



(51) Classification internationale des brevets :

H01M 10/056 (2010.01) H01M 4/36 (2006.01)
C09K 3/00 (2006.01) H01M 6/00 (2006.01)
H01M 4/06 (2006.01) H01M 10/0525 (2010.01)
H01M 4/13 (2010.01)

(72) Inventeurs : **ZHANG, Xuewei** ; 1827 Rue Balmoral, Saint-Hubert, Québec J4T 1B5 (CA). **DAIGLE, Jean-christophe** ; 270 Rue Cicot, St-Bruno-de-Montarville, Québec J3V 1V7 (CA). **KIM, Chisu** ; 422 Rue des Corbeaux, Longueuil, Québec J4G 2L8 (CA).

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/CA2022/050978

(74) Mandataire : **ROBIC S.E.N.C.R.L. / LLP** ; 630 Rene-Levesque Blvd W, 20th Floor, Montréal, Québec H3B 1S6 (CA).

(22) Date de dépôt international :

17 juin 2022 (17.06.2022)

(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, IQ, IR, IS, IT, JM, 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,

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

3,122,820 18 juin 2021 (18.06.2021) CA

(71) Déposant : **HYDRO-QUÉBEC** [CA/CA] ; 75 René-Lévesque Ouest, Montréal, Québec H2Z 1A4 (CA).

(54) Title: COMPOSITE MATERIAL COMPRISING A FLUORINATED AMIDE AND USES THEREOF IN ELECTROCHEMICAL CELLS

(54) Titre : MATÉRIAU COMPOSITE COMPRENANT UN AMIDE FLUORÉ ET UTILISATIONS DANS DES CELLULES ÉLECTROCHIMIQUES

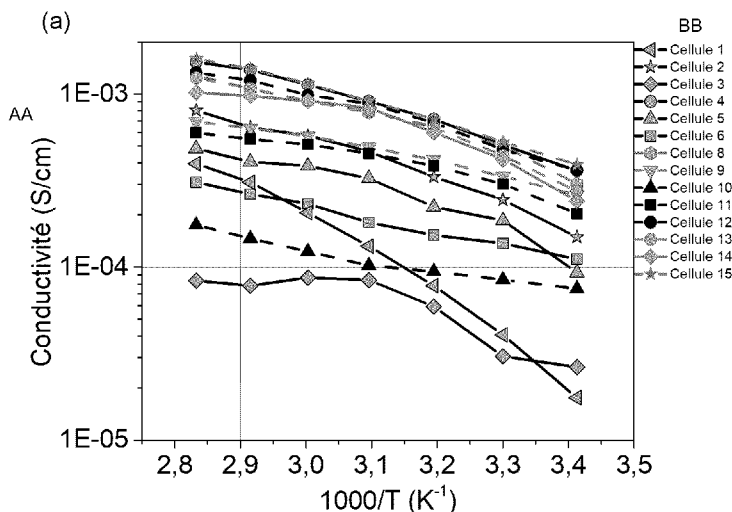


Figure 4

(57) Abstract: The present technology relates to a composite material comprising inorganic particles, a fluorinated amide compound and, optionally, an electrolyte polymer, a plasticizer and/or a salt, as well as to the method for preparing the composite material. Also disclosed are the solid electrolytes and electrode materials comprising the present composite material and their use in electrochemical cells and storage batteries containing them.

(57) Abrégé : La présente technologie concerne un matériau composite comprenant des particules inorganiques, un composé amide fluoré, et éventuellement un polymère d'électrolyte, un plastifiant et/ou un sel, de même que le procédé de préparation du matériau composite. Sont aussi décrits les électrolytes solides et matériaux d'électrodes comprenant le présent matériau composite et leurs utilisant dans des cellules électrochimiques et accumulateurs les contenant.



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

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

Publiée:

- avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))
- en noir et blanc ; la demande internationale telle que déposée était en couleur ou en échelle de gris et est disponible sur PATENTSCOPE pour téléchargement.

MATÉRIAU COMPOSITE COMPRENANT UN AMIDE FLUORÉ ET UTILISATIONS DANS DES CELLULES ÉLECTROCHIMIQUES

DEMANDE RELIÉE

La présente demande revendique la priorité, sous la loi applicable, de la demande
5 de brevet canadienne numéro 3,122,820 déposée le 18 juin 2021, le contenu de
laquelle est incorporé ici par référence dans son intégralité et à toutes fins.

DOMAINE TECHNIQUE

La présente demande se rapporte aux électrolytes composites polymère-
céramique comprenant un additif organique, à leurs procédés de fabrication et aux
10 cellules électrochimiques les comprenant.

ÉTAT DE LA TECHNIQUE

Les électrolytes polymères conducteurs d'ions lithium permettent le
développement de procédés de fabrication plus sécuritaires et abordables,
lesquels sont facilement mis à l'échelle pour des batteries d'état tout solide de
15 grand format (par exemple, voir le brevet américain numéro 6,903,174).
Cependant, la faible conductivité ionique limite son application à température
ambiante et se traduit par des taux de charge/décharge relativement faibles par
rapport aux batteries lithium-ion conventionnelles.

D'autre part, les électrolytes inorganiques solides sont des candidats prometteurs
20 pour les batteries à l'état solide, car ils fournissent une conductivité des ions lithium
plus élevée qui est comparable aux électrolytes liquides. De plus, la propriété de
conduction d'ion unique des électrolytes inorganiques permet une polarisation de
concentration plus faible à l'interface du lithium métallique et permet une charge
et une décharge de la batterie à vitesse élevée. Malgré sa conductivité ionique
25 élevée en phase de masse densifiée, les cellules complètes utilisant des
électrolytes solides de céramique souffrent de mauvaises performances
électrochimiques en raison d'une résistance d'interface significative aux joints de

grains des particules de céramique et entre les particules des électrodes composites constituées d'un mélange de particules de matériau actif, d'additif de carbone et d'électrolyte solide. Comme la conduction d'ions Li^+ doit être effectuée en mode particules à particules, les performances électrochimiques sont limitées par la mauvaise répartition des particules d'électrolyte solide ainsi que par l'existence de vide entre les particules.

Une revue récente de différents électrolytes de type composite, comprenant un polymère et de particules d'électrolyte solide, a été publiée par le groupe de S. Tang *et coll.* (*Adv. Energy Mater.*, 2021, 11, 2000802 (pages 1 à 29)). Afin d'améliorer la conductivité ionique, différents solvants organiques (tels que des esters de carbonates) et autres plastifiants (tels que la 1-propène-1,3-sultone, la glycérine, le tétraéthylèneglycol diméthyléther (TEGDME) ou l'hexafluoropropylène (HFP)) peuvent être ajoutés au composite. Ceux-ci peuvent cependant réduire la tenue mécanique, par exemple, s'ils sont présents en trop grande quantité. Des problèmes d'instabilité électrochimique peuvent aussi être rencontrés avec ces électrolytes composites, en particulier à l'interface entre la couche d'électrolyte et l'une des électrodes, par exemple une électrode de lithium métallique. En fait, selon Tang *et coll.*, malgré les progrès effectués au niveau des électrolytes composites, ceux-ci font toujours face à différents défis au niveau de la conductivité ionique, de la stabilité électrochimique et des interactions interfaciales.

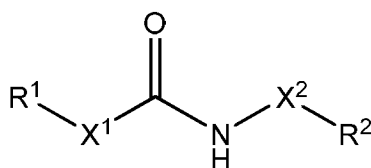
L'équipe de Zhu *et coll.* a aussi récemment décrit certaines stratégies pouvant être utilisées afin d'augmenter la conductivité ionique et la compatibilité interfaciale des électrolytes composites solides inorganiques-organiques (voir *Energy Storage Materials*, 2021, 36, 291-308). Parmi les stratégies d'augmentation de la conductivité ionique, on compte l'ajustement de la teneur en particules inorganiques, l'optimisation de la taille et de la morphologie des particules, l'orientation des particules inorganiques, la modification de la surface des particules inorganiques (comme avec la polydopamine, des silanes, etc.), ou l'ajout d'additifs comme des plastifiants sous forme de petites molécules (tels que

succinonitrile, TEGDME, etc.). Les stratégies d'amélioration de la compatibilité interfaciale des électrolytes composites solides décrites comprennent des configurations multicouches symétriques ou asymétriques, des interactions entre le polymère (comme la polycaprolactone) et les particules inorganiques, les
 5 mélanges de deux polymères différents (comme du poly(oxyde d'éthylène) (POE) et du poly(éthylène glycol) boronisé (BPEG)) avec les particules, etc.

Il existe donc un besoin constant pour le développement d'électrolytes solides comportant les avantages liés à ceux-ci de manière générale tout en améliorant au moins l'un des aspects mentionnés ci-haut.

10 SOMMAIRE

Selon un premier aspect, la présente technologie concerne un matériau composite comprenant des particules inorganiques, un composé fluoré, et éventuellement un polymère, le composé fluoré étant de Formule I :



Formule I

dans laquelle :

R^1 et R^2 sont choisis indépendamment à chaque occurrence parmi un groupe C_{1-8} alkyle linéaire ou ramifié éventuellement substitué, un groupe C_{3-8} cycloalkyle éventuellement substitué, un groupe C_6 aryle éventuellement
 20 substitué, un groupe C_{3-8} hétérocycloalkyle éventuellement substitué, et un groupe C_{5-6} hétéroaryle éventuellement substitué;

X^1 est choisi parmi O et NH ou X^1 est absent;

X^2 est choisi parmi $\text{C}(\text{O})$, $\text{S}(\text{O})_2$, et $\text{Si}(\text{R}^3\text{R}^4)$, où R^3 et R^4 sont
 25 indépendamment à chaque occurrence un groupe C_{1-8} alkyle linéaire ou ramifié éventuellement substitué, ou X^2 est absent;

dans laquelle au moins l'un de R^1 , R^2 , R^3 et R^4 est un groupe substitué par un ou plusieurs atome(s) de fluor.

Selon un mode de réalisation, X^1 est absent et X^2 est choisi parmi $C(O)$, $S(O)_2$, et $Si(R^3R^4)$, ou X^1 est choisi parmi O et NH et X^2 est absent, ou encore X^1 et X^2 sont
5 tous deux absents.

Selon un autre mode de réalisation, R^1 est un groupe substitué par un ou plusieurs atome(s) de fluor, par exemple, R^1 peut être un groupe perfluoré. Dans un mode de réalisation, R^1 est un groupe C_{1-8} alkyle linéaire ou ramifié, ou un groupe C_{1-4} alkyle linéaire ou ramifié, ou un groupe C_{1-2} alkyle.

10 Dans certains modes de réalisation, R^2 est un groupe substitué par un ou plusieurs atome(s) de fluor, par exemple, R^2 peut être un groupe perfluoré. Selon un mode de réalisation, R^2 est un groupe C_{1-8} alkyle linéaire ou ramifié, ou un groupe C_{1-4} alkyle linéaire ou ramifié, ou un groupe C_{1-2} alkyle. Alternativement, R^2 est un groupe C_{3-8} cycloalkyle éventuellement substitué, ou un groupe C_{3-6} cycloalkyle
15 éventuellement substitué, ou un groupe C_{5-6} cycloalkyle éventuellement substitué.

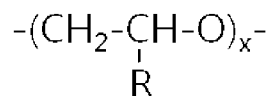
Dans certains modes de réalisation, le composé fluoré est choisi parmi les composés *N*-méthyltrifluoroacétamide (NMTFAm), *N*-méthylpentapropionamide (NMPPPA), *N*-cyclopentyltrifluoroacétamide (NCPTFAm), *N*-trifluorométhylsulfonyl trifluoroacétamide (NTFMSTFAm), *N*-triméthylsilyl
20 trifluoroacétamide (NTMSTFAm), et bistrifluoroacétamide (BTFAm).

Dans un mode de réalisation, la concentration du composé dans le matériau composite se situe dans l'intervalle de 1% à 90% en poids, ou de 1% à 70% en poids, ou de 1% à 50% en poids, ou de 1% à 40% en poids, ou de 5% à 30% en poids, ou de 10% à 25% en poids, ou de 15% à 20% en poids.

25 Dans un autre mode de réalisation, le polymère est présent et peut être un polymère aprotique réticulé et/ou un polymère ramifié, de préférence de type multibranche. Selon un mode réalisation, le polymère comprend au moins un segment polymère choisi parmi les segments conducteurs ioniques polyéther,

polythioéther, polyester, polythioester, polycarbonate, polythiocarbonate, polyimide, polysulfonimide, polyamide, polysulfonamide, polyphosphazène, et les segments non-conducteurs ioniques polyacrylate, polyméthacrylate, polystyrène, polysiloxane, polyuréthane, polyéthylène, polypropylène, ou un copolymère ou
 5 combinaison de deux ou plus de ceux-ci.

Selon un autre mode de réalisation, le polymère comprend au moins un segment polymère comprenant un copolymère à blocs avec au moins deux unités répétitives différentes afin de réduire la cristallinité du polymère réticulé, par exemple, le segment polymère comprenant, avant réticulation, un copolymère à
 10 blocs comprenant au moins un segment solvatant d'ion de métal alcalin ou alcalino-terreux et un segment réticulable comprenant des unités réticulables. Selon un mode de réalisation, le segment solvatant d'ion de métal alcalin ou alcalino-terreux est choisi parmi les homo- et copolymères comprenant des unités répétitives de Formule II:



15

Formule II

dans laquelle,

R est choisi parmi H, C₁-C₁₀alkyle, et $-(\text{CH}_2-\text{O}-\text{R}_a\text{R}_b)$;

R_a est $(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_y$; et

20 R_b est un groupement C₁-C₁₀alkyle.

Dans un mode de réalisation, les unités réticulables comprennent des groupements fonctionnels choisis parmi les acrylates, méthacrylates, allyles, vinyles, hydroxydes, époxydes, aldéhydes, acides carboxyliques, halophényles, halobenzyles, alcynes, azides, amines, thiols et l'une de leurs combinaisons.

25 Dans certains modes de réalisations, le polymère est présent dans le matériau composite à une concentration située dans l'intervalle de de 1% à 80% en poids, de 5% à 70% en poids, ou 10% à 50% en poids, ou de 20% à 40% en poids.

Selon un autre mode de réalisation, les particules inorganiques comprennent un composé inorganique de type amorphe, céramique ou vitrocéramique, par exemple, oxyde, sulfure ou oxysulfure. De préférence, le composé inorganique de type amorphe, céramique ou vitrocéramique est un oxyde. Dans un autre mode

5 de réalisation, les particules inorganiques comprennent une céramique choisie parmi Al_2O_3 , $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$, $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$, $x\text{MgO} \cdot y\text{B}_2\text{O}_3 \cdot z\text{H}_2\text{O}$, TiO_2 , ZrO_2 , ZnO , Ti_2O_3 , SiO_2 , Cr_2O_3 , CeO_2 , B_2O_3 , B_2O , $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$, LLTO, LLZO, LAGP, LATP, Fe_2O_3 , BaTiO_3 , $\gamma\text{-LiAlO}_2$, tamis moléculaires et zéolites (par exemple, d'aluminosilicate, de silice mésoporeuse), céramiques de sulfures (comme $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$),
 10 vitrocéramiques (tel que LIPON, etc.), et autres céramiques, ainsi que leurs combinaisons. De préférence, la céramique est choisie parmi Al_2O_3 , $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$, $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$, $x\text{MgO} \cdot y\text{B}_2\text{O}_3 \cdot z\text{H}_2\text{O}$, TiO_2 , ZrO_2 , ZnO , Ti_2O_3 , SiO_2 , Cr_2O_3 , CeO_2 , B_2O_3 , B_2O , $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$, LLTO, LLZO, LAGP, LATP, Fe_2O_3 , BaTiO_3 , $\gamma\text{-LiAlO}_2$, tamis moléculaires et zéolites (par exemple, d'aluminosilicate, de silice mésoporeuse),
 15 vitrocéramiques (tel que LIPON, etc.), ainsi que leurs combinaisons.

Selon un mode de réalisation, les particules inorganiques sont sous forme de particules sphériques, en bâtonnets, en aiguilles, en nanotubes, ou l'une de leurs combinaisons.

Selon un mode de réalisation, les particules inorganiques comprennent un
 20 composé choisi parmi les composés de formule $\text{Li}_{1+z}\text{Al}_z\text{M}_{2-z}(\text{PO}_4)_3$, où M est Ti, Ge ou une combinaison de ceux-ci, et $0 < z < 1$, par exemple, z pouvant se situer dans l'intervalle de 0,1 à 0,9, ou de 0,3 à 0,7, ou de 0,2 à 0,4.

Dans une autre mode de réalisation, lequel les particules inorganiques comprennent un composé choisi parmi les composés de formules $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{M}^x\text{O}_{12}$ et $\text{Li}_{3y}\text{La}_{(2/3)-y}\text{Ti}_{1-y'}\text{M}^y\text{O}_3$ dans lesquelles M^x est choisi parmi Al, Ga, Ta, Fe, et Nb; M^y est choisi parmi Ba, B, Al, Si et Ta; x est tel que $0 \leq x \leq 1$; y est tel que $0 < y < 0,67$; et y' est tel que $0 \leq y' < 1$. Par exemple, x peut se situer dans l'intervalle de 0 à 0,5, ou x est zéro et M^x est absent.

Selon un mode de réalisation, la teneur en particules inorganiques se situe dans l'intervalle de 1% à 95% en poids, ou de 5% à 90% en poids, ou de 5% à 80% en poids, ou de 5% à 70% en poids, ou de 5% à 60% en poids, ou de 5% à 50% en poids, ou de 5% à 40% en poids, ou de 5% à 25% en poids, ou de 5% à 15% en poids.

Selon un autre mode de réalisation, le matériau composite comprend le polymère et en outre un agent plastifiant. Par exemple, l'agent plastifiant peut être choisi parmi les liquides de types diéthers de glycols (tel le tétraéthylène glycol diméthyléther (TEGDME)), esters de carbonates, liquides ioniques, et autres similaires. Dans un mode de réalisation, l'agent plastifiant peut être présent dans le matériau composite à une concentration située dans l'intervalle de 0,1% à 50% en poids, ou de 10% à 50% en poids, ou de 20% à 40% en poids.

Selon un autre mode de réalisation, le matériau composite comprend en outre un sel. Par exemple, le sel peut comprendre un cation d'un métal alcalin ou alcalino-terreux, de préférence un métal alcalin (de préférence Li), et un anion choisi parmi les anions hexafluorophosphate (PF_6^-), bis(trifluorométhanesulfonyl)imidure (TFSI^-), bis(fluorosulfonyl)imidure (FSI^-), (fluorosulfonyl)(trifluorométhanesulfonyl)imidure ($(\text{FSI})(\text{TFSI})^-$), 2-trifluorométhyl-4,5-dicyanoimidazolate (TDI^-), 4,5-dicyano-1,2,3-triazolate (DCTA^-), bis(pentafluoroéthylsulfonyl)imidure (BETI^-), difluorophosphate (DFP^-), tétrafluoroborate (BF_4^-), bis(oxalato)borate (BOB^-), nitrate (NO_3^-), chlorure (Cl^-), bromure (Br^-), fluorure (F^-), perchlorate (ClO_4^-), hexafluoroarsénate (AsF_6^-), trifluorométhanesulfonate (SO_3CF_3^-) (Tf), fluoroalkylphosphate [$\text{PF}_3(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3^-$] (FAP $^-$), tétrakis(trifluoroacétoxy)borate [$\text{B}(\text{OCOCF}_3)_4^-$] (TFAB $^-$), bis(1,2-benzènediolato(2-)-O,O')borate [$\text{B}(\text{C}_6\text{O}_2)_2^-$] (BBB $^-$), difluoro(oxalato)borate ($\text{BF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)^-$) (FOB $^-$), un anion de formule $\text{BF}_2\text{O}_4\text{R}_x^-$ (où $\text{R}_x = \text{C}_{2-4}\text{alkyle}$), et l'une de leurs combinaisons, par exemple LiTFSI ou LiFSI .

Selon un deuxième aspect, le présent document concerne un électrolyte solide comprenant une couche du matériau composite tel qu'ici défini.

Selon un troisième aspect, la présente technologie concerne une cellule électrochimique comprenant une électrode négative, une électrode positive, et un électrolyte solide, dans laquelle au moins l'une de l'électrode positive, l'électrode négative et l'électrolyte comprend un matériau composite tel qu'ici défini. Selon un mode de réalisation, la cellule électrochimique comprend une électrode négative, une électrode positive, et un électrolyte solide, dans laquelle l'électrolyte solide est tel qu'ici défini. Selon un autre mode de réalisation, l'électrolyte solide est tel qu'ici défini et au moins l'une de l'électrode négative et l'électrode positive comprend un matériau composite tel qu'ici défini.

Selon un mode de réalisation, l'électrode positive comprend un matériau d'électrode positive éventuellement sur un collecteur de courant, dans laquelle le matériau d'électrode positive comprend un matériau électrochimiquement actif d'électrode positive. Selon un autre mode de réalisation, le matériau électrochimiquement actif d'électrode positive est choisi parmi les phosphates de métaux, les phosphates de métaux lithiés, les oxydes de métaux, et les oxydes de métaux lithiés. Selon encore un autre mode de réalisation, le matériau électrochimiquement actif d'électrode positive est $\text{LiM}'\text{PO}_4$ où M' est Fe, Ni, Mn, Co, ou une combinaison de ceux-ci, LiV_3O_8 , $\text{V}_2\text{O}_5\text{F}$, LiV_2O_5 , LiMn_2O_4 , $\text{LiM}''\text{O}_2$, où M'' est Mn, Co, Ni, ou une combinaison de ceux-ci (tel que le NMC, $\text{LiMn}_x\text{Co}_y\text{Ni}_z\text{O}_2$ avec $x+y+z = 1$), $\text{Li}(\text{NiM}''')\text{O}_2$ (où M''' est Mn, Co, Al, Fe, Cr, Ti, Zr, ou une combinaison de ceux-ci), du soufre, du sélénium ou de l'iode élémentaire, du fluorure de fer(III), du fluorure de cuivre(II), de l'iodure de lithium, des matériaux actifs à base de carbone comme le graphite, des matériaux actifs de cathode organique (comme le polyimide, poly(2,2,6,6-tetramethylpiperidinyloxy-4-yl methacrylate) (PTMA), pérylène-3,4,9,10-tétracarboxylate de tétra-lithium (PTCLi_4), dianhydride naphthalène-1,4,5,8-tétracarboxylique (NTCDA), dianhydride pérylène-3,4,9,10-tétracarboxylique (PTCDA), dicarboxylates π -conjugués, et anthraquinone), ou une combinaison de deux ou plus de ces matériaux lorsqu'ils sont compatibles entre eux.

Selon un mode de réalisation, le matériau électrochimiquement actif d'électrode positive est sous forme de particules éventuellement enrobées (par exemple, de polymère, de céramique, de carbone ou d'une combinaison de deux ou plus de ceux-ci).

- 5 Selon un autre mode de réalisation, le matériau d'électrode positive comprend en outre un matériau conducteur électronique, par exemple, comprenant au moins l'un des noirs de carbone (par exemple, Ketjenblack TM ou Super PTM), noirs d'acétylène (par exemple, noir Shawinigan en noir DenkaTM), graphite, graphène, fibres ou nanofibres de carbone (par exemple, les fibres de carbone formées en
- 10 phase gazeuse (VGCFs)), les nanotubes de carbone (par exemple, mono-parois (SWNT), multi-parois (MWNT)) ou les poudres de métaux.

Dans certains modes de réalisation, le matériau d'électrode positive comprend en outre un liant, par exemple, le liant est un polymère tel que défini ci-dessus, ou un liant choisi parmi les liants de type caoutchouc (tels que SBR (caoutchouc styrène-butadiène), NBR (caoutchouc acrylonitrile-butadiène), HNBR (NBR hydrogéné),

15 CHR (caoutchouc d'épichlorohydrine), ACM (caoutchouc d'acrylate)), ou des liants de type polymères fluorés (tels que PVDF (fluorure de polyvinylidène), PTFE (polytétrafluoroéthylène), et leurs combinaisons), comprenant éventuellement un additif comme le CMC (carboxyméthylcellulose). Selon d'autres modes de

20 réalisation, le matériau d'électrode positive comprend en outre un sel, des particules inorganiques de type céramique ou verre, ou encore d'autres matériaux actifs compatibles (par exemple, du soufre), et/ou le matériau d'électrode positive comprend en outre le matériau composite ici défini.

Dans un autre mode de réalisation, l'électrode négative de la cellule

25 électrochimique comprend un matériau électrochimiquement actif d'électrode négative.

Selon un mode de réalisation, le matériau électrochimiquement actif d'électrode négative comprend un film métallique comprenant un métal alcalin ou alcalino-terreux. Par exemple, le film métallique comprend du lithium comprenant moins de

1000 ppm (ou moins de 0,1 % en masse) d'impuretés. Alternativement, le film métallique comprend un alliage de lithium et d'un élément choisi parmi les métaux alcalins autres que lithium (tel que Na, K, Rb, et Cs), métaux alcalino-terreux (tels que Mg, Ca, Sr, et Ba), métaux terres rares (tels que Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu), zirconium, cuivre, argent, bismuth, cobalt, manganèse, zinc, aluminium, silicium, étain, antimoine, cadmium, mercure, plomb, molybdène, fer, bore, indium, thallium, nickel et germanium (par exemple, Zr, Cu, Ag, Bi, Co, Zn, Al, Si, Sn, Sb, Cd, Hg, Pb, Mn, B, In, Tl, Ni, ou Ge), de préférence, l'alliage comprenant au moins 75 % en masse de lithium, ou entre 85 % et 99,9 % en masse de lithium.

Dans un autre mode de réalisation, le matériau électrochimiquement actif d'électrode négative comprend un composé intermétallique (par exemple, SnSb, TiSnSb, Cu₂Sb, AlSb, FeSb₂, FeSn₂ et CoSn₂), un oxyde de métal, un nitrure de métal, un phosphore de métal, un phosphate de métal (par exemple, LiTi₂(PO₄)₃), un halogénure de métal (par exemple, un fluorure de métal), un sulfure de métal, un oxysulfure de métal, un carbone (par exemple, le graphite, le graphène, l'oxyde de graphène réduit, un carbone dur, un carbone mou, le graphite exfolié et le carbone amorphe), du silicium (Si), un composite silicium-carbone (Si-C), un oxyde de silicium (SiO_x), un composite oxyde de silicium-carbone (SiO_x-C), de l'étain (Sn), un composite étain-carbone (Sn-C), un oxyde d'étain (SnO_x), un composite oxyde d'étain-carbone (SnO_x-C), et leurs combinaisons, lorsque compatibles. Selon une autre mode de réalisation, l'oxyde de métal est choisi parmi les composés de formules M^{'''}_bO_c (où M^{'''} est Ti, Mo, Mn, Ni, Co, Cu, V, Fe, Zn, Nb, ou une combinaison de ceux-ci; et b et c sont des nombres tels que le ratio c:b se situe dans l'intervalle allant de 2 à 3) (par exemple, MoO₃, MoO₂, MoS₂, V₂O₅, et TiNb₂O₇), les oxydes spinelles (par exemple, NiCo₂O₄, ZnCo₂O₄, MnCo₂O₄, CuCo₂O₄, et CoFe₂O₄) et LiM^{'''}O (où M^{'''} est Ti, Mo, Mn, Ni, Co, Cu, V, Fe, Zn, Nb, ou une combinaison de ceux-ci) (par exemple, un titanate de lithium (tel que Li₄Ti₅O₁₂) ou un oxyde de lithium et de molybdène (tel que Li₂Mo₄O₁₃)).

Dans certains modes de réalisation, le matériau électrochimiquement actif d'électrode négative est sous forme de particules éventuellement enrobées (par exemple, de polymère, de céramique, de carbone ou d'une combinaison de deux ou plus de ceux-ci).

- 5 Dans un mode de réalisation, le matériau d'électrode négative comprend en outre un matériau conducteur électronique, par exemple, comprenant au moins l'un des noirs de carbone (par exemple, Ketjenblack TM ou Super P TM), noirs d'acétylène (par exemple, noir Shawinigan en noir Denka TM), graphite, graphène, fibres ou nanofibres de carbone (par exemple, les fibres de carbone formées en phase gazeuse (VGCFs)), les nanotubes de carbone (par exemple, mono-parois (SWNT), multi-parois (MWNT)) ou les poudres de métaux.
- 10

Dans un autre mode de réalisation, le matériau d'électrode négative comprend en outre un liant, par exemple, le liant est un polymère tel que défini ci-dessus, ou un liant choisi parmi les liants de type caoutchouc (tels que SBR (caoutchouc styrène-butadiène), NBR (caoutchouc acrylonitrile-butadiène), HNBR (NBR hydrogéné), CHR (caoutchouc d'épichlorohydrine), ACM (caoutchouc d'acrylate)), ou des liants de type polymères fluorés (tels que PVDF (fluorure de polyvinylidène), PTFE (polytétrafluoroéthylène), et leurs combinaisons), comprenant éventuellement un additif comme le CMC (carboxyméthylcellulose).

15

- 20 Selon encore un autre mode de réalisation, le matériau d'électrode négative comprend en outre un sel, des particules inorganiques de type céramique ou verre, ou encore d'autres matériaux actifs compatibles, et/ou le matériau composite tel qu'ici défini.

Selon un quatrième aspect, la présente technologie concerne un accumulateur électrochimique comprenant au moins une cellule électrochimique telle qu'ici définie. Selon un mode de réalisation, l'accumulateur électrochimique est une batterie au lithium ou une batterie lithium-ion.

25

Selon un cinquième aspect, le présent document concerne l'utilisation d'un accumulateur électrochimique tel qu'ici défini, dans des appareils nomades, par exemple les téléphones portables, les appareils photo, les tablettes ou les ordinateurs portables, dans des véhicules électriques ou hybrides, ou dans le
5 stockage d'énergie renouvelable.

Selon un dernier aspect, la présente technologie concerne aussi un procédé de préparation d'un matériau composite tel qu'ici défini, comprenant une étape de mélange des particules inorganiques, du composé fluoré, et éventuellement du polymère. Selon un mode de réalisation, l'étape de mélange comprend le
10 polymère et éventuellement un agent réticulant. Selon un autre mode de réalisation, l'étape de mélange comprend le polymère et l'agent réticulant et le procédé comprend en outre une étape de réticulation du polymère.

BRÈVE DESCRIPTION DES FIGURES

La Figure 1 présente les résultats de spectroscopie infrarouge : (a) du LATP; (b)
15 du NMTFAm; (c) du DAEDAm; (d) du mélange NMTFAm/LATP; et (e) du mélange DAEDAm/LATP.

La Figure 2 présente les résultats de RMN en état solide : (a) ^1H du NMTFAm et du mélange NMTFAm/LATP; (b) ^6Li du LATP; (c) ^6Li du mélange NMTFAm/LATP.

La Figure 3 présente le module de Young de la membrane préparée à l'Exemple
20 1(d).

La Figure 4 montre les résultats de conductivité ionique en fonction de la température en (a) pour les Cellules 1 à 6 et 8 à 15; et en (b) pour la Cellule 7 en comparaison d'une poudre de LATP.

La Figure 5 présente le potentiel en fonction du temps pour la Cellule 4 cyclée à
25 des densités de courant allant de C/3 à 5C.

La Figure 6 montre les résultats de stabilité électrochimique pour la Cellule 4 effectué à des voltages allant de 3,5 V à 5 V.

La Figure 7 montre la capacité et l'efficacité coulombique d'une pile NMC/Li en fonction du nombre de cycles selon l'Exemple 3(e)(i).

La Figure 8 montre les courbes de charge et de décharge galvanostatiques à C/6 d'une pile LFP/Li en fonction du nombre de cycles selon l'Exemple 3(e)(ii).

5 DESCRIPTION DÉTAILLÉE

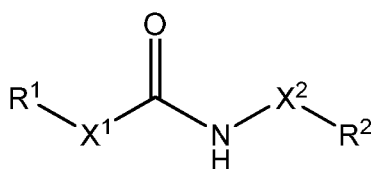
Tous les termes et expressions techniques et scientifiques utilisés ici ont la même signification que celle généralement comprise par la personne versée dans l'art de la présente technologie. La définition de certains termes et expressions utilisés est néanmoins fournie ci-dessous.

- 10 Le terme « environ » tel qu'utilisé dans le présent document signifie approximativement, dans la région de, et autour de. Lorsque le terme « environ » est utilisé en lien avec une valeur numérique, il la modifie, par exemple, au-dessus et en dessous par une variation de 10% par rapport à la valeur nominale. Ce terme peut aussi tenir compte, par exemple, de l'erreur expérimentale d'un appareil de
15 mesure ou de l'arrondissement d'une valeur.

Lorsqu'un intervalle de valeurs est mentionné dans la présente demande, les bornes inférieures et supérieures de l'intervalle sont, à moins d'indications contraires, toujours incluses dans la définition.

- 20 Les structures chimiques décrites ici, sont dessinées suivant les conventions du domaine. Aussi, lorsqu'un atome, comme un atome de carbone, tel que dessiné semble inclure une valence incomplète, alors on assumera que la valence est satisfaite par un ou plusieurs atomes d'hydrogène même s'ils ne sont pas explicitement dessinés.

- 25 Le présent document présente un matériau composite comprenant des particules inorganiques, un amide fluoré et éventuellement un polymère. De préférence, l'amide fluoré est un composé de Formule I :



Formule I

dans laquelle :

R¹ et R² sont choisis indépendamment à chaque occurrence parmi un
 5 groupe C₁₋₈alkyle linéaire ou ramifié éventuellement substitué, un groupe C₃₋₈cycloalkyle éventuellement substitué, un groupe C₆aryle éventuellement substitué, un groupe C₃₋₈hétérocycloalkyle éventuellement substitué, et un groupe C₅₋₆hétéroaryle éventuellement substitué;

X¹ est choisi parmi O et NH ou X¹ est absent;

10 X² est choisi parmi C(O), S(O)₂, et Si(R³R⁴), où R³ et R⁴ sont indépendamment à chaque occurrence un groupe C₁₋₈alkyle linéaire ou ramifié éventuellement substitué, ou X² est absent;

dans laquelle au moins l'un de R¹, R², R³ et R⁴ est un groupe substitué par un ou plusieurs atome(s) de fluor.

15 Certains exemples de composés de Formule I comprennent les composés dans lesquels :

- X¹ est absent et X² est choisi parmi C(O), S(O)₂, et Si(R³R⁴);
- X¹ est choisi parmi O et NH et X² est absent; ou
- X¹ et X² sont absents.

20 Selon certains exemples, R¹ est un groupe substitué par un ou plusieurs atome(s) de fluor, par exemple, un groupe perfluoré. Ce groupe peut être un groupe C₁₋₈alkyle linéaire ou ramifié, ou un groupe C₁₋₄alkyle linéaire ou ramifié, ou encore un groupe C₁₋₂alkyle.

Le groupement R² peut être un groupe substitué par un ou plusieurs atome(s) de
 25 fluor, par exemple, un groupe perfluoré. Ce groupe peut être un groupe C₁₋₈alkyle

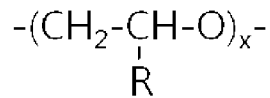
linéaire ou ramifié, ou un groupe C₁₋₄alkyle linéaire ou ramifié, ou un groupe C₁₋₂alkyle. Alternativement, R² peut être un groupe C₃₋₈cycloalkyle éventuellement substitué, ou un groupe C₃₋₆cycloalkyle éventuellement substitué, ou un groupe C₅₋₆cycloalkyle éventuellement substitué.

- 5 Des exemples non limitatifs de composés fluorés comprennent les composés *N*-méthyltrifluoroacétamide (NMTFAm), *N*-méthylpentapropionamide (NMPPPA), *N*-cyclopentyltrifluoroacétamide (NCPTFAm), *N*-trifluorométhylsulfonyl trifluoroacétamide (NTFMSTFAm), *N*-triméthylsilyl trifluoroacétamide (NTMSTFAm), et bistrifluoroacétamide (BTFAm).
- 10 La concentration du composé dans le matériau composite peut se situer, par exemple, dans l'intervalle de 1% à 90% en poids, ou de 1% à 70% en poids, ou de 1% à 50% en poids, ou de 1% à 40% en poids, ou de 5% à 30% en poids, ou de 10% à 25% en poids, ou de 15% à 20% en poids.

- Le polymère, lorsqu'il est présent dans le matériau composite, peut comprendre
- 15 au moins un segment polymère choisi parmi les segments conducteurs ioniques de type polyéther, polythioéther, polyester, polythioester, polycarbonate, polythiocarbonate, polyimide, polysulfonimide, polyamide, polysulfonamide, polyphosphazène, ou parmi les segments non-conducteurs ioniques polyacrylate, polyméthacrylate, polystyrène, polysiloxane, polyuréthane, polyéthylène,
- 20 polypropylène. Le polymère peut aussi être un copolymère comprenant les unités de deux ou plus de ces segments ou une combinaison de deux ou plus de ceux-ci. Le copolymère peut être un copolymère aléatoire, statistique, alterné, à blocs, etc.

- Le polymère est de préférence un polymère aprotique réticulé et/ou un polymère
- 25 ramifié, de préférence de type multibranche (configuration étoile, peigne, etc.). Par exemple, le polymère comprend au moins un segment polymère comprenant un copolymère à blocs avec au moins deux unités répétitives différentes afin de réduire la cristallinité du polymère réticulé. Par exemple, le segment polymère peut comprendre, avant réticulation, un copolymère à blocs comprenant au moins un

segment solvatant d'ion de métal alcalin ou alcalino-terreux et un segment réticulable comprenant des unités réticulables. Un exemple de segment solvatant d'ion de métal alcalin ou alcalino-terreux est choisi parmi les homo- et copolymères comprenant des unités répétitives de Formule II:



5

Formule II

dans laquelle,

R est choisi parmi H, C₁-C₁₀alkyle, et -(CH₂-O-R_aR_b);

R_a est (CH₂-CH₂-O)_y; et

10 R_b est un groupement C₁-C₁₀alkyle.

Des exemples non-limitatifs d'unités réticulables comprennent des groupements fonctionnels choisis parmi les acrylates, méthacrylates, allyles, vinyles, hydroxydes, époxydes, aldéhydes, acides carboxyliques, halophényles, halobenzyles, alcynes, azides, amines, thiols et l'une de leurs combinaisons.

15 Selon un autre exemple, le matériau composite comprend le polymère réticulé, où le groupement réticulable a été converti en sa version réticulée.

La concentration du polymère dans le matériau composite peut généralement se situer dans l'intervalle de 1% à 80% en poids, de 5% à 70% en poids, ou de 10% à 50% en poids, ou de 20% à 40% en poids.

20 Les particules inorganiques comprennent de préférence un composé inorganique de type amorphe, céramique ou vitrocéramique, par exemple, oxyde, sulfure ou oxysulfure, de préférence un oxyde. Le composé inorganique peut être conducteur ionique ou non, de préférence conducteur ionique.

Des exemples non-limitatifs de composés inorganiques comprennent les
25 composés ou céramiques Al₂O₃, Mg₂B₂O₅, Na₂O·2B₂O₃, xMgO·yB₂O₃·zH₂O, TiO₂, ZrO₂, ZnO, Ti₂O₃, SiO₂, Cr₂O₃, CeO₂, B₂O₃, B₂O, SrBi₄Ti₄O₁₅, LLTO, LLZO, LAGP, LATP, Fe₂O₃, BaTiO₃, γ-LiAlO₂, tamis moléculaires et zéolites (par exemple,

d'aluminosilicate, de silice mésoporeuse), céramiques de sulfures (comme $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$), vitrocéramiques (tel que LIPON, etc.), et autres céramiques, ainsi que leurs combinaisons, de préférence choisie parmi Al_2O_3 , $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$, $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$, $x\text{MgO} \cdot y\text{B}_2\text{O}_3 \cdot z\text{H}_2\text{O}$, TiO_2 , ZrO_2 , ZnO , Ti_2O_3 , SiO_2 , Cr_2O_3 , CeO_2 , B_2O_3 , B_2O ,
 5 $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$, LLTO, LLZO, LAGP, LATP, Fe_2O_3 , BaTiO_3 , $\gamma\text{-LiAlO}_2$, tamis moléculaires et zéolites (par exemple, d'aluminosilicate, de silice mésoporeuse), vitrocéramiques (tel que LIPON, etc.), ainsi que leurs combinaisons. Le composé inorganique est de préférence sous forme de particules, les particules pouvant être de forme variée, par exemple sous forme de particules sphériques, en bâtonnets,
 10 en aiguilles, en nanotubes, ou de l'une de leurs combinaisons.

Par exemple, les particules inorganiques comprennent un composé choisi parmi les composés de formule $\text{Li}_{1+z}\text{Al}_z\text{M}_{2-z}(\text{PO}_4)_3$, où M est Ti, Ge ou une combinaison de ceux-ci, et $0 < z < 1$, par exemple, z peut se situer dans l'intervalle de 0,1 à 0,9, ou de 0,3 à 0,7, ou de 0,4 à 0,6, ou de 0,2 à 0,5, ou de 0,2 à 0,4.

15 Selon d'autres exemples, les particules inorganiques comprennent un composé choisi parmi les composés de formules $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{M}^x\text{O}_{12}$ et $\text{Li}_{3y}\text{La}_{(2/3)-y}\text{Ti}_{1-y'}\text{M}^y\text{O}_3$ dans lesquelles M^x est choisi parmi Al, Ga, Ta, Fe, et Nb; M^y est choisi parmi Ba, B, Al, Si et Ta; x est tel que $0 \leq x \leq 1$; y est tel que $0 < y < 0,67$; et y' est tel que $0 \leq y' < 1$, de préférence x se situe dans l'intervalle de 0 à 0,5, ou x est zéro et M^x
 20 est absent, de préférence y' se situe dans l'intervalle de 0 à 0,5, ou y' est 0 et M^y est absent.

La teneur en particules inorganiques dans le matériau composite peut se situer dans l'intervalle de 1% à 95% en poids, ou de 5% à 90% en poids, ou de 5% à 80% en poids, ou de 5% à 70% en poids, ou de 5% à 60% en poids, ou de 5% à
 25 50% en poids, ou de 5% à 40% en poids, ou de 5% à 25% en poids, ou de 5% à 15% en poids.

Selon certains exemples, le matériau composite comprend le polymère et un agent plastifiant. Des exemples non-limitatifs d'agents plastifiants comprennent les liquides de types diéthers de glycols (tel que le tétraéthylène glycol diméthyléther

(TEGDME)), esters de carbonates, liquides ioniques, et autres similaires. Lorsqu'il est présent, la concentration en agent plastifiant dans le matériau composite peut se situer dans l'intervalle de 0,1% à 50% en poids, ou de 10% à 50% en poids, ou de 20% à 40% en poids.

- 5 Selon un exemple préférentiel, le matériau composite comprend en outre un sel de lithium, par exemple, un sel comprenant un cation d'un métal alcalin ou alcalino-terreux, de préférence un métal alcalin (de préférence Li), et un anion. Des exemples non limitatifs d'anions comprennent les anions hexafluorophosphate (PF_6^-), bis(trifluorométhanesulfonyl)imidure (TFSI^-), bis(fluorosulfonyl)imidure (FSI^-), (fluorosulfonyl)(trifluorométhanesulfonyl)imidure ($((\text{FSI})(\text{TFSI}))^-$), 2-trifluorométhyl-4,5-dicyanoimidazolate (TDI^-), 4,5-dicyano-1,2,3-triazolate (DCTA^-), bis(pentafluoroéthylsulfonyl)imidure (BETI^-), difluorophosphate (DFP^-), tétrafluoroborate (BF_4^-), bis(oxalato)borate (BOB^-), nitrate (NO_3^-), chlorure (Cl^-), bromure (Br^-), fluorure (F^-), perchlorate (ClO_4^-), hexafluoroarsénate (AsF_6^-), trifluorométhanesulfonate (SO_3CF_3^-) (Tf^-), fluoroalkylphosphate [$\text{PF}_3(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3$] (FAP^-), tétrakis(trifluoroacétoxy)borate [$\text{B}(\text{OCOCF}_3)_4$] (TFAB^-), bis(1,2-benzènediolato(2-)-O,O')borate [$\text{B}(\text{C}_6\text{O}_2)_2$] (BBB^-), difluoro(oxalato)borate ($\text{BF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)^-$) (FOB^-), un anion de formule $\text{BF}_2\text{O}_4\text{R}_x^-$ (où $\text{R}_x = \text{C}_{2-4}\text{alkyle}$), et l'une de leurs combinaisons, par exemple LiTFSI ou LiFSI .
- 10
- 15
- 20 Le présent matériau composite est préparé selon un procédé comprenant au moins une étape de mélange des particules inorganiques, du composé fluoré, et éventuellement du polymère et d'autres éléments optionnels tels qu'ici décrits. L'étape de mélange du procédé peut donc comprendre le polymère et éventuellement un agent réticulant. L'étape de mélange d'un tel procédé peut alors
- 25 être suivi d'une étape de réticulation.

Le matériau composite peut entrer dans la composition d'une couche d'électrolyte solide ou d'un matériau d'électrode.

Par exemple, l'électrolyte comprend le matériau composite tel qu'ici défini en une couche solide. Cette couche peut être formée par le mélange, dans n'importe quel

ordre, des particules inorganiques, du polymère d'électrolyte ou d'un précurseur de celui-ci, de l'amide fluoré, et éventuellement d'un solvant, du plastifiant et/ou d'un sel, et l'épandage du mélange sur un support. Le support peut être temporaire (comme un support en acier inoxydable, en polypropylène, etc.) et être retiré avant
5 l'assemblage avec le reste de la cellule électrochimique. Le support peut aussi être la surface d'un matériau d'électrode, laquelle aura été préparée au préalable.

Lorsqu'un précurseur du polymère est utilisé, la couche épandue est traitée afin de polymériser ou de réticuler le polymère, par exemple, par traitement thermique, par irradiation (telle que par UV, micro-ondes, rayons gamma, rayons X, faisceau
10 d'électrons), ou une combinaison des deux, éventuellement en présence d'un initiateur. Lorsqu'un solvant est présent, le matériau est de préférence séché, par exemple, avant réticulation ou assemble avec les autres composants de la cellule électrochimique.

Le présent matériau composite est présent dans une cellule électrochimique dans
15 au moins un de l'électrolyte, l'électrode positive ou l'électrode négative, de préférence dans la couche d'électrolyte.

Le matériau d'électrode positive comprend généralement un matériau électrochimiquement actif et peut être autosupporté ou être appliqué sur un collecteur de courant. Le matériau électrochimiquement actif d'électrode positive
20 peut, entre autres, être choisi parmi les phosphates de métaux, les phosphates de métaux lithiés, les oxydes de métaux, et les oxydes de métaux lithiés.

Des exemples de matériaux électrochimiquement actifs comprennent $\text{LiM}'\text{PO}_4$ où M' est Fe, Ni, Mn, Co, ou une combinaison de ceux-ci, LiV_3O_8 , $\text{V}_2\text{O}_5\text{F}$, LiV_2O_5 , LiMn_2O_4 , $\text{LiM}''\text{O}_2$, où M'' est Mn, Co, Ni, ou une combinaison de ceux-ci (tel que le
25 NMC, $\text{LiMn}_x\text{Co}_y\text{Ni}_z\text{O}_2$ avec $x+y+z = 1$), $\text{Li}(\text{NiM}''')\text{O}_2$ (où M''' est Mn, Co, Al, Fe, Cr, Ti, Zr, ou une combinaison de ceux-ci), du soufre, du sélénium ou de l'iode élémentaire, du fluorure de fer(III), du fluorure de cuivre(II), de l'iodure de lithium, des matériaux actifs à base de carbone comme le graphite, des matériaux actifs de cathode organique (comme le polyimide, poly(2,2,6,6-

tetramethylpiperidinyloxy-4-yl methacrylate) (PTMA), pérylène-3,4,9,10-tétracarboxylate de tétra-lithium (PTCLi₄), dianhydride naphthalène-1,4,5,8-tétracarboxylique (NTCDA), dianhydride pérylène-3,4,9,10-tétracarboxylique (PTCDA), dicarboxylates π -conjugués, et anthraquinone), ou une combinaison de
5 deux ou plus de ces matériaux lorsqu'ils sont compatibles entre eux.

Le matériau électrochimiquement actif d'électrode positive est de préférence sous forme de particules éventuellement enrobées (par exemple, de polymère, de céramique, de carbone ou d'une combinaison de deux ou plus de ceux-ci).

Le matériau d'électrode peut en outre comprendre un matériau conducteur
10 électronique, par exemple, comprenant au moins l'un des noirs de carbone (par exemple, Ketjenblack™ ou Super P™), noirs d'acétylène (par exemple, noir Shawinigan en noir Denka™), graphite, graphène, fibres ou nanofibres de carbone (par exemple, les fibres de carbone formées en phase gazeuse (VGCFs)), les nanotubes de carbone (par exemple, mono-parois (SWNT), multi-parois (MWNT))
15 ou les poudres de métaux.

Le matériau d'électrode peut être préparé de la même façon que la couche d'électrolyte, à l'exception que le support pour l'épandage peut être la surface d'une couche d'électrolyte solide ou un collecteur de courant.

Lorsque le matériau d'électrode positive ne comprend pas le matériau composite,
20 celui-ci peut comprendre le matériau électrochimiquement actif tel qu'ici défini, un liant et éventuellement un matériau conducteur électronique et/ou un sel tels qu'ici définis.

Des exemples non-limitatifs de liants de matériau d'électrode comprennent les polymères décrits ci-dessus en lien avec le matériau composite, mais aussi des
25 liants de type caoutchouc (tels que SBR (caoutchouc styrène-butadiène), NBR (caoutchouc acrylonitrile-butadiène), HNBR (NBR hydrogéné), CHR (caoutchouc d'épichlorohydrine), ACM (caoutchouc d'acrylate)), ou des liants de type polymères fluorés (tels que PVDF (fluorure de polyvinylidène), PTFE

(polytétrafluoroéthylène), et leurs combinaisons). Certains liants, comme ceux de type caoutchouc, peuvent aussi comprendre un additif comme le CMC (carboxyméthylcellulose).

5 D'autres additifs peuvent aussi être présents dans le matériau d'électrode positive, comme des particules inorganiques de type céramique ou verre, ou encore d'autres matériaux actifs compatibles (par exemple, du soufre).

L'électrode négative comprend un matériau électrochimiquement actif d'électrode négative pouvant être formé d'un film métallique, par exemple, comprenant un métal alcalin ou alcalino-terreux. Selon un exemple, le film métallique est constitué
10 de lithium comprenant moins de 1000 ppm (ou moins de 0,1 % en masse) d'impuretés. Alternativement, le film métallique comprend un alliage de lithium et d'un élément choisi parmi les métaux alcalins autres que le lithium (tel que Na, K, Rb, et Cs), métaux alcalino-terreux (tels que Mg, Ca, Sr, et Ba), métaux terres rares (tels que Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu),
15 zirconium, cuivre, argent, bismuth, cobalt, manganèse, zinc, aluminium, silicium, étain, antimoine, cadmium, mercure, plomb, molybdène, fer, bore, indium, thallium, nickel et germanium (par exemple, Zr, Cu, Ag, Bi, Co, Zn, Al, Si, Sn, Sb, Cd, Hg, Pb, Mn, B, In, Ti, Ni, ou Ge). L'alliage peut comprendre au moins 75 % en masse de lithium, ou entre 85 % et 99,9 % en masse de lithium.

20 D'autres exemples de matériau électrochimiquement actif d'électrode négative comprennent un composé intermétallique (par exemple, SnSb, TiSnSb, Cu₂Sb, AlSb, FeSb₂, FeSn₂ et CoSn₂), un oxyde de métal, un nitrure de métal, un phosphore de métal, un phosphate de métal (par exemple, LiTi₂(PO₄)₃), un halogénure de métal (par exemple, un fluorure de métal), un sulfure de métal, un
25 oxysulfure de métal, un carbone (par exemple, le graphite, le graphène, l'oxyde de graphène réduit, un carbone dur, un carbone mou, le graphite exfolié et le carbone amorphe), du silicium (Si), un composite silicium-carbone (Si-C), un oxyde de silicium (SiO_x), un composite oxyde de silicium-carbone (SiO_x-C), de l'étain (Sn), un composite étain-carbone (Sn-C), un oxyde d'étain (SnO_x), un composite oxyde

d'étain-carbone ($\text{SnO}_x\text{-C}$), et leurs combinaisons, lorsque compatibles. Par exemple, l'oxyde de métal peut être choisi parmi les composés de formules $\text{M}^{''''}\text{O}_c$ (où $\text{M}^{''''}$ est Ti, Mo, Mn, Ni, Co, Cu, V, Fe, Zn, Nb, ou une combinaison de ceux-ci; et b et c sont des nombres tels que le ratio c:b se situe dans l'intervalle allant de 2 à 3) (par exemple, MoO_3 , MoO_2 , MoS_2 , V_2O_5 , et TiNb_2O_7), les oxydes spinelles (par exemple, NiCo_2O_4 , ZnCo_2O_4 , MnCo_2O_4 , CuCo_2O_4 , et CoFe_2O_4) et $\text{LiM}^{''''}\text{O}$ (où $\text{M}^{''''}$ est Ti, Mo, Mn, Ni, Co, Cu, V, Fe, Zn, Nb, ou une combinaison de ceux-ci) (par exemple, un titanate de lithium (tel que $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) ou un oxyde de lithium et de molybdène (tel que $\text{Li}_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$)).

- 10 Lorsque l'électrode négative n'est pas sous forme de film métallique, elle comprend plutôt des particules d'un matériau électrochimiquement actif d'électrode négative éventuellement enrobées (par exemple, de polymère, de céramique, de carbone ou d'une combinaison de deux ou plus de ceux-ci). Le matériau d'électrode négative peut aussi comprendre d'autres composantes tels
- 15 que ceux décrits pour l'électrode négative (comme un matériau conducteur électronique, le présent matériau composite, un sel, un liant, des particules inorganiques de type céramique ou verre, ou d'autres matériaux actifs compatibles).

Le présent document concerne un accumulateur électrochimique comprenant au

20 moins une cellule électrochimique telle que définie ici. Par exemple, l'accumulateur électrochimique est une batterie au lithium ou lithium-ion.

Selon un autre aspect, les accumulateurs électrochimiques de la présente demande sont destinés à l'utilisation dans des appareils nomades, par exemple les téléphones portables, les appareils photo, les tablettes ou les ordinateurs

25 portables, dans des véhicules électriques ou hybrides, ou dans le stockage d'énergie renouvelable.

EXEMPLES

Les exemples qui suivent sont à titre d'illustration et ne doivent pas être interprétés comme limitant la portée de l'invention telle que décrite.

À moins d'indication contraire, les nombres exprimant des quantités de composantes, des conditions préparatoires, concentrations, propriétés, etc. utilisés ici doivent être interprétés comme modifiés à chaque instance par le terme « environ ». À tout le moins, chaque paramètre numérique devrait être interprété à la lumière du nombre de chiffres significatifs rapportés et par l'application des techniques usuelles d'arrondissement. Donc, à moins d'indication contraire, les paramètres numériques mentionnés ici sont des approximations qui peuvent varier dépendamment des propriétés recherchées. Néanmoins, bien que les paramètres définissant les modes de réalisations les plus larges soient des approximations, les valeurs numériques présentées dans les exemples suivants sont rapportées le plus précisément possible. Toute valeur numérique contient cependant de façon inhérente une certaine marge d'erreur résultant des variations dans les expériences, les mesures, les analyses statistiques, etc.

Les polymères réticulables utilisés dans les exemples qui suivent sont des polyéthers comprenant des unités réticulables, tels que décrits dans le brevet américain N° 7,897,674 (désigné ci-dessous comme le « polymère US'674 », lequel est un polymère ramifié de type multibranche comprenant des unités réticulables) ou dans le brevet américain N° 6,903,174 (désigné ci-dessous comme le « polymère US'174 », lequel est linéaire et comprend des groupes pendants réticulables).

Exemple 1 – Préparation d'électrolytes

(a) Électrolyte polymère (Comparatif)

2 g de bis(trifluorométhanesulfonyl)imidure de lithium (LiTFSI), 8 g de polymère US'674 et 0,08g d'Irgacure^{MC} sont mélangés dans une fiole à la température ambiante. Une fois une solution homogène obtenue, l'enduction de la solution sur

une feuille mince en acier inoxydable est réalisée. Après irradiation UV sous azote pendant 3 minutes, la membrane d'électrolyte polymère solide est ainsi obtenue.

(b) Électrolyte composite avec HNT et DAEDAm (Comparatif)

0,5g de LiTFSI, 0,77g de tétraéthylène glycol diméthyléther (TEGDME), 0,25g de
5 *N,N'*-diacétyléthylènediamine (DAEDAm) et 0,24g de nanotubes Halloysite (HNT)
sont bien mélangés dans une fiole à la température ambiante. Une fois une
dispersion homogène obtenue, 0,75g de polymère US'674 et 0,01g d'Irgacure^{MC}
sont ajoutés. Après 1 heure d'agitation à la température ambiante, la dispersion
est enduite sur une feuille mince en acier inoxydable. La membrane d'électrolyte
10 composite ainsi obtenue est durcie par irradiation UV sous azote pendant 3
minutes.

(c) Électrolyte composite avec HNT et NMTFAm

0,5g de LiTFSI, 0,69g de TEGDME, 0,44g de *N*-méthyltrifluoroacétamide
(NMTFAm) et 0,26g de HNT sont bien mélangés dans une fiole à la température
15 ambiante. Une fois une dispersion homogène obtenue, 0,67g de polymère US'674
et 0,01g d'Irgacure^{MC} sont ajoutés. Après 1 heure d'agitation à la température
ambiante, la dispersion est enduite sur une feuille mince en acier inoxydable. La
membrane d'électrolyte composite ainsi obtenue est durcie par irradiation UV sous
azote pendant 3 minutes.

20 *(d) Électrolyte composite avec LATP et NMTFAm*

0,5g de LiTFSI, 0,77g de TEGDME, 0,44g de NMTFAm et 0,26g de
Li_{1,3}Al_{0,3}Ti_{1,7}(PO₄)₃ (LATP) sont bien mélangés dans une fiole à la température
ambiante. Une fois une dispersion homogène obtenue, 0,67g de polymère US'674
et 0,01g d'Irgacure^{MC} sont ajoutés. Après 1 heure d'agitation à la température
25 ambiante, la dispersion est enduite sur une feuille mince en acier inoxydable. La

membrane d'électrolyte composite ainsi obtenue est durcie par irradiation UV sous azote pendant 3 minutes.

(e) Électrolyte composite avec LATP et DAEDAm (Comparatif)

0,5g de LiTFSI, 0,77g de TEGDME, 0,25g de DAEDAm et 0,24g de LATP sont bien mélangés dans une fiole à la température ambiante. Une fois une dispersion homogène obtenue, 0,75g de polymère US'674 et 0,01g d'Irgacure^{MC} sont ajoutés. Après 1 heure d'agitation à la température ambiante, la dispersion est enduite sur une feuille mince en acier inoxydable. La membrane d'électrolyte composite ainsi obtenue est durcie par irradiation UV sous azote pendant 3 minutes.

(f) Électrolyte polymère avec NMTFAm (Comparatif)

0,5g de LiTFSI, 0,77g de TEGDME, et 0,25g de NMTFAm sont bien mélangés dans une fiole à la température ambiante. Une fois une solution homogène obtenue, 0,99g de polymère US'674 et 0,01g d'Irgacure^{MC} sont ajoutés. Après 1 heure d'agitation à la température ambiante, la solution est enduite sur une feuille mince en acier inoxydable. La membrane d'électrolyte polymère ainsi obtenue est durcie par irradiation UV sous azote pendant 3 minutes.

(g) Électrolyte céramique avec LATP et NMTFAm

0,35g de LATP and 0,15g de NMTFAm sont bien mélangés et broyés dans un mortier à la température ambiante. Ensuite la poudre est compressée en pastille ronde à une pression de 120 psi avec un diamètre de 16mm et un épaisseur de 420µm. Un échantillon comparatif avec la poudre pure du LATP a aussi été préparé de la même façon.

(h) Électrolyte composite avec LLZO et NMTFAm

0,5g de LiTFSI, 0,77g de TEGDME, 0,44g de NMTFAm et 0,26g de Li₇La₃Zr₂O₁₂ (LLZO) sont bien mélangés dans une fiole à la température ambiante. Une fois une dispersion homogène obtenue, 0,67g de polymère US'674 et 0,01g d'Irgacure^{MC} sont ajoutés. Après 1 heure d'agitation à la température ambiante, la

dispersion est enduite sur une feuille mince en acier inoxydable. La membrane d'électrolyte composite ainsi obtenue est durcie par irradiation UV sous azote pendant 3 minutes.

(i) Électrolyte composite avec LATP, NMTFAm et polymère US'174

5 0,5g de LiTFSI, 0,77g de TEGDME, 0,44g de NMTFAm et 0,26g de LATP sont bien mélangés dans une fiole à la température ambiante. Une fois une dispersion homogène obtenue, 0,67g de polymère US'174 et 0,01g d'Irgacure^{MC} sont ajoutés. Après 1 heure d'agitation à la température ambiante, la dispersion est enduite sur une feuille mince en acier inoxydable. La membrane d'électrolyte composite ainsi
10 obtenue est durcie par irradiation UV sous azote pendant 3 minutes.

(j) Électrolyte composite avec LATP et NMPPPA

0,5g de LiTFSI, 0,77g de TEGDME, 0,44g de N-méthylpentapropionamide (NMPPPA) et 0,26g de LATP sont bien mélangés dans une fiole à la température ambiante. Une fois une dispersion homogène obtenue, 0,67g de polymère US'674
15 et 0,01g d'Irgacure^{MC} sont ajoutés. Après 1 heure d'agitation à la température ambiante, la dispersion est enduite sur une feuille mince en acier inoxydable. La membrane d'électrolyte composite ainsi obtenue est durcie par irradiation UV sous azote pendant 3 minutes.

(k) Électrolyte composite avec LATP et NCPTFAm

20 0,5g de LiTFSI, 0,77g de TEGDME, 0,44g de N-cylcopentyltrifluoroacétamide (NCPTFAm) et 0,26g de LATP sont bien mélangés dans une fiole à la température ambiante. Une fois une dispersion homogène obtenue, 0,67g de polymère US'674 et 0,01g d'Irgacure^{MC} sont ajoutés. Après 1 heure d'agitation à la température ambiante, la dispersion est enduite sur une feuille mince en acier inoxydable. La
25 membrane d'électrolyte composite ainsi obtenue est durcie par irradiation UV sous azote pendant 3 minutes.

(l) Électrolyte composite avec LATP et NTFMSTFAm

0,5g de LiTFSI, 0,77g de TEGDME, 0,44g de *N*-trifluorométhylsulfonyl trifluoroacétamide (NTFMSTFAM) et 0,26g de LATP sont bien mélangés dans une fiole à la température ambiante. Une fois une dispersion homogène obtenue, 0,67g de polymère US'674 et 0,01g d'Irgacure^{MC} sont ajoutés. Après 1 heure d'agitation
5 à la température ambiante, la dispersion est enduite sur une feuille mince en acier inoxydable. La membrane d'électrolyte composite ainsi obtenue est durcie par irradiation UV sous azote pendant 3 minutes.

(m) Électrolyte composite avec LATP et NTMSTFAM

0,5g de LiTFSI, 0,77g de TEGDME, 0,44g de *N*-triméthylsilyl trifluoroacétamide
10 (NTMSTFAM) et 0,26g de LATP sont bien mélangés dans une fiole à la température ambiante. Une fois une dispersion homogène obtenue, 0,67g de polymère US'674 et 0,01g d'Irgacure^{MC} sont ajoutés. Après 1 heure d'agitation à la température ambiante, la dispersion est enduite sur une feuille mince en acier inoxydable. La membrane d'électrolyte composite ainsi obtenue est durcie par
15 irradiation UV sous azote pendant 3 minutes.

(n) Électrolyte composite avec LATP et BTFAm

0,5g de LiTFSI, 0,77g de TEGDME, 0,44g de bistrifluoroacétamide (BTFAm) et 0,26g de LATP sont bien mélangés dans une fiole à la température ambiante. Une fois une dispersion homogène obtenue, 0,67g de polymère US'674 et 0,01g
20 d'Irgacure^{MC} sont ajoutés. Après 1 heure d'agitation à la température ambiante, la dispersion est enduite sur une feuille mince en acier inoxydable. La membrane d'électrolyte composite ainsi obtenue est durcie par irradiation UV sous azote pendant 3 minutes.

(o) Électrolyte composite avec LATP et moins de NMTFAM

25 0,5g de LiTFSI, 0,65g de TEGDME, 0,37g de bis(trifluorométhanesulfonyl)imidure de 1,1'-hexaméthylène bis(1-méthylpyrrolidinium), 0,11g de NMTFAM et 0,26g de LATP sont bien mélangés dans une fiole à la température ambiante. Une fois une dispersion homogène obtenue, 0,60g de polymère US'674 et 0,01g d'Irgacure^{MC}

sont ajoutés. Après 1 heure d'agitation à la température ambiante, la dispersion est enduite sur une feuille mince en acier inoxydable. La membrane d'électrolyte composite ainsi obtenue est durcie par irradiation UV sous azote pendant 3 minutes.

5 Exemple 2 – Propriétés physico-chimiques

(a) Spectroscopie infrarouge du mélange particules-amide

Afin de mieux comprendre l'effet de la présence de l'amide fluoré, des analyses chimiques ont été réalisées. La spectroscopie infrarouge a été réalisée à l'état solide sur un spectromètre FTIR Agilent-Cary 630®. Les mélanges particules-
10 amide ont été préparés avec un rapport en poids 1,7/1 pour NMTFAm/LATP et un rapport en poids 1/1 pour DAEDAm/LATP par broyage dans un mortier. Les spectres infrarouges du LATP, du NMTFAm, du DAEDAm et des mélanges LATP/NMTFAm et LATP/DAEDAm sont montrés aux Figures 1(a) à (e).

La Figure 1(d) montre qu'un nouveau signal est apparu vers 3550 cm^{-1} pour le
15 mélange LATP/NMTFAm, celui-ci étant absent dans le cas du LATP/DAEDAm à la Figure 1(e). Ce nouveau signal indique qu'il existe une interaction entre l'amide fluoré et la céramique LATP, cette interaction n'étant pas présente dans le cas de l'amide non fluoré DAEDAm.

(b) Structure chimique RMN du mélange NMTFAm/LATP

20 Afin de confirmer les résultats observés par spectroscopie infrarouge, les analyses RMN solide du NMTFAm et du mélange NMTFAm/LATP ont été réalisées, sur un spectromètre RMN de 500 MHz équipé d'une sonde à triple résonance de 4 mm avec MAS (magic angle spinning), jusqu'à 15 kHz. La préparation du mélange NMTFAm/LATP est la même que celle décrite en 2(a). Les spectres RMN ^1H et ^6Li
25 du NMTFAm, du LATP et du mélange NMTFAm/LATP sont montrés aux Figures 2(a) à (c).

La Figure 2(a) montre que les signaux du NMTFAm sont plus larges que ceux du mélange NMTFAm/LATP, indiquant une interaction entre le NMTFAm et le LATP qui diminue significativement la restriction de la mobilité moléculaire dans le NMTFAm. En outre, un déplacement du pic correspondant aux protons NH de NMTFAm vers une fréquence plus élevée peut indiquer que plus de protons NH dans le mélange sont impliqués dans des liaisons hydrogène.

La Figure 2(c) montre qu'un signal supplémentaire à 1,2 ppm est apparu dans le spectre RMN ^6Li du mélange après 1 jour de stockage en comparaison de la Figure 2(b), indiquant que des nouveaux ions Li^+ ont été générés par l'interaction entre le NMTFAm et le LATP.

(c) Module de Young de la membrane

Le module de Young a été évalué pour la membrane préparée à l'Exemple 1(d) sur un TA Discovery DMA850 à 20 °C. La taille de film pour la mesure est de 10,7 mm × 5,3 mm × 0,167 mm (longueur × largeur × épaisseur). La procédure «*Rate Control Strain Ramp*» a été utilisée. La Figure 3 présente un graphique du module de Young de la membrane préparée à l'Exemple 1(d).

(d) Coefficient de diffusion

Le coefficient de diffusion ionique des différents éléments de la membrane préparée à l'Exemple 1(d) a été évalué par spectroscopie RMN solide à gradient de champ pulsé des noyaux ^1H , ^7Li , et ^{19}F . Les expériences RMN ont été réalisées sur un spectromètre RMN de 500 MHz équipé d'une sonde Diff50^{MC} et d'insertions RF de double résonance ^7Li - ^{19}F et ^1H - ^{19}F .

Les mesures ont été effectuées à 25°C et 50°C. L'impulsion de gradient se situait dans l'intervalle de 0,6 à 2,0 ms et le temps de diffusion était dans l'intervalle 40 à 100 ms selon le noyau. La force du gradient a été variée en 16 étapes de 100 G/cm à 2500 G/cm.

Les mesures de diffusion étaient accompagnées d'expériences de relation T2 utilisant une séquence d'impulsion CPMG avec délai d'écho de 0,06 à 0,6 ms. Jusqu'à 64 échos ont été collectés par expérience. Les résultats sont présentés au Tableau 1.

5 Tableau 1. Coefficients de diffusion mesurés par spectroscopie RMN

Temp.	Polymère (m ² /s)	NMTFAM ¹ H (m ² /s)	NMTFAM ¹⁹ F (m ² /s)	TFSI ⁻ (m ² /s)	Li ⁺ (m ² /s)	Li in LATP (m ² /s)
50°C	3,1x10 ⁻¹³	3,8x10 ⁻¹¹	3,7x10 ⁻¹¹	1,7x10 ⁻¹¹	1,1x10 ⁻¹¹	5,7x10 ⁻¹²
25°C	5,7x10 ⁻¹⁴	1,4x10 ⁻¹¹	1,4x10 ⁻¹¹	6,6x10 ⁻¹²	4,7x10 ⁻¹²	2,9x10 ⁻¹²

La plupart des espèces étaient très mobiles dans l'échantillon, ce qui a permis d'obtenir une plus haute résolution des spectres RMN.

10 Les coefficients de diffusion du NMTFAM mesurés à partir des RMN ¹H et ¹⁹F correspondent parfaitement l'un à l'autre.

Les coefficients de diffusion de Li dans le LATP à 25 et 50 °C correspondent aux valeurs obtenues avec d'autres échantillon contenant du LATP. Cette observation confirme que la diffusion du lithium dans le LATP n'est pas dépendante des particules de LATP entourées de polymère, en particulier considérant que le
15 déplacement carré moyens des espèces au cours de l'expérience RMN est d'environ 0,5 à 1 µm (beaucoup plus petit que la taille des particules de LATP qui est d'environ 10 µm).

Exemple 3 – Propriétés électrochimiques

(a) Montage des cellules (piles symétriques)

20 Des piles bouton symétriques de type Li/Électrolyte/Li pour la mesure de densité de courant critique (CCD) et de type Inox/Électrolyte/Inox pour la mesure de conductivité ionique ont été assemblées. Des disques de membranes d'électrolyte polymère ont été coupées avec un diamètre de 16 mm (pour la mesure de conductivité ionique) ou un diamètre de 14mm (pour la mesure de CCD) et serrées

entre deux électrodes. La configuration de chaque cellule est présentée comme suit :

- Cellule 1 : Électrode/Exemple 1(a)/Électrode
- Cellule 2 : Électrode/Exemple 1(b)/Électrode
- 5 - Cellule 3 : Électrode/Exemple 1(c)/Électrode
- Cellule 4 : Électrode/Exemple 1(d)/Électrode
- Cellule 5 : Électrode/Exemple 1(e)/Électrode
- Cellule 6 : Électrode/Exemple 1(f)/Électrode
- Cellule 7 : Électrode/Exemple 1(g)/Électrode
- 10 - Cellule 8 : Électrode/Exemple 1(h)/Électrode
- Cellule 9 : Électrode/Exemple 1(i)/Électrode
- Cellule 10 : Électrode/Exemple 1(j)/Électrode
- Cellule 11 : Électrode/Exemple 1(k)/Électrode
- Cellule 12 : Électrode/Exemple 1(l)/Électrode
- 15 - Cellule 13 : Électrode/Exemple 1(m)/Électrode
- Cellule 14 : Électrode/Exemple 1(n)/Électrode
- Cellule 15 : Électrode/Exemple 1(o)/Électrode

Électrode = Lithium métallique ou acier inoxydable

(b) Conductivité ionique

- 20 La spectroscopie d'impédance électrochimique a été effectuée avec un système de Bio-logic® VMP-300 à une amplitude de 100 mV et la gamme de fréquence de 1 MHz à 200 mHz.

Les Figures 4(a) et 4(b) montrent les résultats de conductivité ionique pour les Cellules 1 à 15. Les résultats de conductivité à 50°C et 25°C sont aussi présentés
25 au Tableau 2 ci-dessous.

On voit, par exemple, que la conductivité ionique dans l'électrolyte LATP/amide fluoré (NMTFam, $3,62 \times 10^{-4}$ S/cm) à 20°C est beaucoup plus élevée que celle de LATP/amide non-fluoré (DAEDAm, $9,29 \times 10^{-5}$ S/cm) et de Halloysite

nanotubes/NMTFam ($2,64 \times 10^{-5}$ S/cm). La conductivité ionique à 20°C est aussi généralement plus élevée pour tous les électrolytes comprenant un amide fluoré en comparaison de l'électrolyte sans amide fluoré.

(c) *Densité de courant critique*

- 5 La densité de courant critique a été évaluée utilisant un système de Bio-logic® VMP-3. Le test commence à une densité de courant C/24 ($1C = 3,0 \text{ mA/cm}^2$), en l'augmentant progressivement. La même densité de courant a été appliqué pour charger et décharger la pile.

La Figure 5 montre que la Cellule 4, une pile symétrique Li/électrolyte/Li avec l'électrolyte LATP/NMTFam de l'Exemple 1(d), est stable jusqu'à 5C ($1C = 3,0 \text{ mA/cm}^2$) à 25°C. Les résultats sont aussi résumés dans le Tableau 2 ci-dessous.

Tableau 2. Composition d'électrolyte (% en poids) et résultats des Cellules 1 à 15

#	LiTFSI (%)	Polymère ^a (%)	TEGDME (%)	Additif (%)	Ceramic (%)	Conductivité ($\times 10^{-4}$ S/cm)		CCD à 25°C
						à 50°C	à 25°C	
1	20	80	0	0	0	1,35	0,163	C/6
2	20	30	30	10 DAEDAm	10 HNT	4,66	1,14	C/3
3	20	26	27	17 NMTFam	10 HNT	0,842	0,264	1C
4	20	26	27	17 NMTFam	10 LATP	9,08	3,62	5C
5	20	30	30	10 DAEDAm	10 LATP	4,0	0,929	C/3
6	20	36	27	17 NMTFam	0	2,1	1,1	C/2
7	0	0	0	30 NMTFam	70 LATP	8,1	0,32	NM ^b
8	20	26	27	17 NMTFam	10 LLZO	7,8	4,01	NM ^b
9	20	26	27	17 NMTFam	10 LATP	4,93	3,04	C/12
10	20	26	27	17 NMPPPA _m	10 LATP	1,02	0,801	C/2
11	20	26	27	17 NCPTFA _m	10 LATP	4,54	2,61	1C
12	20	26	27	17 NTFMSTFA _m	10 LATP	8,8	4,15	C/2

13	20	26	27	17 NTMSTFAm	10 LATP	8,01	3,67	C/2
14	20	26	27	17 BTFAm	10 LATP	8,3	3,3	C/2
15 ^c	20	24	26	5 NMTFAm	10 LATP	9,78	4,13	1C

a. Polymère US'674 à l'exception de la Cellule 9, où le polymère US'174 a été utilisé.

b. NM : non-mesuré

c. L'électrolyte comprend aussi 15% en poids de bis(trifluorométhanesulfonyl)imidure de 1,1'-hexaméthylène bis(1-méthylpyrrolidinium).

5

(d) Stabilité électrochimique

Afin d'évaluer la stabilité électrochimique de la membrane préparée à l'Exemple 1(d), une solution avec 20% en poids de noire de carbone (Ketjenblack TM) a été préparée.

- 10 0,5g de LiTFSI, 0,77g de TEGDME, 0,44g de NMTFAm et 0,26g de $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$ (LATP) ont été bien mélangés dans une fiole à température ambiante. Une fois une dispersion homogène obtenue, 0,67g de polymère US'674, 0,01g d'azobisisobutyronitrile et une dispersion de 0,528 g de noire de carbone dans 6 mL d'acétonitrile ont été ajoutés. Après 1 heure d'agitation à température
- 15 ambiante avec un mélangeur centrifuge planétaire, la dispersion a été enduite sur une feuille d'aluminium à revêtement de carbone conducteur. Le solvant a ensuite été évaporé sous vide à 40°C, puis la membrane a été posée dans un four à 100° sous azote pendant 10min. Sur la membrane carbonée, une couche de l'électrolyte de l'Exemple 1(a) ou de l'Exemple 1(d) est enduite. La couche
- 20 d'électrolyte est durcie par irradiation UV sous azote pendant 3 minutes. La membrane complète pour la mesure de stabilité électrochimique est ainsi obtenue.

Pour monter des piles bouton, des disques de membrane avec un diamètre de 16mm ont été coupés. Le côté d'électrolyte est recouvert avec une feuille de lithium. Les cellules ainsi formées sont nommées Cellule 8 et Cellule 9 comprenant

25 respectivement les membranes des Exemples 1(a) et 1(d).

La stabilité électrochimique a été évaluée utilisant un système de Bio-logic® VMP-3. Le voltage variait de 3,5 V à 5 V avec une vitesse d'augmentation de 0,1 V toutes les 2 heures.

La Figure 6 montre la stabilité électrochimique pour la Cellule 9, comprenant la membrane préparée à l'Exemple 1(d), et pour la Cellule 8, comprenant la membrane préparée à l'Exemple 1(a).

En somme, on peut observer que l'ajout du N-méthyltrifluoroacétamide (NMTFAM) dans un électrolyte composite à base de polymère US'674 et de LATP (une céramique oxyde de type phosphate) peut beaucoup améliorer la conductivité ionique et la stabilité à l'interface Li/électrolyte (voir la Figure 1) à 25°C, la stabilité d'oxydation pouvant atteindre 4,5V. Cette observation est confirmée par la conductivité ionique et la densité de courant critique (CCD) dans des cellules symétriques comprenant l'électrolytes en comparaison d'autres céramiques ou amide.

(e) Montage et performance de piles complètes

Des piles complètes utilisant l'électrolyte de l'Exemple 1(d) ont été montées et leur performance a été évaluée.

(i) Pile NMC811/électrolyte/Li

Une cathode a été préparée comme décrit dans la demande de brevet PCT/CA2022/050159 en incluant 73,2% en poids de matière active oxyde de nickel manganèse cobalt lithié (NMC811), ce qui donne un taux de charge d'environ 8 mg/cm². La dispersion d'électrolyte Exemple 1(d) a été directement enduite sur la cathode et durcie par irradiation UV sous azote pendant 3 minutes. L'épaisseur d'électrolyte est d'environ 40 µm. Une feuille de lithium métallique avec une épaisseur de 50µm a été utilisée comme anode. Une pile bouton de 3,8cm² a donc été assemblée pour évaluer la performance.

L'évaluation de performance a été effectuée sur un système Bio-Logic BCS-810 avec un voltage 2,75 – 4,2 V et une vitesse de charge-décharge C/6 – 1C (1C = 1,2 mA/cm²) à 45°C. La capacité de la pile est autour de 4,4 mAh (1,2 mAh/cm²).

La Figure 7 montre la capacité et l'efficacité coulombique de pile en fonction du nombre de cycles.

(ii) Pile LFP/électrolyte/Li

Une cathode LiFePO₄ (LFP) a été préparée comme à l'Exemple 3(e)(i) en remplaçant le NMC811 par le LFP comme matière active à une concentration en poids de 70%, qui donne un taux de charge d'environ 12 mg/cm². La dispersion d'électrolyte Exemple 1(d) a été directement enduite sur la cathode et durcie par irradiation UV sous azote pendant 3 minutes. L'épaisseur d'électrolyte est d'environ 40 µm. Une feuille de lithium métallique avec une épaisseur de 40 µm a été utilisée comme l'anode. Une pile bouton de 3,8 cm² a été assemblée pour évaluer la performance.

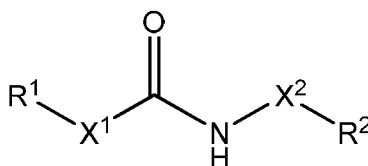
L'évaluation de performance a été effectuée sur un système Bio-Logic BCS-810 avec un voltage 2 – 3,8 V et une vitesse de charge-décharge C/6 – C/6 (1C = 1,2 mA/cm²) à 45°C. La capacité de la pile est d'environ 3 mAh (0,8 mAh/cm²).

La Figure 8 montre les courbes de charge et de décharge galvanostatiques à une vitesse de charge et décharge de C/6.

Plusieurs modifications pourraient être effectuées à l'un ou l'autre des modes de réalisation décrits ci-dessus sans sortir du cadre de la présente invention telle qu'envisagée. Les références, brevets ou documents de littérature scientifique référés dans la présente demande sont incorporés ici par référence dans leur intégralité et à toutes fins.

REVENDICATIONS

1. Matériau composite comprenant des particules inorganiques, un composé fluoré, et éventuellement un polymère, dans lequel le composé fluoré est de Formule I :



5

Formule I

dans laquelle :

R¹ et R² sont choisis indépendamment à chaque occurrence parmi un groupe C₁₋₈alkyle linéaire ou ramifié éventuellement substitué, un groupe C₃₋₈cycloalkyle éventuellement substitué, un groupe C₆aryle éventuellement substitué, un groupe C₃₋₈hétérocycloalkyle éventuellement substitué, et un groupe C₅₋₆hétéroaryle éventuellement substitué;

X¹ est choisi parmi O et NH ou X¹ est absent;

X² est choisi parmi C(O), S(O)₂, et Si(R³R⁴), où R³ et R⁴ sont indépendamment à chaque occurrence un groupe C₁₋₈alkyle linéaire ou ramifié éventuellement substitué, ou X² est absent;

dans laquelle au moins l'un de R¹, R², R³ et R⁴ est un groupe substitué par un ou plusieurs atome(s) de fluor.

2. Matériau composite de la revendication 1, dans lequel X¹ est absent et X² est choisi parmi C(O), S(O)₂, et Si(R³R⁴).

3. Matériau composite de la revendication 1, dans lequel X¹ est choisi parmi O et NH et X² est absent.

4. Matériau composite de la revendication 1, dans lequel X¹ et X² sont absents.

5. Matériau composite de l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lequel R¹ est un groupe substitué par un ou plusieurs atome(s) de fluor.
6. Matériau composite de la revendication 5, dans lequel R¹ est un groupe perfluoré.
- 5 7. Matériau composite de l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans lequel R¹ est un groupe C₁₋₈alkyle linéaire ou ramifié, ou un groupe C₁₋₄alkyle linéaire ou ramifié, ou un groupe C₁₋₂alkyle.
8. Matériau composite de l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans lequel R² est un groupe substitué par un ou plusieurs atome(s) de fluor.
- 10 9. Matériau composite de la revendication 8, dans lequel R² est un groupe perfluoré.
10. Matériau composite de l'une quelconque des revendications 1 à 9, dans lequel R² est un groupe C₁₋₈alkyle linéaire ou ramifié, ou un groupe C₁₋₄alkyle linéaire ou ramifié, ou un groupe C₁₋₂alkyle.
- 15 11. Matériau composite de l'une quelconque des revendications 1 à 9, dans lequel R² est un groupe C₃₋₈cycloalkyle éventuellement substitué, ou un groupe C₃₋₆cycloalkyle éventuellement substitué, ou un groupe C₅₋₆cycloalkyle éventuellement substitué.
12. Matériau composite de l'une quelconque des revendications 1 à 9, dans
 - 20 lequel le composé est choisi parmi les composés *N*-méthyltrifluoroacétamide (NMTFam), *N*-méthylpentapropionamide (NMPPPA_m), *N*-cyclopentyltrifluoroacétamide (NCPTFam), *N*-trifluorométhylsulfonyl trifluoroacétamide (NTFMSTFam), *N*-triméthylsilyl trifluoroacétamide (NTMSTFam), et bistrifluoroacétamide (BTFam).
- 25 13. Matériau composite de l'une quelconque des revendications 1 à 12, dans lequel la concentration du composé dans le matériau composite se situe dans l'intervalle de 1% à 90% en poids, ou de 1% à 70% en poids, ou de 1% à 50% en

poids, ou de 1% à 40% en poids, ou de 5% à 30% en poids, ou de 10% à 25% en poids, ou de 15% à 20% en poids.

14. Matériau composite de l'une quelconque des revendications 1 à 13, dans lequel le polymère est présent.

5 15. Matériau composite de la revendication 14, dans lequel le polymère est un polymère aprotique réticulé.

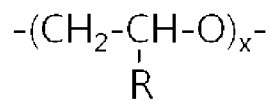
16. Matériau composite de la revendication 14 ou 15, dans lequel le polymère est un polymère ramifié, de préférence de type multibranche.

10 17. Matériau composite de l'une quelconque des revendications 14 à 16, dans lequel le polymère comprend au moins un segment polymère choisi parmi les segments conducteurs ioniques polyéther, polythioéther, polyester, polythioester, polycarbonate, polythiocarbonate, polyimide, polysulfonimide, polyamide, polysulfonamide, polyphosphazène, et les segments non-conducteurs ioniques polyacrylate, polyméthacrylate, polystyrène, polysiloxane, polyuréthane,
15 polyéthylène, polypropylène, ou un copolymère ou combinaison de deux ou plus de ceux-ci.

18. Matériau composite de l'une quelconque des revendications 14 à 17, dans lequel le polymère comprend au moins un segment polymère comprenant un copolymère à blocs avec au moins deux unités répétitives différentes afin de
20 réduire la cristallinité du polymère réticulé.

19. Matériau composite de la revendication 18, dans lequel le segment polymère comprend, avant réticulation, un copolymère à blocs comprenant au moins un segment solvantant d'ion de métal alcalin ou alcalino-terreux et un segment réticulable comprenant des unités réticulables.

25 20. Matériau composite de la revendication 19, dans lequel le segment solvantant d'ion de métal alcalin ou alcalino-terreux est choisi parmi les homo- et copolymères comprenant des unités répétitives de Formule II:



Formule II

dans laquelle,

R est choisi parmi H, C₁-C₁₀alkyle, et -(CH₂-O-R_aR_b);

5 R_a est (CH₂-CH₂-O)_y; et

R_b est un groupement C₁-C₁₀alkyle.

21. Matériau composite de la revendication 19 ou 20, dans lequel les unités réticulables comprennent des groupements fonctionnels choisis parmi les acrylates, méthacrylates, allyles, vinyles, hydroxydes, époxydes, aldéhydes, 10 acides carboxyliques, halophényles, halobenzyles, alcynes, azides, amines, thiols et l'une de leurs combinaisons.

22. Matériau composite de l'une quelconque des revendications 14 à 21, dans lequel le polymère est présent dans le matériau composite à une concentration située dans l'intervalle de 1% à 80% en poids, de 5% à 70% en poids, ou de 10% 15 à 50% en poids, ou de 20% à 40% en poids.

23. Matériau composite de l'une quelconque des revendications 1 à 22, dans lequel les particules inorganiques comprennent un composé inorganique de type amorphe, céramique ou vitrocéramique, par exemple, oxyde, sulfure ou oxysulfure.

20 24. Matériau composite de la revendication 23, dans lequel le composé inorganique de type amorphe, céramique ou vitrocéramique est un oxyde.

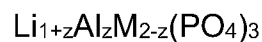
25. Matériau composite de l'une quelconque des revendications 1 à 23, dans lequel les particules inorganiques comprennent une céramique choisie parmi Al₂O₃, Mg₂B₂O₅, Na₂O·2B₂O₃, xMgO·yB₂O₃·zH₂O, TiO₂, ZrO₂, ZnO, Ti₂O₃, SiO₂, 25 Cr₂O₃, CeO₂, B₂O₃, B₂O, SrBi₄Ti₄O₁₅, LLTO, LLZO, LAGP, LATP, Fe₂O₃, BaTiO₃, γ-LiAlO₂, tamis moléculaires et zéolites (par exemple, d'aluminosilicate, de silice

mésoporeuse), céramiques de sulfures (comme $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$), vitrocéramiques (tel que LIPON, etc.), et autres céramiques, ainsi que leurs combinaisons.

26. Matériau composite de la revendication 25, dans lequel la céramique est choisie parmi Al_2O_3 , $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$, $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$, $x\text{MgO} \cdot y\text{B}_2\text{O}_3 \cdot z\text{H}_2\text{O}$, TiO_2 , ZrO_2 , ZnO , Ti_2O_3 , SiO_2 , Cr_2O_3 , CeO_2 , B_2O_3 , B_2O , $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$, LLTO, LLZO, LAGP, LATP, Fe_2O_3 , BaTiO_3 , $\gamma\text{-LiAlO}_2$, tamis moléculaires et zéolites (par exemple, d'aluminosilicate, de silice mésoporeuse), vitrocéramiques (tel que LIPON, etc.), ainsi que leurs combinaisons.

27. Matériau composite de l'une quelconque des revendications 1 à 26, dans lequel les particules inorganiques sont sous forme de particules sphériques, en bâtonnets, en aiguilles, en nanotubes, ou l'une de leurs combinaisons.

28. Matériau composite de l'une quelconque des revendications 1 à 27, dans lequel les particules inorganiques comprennent un composé choisi parmi les composés de formule :



dans laquelle M est Ti, Ge ou une combinaison de ceux-ci, et z est tel que $0 < z < 1$.

29. Matériau composite de la revendication 28, dans lequel z se situe dans l'intervalle de 0,1 à 0,9, ou de 0,3 à 0,7, ou de 0,2 à 0,4.

30. Matériau composite de l'une quelconque des revendications 1 à 27, dans lequel les particules inorganiques comprennent un composé choisi parmi les composés de formules :



dans lesquelles :

M^x est choisi parmi Al, Ga, Ta, Fe, et Nb;

M^y est choisi parmi Ba, B, Al, Si et Ta;

x est tel que $0 \leq x \leq 1$;

y est tel que $0 < y < 0,67$; et

y' est tel que $0 \leq y' < 1$.

31. Matériau composite de la revendication 30, dans lequel x se situe dans
5 l'intervalle de 0 à 0,5, de préférence x est zéro et M^x est absent.

32. Matériau composite de l'une quelconque des revendications 1 à 31, dans
lequel la teneur en particules inorganiques se situe dans l'intervalle de 1% à 95%
en poids, ou de 5% à 90% en poids, ou de 5% à 80% en poids, ou de 5% à 70%
en poids, ou de 5% à 60% en poids, ou de 5% à 50% en poids, ou de 5% à 40%
10 en poids, ou de 5% à 25% en poids, ou de 5% à 15% en poids.

33. Matériau composite de l'une quelconque des revendications 1 à 32, dans
lequel le polymère est présent et le matériau composite comprend en outre un
agent plastifiant.

34. Matériau composite de la revendication 33, dans l'agent plastifiant est choisi
15 parmi les liquides de types diéthers de glycols (tel le tétraéthylène glycol
diméthyléther (TEGDME)), esters de carbonates, liquides ioniques, et autres
similaires.

35. Matériau composite de la revendication 33 ou 34, dans lequel l'agent
plastifiant est présent dans le matériau composite à une concentration située dans
20 l'intervalle de 0,1% à 50% en poids, ou de 10% à 50% en poids, ou de 20% à 40%
en poids.

36. Matériau composite de l'une quelconque des revendications 1 à 35,
comprenant en outre un sel.

37. Matériau composite de la revendication 36, dans lequel le sel comprend un
25 cation d'un métal alcalin ou alcalino-terreux, de préférence un métal alcalin (de
préférence Li), et un anion choisi parmi les anions hexafluorophosphate (PF₆⁻),
bis(trifluorométhanesulfonyl)imidure (TFSI⁻), bis(fluorosulfonyl)imidure (FSI⁻),

(fluorosulfonyl)(trifluorométhanesulfonyl)imidure ((FSI)(TFSI)⁻), 2-trifluorométhyl-4,5-dicyanoimidazolate (TDI⁻), 4,5-dicyano-1,2,3-triazolate (DCTA⁻), bis(pentafluoroéthylsulfonyl)imidure (BETI⁻), difluorophosphate (DFP⁻), tétrafluoroborate (BF₄⁻), bis(oxalato)borate (BOB⁻), nitrate (NO₃⁻), chlorure (Cl⁻),
 5 bromure (Br⁻), fluorure (F⁻), perchlorate (ClO₄⁻), hexafluoroarsénate (AsF₆⁻), trifluorométhanesulfonate (SO₃CF₃⁻) (Tf), fluoroalkylphosphate [PF₃(CF₂CF₃)₃]⁻ (FAP⁻), tétrakis(trifluoroacétoxy)borate [B(OCOCF₃)₄]⁻ (TFAB⁻), bis(1,2-benzènediolato(2-)-O,O')borate [B(C₆O₂)₂]⁻ (BBB⁻), difluoro(oxalato)borate (BF₂(C₂O₄)⁻) (FOB⁻), un anion de formule BF₂O₄R_x⁻ (où R_x = C₂₋₄alkyle), et l'une
 10 de leurs combinaisons, par exemple LiTFSI ou LiFSI.

38. Électrolyte solide comprenant une couche du matériau composite tel que défini à l'une quelconque des revendications 1 à 37.

39. Cellule électrochimique comprenant une électrode négative, une électrode positive, et un électrolyte solide, dans laquelle au moins l'une de l'électrode
 15 positive, l'électrode négative et l'électrolyte comprend un matériau composite tel que défini à l'une quelconque des revendications 1 à 37.

40. Cellule électrochimique comprenant une électrode négative, une électrode positive, et un électrolyte solide, dans laquelle l'électrolyte solide est tel que défini à la revendication 38.

20 41. Cellule électrochimique comprenant une électrode négative, une électrode positive, et un électrolyte solide, dans laquelle l'électrolyte est tel que défini à la revendication 38 et au moins l'une de l'électrode négative et l'électrode positive comprend un matériau composite tel que défini à l'une quelconque des revendications 1 à 37.

25 42. Cellule électrochimique de l'une quelconque des revendications 39 à 41, dans laquelle l'électrode positive comprend un matériau d'électrode positive éventuellement sur un collecteur de courant, dans laquelle le matériau d'électrode positive comprend un matériau électrochimiquement actif d'électrode positive.

43. Cellule électrochimique de la revendication 42, dans laquelle le matériau électrochimiquement actif d'électrode positive est choisi parmi les phosphates de métaux, les phosphates de métaux lithiés, les oxydes de métaux, et les oxydes de métaux lithiés.

5 44. Cellule électrochimique de la revendication 42, dans laquelle le matériau électrochimiquement actif d'électrode positive est $\text{LiM}'\text{PO}_4$ où M' est Fe, Ni, Mn, Co, ou une combinaison de ceux-ci, LiV_3O_8 , $\text{V}_2\text{O}_5\text{F}$, LiV_2O_5 , LiMn_2O_4 , $\text{LiM}''\text{O}_2$, où M'' est Mn, Co, Ni, ou une combinaison de ceux-ci (tel que le NMC, $\text{LiMn}_x\text{Co}_y\text{Ni}_z\text{O}_2$ avec $x+y+z = 1$), $\text{Li}(\text{NiM}''')\text{O}_2$ (où M''' est Mn, Co, Al, Fe, Cr, Ti, Zr, ou une
10 combinaison de ceux-ci), du soufre, du sélénium ou de l'iode élémentaire, du fluorure de fer(III), du fluorure de cuivre(II), de l'iodure de lithium, des matériaux actifs à base de carbone comme le graphite, des matériaux actifs de cathode organique (comme le polyimide, poly(2,2,6,6-tetramethylpiperidinyloxy-4-yl methacrylate) (PTMA), pérylène-3,4,9,10-tétracarboxylate de tetra-lithium
15 (PTCLi₄), dianhydride naphthalène-1,4,5,8-tétracarboxylique (NTCDA), dianhydride pérylène-3,4,9,10-tétracarboxylique (PTCDA), dicarboxylates π -conjugués, et anthraquinone), ou une combinaison de deux ou plus de ces matériaux lorsqu'ils sont compatibles entre eux.

45. Cellule électrochimique de l'une quelconque des revendications 42 à 44,
20 dans laquelle le matériau électrochimiquement actif d'électrode positive est sous forme de particules éventuellement enrobées (par exemple, de polymère, de céramique, de carbone ou d'une combinaison de deux ou plus de ceux-ci).

46. Cellule électrochimique de l'une quelconque des revendications 42 à 45,
25 dans laquelle le matériau d'électrode positive comprend en outre un matériau conducteur électronique, par exemple, comprenant au moins l'un des noirs de carbone (par exemple, Ketjenblack™ ou Super P™), noirs d'acétylène (par exemple, noir Shawinigan en noir Denka™), graphite, graphène, fibres ou nanofibres de carbone (par exemple, les fibres de carbone formées en phase

gazeuse (VGCFs)), les nanotubes de carbone (par exemple, mono-parois (SWNT), multi-parois (MWNT)) ou les poudres de métaux.

47. Cellule électrochimique de l'une quelconque des revendications 42 à 46, dans laquelle le matériau d'électrode positive comprend en outre un liant.

5 48. Cellule électrochimique de la revendication 47, dans laquelle le liant est un polymère tel que défini aux revendications 15 à 21, ou un liant choisi parmi les liants de type caoutchouc (tels que SBR (caoutchouc styrène-butadiène), NBR (caoutchouc acrylonitrile-butadiène), HNBR (NBR hydrogéné), CHR (caoutchouc d'épichlorohydrine), ACM (caoutchouc d'acrylate)), ou des liants de type
10 polymères fluorés (tels que PVDF (fluorure de polyvinylidène), PTFE (polytétrafluoroéthylène), et leurs combinaisons), comprenant éventuellement un additif comme le CMC (carboxyméthylcellulose).

49. Cellule électrochimique de l'une quelconque des revendications 42 à 48, dans laquelle le matériau d'électrode positive comprend en outre un sel, des
15 particules inorganiques de type céramique ou verre, ou encore d'autres matériaux actifs compatibles (par exemple, du soufre).

50. Cellule électrochimique de l'une quelconque des revendications 42 à 48, dans laquelle le matériau d'électrode positive comprend en outre le matériau composite défini à l'une quelconque des revendications 1 à 37.

20 51. Cellule électrochimique de l'une quelconque des revendications 39 à 50, dans laquelle l'électrode négative comprend un matériau électrochimiquement actif d'électrode négative.

52. Cellule électrochimique de la revendication 51, dans laquelle le matériau électrochimiquement actif d'électrode négative comprend un film métallique
25 comprenant un métal alcalin ou alcalino-terreux.

53. Cellule électrochimique de la revendication 52, dans laquelle le film métallique comprend du lithium comprenant moins de 1000 ppm (ou moins de 0,1 % en masse) d'impuretés.

54. Cellule électrochimique de la revendication 52, dans laquelle le film
 5 métallique comprend un alliage de lithium et d'un élément choisi parmi les métaux alcalins autres que lithium (tel que Na, K, Rb, et Cs), métaux alcalino-terreux (tels que Mg, Ca, Sr, et Ba), métaux terres rares (tels que Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu), zirconium, cuivre, argent, bismuth, cobalt, manganèse, zinc, aluminium, silicium, étain, antimoine, cadmium, mercure, plomb,
 10 molybdène, fer, bore, indium, thallium, nickel et germanium (par exemple, Zr, Cu, Ag, Bi, Co, Zn, Al, Si, Sn, Sb, Cd, Hg, Pb, Mn, B, In, Ti, Ni, ou Ge).

55. Cellule électrochimique de la revendication 54, dans laquelle l'alliage comprend au moins 75 % en masse de lithium, ou entre 85 % et 99,9 % en masse de lithium.

15 56. Cellule électrochimique de la revendication 51, dans laquelle le matériau électrochimiquement actif d'électrode négative comprend un composé intermétallique (par exemple, SnSb, TiSnSb, Cu₂Sb, AlSb, FeSb₂, FeSn₂ et CoSn₂), un oxyde de métal, un nitrure de métal, un phosphore de métal, un phosphate de métal (par exemple, LiTi₂(PO₄)₃), un halogénure de métal (par
 20 exemple, un fluorure de métal), un sulfure de métal, un oxysulfure de métal, un carbone (par exemple, le graphite, le graphène, l'oxyde de graphène réduit, un carbone dur, un carbone mou, le graphite exfolié et le carbone amorphe), du silicium (Si), un composite silicium-carbone (Si-C), un oxyde de silicium (SiO_x), un composite oxyde de silicium-carbone (SiO_x-C), de l'étain (Sn), un composite étain-carbone (Sn-C), un oxyde d'étain (SnO_x), un composite oxyde d'étain-carbone
 25 (SnO_x-C), et leurs combinaisons, lorsque compatibles.

57. Cellule électrochimique de la revendication 56, dans laquelle l'oxyde de métal est choisi parmi les composés de formules M^{'''}_bO_c (où M^{'''} est Ti, Mo, Mn, Ni, Co, Cu, V, Fe, Zn, Nb, ou une combinaison de ceux-ci; et b et c sont des

5 nombres tels que le ratio c:b se situe dans l'intervalle allant de 2 à 3) (par exemple, MoO_3 , MoO_2 , MoS_2 , V_2O_5 , et TiNb_2O_7), les oxydes spinelles (par exemple, NiCo_2O_4 , ZnCo_2O_4 , MnCo_2O_4 , CuCo_2O_4 , et CoFe_2O_4) et $\text{LiM}^{\prime\prime\prime\prime}\text{O}$ (où $\text{M}^{\prime\prime\prime\prime}$ est Ti, Mo, Mn, Ni, Co, Cu, V, Fe, Zn, Nb, ou une combinaison de ceux-ci) (par exemple, un titanate de lithium (tel que $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) ou un oxyde de lithium et de molybdène (tel que $\text{Li}_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$)).

10 58. Cellule électrochimique de la revendication 56 ou 57, dans laquelle le matériau électrochimiquement actif d'électrode négative est sous forme de particules éventuellement enrobées (par exemple, de polymère, de céramique, de carbone ou d'une combinaison de deux ou plus de ceux-ci).

15 59. Cellule électrochimique de la revendication 58, dans laquelle le matériau d'électrode négative comprend en outre un matériau conducteur électronique, par exemple, comprenant au moins l'un des noirs de carbone (par exemple, Ketjenblack™ ou Super P™), noirs d'acétylène (par exemple, noir Shawinigan en noir Denka™), graphite, graphène, fibres ou nanofibres de carbone (par exemple, les fibres de carbone formées en phase gazeuse (VGCFs)), les nanotubes de carbone (par exemple, mono-parois (SWNT), multi-parois (MWNT)) ou les poudres de métaux.

20 60. Cellule électrochimique de la revendication 58 ou 59, dans laquelle le matériau d'électrode négative comprend en outre un liant.

25 61. Cellule électrochimique de la revendication 60, dans laquelle le liant est un polymère tel que défini aux revendications 15 à 21, ou un liant choisi parmi les liants de type caoutchouc (tels que SBR (caoutchouc styrène-butadiène), NBR (caoutchouc acrylonitrile-butadiène), HNBR (NBR hydrogéné), CHR (caoutchouc d'épichlorohydrine), ACM (caoutchouc d'acrylate)), ou des liants de type polymères fluorés (tels que PVDF (fluorure de polyvinylidène), PTFE (polytétrafluoroéthylène), et leurs combinaisons), comprenant éventuellement un additif comme le CMC (carboxyméthylcellulose).

62. Cellule électrochimique de l'une quelconque des revendications 58 à 61, dans laquelle le matériau d'électrode négative comprend en outre un sel, des particules inorganiques de type céramique ou verre, ou encore d'autres matériaux actifs compatibles.

5 63. Cellule électrochimique de l'une quelconque des revendications 58 à 62, dans laquelle le matériau d'électrode négative comprend en outre le matériau composite défini à l'une quelconque des revendications 1 à 37.

64. Accumulateur électrochimique comprenant au moins une cellule électrochimique telle que définie à l'une quelconque des revendications 39 à 63.

10 65. Accumulateur électrochimique selon la revendication 64, dans lequel ledit accumulateur électrochimique est une batterie au lithium ou une batterie lithium-ion.

66. Utilisation d'un accumulateur électrochimique selon la revendication 64 ou 65, dans des appareils nomades, par exemple les téléphones portables, les
15 appareils photo, les tablettes ou les ordinateurs portables, dans des véhicules électriques ou hybrides, ou dans le stockage d'énergie renouvelable.

67. Procédé de préparation d'un matériau composite tel que défini à l'une quelconque des revendications 1 à 37, comprenant une étape de mélange des particules inorganiques, du composé fluoré, et éventuellement du polymère.

20 68. Procédé selon la revendication 67, l'étape de mélange comprenant le polymère et éventuellement un agent réticulant.

69. Procédé selon la revendication 68, dans lequel l'étape de mélange comprend l'agent réticulant et le procédé comprend en outre une étape de réticulation du polymère.

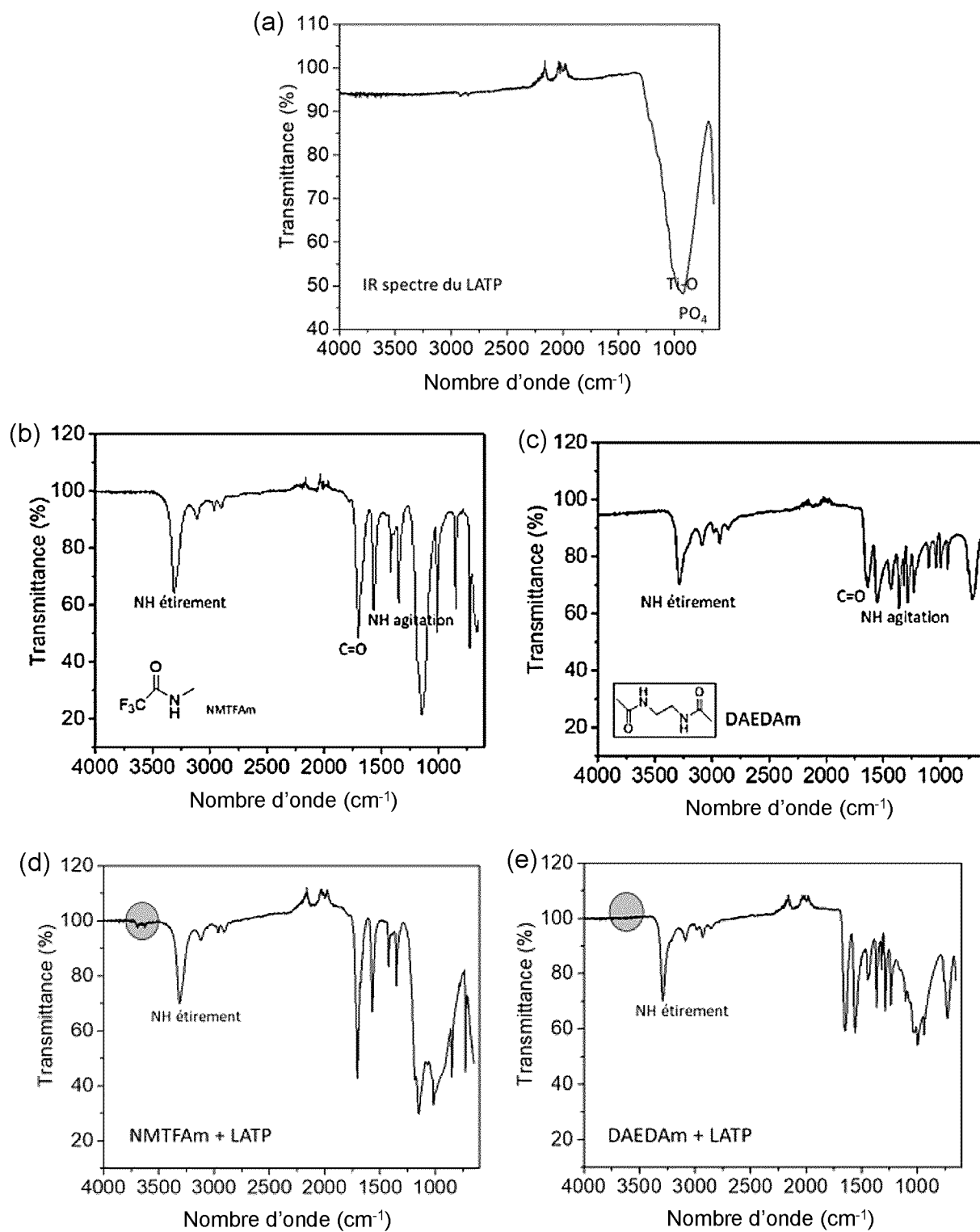
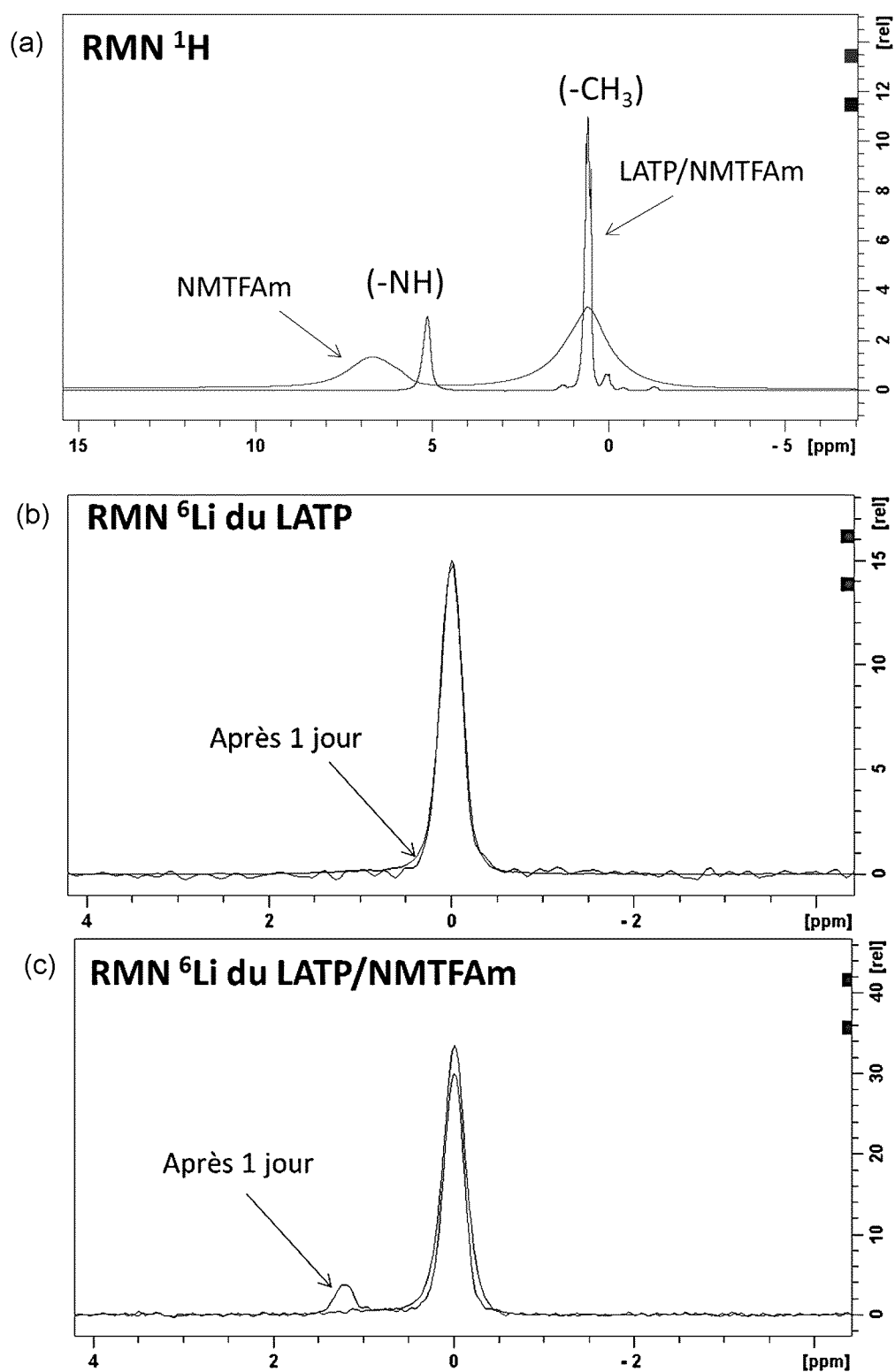


Figure 1

**Figure 2**

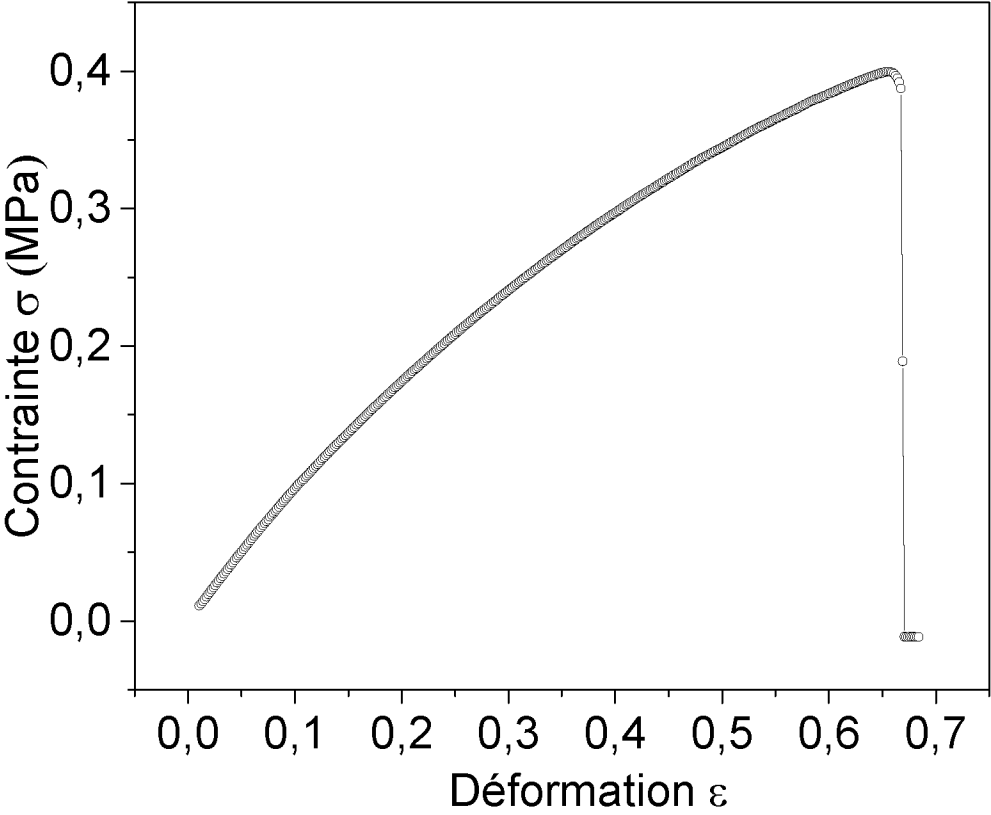
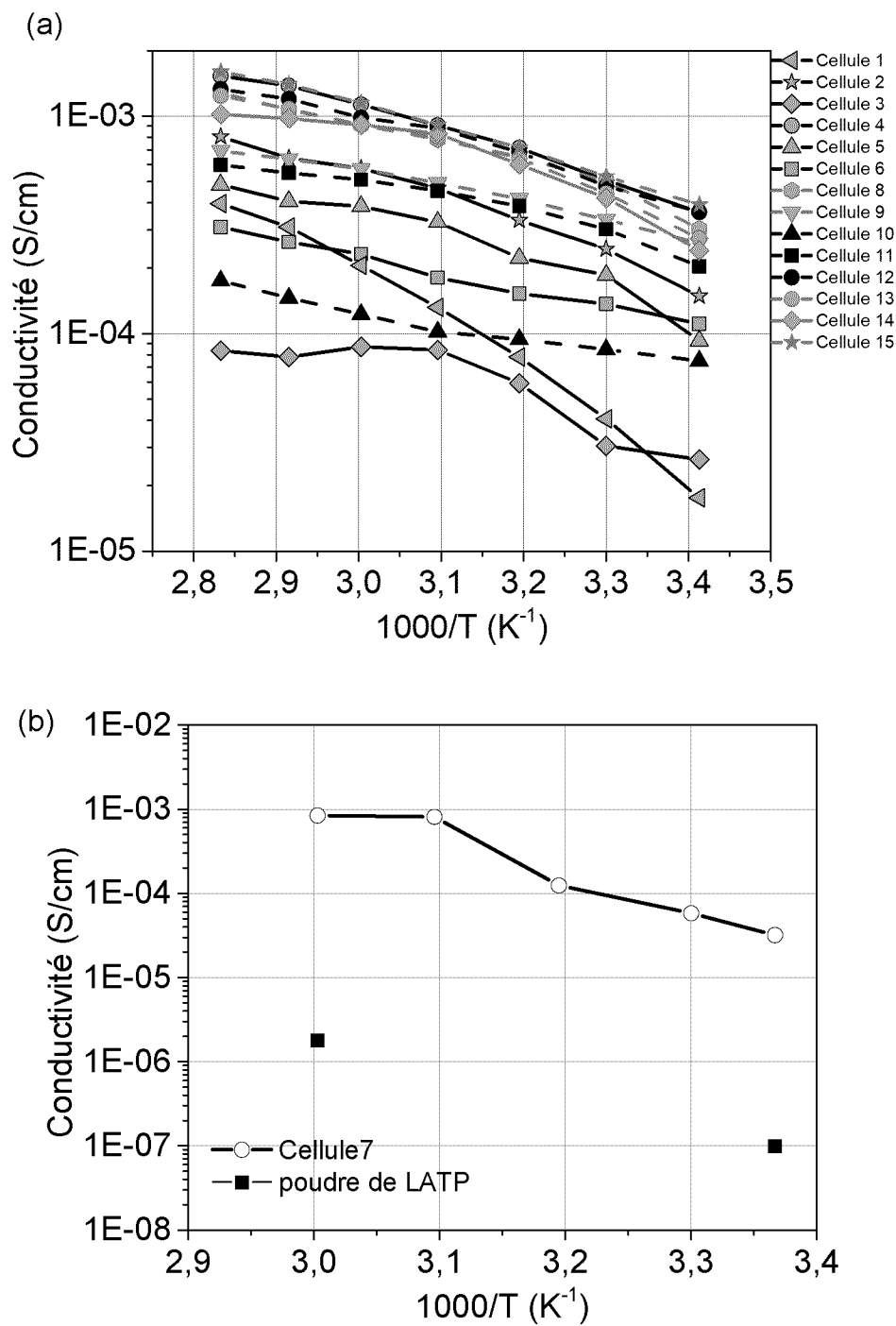


Figure 3

**Figure 4**

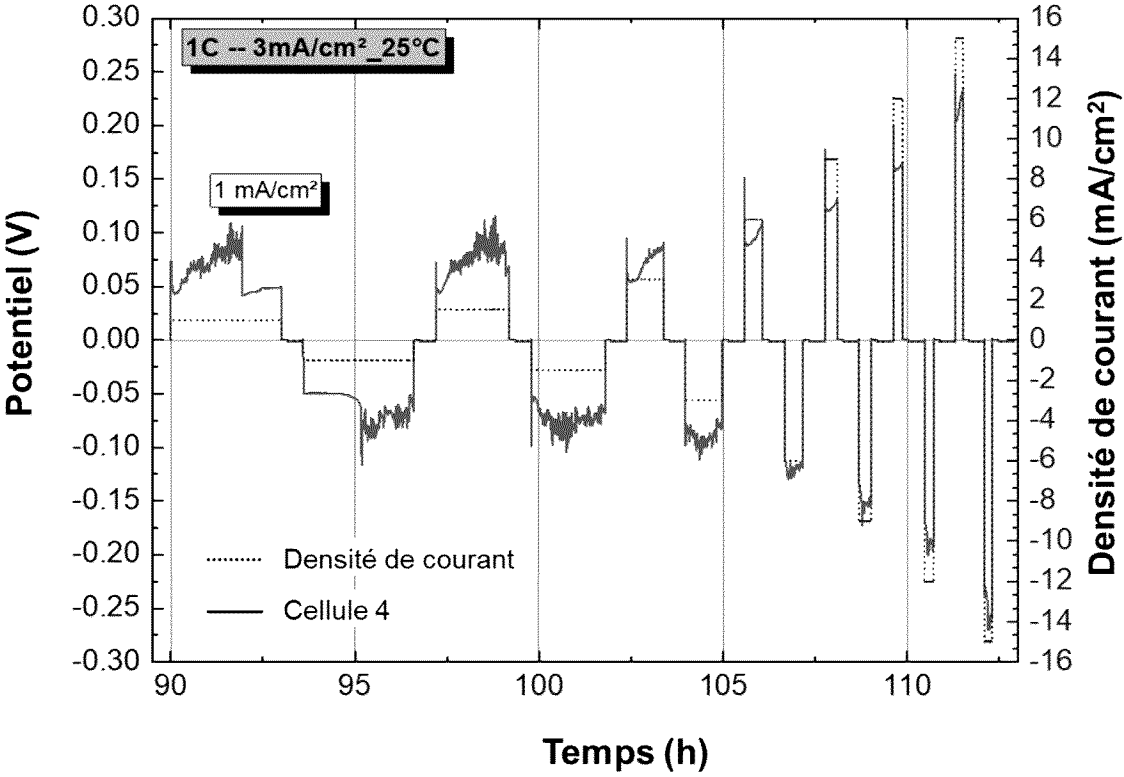


Figure 5

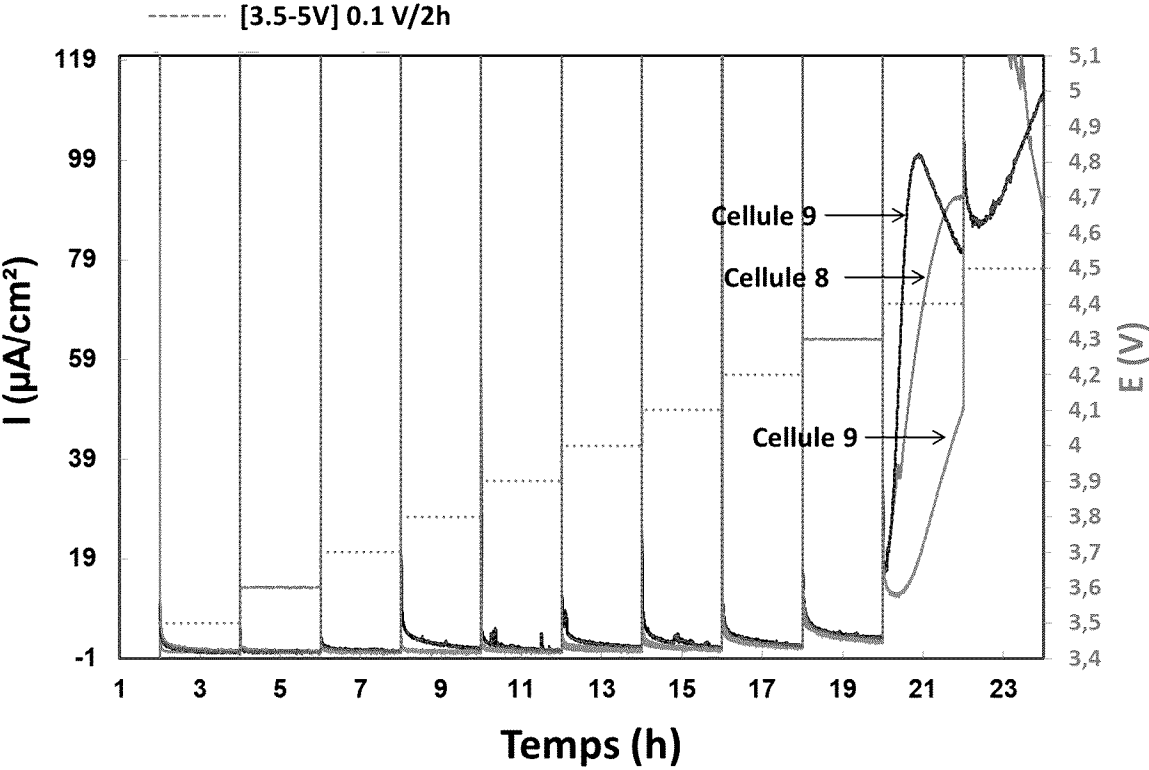


Figure 6

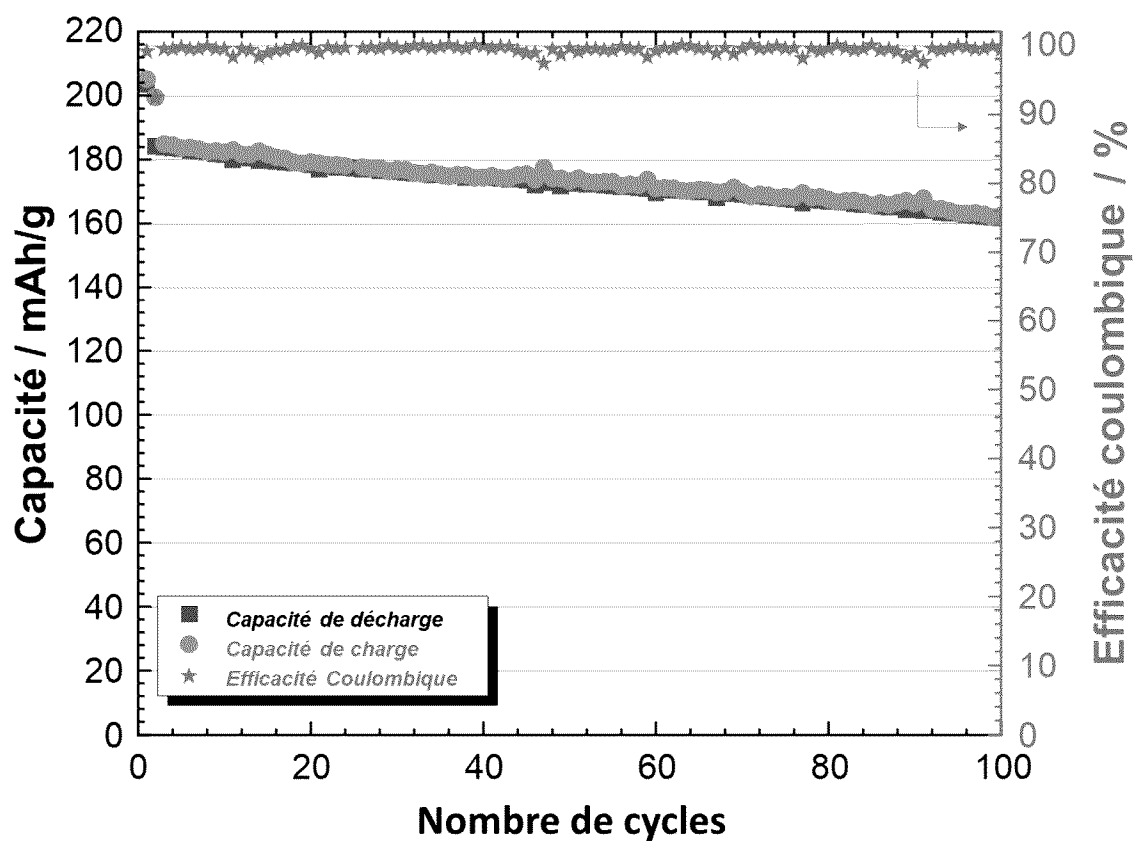
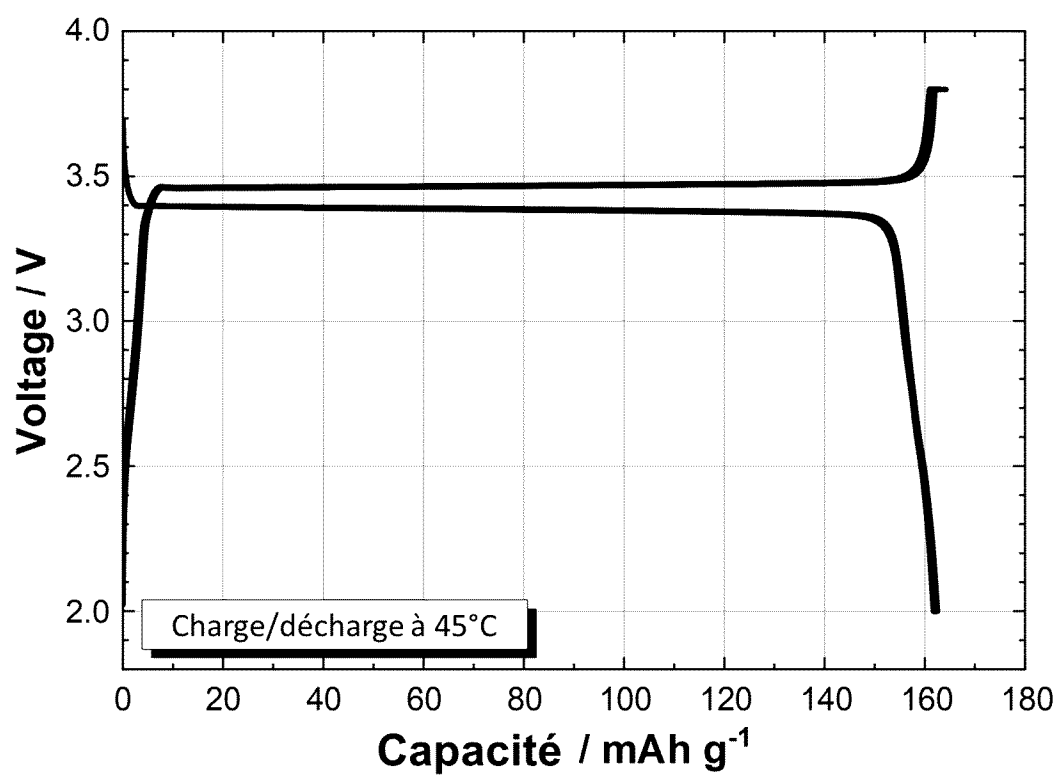


Figure 7

**Figure 8**

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CA2022/050978

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

CIB: **H01M 10/056** (2010.01), **C09K 3/00** (2006.01), **H01M 4/06** (2006.01), **H01M 4/13** (2010.01), **H01M 4/36** (2006.01), **H01M 6/00** (2006.01) (More IPC on the last sheet)
 CCB: , C09K 3/00 (2020.01), H01M 4/06 (2020.01), H01M 4/13 (2020.01), H01M 4/36 (2022.01), H01M 6/00 (2020.01) (More IPC on the last sheet)

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)

CIB: **H01M 10/056** (2010.01), **C09K 3/00** (2006.01), **H01M 4/06** (2006.01), **H01M 4/13** (2010.01), **H01M 4/36** (2006.01), **H01M 6/00** (2006.01), **H01M 10/0525** (2010.01) CCB: C09K 3/00 (2020.01), H01M 4/06 (2020.01), H01M 4/13 (2020.01), H01M 4/36 (2022.01)(...)

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)

Questel-Orbit, Internet

Mot clés : NMTFAm, NMPPAm, NCPTFAm, NTFMSTFAm, NTMSTFAm, BTFAm, +trifluoroacetamide, +fluoroacetamide +fluoroacetamide +propionamide, electrochemical cell, inorganic particle+, polymer+, composite material, N-methyltrifluoroacetamide

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2015/072865 A (OHASHI, A) 16 April 2015 (16-04-2015) * the whole document *	1-69



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date
 “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 “X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 “Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 “&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

20 SEP 2022 (20.09.2022)

Date of mailing of the international search report

20 SEP 2022 (20.09.2022)

Name and mailing address of the ISA/

ISA/CA

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CA2022/050978

JP2015072865A

16 April 2015 (16-04-2015)

None

CIB :

H01M 10/0525 (2010.01)

CCB :

H01M 10/056 (2022.01) , H01M 10/0525 (2020.01)

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/CA2022/050978

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE CIB: H01M 10/056 (2010.01), C09K 3/00 (2006.01), H01M 4/06 (2006.01), H01M 4/13 (2010.01), H01M 4/36 (2006.01), H01M 6/00 (2006.01) (autre CIBs sur la dernière page) CCB: , C09K 3/00 (2020.01), H01M 4/06 (2020.01), H01M 4/13 (2020.01), H01M 4/36 (2022.01), H01M 6/00 (2020.01) (autre CCBs sur la dernière page) 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 PORTÉ Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) CIB: H01M 10/056 (2010.01), C09K 3/00 (2006.01), H01M 4/06 (2006.01), H01M 4/13 (2010.01), H01M 4/36 (2006.01), H01M 6/00 (2006.01), H01M 10/0525 (2010.01) CCB: C09K 3/00 (2020.01), H01M 4/06 (2020.01), H01M 4/13 (2020.01), H01M 4/36 (2022.01)(...) 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) Questel-Orbit, Internet Mot clés : NMTFam, NMPPPA, NCPTFAm, NTFMSTFAm, NTMSTFAm, BTFam, +trifluoroacetamide, +fluoroacetamide +fluoroacetamide +propionamide, electrochemical cell, inorganic particle+, polymer+, composite material, N-methyltrifluoroacetamide				
C. DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS				
Catégorie*	Documents cités avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	n° des revendications visées		
A	JP 2015/072865 A (OHASHI, A) 16 April 2015 (16-04-2015) * the whole document *	1-69		
☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents. ☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe.				
<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; vertical-align: top;"> * Catégories spéciales de documents cités : "A" document définissant l'état général de la technique, n'étant pas considéré comme particulièrement pertinent "D" document cité par le déposant dans la demande internationale "E" demande ou brevet 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 après la date de priorité revendiquée </td> <td style="width: 50%; vertical-align: top;"> "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 permettre de 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 </td> </tr> </table>			* Catégories spéciales de documents cités : "A" document définissant l'état général de la technique, n'étant pas considéré comme particulièrement pertinent "D" document cité par le déposant dans la demande internationale "E" demande ou brevet 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 après 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 permettre de 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
* Catégories spéciales de documents cités : "A" document définissant l'état général de la technique, n'étant pas considéré comme particulièrement pertinent "D" document cité par le déposant dans la demande internationale "E" demande ou brevet 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 après 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 permettre de 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 a été effectivement achevée 20 septembre 2022 (20-09-2022)		Date d'expédition du rapport de recherche 20 septembre 2022 (20-09-2022)		
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale/CA Office de la propriété intellectuelle du Canada Place du Portage I, C114 - 1er étage, Boîte PCT 50, rue Victoria Gatineau, Québec K1A 0C9 n° de télécopieur : 001-819-953-6742		Fonctionnaire autorisé Pierre Cuerrier (819) 635-5078		

Demande internationale n°
PCT/CA2022/050978

Document de brevet cité dans le rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet	Date de publication
JP2015072865A	16 avril 2015 (16-04-2015)	Aucun	

CIB :

H01M 10/0525 (2010.01)

CCB :

H01M 10/056 (2022.01) , H01M 10/0525 (2020.01)