

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
—  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
—  
COURBEVOIE  
—

①1 N° de publication : **3 113 194**

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

②1 N° d'enregistrement national : **20 08010**

⑤1 Int Cl<sup>8</sup> : **H 01 M 2/16** (2019.12), H 01 M 10/52, C 08 J 3/24,  
C 08 J 9/42, C 08 F 212/14, C 08 F 220/28, C 08 F 220/38

⑫

## BREVET D'INVENTION

B1

⑤4 Séparateur pour accumulateur comprenant une membrane poreuse fonctionnalisée par un copolymère comprenant un motif réticulable et un motif comprenant un cation alcalin ou alcalino-terreux et accumulateur correspondant.

②2 Date de dépôt : 29.07.20.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public  
de la demande : 04.02.22 Bulletin 22/05.

④5 Date de la mise à disposition du public du  
brevet d'invention : 14.10.22 Bulletin 22/41.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche :

*Se reporter à la fin du présent fascicule*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

⑦1 Demandeur(s) : UNIVERSITE CLAUDE BERNARD LYON 1 (EPSCP) —FR, CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE (EPA) FR, INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES APPLIQUEES DE LYON (EPSCP) FR, UNIVERSITE JEAN MONNET SAINT ETIENNE (EPSCP) FR, UNIVERSITE GRENOBLE ALPES (EPSCP) FR, UNIVERSITE SAVOIE MONT BLANC (EPSCP) FR et INSTITUT POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE (EPSCP) — FR.

⑦2 Inventeur(s) : DROCKENMULLER Eric, BOUCHET  
Renaud et FLACHARD Dimitri.

⑦3 Titulaire(s) : UNIVERSITE CLAUDE BERNARD LYON 1 (EPSCP), CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE (EPA), INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES APPLIQUEES DE LYON (EPSCP), UNIVERSITE JEAN MONNET SAINT ETIENNE (EPSCP), UNIVERSITE GRENOBLE ALPES (EPSCP), UNIVERSITE SAVOIE MONT BLANC (EPSCP), INSTITUT POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE (EPSCP).

⑦4 Mandataire(s) : CABINET GERMAIN ET MAUREAU.

FR 3 113 194 - B1



## Description

### **Titre de l'invention : Séparateur pour accumulateur comprenant une membrane poreuse fonctionnalisée par un copolymère comprenant un motif réticulable et un motif comprenant un cation alcalin ou alcalino-terreux et accumulateur correspondant**

- [0001] La présente invention se rapporte au domaine des accumulateurs, en particulier au domaine des séparateurs pour accumulateurs plus particulièrement pour accumulateurs lithium-ion.
- [0002] Avec l'augmentation de la consommation des appareils électroniques nomades et les nouveaux marchés de masse que sont les véhicules électriques et le stockage des énergies renouvelables, s'est développé le besoin de disposer d'accumulateurs présentant une densité d'énergie et de puissance élevées, sûrs et de faible coût. Les recherches se sont essentiellement concentrées sur le développement de nouveaux matériaux d'électrodes positives et négatives et de nouvelles compositions d'électrolytes et en une moindre mesure sur les séparateurs.
- [0003] Les séparateurs pour accumulateurs, encore appelés « batteries secondaires », doivent permettre à la fois de constituer une barrière physique entre les deux électrodes assurant une isolation électronique permettant d'éviter les courts-circuits ainsi qu'une mouillabilité suffisante pour permettre le remplissage aisé de l'ensemble de la porosité par l'électrolyte assurant le transport des ions et un fonctionnement optimal de la batterie. Il demeure cependant toujours un besoin d'améliorer les performances, notamment la mouillabilité et la conductivité ionique effective des séparateurs c'est-à-dire la conductivité du séparateur imprégné d'électrolyte liquide.
- [0004] Parmi les documents relatifs à l'optimisation de séparateurs poreux, on peut citer la demande US2015/0329692 qui décrit une membrane micro-, méso- ou nano-poreuse fonctionnalisée, de préférence par dépôt vapeur, par des polymères comprenant des motifs tels que, les chlorures d'acyles, les acides (méth)acryliques, les (méth)acrylates, les styrènes, les amines, les esters.
- [0005] Plus spécifiquement, des accumulateurs particuliers, les accumulateurs lithium-ion, ont révélé des performances encourageantes en termes de densité d'énergie et d'auto-décharge et sont perçus comme une technologie d'avenir pour le stockage de masse d'énergie renouvelable intermittente par exemple solaire, éolien. Cependant, la forte croissance du marché des accumulateurs lithium-ion induit de nouvelles contraintes en termes de puissance et de cyclabilité.
- [0006] Il demeure toujours un besoin d'accumulateurs, en particulier d'accumulateurs lithium-ion, performants en termes d'énergie, puissance, cyclabilité et sécurité. Plus

particulièrement, il demeure toujours un besoin de nouveaux séparateurs en vue d'améliorer ces propriétés. La présente invention vise à satisfaire ce besoin.

[0007] La demande de brevet US2013/0022876 décrit un substrat polymère modifié par un polymère fonctionnalisé A-B dans lequel le composant A est un polymère et le composant B est un agent comprenant des intermédiaires carbènes et/ou nitrènes. La modification du substrat est principalement basée sur l'insertion des intermédiaires carbènes et/ou nitrènes dans les liaisons C-H du substrat. Dans certaines variantes, l'utilisation des intermédiaires carbènes et/ou nitrènes pour réticuler le substrat en vue de stabiliser la couche greffée est également prévue. En outre, l'utilisation de ce substrat en tant que séparateur pour accumulateurs est également mentionnée.

[0008] Les inventeurs de la présente invention ont mis au point une nouvelle famille de séparateurs fonctionnalisés par un dépôt de copolymère réticulé. Les séparateurs obtenus sont recouverts d'une fine couche de copolymère comprenant des groupements pendants anioniques greffés de manière covalente et des cations libres, ladite couche étant réticulée, homogène, stable dans le temps, et permettant de relarguer des cations dans l'électrolyte.

[0009] Les séparateurs obtenus présentent aussi une bonne mouillabilité aux électrolytes liquides, cette bonne mouillabilité contribuant au meilleur remplissage des séparateurs par l'électrolyte et donc à l'amélioration de la conductivité ionique effective du bloc électrolyte dans l'accumulateur.

[0010] Par « bloc électrolyte » au sens du présent texte, on entend le séparateur selon l'invention imprégné d'un solvant ou d'un électrolyte liquide, un électrolyte liquide étant défini comme comprenant un solvant et au moins un sel.

[0011] Un autre avantage des copolymères utilisés dans l'invention est qu'ils présentent une bonne solubilité dans les solvants tels que les alcools en C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>, le dichlorométhane, les solvants comprenant des groupements carbonates, cette propriété permettant un dépôt aisé et homogène dudit copolymère sur la membrane lors de la préparation du séparateur et une affinité (*i.e.* gonflement) de la couche une fois en contact avec l'électrolyte.

[0012] En outre, les inventeurs ont mis en œuvre un bloc électrolyte particulier, dans lequel le séparateur est imprégné par un solvant, et dans lequel il n'a pas été introduit de sels supplémentaires de métaux alcalins ou de sels de métaux alcalino-terreux en particulier pas de sels de lithium, autres que ceux apportés par le séparateur selon l'invention. Ce bloc électrolyte particulier permet de conférer des propriétés avantageuses à l'accumulateur ainsi préparé notamment en termes de nombre de transport, de cyclabilité et de sécurité.

[0013] L'invention porte ainsi sur un séparateur pour accumulateur comprenant une membrane poreuse, de préférence en polyoléfine, fonctionnalisée par au moins un co-

polymère comprenant au moins les deux motifs suivants :

-un motif comprenant un groupement pendant réticulable ;

-un motif comprenant un groupement pendant anionique associé à un proton ou à un cation d'un élément choisi dans le groupe constitué par les métaux alcalins et les alcalino-terreux, de préférence choisi dans le groupe constitué par Li, Na, K, Mg, Ca.

[0014] De préférence, la membrane poreuse est une membrane de porosité ouverte allant de 30 à 60% en volume.

[0015] Avantageusement le séparateur comprend une quantité de copolymère, de préférence à sa surface et celle des pores, allant de 0,1 à 20% en poids, de préférence 0,1 à 10% en poids par rapport au poids total dudit séparateur.

[0016] Avantageusement ledit copolymère est soumis à une réaction de réticulation.

[0017] Un deuxième objet de l'invention vise un procédé de préparation du séparateur comprenant les étapes suivantes, dans cet ordre :

-disposer d'une membrane poreuse, de préférence en polyoléfine ;

-placer ladite membrane dans une solution hydroalcoolique ou une solution alcoolique comprenant au moins un alcool en C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>, d'au moins un copolymère selon l'invention, de préférence ladite solution comprend de 0,01 à 5% de préférence 0,1 à 2% en poids de copolymère par rapport au poids total de ladite solution ;

- éventuellement sécher le séparateur,

- effectuer une réaction de réticulation du copolymère par exposition aux UV de préférence par irradiation à une longueur d'onde allant de 200 à 420 nm, de préférence de 250 à 400 nm.

[0018] Un troisième objet de l'invention vise un accumulateur contenant un bloc électrolyte comprenant un séparateur selon l'invention ou préparé suivant le procédé selon l'invention, imprégné d'un solvant ou d'un électrolyte liquide, une électrode positive et une électrode négative.

Selon une première variante, l'accumulateur est un accumulateur lithium ion dans lequel le bloc électrolyte comprend un séparateur imprégné d'un électrolyte liquide comprenant un solvant choisi dans le groupe constitué par les éthers, les solvants comprenant des groupements carbonates et les solvants comprenant des groupements nitriles et un sel de métal alcalin ou alcalino-terreux, de préférence un sel de lithium.

Selon une deuxième variante, le bloc électrolyte comprend un solvant choisi dans le groupe constitué par les éthers, les solvants comprenant des groupements carbonates et les solvants comprenant des groupements nitriles dans lequel il n'a pas été ajouté de sels de métaux alcalins ou de métaux alcalino-terreux, en particulier pas de sels de lithium.

[0019] Les séparateurs selon la présente invention sont recouverts d'un copolymère comprenant au moins un motif comprenant un groupement pendant réticulable et au

moins un groupement pendant anionique lié de manière covalente au polymère et comprenant un cation présentant une affinité avec l'électrolyte, avantageusement choisi dans le groupe formé par  $H^+$ ,  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ .

- [0020] Il a été observé que la réticulation du copolymère après dépôt sur la surface des pores de la membrane permet d'empêcher la diffusion ou l'exsudation dudit copolymère, sans toutefois entraver la solvatation des cations dudit copolymère par l'électrolyte.
- [0021] En outre les méthodes de dépôt de ces copolymères ne conduisent pas à boucher la porosité ouverte des séparateurs.
- [0022] Les séparateurs fonctionnalisés, réticulés selon la présente invention sont chimiquement et thermiquement stables, et permettent de réaliser des cellules et accumulateurs conformes aux exigences requises en matière de sécurité.
- [0023] L'utilisation, selon la présente invention, de copolymères pour fonctionnaliser les séparateurs conduit à une augmentation de la conductivité ionique effective par rapport à la membrane non fonctionnalisée et en conséquence à une diminution de la tortuosité effective. En particulier ces séparateurs sont adaptés pour la fabrication d'accumulateurs au lithium présentant de bonnes performances notamment en termes de puissance et de cyclabilité.
- [0024] D'autres aspects, propriétés, variantes, avantages de l'invention apparaîtront à la lecture de la description et des dessins suivants.
- [0025] **Définitions**
- [0026] Par « fonctionnaliser », au sens du présent texte, on entend introduire une fonction chimique sur un substrat par l'intermédiaire d'une couche copolymère réticulée. Ainsi la membrane poreuse utilisée selon l'invention est « fonctionnalisée par au moins un copolymère » c'est-à-dire qu'un copolymère est introduit sur ladite membrane. En outre, dans la présente invention, la fonctionnalisation, est basée sur une réaction de réticulation du copolymère. Lors de la réticulation, des liaisons covalentes inter-chaines sont créées ce qui a pour conséquence d'immobiliser le dépôt de copolymère à la surface de la membrane poreuse et de le rendre insoluble c'est-à-dire d'empêcher sa diffusion ultérieure dans l'électrolyte. Au cours du processus de réticulation, la présence de liaisons covalentes avec le substrat peut avoir lieu mais elle n'est pas essentielle pour la fixation du polymère à la surface des pores.
- [0027] La « cyclabilité » est la capacité de l'accumulateur à supporter des cycles successifs de charge et de décharge, elle est généralement définie par le nombre maximal de charges et de décharges avant d'atteindre 80% de la capacité initiale de l'accumulateur.
- [0028] La « mouillabilité » correspond au comportement d'un liquide sur une surface solide. On parle de mouillage total lorsque le liquide s'étale totalement, et de mouillage lorsque le liquide forme une goutte sur le solide avec un angle de contact inférieur à  $90^\circ$ . La qualité du mouillage est mesurée par l'angle de contact d'un liquide sonde. Au-

dessus de 90°, la surface est non mouillante.

[0029] **Membrane**

[0030] Par « membrane » au sens du présent texte, on entend le support non fonctionnalisé.

[0031] Les membranes utilisées dans la présente invention sont des membranes poreuses dont la porosité et la tortuosité peuvent être choisies dans de larges gammes de valeurs. De préférence la porosité ouverte,  $\epsilon$ , de la membrane utilisée dans l'invention est d'au moins 30 % en volume, de manière préférée la porosité ouverte va de 30 à 60 % en volume et avantageusement de 35 à 55% en volume.

[0032] De préférence et notamment dans le cas particulier des copolymères selon l'invention comprenant du lithium, la membrane poreuse est une membrane en polyoléfine de porosité ouverte d'au moins 30% de préférence de 30 à 60 % en volume, de manière préférée de 35 à 55% en volume et avantageusement de 38 % à 45 % en volume.

[0033] De préférence, le diamètre des pores de la membrane utilisée selon l'invention va de 2 nm ( $10^{-9}$  m) à 200 nm, de manière préférée de 10 nm à 80 nm.

[0034] La tortuosité,  $\tau$ , d'un séparateur est un paramètre topologique qui sert à quantifier l'efficacité d'un réseau poreux à transporter les charges. Une tortuosité égale à 1 correspond à un réseau parfaitement efficace qui correspondrait à des pores cylindriques perpendiculaires à la surface. La tortuosité est généralement supérieure à 1. Elle peut être mesurée par conductimétrie en comparant la conductivité d'un électrolyte,  $\sigma_0$  et celle donnée par une membrane imbibée dudit électrolyte selon la formule 1 suivante :

[0035] [Math.1]

$$\sigma_{eff} = \sigma_0 \times \frac{\epsilon}{\tau}$$

[0036] Généralement la tortuosité varie de 1 à 7, plus spécifiquement de 1,2 à 4,5 et plus avantageusement encore de 1,2 à 2 selon la topologie de la membrane.

[0037] Généralement la membrane est une membrane polymère de nature chimique choisie dans le groupe formé par les polyoléfines, polyéthylène téréphtalates (PET), fluorures de polyvinylidène (PVdF), polyamides (Nylons), polyuréthanes, polycarbonates, polyesters, polyétheréthercétones (PEEK), polyéthersulfones (PES), polyimides (PI), polyamide-imides, polyéthers, polyoxyméthylène, polybutylène téréphtalates, polyéthylènenaphthénate, polybutène, polyméthylpentène, copolymères acrylonitrile-butadiène styrène (ABS), copolymères styréniques, copolymères méthacryliques, polyméthacrylates, polysiloxanes notamment polydiméthylsiloxane (PDMS), polybenzimidazole (PBI), polybenzoxazole (PBO), polyphénylènes, polyarylene éther cétones, polyperfluorocyclobutanes, copolymères de fluorures de polyvinylidène tel que le PVdF-hexafluoropropylène et les terpolymères de fluorures de vinylidène, les polyvinylfluorures, les polyaramides, poly(oxyde de phénylène), matériaux cellulosiques.

- [0038] Les membranes peuvent être revêtues d'une couche notamment destinée à améliorer la sécurité par exemple une couche de céramique, d'alumine, ou de silice, ladite couche comprenant éventuellement un liant choisi parmi les polymères cités ci-dessus. Ainsi la membrane utilisée selon l'invention peut être une membrane en polyoléfine recouverte d'une couche d'alumine.
- [0039] Selon une autre variante de l'invention, les membranes peuvent être également composées de nanoparticules de composés cellulosiques, ou inorganiques tels que la silice ou l'alumine liées au moyen d'un polymère choisi parmi les polymères cités ci-dessus ou encore liées par un copolymère selon la présente invention.
- [0040] De préférence la membrane comprend au moins une polyoléfine, en particulier choisie parmi le polyéthylène (PE) et notamment les polyéthylènes à basse densité nommés « LDPE » en langue anglaise, les polyéthylènes à basse densité linéaires nommés « LLDPE » en langue anglaise, les polyéthylènes à haute densité nommés « HDPE » en langue anglaise, les polyéthylènes de masse molaire très élevée nommés « UHMWPE » en langue anglaise, polypropylène (PP), leurs copolymères et leurs mélanges en toutes proportions. En particulier les membranes peuvent être des membranes monocouche, bicouche ou tricouche, de préférence les membranes sont choisies dans le groupe suivant : les membranes monocouches PE, PP, les membranes bicouches PE/PP, les membranes tricouches PE/PP/PE ou PP/PE/PP.
- [0041] Les membranes peuvent être obtenues par différents procédés bien connus tels que les procédés d'étirage à sec dits « dry-stretch processes » en langue anglaise, procédés humides dits « wet processes » en langue anglaise.
- [0042] **Copolymère**
- [0043] La membrane utilisée selon l'invention est fonctionnalisée par au moins un copolymère. Le copolymère est formé à partir de monomères comprenant au moins un groupement polymérisable susceptible de polymériser par polymérisation en chaîne, ce groupement est de préférence choisi parmi les méthacrylates et les monomères styréniques.
- [0044] Le copolymère selon la présente invention peut être obtenu par tous types de procédé de polymérisation, notamment par polymérisation par étapes, que cela soit à partir des mêmes monomères ou non.
- [0045] Le copolymère utilisé selon la présente invention comprend au moins les motifs suivants :
- un motif comprenant un groupement pendant réticulable ;
  - un motif comprenant un groupement pendant anionique associé à un proton ou à un cation d'un élément choisi dans le groupe constitué par les métaux alcalins et les alcalino-terreux, de préférence choisi dans le groupe constitué par Li, Na, K, Mg, Ca ;
- et, le cas échéant, au moins un motif supplémentaire comprenant un groupement

pendant choisi dans le groupe constitué par les groupements choisis dans le groupe constitué par les groupements poly(éthylèneoxy), monométhylpoly(éthylèneoxy), carbonates, polycarbonates, nitriles, de préférence les groupements poly(éthylèneoxy) et monométhylpoly(éthylèneoxy) de degré de polymérisation allant de 2 à 10 et de manière préférée de 4.

[0046] **Motif comprenant un groupement réticulable**

[0047] Comme déjà mentionné, le copolymère utilisé pour fonctionnaliser la membrane du séparateur selon l'invention comprend au moins un motif comprenant un groupement pendant réticulable.

[0048] Par « motif comprenant un groupement pendant réticulable » au sens du présent texte on entend un motif apte à former, *via* son groupement pendant réticulable, un réseau tridimensionnel par pontage covalent des chaînes macromoléculaires à l'état solide après dépôt. La réticulation peut être effectuée sous l'action de la chaleur, on parle alors de « réticulation thermique » et de motif thermo-réticulable ; la réticulation peut être également effectuée par irradiation, en particulier d'un rayonnement ultra-violet, on parle alors de « réticulation photochimique » et de motif photo-réticulable.

[0049] Le motif comprenant un groupement pendant réticulable permet de réaliser une réticulation du copolymère déposé à la surface du séparateur mais aussi dans certains cas d'établir des liaisons covalentes avec celui-ci, en particulier il permet de stabiliser chimiquement le dépôt de copolymère de telle sorte qu'il ne se solubilise pas ni ne diffuse dans l'électrolyte ou dans un solvant au cours du temps.

[0050] A titre de groupements pendants thermo-réticulables, on peut citer les motifs comprenant des groupements siloxane, benzophénone, glycidyle, azoture d'alkylène, azoture d'acylène ou azoture de sulfonyle.

[0051] A titre de motifs comprenant un groupement pendant photo-réticulable utilisables, on utilise avantageusement les motifs aptes à générer des intermédiaires nitrènes.

[0052] De manière particulière, le groupement pendant réticulable est un motif photo-réticulable comprenant un groupement azoture ( $-N_3$ ), de préférence un groupement azoture de méthylène ou p-azidométhylène ( $-CH_2-N_3$ ) et de manière préférée le motif réticulable est un motif p-azidométhylène-phénylène ( $-C_6H_4-CH_2-N_3$ ).

Le groupement azoture est apte à générer des intermédiaires nitrènes hautement réactifs après irradiation à une longueur d'onde  $\lambda$  allant de 200 à 420 nm, de préférence de 250 à 400 nm et de préférence égale à 365 nm.

[0053] Avantageusement, le motif comprenant un groupement réticulable utilisé dans la présente invention est préparé à partir de la copolymérisation en chaîne du 1-azidométhylène-4-vinyl-benzène.

[0054] De préférence, le copolymère selon la présente invention comprend de 1 à 95 % en moles dudit motif à groupement réticulable par rapport au nombre total de motifs dudit



copolymère.

[0055] **Motif comprenant un groupement pendant anionique**

[0056] Le copolymère utilisé pour fonctionnaliser la membrane du séparateur pour accumulateur comprend en outre un motif comprenant un groupement pendant anionique associé à un proton ou à un cation d'un élément choisi dans le groupe constitué par les métaux alcalins et les alcalino-terreux, de préférence choisi dans le groupe constitué par Li, Na, K, Mg, Ca. Ce motif est nommé « motif comprenant un groupement pendant anionique » dans le présent texte.

[0057] Le motif comprenant un groupement pendant anionique est apte à libérer ledit proton ou cation, par solvation, lorsque le séparateur est placé dans un solvant ou dans l'électrolyte de l'accumulateur. Ledit cation est ainsi solubilisé dans l'électrolyte et concourt au transport ionique de la membrane. Ce motif par sa forte affinité avec l'électrolyte concourt fortement à l'amélioration de la mouillabilité de la membrane fonctionnalisée avec l'électrolyte.

[0058] Plus particulièrement le groupement pendant anionique est choisi dans le groupe constitué par les sulfonates, sulfonylimides, carboxylates, phosphates, borates, ainsi que leurs précurseurs acides protonés.

Par « sulfonylimides », on entend les monosulfonylimides et bissulfonylimides possédant des groupements aliphatiques, partiellement fluorés et perfluorés de part et d'autre de la fonction sulfonimide ainsi que leurs mélanges. De préférence le groupement anionique est choisi parmi les sulfonates et sulfonyle(trifluorosulfonyl)imide.

[0059] De préférence, le groupement pendant anionique associé à un cation est choisi dans le groupe constitué par le sulfonate de lithium ( $-\text{SO}_3\text{Li}$ ), le sulfonate de sodium ( $-\text{SO}_3\text{Na}$ ), le sulfonyle(trifluorosulfonyl)imide de lithium ( $-\text{SO}_2\text{NLiSO}_2\text{CF}_3$ ) et le sulfonyle(trifluorosulfonyl)imide de sodium ( $-\text{SO}_2\text{NNaSO}_2\text{CF}_3$ ).

[0060] Avantageusement, le motif comprenant un groupement pendant anionique associé à un cation utilisé dans la présente invention est préparé à partir de la copolymérisation en chaîne d'un composé choisi parmi le sodium 4-vinylbenzènesulfonate, le lithium-4-vinyl-*N*-(trifluorométhane)sulfonylbenzène-1-sulfonamide, le lithium-3-((trifluorométhane)sulfonamidossulfonyl)propyl méthacrylate et leurs mélanges.

[0061] De préférence le motif comprenant un groupement pendant anionique associé à un cation comprend au moins un élément choisi dans le groupe constitué par les métaux alcalins et les alcalino-terreux, de préférence choisi dans le groupe constitué par Li, Na, K, Mg, Ca.

[0062] De préférence, le copolymère selon la présente invention comprend de 5 à 95 % en moles dudit motif comprenant un groupement pendant anionique par rapport au nombre total de motifs dudit copolymère.

[0063] **Motif supplémentaire**

[0064] Le copolymère utilisé selon l'invention peut également comprendre un motif supplémentaire, différent du motif comprenant un groupement pendant réticulable et du motif comprenant un groupement pendant anionique.

[0065] Généralement ce motif est introduit dans le copolymère dans le but de lui conférer des propriétés particulières en particulier une amélioration de la solubilité, notamment avec les solvants généralement utilisés pour le dépôt du copolymère sur la membrane tels que les alcools en C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>, le dichlorométhane, les solvants comprenant des groupements carbonates ; et également pour améliorer le mouillage de la membrane et permettre une meilleure solvataion des cations alcalins une fois le séparateur imbibé d'électrolyte ou de solvant.

[0066] Le motif supplémentaire peut également conférer au copolymère des propriétés améliorées en termes de réduction de l'inflammabilité de l'accumulateur pour une amélioration de la sécurité.

[0067] De préférence, ce motif supplémentaire comprend un groupement pendant choisi dans le groupe constitué par les groupements poly(éthylèneoxy), monométhylpoly(éthylèneoxy), carbonates, polycarbonates, nitriles, de préférence le groupement pendant est choisi parmi les groupements poly(éthylèneoxy) et monométhylpoly(éthylèneoxy) de degré de polymérisation allant de 2 à 10 et de manière préférée de 4, notamment le poly(éthylène glycol) méthyl éther méthacrylate (MAPEG).

[0068] **Copolymères particuliers**

[0069] Selon cette première variante, le copolymère utilisé dans l'invention comprend :

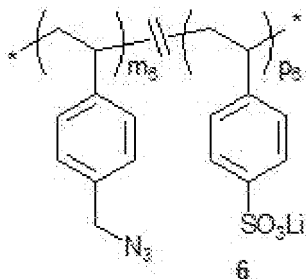
- de 1 à 95 %, avantageusement de 5 à 30 %, de préférence de 7 à 15 % et de manière préférée 10 % en moles de motifs comprenant des groupements azotures pendants par rapport au nombre total de motifs du copolymère,

- de 5 à 95 %, avantageusement de 70 à 95 %, de préférence de 80 à 93 % et de manière préférée 90 % en moles de motifs comprenant des groupements sulfonate de lithium et/ou sulfonate de sodium pendants par rapport au nombre total de motifs du copolymère.

[0070] Avantageusement le copolymère selon cette première variante est constitué de motifs comprenant des groupements azotures pendants et de motifs comprenant des groupements sulfonate de lithium et/ou sulfonate de sodium.

[0071] Un copolymère selon la première variante est le copolymère **6**:

[0072] [Chem 1]



dans lequel  $m_6$  va de 1 à 95 %, avantageusement de 5 à 30 % de préférence de 7 à 15 % et de manière préférée 10 % en moles de motifs par rapport au nombre total de motifs du copolymère et  $p_6$  va de 5 à 95 %, avantageusement de 70 à 95%, de préférence de 80 à 93 % et de manière préférée 90 % en moles de motifs par rapport au nombre total de motifs du copolymère.

[0073] Selon une deuxième variante, le copolymère utilisé dans l'invention comprend :

- de 1 à 90 %, avantageusement de 10 à 25 %, de préférence de 12 à 22 % en moles de motifs comprenant des groupements azotures pendants par rapport au nombre total de motifs du copolymère,

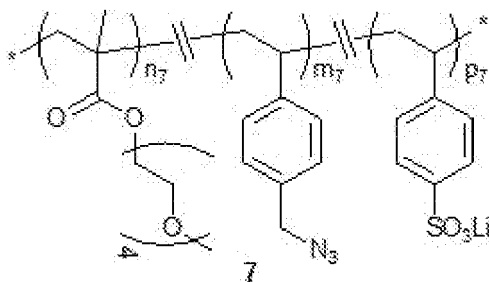
- de 5 à 90 %, avantageusement de 40 à 70 %, de préférence de 45 à 67 % en moles de motifs comprenant des groupements sulfonate de lithium et/ou sulfonate de sodium et/ou sulfonyle(trifluorosulfonyl)imide de lithium pendants par rapport au nombre total de motifs du copolymère,

- de 5 à 90 %, avantageusement de 15 à 40 %, de préférence de 20 à 35 % en moles de motifs comprenant des groupements supplémentaires pendants, notamment monométhylpoly(éthylèneoxy) par rapport au nombre total de motifs du copolymère.

[0074] Avantageusement le copolymère selon cette deuxième variante est constitué de motifs comprenant des groupements azotures pendants, de motifs comprenant des groupements sulfonate de lithium et/ou sulfonate de sodium et/ou sulfonyle(trifluorosulfonyl)imide de lithium pendants et de groupements supplémentaires pendants notamment monométhylpoly(éthylèneoxy).

[0075] Les copolymères selon la deuxième variante sont de préférence choisis parmi : le copolymère 7 :

[0076] [Chem 2]

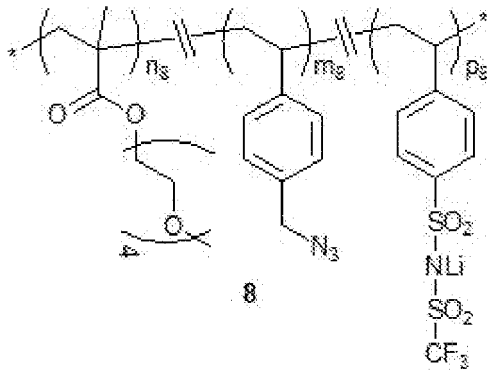


dans lequel  $n_7$  va de 5 à 90%, avantageusement de 15 à 40%, de préférence de 20 à

35% et de manière préférée 22 % en moles de motifs par rapport au nombre total de motifs du copolymère ;  $m_7$  va de 1 à 90, avantageusement de 10 à 25%, de préférence de 12 à 22% et de manière préférée 14 % en moles de motifs par rapport au nombre total de motifs du copolymère et  $p_7$  va de 5 à 90%, avantageusement de 40 à 70%, de préférence de 45 à 67% et de manière préférée 64 % en moles de motifs par rapport au nombre total de motifs du copolymère ;

le copolymère **8** :

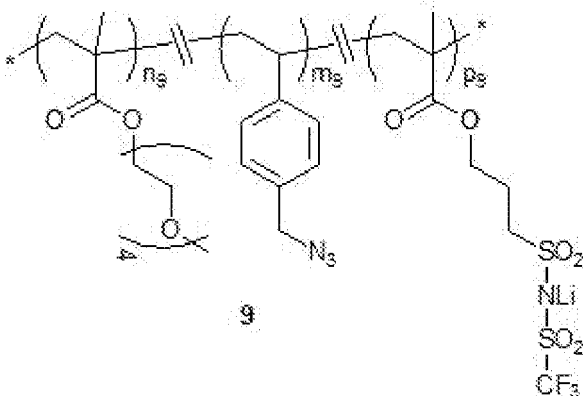
[0077] [Chem 3]



dans lequel  $n_8$  va de 5 à 90%, avantageusement de 15 à 40%, de préférence de 20 à 35% et de manière préférée 30 % en moles de motifs par rapport au nombre total de motifs du copolymère ;  $m_8$  va de 1 à 90%, avantageusement de 10 à 25%, de préférence de 12 à 22% et de manière préférée 15 % en moles de motifs par rapport au nombre total de motifs du copolymère et  $p_8$  va de 5 à 90%, avantageusement de 40 à 70%, de préférence de 45 à 67 % et de manière préférée 55% en moles de motifs par rapport au nombre total de motifs du copolymère;

le copolymère **9** :

[0078] [Chem.4]



[0079] dans lequel  $n_9$  va de 5 à 90%, avantageusement de 15 à 40%, de préférence de 20 à 35% et de manière préférée 33% en moles de motifs par rapport au nombre total de motifs du copolymère ;  $m_9$  va de 1 à 90%, avantageusement de 10 à 25%, de

préférence de 12 à 22% et de manière préférée 19 % en moles de motifs par rapport au nombre total de motifs du copolymère et  $p_9$  va de 5 à 90%, avantageusement de 40 à 70%, de préférence de 45 à 67% et de manière préférée 48 % en moles de motifs par rapport au nombre total de motifs du copolymère.

- [0080] Les synthèses des copolymères nommés **6**, **7**, **8** et **9**, sont présentées aux exemples 1.1 à 1.4, ainsi qu'à la [Fig.1].
- [0081] Avantageusement les copolymères utilisés selon la présente invention, en particulier les copolymères nommés **6**, **7**, **8** et **9**, ont une bonne affinité avec les solvants polaires.
- [0082] De préférence le copolymère est synthétisé par copolymérisation en chaîne. De manière préférée, le copolymère est synthétisé par copolymérisation radicalaire avec l'AIBN en tant qu'amorceur.
- [0083] L'étape de copolymérisation peut être suivie par une étape d'échange de cations, généralement l'étape d'échange de cations comprend de 1 à 5 et avantageusement 2 ou 3 réactions d'échange de cations consécutives. En outre, lorsque le groupement pendant anionique est associé à un proton, l'étape de copolymérisation peut être suivie par une étape d'introduction de cations.
- [0084] **Procédé de préparation du séparateur**
- [0085] Le procédé de préparation du séparateur consiste à déposer le copolymère selon l'invention sur la membrane généralement en polyoléfine. Le copolymère ainsi déposé forme une couche homogène et stable sur l'ensemble de la surface du séparateur ainsi qu'à la surface des pores qui le composent.
- [0086] Il relève des compétences de l'homme du métier de choisir la technique à mettre en œuvre pour permettre un dépôt satisfaisant en fonction du copolymère utilisé, parmi ces méthodes on peut nommer de manière non-exhaustive les méthodes d'enduction de revêtement par immersion « dip coating » ou par pulvérisation « spray coating ».
- [0087] Dans le cas particulier des copolymères selon l'invention contenant un motif comprenant un groupement pendant photo-réticulable de type azoture, le dépôt est effectué par une étape d'immersion de la membrane (non fonctionnalisée) dans une solution contenant ledit copolymère suivi éventuellement d'une étape de séchage puis le copolymère est immobilisé à la surface de la membrane et des pores par une réaction de réticulation initiée par exposition aux UV en particulier à une longueur d'onde  $\lambda$  allant de 200 à 420 nm, de préférence de 250 à 400 nm et de préférence égale à 365 nm.
- [0088] Sans vouloir être lié à une quelconque théorie, il apparaît que le procédé de préparation du séparateur permet d'introduire le copolymère à la surface des pores de la membrane sous forme d'une couche homogène de 2 à 50 nm.
- [0089] Le séparateur selon la présente invention est préparé à partir d'une membrane poreuse de porosité ouverte allant généralement de 30 à 60 % en volume, de manière

préférée la porosité ouverte va de 35 à 55% en volume.

- [0090] La première étape du procédé de préparation du séparateur est une étape d'immersion (« dip-coating » en langue anglaise) de ladite membrane dans une solution contenant au moins un, de préférence un, copolymère utilisé selon l'invention.
- [0091] De préférence ladite solution est une solution hydroalcoolique ou une solution alcoolique comprenant au moins un alcool en C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> de préférence, la solution comprend du méthanol.
- [0092] De préférence, ladite solution comprend de 0,1 à 5 %, de préférence de 0,1 à 2 % en poids de copolymère par rapport au poids total de ladite solution.
- [0093] La durée de l'étape d'immersion va généralement de 0,5 à 60 minutes, de préférence de 0,5 à 10 minutes.
- [0094] L'étape d'immersion est généralement effectuée à température ambiante et de préférence en présence d'ultrasons.
- [0095] L'étape d'immersion est éventuellement suivie d'une étape de séchage.
- [0096] De préférence, cette étape est effectuée en deux temps : le séparateur est égoutté, laissé sécher jusqu'à ce qu'il devienne opaque, puis il est séché par exemple sous vide dynamique (0,1 mbar) à une température allant de 25 °C à 35 °C pendant 1 à 48 heures.
- [0097] L'étape de séchage est suivie d'une étape de réticulation du copolymère introduit de préférence à la surface du séparateur et des pores. Lorsque le copolymère utilisé comprend un motif à groupement pendant photo-réticulable de type azoture, l'étape de réticulation est effectuée par exposition aux UV, en particulier à une longueur d'onde  $\lambda$  allant de 200 à 420 nm, de préférence de 250 à 400 nm et de préférence égale à 365 nm.
- [0098] La durée de l'étape de réticulation va généralement de 3 à 60 minutes, de préférence de 20 à 40 minutes.
- [0099] Le séparateur fonctionnalisé une fois lavé et séché comprend une quantité de copolymère, de préférence à sa surface et celle des pores, allant de 0,1 à 20% en poids, de préférence de 0,1 à 10,0% en poids par rapport au poids total dudit séparateur.

[0100] **Propriétés du séparateur**

L'homogénéité des couches de copolymère réticulées et la morphologie des séparateurs fonctionnalisés ont été étudiées par microscopie à balayage électronique (SEM) et confirmées par microscopie électronique à balayage associée à la microanalyse par Energie Dispersive de rayons X (SEM-EDX). Les morphologies des séparateurs **C6-C9** sont très similaires à celle de la membrane **C2325**, ce qui traduit l'homogénéité des fines couches réticulées déposées sur la membrane, ces fines couches présentent une épaisseur allant de 2 à 20 nm. Il apparaît donc que les dépôts de copolymères sont homogènes et qu'ils ne bouchent pas la porosité ouverte des sé-

parateurs.

- [0101] La mouillabilité des séparateurs par le LP30 (1M LiPF<sub>6</sub> dans un mélange EC:DMC 50/50 vol/vol) est déterminée par mesure de l'angle de contact. La diminution de l'angle de contact et par conséquent l'amélioration de la mouillabilité vis-à-vis de l'eau, du mélange 1:1 (vol/vol) propylène carbonate (PC) et diméthylcarbonate (DMC) ainsi que du LP30, a été observée pour tous les séparateurs fonctionnalisés selon l'invention par rapport à la membrane non fonctionnalisée.
- [0102] La conductivité effective des séparateurs imprégnés de LP30 en fonction de la température a été étudiée par spectroscopie d'impédance électrochimique. Pour tous les séparateurs selon l'invention, une augmentation de la conductivité effective a été observée, ce phénomène traduit notamment une diminution de la tortuosité effective desdits séparateurs.
- [0103] **Electrolyte**
- [0104] L'électrolyte est un élément déterminant pour assurer un bon transport des ions et également pour assurer la sécurité et la durée de vie de l'accumulateur. Le choix de l'électrolyte dépend du type d'accumulateur, ce choix relève des compétences de l'homme du métier.
- [0105] L'électrolyte utilisable dans les accumulateurs selon la présente invention est un électrolyte liquide qui comprend un solvant comprenant au moins un composé de bas poids moléculaire choisi parmi les éthers, l'eau, les liquides ioniques, les solvants comprenant des groupements carbonates et les solvants comprenant des groupements nitriles.
- [0106] Généralement l'électrolyte comprend au moins un solvant comprenant des groupements carbonates choisi dans le groupe formé par l'éthylène carbonate (EC), le propylène carbonate (PC), le diméthylcarbonate (DMC), le diéthylcarbonate (DEC), le fluoroéthylencarbonate (FEC) et le vinylcarbonate (VC) de préférence l'électrolyte comprend un mélange d'au moins deux solvants choisis parmi l'EC, le PC et le DMC. Ledit solvant contient de préférence au moins un sel dont le cation est choisi dans le groupe constitué par les métaux alcalins et les alcalino-terreux, de préférence au moins un sel dont le cation est choisi dans le groupe constitué par Li, Na, K, Mg, Ca.
- [0107] Lorsque l'accumulateur est de type lithium-ion, le séparateur consiste traditionnellement en une membrane poreuse en polyoléfine imprégnée d'un électrolyte qui est une solution de sels de lithium, généralement LiPF<sub>6</sub> 1M, dissous dans un mélange de carbonates. Ces électrolytes liquides sont connus pour leur grande stabilité en potentiel, leur capacité à former des interfaces stables avec les matériaux d'électrode et leurs conductivités ioniques élevées, de l'ordre de 10 mS cm<sup>-1</sup> à 25°C, les valeurs de conductivités effectives,  $\sigma_{\text{eff}}$ , après imprégnation de la membrane, sont généralement inférieures ou égales à 1 mS cm<sup>-1</sup>. Néanmoins ces accumulateurs ne sont pas sans in-

convénients liés aux risques de toxicité en cas de fuites, et aux réactions chimiques indésirables potentielles conduisant à l'emballement thermique de l'accumulateur pouvant entraîner un feu de l'accumulateur.

[0108] Un électrolyte idéal doit présenter une conductivité ionique élevée à température ambiante, un nombre de transfert de lithium proche de l'unité, et limiter la croissance dendritique des dépôts métalliques.

[0109] Or il a été montré que les séparateurs selon la présente invention permettent la préparation d'accumulateurs performants contenant un électrolyte dans lequel il n'a pas été introduit de sels de métaux alcalins ou de métaux alcalino-terreux, en particulier pas de sels de lithium. En particulier ledit électrolyte comprend un solvant comprenant au moins un composé de bas poids moléculaire choisi parmi les éthers, les solvants comprenant des groupements nitriles et les solvants comprenant des groupements carbonates choisis dans le groupe formé par l'EC, le PC et le DMC, le DEC, le FEC et le VC de préférence un mélange d'au moins deux solvants choisis parmi l'EC, le PC et le DMC.

[0110] Cette variante de l'invention permet l'obtention de séparateurs présentant des améliorations en termes de sécurité, de stabilités thermique, chimiques et électrochimiques et présentant également une amélioration importante du nombre de transport du lithium qui devient proche de 1.

[0111] **Accumulateurs et cellules électrochimiques**

[0112] Les séparateurs selon la présente invention, associés à une anode, une cathode et un électrolyte ont permis l'obtention d'accumulateurs particulièrement performants.

[0113] Les exemples qui suivent visent à illustrer l'invention sans en limiter la portée.

[0114] **Exemples**

[0115] **Exemple 1-Synthèse des copolymères 6, 7, 8 et 9**

Quatre copolymères conformes à la présente invention, nommés copolymères **6, 7, 8 et 9** ont été synthétisés. Les copolymères **6, 7** ont été synthétisés par une réaction en deux étapes : une étape de copolymérisation radicalaire suivie par une étape mettant en œuvre un échange de cations ; les copolymères **8, 9** ont été synthétisés en une étape par une réaction de copolymérisation radicalaire.

Les réactifs utilisés dans ces synthèses sont les suivants :

**1** : Poly(éthylène glycol) méthyl éther méthacrylate (MAPEG,  $M_n = 300 \text{ g mol}^{-1}$ ,  $D = 1.16$ ,  $\geq 99\%$ ),

**2** : 1-azidométhyl-4-vinyl-benzène (97%),

**3** : sodium 4-vinylbenzènesulfonate (> 90%),

lithium perchlorate ( $\text{LiClO}_4$ , 99.99%),

2,2'-azobis(2-méthylpropionitrile) (AIBN, 98%).

Ces réactifs ainsi que les solvants utilisés sont commercialisés par la société Merck.



**4** : Lithium-4-vinyl-*N*-(trifluorométhane)sulfonylbenzène-1-sulfonamide (StTFSILi, 95.2%) et

**5** : lithium-3-((trifluorométhane)sulfonamidossulfonyl)propyl méthacrylate (MTFSILi, 95.8%) sont commercialisés par la société Specific Polymers.

[0116] [Fig.1] présente les schémas de synthèse ainsi que les structures chimiques des copolymères **6**, **7**, **8** et **9**, les structures chimiques ont été confirmées par spectroscopie RMN <sup>1</sup>H, <sup>7</sup>Li et également par spectroscopie RMN <sup>19</sup>F pour les copolymères **8** et **9**.

[0117] Plus particulièrement, les spectres RMN <sup>1</sup>H (300 MHz) ont été obtenus au moyen d'un spectromètre Bruker Avance 300 dans le DMSO-*d*<sub>6</sub> pour **6**, **8**, **9** et dans le D<sub>2</sub>O pour **7** en utilisant les traces de solvants hydrogénés présents en tant que référence ( $\delta = 2.50$  et  $4.70$  ppm pour le DMSO et H<sub>2</sub>O, respectivement). Les spectres RMN <sup>19</sup>F (282 MHz) de **8** et **9** ont été obtenus au moyen d'un spectromètre Bruker Avance 300 dans le DMSO-*d*<sub>6</sub> en utilisant le trifluoroéthanol en tant que référence interne ( $\delta = -76.76$  ppm). Les spectres RMN <sup>7</sup>Li (155.5 MHz) de **6-9** ont été obtenus au moyen d'un spectromètre Bruker Avance 400 dans le D<sub>2</sub>O pour **6,7** et dans le DMSO-*d*<sub>6</sub> pour **8,9**.

[0118] **Exemple 1.1 - Synthèse du copolymère 6**

Une solution obtenue en mélangeant les composés suivants : AIBN (37 mg, 0.22 mmol), 1-azidométhyl-4-vinylbenzène **2** (107 mg, 0.67 mmol), 4-vinylbenzènesulfonate de sodium **3** (870 mg, 3.8 mmol) dans 10 mL d'un mélange eau/acétonitrile 1:1 (vol/vol) est dégazée trois fois et agitée pendant 12 heures à 60 °C. Le mélange brut est ensuite précipité dans l'acétone. Le produit obtenu est dissous dans l'eau et précipité deux fois dans l'acétone avant séchage sous vide. Un solide vitreux incolore (796 mg, 81.5 %) est obtenu. Une partie de ce copolymère contenant du sodium (500 mg, 2.47 mmol) et du perchlorate de lithium (2.87 g, 27.0 mmol) sont dissous dans de l'eau (12 mL) et agités pendant 12 heures à température ambiante. Le mélange brut est ensuite précipité dans l'acétone. Le produit obtenu est dissous dans l'eau et précipité deux fois dans l'acétone avant séchage sous vide. Un solide **6** vitreux incolore (440 mg, 93.5%) est obtenu.

[0119] Caractérisation spectroscopique du copolymère **6** :

RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, D<sub>2</sub>O): $\delta_{\text{H}}$  7.63-7.15 (4H, *m*-ArH), 6.80-6.09 (4H, *o*-ArH), 4.38-3.98 (2H, CH<sub>2</sub>N<sub>3</sub>), 1.98-1.03 (6H, CH<sub>2</sub>CH and CH<sub>2</sub>CH). RMN <sup>7</sup>Li (155.5 MHz, D<sub>2</sub>O): $\delta_{\text{Li}}$  0.23 (Li<sup>+</sup>).

[0120] **Exemple 1.2 - Synthèse du copolymère 7**

Une solution obtenue en mélangeant les composés suivants : AIBN (450 mg, 2.80 mmol), poly(éthylène glycol) méthyl éther méthacrylate **1** (2.10 g, 7.00 mmol), 1-azidométhyl-4-vinylbenzène **2** (1.60 g, 10.0 mmol), 4-vinylbenzènesulfonate de sodium **3** (8.70 g, 38.0 mmol) dans 100 mL d'un mélange eau/acétonitrile 1:1 (vol/vol) est dégazée trois fois et agitée pendant 12 heures à 60 °C. Le mélange brut est ensuite

précipité dans l'acétone. Le produit obtenu est dissous dans le méthanol et précipité deux fois dans l'acétone avant séchage sous vide. Un solide vitreux incolore (10.1 g, 81.2 %) est obtenu. Une partie de ce copolymère contenant du sodium (796 mg, 3.95 mmol) et du perchlorate de lithium (4.20 g, 39.5 mmol) sont dissous dans de l'eau (12 mL) et agités pendant 12 heures à température ambiante. Le mélange brut est ensuite précipité dans l'acétone. Le produit obtenu est dissous dans le méthanol et précipité deux fois dans l'acétone avant séchage sous vide. Un solide **7** vitreux incolore (608 mg, 81.7 %) est obtenu.

[0121] Caractérisation spectroscopique du copolymère **7**

RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ<sub>H</sub> 7.61-7.19 (4H, *m*-ArH), 6.90-6.10 (4H, *o*-ArH), 4.56-4.12 (2H, CH<sub>2</sub>N<sub>3</sub>), 3.55-3.30 (16H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 3.25-3.18 (3H, CH<sub>3</sub>O), 2.22-0.87 (11H, CH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>), CH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>), CH<sub>2</sub>CH and CH<sub>2</sub>CH). RMN <sup>7</sup>Li (155.5 MHz, D<sub>2</sub>O): δ<sub>Li</sub> 0.23 (Li<sup>+</sup>).

[0122] **Exemple 1.3 - Synthèse du copolymère 8.**

Une solution obtenue en mélangeant les composés suivants : AIBN (11 mg, 0.07 mmol), poly(éthylène glycol) méthyl éther méthacrylate **1** (400 mg, 1.34 mmol), 1-azidométhyl-4-vinylbenzène **2** (160 mg, 1.00 mmol) et lithium 4-vinyl-*N*-(trifluorométhane)sulfonylbenzène-1-sulfonamide **4** (1.40 g, 4.35 mmol) dans 20 mL de *N,N*-diméthylformamide (DMF) est dégazée trois fois et agitée pendant 12 heures à 60 °C. Le mélange brut est ensuite précipité dans l'acétate d'éthyle. Le produit obtenu est dissous dans le méthanol et précipité deux fois dans l'acétate d'éthyle avant séchage sous vide. Un solide **8** vitreux incolore (1.36 g, 69.5%) est obtenu.

[0123] Caractérisation spectroscopique du copolymère **8**

RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ<sub>H</sub> 7.78-7.27 (4H, *m*-ArH), 7.22-6.31 (4H, *o*-ArH), 4.43-4.18 (2H, CH<sub>2</sub>N<sub>3</sub>), 3.51-3.33 (16H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 3.23-3.14 (3H, CH<sub>3</sub>O), 2.00-0.00 (11H, CH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>), CH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>), CH<sub>2</sub>CH and CH<sub>2</sub>CH). RMN <sup>19</sup>F (282.5 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ<sub>F</sub> -74.95 (s, 3F, CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>N) ppm. RMN <sup>7</sup>Li (155.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ<sub>Li</sub> -0.99 (Li<sup>+</sup>).

[0124] **Exemple 1.4 - Synthèse du copolymère 9.**

Une solution obtenue en mélangeant les composés suivants : AIBN (11 mg, 0.07 mmol), poly(éthylène glycol) méthyl éther méthacrylate **1** (370 mg, 1.24 mmol), 1-azidométhyl-4-vinylbenzène **2** (150 mg, 0.93 mmol) et lithium 3-((trifluorométhane)sulfonamidossulfonyl)propyl méthacrylate **5** (1.40 g, 4.05 mmol) dans 20 mL de *N,N*-diméthylformamide (DMF) est dégazée trois fois et agitée pendant 12 heures à 60 °C. Le mélange brut est ensuite précipité dans l'acétate d'éthyle. Le produit obtenu est dissous dans le méthanol et précipité deux fois dans l'acétate d'éthyle avant séchage sous vide. Un solide **9** vitreux incolore (1.62 g, 83.8%) est obtenu.

[0125] Caractérisation spectroscopique du copolymère **9**

RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta_{\text{H}}$  7.39-6.71 (4H, *m*-ArH and *o*-ArH), 4.44-4.25 (2H,  $\text{CH}_2\text{N}_3$ ), 4.15-3.82 (2H,  $\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2$ ), 3.57-3.47 (16H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 3.05-2.91 (5H,  $\text{CH}_3\text{O}$  et  $\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2$ ), 2.00-0.00 (15H,  $\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)$ ,  $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}$  and  $\text{CH}_2\text{CH}$ ). RMN  $^{19}\text{F}$  (282 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta_{\text{F}}$  -74.95 (s, 3F,  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{N}$ ) ppm. RMN  $^7\text{Li}$  (155.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta_{\text{Li}}$  -0.98 ( $\text{Li}^+$ ).

[0126] Dans le tableau 1 sont rassemblées les données relatives aux ratios en chacun des monomères et les propriétés thermiques des **copolymères 6-9**.

[0127] [Tableaux1]

N°	1 (mol%) <sup>a</sup>	2 (mol%) <sup>a</sup>	3, 4 ou 5 (mol%) <sup>a</sup>	$T_g$ (°C) <sup>b</sup>	$T_{d10}$ (°C) <sup>c</sup>	$M_n$ (kg mol <sup>-1</sup> ) <sup>d</sup>	$D$ <sup>d</sup>
6	/	10	90	/	390	/	/
7	22	14	64	/	350	120	4.0
8	30	15	55	65	295	172	2.1
9	33	19	48	43	260	183	2.8

<sup>a</sup>: les ratios molaires expérimentaux en monomères correspondant aux réactifs **1**, **2** et **3**, **4** ou **5** dans les copolymères déterminés par RMN  $^1\text{H}$ .

<sup>b</sup>:  $T_g$  déterminée par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) sous flux d'hélium à 25 mL min<sup>-1</sup> avec des vitesses de chauffage et de refroidissement de 10 °C min<sup>-1</sup> dans la gamme -120 °C à 130 °C en utilisant un appareil DSC Q200 (TA Instruments), la  $T_g$  a été déterminée lors du second cycle de chauffage ;

<sup>c</sup>:  $T_{d10}$  (température à 10% de perte) déterminée par analyse thermogravimétrique (TGA) sous flux d'hélium en utilisant un appareil TGA Q500 (TA Instruments) à une vitesse de chauffage de 10 °C min<sup>-1</sup>;

<sup>d</sup>:  $M_n$  déterminée par chromatographie d'exclusion stérique (SEC) en utilisant un dispositif comprenant une pompe Waters 2695 (Vitesse 1 mL . min<sup>-1</sup>), un détecteur RI Waters 2414 et deux colonnes 1000A GRAM PSS (10  $\mu\text{m}$ , ID 7,5 mm x 300 mm) à 65 °C en utilisant le DMSO avec LiBr (5 g L<sup>-1</sup>) comme éluant ; les masses molaires moyennes en nombre  $M_n$ , les masses molaires moyennes en poids  $M_w$  et les dispersités  $D = M_w/M_n$  sont déterminées en utilisant une courbe d'étalonnage des indices de réfraction, obtenue à partir de solutions d'étalons de poly(méthacrylate de méthyle) (Readycal PSS GmbH) et du logiciel PSS-WinGPC Unichrom.

[0128] **Résultats**

[0129] Pour les **copolymères 6** et **7**, aucune température de transition vitreuse ( $T_g$ ) n'a pu être déterminée dans la gamme étudiée (-120 °C à 130 °C).

[0130] Les copolymères **8** et **9** sont amorphes et présentent des  $T_g$  de respectivement 65 et 43 °C.

[0131] **Exemple 2 – Préparation des séparateurs**

[0132] Les produits suivants ont été utilisés :

carbonate d'éthylène (EC, anhydre, 99%),  
carbonate de diméthyle (DMC, anhydre,  $\geq 99\%$ ),  
hexafluorophosphate de lithium ( $\text{LiPF}_6$ , qualité pour batterie,  $\geq 99.99\%$ ) commercialisés par Merck.

Ces produits ont notamment été utilisés pour préparer au sein d'une boîte à gants ( $<1\text{ppm H}_2\text{O}$ ,  $<0.1\text{ ppm O}_2$ , jacomex Campus) la solution de  $\text{LiPF}_6$  1M dans un mélange 1:1 (vol/vol) EC/DMC, connue en tant qu'électrolyte standard sous le nom LP30.

[0133] Quatre séparateurs (**C6**, **C7**, **C8**, **C9**) ont été préparés en fonctionnalisant une membrane en polyoléfine au moyen des **copolymères 6-9**.

La membrane utilisée est une membrane triple couche PP/PE/ PP d'épaisseur 25  $\mu\text{m}$  et de porosité égale à 39% Vol commercialisée sous la dénomination Celgard 2325® (**C2325**) par la société Celgard®.

[0134] Pour réaliser l'étape d'immersion, pour le **copolymère 6**, une solution 3:1 (vol/vol) de  $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$  a été utilisée ; pour les **copolymères 7-9** une solution de  $\text{MeOH}$  a été utilisée.

[0135] **Exemple 2.1 Préparation du séparateur C6**

[0136] Une bande (20  $\times$  3  $\text{cm}^2$ ) de séparateur **C2325** a été séchée à 30 °C sous vide pendant 16 heures. Cette bande est ensuite enroulée, immergée dans un récipient contenant 3 g d'une solution à 1 % en poids du copolymère **6** dans un mélange 3 :1 méthanol /eau et soumise à des ultrasons pendant 30 minutes à 25 °C.

[0137] Le séparateur est ensuite retiré de la solution et étalé sur une feuille de Teflon. Il est laissé sécher jusqu'à ce qu'il devienne opaque, puis le séchage est prolongé sous vide dynamique (0,1 mbar) pendant 24 heures à 30°C.

[0138] Enfin chaque côté du séparateur est irradié à  $\lambda = 365\text{ nm}$  pendant 30 minutes à température ambiante au moyen d'une lampe UV Dymax Blue Wave 200 (Rev. 3.0) afin de permettre la réticulation chimique du copolymère déposé à la surface des pores. Le séparateur ainsi modifié est lavé dans du méthanol puis séché sous vide pendant 12 heures à 30 °C, il est ensuite pesé pour déterminer la masse finale de copolymère déposé. La bonne réticulation est confirmée par le fait qu'il n'y a pas de changement de poids du séparateur fonctionnalisé avant/après l'étape de lavage au méthanol.

[0139] La même méthode a été mise en œuvre en utilisant des solutions de méthanol/eau 3:1 (vol/vol) à 0,1 ; 0,5 ; 1 et 2% en poids de **copolymère 6** afin de faire varier la quantité déposée dudit copolymère.

[0140] **Exemple 2.2 Préparation des séparateurs C7-C9**

[0141] Les séparateurs **C7-C9** ont été obtenus en mettant en œuvre la même méthode en

utilisant des solutions de méthanol à 0,1; 0,5 et 1 % en poids de copolymères **7, 8** ou **9**.

[0142] **Exemple 2.3 Fraction pondérale**

[0143] Pour chaque séparateur fonctionnalisé, la fraction pondérale en copolymère déposé à la surface des pores ( $W$ ) a été calculée à partir de l'équation 2 suivante.

[0144] [Math.2]

$$W = 100 \times \frac{w_f - w_i}{w_i}$$

[0145] Avec  $w_i$  et  $w_f$  les masses des bandes de séparateur séchées, respectivement, avant et après la mise en œuvre du procédé de fonctionnalisation. La masse  $w_i$  de la bande avant la mise en œuvre du procédé de fonctionnalisation correspond à la masse de la membrane **C2325** préalablement séchée.

[0146] Dans le tableau 2 sont rassemblées les données relatives à la fraction pondérale des **copolymères 6-9** déposée sur le séparateur, en fonction de la quantité de polymère dans la solution d'immersion.

[0147] [Tableaux2]

Exemple	quantité de copolymère en solution (%)	W (%) <sup>a</sup>	Angle de contact(°) <sup>b</sup>		
			H <sub>2</sub> O	EC/DMC	LP30
<b>C2325</b>	0	0	126.5 ± 0.8	57.1 ± 1.8	95.1 ± 1.2
<b>C6</b>	0.1	0.20	112.3 ± 1.4	53.4 ± 0.8	88.8 ± 2.6
	0.5	1.91	100.2 ± 1.7	49 ± 1.7	79.2 ± 3.6
	1	4.24	92.1 ± 2.3	46.6 ± 2.2	72.6 ± 2.9
	2	8.74	89.5 ± 2.3	41.8 ± 1.6	64.9 ± 1.9
	/*	100*	30.4 ± 1.6	11.9 ± 1.3	25.2 ± 2.2
<b>C7</b>	0.1	0.81	118.7 ± 1.4	57.8 ± 4	85.5 ± 0.4
	0.5	4.41	111.7 ± 1.7	52.1 ± 1.7	76.2 ± 1.5
	1	9.01	103.3 ± 3.0	41.4 ± 2.6	65.1 ± 2.4
	/*	100*	34.5 ± 0.6	12 ± 1.6	25.8 ± 1.9
<b>C8</b>	0.1	0.64	107.6 ± 0.9	54.4 ± 2.7	76.5 ± 2.8
	0.5	3.69	94.9 ± 1.2	50.8 ± 1.8	68.4 ± 1.7
	1	7.14	88.3 ± 1.9	45.9 ± 3.4	62.7 ± 1.2
	/*	100*	31.6 ± 0.7	11.5 ± 2.0	19.2 ± 1.6
<b>C9</b>	0.1	0.75	105.4 ± 1.9	46.8 ± 2.9	71.2 ± 2.0
	0.5	3.74	93.8 ± 2.9	43.6 ± 2.0	64.8 ± 1.7
	1	7.22	89.5 ± 0.7	39.5 ± 2.9	61.3 ± 1.8
	/*	100*	29.8 ± 1.7	9.8 ± 2.5	18.6 ± 1.5

<sup>a</sup>: déterminés par gravimétrie ;

<sup>b</sup>: déterminés par la méthode de la goutte sessile ;

\*: A titre de comparatif : films réticulés d'environ 60 nm d'épaisseur des copolymères **6–9** déposés sur des substrat de silicium.

[0148] Des séparateurs présentant des valeurs *W* comparables ont été retenus (un dans chaque famille). Ainsi ont été retenus les séparateurs suivants : le séparateur **C6** préparé avec une solution de **copolymère 6** à 2%, le séparateur **C7** préparé avec une solution de **copolymère 7** à 1%, le séparateur **C8** préparé avec une solution de **copolymère 8** à 1% et le séparateur **C9** préparé avec une solution de **copolymère 9** à 1%. Ces séparateurs correspondent respectivement à des valeurs *W* de 8,7 ; 9,0 ; 7,1 et

7,2% poids.

[0149] **Exemple 2.4 - Mouillabilité des séparateurs**

Les mouillabilités des séparateurs **C6-C9** retenus ci-dessus ont été déterminées. Des mesures statiques d'angles de contact ont été réalisées par la méthode de la goutte sessile sur ces séparateurs, sur la membrane **C2325** et également sur des couches d'épaisseur de 60 nm de copolymères **6-9** déposées sur des substrats en silicium et réticulés par irradiation aux UV.

[0150] Les mesures ont été effectuées au moyen d'un appareil "Easydrop contact angle system" (KRUSS GmbH, Germany). Les valeurs expérimentales reportées dans le tableau 2 correspondent à une moyenne de cinq mesures prises à température ambiante juste après le dépôt de la goutte ( $V = 1 \mu\text{L}$ ) sur différentes parties de chaque échantillon.

[0151] Les liquides suivants ont été testés :  $\text{H}_2\text{O}$ , un mélange 1:1 (vol/vol) de EC/DMC et du LP30.

[0152] Comme indiqué dans le tableau 2, la membrane **C2325** présente les angles de contact les plus élevés *i.e.*  $\theta = 127^\circ$  dans  $\text{H}_2\text{O}$  ;  $57^\circ$  dans le mélange EC/DMC et  $95^\circ$  dans LP30.

Pour les séparateurs **C6-C9**, pour chaque solvant, l'angle  $\theta$  diminue avec l'augmentation de la fraction de copolymère déposé pour se situer dans la gamme  $88-103^\circ$  avec  $\text{H}_2\text{O}$ , dans la gamme  $40-46^\circ$  pour le mélange EC/DMC et dans la gamme  $61-65^\circ$  pour LP30. Ce qui traduit une forte amélioration de la mouillabilité des séparateurs par rapport à la membrane non fonctionnalisée. Ces valeurs moins élevées que celles obtenues pour des films minces des copolymères réticulés correspondants confirment l'absence d'une couche de peau à la surface des séparateurs.

[0153] **Exemple 2.5 - Morphologie des séparateurs**

[0154] Les morphologies de la membrane **C2325** et des séparateurs **C6-C9** ont été étudiées par microanalyse SEM au moyen d'un microscope à balayage électronique (FEG-SEM, Zeiss Ultra 55) avec une tension d'accélération de 5 kV. Les échantillons ont été préalablement revêtus d'une couche de palladium-or de 1 nm par pulvérisation cathodique. Les coupes transversales ont été obtenues par cryofracture dans l'azote liquide dans la direction transversale de la laize de séparateur.

[0155] [Fig.2] présente des images SEM de la surface des séparateurs (colonne de gauche) et des coupes transversales dans la direction transverse de la laize de séparateur (colonne du milieu).

A partir du haut, les images de la première ligne concernent la membrane **C2325**, les images de la deuxième ligne concernent le séparateur **C6**, les images de la troisième ligne concernent le séparateur **C7**, les images de la quatrième ligne concernent le séparateur **C8**, les images de la cinquième ligne concernent le séparateur **C9**. Les images

des coupes transversales montrent des régions foncées correspondant aux pores et des régions grises représentant des artefacts de coupe qui conduisent à l'effondrement de certains pores.

La surface extérieure et l'intérieure de la membrane **C2325** présentent des pores allongés homogènes résultant d'un réseau de fibrilles rectilignes, fines et de fibrilles plus épaisses perpendiculaires positionnées respectivement perpendiculairement et parallèlement à la bande laminée de la membrane et générée par le procédé de fabrication par étirement bi-axial de la membrane **C2325** (« dry-stretch process »).

[0156] Les morphologies des séparateurs **C6–C9** sont très similaires à celle de la membrane **C2325** traduisant l'homogénéité des fines couches réticulées déposées. La faible rugosité et la structure des fibrilles enrobées attestent de dépôts homogènes qui ne bouchent pas la porosité ouverte des séparateurs poreux.

[0157] En outre les analyses SEM des coupes transversales confirment que la morphologie de la porosité (nombre, taille, dispersité et connectivité des pores) reste relativement inchangée par le procédé de dépôt puisque des morphologies similaires ont été observées pour la membrane **C2325** et pour les séparateurs fonctionnalisés **C6–C9**.

[0158] Enfin, des mesures SEM–EDX ont été effectuées, au moyen d'un détecteur Bruker Silicon Drift, au milieu de l'épaisseur des séparateurs fonctionnalisés **C6–C9** (sur des aires d'environ  $1 \mu\text{m}^2$ ), elles sont présentées dans la colonne de droite de la [Fig.2]. Ces mesures ont confirmé qualitativement l'homogénéité du procédé de dépôt sur la totalité de l'épaisseur des séparateurs fonctionnalisés **C6–C9**. En outre la présence de copolymères **6–9** au centre des sections transversales et par suite l'homogénéité du procédé de dépôt ont été confirmées par l'apparition d'un pic de soufre à 2.3 keV. Ce qui a été corroboré pour les copolymères **8** et **9** par la présence d'un pic de fluor à 0.6 keV. Aucun de ces deux pics n'a pu être observé sur le spectre SEM–EDX de la membrane **C2325**.

[0159] **Exemple 2.6 Conductivité ionique des séparateurs**

[0160] L'impédance des séparateurs a été déterminée au moyen de piles boutons assemblées dans une boîte à gants ( $<1 \text{ ppm H}_2\text{O}$ ,  $<0.1 \text{ ppm O}_2$ , jacomex Campus). Chaque pile était constituée de l'assemblage suivant : un ressort, un disque en acier inoxydable, un séparateur imprégné par du **LP30**, un second disque en acier inoxydable, le tout enfermé entre deux couvercles.

[0161] Les mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) ont été effectuées avec une membrane non fonctionnalisée et avec les séparateurs **C6** ( $W = 8,7\%$ ), **C7** ( $W = 9,0\%$ ), **C8** ( $W = 7,1\%$ ) et **C9** ( $W = 7,2\%$ ) en utilisant un multi-potentiostat VMP300 (Bio-Logic Science Instruments) avec une amplitude de signal allant de 10 à 40 mV et sur un domaine de fréquences dans la gamme de 1 MHz à 1 Hz. Tous les spectres ont d'abord été décomposés en utilisant un modèle de circuit équivalent basé sur



l'impédance des connections ( $R_{\text{cables}}$ , impédances des cables,  $L_{\text{cables}}$ , inductance des cables) en série avec un circuit parallèle  $CPE_{\text{el}}$  de résistance  $R_{\text{el}}$ , qui correspond à la résistance du séparateur imprégné et à la pseudo-capacitance, et ensuite un élément pseudo-capacitif CPE a été ajouté pour les deux électrodes bloquantes en acier inoxydable. Le logiciel ZView (Scribner Associates Inc.) a été utilisé pour l'extraction des paramètres (« fit » en langue anglaise). Les valeurs de résistance,  $R_{\text{el}}$ , ont été normalisées à la géométrie du séparateur afin de calculer la conductivité effective du séparateur imprégné,  $\sigma_{\text{eff}}$ , au moyen de l'équation 3 suivante:

[0162] [Math.3]

$$\sigma_{\text{eff}} = \frac{L/s}{R_{\text{el}}}$$

[0163] Avec  $L$  l'épaisseur de l'échantillon,  $S$  sa surface et  $R_{\text{el}}$  la résistance mesurée.

[0164] Les valeurs de conductivité du LP30,  $\sigma_0$ , en fonction de la température ont aussi été obtenues par spectroscopie d'impédance électrochimique grâce à une cellule de conductivité Tacussel avec deux électrodes parallèles en platine platiné.

[0165] Le [Tableau 3] présente les conductivités ioniques effectives de la membrane **C2325** et des séparateurs fonctionnalisés **C6–C9** imprégnés de **LP30**. L'augmentation de la mouillabilité des séparateurs fonctionnalisés **C6–C9** par rapport à celle de la membrane **C2325** permet un meilleur remplissage de la porosité par le LP30 et par suite une augmentation significative de la conductivité ionique effective. En effet, les valeurs de conductivités ioniques  $\sigma'$  des séparateurs fonctionnalisés **C6–C9** atteignent respectivement 0.90, 0.71, 0.99 et 0.99 mS cm<sup>-1</sup> à 25 °C, alors qu'elle n'est que de 0.24 mS cm<sup>-1</sup> pour la membrane **C2325**. Cette augmentation de la conductivité ionique effective traduit une diminution de la tortuosité due à un meilleur remplissage par l'électrolyte des séparateurs fonctionnalisés **C6–C9** par rapport au remplissage de la membrane **C2325**.

[0166] [Tableaux3]

Exemple	W (%)	$\sigma_{\text{eff}} (S \text{ cm}^{-1})$						
		-20 °C	-10 °C	0 °C	10 °C	20 °C	25 °C	30 °C
C2325	0	7.7 10 <sup>-5</sup>	8.7 10 <sup>-5</sup>	1.1 10 <sup>-4</sup>	1.5 10 <sup>-4</sup>	1.9 10 <sup>-4</sup>	2.4 10 <sup>-4</sup>	2.7 10 <sup>-4</sup>
C6	8.7	3.4 10 <sup>-4</sup>	4.4 10 <sup>-4</sup>	5.6 10 <sup>-4</sup>	6.8 10 <sup>-4</sup>	8.6 10 <sup>-4</sup>	9.0 10 <sup>-4</sup>	9.3 10 <sup>-4</sup>
C7	9.0	2.8 10 <sup>-4</sup>	3.7 10 <sup>-4</sup>	4.7 10 <sup>-4</sup>	5.7 10 <sup>-4</sup>	6.5 10 <sup>-4</sup>	7.1 10 <sup>-4</sup>	7.4 10 <sup>-4</sup>
C8	7.1	3.2 10 <sup>-4</sup>	4.8 10 <sup>-4</sup>	6.4 10 <sup>-4</sup>	8.1 10 <sup>-4</sup>	9.3 10 <sup>-4</sup>	9.9 10 <sup>-4</sup>	1.0 10 <sup>-3</sup>
C9	7.2	3.6 10 <sup>-4</sup>	4.8 10 <sup>-4</sup>	6.3 10 <sup>-4</sup>	7.9 10 <sup>-4</sup>	9.4 10 <sup>-4</sup>	9.9 10 <sup>-4</sup>	1.2 10 <sup>-3</sup>
Theo	/	3.3 10 <sup>-4</sup>	4.8 10 <sup>-4</sup>	6.2 10 <sup>-4</sup>	7.6 10 <sup>-4</sup>	9.0 10 <sup>-4</sup>	9.7 10 <sup>-4</sup>	1.1 10 <sup>-3</sup>
LP30	/	3.5 10 <sup>-3</sup>	5.0 10 <sup>-3</sup>	6.6 10 <sup>-3</sup>	8.1 10 <sup>-3</sup>	9.6 10 <sup>-3</sup>	10.3 10 <sup>-3</sup>	11.1 10 <sup>-3</sup>

[0167] **Exemple 3 -Propriétés électrochimiques et performances des accumulateurs**  
**3.1 Mesures chronopotentiométriques**

[0168] Pour confirmer l'impact des séparateurs fonctionnalisés sur les performances de cellules électrochimiques représentatives, des cellules symétriques lithium/lithium et des accumulateurs Lithium/LiNi<sub>0,5</sub>Mn<sub>0,3</sub>Co<sub>0,2</sub>O<sub>2</sub> (NMC532) ont été préparées et cyclées dans différentes conditions.

[0169] [Fig.3] présente les cyclages galvanostatiques (E(V) en fonction du temps (h) de cellules symétriques Li/Li à  $\pm 50 \mu\text{A cm}^{-2}$  pendant 4 heures. Dans ces piles symétriques Li/Li a été introduit une membrane **C2325** ou un séparateur fonctionnalisé **C6–C9** imbibé d'électrolyte liquide LP30.

[0170] Sur la [Fig.3], la courbe en haut à gauche correspond au cyclage de la cellule préparée au moyen d'une membrane **C2325**, la courbe en haut à droite correspond au cyclage de la cellule préparée au moyen d'un séparateur fonctionnalisé **C6**, la courbe au milieu à gauche correspond au cyclage de la cellule préparée au moyen d'un séparateur fonctionnalisé **C7**, la courbe au milieu à droite correspond au cyclage de la cellule préparée au moyen d'un séparateur fonctionnalisé **C8** et la courbe en bas à gauche correspond au cyclage de la cellule préparée au moyen d'un séparateur fonctionnalisé **C9**.

[0171] L'homogénéité de l'oxydation (« décapage ») et de la réduction (« placage ») du lithium métal étant très sensible à la distribution de la densité de courant, le cyclage au moyen de cellules symétriques Li/Li est une méthode adéquate pour mesurer l'homogénéité du transport ionique à travers les séparateurs, et donc indirectement l'homogénéité du remplissage de ceux-ci par l'électrolyte.

[0172] Pour la cellule comprenant la membrane **C2325**, des courts-circuits ont été observés très rapidement. Ces courts-circuits sont essentiellement dus au fait que le flux de courant qui traverse le séparateur - partiellement non mouillé - est très hétérogène, ce phénomène conduit à des densités de courant localement très élevées. Au contraire, une amélioration considérable de l'efficacité du « placage/décapage » du lithium est observée avec les cellules comprenant les séparateurs fonctionnalisés **C6–C9** puisque même après 1000 h (i. e.  $180 \text{ C cm}^{-2}$ ,  $C = \text{coulomb}$ ) de cyclage, aucun court-circuit n'est observé.

[0173] Les performances électrochimiques des accumulateurs Li/NMC ont été déterminées à 25 °C et à un régime de charge/décharge compris entre  $C/10$  et  $C/5$ ,  $C$  étant la capacité initiale de l'accumulateur. Des mesures en puissance ont également été réalisées entre  $C/10$  et  $3C$ . Les limitations en potentiel pour la décharge et la charge étaient respectivement de 3.0 V et 4.2 V vs Li<sup>+</sup>/Li.

[0174] **Cyclages galvanostatiques longue durée**

[0175] Les cyclages galvanostatiques sont réalisés avec des piles boutons assemblées dans

une boîte à gants (<1ppm H<sub>2</sub>O, <0.1 ppm O<sub>2</sub>, jacomex Campus). Ces piles consistent en une électrode positive NMC 532 (LiNi<sub>0,5</sub>Mn<sub>0,3</sub>Co<sub>0,2</sub>O<sub>2</sub>) (de 5,7 à 7.0 mg<sub>NMC</sub>.cm<sup>-2</sup> soit 0.8 à 1.0 mA.h.cm<sup>-2</sup>) et une électrode négative de lithium métal. Dans ces accumulateurs a été introduit une membrane **C2325** ou un séparateur fonctionnalisé **C6–C9** imbibé d'électrolyte liquide LP30.

- [0176] [Fig.4] présente les capacités de décharge (carrés noirs- courbes inférieures) et les rendements (cercles gris - courbes supérieures) des accumulateurs en fonction du nombre de cycles pour des cyclages galvanostatiques, pendant 10 cycles à C/10 suivis de 90 cycles à C/5. Sur la [Fig.4], la courbe en haut correspond aux valeurs obtenues avec la cellule préparée au moyen d'une membrane **C2325**, la courbe en haut à droite correspond aux valeurs obtenues avec la cellule préparée au moyen d'un séparateur fonctionnalisé C6, la courbe au milieu à gauche correspond aux valeurs obtenues avec la cellule préparée au moyen d'un séparateur fonctionnalisé C7, la courbe au milieu à droite correspond aux valeurs obtenues avec la cellule préparée au moyen d'un séparateur fonctionnalisé C8, et la courbe en bas à gauche correspond aux valeurs obtenues avec la cellule préparée au moyen d'un séparateur fonctionnalisé C9.
- [0177] L'accumulateur comprenant la membrane **C2325** présente une diminution rapide de sa capacité de décharge. Le premier court-circuit dû à la formation de dendrites est observé à la charge après seulement 5 cycles. Ce phénomène est, à nouveau, essentiellement dû à la mauvaise mouillabilité de la membrane qui conduit au développement de dendrites.
- [0178] Au contraire, les séparateurs fonctionnalisés **C6–C9** conservent des capacités de décharge élevées pendant la totalité du test de cyclage.
- [0179] Le tableau 4 présente le pourcentage de maintien de la capacité de décharge initiale après 100 cycles.

[0180] [Tableaux4]

Régime de décharge	Capacité déchargée $C/C_0$ (%)				
	<b>C2325</b>	<b>C6</b>	<b>C7</b>	<b>C8</b>	<b>C9</b>
3C	11.0	62.9	72.1	71.1	68.2
2C	26.9	72.0	79.2	78.7	78.4
C	44.8	81.2	85.3	85.0	84.8
3C/4	55.5	84.9	88.0	87.8	88.0
C/2	64.8	88.0	90.5	90.4	90.8
C/4	75.7	91.6	93.3	93.4	94.4
C/6	83.4	93.9	95.2	95.4	96.7
C/8	89.2	95.7	96.6	96.8	98.3
C/10	93.8	97.0	97.7	97.9	99.5
C/10 (10 cycles) puis C/5 (90 cycles)	0	76.5	73.5	91.7	90.1

[0181] Les résultats de cyclage galvanostatiques longue durée (100 cycles, dernière ligne) montrent que l'amélioration du mouillage des séparateurs par fonctionnalisation au moyen des **copolymères 6-9** conduit à une nette amélioration des performances à long terme des accumulateurs au Lithium, cette propriété est particulièrement remarquable pour les séparateurs fonctionnalisés **C8** et **C9**.

[0182] Les résultats des tests en puissance de C/10 jusqu'à 3C (deuxième ligne) montrent une amélioration d'un facteur compris entre 6 et 7 par rapport à la référence **C2325** pour les séparateurs fonctionnalisés **C6–C9**, ce résultat est remarquable.

[0183] **Exemple 4- Accumulateurs avec un électrolyte dépourvu de sels**

[0184] Des séparateurs **C8** et **C9** ont été préparés conformément à l'exemple 2.2. à partir d'une membrane **C2325** fonctionnalisée, la fraction pondérale de **copolymère8** dans **C8** est de 7,1 % et la fraction pondérale de **copolymère9** dans **C9** est de 7,2 %.

[0185] **Exemple 4.1** Conductivité ionique effective des séparateurs imbibés d'un électrolyte dépourvu de sels

[0186] La conductivité des séparateurs a été déterminée par SIE au moyen de piles boutons en acier inoxydable conformément à l'assemblage de l'exemple 2.6. Les mesures de SIE ont été effectuées avec une membrane non fonctionnalisée **C2325** et avec les sé-

parateurs **C8** et **C9** imprégnés de PC pur à des températures allant de 10 °C à 50 °C dans une enceinte à température contrôlée à  $\pm 0,1$  °C.

[0187] Les valeurs de conductivité en  $S\ cm^{-1}$  à 10 °C, 25 °C et 50 °C sont présentées dans le tableau 5

[0188] [Tableaux5]

Température (°C)	Conductivité ( $S\ cm^{-1}$ )		
	<b>C2325</b>	<b>C8</b>	<b>C9</b>
10	$5.4\ 10^{-8}$	$3.5\ 10^{-6}$	$6.3\ 10^{-6}$
25	$7.4\ 10^{-8}$	$5.1\ 10^{-6}$	$9.1\ 10^{-6}$
50	$1.1\ 10^{-7}$	$8.4\ 10^{-6}$	$1.5\ 10^{-5}$

[0189] Les séparateurs **C8** et **C9** présentent une conductivité unipolaire dite “single ion” due à la mobilité des ions  $Li^+$  issus de la dissociation des groupes pendants anioniques du copolymère réticulé à la surface des pores. Le PC permet une bonne dissociation des paires d’ions portées par le copolymère et une solvatation des ions lithium qui ainsi induisent le transport ionique dans les pores des séparateurs modifiés.

[0190] La conductivité à 25 °C du séparateur **C8** imbibé de PC (sans sels) passe de  $7.4\ 10^{-8}\ S.cm^{-1}$  à  $5.1\ 10^{-6}\ S.cm^{-1}$ , et la conductivité du séparateur **C9** passe à  $9.1\ 10^{-6}\ S.cm^{-1}$ .

[0191] Des tendances similaires ont été observées à 25°C pour les séparateurs **C8** et **C9** imprégnés de PEG (sans sels): la conductivité du séparateur **C8** passe de  $3.6\ 10^{-9}\ S.cm^{-1}$  à  $8,1\ 10^{-7}\ S. cm^{-1}$ , et la conductivité du séparateur **C9** passe de  $3.6\ 10^{-9}\ S\ cm^{-1}$  à  $1.5\ 10^{-6}\ S.cm^{-1}$ .

[0192] Des cyclages galvanostatiques ( $E(V)$  en fonction du temps (h) de cellules symétriques  $Li/Li$  à  $\pm 50\ \mu A\ cm^{-2}$  pendant 4 heures ont été réalisés. Dans ces piles symétriques  $Li/Li$  a été introduit une membrane **C2325** ou un séparateur fonctionnalisé **C8-C9** imbibés de PC (sans sels). Cette expérience traduit l’aptitude des séparateurs **C8-C9** à participer au transport ionique en permettant le transfert des ions lithium d’une électrode de lithium à l’autre. L’arrêt des cellules symétriques a eu lieu après plus 1000 heures de cyclage. Les spectres d’impédance associés présentent une résistance stable pendant toute l’expérience ce qui traduit des interfaces stabilisées entre les feuilles de lithium et le séparateur fonctionnalisé.

[0193] Le phénomène de « placage/décapage » réversible du Lithium dans les électrolytes et la stabilité du film interphase de l’électrolyte solide (« SEI » pour solid electrolyte interphase en langue anglaise) généré indiquent que les séparateurs selon l’invention - dans lesquels il n’a pas été introduit de sels supplémentaires autres que ceux apportés par le copolymère déposé sur le séparateur- sont appropriés pour une utilisation dans

des accumulateurs au lithium.

## Revendications

- [Revendication 1] Séparateur pour accumulateur caractérisé en ce qu'il comprend une membrane poreuse, de préférence en polyoléfine, fonctionnalisée par au moins un copolymère comprenant au moins les deux motifs suivants :
- un motif comprenant un groupement pendant réticulable ;
  - un motif comprenant un groupement pendant anionique associé à un proton ou à un cation d'un élément choisi dans le groupe constitué par les métaux alcalins et les alcalino-terreux, de préférence choisi dans le groupe constitué par Li, Na, K, Mg, Ca, ladite membrane poreuse étant une membrane de porosité ouverte allant de 30 à 60% en volume.
- [Revendication 2] Séparateur pour accumulateur selon la revendication 1 caractérisé en ce que le diamètre des pores de la membrane va de 2 nm à 200 nm, de préférence de 10 nm à 80 nm.
- [Revendication 3] Séparateur pour accumulateur selon l'une quelconque des revendications 1 à 2 caractérisé en ce que le motif comprenant un groupement pendant réticulable est un motif photo-réticulable comprenant un groupement azoture, de préférence un groupement azoture de méthylène et de manière préférée le p-azidométhylène-phénylène.
- [Revendication 4] Séparateur pour accumulateur selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 caractérisé en ce que le groupement pendant anionique est choisi dans le groupe constitué par les sulfonates, sulfonylimides, carboxylates, phosphates, borates, ainsi que leurs précurseurs acides protonés.
- [Revendication 5] Séparateur pour accumulateur selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 caractérisé en ce que le groupement pendant anionique associé à un cation est choisi dans le groupe constitué par le sulfonate de lithium, le sulfonate de sodium, le sulfonyle(trifluorosulfonyl)imide de lithium et le sulfonyle(trifluorosulfonyl)imide de sodium.
- [Revendication 6] Séparateur pour accumulateur selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 caractérisé en ce qu'il comprend au moins un motif supplémentaire comprenant un groupement pendant choisi dans le groupe constitué par les groupements poly(éthylèneoxy), monométhylpoly(éthylèneoxy), carbonates, polycarbonates, nitriles, de préférence les groupements poly(éthylèneoxy) et monométhylpoly(éthylèneoxy) de degré de polymérisation allant de 2 à 10 et de manière préférée de 4, notamment le poly(éthylène glycol) méthyl éther méthacrylate.

[Revendication 7] Séparateur pour accumulateur selon la revendication 5 en combinaison avec la revendication 3 caractérisé en ce que le copolymère comprend :

- de 1 à 95 %, avantageusement de 5 à 30 %, de préférence de 7 à 15 % et de manière préférée 10 % en moles de motifs comprenant des groupements azotures pendants par rapport au nombre total de motifs du copolymère,

- de 5 à 95 %, avantageusement de 70 à 95 %, de préférence de 80 à 93 % et de manière préférée 90 % en moles de motifs comprenant des groupements sulfonate de lithium et/ou sulfonate de sodium pendants par rapport au nombre total de motifs du copolymère.

[Revendication 8] Séparateur pour accumulateur selon la revendication 6 en combinaison avec la revendication 5 et en combinaison avec la revendication 3 caractérisé en ce que le copolymère comprend :

- de 1 à 90 %, avantageusement de 10 à 25 %, de préférence de 12 à 22 % en moles de motifs comprenant des groupements azotures pendants par rapport au nombre total de motifs du copolymère,

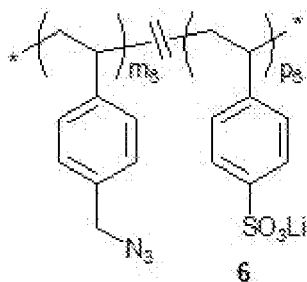
- de 5 à 90 %, avantageusement de 40 à 70 %, de préférence de 45 à 67 % en moles de motifs comprenant des groupements sulfonate de lithium et/ou sulfonate de sodium et/ou sulfonyle(trifluorosulfonyl)imide de lithium pendants par rapport au nombre total de motifs du copolymère,

- de 5 à 90 %, avantageusement de 15 à 40 %, de préférence de 20 à 35 % en moles de motifs comprenant des groupements supplémentaires pendants, notamment monométhylpoly(éthylèneoxy) par rapport au nombre total de motifs du copolymère.

[Revendication 9] Séparateur pour accumulateur selon la revendication 5 en combinaison avec la revendication 3 éventuellement en combinaison avec la revendication 6 caractérisé en ce que le copolymère est choisi parmi :

le copolymère **6** :

[Chem 1]



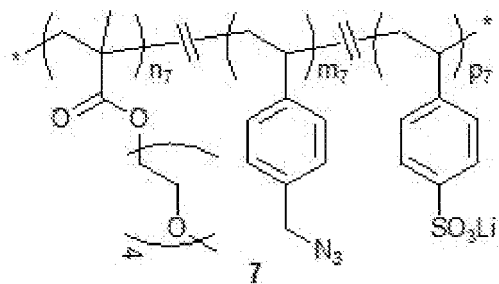
dans lequel  $m_6$  va de 1 à 95 %, avantageusement de 5 à 30 % de préférence de 7 à 15 % et de manière préférée 10 % en moles de motifs



par rapport au nombre total de motifs du copolymère et  $p_6$  va de 5 à 95 %, avantageusement de 70 à 95 %, de préférence de 80 à 93 % et de manière préférée 90 % en moles de motifs par rapport au nombre total de motifs du copolymère ;

le copolymère **7** :

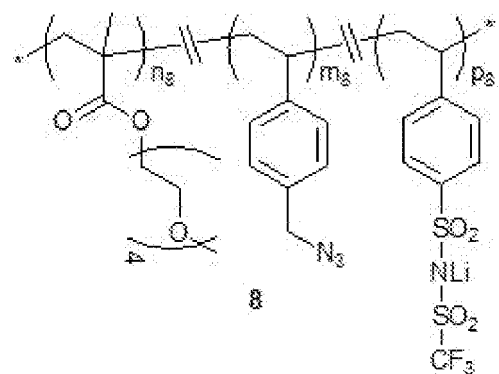
[Chem 2]



dans lequel  $n_7$  va de 5 à 90 %, avantageusement de 15 à 40 %, de préférence de 20 à 35 % et de manière préférée 22 % en moles de motifs par rapport au nombre total de motifs du copolymère ;  $m_7$  va de 1 à 90, avantageusement de 10 à 25 %, de préférence de 12 à 22 % et de manière préférée 14 % en moles de motifs par rapport au nombre total de motifs du copolymère et  $p_7$  va de 5 à 90 %, avantageusement de 40 à 70 %, de préférence de 45 à 67 % et de manière préférée 64 % en moles de motifs par rapport au nombre total de motifs du copolymère ;

le copolymère **8** :

[Chem 3]

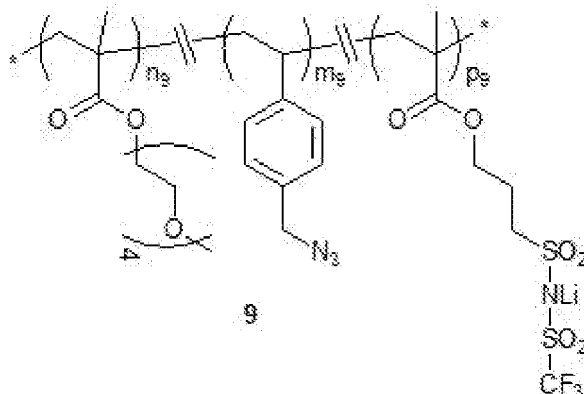


dans lequel  $n_8$  va de 5 à 90 %, avantageusement de 15 à 40 %, de préférence de 20 à 35 % et de manière préférée 30 % en moles de motifs par rapport au nombre total de motifs du copolymère ;  $m_8$  va de 1 à 90 %, avantageusement de 10 à 25 %, de préférence de 12 à 22 % et de manière préférée 15 % en moles de motifs par rapport au nombre total de motifs du copolymère et  $p_8$  va de 5 à 90 %, avantageusement de 40 à

70%, de préférence de 45 à 67 % et de manière préférée 55% en moles de motifs par rapport au nombre total de motifs du copolymère;

le copolymère **9** :

[Chem.4]



dans lequel  $n_3$  va de 5 à 90%, avantageusement de 15 à 40%, de préférence de 20 à 35% et de manière préférée 33% en moles de motifs par rapport au nombre total de motifs du copolymère ;  $m_3$  va de 1 à 90%, avantageusement de 10 à 25%, de préférence de 12 à 22% et de manière préférée 19 % en moles de motifs par rapport au nombre total de motifs du copolymère et  $p_3$  va de 5 à 90%, avantageusement de 40 à 70%, de préférence de 45 à 67% et de manière préférée 48 % en moles de motifs par rapport au nombre total de motifs du copolymère.

[Revendication 10] Séparateur pour accumulateur selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 caractérisé en ce qu'il comprend une quantité de copolymère, de préférence à sa surface et celle des pores, allant de 0,1 à 20% en poids, de préférence 0,1 à 10% en poids par rapport au poids total dudit séparateur.

[Revendication 11] Séparateur pour accumulateur selon l'une quelconque des revendications 1 à 10 caractérisé en ce que le copolymère est soumis à une réaction de réticulation.

[Revendication 12] Procédé de préparation d'un séparateur selon la revendication 11 comprenant les étapes suivantes, dans cet ordre :

- disposer d'une membrane poreuse, de préférence en polyoléfine ;
- placer ladite membrane dans une solution hydroalcoolique ou une solution alcoolique comprenant au moins un alcool en  $C_1-C_5$ , d'au moins un copolymère tel que défini à l'une quelconque des revendications 1 à 10, de préférence ladite solution comprend de 0,01 à 5% de préférence 0,1 à 2 % en poids de copolymère par rapport au poids total de ladite solution ;

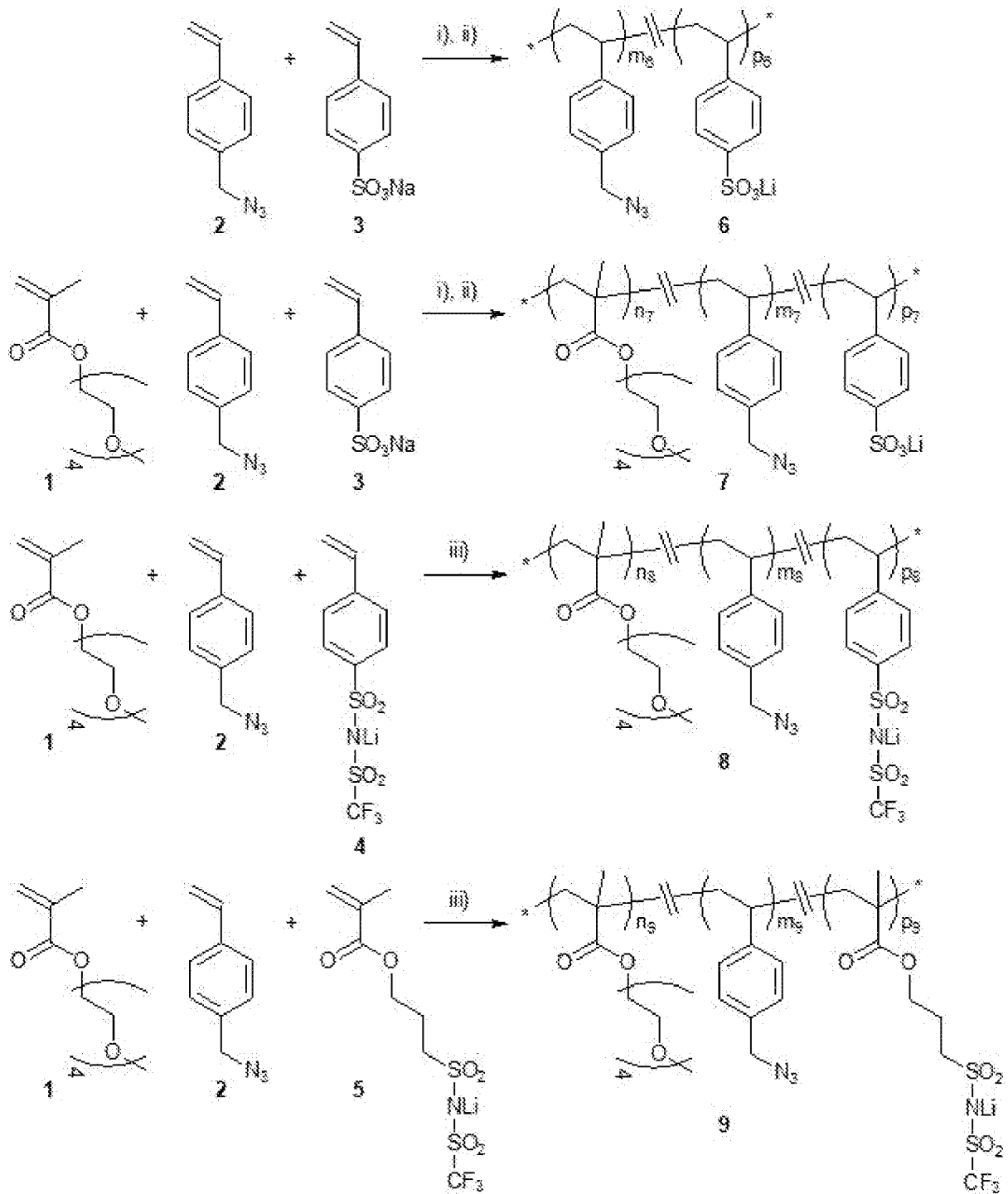
- éventuellement sécher le séparateur,
- effectuer une réaction de réticulation du copolymère par exposition aux UV de préférence par irradiation à une longueur d'onde allant de 200 à 420 nm, de préférence de 250 à 400 nm.

[Revendication 13] Accumulateur contenant un bloc électrolyte comprenant un séparateur selon la revendication 11 ou préparé selon le procédé de la revendication 12, imprégné d'un solvant ou d'un électrolyte liquide, une électrode positive et une électrode négative.

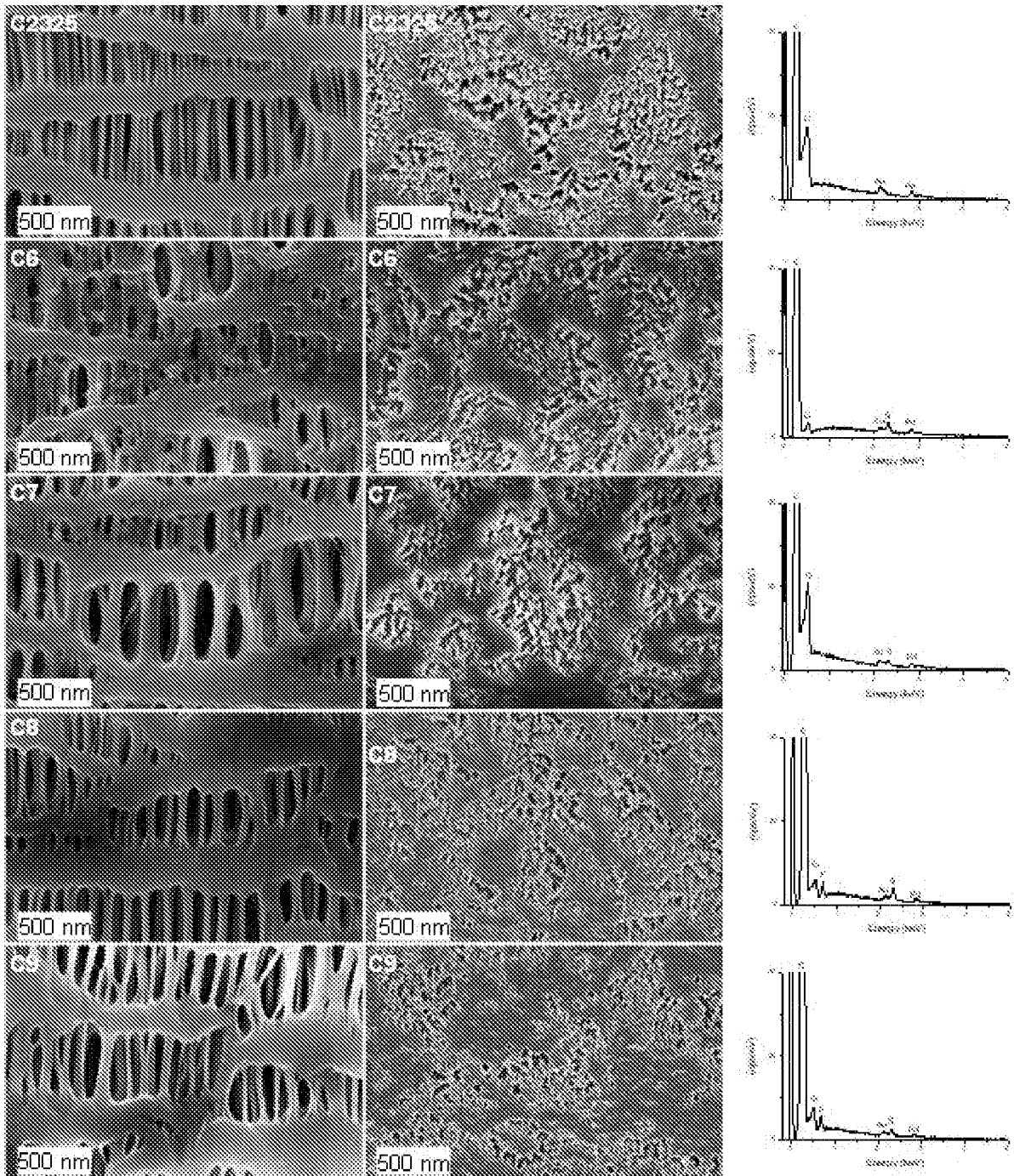
[Revendication 14] Accumulateur selon la revendication 13 caractérisé en ce que l'accumulateur est un accumulateur lithium ion dans lequel le bloc électrolyte comprend un séparateur imprégné d'un électrolyte liquide comprenant un solvant choisi dans le groupe constitué par les éthers, les solvants comprenant des groupements carbonates et les solvants comprenant des groupements nitriles et un sel de métal alcalin ou alcalino-terreux, de préférence un sel de lithium.

[Revendication 15] Accumulateur selon la revendication 13 dans laquelle le bloc électrolyte comprend un solvant choisi dans le groupe constitué par les éthers, les solvants comprenant des groupements carbonates et les solvants comprenant des groupements nitriles dans lequel il n'a pas été ajouté de sels de métaux alcalins ou de métaux alcalino-terreux, en particulier pas de sels de lithium.

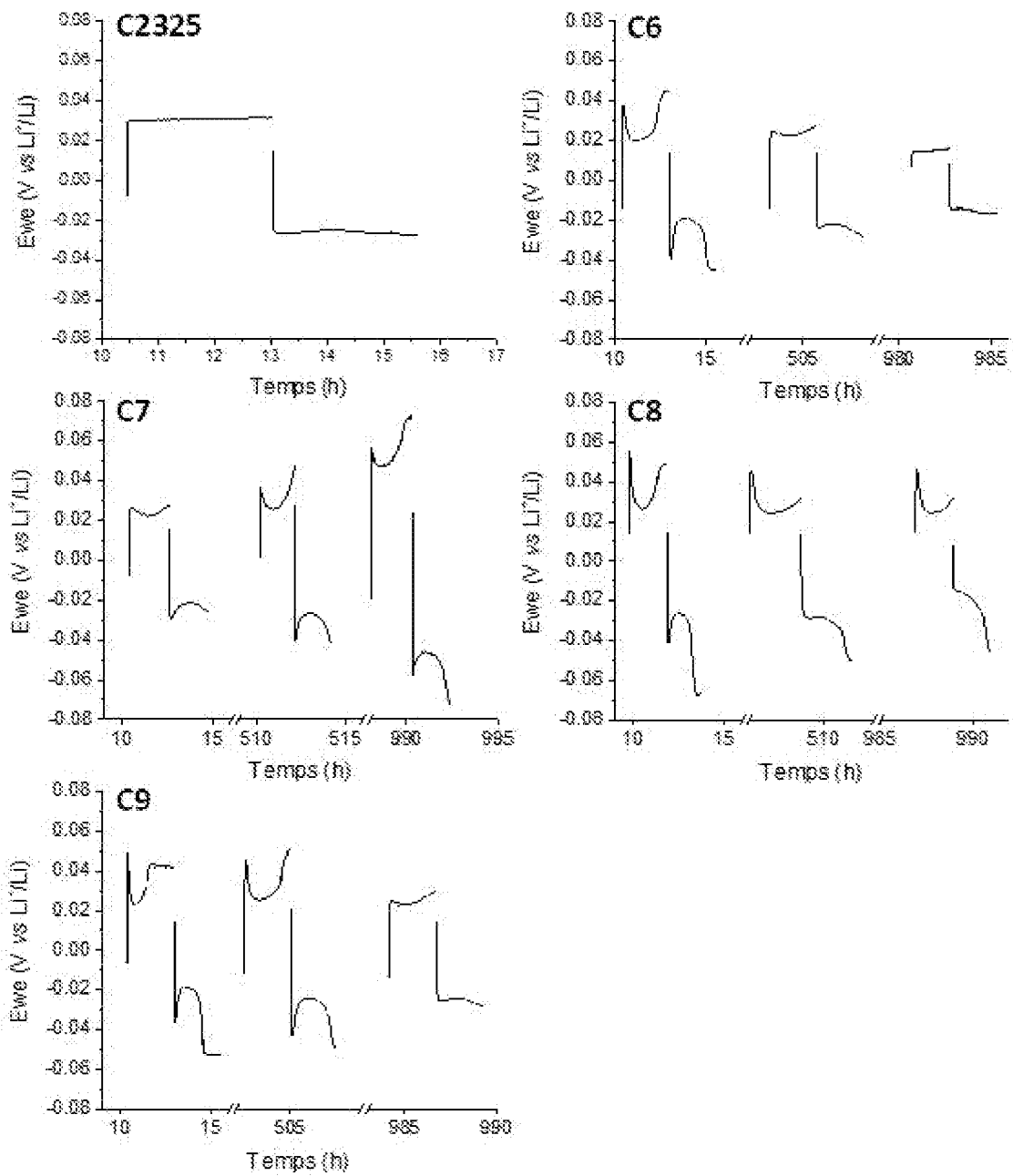
[Fig. 1]



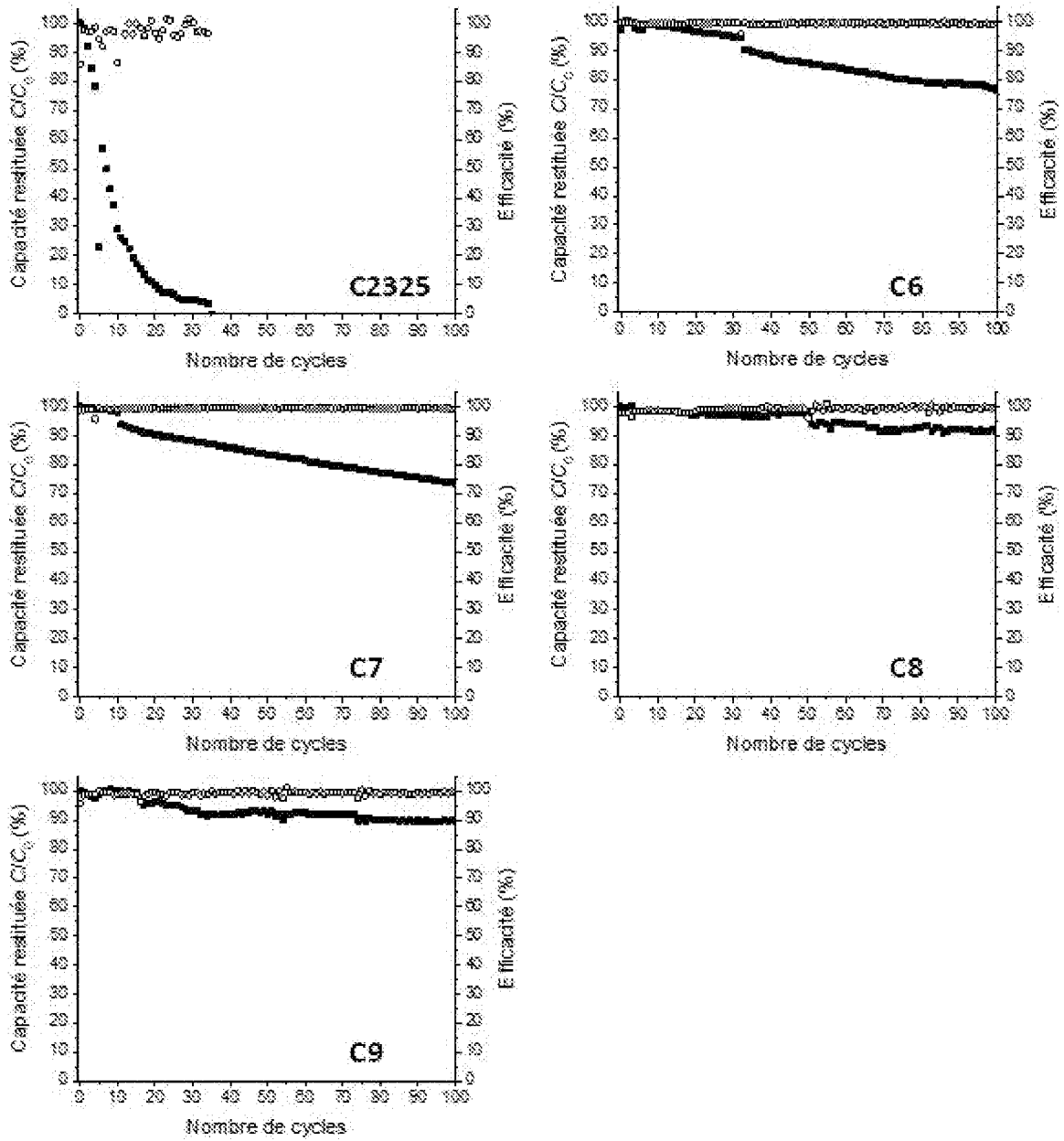
[Fig. 2]



[Fig. 3]



[Fig. 4]



# RAPPORT DE RECHERCHE

articles L.612-14, L.612-53 à 69 du code de la propriété intellectuelle

## OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

---

L'I.N.P.I. annexe à chaque brevet un "RAPPORT DE RECHERCHE" citant les éléments de l'état de la technique qui peuvent être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention, au sens des articles L. 611-11 (nouveau) et L. 611-14 (activité inventive) du code de la propriété intellectuelle. Ce rapport porte sur les revendications du brevet qui définissent l'objet de l'invention et délimitent l'étendue de la protection.

Après délivrance, l'I.N.P.I. peut, à la requête de toute personne intéressée, formuler un "AVIS DOCUMENTAIRE" sur la base des documents cités dans ce rapport de recherche et de tout autre document que le requérant souhaite voir prendre en considération.

## CONDITIONS D'ETABLISSEMENT DU PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

---

Le demandeur a présenté des observations en réponse au rapport de recherche préliminaire.

Le demandeur a maintenu les revendications.

Le demandeur a modifié les revendications.

Le demandeur a modifié la description pour en éliminer les éléments qui n'étaient plus en concordance avec les nouvelles revendications.

Les tiers ont présenté des observations après publication du rapport de recherche préliminaire.

Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

## DOCUMENTS CITES DANS LE PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

---

La répartition des documents entre les rubriques 1, 2 et 3 tient compte, le cas échéant, des revendications déposées en dernier lieu et/ou des observations présentées.

Les documents énumérés à la rubrique 1 ci-après sont susceptibles d'être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention.

Les documents énumérés à la rubrique 2 ci-après illustrent l'arrière-plan technologique général.

Les documents énumérés à la rubrique 3 ci-après ont été cités en cours de procédure, mais leur pertinence dépend de la validité des priorités revendiquées.

Aucun document n'a été cité en cours de procédure.



**1. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE SUSCEPTIBLES D'ETRE PRIS EN  
CONSIDERATION POUR APPRECIER LA BREVETABILITE DE L'INVENTION**

NEANT

**2. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE ILLUSTRANT L'ARRIERE-PLAN  
TECHNOLOGIQUE GENERAL**

US 2020/119323 A1 (KO CHANGHONG [KR] ET  
AL) 16 avril 2020 (2020-04-16)

US 2018/008936 A1 (MARTINEZ ELISA HUERTA  
[NL]) 11 janvier 2018 (2018-01-11)

**3. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE DONT LA PERTINENCE DEPEND  
DE LA VALIDITE DES PRIORITES**

NEANT