposés afin de fournir une compréhension plus approfondie de la présente description. Cependant, il apparaîtra à l'homme du métier que la présente description peut être mise en œuvre sans ces détails spécifiques. Dans d'autres cas, des caractéristiques bien connues n'ont pas été décrites en détail pour éviter de compliquer inutilement la description.

La présente description fournit des formes de réalisation non limitantes de matériaux hybrides organiques-inorganiques selon les premier et troisième aspects et de procédés de formation de tels matériaux selon le deuxième aspect.

I. Exemple de procédé de formation d'un matériau selon le deuxième aspect

L'Exemple détaillé ci-dessous décrit un procédé permettant de former un matériau comprenant une composante organique formant une matrice polymérique, une composante inorganique formant des réticulations dans la matrice polymérique, et au moins un groupement ionique greffé par au moins une liaison covalente à la composante organique ou à la composante inorganique. Le procédé comprend la fourniture d'une composante organique comprenant au moins un fragment répétitif organique formant une matrice polymérique ; la formation de réticulations dans la matrice polymérique en reliant une composante inorganique à la composante organique, la composante inorganique comprenant au moins deux fragments répétitifs inorganiques reliés à l'au moins un fragment répétitif organique par au moins deux liaisons covalentes respectives, et le greffage d'au moins un groupement ionique par au moins une liaison covalente à la composante organique ou à la composante inorganique.

Dans cet Exemple :

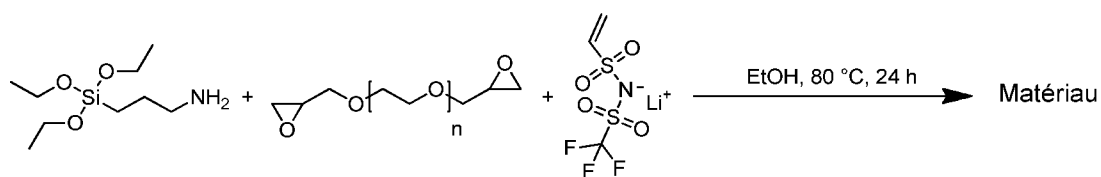
- la fourniture de la composante organique est obtenue par la fourniture d'au moins un agent organique comprenant au moins deux premières fonctions réactives ;
- la formation de réticulations dans la matrice polymérique est obtenue par la réaction d'au moins deux agents inorganiques de réticulation avec l'au moins un agent organique, les au moins deux agents inorganiques de réticulation comprenant une deuxième fonction réactive capable de réagir avec lesdites au moins deux premières fonctions réactives pour former au moins deux liaisons covalentes respectives ; et par la réaction de réticulation d'une troisième fonction réactive portée par les au moins deux agents inorganiques de réticulation et capable de réagir avec elle-même via une réaction de réticulation; et
- le greffage d'au moins un groupement ionique à la composante organique ou à la composante inorganique est obtenu par la réaction d'au moins un agent ionique comprenant au moins une quatrième fonction réactive capable de réagir avec la deuxième fonction réactive pour former au moins une liaison covalente.

Dans cet exemple, l'au moins un agent organique est un polymère linéaire de type poly(oxyde d'éthylène) ou POE, de $M_n = 4000 \text{ g/mol}$. Les deux premières fonctions réactives sont situées aux extrémités α et ω du polymère. Cependant d'autres structures peuvent être envisagées pour l'agent organique selon une ou plusieurs

formes de réalisation de la présente description, tels que des oligomères ou des polymères de type poly(oxyde de propylène) par exemple, comprenant une structure branchée ou en dendrimère.

En outre, dans cet exemple, les deux premières fonctions réactives comprennent un groupement époxy, la deuxième fonction réactive comprend une amine, la troisième fonction réactive comprend une liaison C-C insaturée, la quatrième fonction réactive comprend un alcoxysilane, et la réaction de réticulation est une réaction de type sol-gel, *i.e.*, par « hydrolyse-condensation » d'éthoxysilanes. Le procédé de cet Exemple est illustré par l'équation (1) suivante :

[Chem 1]



Mode opératoire:

L'agent ionique, *i.e.*, le sel de sulfonimide, est séché sous basse pression durant 4 h afin de retirer toute trace d'eau. De l'éthanol anhydre est ensuite ajouté afin de dissoudre l'agent ionique, et l'agent inorganique, *i.e.*, (3-aminopropyl)triéthoxysilane est alors injecté dans le milieu réactionnel. La réaction est portée à 80 °C durant 24 h. Ensuite, l'agent organique, *i.e.*, un polymère linéaire de type poly(oxyde d'éthylène) ou POE, de $M_n = 4000 \text{ g/mol}$, présentant deux premières fonctions réactives à chaque extrémité α et ω , *i.e.*, un groupement époxy, est séché sous basse pression durant 4 h puis dissous dans l'éthanol anhydre. La solution agent organique/éthanol anhydre est injectée dans le premier mélange comprenant l'agent ionique et l'agent inorganique. Le mélange est maintenu à 80 °C durant 5 h. À la fin de la réaction, de l'eau peut être ajoutée pour accélérer la réaction d'hydrolyse/condensation des silanes présents dans le mélange réactionnel. De façon additionnelle ou alternative, l'hydrolyse/condensation des silanes peut être induite par l'absorption d'eau atmosphérique et sa diffusion au sein de la formulation. Le mélange réactionnel est injecté dans un moule en PTFE pour la mise en forme, où il perd par la suite l'éthanol par évaporation. Le matériau réticule par formation de liaisons Si-O durant 24 h à température ambiante, ou plus rapidement s'il est porté à plus haute température.

Les pourcentages molaires relatifs des trois agents organique, inorganique et ionique ajoutés au mélange réactionnel sont respectivement compris dans les plages [6% - 16%], [35% - 39%], et [46% - 58%].

II. Exemple de matériau selon les premier et troisième aspects.

La Figure 1 représente une structure chimique illustrant une forme de réalisation de matériau selon les premier et troisième aspects de la présente description. Cet exemple de matériau correspond au matériau produit dans l'exemple de procédé détaillé ci-dessus dans la partie I faisant référence au procédé illustré par l'équation (1).

La structure du matériau illustrée à la Figure 1 montre un fragment répétitif organique relié à deux fragments répétitifs inorganiques par deux liaisons covalentes respectives, *i.e.*, aux deux extrémités α et ω du polymère POE dans cet exemple. Les fragments inorganiques formant la composante inorganique du matériau comprennent un motif de formule Si-O. Dans cet exemple, le matériau comprend en outre des réticulations présentes au sein de la composante inorganique, reliant entre eux des fragments répétitifs inorganiques, par des liaisons Si-O, et issues d'une réaction de réticulation d'hydrolyse-condensation des fonctions éthoxysilanes portées par l'agent inorganique.

Dans cet exemple, le groupement ionique est en outre greffé à la composante organique et à la composante inorganique par une liaison covalente N-C issue de la réaction d'hydroamination d'alcènes entre la deuxième fonction réactive portée par l'agent inorganique (amine) et la quatrième fonction réactive portée par l'agent ionique (alcène). Le même azote de la liaison N-C est relié à un autre carbone porté par l'agent organique par une liaison covalente issue de la réaction d'amination entre la deuxième fonction réactive portée par l'agent inorganique (amine) et la première fonction réactive portée par l'agent organique (époxyde).

La Figure 2 illustre un exemple de matériau selon les premier et troisième aspects de la présente description, correspondant au matériau illustré à la Figure 1, et illustré de façon plus globale qu'à la Figure 1, qui elle ne représente qu'un fragment répétitif organique. Dans la Figure 2, les segments ondulés représentent les fragments répétitifs organiques du matériau. Les groupements ioniques comprennent des anions référencés A^- et des cations métalliques Li^+ , et sont reliés par une liaison covalente à la composante organique et à la composante inorganique.

L'analyse DSC du produit dans l'exemple de procédé détaillé ci-dessus dans la partie I faisant référence au procédé illustré par l'équation (1), est représentée à la Figure 3. Elle indique que le matériau possède une température de transition vitreuse autour de $-42,30^{\circ}\text{C}$ et une température de fusion autour de $28,43^{\circ}\text{C}$. Ces informations indiquent que le matériau possède une bonne mobilité des chaînes à température ambiante. La cristallinité mesurée est de 13,7% ce qui se révèle être une valeur très basse, ce qui laisse suggérer de bonnes propriétés de conductivité ionique.

L'analyse rhéologique dynamique à 75°C de trois exemples de matériaux selon les premier et troisième aspects de la présente description est représentée à la Figure 4. Les trois matériaux exemplatifs correspondent au produit de l'exemple de procédé détaillé ci-dessus dans la partie I, faisant référence au procédé illustré par l'équation (1), et sont donc préparés à partir d'un POE de 4000 g/mol. Les trois matériaux présentent différentes teneurs massiques en SiO_2 , *i.e.*, 2,94 %pds, 3,84 %pds et 5,53 %pds par rapport au poids total du matériau. En revanche, le rapport OE/Li, calculé comme étant le rapport molaire entre le nombre de moles d'unités oxyéthylène $[-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-]$ et le nombre de moles de lithium dans le matériau, est identique pour les trois matériaux, *i.e.*, égal à 22,7. Une telle valeur est proche de celles des électrolytes polymères à base de poly(oxyde d'éthylène) rencontrés dans la littérature.

Comme le montre la Figure 4, les trois matériaux exemplatifs présentent un comportement élastique (module de conservation $G' >$ module de perte G'') sur toute la gamme de fréquence angulaire étudiée. Les valeurs des modules mécaniques obtenues sont 10000 à 300000 fois supérieures à celle d'un POE de même masse molaire.

REVENDEICATIONS

1. Matériau comprenant :

- une composante organique comprenant au moins un fragment répétitif organique formant une matrice polymérique ;
- une composante inorganique comprenant au moins deux fragments répétitifs inorganiques reliés à l'au moins un fragment répétitif organique par au moins deux liaisons covalentes respectives, formant des réticulations dans la matrice polymérique, et
- au moins un groupement ionique greffé par au moins une liaison covalente à la composante organique ou à la composante inorganique.

2. Matériau selon la revendication 1, dans lequel au moins un dudit au moins un fragment répétitif organique comprend un polymère sélectionné parmi des poly(oxyde d'alkylène), polyméthacrylates, polyacrylates, polyoléfines, polycarbonates, des polymères dérivés du polystyrène, et leurs copolymères statistiques ou leurs copolymères à blocs.

3. Matériau selon la revendication 1 ou la revendication 2, dans lequel l'au moins un fragment répétitif organique comprend un motif de formule $[-CR_1R_2-CR_3R_4-O-]_n$ dans lequel R_1 , R_2 , R_3 , R_4 sont indépendamment choisis dans le groupe comprenant un hydrogène, un hétéroatome substitué ou non substitué, et un groupe organique linéaire, ramifié, cyclique ou cyclique et ramifié, ayant de 1 à 30 atomes de carbone, et dans lequel n est compris entre 10 et 2000.

4. Matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel au moins un desdits au moins deux fragments répétitifs inorganiques comprend un motif de formule $[-M-O-]$, dans lequel M est un atome sélectionné dans le groupe comprenant Si, Al, B.

5. Matériau selon la revendication 4, dans lequel $M = Si$.

6. Matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'au moins un groupement ionique est sélectionné dans le groupe comprenant les anions de formule suivante : $-R(CF_3SO_2)N^-$, $-RSO_3^-$, $-RCOO^-$, $-R(OR')P(=O)(O^-)$, et combinaisons de ceux-ci, dans lequel R est un groupement alkylène greffé par au moins une liaison covalente à la composante organique et/ou à la composante

inorganique, et dans lequel R' est un groupement organique linéaire, ramifié, cyclique ou cyclique et ramifié, ayant de 1 à 30 atomes de carbone.

7. Matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'au moins un groupement ionique comprend en outre un cation métallique alcalin ou alcalino-terreux.

8. Matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel un ratio molaire « fragment répétitif organique : fragment répétitif inorganique » dans le matériau est compris entre 1 : 0,5 et 1 : 10, et un ratio molaire « fragment répétitif organique : groupement ionique » dans le matériau est compris entre 1 : 0,1 et 1 : 20.

9. Matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes, comprenant en outre un agent de renfort, dans lequel l'agent de renfort est présent dans un pourcentage en poids par rapport au poids total du matériau compris entre 0,1 % pds et 20 % pds.

10. Procédé de formation d'un matériau tel que défini dans l'une quelconque des revendications précédentes, comprenant :

- la fourniture d'une composante organique comprenant au moins un fragment répétitif organique formant une matrice polymérique ;
- la formation de réticulations dans la matrice polymérique en reliant une composante inorganique à la composante organique, la composante inorganique comprenant au moins deux fragments répétitifs inorganiques reliés à l'au moins un fragment répétitif organique par au moins deux liaisons covalentes respectives, et
- le greffage d'au moins un groupement ionique par au moins une liaison covalente à la composante organique ou à la composante inorganique.

11. Procédé selon la revendication 10, dans lequel :

- la fourniture de la composante organique est obtenue par la fourniture d'au moins un agent organique comprenant au moins deux premières fonctions réactives ;
- la formation de réticulations dans la matrice polymérique est obtenue par la réaction d'au moins deux agents inorganiques de réticulation avec l'au moins un agent organique, les au moins deux agents inorganiques de réticulation comprenant une deuxième fonction réactive capable de réagir avec lesdites au moins deux premières fonctions réactives pour former au moins deux liaisons covalentes respectives ; et par la réaction de réticulation d'une troisième fonction réactive portée

par les au moins deux agents inorganiques de réticulation et capable de réagir avec elle-même via une réaction de réticulation ; et

- le greffage d'au moins un groupement ionique à la composante organique ou à la composante inorganique est obtenu par la réaction d'au moins un agent ionique comprenant au moins une quatrième fonction réactive capable de réagir avec la première fonction réactive et/ou la deuxième fonction réactive pour former au moins une liaison covalente.

12. Procédé selon la revendication 11, dans lequel :

- l'au moins un agent organique est un polymère linéaire de type poly(oxyde d'éthylène),
- les deux premières fonctions réactives comprennent un groupement époxy,
- la deuxième fonction réactive comprend une amine,
- la troisième fonction réactive comprend un alcoxysilane,
- la quatrième fonction réactive comprend une liaison C-C insaturée,
- la réaction de réticulation est une réaction de type sol-gel.

13. Matériau produit par le procédé selon l'une quelconque des revendications 10-12.

14. Electrolyte hybride organique-inorganique solide comprenant le matériau tel que défini dans l'une quelconque des revendications 1-9 ou le matériau produit par le procédé selon l'une quelconque des revendications 10-12.

15. Batterie lithium métal polymère LMBP comprenant le matériau tel que défini dans l'une quelconque des revendications 1-9 ou le matériau produit par le procédé selon l'une quelconque des revendications 10-12.

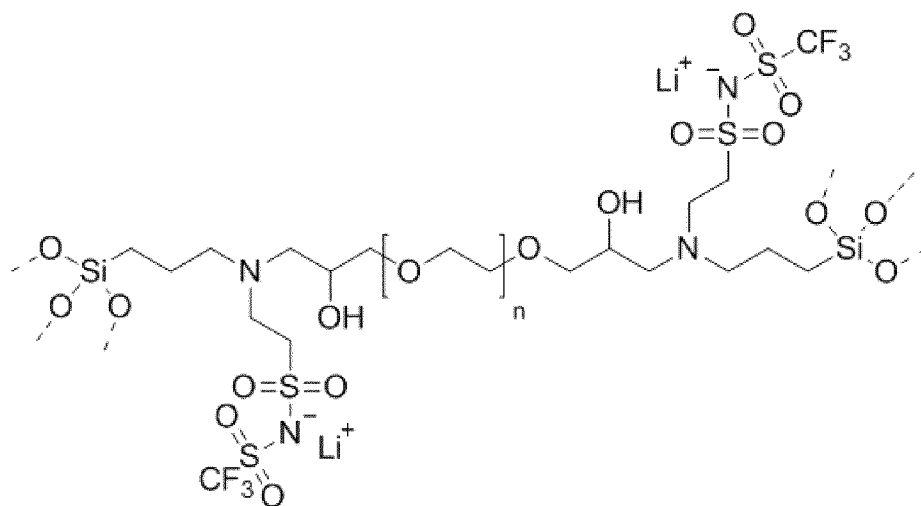


FIG.1

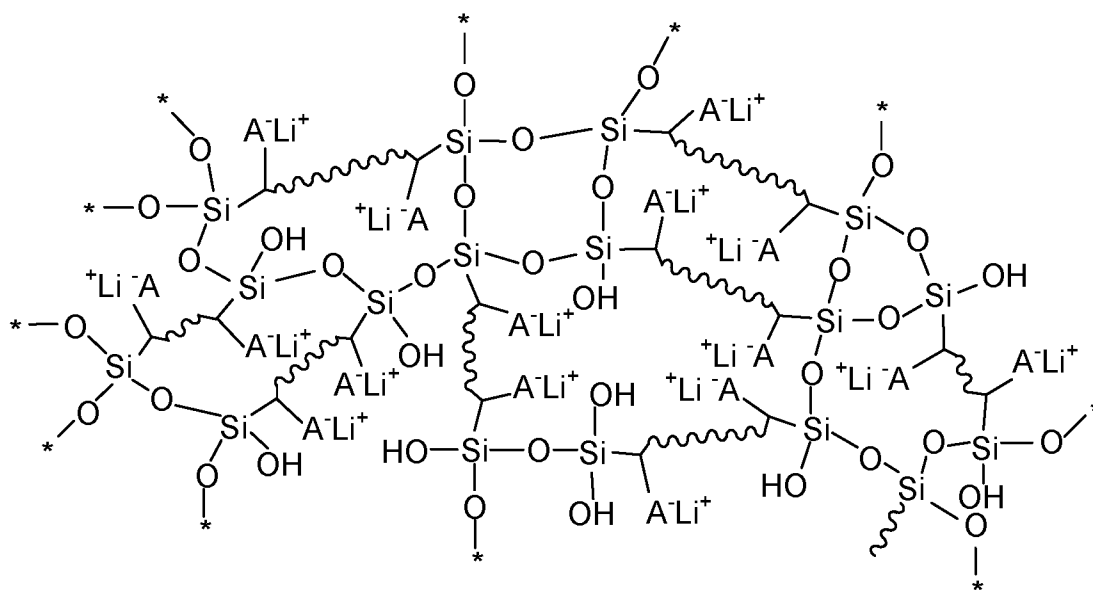


FIG.2

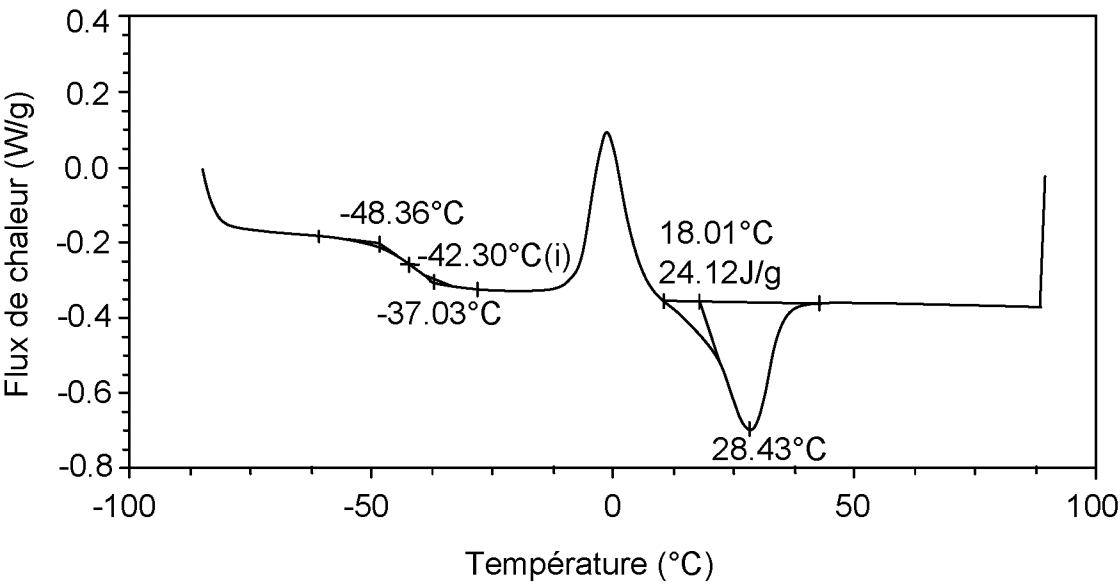


FIG.3

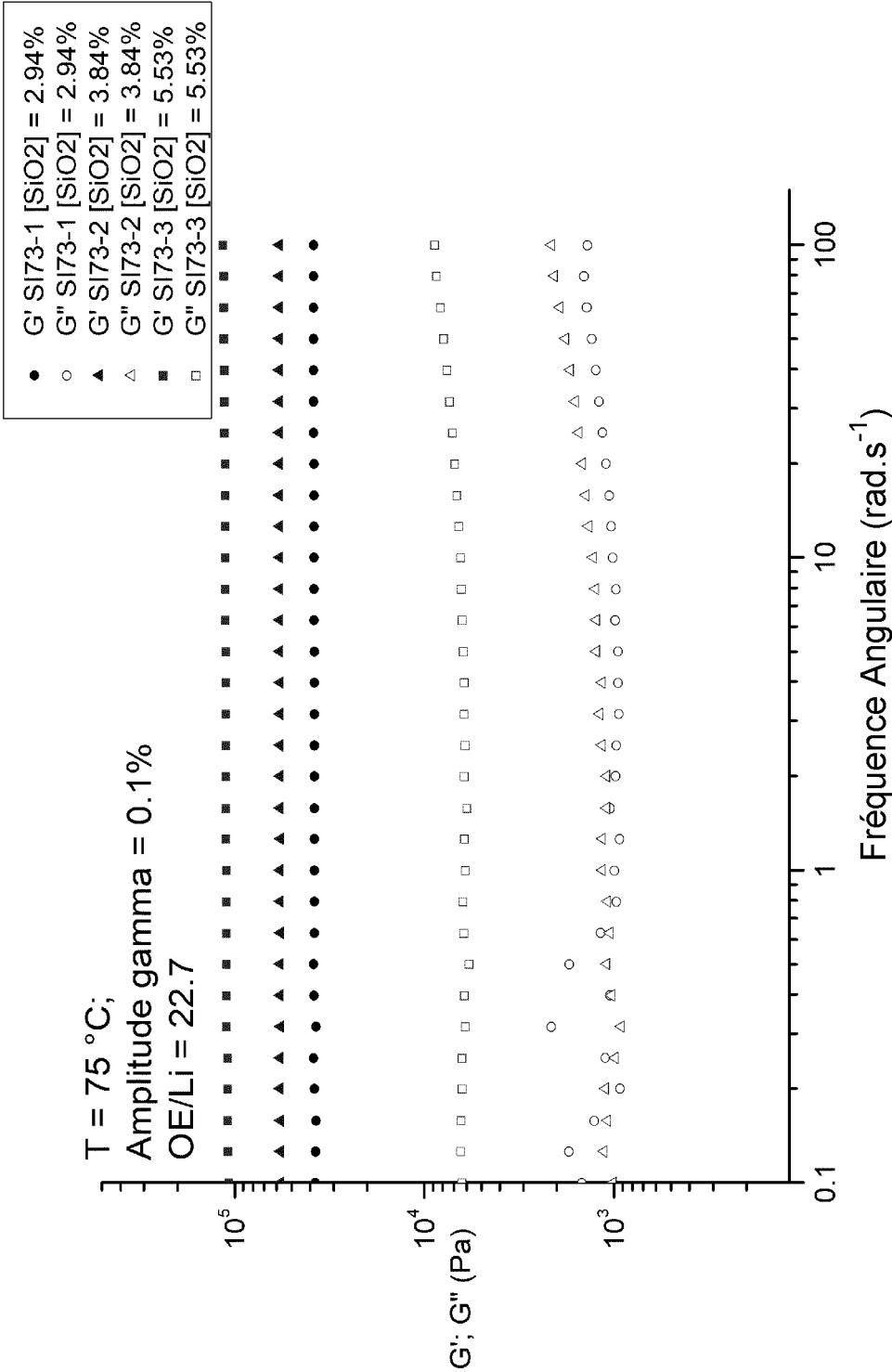


FIG.4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2021/069224

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**H01M 4/38**(2006.01)i; **H01M 10/052**(2010.01)i; **H01M 10/0565**(2010.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M

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

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

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	SISKA DAVID P. ET AL. "Li + Conductivity of Polysiloxane-Trifluoromethylsulfonamide Polyelectrolytes" <i>CHEMISTRY OF MATERIALS</i> , US, Vol. 13, No. 12, 01 December 2001 (2001-12-01), pages 4698-4700 DOI: 10.1021/cm000420n ISSN: 0897-4756, XP055799185	1-11, 13-15
A	Diagram 1; page 4698 - page 4699	12
X	GUANG-BIN ZHOU ET AL. "SOLVENT-FREE CATION-CONDUCTING POLYSILOXANE ELECTROLYTES WITH PENDANT OLIGO (OXYETHYLENE) AND SULFONATE GROUPS" <i>MACROMOLECULES, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, WASHINGTON DC UNITED STATES</i> , Vol. 26, No. 9, 26 April 1993 (1993-04-26), pages 2202-2208 DOI: 10.1021/MA00061A010 ISSN: 0024-9297, XP000362307	1-11,13-15
A	Diagram 1; page 2202 - page 2203	12



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

01 September 2021

Date of mailing of the international search report

10 September 2021

Name and mailing address of the ISA/EP

European Patent Office
p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk
Netherlands

Telephone No. (+31-70)340-2040

Facsimile No. (+31-70)340-3016

Authorized officer

Götz, Heide

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2021/069224**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	Pujiarti Herlin ET AL. "Materials Research Express route for efficient quasi-solid-state DSSC" 01 January 2019 (2019-01-01), Retrieved from the Internet: https://iopscience.iop.org/article/10.1088/2053-1591/ab1282/pdf [retrieved on 2021-04-27] XP055799085	1,2,4,5,8-11,13,14
A	figure 1	3,6,7,12,15
A	ZHIGANG XUE ET AL. "Poly(ethylene oxide)-based electrolytes for lithium-ion batteries" <i>JOURNAL OF MATERIALS CHEMISTRY A</i> , GB, Vol. 3, No. 38, 01 January 2015 (2015-01-01), pages 19218-19253 DOI: 10.1039/C5TA03471J ISSN: 2050-7488, XP055546462 Diagram 1; the whole document	1-15

PCT/EP2021/069224

INV. H01M4/38 H01M10/052 H01M10/0565
ADD.

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	GUANG-BIN ZHOU ET AL: "SOLVENT-FREE CATION-CONDUCTING POLYSILOXANE ELECTROLYTES WITH PENDANT OLIGO (OXYETHYLENE) AND SULFONATE GROUPS", MACROMOLECULES, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, WASHINGTON DC UNITED STATES, vol. 26, no. 9, 26 avril 1993 (1993-04-26), pages 2202-2208, XP000362307, ISSN: 0024-9297, DOI: 10.1021/MA00061A010	1-11, 13-15
A	Schéma 1; page 2202 - page 2203 -----	12
X	Pujiarti Herlin ET AL: "Materials Research Express route for efficient quasi-solid-state DSSC", 1 janvier 2019 (2019-01-01), XP055799085, Extrait de l'Internet: URL:https://iopscience.iop.org/article/10.1088/2053-1591/ab1282/pdf [extrait le 2021-04-27]	1,2,4,5, 8-11,13, 14
A	figure 1 -----	3,6,7, 12,15
A	ZHIGANG XUE ET AL: "Poly(ethylene oxide)-based electrolytes for lithium-ion batteries", JOURNAL OF MATERIALS CHEMISTRY A, vol. 3, no. 38, 1 janvier 2015 (2015-01-01), pages 19218-19253, XP055546462, GB ISSN: 2050-7488, DOI: 10.1039/C5TA03471J Schéma 1; le document en entier -----	1-15