

(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
26 décembre 2019 (26.12.2019)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2019/243519 A1

(51) Classification internationale des brevets :
H01M 4/62 (2006.01) H01M 10/0565 (2010.01)
H01M 10/052 (2010.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2019/066376

(22) Date de dépôt international :
20 juin 2019 (20.06.2019)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1855580 22 juin 2018 (22.06.2018) FR

(71) Déposants : INSTITUT POLYTECHNIQUE DE GRE-
NOBLE [FR/FR] ; 48 avenue Félix Viallet, 38000
GRENOBLE (FR). UNIVERSITÉ D'AIX-MARSEILLE
[FR/FR] ; Jardin du Pharo, 58 boulevard Charles Livon,
13284 Marseille Cedex 07 (FR). CENTRE NATIONAL
DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE [FR/FR] ; 3 Rue
Michel Ange, 75016 PARIS (FR).

(72) Inventeurs : BOUCHET, Renaud ; 2 rue la Fontaine,
38700 LA TRONCHE (FR). PAVLENKO, Ekaterina ;
53 cours Berriat, 38000 GRENOBLE (FR). LASSAGNE,
Adrien ; 6 allée de Combeloup, 38610 GIERES (FR).
PHAN, Trang ; 430 Av. Delattre de Tassigny, 13009
MARSEILLE (FR). FERRAND, Adèle ; 11 Av. Marius
Jouveau, Res. Les Vergers - Bat B, 13090 AIX EN PRO-
VENCE (FR). GIGMES, Didier ; Traverse du Bocage,
13190 ALLAUCH (FR). MARIA, Sébastien ; 7bis boule-
vard des mouettes, 13170 Les Pennes-Mirabeau (FR).

(74) Mandataire : BRONCHART, Quentin ; CABINET
HAUTIER, 20 RUE DE LA LIBERTE, 06000 NICE (FR).

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

(54) Title: SOLID POLYMER ELECTROLYTE, METHOD FOR THE PRODUCTION THEREOF, AND ELECTROCHEMICAL STORAGE BATTERY/CELL COMPRISING SAME

(54) Titre : ÉLECTROLYTE POLYMERES SOLIDE, SON PROCEDE DE PREPARATION ET ACCUMULATEUR/CELLULE ELECTROCHIMIQUE EN COMPRENANT

(57) Abstract: The invention relates to an improved solid polymer electrolyte SPE, particularly for storage batteries, and even more particularly for LMP batteries. The aim of the invention is to provide an SPE that has, at low temperatures ($\leq 40^{\circ}\text{C}$), both high ionic conductivity and very good mechanical qualities in the solid state, which can limit or even eliminate the dendritic growth of metal in the storage battery, in this case lithium in LMP batteries. To this end, the invention first and foremost relates to a solid polymer electrolyte (SPE) comprising: 1.1 at least one linear three-block A-B-A or two-block A-B copolymer in which the A blocks are glassy or semi-crystalline polymers, and the B block is a polymer that can be produced from a plurality of alkylene-glycol (AG) monomers selected from ethylene oxide (EO) and/or propylene oxide (PO), and/or selected from poly(ethylene-glycol) acrylates (PEGA) and/or poly(ethylene-glycol) methacrylates (PEGMA) and/or polyoxypropylene diamines, optionally at least one silicone polymer, oligomer or monomer segment being distributed between the A and B blocks; 1.2 at least one electrolyte salt; and 1.3 at least one plasticiser. The invention also relates to the method for producing such an SPE, and to the electrochemical devices (storage batteries) or the elements of these devices (electrodes) comprising this SPE.

(57) Abrégé : L'invention concerne un électrolyte polymère solide EPS perfectionné, notamment pour des accumulateurs, et, plus particulièrement encore, pour des accumulateurs LMP. L'objectif de l'invention est de fournir un EPS qui soit doté, pour des températures basses ($\leq 40^{\circ}\text{C}$), à la fois d'une haute conductivité ionique et de très bonnes qualités mécaniques à l'état solide, propres à limiter voire à supprimer la croissance dendritique de métal dans l'accumulateur, en l'occurrence de lithium dans les accumulateurs LMP. Pour ce faire, l'invention concerne en premier lieu un Electrolyte Polymère Solide (EPS) comprenant : 1.1 - au moins un copolymère tribloc linéaire A-B-A ou dibloc A-B dans lequel : - les blocs A sont des polymères vitreux ou semi cristallins; - le bloc B est un polymère * susceptible d'être préparé à partir d'un ou plusieurs monomères alkylène-glycol (AG) choisis parmi l'oxyde d'éthylène (OE) et/ou l'oxyde de propylène (OP); * et/ou choisi parmi les acrylates de poly(éthylène-glycol)-(APEG), et/ou les méthacrylates de poly(éthylène glycol)-(MAPEG), et/ou les diamines de polyoxypropylène; éventuellement un ou plusieurs segments monomère, oligomère ou polymère silicone étant distribués entre les blocs A & B; 1.2 - au moins un sel électrolyte; 1.3 - et au moins un plastifiant. L'invention vise également le procédé de préparation d'un tel EPS, ainsi que les dispositifs électrochimiques (accumulateurs) ou les éléments de ces dispositifs (électrodes) comprenant cet EPS.

WO 2019/243519 A1

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

(84) États désignés (*sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible*) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasienn (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))

5

10

15 **ÉLECTROLYTE POLYMERE SOLIDE, SON PROCÉDE DE PRÉPARATION ET
ACCUMULATEUR/CELLULE ELECTROCHIMIQUE EN COMPRENANT**

20 ***Domaine technique***

Le domaine de l'invention est celui des cellules-accumulateurs-batteries électrochimiques, en particulier ceux dont la réaction est fondée sur l'élément lithium.

Plus précisément, l'invention concerne des électrolytes polymères solides (EPS) utilisable dans ces dispositifs électrochimiques.

25 L'invention vise également le procédé de préparation des EPS.

Les applications de ces EPS dans ces dispositifs électrochimiques, notamment ceux dont la réaction est fondée sur l'élément lithium, constituent d'autres aspects de l'invention.

Etat de l'art - Problème technique

30 Un accumulateur désigne un dispositif électrochimique unitaire (cellule) comprenant deux électrodes séparées par un électrolyte. Le terme batterie désigne quant à lui un assemblage d'accumulateurs connectés ensemble pour obtenir la capacité et la tension désirées. Dans le langage courant, les deux termes sont souvent confondus.

35 Un accumulateur restitue de l'énergie par la conversion de l'énergie chimique en énergie électrique, à travers des réactions qui se produisent aux électrodes. Dans le cas où l'accumulateur est le siège de réactions d'oxydo-réduction réversibles, cela lui permet d'être rechargeable par apport d'énergie électrique avec une source extérieure. A contrario, dans une pile électrique, les réactions d'oxydo-réduction génératrices d'électricité ne sont pas réversibles.

Pendant la décharge de l'accumulateur, l'électrode négative (anode) est le siège d'une oxydation générant un électron dans le circuit extérieur et un ion qui migre à travers l'électrolyte. Simultanément, une réduction a lieu à l'électrode positive (cathode) grâce à l'apport d'un électron par le circuit extérieur et d'un ion par l'électrolyte: cet ion peut être stocké dans le matériau de l'électrode positive, appelé matériau hôte. Les électrons ainsi formés sont récupérés par les collecteurs et alimentent le circuit extérieur en courant électrique. Lors de la charge, les ions effectuent le chemin inverse, c'est-à-dire qu'ils sont produits par oxydation au niveau de l'électrode positive et migrent vers l'électrode négative. Les électrodes doivent donc être à la fois conductrices ioniques et électroniques. L'électrolyte quant à lui doit être un bon conducteur ionique, mais isolant électronique afin de forcer les électrons à traverser le circuit extérieur. Dans le cas inverse, les performances de l'accumulateur se détériorent.

Les accumulateurs au lithium offrent la plus forte énergie spécifique (énergie/masse) et la plus grande densité d'énergie (énergie/volume). Ces accumulateurs au lithium se sont donc imposés pour stocker et délivrer de l'énergie électrique dans de multiples applications, telles que notamment les applications de forte énergie : automobile, aéronautique, stockage des énergies intermittentes (solaire et/ou éolien)... et les applications relatives aux appareils électroniques nomades, dont notamment les ordinateurs ou les téléphones portables.

Il existe trois sortes principales d'accumulateurs lithium :

- l'accumulateur lithium métal, où l'électrode négative est composée de lithium métallique (matériau qui pose des problèmes de sécurité) ;
- les accumulateurs lithium-ion, où le lithium reste à l'état ionique grâce à l'utilisation d'un composé d'insertion, aussi bien à l'électrode négative (généralement en graphite) qu'à l'électrode positive (dioxyde de cobalt, manganèse, phosphate de fer) ;
- les accumulateurs lithium-polymère sont une variante et une alternative aux accumulateurs lithium-ion. Ils délivrent un peu moins d'énergie, mais sont beaucoup plus sûrs.

Dans le cadre de la présente invention, on s'intéresse plus particulièrement aux accumulateurs Lithium Métal Polymère (LMP). Ces accumulateurs ou batteries sont plus spécialement destinées aux applications automobiles, aéronautiques et énergies intermittentes (solaire et/ou éolien).

Leur densité énergétique est plus faible que celle des accumulateurs lithium-ion, mais les accumulateurs LMP, entièrement solides, ne présentent pas de risque d'explosion. Leur auto décharge est relativement faible. Ils sont peu ou pas polluants et n'ont pas d'effet mémoire.

Dans les accumulateurs LMP, La cellule électrochimique élémentaire comprend :

- un collecteur de courant,
- une cathode composée, par exemple, d'oxyde de vanadium ou de LiFePO_4 , de carbone et d'électrolyte polymère(s),

- un électrolyte qui est un mélange de sel de lithium et d'un matériau polymère à base de polyoxyéthylène (POE) servant de solvant,
- une anode réalisée en feuillets de lithium métallique.

Cette cellule élémentaire, entièrement solide, fonctionne ainsi de manière réversible : l'anode assure la fourniture des ions lithiums lors de la décharge et la cathode agit comme un réceptacle où les ions lithiums viennent s'intercaler. Les deux électrodes sont séparées par l'électrolyte polymère solide, conducteur des ions lithiums. La conductivité des ions est assurée par la dissolution de sels de lithium dans le matériau polymère à base de POE. Ce matériau est généralement composé de copolymère(s) statistique(s) ou blocs, ou bien encore de composites POE/polymère(s) de renfort.

La haute viscosité à température ambiante de ce matériau polymère à base de POE, assure un blocage mécanique limitant, voire supprimant, la croissance dendritique, phénomène délétère bien connu dans les accumulateurs au lithium. La croissance dendritique s'opère lors de la charge de l'accumulateur. Le lithium métallique se dépose non pas de façon uniforme à la surface de l'électrode en métal, mais sous forme de dendrites qui peuvent court-circuiter la cellule électrochimique et provoquer ainsi sa destruction par surchauffe, voire par explosion. De surcroît, ces dépôts dendritiques irréguliers peuvent également se fragmenter ce qui, non seulement nuit aux performances de l'accumulateur, mais de manière plus grave encore, entraîne la présence de fragments très réactifs de lithium pulvérulent dans l'électrolyte.

L'inertie chimique de ce matériau polymère à base de POE vis-à-vis du lithium diminue considérablement les risques de réactions explosives, qui ont, elles aussi, terni la réputation des accumulateurs au lithium.

La texture de ce matériau polymère à base de POE empêche également les fuites d'électrolyte, et sa flexibilité permet de choisir une configuration en feuillets, adaptée à une réalisation industrielle et dont les critères géométriques améliorent les performances (grande surface et faible épaisseur de l'électrolyte).

Cependant, pour obtenir la conductivité optimale requise, en particulier dans les applications de forte énergie, la température de ce matériau polymère à base de POE, doit être maintenue entre 80°C et 90°C.

Mais à ces hautes températures de conductivité optimale, les propriétés physiques du matériau polymère à base de POE sont dégradées. Il en résulte que ce dernier n'est plus en capacité de s'opposer mécaniquement à la croissance dendritique.

En outre, le fonctionnement à ces températures élevées de conductivité optimale, suppose qu'une partie de l'énergie de l'accumulateur (batterie) soit utilisée à cette fin. Cela diminue considérablement la densité d'énergie exploitable de l'accumulateur.

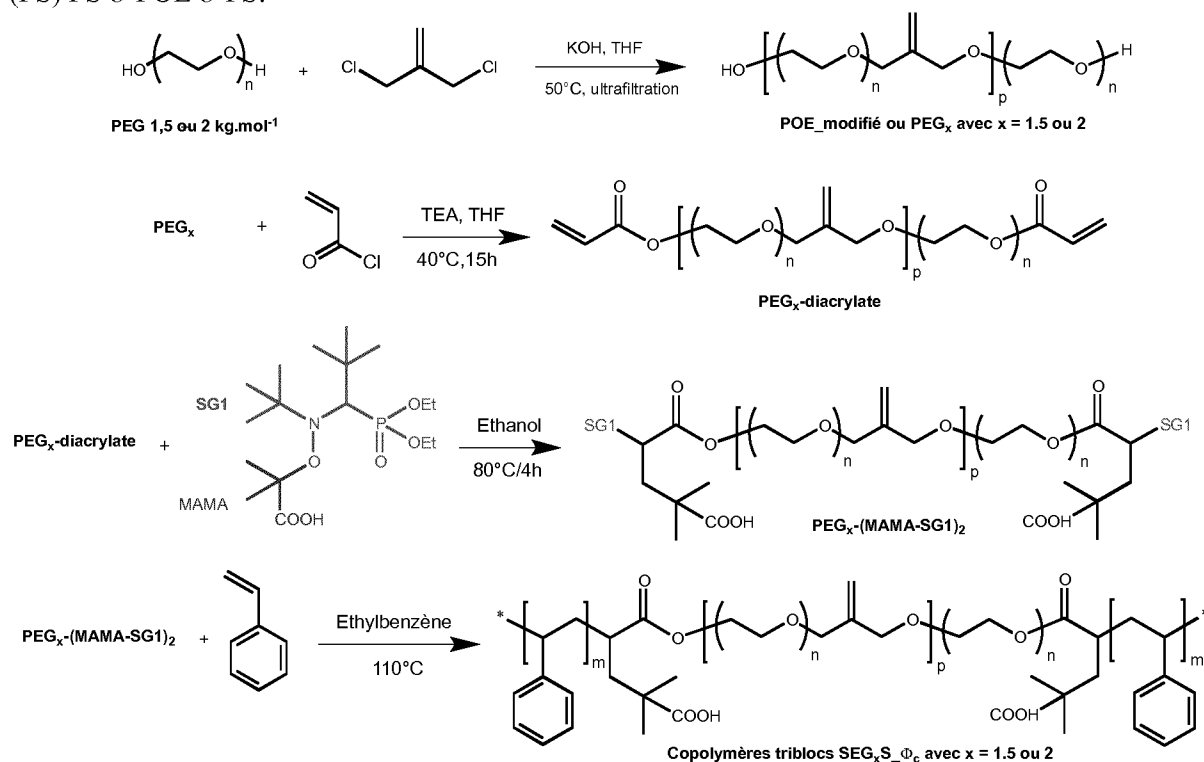
Par ailleurs, cette contrainte thermique impose un temps de latence qui retarde la mise en marche de l'accumulateur, et donc la fourniture d'énergie électrique, à température ambiante.

Il apparaît donc que les propriétés de conductivité ionique et de résistance mécanique du matériau polymère à base de POE, sont antagonistes.

Dans cette technologie LMP basée sur des électrolytes à base de POE, les conductivités ioniques obtenues à 40°C sont trop faibles pour une utilisation optimale et seule l'utilisation d'électrodes positives peu "grammées" (<0,5mA/cm²) (faible capacité de surface) et de faibles courants (<C/10; charge en 10h (C=capacité totale)) permettent de récupérer de la capacité à cette température.

L'article scientifique A. Lassagne *et al* "Electrochimica Acta 238 (2017) 21-29 : New approach to design solid block copolymer electrolytes for 40°C lithium metal battery operation", s'inscrit dans cette problématique.

C'est ainsi que cet article divulgue des électrolytes polymères solides EPS constitués par des copolymères triblocs BAB, basés sur un bloc A central POE et de blocs B latéraux PolyStyrène (PS) PS-*b*-POE-*b*-PS:



15 Schéma 1 : Différentes étapes de la synthèse des copolymères triblocs SEG_xS

Ces copolymères blocs poly(Styrène-EthylèneGlycol_x-Styrène) sont notés SEG_xS avec x=1,5 ou 2 qui indique la masse molaire en kg. mol⁻¹ des polyéthylènes glycol (PEG) utilisés dans la synthèse du bloc central. Les SEG_xS sont obtenus en plusieurs étapes (Schéma 1) : 1) la polycondensation d'un polyéthylène glycol PEG de masse molaire de 1,5 ou 2 kg. mol⁻¹ et de 3-chloro-2-propène pour obtenir le bloc central POE modifié, 2) la modification des extrémités du POE modifié par estérification puis par addition radicalaire intermoléculaire avec l'alcoxyamine MAMA-SG1 pour obtenir le macroamorceur POE-(MAMA-SG1)₂, 3) la polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes du styrène en utilisant le macroamorceur POE-(MAMA-

SG1)₂. Ces SEG_xS sont ensuite solubilisés avec un sel de lithium 2 bis-trifluorométhanésulfonylimide (LiTFSI) dans un mélange dichlorométhane/acétonitrile, pour former le SEG_xS_φ_c. φ_c correspond au pourcentage volumique de phase conductrice (POE modifié chargé avec LiTFSI à un rapport EO/Li=25). Cette solution de SEG_xS_φ_c est soumise à une élimination du solvant pour produire des films de SEG_xS_φ_c de 100 μm d'épaisseur. L'EPS décrit dans ce document antérieur reste perfectible en termes de compromis conductivité ionique/propriétés mécaniques.

Le document FR 2899235 décrit un EPS comprenant un copolymère tribloc, et notamment un copolymère polystyrène-poly(oxyéthylène)-polystyrène, destiné à être mis en œuvre dans des accumulateurs au lithium. L'EPS décrit dans ce document reste toutefois perfectible.

Objectifs de l'invention

Dans ces circonstances, la présente invention vise à satisfaire à au moins l'un des objectifs énoncés ci-après.

☞ L'un des objectifs essentiels de la présente invention est de fournir un électrolyte polymère solide EPS perfectionné, notamment pour des accumulateurs, et, plus particulièrement encore, pour des accumulateurs LMP.

☞ L'un des objectifs essentiels de la présente invention est de fournir un électrolyte polymère solide EPS perfectionné, notamment pour des accumulateurs, et, plus particulièrement encore, pour des accumulateurs LMP au lithium, cet EPS étant doté pour des températures basses, c'est-à-dire par exemple proches de la température ambiante et/ou inférieures égales à -en° C, et dans un ordre croissant de préférence- : 85; 80; 70; 60; 50; 40; à la fois d'une haute conductivité ionique et de très bonnes qualités mécaniques à l'état solide, propres à limiter voire à supprimer la croissance dendritique de métal dans l'accumulateur, en l'occurrence de lithium dans les accumulateurs LMP.

☞ L'un des objectifs essentiels de la présente invention est de fournir un électrolyte polymère solide EPS perfectionné, notamment pour des accumulateurs, et, plus particulièrement encore, pour des accumulateurs LMP, cet EPS étant doté pour des températures basses, c'est-à-dire par exemple proches de la température ambiante et/ou inférieures ou égales à -en° C et dans un ordre croissant de préférence- : 85; 80; 70; 60; 50; 40; d'une faible réactivité avec le métal sur lequel est basée l'électrochimie de l'accumulateur, par exemple le lithium dans des accumulateurs LMP.

☞ L'un des objectifs essentiels de la présente invention est de fournir un électrolyte polymère solide EPS perfectionné, notamment pour des accumulateurs, et, plus particulièrement encore, pour des accumulateurs LMP, cet EPS étant doté pour des températures basses, c'est-à-dire par exemple proches de la température ambiante et/ou inférieures ou égales à -en° C et dans un

ordre croissant de préférence- : 85; 80; 70; 60; 50; 40; d'une volatilité réduite et sans vaporisation de solvants.

☞ L'un des objectifs essentiels de la présente invention est de fournir un électrolyte polymère solide EPS perfectionné, notamment pour des accumulateurs, et, plus particulièrement encore, pour des accumulateurs LMP, cet EPS étant léger, flexible, maniable et facile à mettre en œuvre.

☞ L'un des objectifs essentiels de la présente invention est de fournir un procédé simple et économique, pour la préparation d'un EPS tel que visé dans les objectifs ci-dessus.

☞ L'un des objectifs essentiels de la présente invention est de fournir un accumulateur (ou une cellule) électrochimique comprenant au moins un EPS tel que visé dans les objectifs ci-dessus, cet accumulateur, notamment de type LMP, ayant une très bonne tenue en cyclage, une bonne capacité en décharge et un rendement faradique/efficacité coulombique élevés, à des températures basses, c'est-à-dire par exemple proches de la température ambiante et/ou inférieures ou égales à -en° C et dans un ordre croissant de préférence- : 85; 80; 70; 60; 50; 40.

☞ L'un des objectifs essentiels de la présente invention est de fournir un accumulateur (ou une cellule) électrochimique comprenant au moins un EPS tel que visé dans les objectifs ci-dessus, cet accumulateur, notamment de type LMP, ayant une très bonne tenue en recyclage, une capacité en décharge et un rendement faradique/efficacité coulombique, à 40° C, supérieures à ceux d'un accumulateur (ou d'une cellule) LMP, à 80°C.

Brève description de l'invention

Ces objectifs, parmi d'autres, sont atteints par la présente invention qui concerne en premier lieu, un Electrolyte Polymère Solide (EPS) comprenant :

- 25 1.1 - au moins un copolymère tribloc linéaire A-B-A ou dibloc A-B dans lequel :
- les blocs A sont des polymères vitreux ou semi cristallins ;
 - le bloc B est un polymère
 - susceptible d'être préparé à partir d'un ou plusieurs monomères alkylène-glycol (AG) choisis parmi l'oxyde d'éthylène (OE) et/ou
 - 30 l'oxyde de propylène (OP) ;
 - et/ou choisi parmi les acrylates de poly(éthylène-glycol)-(APEG), et/ou les méthacrylates de poly(éthylène glycol)-(MAPEG), et/ou les diamines de polyoxypropylène ;
- 35 éventuellement un ou plusieurs segments monomère, oligomère ou polymère silicone étant distribués entre les blocs A & B ;
- 1.2 - au moins un sel électrolyte;
- 1.3 - et au moins un plastifiant

Plus particulièrement, l'EPS peut comprendre :

- 1.1 - au moins un copolymère tribloc linéaire A-B-A ou dibloc A-B dans lequel :
- 5 - le ou les blocs A sont des polymères vitreux ou semi cristallins ;
 - le bloc B est un polymère
 - susceptible d'être préparé à partir d'un ou plusieurs monomères alkylène-glycol (AG) choisis parmi l'oxyde d'éthylène (OE) et/ou l'oxyde de propylène (OP) ;
 - 10 · et/ou choisi parmi les acrylates de poly(éthylène-glycol)- (APEG), et/ou les méthacrylates de poly(éthylène glycol)- (MAPEG), et/ou les diamines de polyoxypropylène ;
 éventuellement un ou plusieurs segments monomère, oligomère ou polymère silicone étant distribués entre les blocs A & B ;
- 1.2 - au moins un sel électrolyte;
- 1.3 - et au moins un plastifiant, choisi parmi les solvants polaires, de masse molaire inférieure ou égale à 1000 g/mol ou mieux encore à 500 g/mol, la concentration en plastifiant étant comprise entre 15 % exclu et 40 % inclus en poids sec par rapport à la masse totale de l'EPS.

20

Ce nouveau matériau EPS plastifié est singulièrement performant et avantageux en ce qu'il offre une très bonne conductivité ionique et une très bonne tenue ou un très bon renfort mécanique, favorable au blocage du processus de formation de dendrites métalliques, par exemple en lithium quand il s'agit d'applications dans des accumulateurs LMP.

25

Les performances, par exemple à 40° C, des accumulateurs comprenant cet EPS son supérieur ou égal à celles d'accumulateurs disponibles sur le marché et dont la température de fonctionnement est de 80° C. Cela représente un gain de plus de 40°C, à performances électriques supérieures ou égales. Ces résultats sont particulièrement remarquables pour des accumulateurs/batteries « tout solide ».

30

Outre ces performances, les accumulateurs « tout solide » (e.g LMP) mettant en œuvre l'EPS selon invention, ont un atout fondamental en termes de sécurité, par rapport aux accumulateurs/batteries utilisant des électrolytes liquides à forte pression de vapeur saturante et très inflammables.

35

Outre sa conductivité améliorée à basse température, sa bonne tenue mécanique et le renforcement de la sécurité auquel il contribue, ce matériau EPS selon invention jouit également d'une grande facilité de mise en œuvre.

Dans un mode préféré de réalisation de l'invention, l'EPS est au moins en partie réticulé.

Dans un autre de ses aspects, l'invention concerne un procédé de préparation d'un EPS tel que décrit dans le présent exposé. Ce procédé consiste essentiellement à :

- (i) Mettre en œuvre ou synthétiser le copolymère tribloc ABA 1.1, de préférence :
- 5 (i).1- par polycondensation, d'une part, de sous-blocs B de masse molaire avantageusement comprise entre 0,5 et 5 kg.mol⁻¹, et, mieux encore, entre 1 et 3 kg.mol⁻¹, et, d'autre part, d'au moins un précurseur de segments insaturés, de préférence alcényles, ce précurseur étant préférablement un halogéno-alcène ;
- (i).2- puis par polymérisation radicalaire avec les motifs récurrents des blocs A ;
- (ii) Doper les produits obtenus à l'étape (i) en les mélangeant avec au moins un sel électrolyte 1.2 en solution ;
- 10 (iii) Eventuellement ajouter au moins un amorceur, de préférence au moins un photo-amorceur et/ou au moins un thermo-amorceur ;
- (iv) Eventuellement mettre en forme le mélange obtenu à l'étape (ii) ;
- (v) Eventuellement élimination au moins partielle du ou des solvants présent dans le mélange, en particulier celui mis en œuvre pour la solution de sel électrolyte 1.2 de
- 15 l'étape (ii) ;
- (vi) Eventuellement faire réticuler, par activation actinique, en particulier sous UV, et/ou par activation thermique à une température supérieure ou égale à (en °C et dans un ordre croissant de préférence): 60 ; 70 ; 80 ; 90 ; 100; idéalement comprise entre 80 et 120°C ;
- 20 (vii) Incorporer le plastifiant 1.3.

Dans un autre de ses aspects, l'invention se rapporte à un accumulateur électrochimique comprenant au moins un EPS tel que décrit dans le présent exposé.

- 25 Dans un autre de ses aspects, l'invention vise une électrode pour dispositif électrochimique comprenant au moins un EPS tel que décrit dans le présent exposé.

Définitions

Dans tout le présent exposé, tout singulier désigne indifféremment un singulier ou un pluriel.

- 30 Les définitions données ci-après à titre d'exemples, peuvent servir à l'interprétation du présent exposé :

- "*accumulateur*" : dispositif électrochimique unitaire (cellule) comprenant deux électrodes séparées par un électrolyte.
- "*batterie*" : assemblage d'accumulateurs connectés ensemble pour obtenir la capacité et la
- 35 tension désirées.
- "*Électrolyte Polymère Solide EPS*" : matériau polymère solide à température ambiante (*e.g* 10-40°C), à distinguer par son aspect physique auto-supporté qui ne flue pas et sans exsudation de liquide, d'un matériau polymère gélifié ou liquide à température ambiante.

- "polymère" : homopolymère ou copolymère.
 - "environ" ou "sensiblement" signifie à plus ou moins 10 % près, voire plus ou moins 5% près, rapporté à l'unité de mesure utilisée.
 - "compris entre Z1 et Z2" signifie que l'une et/ou l'autre des bornes Z1, Z2 est incluse ou non
- 5 dans l'intervalle [Z1, Z2].

Description détaillée de l'invention

EPS

10 1.1 - Copolymère linéaire tribloc ABA o dibloc AB

L'EPS selon invention est préférablement au moins en partie réticulée. Dans cette configuration, le copolymère tribloc ABA 1.1 peut-être le composant impliqué dans cette réticulation.

À cette fin, les polymères des blocs A et/ou le polymère du bloc B, peut être/peuvent être porteur/s d'au moins deux groupements de réticulation GR par molécule, de préférence un

15 groupement pendant, lesdits groupements GR étant susceptibles de réagir entre pour former des ponts de réticulation, de préférence par une réticulation activée thermiquement et/ou par voie actinique, en particulier sous UV.

Selon une caractéristique remarquable de l'invention, les groupements de réticulation GR peuvent être choisis dans le groupe comprenant -idéalement constitué par- des radicaux

20 monovalents comportant au moins une insaturation, avantageusement éthylénique et/ou alcynilique.

Sur une variante intéressante de l'invention, les groupements de réticulation GR sont portés par tout ou partie des motifs récurrents du bloc B.

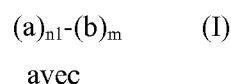
25 Dans un mode particulier de réalisation, chaque motif récurrent du bloc B est porteur d'un groupement GR pendant.

L'activation actinique, en particulier sous UV, de la réaction entre les groupements GR pour la réticulation est privilégiée. Néanmoins, il est possible d'envisager, en substitution ou en

30 complément, d'autres modes d'activation, par exemple l'activation thermique.

Les copolymères à blocs de POE utilisés dans les électrolytes polymères solides (EPS) peuvent être des copolymères diblocs A-B ou des copolymères triblocs A-B-A.

35 Le copolymère dibloc linéaire AB peut répondre avantageusement la formule générale (I) suivante :



- (a) motif récurrent (monomère) du bloc polymère A ;
- (b) motif récurrent (monomère) des blocs polymère B ;
- n1 correspondant à un nombre compris entre 20 et 576, de préférence entre 20 et 400, et, plus préférentiellement encore, entre 30 et 80 ;
- 5 → m correspondant à un nombre compris entre 350 et 684, de préférence entre 400 et 550, et, plus préférentiellement encore, entre 425 et 460.

Le copolymère tribloc linéaire ABA peut répondre avantageusement la formule générale (I-bis) suivante :



- (a) motif récurrent (monomère) du bloc polymère A ;
- (b) motif récurrent (monomère) des blocs polymère B ;
- n' correspondant à un nombre compris entre 10 et 288, de préférence entre 10 et 200, et, plus préférentiellement encore, entre 15 et 40 ;
- 15 → m' correspondant à un nombre compris entre 350 et 684, de préférence entre 400 et 550, et, plus préférentiellement encore, entre 425 et 460.

Les blocs A sont avantageusement :

- 20 · des homopolymères vitreux ou semi cristallins susceptibles d'être préparés à partir d'un monomère choisi parmi le styrène, l'o-méthylstyrène, le p-méthylstyrène, le m-t-butoxystyrène, le 2,4-diméthylstyrène, le m-chlorostyrène, le p-chlorostyrène, le 4-carboxystyrène, le vinylanisole, l'acide vinylbenzoïque, la vinylaniline, le vinylnaphthalène, le 9-vinylanthracène, les méthacrylates d'alkyle de 1 à 10C, l'acide
- 25 acrylique, l'acide méthacrylique, l'acrylonitrile, l'isoprène, le butadiène, les acrylamides ;
- ou bien des copolymères statistiques susceptibles d'être préparés à partir d'un monomère décrit précédemment et d'un ou plusieurs autres monomères choisis parmi le 4-chlorométhyl styrène, les (méth)acrylates de poly(éthylène glycol), les acrylates
- 30 d'alkyle de 1 à 10 C, l'acide acrylique, l'acide méthacrylique.

Le bloc A est de préférence choisi pour ses propriétés de solvation du sel électrolyte. Sa nature chimique peut donc dépendre du sel électrolyte choisi, décrit plus en détail ultérieurement.

- 35 De manière encore plus préférée, les blocs A sont des polymères susceptibles d'être préparés à partir d'un ou plusieurs monomères, choisis parmi :
- le styrène et ses dérivés mono- ou poly-substitués, ces derniers étant de préférence sélectionnés dans le groupe comprenant -idéalement constitué par-: l'o-méthylstyrène,

- le p-méthylstyrène, le m-t-butoxystyrène, le 2,4-diméthylstyrène, le m-chlorostyrène, le p-chlorostyrène, le 4-carboxystyrène, le 4-chlorométhylstyrène et les combinaisons de ceux-ci ;
- 5 · l'anisole et ses dérivés mono- ou poly-substitués, ces derniers étant de préférence sélectionnés dans le groupe comprenant -idéalement constitué par-: le 4-vinylanisole, le 3-vinylanisole, le 2-vinylanisole ;
 - l'aniline et ses dérivés mono- ou poly-substitués, ces derniers étant de préférence sélectionnés dans le groupe comprenant -idéalement constitué par-: le 4-vinylaniline, le 3-vinylaniline ;
 - 10 · l'acide benzoïque et ses dérivés mono- ou poly-substitués, ces derniers étant de préférence sélectionnés dans le groupe comprenant -idéalement constitué par-: l'acide 4-vinylbenzoïque, l'acide 3-vinylbenzoïque, l'acide 2-vinylbenzoïque, l'acide 4-(2-propenyl)benzoïque ;
 - le naphthalène et ses dérivés mono- ou poly-substitués, ces derniers étant de préférence sélectionnés dans le groupe comprenant -idéalement constitué par-: le 2-vinylnaphthalène, le 1-vinylnaphthalène ;
 - 15 · l'anthracène et ses dérivés mono- ou poly-substitués, ces derniers étant de préférence sélectionnés dans le groupe comprenant -idéalement constitué par-: le 9-vinylanthracène ;
 - 20 · la pyridine et ses dérivés mono- ou poly-substitués, ces derniers étant de préférence sélectionnés dans le groupe comprenant -idéalement constitué par-: la 4-vinylpyridine, la 2-vinylpyridine ;
 - un acrylamide et ses dérivés mono- ou poly-substitués, ces derniers étant de préférence sélectionnés dans le groupe comprenant -idéalement constitué par-:
 - 25 l'acrylamide, l'acrylamide de N,N-diméthyl, l'acrylamide de N,N-diisopropyle, l'acrylamide de N-hydroxyéthyle ;
 - l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, leurs sels et leurs dérivés mono- ou poly-substitués, ces derniers étant de préférence sélectionnés dans le groupe comprenant -idéalement constitué par-: les acrylates d'alkyle de 1 à 10C, les méthacrylates d'alkyle de 1 à 10C, l'acide acrylique, les (méth)acrylates de poly(éthylène glycol).
 - 30

Dans un mode préféré de réalisation, le ou les blocs A sont des polystyrènes. Selon ce mode de réalisation, la masse molaire du bloc A est de préférence comprise entre 2000 et 60000 g/mol, préférentiellement entre 2000 et 41600 g/mol, et plus préférentiellement encore, entre 3100 et 8300 g/mol.

De par la définition de copolymère, les monomères susceptibles de préparer les blocs A sont différents des monomères susceptibles de préparer les blocs B.

Le bloc B est un polymère susceptible d'être préparé à partir d'un ou plusieurs monomères alkylène-glycol (AG) choisis parmi l'oxyde d'éthylène (OE), l'oxyde de propylène (OP), les acrylates de poly(éthylène-glycol), (APEG), les méthacrylates de poly(éthylène glycol) (MAPEG), et/ou les diamines de polyoxypropylène, dont notamment celles commercialisées sous la marque Jeffamines® diamines.

De préférence, les blocs B sont choisis parmi les blocs de poly(oxyde d'éthylène) (POE), les blocs de poly(oxyde de propylène) (POP) et les blocs de copolymères statistiques POE/POP.

De préférence, le bloc B comprend des sous-blocs B de masse molaire comprise entre 0,5 et 5 kg.mol⁻¹, et, mieux encore, entre 1 et 3 kg.mol⁻¹.

Dans un mode préféré de réalisation, le bloc B est un POE.

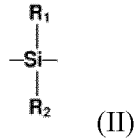
Selon un exemple, la masse molaire du bloc B est de 20000 g/mol.

Selon les caractéristiques précédemment décrites des blocs A et B, la proportion du ou des blocs A du copolymère peut être comprise entre 10% et 75% en masse, de préférence entre 10% et 68% en masse, et plus préférentiellement encore, entre 14% et 30% en masse, par rapport à la masse totale du copolymère.

Suivant un mode de réalisation, les copolymères diblocs AB comprennent un premier bloc formé par un poly(méthacrylate d'alkyle) tel que le poly(méthacrylate de lauryle) (PLMA), le poly(méthacrylate de n-butyle) (PnMBA), ou le poly(méthacrylate de méthyle), et un second bloc formé par le poly(méthacrylate de polyéthylène glycol, 9 unités d'OE) (PMAPEG). Ces copolymères peuvent être synthétisés par voie radicalaire.

Sur un autre mode de réalisation, un ou plusieurs segments monomère, oligomère ou polymère silicone peuvent être distribués entre les blocs A & B. Ce ou ces segments silicones peuvent avoir une température de transition vitreuse strictement inférieure à celle de blocs A et B exempts de segment silicone. L'incorporation d'un ou plusieurs segments silicones permet d'augmenter la dynamique moléculaire du copolymère. Ainsi, la conduction ionique de l'EPS selon l'invention peut être améliorée.

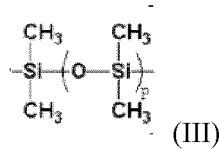
Ces segments comprennent un ou plusieurs motifs silicone de formules (II) et/ou (III) suivantes :



dans laquelle des substituants R1 R2 sont sélectionnés indépendamment dans le groupe composé de :

- CH₃
- (CH₂)₃O-(CH₂CH₂O)_n-CH₃
- (CH₂)₂Si(CH₃)₂OSi(CH₃)₂-(CH₂)₃O-(CH₂CH₂O)_n-CH₃
- (CH₂)₂Si(CH₃)₂-(CH₂)₃O-(CH₂CH₂O)_n-CH₃ and
- (CH₂)₂Si(CH₃)₂-O-(CH₂CH₂O)_n-CH₃

5 avec n correspondant à un nombre entier compris de préférence entre 1 et 20.



avec p nombre entier compris de préférence entre 1 et 10.

10 1.2 - Le sel électrolyte

Avantageusement, le sel électrolyte 1.2 est sélectionnés parmi les sels de métaux alcalins, de préférence parmi les composés suivants : LiSCN, LiN(CN)₂, LiClO₄, LiBF₄, LiAsF₆, LiPF₆, LiCF₃SO₃, Li(CF₃SO₂)₂N, Li(CF₃SO₂)₃C, LiN(SO₂C₂F₅)₂, LiN(SO₂CF₃)₂, LiN(SO₂CF₂CF₃)₂,

15 lithium alkylfluorophosphates, lithium oxalatoborate, lithium bis(chelato)borates ayant au moins un cycle de 5 à 7 chaînons, lithium bis(trifluorométhanesulfoneimide) (LiTFSI), LiPF₃(C₂F₅)₃, LiPF₃(CF₃)₃, LiB(C₂O₄)₂, LiPF₆, LiSbF₆, LiClO₄, LiSCN, LiAsF₆, NaCF₃SO₃, NaPF₆, Na ClO₄, NaI, NaBF₄, NaAsF₆, KCF₃SO₃, KPF₆, KI, LiCF₃CO₃, NaClO₃, KBF₄, KPF₅, Mg(ClO₄)₂, et Mg(BF₄)₂ AgSO₃CF₃, NaSCN, KTFSI, NaTFSI, Ba(TFSI)₂, Pb(TFSI)₂,
20 Ca(TFSI)₂ et leurs mélanges.

Les sels de lithium sont particulièrement préférés.

Suivant une possibilité, le sel électrolyte 1.2 selon invention peut contenir une charge minérale
25 constituée, par exemple, de particules de céramique, par exemple Al₂O₃, TiO₂, et/ou SiO₂. La taille de ces particules est avantageusement inférieure ou égale à 5 nm.

Selon une modalité privilégiée de l'invention, permettant l'optimisation de la conductivité de l'EPS, ce dernier présente un ratio [M_B/M_{1.2}] du nombre de moles M_B du ou des monomères
30 constitutifs du bloc B, sur le nombre de moles M_{1.2} du sel électrolyte 1.2, tels que -dans un ordre croissant de préférence- :

$5 \leq [M_B/M_{1,2}] \leq 50$; $8 \leq [M_B/M_{1,2}] \leq 40$; $10 \leq [M_B/M_{1,2}] \leq 35$; $12 \leq [M_B/M_{1,2}] \leq 30$.

Dans le cas où le bloc B constitué de monomère oxyde d'éthylène OE et/ou le sel électrolyte 1.2 est un sel de de lithium : $14 \leq [M_B/M_{1,2}] \leq 28$.

5 *1.3 - Le plastifiant*

L'EPS selon l'invention est plastifié au moyen du plastifiant 1.3. À la différence des solvants de préparation d'un EPS, qui sont généralement éliminés lors de la réalisation de l'EPS, par exemple par évaporation, le plastifiant est ici destiné à demeurer dans l'EPS. Dans le cadre de la
10 présente invention, on distingue les solvants de préparation, désignés « solvant », et le plastifiant. Le plastifiant a particulièrement pour rôle d'abaisser la température de transition vitreuse du bloc B dans l'EPS. Ainsi, une bonne conductivité ionique de l'EPS à basse température peut être obtenue. Le plastifiant est notamment choisi pour sa stabilité électrochimique dans les conditions d'utilisation de l'EPS selon l'invention.

15

Le plastifiant 1.3 est, de préférence, choisi parmi les solvants polaires, de préférence parmi ceux de masse molaire inférieure ou égale à 1000 g/mol ou mieux encore à 500 g/mol, et, plus préférentiellement dans le groupe comprenant -idéalement composé de-

- les éthers, en particulier les alkylènes-glycols, et, plus spécifiquement le tétraéthylène glycol diméthyléther (TEGDME), le triéthylène glycol diméthyléther (TrEGDME) le diéthylène glycol diméthyléther (DEGDME), triéthylène glycol dibutyléther (TEGDDBE), Dipropylène glycol diméthyle éther (DPGDME) ;
- les carbonates, en particulier les carbonates linéaires tels que le diméthylcarbonate (DMC), l'éthylméthylcarbonate (EMC), le diéthylcarbonate (DEC) et les carbonates cycliques tels
25 l'éthylène carbonate (EC), le vinylèncarbonate (VC), le propylène carbonate (PC), et le fluoro éthylène carbonate (FEC) ;
- les nitriles et en particulier le succinonitrile ;
- les lactones et en particulier le γ -butyrolactone ;
- et leurs mélanges ;

30

En alternative, le plastifiant 1.3 peut être choisi dans le groupe comprenant -idéalement composé de-

- les éthers, en particulier les alkylènes-glycols, et, plus spécifiquement le tétraéthylène glycol diméthyléther (TEGDME), le triéthylène glycol diméthyléther (TrEGDME) le diéthylène glycol diméthyléther (DEGDME), triéthylène glycol dibutyléther (TEGDDBE),
35 Dipropylène glycol diméthyle éther (DPGDME) ;

- les carbonates, en particulier les carbonates linéaires tels que le diméthylcarbonate (DMC), l'éthylméthylcarbonate (EMC), le diéthylcarbonate (DEC) et les carbonates cycliques tels l'éthylène carbonate (EC), le vinylèncarbonate (VC), et le propylène carbonate (PC) ;
- les nitriles et en particulier le succinonitrile ;
- 5 - les lactones et en particulier le γ -butyrolactone ;
- et leurs mélanges.

Conformément une caractéristique distinctive et intéressante de l'invention, la concentration en plastifiant 1.3 est inférieure ou égale à – en % en poids sec par rapport à la masse totale de l'EPS [comprenant au moins 1.1, 1.2 et 1.3] et selon un ordre croissant de préférence – 45 ; 40 ; 10 35 ; 30 ; 25 cette concentration étant plus préférentiellement encore comprise entre 10 % et 40 % en poids sec, voire entre 10 et 32 % en poids sec, voire entre 15 % exclu et 40 % inclus en poids sec, de préférence entre 15 et 30 % en poids sec.

15 Il doit être observé que cette quantité limitée de plastifiant 1.3 va de pair avec une conductivité électrique élevée, à tout le moins supérieure ou égale à la conductivité électrique des EPS de l'art antérieur. En outre, cette quantité limitée de plastifiant 1.3 permet d'obtenir un EPS avec une bonne tenue mécanique à température ambiante, par rapport aux EPS comprenant une proportion en plastifiant supérieure à 50 %, voire supérieure à 70 %, en masse par rapport à la 20 masse totale de l'EPS.

1.4 - Autres ingrédients

L'EPS selon invention comporte également, au moins à l'état de traces, des marqueurs de son 25 procédé de préparation, et en particulier du polymère dibloc ou tribloc.

C'est ainsi que l'EPS selon l'invention comprend, dans un mode de réalisation particulier de l'invention lié à la préparation de l'EPS :

- au moins un amorceur thermique, de préférence choisi dans le groupe comprenant - idéalement composé des produits suivants- les peroxydes, les hydroperoxydes, les 30 nitriles et leur mélanges, et, plus préférentiellement encore, dans le groupe comprenant -idéalement composé des produits suivants- le peroxyde de benzoyle, le peroxyde de cumyle et leurs mélanges ;
- et/ou au moins un amorceur photochimique, de préférence choisi parmi les cétones de phényle et leurs mélanges, le 2-Hydroxy-4'-(2-hydroxyethoxy)-2- 35 methylpropiophénone étant particulièrement préféré.

1.5 - Caractéristiques physico-chimiques de l'EPS

Le matériau selon invention se singularise par une nano-structuration avec des domaines polymères formés par des blocs B (*e.g.* POE modifiés), siège de la conductivité ionique et des domaines polymères formés par des blocs A (PS), procurant un renfort mécanique. Cette nano-structuration est un élément clé, parmi d'autres, pour le blocage de la formation de dendrites de métal en particulier de lithium.

5 Ainsi, avantageusement, l'EPS selon invention est caractérisé par une nano-séparation, entre au moins une phase comprenant les blocs A et au moins une phase comprenant le bloc B de préférence par un pic de diffraction SAXS en utilisant une cathode de cuivre ($\lambda=1,54\text{\AA}$) à 20°C, à q_1 compris entre 0,05 et 0,4 nm^{-1} , de préférence entre 0,1 et 0,5 nm^{-1} , voire entre 0,1 et 0,35
10 nm^{-1} et, plus préférentiellement entre 0,15 et 0,3 nm^{-1} , plus préférentiellement encore entre 0,15 et 0,25 nm^{-1} . L'EPS caractérisé par cette nano-séparation peut ainsi comprendre une phase comprenant les blocs A et au moins une phase comprenant le bloc B (*e.g.* de POE modifiés), d'une période sensiblement comprise entre 20,5 nm et 41 nm, la période correspondant ici à la taille totale moyenne de l'ensemble formé par un bloc A et un bloc B.

15 La nano-séparation obtenue est de préférence selon une morphologie cylindrique ou gyroïde qui permet de minimiser la tortuosité des domaines conducteurs et ainsi d'atteindre une conductivité plus élevée. Cette morphologie peut notamment dépendre de la fraction volumique des blocs A et B. Pour obtenir la morphologie décrite, la fraction volumique du bloc A peut être comprise entre 15 % et 40 %, de préférence entre 15 % et 35 %, plus préférentiellement encore entre 20
20 % et 30 %, par rapport au volume total du copolymère.

Conformément à l'invention, la modification chimique du POE, par apport d'insaturations, permet la réticulation du matériau qui, d'une part, fige la nano-structuration, et, d'autre part, permet l'absorption du plastifiant 1.3, et ce avec une bonne tenue mécanique du matériau EPS.

25 Une autre qualité du matériau EPS selon invention est que le bloc B et le plastifiant 1.3 forment un mélange homogène. B et 1.3 ne sont pas sujets à une quelconque séparation de phase, déphasage ou exsudation, dans les conditions usuelles d'utilisation.

30 Par ailleurs, l'un des intérêts majeurs du matériau EPS selon l'invention est de présenter un excellent compromis conductivité ionique/tenue mécanique, à des températures inférieures à 80°C, par exemple de l'ordre de 40°C, voire à des températures ambiantes inférieures à 40°C.

Ainsi ce matériau est caractérisé par une conductivité ionique à 40°C supérieure ou égale à 1.10^{-4} , de préférence à 3.10^{-4} , et, plus préférentiellement encore à 4.10^{-4} , voire $4,6 \pm 0,5 \cdot 10^{-4}$; et par
35 un module de Young (en MPa, à 40°C, et pour un % massique de bloc B compris 10 et 40 % dans le tribloc ABA 1.1) supérieur ou égal à 0,05, de préférence à 0,1, et, plus préférentiellement encore à 0,30.

PROCEDE DE PREPARATION DE L'EPS

Etape (i)

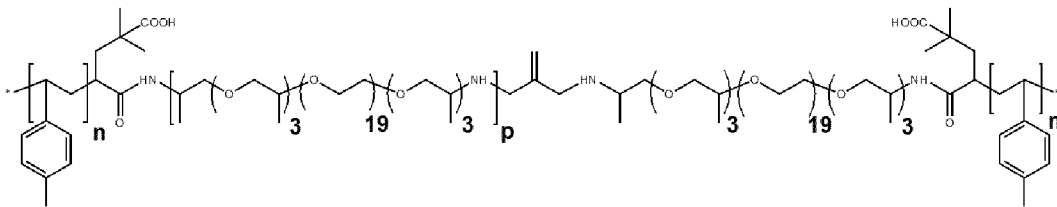
La préparation de l'EPS selon invention passe par une synthèse des copolymères dibloc AB ou tribloc ABA, avec modification des copolymères par introduction de groupements fonctionnels de réticulation.

Cette étape (i) comprend de préférence les sous étapes suivantes :

- (i).1- par polycondensation, d'une part, de sous-blocs B de masse molaire avantageusement comprise entre 0,5 et 5 kg.mol⁻¹, et, mieux encore, entre 1 et 3 kg.mol⁻¹, et, d'autre part, d'au moins un précurseur de segments insaturés, de préférence alcényles, ce précurseur étant préférablement un halogéno-alcène ;
- (i).2- puis par polymérisation radicalaire avec les motifs récurrents des blocs A.

Le bloc B peut être modifié par introduction d'une fonction insaturée, par exemple des isobutènes, par polycondensation, distribuée de façon homogène, tout au long de la chaîne POE.

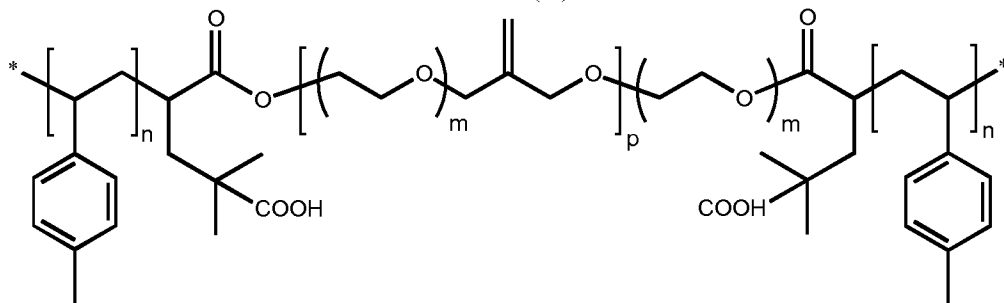
Dans un mode particulier de mise en œuvre, on peut synthétiser un tribloc à ABA, avec A : poly(4-méthylstyrène) et B : poly(oxypropylène-oxyéthylène), le bloc B pouvant être désigné de façon équivalente Jeffamine® ED-2003. La structure chimique du copolymère avant réticulation sur les doubles liaisons est la suivante –formule (IV)-:



(IV)

avec n = n' de formule (I-bis) et p= 12 à 20

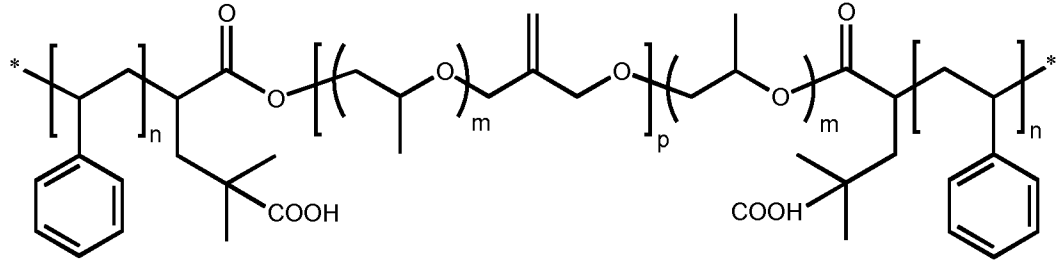
Dans un autre mode particulier de mise en œuvre, on peut synthétiser un tribloc ABA, avec A : poly(4-méthylstyrène) et B : POE. La structure chimique du copolymère avant réticulation sur les doubles liaisons est alors la suivante –formule (V)-:



(V)

avec $n = n'$ de formule (I-bis), $p = 9$ à 14 et m compris entre 34 et 45

Dans un autre mode particulier de mise en œuvre, on peut synthétiser un tribloc à ABA, avec A : polystyrène et B : poly(oxypropylène). La structure chimique du copolymère avant réticulation sur les doubles liaisons est alors la suivante –formule (VI)-:



(VI)

avec $n = n'$ de formule (I-bis) et $p = 7$ à 11 et m compris entre 34 et 45

10 Dans le mode préféré de mise en œuvre, on synthétise un tribloc à ABA, avec A : polystyrène et B: POE.

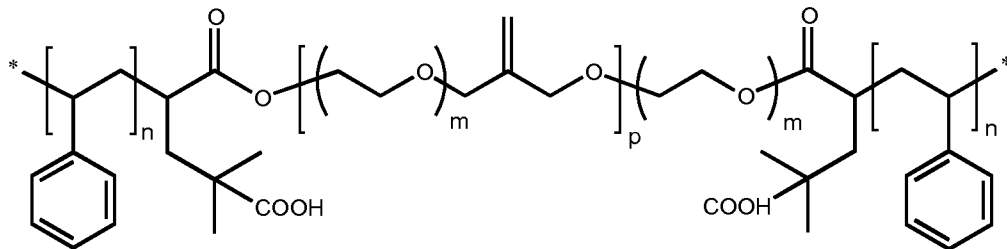
Le POE est modifié par introduction d'une fonction insaturée, par exemple des isobutènes, par polycondensation, distribuée de façon homogène, tout au long de la chaîne POE.

15 Les blocs PEGx sont obtenus par polycondensation entre des oligomères de POE, polyéthylène glycol (PEG) et du 3-chloro-2-(chlorométhyle)-1-propène. Ils sont notés PEGx avec x la masse molaire, en $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$, du PEG condensé. Cette synthèse a été réalisée avec des PEG de $1,5 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ (PEG1,5) et de $2 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ (PEG2) conduisant à des polymères ayant des doubles liaisons (isobutène) réticulables distribuées de façon contrôlée tout au long de la chaîne (tous les 34 ou 45 motifs OE respectivement). Les copolymères sont obtenus par polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes (cf. formule ci-dessous). Différentes compositions PS/PEGx/PS peuvent être produites.

20 La structure chimique du copolymère avant réticulation sur les doubles liaisons est la suivante –

formule (VII)-:

25



(VII)

avec $n = n'$ de formule (I-bis), de préférence compris entre 13 et 55 , plus préférentiellement préférence entre 30 et 45 , $p = 9$ à 14 et m compris entre 34 et 45

30

Etapes (ii) & (iii)

Les copolymères AB ou ABA modifiés sont ensuite dopés avec au moins un sel électrolyte 1.2. Suivant une caractéristique remarquable de l'invention, le sel électrolyte 1.2 est au moins en partie dissous dans au moins un solvant, désigné de façon équivalente solvant de préparation, de préférence choisi parmi les solvants polaires, et, plus préférentiellement encore dans le groupe, comprenant -idéalement constitué par – les composés suivants : éthers substitués, amines substitués, amides substitués, alkyles substitués, PEGs substitués, carbonates d'alkyle, nitriles, boranes et lactones, et leurs mélanges; le tétrahydrofurane, la méthyl-éthyl-cétone, l'acétonitrile, l'éthanol, le diméthylformamide, le dichlorométhane, l'acétonitrile pris à eux seuls ou en mélanges entre eux, étant particulièrement préférés.

Dans le mode préféré de mise en œuvre, les matériaux obtenus PS-PEG_x-PS sont dopés [étape (ii)] avec au moins un sel électrolyte 1.2, par exemple un sel de LiTFSI et sont additionnés [étape (iii)] d'au moins un photoamorceur (par exemple l'hydroxy-4'-(2-hydroxyéthoxy)-2-méthylpropiophénone) et/ou d'au moins un thermoamorceur (par exemple le peroxyde de benzoyle).

Cette addition d'amorceur est réalisée à hauteur de 0,1 à 6 % en poids, par exemple 2% en poids, par rapport au mélange total PS-PEG_x-PS/sel 1.2/amorceur. Cette addition est avantageusement effectuée par dissolution dans un solvant, désigné de façon équivalente solvant de préparation, e.g. dans une solution de dichlorométhane/ acétonitrile.

Dans un mode préféré de mise en œuvre du procédé, le mélange de l'étape (iii) [à savoir PS-PEG_x-PS/sel 1.2/ amorceur/solvant] comprend de 10 à 45 % en poids de solvant, pour 90 à 55 % en poids de copolymère bloc ABA ou AB, de préférence de 15 à 30 % en poids de solvant, pour 85 à 70 % en poids de copolymère bloc ABA ou AB.

Etape (iv)

De préférence, les AB ou ABA modifiés sont mis en forme, par exemple transformés en objets massiques ou en films, membranes, ou feuilles d'une épaisseur comprise par exemple entre 10 et 200 microns.

Avantageusement, cette mise en forme consiste en un coulage de la solution sur un support/contenant approprié.

Selon des variantes permettant de fabriquer un EPS sous forme de feuilles, films ou membranes, il est possible de recourir aux techniques connues telles que l'enduction centrifuge («spin coating»), le revêtement rouleau («roll coating»), l'application au rideau («curtain coating»), par extrusion etc.

Etape (v)

Cette mise en forme s'accompagne d'un passage de l'état liquide à l'état solide, de préférence par élimination de solvant(s), désigné de façon équivalente solvant(s) de préparation.

En pratique, on procède par exemple à une évaporation du solvant, désigné de façon équivalente solvant de préparation, de façon à former un objet massique ou un film.

La quantité de sel électrolyte 1.2 dans la solution est ajustée pour produire au terme de l'étape facultative (iv), une forme solide d'EPS dont le ratio $[M_B/M_{1.2}]$ est tel que défini ci-dessus.

Etape (vi)

10 La réticulation consolide la mise en forme et la nano-structuration du matériau.

Par exemple, les objets obtenus à l'issue de l'étape (iv), tels que les films, sont ensuite réticulés entre 80 et 120°C, par exemple à 100°C et/ou par activation actinique, en particulier sous UV; par exemple sous une lampe UV P300 MT "Power supply" commercialisée par la société *Fusion UV system Inc* utilisant un générateur UV de 15 mW/cm² (0.25 mJ/cm²), pour une

15 $\lambda=200-400\text{nm}$.

Etape (vii)

Le composant clé 1.3 de plastification/gélification est enfin incorporé.

20 Par exemple, les objets réticulés, notamment les films, à l'étape (v) sont plastifiés avec le plastifiant 1.3, par exemple le Tétrahydrène-glycol-diméthyl-éther (TEGDME).

APPLICATIONS : ELECTRODES - CELLULES ELECTROCHIMIQUES - ACCUMULATEURS - BATTERIES

25 La mise à disposition d'un nouvel EPS performant donne accès à de nouveaux dispositifs électrochimiques constitués au moins en partie par cette EPS.

En particulier, l'invention vise :

- Une électrode pour dispositif électrochimique comprenant au moins un EPS selon l'invention ou obtenu par le procédé selon l'invention.
- 30 · Une cellule électrochimique et un accumulateur comprenant un électrolyte et des électrodes dont l'une au moins comporte, de préférence, du lithium métallique et dont au moins une autre contient, de préférence, au moins un composé d'insertion du lithium, dans lequel moins un EPS selon l'invention ou obtenu par le procédé selon l'invention, est présent dans l'électrolyte et/ou dans au moins l'une des électrodes.

35

EXEMPLES

Les exemples qui suivent illustrent un mode préféré de réalisation de l'EPS selon invention, au travers de sa composition, de son procédé de préparation et de ses caractéristiques physiques et chimiques.

- 5 Ces exemples sont décrits en référence aux figures annexées dans lesquelles :
- la figure 1 montre une courbe des signaux de l'intensité de diffusion des rayons X aux petits angles (unité arbitraire) en fonction du vecteur d'onde en nm^{-1} (SAXS en utilisant une cathode de cuivre ($\lambda=1,54\text{\AA}$) à 20°C) pour les EPS de l'exemple 1.
 - la figure 2A montre des courbes d'évolution de la température de transition vitreuse T_g avec le % massique de PS dans les électrolytes copolymères à blocs, préparés selon
10 l'exemple 1 : non réticulés, réticulés (activation thermique et photochimique) et réticulés/plastifiés.
 - la figure 2B montre des courbes d'évolution de la température de transition vitreuse T_f avec le % massique de PS dans les électrolytes copolymères à blocs, préparés selon
15 l'exemple : non réticulés, réticulés (activation thermique et photochimique) et réticulés/plastifiés.
 - La figure 3 est une courbe montrant la variation de la conductivité ionique (S/cm) en fonction du ratio $1000/T$ en 10^3K^{-1} , pour des EPS selon l'invention préparés conformément à la procédure de l'exemple 1 et des EPS témoins.
 - La figure 4 montre des courbes du module de Young en MPa en fonction du %
20 massique de PS dans les électrolytes copolymères à blocs, préparés selon l'exemple 1 : non réticulés, réticulés (thermique et photochimique) et réticulés/plastifiés.
 - La figure 5 montre une courbe donnant évolution de la tension (V) obtenue à 40°C dans une cellule électrochimique symétrique comprenant un EPS selon l'exemple 1: Li/BCP
25 plastifié/Li, en fonction du temps en heures soumise à une densité de courant de $0,2\text{mA}/\text{cm}^2$.
 - La figure 6 montre des courbes de décharges d'un accumulateur : Electrode positive plastifiée à base de LiFePO_4 et constituée- en% en poids, de 58% LiFePO_4 , 22.25% Polyethylene glycol (PEG), 12% Polyvinylidene fluoride, 5,1%LiTFSI, 2.65%, Carbon
30 Black avec un grammage de $0,89\text{mAh}/\text{cm}^2$ enduite sur un collecteur en aluminium traité carbone/ BCP à 22.1%PS plastifié / Electrode négative de lithium métal , tension en Volts en fonction de la capacité déchargé $Q/\text{mA.h}$ obtenues à 40°C à différents régimes (de $C/10$ à $C/0.6$) où C en mAh représente la capacité nominale et C/n un courant de décharge correspondant à l'obtention de la capacité C en n heures pour
35 l'accumulateur de l'exemple 3.
 - La figure 7 montre des courbes de capacité en décharge en mAh/g de matériaux actifs et d'efficacité coulombique en %, en fonction du nombre de cycles (les régimes de décharge sont explicités sur la courbe), de la pile de l'exemple 3.

- 5 - La figure 8 montre une comparaison des performances en puissance soit la capacité en décharge normalisée par la capacité nominale (C/C_0) en fonction du régime de décharge (C/n), des électrolytes copolymères à 40°C mis en œuvre dans la pile de l'exemple 3, avec celles obtenues par la technologie de l'état de l'art constituée d'électrode composite à base d'homo-POE et d'un électrolyte à base d'homo-PEO dans une matrice de polymère rigide tel que le PVdF à 80°C.
- 10 - La figure 9 montre des courbes de capacité en décharge en mAh/g et d'efficacité coulombique en % en fonction du régime de décharge (C/n), de l'accumulateur de l'exemple 4.
- 15 - La figure 10 montre des courbes de capacité en décharge en mAh/g et d'efficacité coulombique en %, en fonction du régime de décharge, de l'accumulateur de l'exemple 5.
- 20 - La figure 11 montre une comparaison des performances en puissance soit la capacité en décharge normalisée par la capacité nominale (C/C_0) en fonction du régime de décharge (C/n), des électrolytes copolymères à 40°C mis en œuvre dans l'accumulateur de l'exemple 5, avec celles obtenues par la technologie de l'état de l'art à 80°C.
- La figure 12A est une vue éclatée en perspective d'une pile-bouton utilisée dans l'exemple 3 pour tester l'EPS selon l'invention.
- La figure 12B est une vue de face de détail de l'accumulateur inclus dans la pile-bouton de la figure 12A.
- Les figures 13A, 13 B & 13C sont des vues de face de l'accumulateur lithium métal polymère utilisé dans l'exemple 5.

25 **Exemple 1 : Préparation de films d'EPS électrolyte copolymère 1.1 à blocs PS-POE_{modifié}-PS chargé avec un sel de lithium LiTFSI 1.2, réticulé et plastifié avec du plastifiant 1.3 TEGDME (Tétraéthylène-glycol-diméthyl-éther)**

30 Cet EPS électrolyte copolymère à blocs PS-POE_{modifié}-PS est chargé en sel électrolyte 1.2 de lithium LiTFSI (Bis(trifluorométhane)sulfonimide de lithium) avec un ratio $[M_B/M_{1,2}]$ soit OE/Li=25. Il est réticulé puis plastifié avec une quantité de plastifiant 1.2 TEGDME (Tetraéthylène-glycol dimethyl éther) faible (22.9±1.2% en poids TEGDME pour 77,1% en poids de (polymère+sel LiTFSI) (OE/Li totale=25).

35 Cet EPS est nanostructuré avec des domaines de POE_{modifié} apportant la conductivité ionique et des domaines de PS un renfort mécanique. La nano-structuration est un aspect important pour le blocage des dendrites de lithium. La modification du POE permet sa réticulation figeant ainsi la nanostructure. Elle permet en outre au polymère d'absorber du plastifiant sans perte importante de tenue mécanique.

Cet EPS a une très bonne conductivité ionique à 40°C avec $4,6 \pm 0,5 \times 10^{-4}$ S/cm, une bonne tenue mécanique (favorable au blocage des dendrites). Il permet de fabriquer des électrodes composites à base de POE et de LiFePO_4 , plastifiées ou non, à des grammages élevés (0,89 et 1,49 mAh/cm²). Ces électrodes mises en œuvre dans des accumulateurs LMP assemblées en pile bouton. Les performances de ces accumulateurs à 40°C sont supérieures ou égales (selon l'électrode positive) à celles des accumulateurs disponibles sur le marché dont la température de fonctionnement est de 80°C, soit un gain de plus de 40°C à performances égales ou supérieures. Ces résultats sont particulièrement remarquables pour des systèmes «tout solide». L'intérêt de cette technologie EPS selon invention, est le gain fondamental en sécurité par rapport aux batteries lithium ion utilisant des électrolytes liquides à forte pression de vapeur saturante et très inflammables. Par ailleurs, par comparaison avec les électrolytes polymères plastifiés existant la quantité de plastifiant est ici très faible (i.e. $22.9 \pm 1.2\%$ TEGDME) en poids tout en présentant une conductivité supérieure ou égale à l'état de l'art.

15 Synthèse des copolymères et obtention des électrolytes

Le POE est modifié par l'introduction d'une fonction iso-butène par polycondensation, distribuée de façon homogène, tout au long de la chaîne POE.

Les blocs PEG_x sont obtenus par polycondensation entre des oligomères de POE, le polyéthylène glycol (PEG) et du 3-chloro-2-(chlorométhyle)-1-propène. Ils sont notés PEG_x avec x la masse molaire, en kg.mol⁻¹, du PEG utilisé. Le ratio propène/PEG est fixé à 0.94 dans le but d'obtenir des POE modifiés avec les extrémités hydroxyles. Cette synthèse est réalisée avec des PEG de 1,5 kg.mol⁻¹ (PEG_{1,5}) et de 2 kg.mol⁻¹ (PEG₂) conduisant à des polymères ayant des doubles liaisons (isobutène) réticulables distribuées de façon contrôlée tout au long de la chaîne (tous les 34 ou 45 motifs OE respectivement).

25

Exemple de la synthèse du copolymère tribloc SEG_xS_75

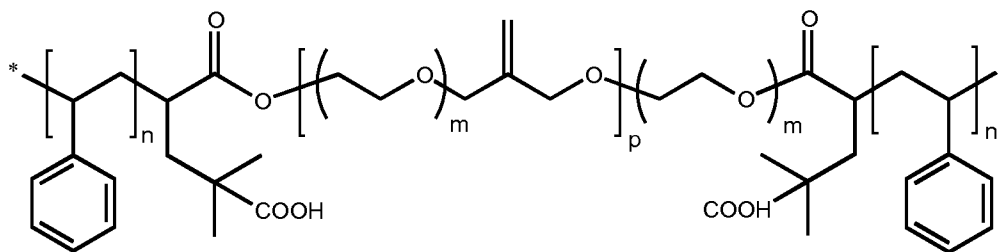
Le POE modifié, PEG_{1,5} ($M_n = 18 \text{ kg mol}^{-1}$, 9 g) est dissout dans 250 mL de tétrahydrofurane dans un ballon tricol équipé d'un réfrigérant, d'une sonde de température et d'un septum. La solution est agitée sous agitation mécanique et chauffée à 40°C à l'aide d'un bain d'huile préchauffé à 40°C. Lorsque le polymère est totalement soluble, 7 mL de triéthylamine sont ajoutés à la solution de polymère. Le mélange est dégazé par bullage d'argon pendant 20 min. Sous atmosphère d'argon, 4.1 mL de chlorure d'acryloyle sont ajoutés en goutte à goutte au mélange de polymère. Lorsque l'addition est complète, le mélange réactionnel est laissé réagir sous atmosphère d'argon, sous agitation et à 40°C pendant 15h. La solution est ensuite filtrée pour éliminer les sels insolubles. Le filtrat est reconcentré par évaporation rotative puis précipité dans de l'éther froid. Le PEG_{1,5}-diacrylate sous forme d'un solide blanc est récupéré après filtration et séchage sous vide.

Le maroalcoxyamine $\text{PEG}_{1,5}\text{-(MAMA-SG1)}_2$ est obtenu par l'addition radicalaire intermoléculaire entre $\text{PEG}_{1,5}$ -diacrylate et l'alcoxyamine MAMA-SG1 (BlocBuilder MA, Arkéma). Une solution contenant de $\text{PEG}_{1,5}$ -diacrylate (7g), MAMA-SG1 (1.48 g) et 50 mL d'éthanol est introduite dans un ballon bicol équipé d'un réfrigérant et d'un septum. Le solution est dégazée par bullage d'argon pendant 30 min puis chauffée à reflux l'aide d'une plaque chauffante et d'un bain d'huile pendant 4h. Le polymère est ensuite précipité dans de l'éther froid. Le $\text{PEG}_{1,5}\text{-(MAMA-SG1)}_2$ sous forme d'un solide blanc est récupéré après filtration et séchage sous vide à température ambiante.

Le copolymère tribloc $\text{SEG}_{1,5}\text{S}_75$ est préparé comme suivant : 1.2 g de $\text{PEG}_{1,5}\text{-(MAMA-SG1)}_2$ ainsi que 0.7 g de styrène et 2 g de l'éthylbenzène sont introduits dans un ballon tricol muni d'un réfrigérant, d'une sonde de température et d'un septum. Le mélange est dégazé par bullage d'argon pendant 20 min. La polymérisation est ensuite effectuée sous atmosphère d'argon à 120°C pendant 5h. Le copolymère est purifié par précipitation dans de l'éther froid. Après séchage, le copolymère tribloc $\text{SEG}_{1,5}\text{S}_75$ est un solide blanc.

Différentes compositions PS/PEG_x sont produites en suivant le même protocole et en modifiant le ratio $\text{PEG}_{1,5}\text{-(MAMA-SG1)}_2$ /styrène.

Finalement, les matériaux obtenus PS-PEG_x-PS 1.1 sont dopés en sel 1.2 de LiTFSI avec également 2% en poids en amorceur thermique (peroxyde de benzoyle) par dissolution dans une solution de dichlorométhane/acétonitrile, avec la quantité de sel adaptée pour produire après coulage de la solution et évaporation du solvant, désigné de façon équivalente solvant de préparation, un film à OE/Li de 25 (nombre de moles de monomère éthylène oxyde sur le nombre de moles de sel 1.2 LiTFSI). Les films plastiques sont ensuite réticulés à 100°C pendant 2 heures pour obtenir des films de 15 à $200\mu\text{m}$ (EPS "XT"). Ils sont ensuite plastifiés avec le plastifiant 1.3 TEGDME 1M LiTFSI (équivalent en concentration à OE/Li=25) pour obtenir de 0 à 40% en poids de plastifiant dans la membrane.



(VII)

30

avec $n = 30$ et $m = 45$, $p = 11$

On prépare également des EPS notés "XUV" sous activation UV en procédant comme suit : Les copolymères PS-PEG_x-PS 1.1 sont dopés en sel 1.2 de LiTFSI avec également 3% en poids de photoamorceur UV (peroxyde de benzoyle) par dissolution dans une solution de

dichlorométhane/acétonitrile, avec la quantité de sel adaptée pour produire après coulage de la solution et évaporation du solvant, désigné de façon équivalente solvant de préparation, un film à OE/Li de 25 (nombre de moles de monomère éthylène oxyde sur le nombre de moles de sel 1.2 LiTFSI).

- 5 Les films sont ensuite réticulés sous une lampe mercure UV vendue sous la dénomination commerciale P300 MT Power supply par Fusion UV system Inc. pendant 30 secondes à 15 mW/cm² sous atmosphère ambiante. Après avoir été séchés et mis en boîte à gant, les films réticulés sont ensuite plastifiés avec le plastifiant 1.3 TEGDME 1M LiTFSI (équivalent en concentration à OE/Li=25) pour obtenir de 15 à 40% en poids de plastifiant dans la membrane.

10

Dans ce qui suit et dans les figures on se réfère à la légende suivante :

EPS initial : EPS avant la réticulation.

EPS "XT" : EPS non plastifié réticulé sous activation thermique obtenu comme décrit dans l'exemple 1.

- 15 EPS "XUV": EPS "XT" : EPS non plastifié réticulé sous activation UV obtenu comme décrit dans l'exemple 1.

Exemple 2 : Caractérisation des films EPS de l'exemple 1

20 2.1: Nanostructuration

Un des principaux avantages de ces matériaux est la présence d'une nanostructuration des différents domaines (PS et PEGx), ce qui permet d'avoir une synergie des deux propriétés antagonistes, la conductivité ionique (PEGx) et la tenue mécanique (PS). La réticulation permet de figer la nanostructure et de rigidifier encore le matériau afin de le plastifier sans perte de tenue mécanique importante.

25

L'analyse mésostructurale effectuée par, diffusion des rayons X aux petits angles en fonction du vecteur d'onde q in nm⁻¹ (SAXS) [en utilisant une cathode de cuivre ($\lambda=1,54\text{\AA}$)], confirme que les électrolytes présentent une nanoséparation des phases PS et PEGx réticulé, par la présence d'un pic de diffraction [à $q_1 \approx 0,175 \pm 0,01$ nm⁻¹ (figure 1 annexée) pour l'électrolyte plastifié à 22,9 +/- 1,2% de TEGDME pour 77,1% en poids de (polymère+sel LiTFSI) (OE/Li totale=25) - noté "XT+ 22,9 +/- 1,2% TEGDME" sur la figure 1]. Cela montre que la réticulation permet de maintenir la nano-séparation de phase. La valeur de q_1 renseigne sur la périodicité des domaines $D=2\pi/q_1$. Pour l'EPS réticulé et gélifié selon l'invention de l'exemple 1, on obtient quelques dizaines de nanomètres

30

[$D=2\pi/q_1=2\pi/(0.175\pm 0.01\text{nm}^{-1})\approx 35.9\pm 2.1\text{nm}$].

35

"XT" est l'EPS non plastifié réticulé sous activation thermique obtenu comme décrit dans l'exemple 1.

2.2: Température de transition vitreuse Tg/température de fusion Tf

Pour atteindre une bonne conductivité à basse température pour des EPS, il est nécessaire d'avoir une faible Tg, Tf pour la phase conductrice, ici POE. L'analyse des propriétés thermodynamiques par DSC (DSC3 Mettler -Toledo, à 10°C/min entre -100°C et 130°C),
 5 montre une forte baisse des valeurs de Tg, Tf de la phase POE par l'ajout du plastifiant. Les figures 2A&2B qui concernent respectivement la Tg et la Tf de films obtenu conformément à l'exemple 1 ayant différents % en poids de bloc B dans le copolymère 1.1 ABA.
 Les EPS selon invention obéissent bien à la loi de Fox : $\frac{1}{Tg} = \frac{\alpha}{Tg_{TEG}} + \frac{1-\alpha}{Tg_{PEG}}$ où α est la
 10 proportion massique de plastifiant (TEGDME), 1- α la proportion massique de phase POE, TgTEGDME et TgPOE les températures de transition du plastifiant TEGDME et de la phase POE, respectivement.

2.3: Conductivité

La conductivité est calculée par la formule suivante :

$$\sigma = \frac{l}{S * R_{el}}$$

15

où S et l sont respectivement la surface et l'épaisseur de l'électrolyte. R_{el} est la résistance de l'électrolyte déterminée à haute fréquence par spectroscopie d'impédance sur une cellule symétrique Li/EPS/Li. La température est fixée par le moyen d'une enceinte climatique entre 10 et 80°C.

20 La courbe de la figure 3 annexée montre la variation de la conductivité ionique (S/cm) en fonction du ratio 1000/T en 10³K⁻¹, pour des EPS selon l'invention préparée conformément à la procédure de l'exemple 1 et des EPS témoins: polymère PS- PEGx-PS (22.1wt%PS) + LiTFSI (OE/Li=25) ; électrolytes non-réticulés, réticulés et réticulés/plastifiés à 13,3±0.7 ou 22,9±1.2% en poids de TEGDME.

25 Les copolymères sans plastifiant 1.3 TEGDME présentent une conductivité de 8.10⁻⁵S/cm à 40°C, ce qui est trop faible pour une utilisation en batterie, notamment à fort régime et fort grammage de l'électrode positive (>0,8mAh/cm²). La plastification par une faible quantité de TEGDME permet d'atteindre une conductivité un ordre de grandeur supérieur 4.6±0.5*10⁻⁴S/cm, sans compromettre la stabilité mécanique du matériau EPS.

30

2.4 : Tenue mécanique

Le module d'Young est déduit de courbes de traction contrainte vs allongement obtenues grâce à un analyseur mécanique dynamique dénommé "Dynamic Mechanical Analyzer" DMA Q800, commercialisé par la société TA Instruments, et ce à 40°C, sous un balayage d'air sec.

35 Comme montré sur la figure 4, la réticulation du bloc central PEGx a un impact important sur le module d'Young des électrolytes: une augmentation d'un facteur 10 à 20 est obtenue (de 0,15 MPa à 3,3 MPa pour le PS-PEGx-PS [à 22,1 % en poids PS) + LiTFSI (OE/Li=25)]. L'ajout de

plastifiant diminue comme attendu les propriétés mécaniques toutefois un très bon compromis conductivité/tenue mécanique est obtenu à 40°C pour les matériaux plastifiés selon l'invention.

2.5 : Croissance dendritique du lithium

- 5 Pour étudier la croissance dendritique du lithium des cellules électrochimiques comprenant un EPS selon invention : Li/EPS/Li, ont été assemblées en pile bouton. Une densité de courant constante caractéristique de $180\mu\text{A}/\text{cm}^2$ est utilisée pour déplacer tout le lithium d'une électrode à l'autre. En considérant l'épaisseur de lithium et la densité de courant, une durée de 56h était attendue théoriquement. La figure 5 montre qu'il a fallu attendre 56h avant la divergence de
- 10 potentiel indiquant que la cellule n'a pas été court-circuitée avant que tout le lithium ne soit déplacé.

Exemple 3 : Tests de l'EPS selon invention en accumulateur lithium métal polymère

On fabrique une pile-bouton comme indiqué ci-après

- 15 Epaisseur d'électrolyte: $26\mu\text{m}$
 Electrode positive plastifiée à base de LiFePO_4 et constituée- en% en poids, de 58% LiFePO_4 , 22.25% polyéthylène glycol (PEG), 12% fluorure de polyvinylidène, 5,1%LiTFSI, 2.65%, de noir de carbone avec un grammage de $0,89\text{ mAh}/\text{cm}^2$ enduite sur un collecteur en aluminium revêtu de carbone.
- 20 Electrode négative de lithium métal
 Des disques de cathode composite, d'EPS et de lithium sont découpés respectivement aux diamètres, 8, 12 et 10 mm. Les disques de lithium et d'EPS sont laminés à 80°C pour assurer de bons contacts Li/EPS, puis enfin la cathode composite est laminée sur l'ensemble Li/EPS. Le sandwich Li/EPS/Cathode est assemblé entre deux calles d'inox. Un ressort est posé sur la calle
- 25 d'inox supérieur est l'ensemble est serti dans une pile bouton. La pression interne sur la cellule électrochimique est de l'ordre de 1,5 bars.
 Cette pile-bouton est référencée -1- sur les schémas des figures 12A & 12B. Elle comprend : une cupule -2-, un accumulateur électrochimique -3- circulaire en sandwich entre une 1^{ère} cale -4- inférieure en acier inox (1^{er} disque) et une 2^{ème} cale -4- supérieure en acier inox (2^{ème} disque).
- 30 Un ressort -5- est disposé entre cette 2^{ème} cale/disque -4- et un capot -6-. Comme cela apparaît plus particulièrement sur la figure 12B, l'accumulateur électrochimique -3- est constituée par un multicouche Li-33-/EPS-32-/cathode composite -31- enduite sur la surface d'un collecteur en aluminium revêtu de carbone. Ce multicouche repose sur la 1^{ère} cale -4- inférieure en acier inox.
- 35 Pour ces tests en accumulateur LMP, on a testé l'électrolyte le PS-PEGx-PS à 22,1%_{modifié}-PS réticulé et plastifié à 22.9±1.2% TEGDME avec une teneur en 1.2 LiTFSI de OE/Li=25.
 Les courbes de décharges (i. e. capacité déchargée en mAh/g) obtenues à 40°C à différents régimes (de C/10 à C/0,6) où C en mAh/g de matériaux actif représente la capacité théorique

totale et C/n un courant de décharge correspondant à l'obtention de la capacité C en n heures, sont présentées sur la figure 6. Jusqu'à $C/4$, la capacité restituée est à peu près constante et commence à chuter à partir de $C/2$ à cause des limitations par le transport de matière.

La "cyclabilité" à 40°C obtenue à différents régimes de décharge (la charge étant toujours à faible régime $C/10$ ou $C/15$) est présentée sur la figure 7. Une très bonne tenue en "cyclage" sur 50 cycles associée à un rendement faradique de 99,5% (à $C/10$), sont obtenus.

Enfin, les performances à 40°C en puissance sont illustrées sur la figure 8 : soit la capacité en décharge normalisée par la capacité nominale (C/C_0) en fonction du régime de décharge (C/n), des électrolytes copolymères à 40°C mis en œuvre dans la pile de l'exemple 3, avec celles obtenues par la technologie de l'état de l'art constituée d'électrode composite à base d'homopoe et d'un électrolyte à base d'homopeo dans une matrice de polymère rigide tel que le PVdF à 80°C.

Les résultats montrent clairement que les EPS selon invention sont supérieurs aux électrolytes commerciaux, en termes de capacité restituée en particulier à fort régime $> C/2$ et ce malgré une température 40°C inférieure.

Exemple 4 : Tests de l'EPS selon l'invention en accumulateur lithium métal polymère (LMP)

Cet exemple concerne un électrolyte copolymère contenant 30% en poids de PS, mais toujours plastifié à $22,9 \pm 1,2\%$ en poids de (1.2) TEGDME. Outre la teneur en PS légèrement différente, la différence principale est l'épaisseur du film d'électrolyte qui ici est de 100 micromètres, soit près de 4 fois plus élevée que dans l'exemple précédent. Pour le reste, l'assemblage, les électrodes négative et positive sont identiques.

La figure 9 montre la cyclabilité obtenue à 40°C sur 50 cycles. On notera notamment la très bonne stabilité (réversibilité) de la capacité restituée (80% de la capacité nominale) pour des régimes relativement rapides, avec une charge à $C/5$ et une décharge à $C/3$. A nouveau, le rendement faradique est très proche de 1 (99,2% à $C/8$) et montre la très bonne réversibilité de ces systèmes. Ces résultats confirment donc l'intérêt des EPS selon l'invention pour la technologie LMP à 40°C.

Exemple 5 : Tests de l'EPS selon invention en accumulateur lithium métal polymère (LMP)

Les figures 13A, 13 B & 13C montrent l'accumulateur lithium métal polymère utilisé dans cet exemple.

Les films EPS -9- de l'exemple 1 d'une épaisseur de $37\mu\text{m}$, sont laminés à basse pression à température ambiante entre une feuille de lithium -10- et la cathode composite -11- enduite sur une partie traitée carbone -12- du collecteur de courant en aluminium -12-. La surface active -13- est définie par la surface du matériau de la cathode.

Un fil conducteur en cuivre -14c- est connecté au lithium -10- et un fil conducteur en aluminium -14a- est connecté à la cathode -11- via le collecteur de courant -12-. Cette structure sandwich est ensuite thermoscellée sous vide dans un sachet de polyéthylène aluminisé 15, duquel sortent les fils collecteurs pour réaliser les tests électrochimiques.

- 5 La cathode est composée de 74% en masse de LiFePO_4 , 0,5% en masse de noir de carbone Ketjenblack (EC600-jd, AkzoNobel), 20,1% en masse de co-P(OE)-(OB) (ICPSEB, 115 000 g/mol, Nippon shokubai) et 5,4% en masse de LiTFSI. Le grammage est de $1,49\text{mAh/cm}^2$.

- 10 L'accumulateur est fabriqué à partir d'un standard de cathode prévu pour opérer à 80°C . La cathode va être partiellement plastifiée par le TEGDME contenu dans l'électrolyte plastifié. Cela signifie qu'une partie du TEGDME de l'EPS diffuse à l'intérieur de la cathode et plastifie le liant à base de PEO de cette cathode jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint entre la quantité de TEGDME dans l'électrolyte de la cathode, d'une part, et dans l'EPS, d'autre part.

- 15 L'électrolyte choisi est le même que celui de l'exemple 1. L'épaisseur est toutefois supérieure ($37\mu\text{m}$ vs $26\mu\text{m}$ pour la cellule avec une cathode plastifiée) afin de limiter l'impact de la perte de plastifiant sur la conductivité de l'électrolyte.

- La figure 10 représente la courbe de "cyclabilité" sur 57 cycles obtenue à 40°C et à différents régimes de décharge. La chute initiale de capacité associée à un rendement de 95%, est due à la gélification de la cathode et donc à l'équilibrage du plastifiant entre l'électrolyte et la cathode. Néanmoins, après 10 cycles la réversibilité est excellente et le rendement tend vers 1 (valeur $0.997 \text{ A C}/10$).

La figure 11 montre la performance en puissance :

- 25
- obtenue à 40°C pour les accumulateurs (EPS à 22.1%PS plastifié à $22.9\pm 1.2\%$ TEGDME) avec des cathodes plastifiée et non-plastifiée,
 - et comparée à la référence industrielle déjà utilisée dans les exemples précédents obtenue à 80°C .

- 30 Les résultats obtenus sont remarquables, compte tenu de l'épaisseur de l'électrolyte ($37\mu\text{m}$), du grammage très élevé de l'électrode $1,49\text{mAh/cm}^2$, pour une électrode non optimisée pour fonctionner à 40°C , mais à 80°C .

REVENDEICATIONS

1. Electrolyte Polymère Solide (EPS) comprenant :
- 5 1.1- au moins un copolymère tribloc linéaire A-B-A ou dibloc A-B dans lequel :
- le ou les blocs A sont des polymères vitreux ou semi cristallins ;
 - le bloc B est un polymère
 - susceptible d'être préparé à partir d'un ou plusieurs monomères alkylène-glycol (AG) choisis parmi l'oxyde d'éthylène (OE) et/ou l'oxyde de propylène (OP) ;
 - 10 · et/ou choisi parmi les acrylates de poly(éthylène-glycol)-(APEG), et/ou les méthacrylates de poly(éthylène glycol)-(MAPEG), et/ou les diamines de polyoxypropylène ;
- éventuellement un ou plusieurs segments monomère, oligomère ou polymère silicone étant distribués entre les blocs A et B ;
- 15 1.2- au moins un sel électrolyte;
- 1.3- et au moins un plastifiant, choisi parmi les solvants polaires de masse molaire inférieure ou égale à 1000 g/mol ou mieux encore inférieure ou égale à 500 g/mol, la concentration en plastifiant étant comprise entre 15 % exclu et 40 % inclus en poids sec par rapport à la masse totale de l'EPS.
- 20
2. EPS selon la revendication 1 caractérisé en ce qu'il est au moins en partie réticulé.
3. EPS selon la revendication 1 ou 2 caractérisé en ce que les polymères des blocs A et/ou le polymère du bloc B, est/sont porteur/s d'au moins deux groupements de réticulation GR par
- 25 molécule, de préférence un groupement pendant, lesdits groupements GR étant susceptibles de réagir entre pour former des ponts de réticulation, de préférence par une réticulation activée thermiquement et/ou par voie actinique, en particulier sous UV.
4. EPS selon l'une au moins des revendications précédentes caractérisé en ce que les blocs A
- 30 sont des polymères susceptibles d'être préparés à partir d'un ou plusieurs monomères, choisis parmi :
- le styrène et ses dérivés mono- ou poly-substitués, ces derniers étant de préférence sélectionnés dans le groupe comprenant : l'o-méthylstyrène, le p-méthylstyrène, le m-t-butoxystyrène, le 2,4-diméthylstyrène, le m-chlorostyrène, le p-chlorostyrène, le 4-carboxystyrène, le 4-
 - 35 chlorométhylstyrène et les combinaisons de ceux-ci ;

- l'anisole et ses dérivés mono- ou poly-substitués, ces derniers étant de préférence sélectionnés dans le groupe comprenant : le 4-vinylanisole, le 3-vinylanisole, le 2-vinylanisole ;
 - 5 · l'aniline et ses dérivés mono- ou poly-substitués, ces derniers étant de préférence sélectionnés dans le groupe comprenant : le 4-vinylaniline, le 3-vinylaniline ;
 - l'acide benzoïque et ses dérivés mono- ou poly-substitués, ces derniers étant de préférence sélectionnés dans le groupe comprenant : l'acide 4-vinylbenzoïque, l'acide 3-vinylbenzoïque, l'acide 2-vinylbenzoïque, l'acide 10 4-(2-propenyl)benzoïque ;
 - le naphthalène et ses dérivés mono- ou poly-substitués, ces derniers étant de préférence sélectionnés dans le groupe comprenant : le 2-vinylnaphthalène, le 1-vinylnaphthalène ;
 - l'anthracène et ses dérivés mono- ou poly-substitués, ces derniers étant de 15 préférence sélectionnés dans le groupe comprenant: le 9-vinylanthracène ;
 - la pyridine et ses dérivés mono- ou poly-substitués, ces derniers étant de préférence sélectionnés dans le groupe comprenant : la 4-vinylpyridine, la 2-vinylpyridine ;
 - un acrylamide et ses dérivés mono- ou poly-substitués, ces derniers étant de 20 préférence sélectionnés dans le groupe comprenant : l'acrylamide, l'acrylamide de N,N-diméthyl, l'acrylamide de N,N-diisopropyle, l'acrylamide de N-hydroxyéthyle ;
 - l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, leurs sels et leurs dérivés mono- ou 25 poly-substitués, ces derniers étant de préférence sélectionnés dans le groupe comprenant : les acrylates d'alkyle de 1 à 10C, les méthacrylates d'alkyle de 1 à 10C, l'acide acrylique.
5. EPS selon l'une au moins des revendications précédentes caractérisé en ce que le plastifiant 1.3 est choisi parmi le groupe comprenant :
- 30 - les éthers, en particulier les alkylènes-glycols, et, plus spécifiquement le tétraéthylène glycol diméthyléther (TEGDME), le triéthylène glycol diméthyléther (TrEGDME) le diéthylène glycol diméthyléther (DEGDME), triéthylène glycol dibutyléther (TEGDME), Dipropylène glycol diméthyle éther (DPGDME) ;
 - les carbonates, en particulier les carbonates linéaires tels que le diméthylcarbonate 35 (DMC), l'éthyl méthyl carbonate (EMC), le diéthylcarbonate (DEC) et les carbonates cycliques tels l'éthylène carbonate (EC), le vinylène carbonate (VC), le propylène carbonate (PC), et le fluoro éthylène carbonate (FEC) ;
 - les nitriles et en particulier le succinonitrile ;

- les lactones et en particulier le γ -butyrolactone ;
 - et leurs mélanges.
- 5 6. EPS selon l'une au moins des revendications précédentes caractérisé en ce qu'il comprend :
- au moins un amorceur thermique, de préférence choisi dans le groupe comprenant les peroxydes, les hydroperoxydes, les nitriles et leur mélanges, et, plus préférentiellement encore, dans le groupe comprenant le peroxyde de benzoyle, le peroxyde de cumyle et leurs mélanges ;
- 10 → et/ou au moins un amorceur photochimique, de préférence choisi parmi les cétones de phényle et leurs mélanges, le 2-Hydroxy-4'-(2-hydroxyethoxy)-2-methylpropiophénone étant particulièrement préféré.
- 15 7. EPS selon l'une au moins des revendications précédentes caractérisé par une nano-séparation entre au moins une phase comprenant les blocs A et au moins une phase comprenant le bloc B, la fraction volumique du bloc A étant comprise entre 15 % et 40 %, de préférence entre 15 % et 35 %, plus préférentiellement encore entre 20 % et 30 %, par rapport au volume total du copolymère.
- 20 8. EPS selon l'une au moins des revendications précédentes, caractérisé par une nano-séparation entre au moins une phase comprenant le ou les blocs A et au moins une phase comprenant le bloc B, la période de la nano-séparation étant sensiblement comprise entre 20,5 nm et 41 nm.
- 25 9. EPS selon l'une au moins des revendications précédentes caractérisé en ce que le bloc B et le plastifiant 1.3 forment un mélange homogène.
- 30 10. EPS selon l'une au moins des revendications précédentes caractérisé par une conductivité ionique à 40°C supérieure ou égale à 1.10^{-4} , de préférence à 3.10^{-4} , et, plus préférentiellement encore à $4,6 \pm 0,5 \cdot 10^{-4}$ S/cm et par un module de Young (en MPa, à 40°C, et pour un % massique de bloc B compris entre 10 et 40 % dans le tribloc ABA 1.1) supérieur ou égal à 0,05, de préférence à 0,1, et, plus préférentiellement encore à 0,30.
- 35 11. Procédé de préparation d'un EPS selon l'une au moins des revendications 1 à 10 caractérisé qu'il consiste essentiellement à :
- (i) Mettre en œuvre ou synthétiser le copolymère tribloc ABA 1.1, de préférence :
 - (i).1- par polycondensation, d'une part, de sous-blocs B de masse molaire avantageusement comprise entre 0,5 et 5 kg.mol^{-1} , et, mieux encore, entre 1 et 3

- kg.mol⁻¹, et, d'autre part, d'au moins un précurseur de segments insaturés, de préférence alcénylés, ce précurseur étant préférablement un halogéno-alcène ;
- (i).2- puis par polymérisation radicalaire avec les motifs récurrents des blocs A ;
- 5 (ii) Doper les produits obtenus à l'étape (i) en les mélangeant avec au moins un sel électrolyte 1.2 en solution ;
- (iii) Eventuellement ajouter au moins un amorceur, de préférence au moins un photo amorceur et/ou au moins un thermo-amorceur ;
- (iv) Eventuellement mettre en forme le mélange obtenu à l'étape (ii) ;
- 10 (v) Eventuellement élimination au moins partielle du (ou des) solvants présent(s) dans le mélange, en particulier le solvant mis en œuvre pour la solution de sel électrolyte 1.2 de l'étape (ii) ;
- (vi) Eventuellement faire réticuler, par activation thermique, à une température supérieure ou égale à (en °C et dans un ordre croissant de préférence): 60 ; 70 ; 80 ; 90 ; 100; idéalement comprise entre 80 et 120°C ; et/ou par activation actinique, en
- 15 particulier sous UV ;
- (vii) Incorporer le plastifiant 1.3.
12. Accumulateur électrochimique comprenant un électrolyte et des électrodes dont l'une au moins comporte, de préférence, du lithium métallique et dont au moins une autre contient,
- 20 de préférence, au moins un composé d'insertion du lithium, caractérisé en ce qu'au moins un EPS selon l'une au moins des revendications 1 à 10, est présent dans l'électrolyte et/ou dans au moins l'une des électrodes.
13. Electrode pour dispositif électrochimique caractérisée en ce qu'elle comprend au moins un
- 25 EPS selon l'une au moins des revendications 1 à 10.

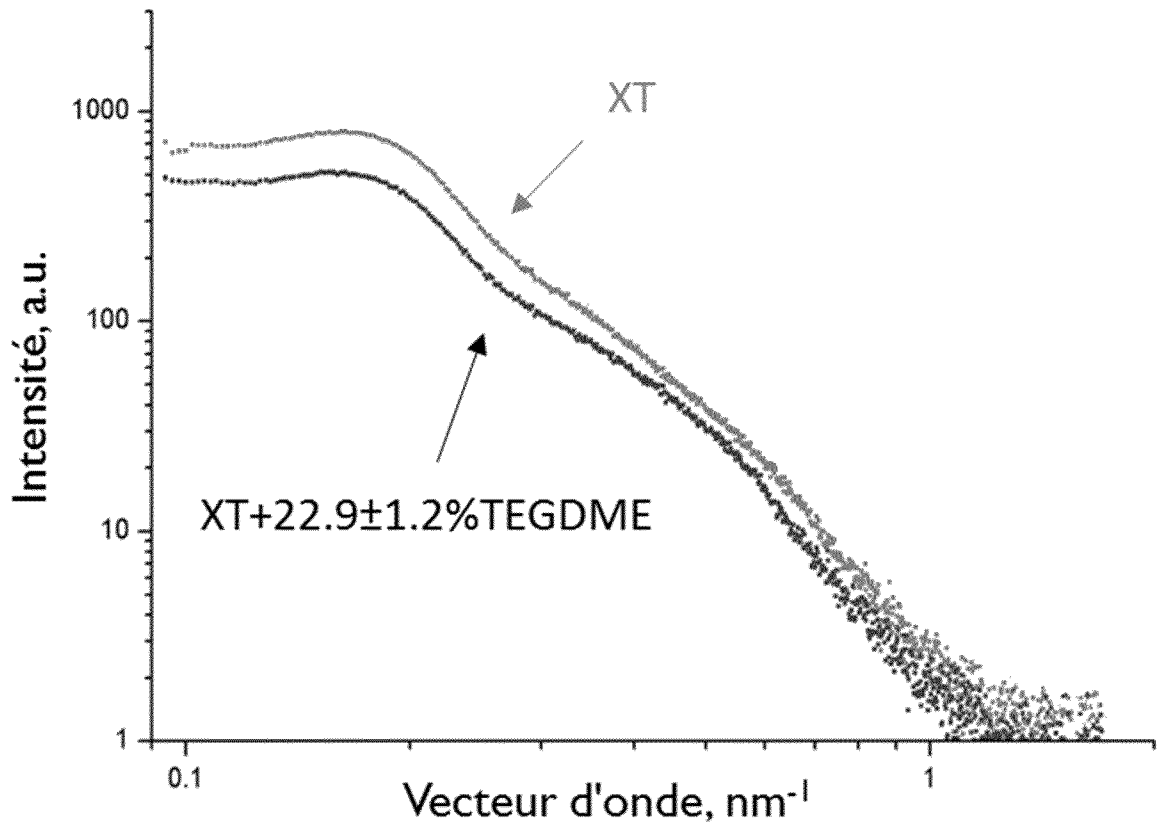


FIG.1

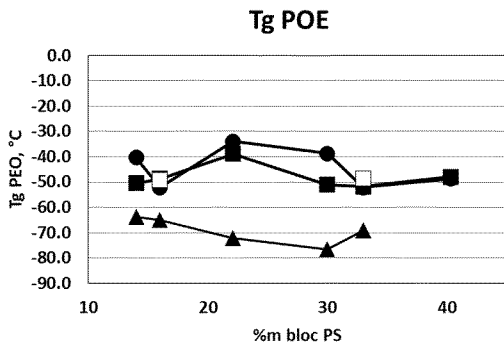


FIG.2A

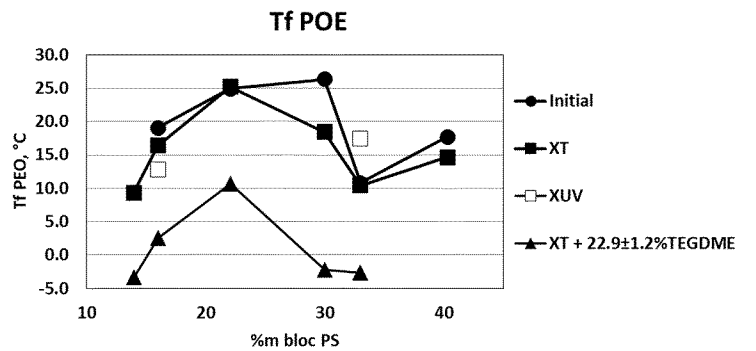


FIG.2B

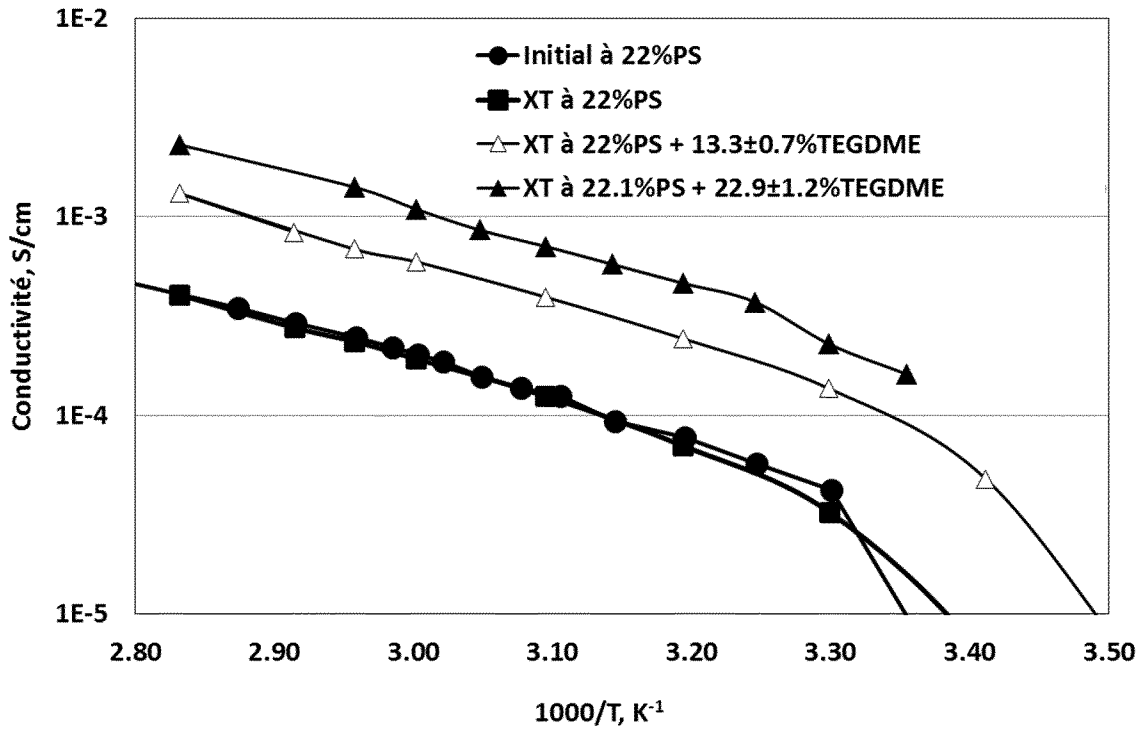


FIG.3

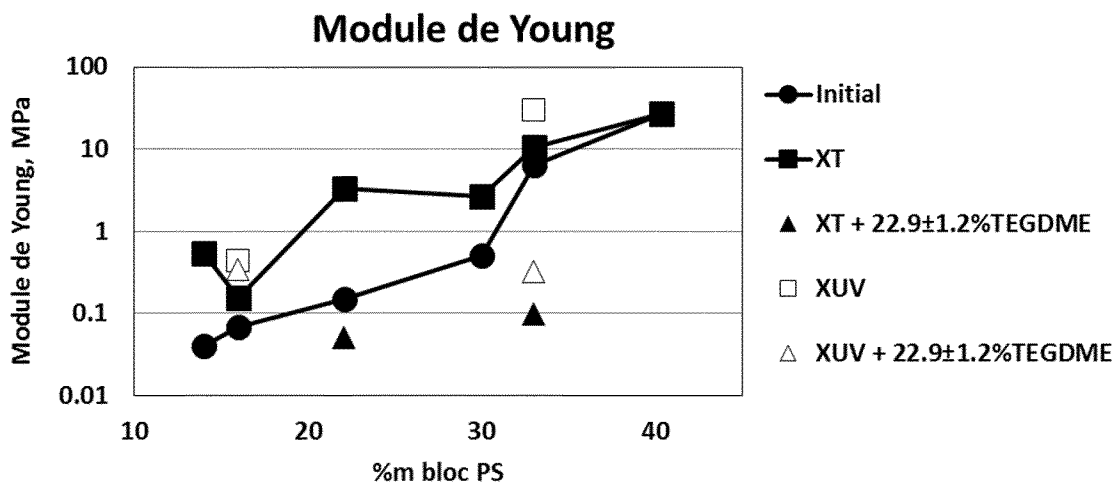


FIG.4

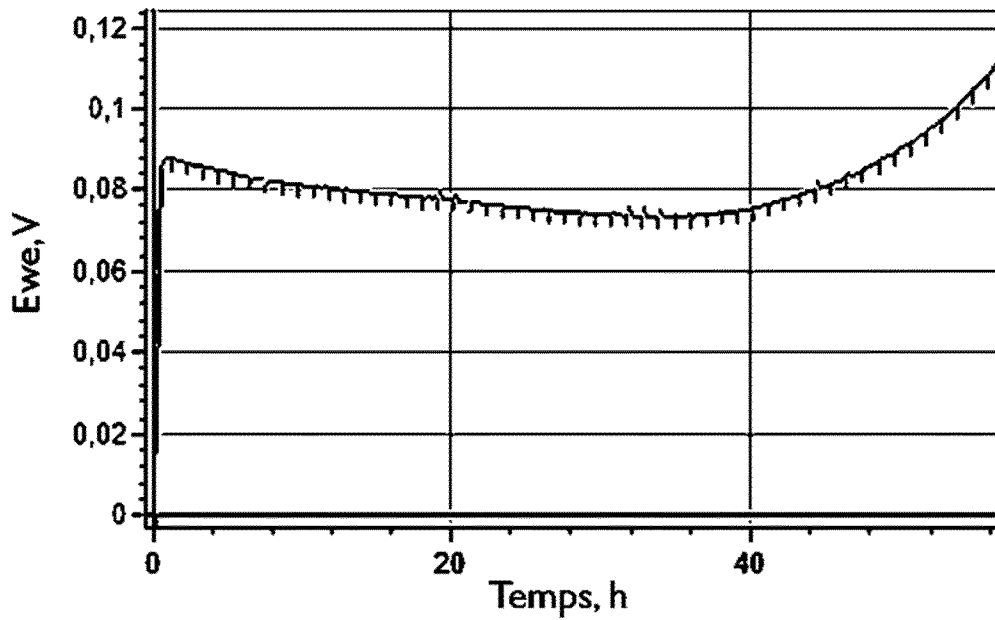


FIG.5

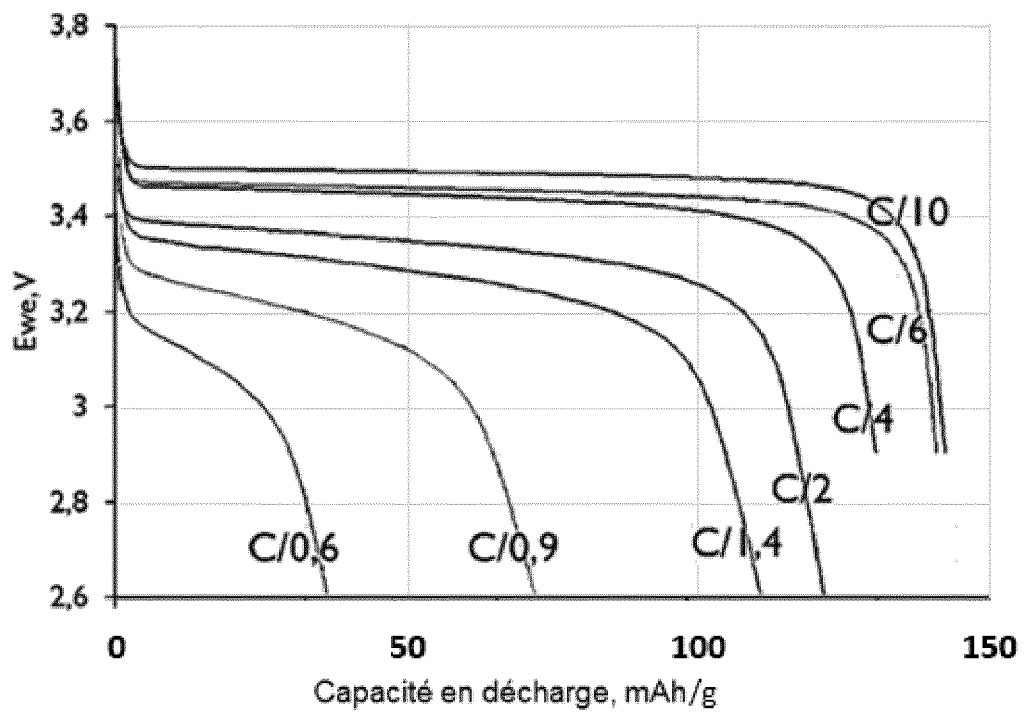


FIG.6

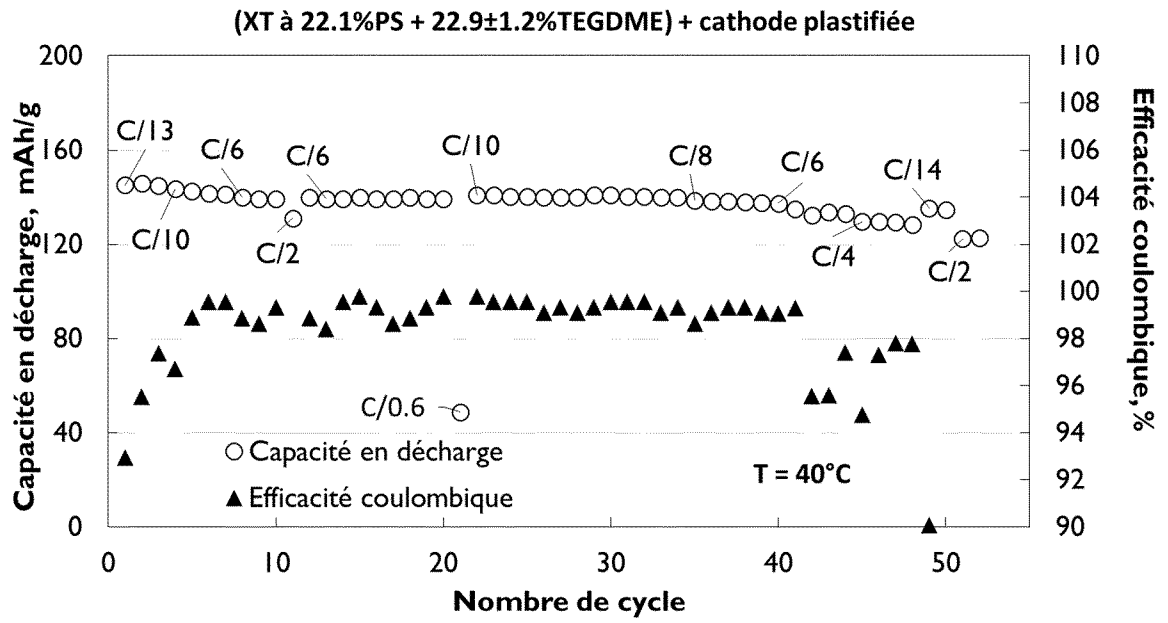


FIG.7

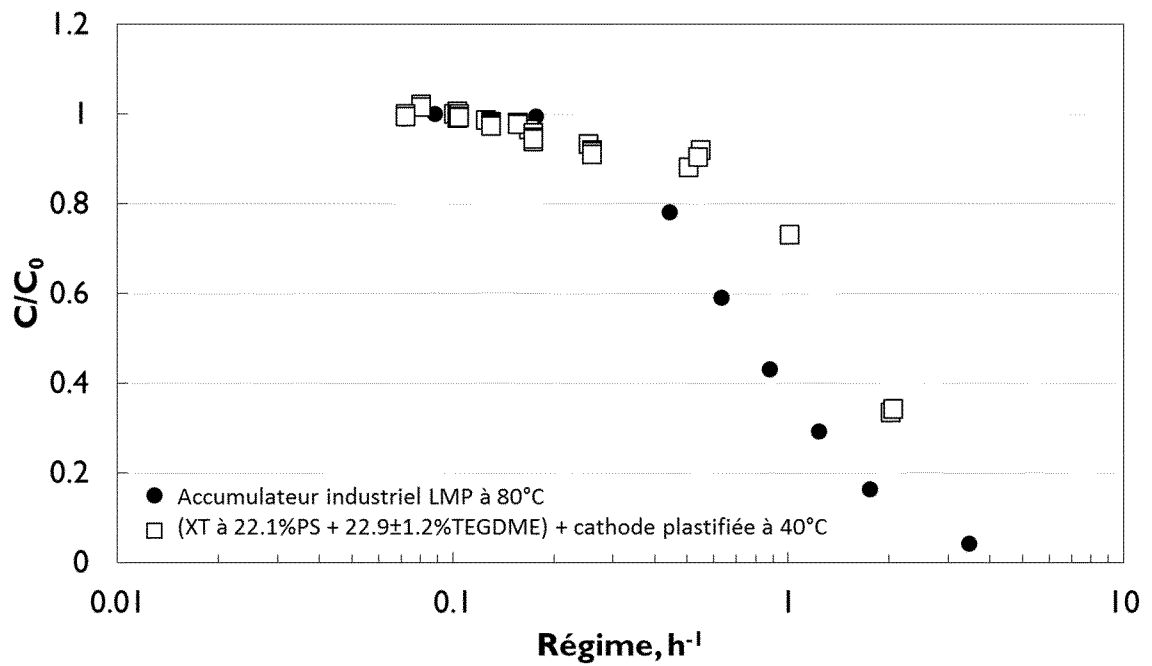
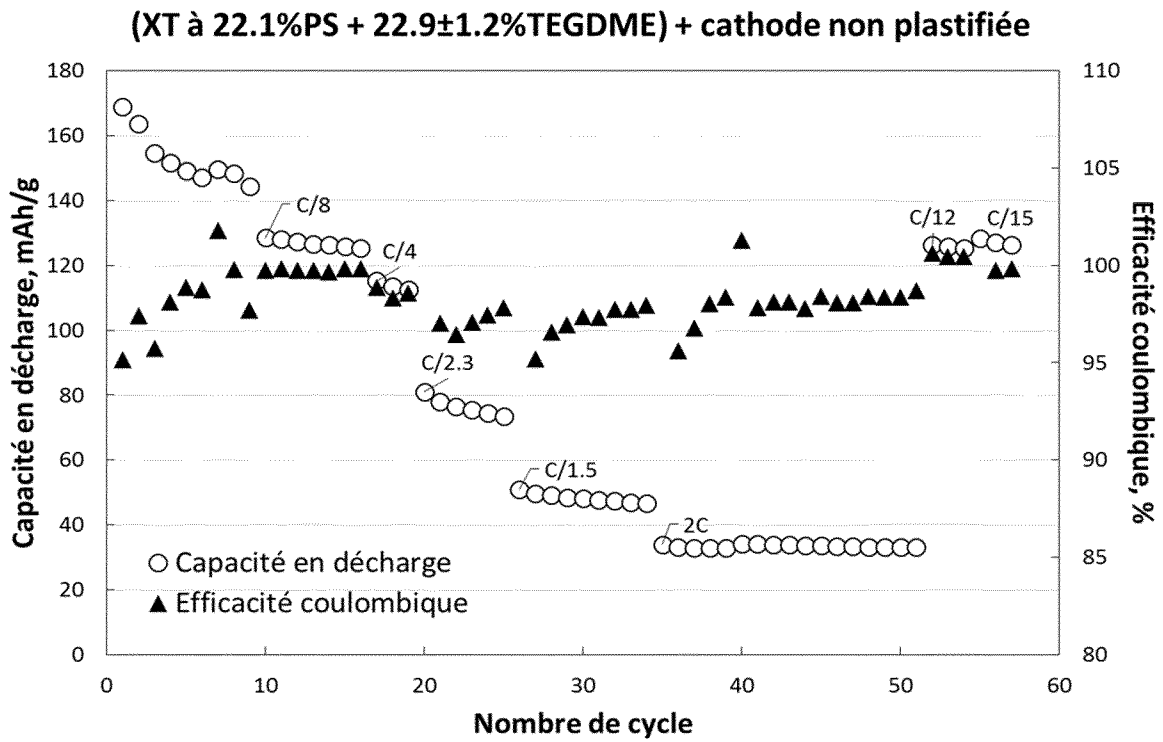
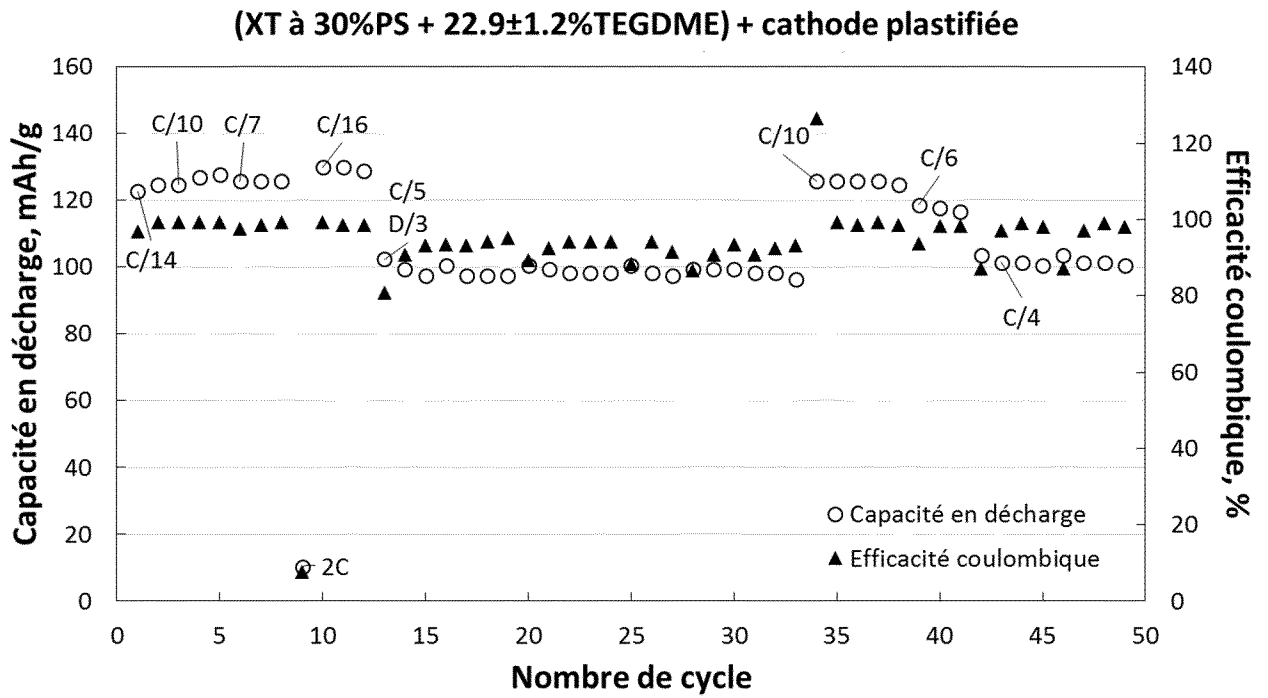


FIG.8



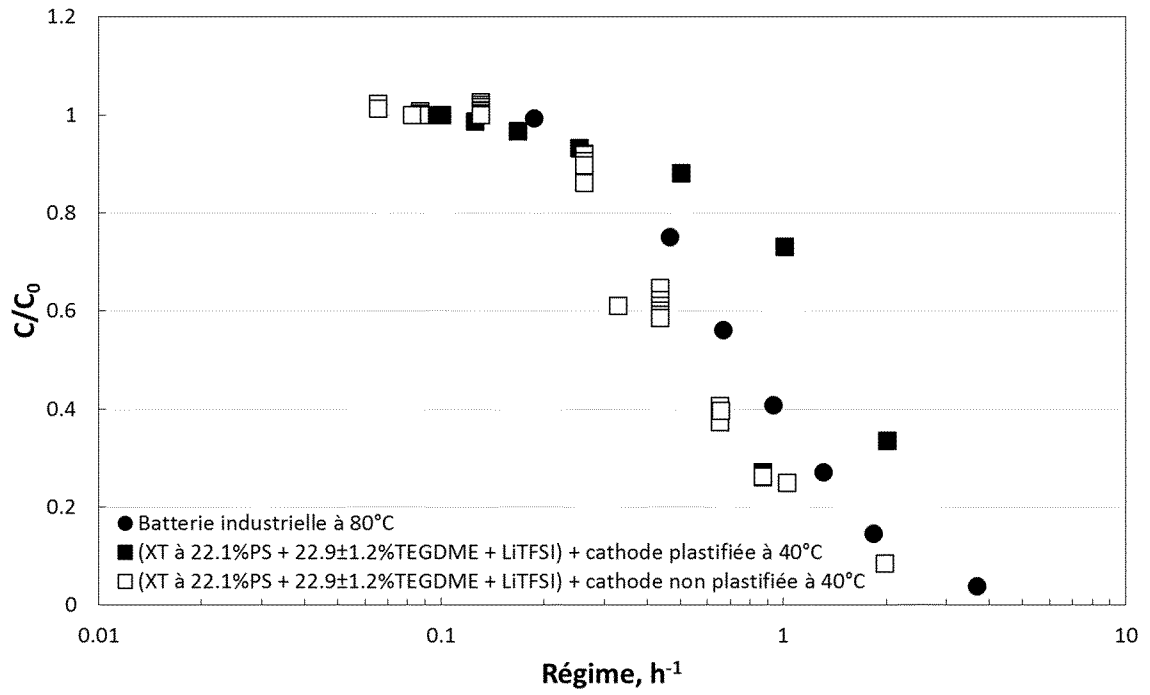


FIG.11

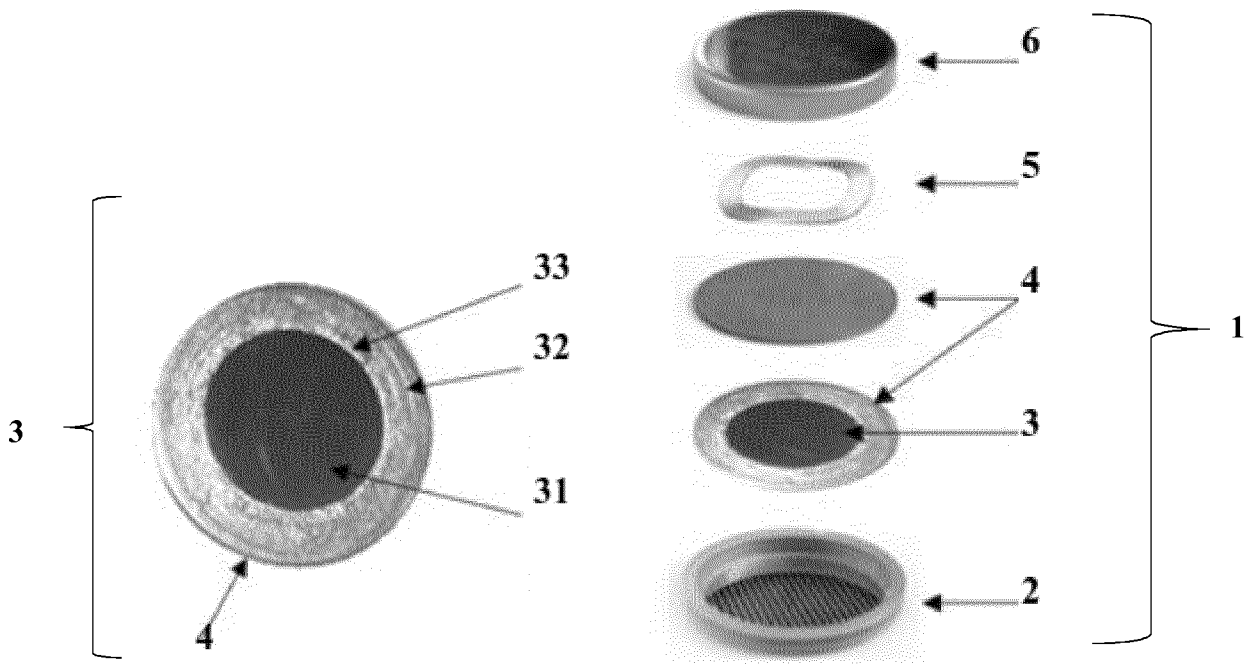


FIG.12B

FIG.12A

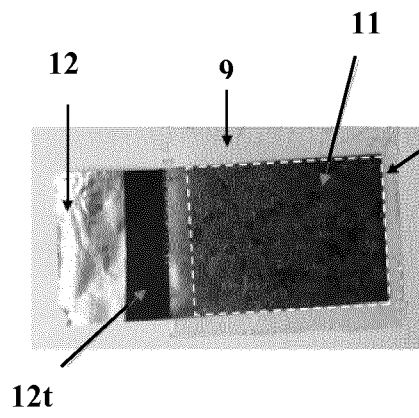


FIG.13A

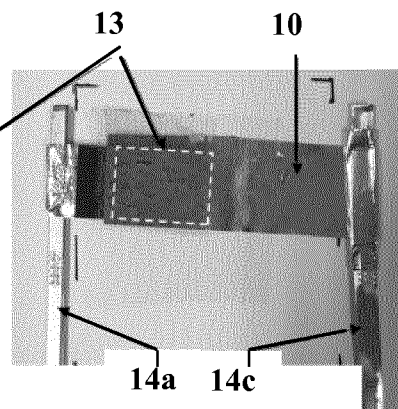


FIG.13B

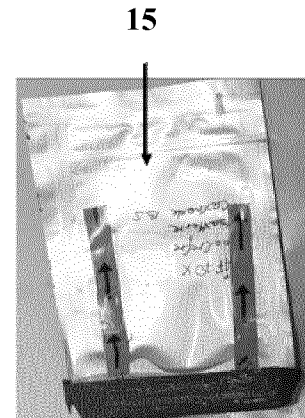


FIG.13C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2019/066376

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
H01M 4/62 (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 A	FR 2899235 A1 (ARKEMA SA [FR]) 05 October 2007 (2007-10-05) page 21, line 11 - line 14 page 21, line 18 - line 33 page 22, line 16 - line 23 claims 1-28	1-12 13
X A	WO 2017005903 A1 (DSM IP ASSETS BV [NL]) 12 January 2017 (2017-01-12) claims 1-17	1-3,5,7,8,12,13 4,6,9-11
X	LASSAGNE A ET AL. "New approach to design solid block copolymer electrolytes for 40°C lithium metal battery operation" <i>ELECTROCHIMICA ACTA, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, BARKING, GB</i> , Vol. 238, 02 April 2017 (2017-04-02), pages 21-29 DOI: 10.1016/J.ELECTACTA.2017.03.221 ISSN: 0013-4686, XP085007358 page 22 - page 24	1-12
A	US 2002192561 A1 (NOH HYEONG-GON [KR]) 19 December 2002 (2002-12-19) the whole document	1-13
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 17 July 2019		Date of mailing of the international search report 26 July 2019
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
Information on patent family members

International application No.

PCT/EP2019/066376

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
FR	2899235	A1	05 October 2007	BR	PI0708844	A2	14 June 2011
				CN	101466750	A	24 June 2009
				EP	2001917	A1	17 December 2008
				FR	2899235	A1	05 October 2007
				JP	5265516	B2	14 August 2013
				JP	2009531820	A	03 September 2009
				KR	20090015036	A	11 February 2009
				US	2010221614	A1	02 September 2010
				WO	2007113236	A1	11 October 2007
				<hr/>			
WO	2017005903	A1	12 January 2017	CN	107851761	A	27 March 2018
				EP	3320573	A1	16 May 2018
				JP	2018528567	A	27 September 2018
				KR	20180027554	A	14 March 2018
				US	2018205117	A1	19 July 2018
				WO	2017005903	A1	12 January 2017
<hr/>							
US	2002192561	A1	19 December 2002	CN	1381911	A	27 November 2002
				JP	4482265	B2	16 June 2010
				JP	2002359005	A	13 December 2002
				KR	20020078660	A	19 October 2002
				US	2002192561	A1	19 December 2002
				US	2005238962	A1	27 October 2005

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2019/066376

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. H01M4/62 H01M10/052 H01M10/0565 ADD.				
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB				
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) H01M				
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche				
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal				
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS				
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées		
X	FR 2 899 235 A1 (ARKEMA SA [FR]) 5 octobre 2007 (2007-10-05)	1-12		
A	page 21, ligne 11 - ligne 14 page 21, ligne 18 - ligne 33 page 22, ligne 16 - ligne 23 revendications 1-28	13		
X	WO 2017/005903 A1 (DSM IP ASSETS BV [NL]) 12 janvier 2017 (2017-01-12)	1-3,5,7, 8,12,13		
A	revendications 1-17	4,6,9-11		
	----- -/--			
<table border="0" style="width: 100%;"> <tr> <td style="width: 50%; vertical-align: top;"> <input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents </td> <td style="width: 50%; vertical-align: top;"> <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe </td> </tr> </table>			<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents	<input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe
<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents	<input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe			
* Catégories spéciales de documents cités:				
"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée		"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 17 juillet 2019		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 26/07/2019		
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Götz, Heide		

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	LASSAGNE A ET AL: "New approach to design solid block copolymer electrolytes for 40°C lithium metal battery operation", ELECTROCHIMICA ACTA, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, BARKING, GB, vol. 238, 2 avril 2017 (2017-04-02), pages 21-29, XP085007358, ISSN: 0013-4686, DOI: 10.1016/J.ELECTACTA.2017.03.221 page 22 - page 24	1-12
A	----- US 2002/192561 A1 (NOH HYEONG-GON [KR]) 19 décembre 2002 (2002-12-19) le document en entier -----	1-13

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2019/066376

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2899235	A1	05-10-2007	BR PI0708844	A2 14-06-2011
			CN 101466750	A 24-06-2009
			EP 2001917	A1 17-12-2008
			FR 2899235	A1 05-10-2007
			JP 5265516	B2 14-08-2013
			JP 2009531820	A 03-09-2009
			KR 20090015036	A 11-02-2009
			US 2010221614	A1 02-09-2010
			WO 2007113236	A1 11-10-2007

WO 2017005903	A1	12-01-2017	CN 107851761	A 27-03-2018
			EP 3320573	A1 16-05-2018
			JP 2018528567	A 27-09-2018
			KR 20180027554	A 14-03-2018
			US 2018205117	A1 19-07-2018
			WO 2017005903	A1 12-01-2017

US 2002192561	A1	19-12-2002	CN 1381911	A 27-11-2002
			JP 4482265	B2 16-06-2010
			JP 2002359005	A 13-12-2002
			KR 20020078660	A 19-10-2002
			US 2002192561	A1 19-12-2002
			US 2005238962	A1 27-10-2005
