

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

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



WIPO | PCT



(10) Numéro de publication internationale
WO 2019/057840 A1

(43) Date de la publication internationale
28 mars 2019 (28.03.2019)

(51) Classification internationale des brevets :
H01M 10/0562 (2010.01) *H01M 10/0585* (2010.01)
H01M 10/052 (2010.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2018/075516

(22) Date de dépôt international :
20 septembre 2018 (20.09.2018)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
17 58 782 22 septembre 2017 (22.09.2017) FR

(71) Déposants : SAFT [FR/FR] ; 26 Quai Charles Pasqua, 92300 LEVALLOIS-PERRET (FR). UNIVERSITE DE PARIS-EST CRETEIL VAL DE MARNE (UPEC) [FR/FR] ; 61 Avenue du Général de Gaulle, 94010 Créteil Cedex (FR). CENTRE NATIONAL DE LA RE-

CHERCHE SCIENTIFIQUE (CNRS) [FR/FR] ; 3, rue Michel Ange, 75794 PARIS Cedex 16 (FR).

(72) Inventeurs : JORDY, Christian ; 22 rue des Lauriers, 33440 SAINT LOUIS DE MONTFERRAND (FR). LOPEZ-ARANGUREN, Pedro ; C/Corazón de María, 27, 4°G, 28002 MADRID (ES). DAO, Ha Anh ; No. 04 Nguyen Binh Khiem street - Hai Ba Trung district, HANOI, 10000 (VN). LATROCHE, Michel ; 10 rue Bronzac, 94240 L'HAY LES ROSES (FR). ZHANG, Junxian ; 8 Rue Jacques Prévert, 91510 Lardy (FR). CUEVAS, Fermin ; 8 Rue Jacques Prévert, 91510 Lardy (FR).

(74) Mandataire : HIRSCH & ASSOCIES ; 137 rue de l'Université, 75007 Paris (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR,

(54) Title: SOLID ELECTROLYTE FOR A LITHIUM-ION ELECTROCHEMICAL ELEMENT

(54) Titre : ELECTROLYTE SOLIDE POUR ELEMENT ELECTROCHIMIQUE LITHIUM-ION

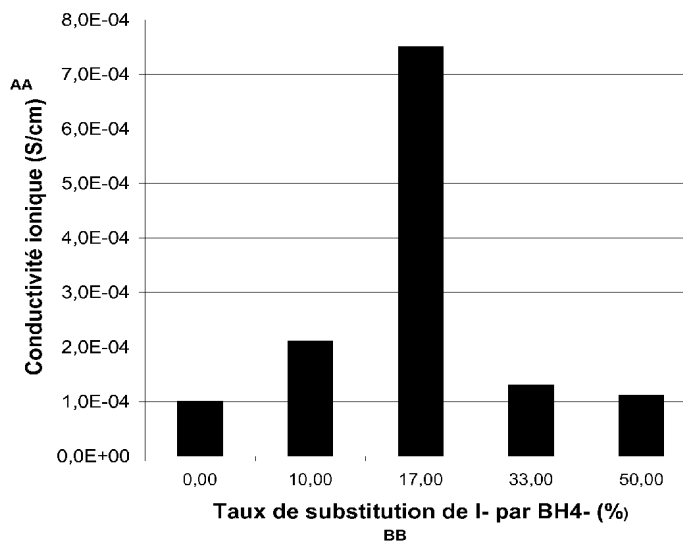


Figure 2

AA Ionic conductivity (S/cm)
BB Rate of substitution of I- with BH4- (%)

(57) Abstract: The invention relates to a compound of the formula $\text{Li}_{7-x}\text{PS}_{6-x}\text{X}_x\text{z}(\text{BH}_4)_z$, in which X is selected from the group comprising Cl, Br, I, F and CN, $0 < x \leq 2$, $0 < z \leq 0,50$. This compound can be used as a solid electrolyte of a lithium-ion electrochemical element.

(57) Abrégé : Un composé de formule $\text{Li}_{7-x}\text{PS}_{6-x}\text{X}_x\text{z}(\text{BH}_4)_z$ dans lequel X est choisi dans le groupe consistant en Cl, Br, I, F et CN $0 < x \leq 2$ $0 < z \leq 0,50$. Ce composé peut être utilisé comme électrolyte solide d'un élément électrochimique lithium-ion.

[Suite sur la page suivante]



WO 2019/057840 A1

HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

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

Publiée:

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

ELECTROLYTE SOLIDE POUR ELEMENT ELECTROCHIMIQUE LITHIUM-ION

5 DOMAINE TECHNIQUE

Le domaine technique de l'invention est celui des électrolytes solides inorganiques pour éléments électrochimiques au lithium ou lithium-ion. Le domaine technique est aussi celui des procédés de préparation de tels électrolytes solides inorganiques.

10 ETAT DE LA TECHNIQUE

Les éléments électrochimiques rechargeables lithium-ion sont connus de l'état de la technique. En raison de leur densité d'énergie massique et volumique élevées, ils constituent une source d'énergie électrique prometteuse pour les dispositifs électroniques portatifs, les véhicules électriques et hybrides et les systèmes stationnaires de stockage de l'électricité.

15 Cependant, ces éléments contiennent fréquemment un électrolyte liquide organique qui, en cas d'emballage thermique de l'élément, réagit de façon exothermique avec les matières actives des électrodes négative et positive et dans certains cas, les éléments peuvent prendre feu, ce qui constitue un risque pour la sécurité de l'utilisateur.

Les éléments électrochimiques rechargeables lithium-ion comprenant un électrolyte solide offrent une solution à ce risque d'emballage thermique. En utilisant un électrolyte solide, on supprime la réaction exothermique entre les matières actives et l'électrolyte, ce qui améliore considérablement la sécurité pour l'utilisateur. L'électrolyte solide peut être un composé inorganique.

L'un des principaux avantages des électrolytes solides inorganiques est que ces derniers sont en général conducteurs d'un seul type d'ions, ici, le cation Li^+ qui est donc échangé avec les matières actives pour assurer les réactions électrochimiques. Peu de polymères organiques utilisés comme électrolyte solide se comportent de la même façon et quand c'est le cas, leur résistivité est largement augmentée. Seuls donc les ions Li^+ sont mobiles pour les électrolytes inorganiques. Les autres ions, anions et cations, sont immobiles. Le nombre de transport du lithium vaut 1 (ou tend vers 1) ; cette caractéristique permet de supprimer les phénomènes de diffusion ionique de l'électrolyte ce qui améliore les performances aux régimes rapides. Par ailleurs, les électrolytes inorganiques rendent impossibles la migration d'espèces chimiques dans l'épaisseur du séparateur, ce qui réduit considérablement les phénomènes d'autodécharge. Les électrolytes solides élargissent le choix des matériaux d'électrode et peuvent étendre la fenêtre de potentiel. La conductivité électronique doit néanmoins être inférieure à 10^{-12} S/cm pour accepter un stockage de plusieurs mois.

Il convient également de tenir compte dans le choix d'un électrolyte solide inorganique de la résistance de l'électrolyte solide à l'interface électrode car cette résistance à l'interface est

5 tout aussi importante et est souvent aussi grande que la résistivité de l'électrolyte. Pour cette raison, il faut aussi prendre en considération la résistance de contact de particules à particules d'électrolyte s'il s'agit d'un matériau pulvérulent et pas seulement celle du cœur. Généralement la résistance associée à l'échange d'ions à travers la couche de passivation (SEI) formée à la surface de l'électrode négative sera plus élevée que celle d'un électrolyte liquide ou d'un polymère susceptible de se déformer.

Des travaux sur les électrolytes solides amorphes (verre) hautement conducteurs à base de sulfure de lithium Li_2S , SiS_2 , P_2S_5 et B_2S_3 ont été rapportés dès le début des années 1980.

10 Le document J. Amer. Ceram. Soc. 84 (2001) 477 décrit la fabrication par broyage planétaire suivi d'une compression d'un mélange comprenant 75% en moles de Li_2S et 25% en mole de P_2S_5 . Ce mélange présente une conductivité ionique à 25°C de 200 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

Il est également connu d'utiliser comme électrolyte solide d'un élément électrochimique lithium-ion un composé $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$ de type argyrodite où X désigne un atome d'halogène. Ce type de composé est obtenu en faisant réagir Li_2S avec P_2S_5 et avec un halogénure de lithium LiX .

15 Le document JP 2016-134316 décrit un électrolyte solide qui est un mélange d'un premier composé à base de soufre, par exemple $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$, et d'un second composé qui est une solution solide de LiX-LiBH_4 où X est un halogène. Dans ce document, il est décrit que les particules de solution solide de LiX-LiBH_4 viennent combler les volumes vides existant entre les particules du composé à base de soufre. Le procédé de fabrication de l'électrolyte solide du document JP 2016-134316 est effectué en plusieurs étapes :

- une première étape de broyage d'un mélange contenant Li_2S , P_2S_5 et LiX pour former un composé $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$ de type argyrodite;
- une seconde étape de formation d'une solution solide de LiX-LiBH_4 ;
- une troisième étape de mélange des produits issus de la première et de la seconde étape.

25 On peut noter que ce procédé de préparation ne permet pas l'incorporation des ions BH_4^- dans la structure du composé $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$.

Le document EP-A-3 043 411 décrit un élément électrochimique comprenant un électrolyte solide. L'électrolyte solide peut être constitué de la superposition de deux couches de compositions différentes. La première couche peut comprendre un matériau à base de $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$. La seconde couche comprend un matériau qui est une solution solide de LiX-LiBH_4 . Comme dans le document JP 2016-134316, les ions BH_4^- ne sont pas incorporés dans la structure du matériau à base de $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$.

On cherche de nouveaux composés pouvant être utilisés comme électrolyte solide d'un élément électrochimique lithium-ion.

35 On recherche également un électrolyte solide présentant une conductivité ionique améliorée.

RESUME DE L'INVENTION

A cet effet, l'invention propose un composé de formule $\text{Li}_{7-x}\text{PS}_{6-x}\text{X}_{x-z}(\text{BH}_4)_z$ dans lequel :

X est choisi dans le groupe consistant en Cl, Br, I, F et CN ;

5 $0 < x \leq 2$;

$0 < z \leq 0,50$.

Ce composé est caractérisé par une substitution partielle de l'ion halogénure X^- par l'ion borohydrure BH_4^- . Il présente une conductivité ionique supérieure à celle du composé $\text{Li}_{7-x}\text{PS}_{6-x}\text{X}_x$ dans lequel l'halogénure X^- n'est pas substitué. La conductivité ionique peut être multipliée par un facteur allant jusqu'à 7 lorsque X est I et lorsque le taux de substitution est d'environ 17%. L'utilisation du composé selon l'invention comme électrolyte solide d'un élément électrochimique lithium-ion permet de diminuer la résistance interne de l'élément et permet à l'élément de fournir une tension en décharge plus élevée pour un régime de décharge donné.

15 Selon un mode de réalisation, $x=1$.

Selon un mode de réalisation, X est I ou Cl.

Selon un mode de réalisation, $0,1 \leq z \leq 0,35$.

Selon un mode de réalisation, $0,1 \leq z \leq 0,20$.

Selon un mode de réalisation, $0,15 \leq z \leq 0,20$.

20 Selon un mode de réalisation, le composé est sous forme amorphe.

L'invention a également pour objet un procédé de préparation du composé, ledit procédé comprenant les étapes de :

a) mise à disposition d'un mélange comprenant Li_2S , P_2S_5 , LiBH_4 et LiX où X est choisi dans le groupe consistant en Cl, Br, I, F et CN ;

25 b) broyage du mélange pendant une durée suffisante pour permettre l'incorporation de LiBH_4 dans le composé $\text{Li}_{7-x}\text{PS}_{6-x}\text{X}_{x-z}(\text{BH}_4)_z$.

Selon un mode de réalisation, l'étape b) de broyage est effectuée pendant une durée d'au moins 15 heures, de préférence au moins 20 heures.

30 L'invention a également pour objet un élément électrochimique comprenant un électrolyte solide comprenant le composé tel que décrit ci-avant.

Selon un mode de réalisation, l'électrolyte solide ne contient pas LiBH_4 .

Selon un mode de réalisation, l'élément électrochimique comprend en outre:

- au moins une électrode négative comprenant une matière active choisie dans le groupe consistant en le carbone, l'étain, le silicium, le lithium et l'indium ;

35 - au moins une électrode positive comprenant une matière active choisie dans le groupe consistant en les oxydes lithiés de métaux de transition et les composés souffrés.

Selon un mode de réalisation, la matière active de l'électrode négative est choisie dans le groupe consistant en le lithium et l'indium et la matière active de l'électrode positive est

choisie dans le groupe consistant en S, TiS₂, TiS₃, TiS₄, NiS, NiS₂, CuS, FeS₂, Li₂S, MoS₃, les polyacrylonitriles-soufre, le dithiooxamide et les composés disulfurés.

L'invention a également pour objet un procédé de fabrication d'un élément électrochimique à électrolyte solide, ledit procédé comprenant les étapes de :

- 5 a) préparation d'un mélange contenant une matière électrochimiquement active positive et éventuellement le composé tel que décrit ci-avant;
- b) dépôt sur le mélange obtenu à l'étape a) d'une couche du composé tel que décrit ci-avant pour former un électrolyte solide;
- c) dépôt d'au moins une couche d'un mélange contenant une matière électrochimiquement active négative et éventuellement le composé tel que décrit ci-avant sur une face libre de la
- 10 couche de composé formant l'électrolyte solide.

Enfin l'invention a également pour objet l'utilisation d'un anion contenant du bore comme substituant d'un ion halogénure dans un composé de formule Li_{7-x}PS_{6-x}X_x où X est choisi dans le groupe consistant en Cl, Br, I, F et CN et 0 < x ≤ 2, pour augmenter la conductivité ionique de ce composé.

15

DESCRIPTION DES FIGURES

La figure 1 représente schématiquement la structure d'un élément électrochimique lithium-ion tel que fabriqué dans les exemples.

- 20 « Li » et « In » désignent respectivement la couche de lithium et la couche d'indium.
« SE » désigne la couche d'électrolyte solide.
« Positive » désigne la couche contenant la matière active positive.

La figure 2 représente la conductivité ionique de composés de formule Li_{7-x}PS_{6-x}I_{x-z}(BH₄)_z pour différentes valeurs du taux de substitution de l'ion halogénure I⁻ par l'ion borohydrure : 0%, 10%, 17%, 33% et 50%.

25

La figure 3 représente deux spectres de diffraction des rayons X. Le spectre du haut est obtenu avec le composé de l'exemple 2. Le spectre du bas est obtenu avec le composé de l'exemple de référence 1.

La figure 4 représente les spectres de diffraction des rayons X des échantillons A, B et C décrits dans la partie expérimentale. Le spectre du bas est obtenu sur l'échantillon A. Le spectre du milieu est obtenu sur l'échantillon B. Le spectre du haut est obtenu sur l'échantillon C.

30

La figure 5 représente la courbe de décharge à température ambiante au régime de C/20 d'un élément électrochimique lithium-ion comprenant un électrolyte solide de formule Li₆PS₅Cl_{0,83}(BH₄)_{0,17}.

35

EXPOSE DE MODES DE REALISATION

Le composé selon l'invention a pour formule $\text{Li}_{7-x}\text{PS}_{6-x}\text{X}_{x-z}(\text{BH}_4)_z$ dans laquelle :

X est choisi dans le groupe consistant en Cl, Br, I, F et CN

$$0 < x \leq 2$$

5 $0 < z \leq 0,50.$

De préférence, l'élément X est I ou Cl.

Ce composé est caractérisé par une substitution d'une partie de l'ion halogénure X^- par l'ion borohydrure BH_4^- . Cette substitution a pour effet d'augmenter la conductivité ionique par rapport à celle du composé $\text{Li}_{7-x}\text{PS}_{6-x}\text{X}_x$ non substitué.

10 Dans un mode de réalisation, x est supérieur ou égal à 0,1.

Dans un mode de réalisation, z est supérieur ou égal à 0,05.

Dans un mode de réalisation, z est inférieur ou égal à 0,35.

15 La Demanderesse a observé de manière surprenante que l'augmentation de la conductivité ionique était maximale lorsque le taux de substitution se situe dans la plage allant de 10 à 20 % ($0,1 \leq z \leq 0,20$), de préférence dans la plage allant de 15 à 20 % ($0,15 \leq z \leq 0,20$). La conductivité ionique peut être multipliée par sept grâce à cette substitution.

Il a également été observé que l'augmentation de la conductivité ionique était davantage marquée lorsque le composé était dans un état amorphe. Les avantages d'une structure amorphe sont une conductivité isotrope, la facilité de fabrication en couches minces denses. On peut faire
20 subir au composé une étape de broyage afin d'augmenter son caractère amorphe.

Il est préférable de ne pas soumettre le composé à un traitement thermique, tel qu'un recuit, car celui-ci favorise l'apparition d'une structure cristalline. Les exemples de la partie expérimentale illustrent l'effet du degré de cristallinité du composé sur sa conductivité ionique.

25 Le composé selon l'invention est issu d'une réaction chimique entre LiBH_4 et Li_2S , P_2S_5 et LiX . Le procédé de préparation du composé selon l'invention comprend les étapes de :

a) mise à disposition d'un mélange comprenant Li_2S , P_2S_5 , LiBH_4 et LiX où X est choisi dans le groupe consistant en Cl, Br, I, F et CN ;

b) broyage du mélange pendant une durée suffisante pour permettre l'incorporation de LiBH_4 dans le composé $\text{Li}_{7-x}\text{PS}_{6-x}\text{X}_{x-z}(\text{BH}_4)_z$.

30 Il faut noter que selon l'invention, les ions borohydrures BH_4^- sont intégrés dans la structure $\text{Li}_{7-x}\text{PS}_{6-x}\text{X}_x$ au cours du broyage. L'étape de broyage est donc conduite tant qu'il reste du borohydrure de lithium LiBH_4 dans le mélange, c'est-à-dire non encore incorporé à $\text{Li}_{7-x}\text{PS}_{6-x}\text{X}_x$. La durée du broyage dépend des conditions dans lesquelles le broyage est effectué (nombre de billes, volume intérieur de la jarre, vitesse de rotation du broyeur, quantité du
35 mélange de départ, etc.). L'homme du métier saura néanmoins aisément déterminer par des essais de routine s'il reste du borohydrure de lithium dans le mélange. La technique de diffraction des rayons X peut être utilisée à cet effet pour détecter la présence de borohydrure de lithium résiduel.

De préférence, le broyage est effectué pendant une durée d'au moins 10 heures, de préférence au moins 15 heures, de préférence encore au moins 20 heures.

L'étape de broyage est généralement effectuée sous atmosphère inerte, par exemple sous argon, et sous atmosphère sèche.

5 De préférence, l'étape de broyage est conduite à température ambiante.

Selon l'invention, le broyage est effectué en une seule fois sur un mélange contenant tous les réactifs Li_2S , P_2S_5 , LiBH_4 et LiX , contrairement au procédé de fabrication de l'électrolyte solide du document JP 2016-134316 dans lequel on fabrique dans un premier temps le composé $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$; puis dans un deuxième temps la solution solide de LiX-LiBH_4 ; et
10 enfin le mélange de $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$ avec LiX-LiBH_4 .

Le composé selon l'invention peut être utilisé comme électrolyte solide. L'épaisseur de la couche d'électrolyte solide peut varier entre 10 μm et 1 mm.

Le composé selon l'invention peut également être utilisé en mélange avec une matière
15 active négative de l'élément électrochimique et/ou en mélange avec une matière active positive de l'élément électrochimique. De préférence, le composé selon l'invention utilisé en mélange avec la matière active négative ou avec la matière active positive est identique au composé utilisé comme électrolyte solide.

La matière active positive peut être choisie dans le groupe consistant en :

20 - un composé **i)** soufré choisi par exemple parmi S , TiS_2 , TiS_3 , TiS_4 , MoS_2 , MoS_3 , FeS , FeS_2 , CuS , NiS , NiS_2 , Ni_3S_2 , Li_2S ;

- un composé **ii)** de formule $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y-z}\text{M}'_y\text{M}''_z\text{PO}_4$ (LMP), où M' et M'' sont différents l'un de l'autre et sont choisis dans le groupe consistant en B, Mg, Al, Si, Ca, Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Mn, Zn, Y, Zr, Nb et Mo, avec $0,8 \leq x \leq 1,2$; $0 \leq y \leq 0,6$; $0 \leq z \leq 0,2$;

25 - composé **iii)** de formule $\text{Li}_x\text{M}_{2-x-y-z-w}\text{M}'_y\text{M}''_z\text{M}'''\text{M}''''_w\text{O}_2$ (LMO2), où M, M', M'' et M''' sont choisis dans le groupe consistant en B, Mg, Al, Si, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb et Mo, à la condition que M ou M' ou M'' ou M''' soit choisi parmi Mn, Co, Ni, or Fe ;

M, M', M'' et M''' étant différents les uns des autres; avec $0,8 \leq x \leq 1,4$; $0 \leq y \leq 0,5$; $0 \leq z \leq 0,5$;
30 $0 \leq w \leq 0,2$ et $x+y+z+w < 2$;

- composé **iv)** de formule $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y-z}\text{M}'_y\text{M}''_z\text{O}_4$ (LMO), où M' et M'' sont choisis dans le groupe consistant en B, Mg, Al, Si, Ca, Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb et Mo; M' et M'' étant différents l'un de l'autre, et $1 \leq x \leq 1,4$; $0 \leq y \leq 0,6$; $0 \leq z \leq 0,2$;

- composé **v)** de formule $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-y}\text{M}_y\text{PO}_4$, où M est choisi dans le groupe consistant en
35 B, Mg, Al, Si, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb et Mo; et $0,8 \leq x \leq 1,2$; $0 \leq y \leq 0,6$;

- composé **vi)** de formule $x\text{Li}_2\text{MnO}_3$; $(1-x)\text{LiMO}_2$ où M est choisi parmi Ni, Co et Mn et $x \leq 1$;

et un mélange de ces composés.

La matière active négative peut être choisie dans le groupe consistant en:

- i) un composé à base de carbone, tel que le graphite ;
- 5 ii) un oxyde lithié de titane, tel que $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$;
- iii) un métal choisi parmi le lithium, l'indium, l'aluminium, le silicium, l'étain et des alliages contenant ces métaux, de préférence un alliage de lithium et d'indium.

Un ou plusieurs liants peuvent être ajoutés au mélange contenant la matière active positive et le composé selon l'invention. Ce liant peut être choisi dans le groupe consistant en le polytétrafluoroéthylène (PTFE), le polyfluorure de vinylidène (PVDF), un caoutchouc d'éthylène-propylène-diène (EPDM), un caoutchouc de styrène-butadiène (SBR), de l'alcool polyvinylique, de la carboxyméthylcellulose (CMC). De même, un ou plusieurs liants peuvent être ajoutés au mélange contenant la matière active négative et le composé selon l'invention. 15 Ces liants peuvent être les mêmes que ceux choisis pour la matière active positive.

Un composé bon conducteur électronique, tel que le carbone, peut aussi être ajouté au mélange contenant la matière active positive et le composé selon l'invention ou être ajouté au mélange contenant la matière active négative et le composé selon l'invention. 20

Le mélange contenant la matière active positive et éventuellement un ou plusieurs liants ainsi que le composé conducteur électronique peut être déposé sur un collecteur de courant pour former ainsi une électrode positive. De même, le mélange contenant la matière active négative et éventuellement un ou plusieurs liants ainsi que le composé conducteur électronique peut être déposé sur un collecteur de courant pour former une électrode négative. 25

Un élément électrochimique « tout solide » est obtenu en superposant au moins une électrode positive, l'électrolyte solide comprenant le composé selon l'invention et au moins une électrode négative. L'assemblage peut être obtenu par compression. 30

EXEMPLES

Différents composés de type argyrodite ont été synthétisés. Leur composition est indiquée dans le Tableau 1 ci-dessous. 35

Exemple	Composition	x	z	X
Référence 1	$\text{Li}_6\text{PS}_5\text{I}$	1,00	0,00	I
Ex.1	$\text{Li}_6\text{PS}_5\text{I}_{0,90}(\text{BH}_4)_{0,10}$	1,00	0,10	I
Ex.2	$\text{Li}_6\text{PS}_5\text{I}_{0,83}(\text{BH}_4)_{0,17}$	1,00	0,17	I
Ex.3	$\text{Li}_6\text{PS}_5\text{I}_{0,67}(\text{BH}_4)_{0,33}$	1,00	0,33	I
Ex.4	$\text{Li}_6\text{PS}_5\text{I}_{0,50}(\text{BH}_4)_{0,50}$	1,00	0,50	I
Référence 2	$\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$	1,00	0,00	Cl
Ex.5	$\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}_{0,83}(\text{BH}_4)_{0,17}$	1,00	0,20	Cl

Tableau 1 : Compositions testées

A titre de contre-exemple, un mélange comprenant 83% molaire de $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{I}$ et 17% molaire de LiBH_4 a été préparé.

5 Pour les exemples, les composés sont préparés par mécanosynthèse, c'est-à-dire un broyage mécano-chimique à haute énergie. Les poudres des réactifs initiaux Li_2S (Sigma Aldrich, 99,98 %), P_2S_5 (Sigma Aldrich, 98 %), LiBH_4 (Rockwood Lithium, 97,8 %), LiCl et LiI (Sigma Aldrich 99,99 %) sont mélangées en quantités stœchiométriques. Pour chaque
10 synthèse, on place 1 g de mélange dans une jarre de 45 cm³ en inox. 25 billes de 7 mm de diamètre sont également placées dans la jarre. Celle-ci est fermée de manière étanche sous argon en boîte à gants. L'équipement utilisé pour le broyage est un broyeur planétaire de marque FritschTM, de type Pulverisette 7. La durée de broyage des composés selon l'invention est de 20 heures à la vitesse de rotation de 600 trs/min. Ces conditions de broyage permettent de réaliser la réaction chimique entre les différents constituants.

15 Pour le contre-exemple, le composé $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{I}$ est préparé comme décrit ci-dessus, puis il est mélangé dans les proportions stœchiométriques avec LiBH_4 pendant 10 min à une vitesse de 300 trs/min. Ces conditions de broyage ne permettent pas la substitution d'une partie de I⁻ par BH_4^- .

20 Lorsque les échantillons subissent un traitement thermique, celui-ci consiste en un chauffage à 550°C pendant 5 heures dans un autoclave étanche. Ce traitement thermique provoque la recristallisation du composé.

Les analyses par diffraction des rayons X sont réalisées sur un diffractomètre de type D8 Advanced de BrukerTM en utilisant la raie $\text{K}\alpha$ du cuivre ou du molybdène. Une protection étanche permet de réaliser l'analyse sous atmosphère d'argon.

25 Les mesures de conductivité ionique sont effectuées sur des pastilles fabriquées à partir de poudre d'électrolyte solide. La préparation des pastilles consiste à comprimer de la poudre d'électrolyte solide dans un moule à pastiller sous une pression de 2 tonnes. Le diamètre de la pastille est de 7 mm. La pastille d'électrolyte ainsi préparée est ensuite insérée entre deux disques de lithium métallique et le tout est placé dans une cellule électrochimique de type
30 Swagelok^(TM). Les mesures de conductivité sont réalisées à l'aide d'un potentiostat de type

Autolab^(TM) PGSTAT30 en utilisant une tension sinusoïdale de fréquence variable entre 1Hz et 1MHz et une amplitude de 10mV.

Montage des éléments électrochimiques :

- 5 L'élément électrochimique « tout solide » est obtenu en pressant trois couches :
- la première est constituée d'un mélange contenant la matière active positive et l'électrolyte solide,
 - la seconde est constituée d'électrolyte solide uniquement (cette couche joue le rôle de séparateur) et
 - 10 - la troisième est constituée d'une électrode négative à base de lithium et d'indium.

- Préparation du mélange contenant la matière active positive :

La matière active positive utilisée est le sulfure de titane, TiS_2 . Sa capacité théorique est de 239 mAh/g. Celle-ci est mélangée manuellement avec de la poudre d'électrolyte solide dans un mortier en agate en boîte à gants. Le composé TiS_2 étant conducteur électronique, l'ajout de carbone conducteur n'est pas nécessaire. Le pourcentage d'électrolyte solide dans le mélange est de 60%.

15

- Préparation de l'électrode négative Li-In :

20 Celle-ci est constituée d'une couche de lithium métal de 200 μm sur laquelle est déposée une couche d'indium de 100 μm .

- Etape d'assemblage:

Une fine couche de mélange contenant la matière active positive est placée dans un moule de diamètre 9 mm. On dépose ensuite une couche d'électrolyte solide. Une pression de 2 tonnes est exercée à l'aide d'une presse. On obtient alors une pastille. Sur la couche d'électrolyte, on dépose ensuite la feuille d'indium puis celle de lithium. L'ensemble est testé dans une cellule électrochimique de type Swagelok^(TM). La structure de l'élément électrochimique obtenu est représentée schématiquement à la figure 1.

25

30

Resultats :

Le Tableau 2 ci-dessous rassemble les résultats des mesures de conductivité ionique. Les résultats obtenus pour les composés contenant l'iodure (Exemples de référence 1 et exemples 1 à 4) sont représentés graphiquement à la figure 2. Ces résultats montrent que pour un taux de substitution de 10, 17, 33 et 50 %, la conductivité ionique du composé est augmentée.

35

Exemple	Composé	Conductivité ionique à température ambiante (S/cm)	% augmentation de la conductivité par rapport au composé non substitué
Référence 1	$\text{Li}_6\text{PS}_5\text{I}$	$1,0 \times 10^{-4}$	0
Ex.1	$\text{Li}_6\text{PS}_5\text{I}_{0,90}(\text{BH}_4)_{0,10}$	$2,1 \times 10^{-4}$	110
Ex.2	$\text{Li}_6\text{PS}_5\text{I}_{0,83}(\text{BH}_4)_{0,17}$	$7,5 \times 10^{-4}$	650
Ex.3	$\text{Li}_6\text{PS}_5\text{I}_{0,67}(\text{BH}_4)_{0,33}$	$1,3 \times 10^{-4}$	30
Ex.4	$\text{Li}_6\text{PS}_5\text{I}_{0,50}(\text{BH}_4)_{0,50}$	$1,1 \times 10^{-4}$	10
Référence 2	$\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$	$1,5 \times 10^{-5}$	0
Ex.5	$\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}_{0,83}(\text{BH}_4)_{0,17}$	$6,5 \times 10^{-5}$	333
Contre exemple	83 % de $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{I}$ + 17 % de LiBH_4	8×10^{-5}	-20

Tableau 2 : Résultat des mesures de conductivité ionique (S/cm)

On constate pour la famille de composés $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{I}_{1-z}(\text{BH}_4)_z$ que la conductivité ionique présente un maximum en fonction du taux de substitution de l'ion I^- par l'ion BH_4^- . La valeur optimale du taux de substitution est comprise entre 10% et 33%, et proche de 17%.

L'augmentation de la conductivité ionique s'observe également lorsque l'élément X est le chlore. En effet, le composé de l'exemple 5 présente une conductivité ionique de $6,5 \times 10^{-5}$ S/cm alors que le composé de l'exemple de référence 2 présente une conductivité ionique de seulement $1,5 \times 10^{-5}$ S/cm. La substitution de 17% des ions Cl^- par des ions BH_4^- a permis de tripler la conductivité ionique.

Ces résultats ont été comparés avec celui obtenu pour le contre-exemple qui a été préparé par simple mélange des deux composés $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{I}$ et LiBH_4 . Dans ce cas, la conductivité du mélange est inférieure à celle du composé $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{I}$ seul.

Afin de démontrer que l'ion BH_4^- est incorporé dans la structure du composé $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{I}$, un spectre de diffraction des rayons X a été réalisé sur le composé de l'exemple 2 et sur le composé de l'exemple de référence 1. Ces deux composés ont été soumis à un traitement thermique de manière à augmenter leur cristallinité. La figure 3 permet de comparer le spectre du composé de l'exemple 2 dans lequel 17% d'iode ont été remplacés par l'ion BH_4^- avec celui du composé de l'exemple de référence 1.

Le spectre du composé de l'exemple de référence 1 (spectre du bas) présente des pics attribuables à la présence de la phase argyrodite de structure cubique.

Le spectre du composé de l'exemple 2 (spectre du haut) diffère de celui de l'exemple de référence 1 principalement en ce qu'il fait apparaître des pics de faible intensité attribuables à

une faible quantité de Li_2S utilisé comme réactif dans le mélange de départ et n'ayant pas réagi. Les pics attribuables à Li_2S sont marqués par des astérisques (*). Ce spectre met également en évidence l'absence de phase LiBH_4 , ce qui prouve que l'ion borohydrure s'est intégré dans la structure cristallographique du composé $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{I}_{0,83}(\text{BH}_4)_{0,17}$ au cours de la mécanosynthèse.

5

Etude de l'influence du degré de cristallinité du composé sur la conductivité ionique du composé $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{I}_{0,83}(\text{BH}_4)_{0,17}$ (exemple 2):

Un échantillon A a été préparé. Il provient du broyage du mélange des réactifs Li_2S , P_2S_5 , LiI et LiBH_4 pendant une durée de 20 heures à une vitesse de rotation de 600 tr/min dans le broyeur planétaire Fritsch de type Pulverisette 7, dans les conditions telles que décrites ci-avant. Le broyage a conduit à la formation du composé de l'exemple 2. Un spectre de diffraction des rayons X a été réalisé sur cet échantillon A. Ce spectre est représenté à la figure 4 (spectre du bas).

L'échantillon A a ensuite subi un traitement thermique à 550°C pendant 5 heures dans un autoclave étanche afin d'entraîner sa cristallisation. Un échantillon B est ainsi obtenu. Un spectre de diffraction des rayons X a été réalisé sur cet échantillon B. Ce spectre est représenté sur la Figure 4 (spectre du milieu).

L'échantillon B a ensuite été soumis à un broyage pour réduire son caractère cristallin. Un échantillon C a ainsi été obtenu. Un spectre de diffraction des rayons X a été réalisé sur cet échantillon C. Ce spectre est représenté sur la figure 4 (spectre du haut).

Le spectre de l'échantillon A montre uniquement des pics de faible intensité correspondant à la présence de la phase Li_2S .

Le spectre de l'échantillon B montre les pics de faibles intensité attribuables à la présence de la phase Li_2S ainsi que des pics de forte intensité, bien définis, attribuables à $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{I}_{0,83}(\text{BH}_4)_{0,17}$ cristallin.

Le spectre de l'échantillon C montre que la phase Li_2S a presque disparu. Les pics attribuables à $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{I}_{0,83}(\text{BH}_4)_{0,17}$ ont nettement diminué en intensité, ce qui indique que l'étape de broyage a rendu amorphe une quantité importante de $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{I}_{0,83}(\text{BH}_4)_{0,17}$.

La conductivité ionique des échantillons A, B et C a été mesurée. Les valeurs de conductivité ionique sont indiquées dans le tableau 4 :

30

Echantillon	Conditions de synthèse	Etat cristallin	Largeur à mi-hauteur du pic situé à un angle de 20°(*)	Conductivité à température ambiante (S/cm)
A	broyé	amorphe	-	$7,5 \times 10^{-4}$
B	broyé puis traité thermiquement	structure cubique raies fines	0,2°	8×10^{-6}
C	broyé puis traité thermiquement puis broyé	structure cubique raies larges	0,8°	9×10^{-5}

* l'angle est mesuré en utilisant la longueur d'onde du molybdène

Tableau 4 : Effet de la cristallinité sur la conductivité du composé $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{I}_{0,83}(\text{BH}_4)_{0,17}$

Les mesures montrent que la conductivité ionique la plus élevée est obtenue pour l'échantillon A amorphe. Au contraire, la conductivité ionique la plus faible est obtenue pour l'échantillon B dans lequel $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{I}_{0,83}(\text{BH}_4)_{0,17}$ est bien cristallisé. Une valeur intermédiaire de conductivité est observée pour l'échantillon C qui présente un degré de cristallinité intermédiaire entre l'état amorphe et l'état cristallin.

L'utilisation du composé selon l'invention comme électrolyte solide permet de diminuer la chute de tension induite par la résistance du séparateur. Le calcul suivant démontre cet avantage. Dans un élément électrochimique lithium-ion dont la capacité surfacique des électrodes serait de 4 mAh/cm^2 et dans lequel une couche de séparateur de $25 \mu\text{m}$ d'épaisseur serait constituée du composé de l'exemple de référence 1 ($\text{Li}_6\text{PS}_5\text{I}$), la chute de tension induite par le séparateur lors d'une décharge au régime de 10C est d'environ 1 V selon les équations $R=1/\sigma \cdot e/S$ avec

R : résistance du séparateur (Ohm),

σ : conductivité de l'électrolyte (S/m),

e : épaisseur du séparateur (m),

S : surface du séparateur (m^2) et

la chute de tension dans le séparateur est égale à $\Delta U = R \times I$, I étant le courant traversant le séparateur. Cette chute de tension est très importante car elle représente 27% de la tension en circuit ouvert d'un élément électrochimique lithium-ion comprenant une électrode positive dont la matière active serait constituée d'un oxyde lithié de nickel, de cobalt et d'aluminium (NCA) et comprenant une électrode négative dont la matière active serait constituée de graphite. En

effet, la tension en circuit ouvert d'un tel élément est de l'ordre de 3,6V. Cette chute de tension diminue à 0,13 V lorsque le séparateur est constitué du composé de l'exemple 2 : $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{I}_{0,83}(\text{BH}_4)_{0,17}$. Cette valeur de 0,13 V est tout à fait acceptable car elle ne représente plus que 3,6% de la tension en circuit ouvert. La réduction de cette chute de tension permet à l'élément électrochimique lithium-ion de fournir une tension plus élevée pour un régime de décharge donné.

	conductivité (S/cm)	résistance du séparateur (ohm.cm ²)	chute de tension due au séparateur (V)
Exemple de référence 1 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{I}$	$1,0 \times 10^{-4}$	25	1
Exemple 2 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{I}_{0,83}(\text{BH}_4)_{0,17}$	$7,5 \times 10^{-4}$	3,33	0,13

Tableau 3 : Comparaison entre la chute de tension induite par un séparateur comprenant le composé de référence 1 et la chute de tension induite par un séparateur comprenant le composé $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{I}_{0,83}(\text{BH}_4)_{0,17}$ de l'exemple 2.

La figure 5 représente à titre informatif la courbe de décharge au régime de C/20 à température ambiante d'un élément électrochimique comprenant:

- une matière active positive à base de TiS_2 ;
- un électrolyte solide constitué du composé $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}_{0,83}(\text{BH}_4)_{0,17}$;
- une matière active négative à base d'indium et de lithium.

La valeur de capacité massique mesurée en décharge à C/20 est de 238 mAh/g. Elle est quasiment égale à la capacité théorique de TiS_2 (239 mAh/g), ce qui montre que l'électrolyte fonctionne très bien à température ambiante.

REVENDICATIONS

1. Composé de formule $\text{Li}_{7-x}\text{PS}_{6-x}\text{X}_{x-z}(\text{BH}_4)_z$ dans lequel :
X est choisi dans le groupe consistant en Cl, Br, I, F et CN
5 $0 < x \leq 2$
 $0 < z \leq 0,50$.
2. Composé selon la revendication 1, dans lequel $x=1$.
- 10 3. Composé selon la revendication 1 ou 2, dans lequel X est I ou Cl.
4. Composé selon l'une des revendications 1 à 3, dans lequel $0,1 \leq z \leq 0,35$.
5. Composé selon l'une des revendications 1 à 4, dans lequel $0,1 \leq z \leq 0,20$.
- 15 6. Composé selon l'une des revendications 1 à 5, dans lequel $0,15 \leq z \leq 0,20$.
7. Composé selon l'une des revendications précédentes, sous forme amorphe.
- 20 8. Procédé de préparation d'un composé selon l'une des revendications 1 à 7, comprenant les étapes de :
 - a) mise à disposition d'un mélange comprenant Li_2S , P_2S_5 , LiBH_4 et LiX où X est choisi dans le groupe consistant en Cl, Br, I, F et CN ;
 - b) broyage du mélange pendant une durée suffisante pour permettre l'incorporation de
25 LiBH_4 dans le composé $\text{Li}_{7-x}\text{PS}_{6-x}\text{X}_{x-z}(\text{BH}_4)_z$.
9. Procédé de préparation selon la revendication 8, dans lequel l'étape b) de broyage est effectuée pendant une durée d'au moins 15 heures, de préférence au moins 20 heures.
- 30 10. Élément électrochimique comprenant un électrolyte solide comprenant le composé selon l'une des revendications 1 à 7.
11. Élément électrochimique selon la revendication 10, dans lequel l'électrolyte solide ne contient pas LiBH_4 .
- 35 12. Élément électrochimique selon la revendication 10 ou 11, comprenant en outre:
 - au moins une électrode négative comprenant une matière active choisie dans le groupe consistant en le carbone, l'étain, le silicium, le lithium et l'indium ;

- au moins une électrode positive comprenant une matière active choisie dans le groupe consistant en les oxydes lithiés de métaux de transition et les composés soufrés.

13. Élément électrochimique selon la revendication 12, dans lequel:

5 - la matière active de l'électrode négative est choisie dans le groupe consistant en le lithium et l'indium ;

- la matière active de l'électrode positive est choisie dans le groupe consistant en S, TiS₂, TiS₃, TiS₄, NiS, NiS₂, CuS, FeS₂, Li₂S, MoS₃, les polyacrylonitriles-soufre, le dithiooxamide et les composés disulfurés.

10

14. Procédé de fabrication d'un élément électrochimique à électrolyte solide, ledit procédé comprenant les étapes de :

a) préparation d'un mélange contenant une matière électrochimiquement active positive et éventuellement le composé selon l'une des revendications 1 à 7;

15 b) dépôt sur le mélange obtenu à l'étape a) d'une couche du composé selon l'une des revendications 1 à 7 pour former un électrolyte solide;

c) dépôt d'au moins une couche d'un mélange contenant une matière électrochimiquement active négative et éventuellement le composé selon l'une des revendications 1 à 7 sur une face libre de la couche de composé formant l'électrolyte solide.

20

15. Utilisation d'un anion contenant du bore comme substituant d'un ion halogénure dans un composé de formule Li_{7-x}PS_{6-x}X_x

où X est choisi dans le groupe consistant en Cl, Br, I, F et CN et $0 < x \leq 2$

pour augmenter la conductivité ionique de ce composé.

25

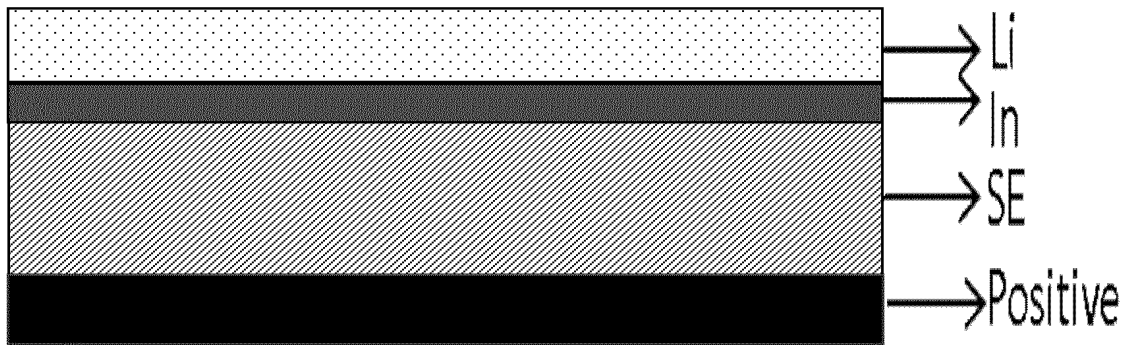


Figure 1

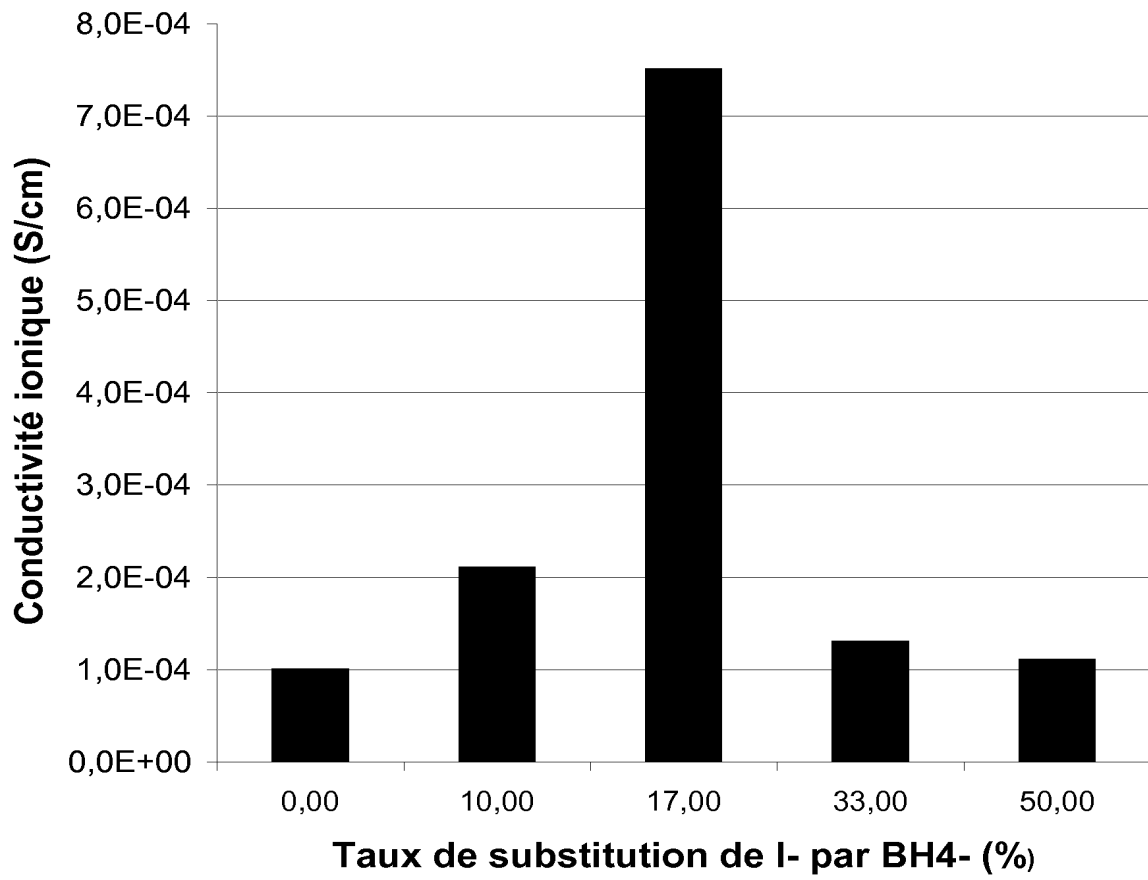


Figure 2

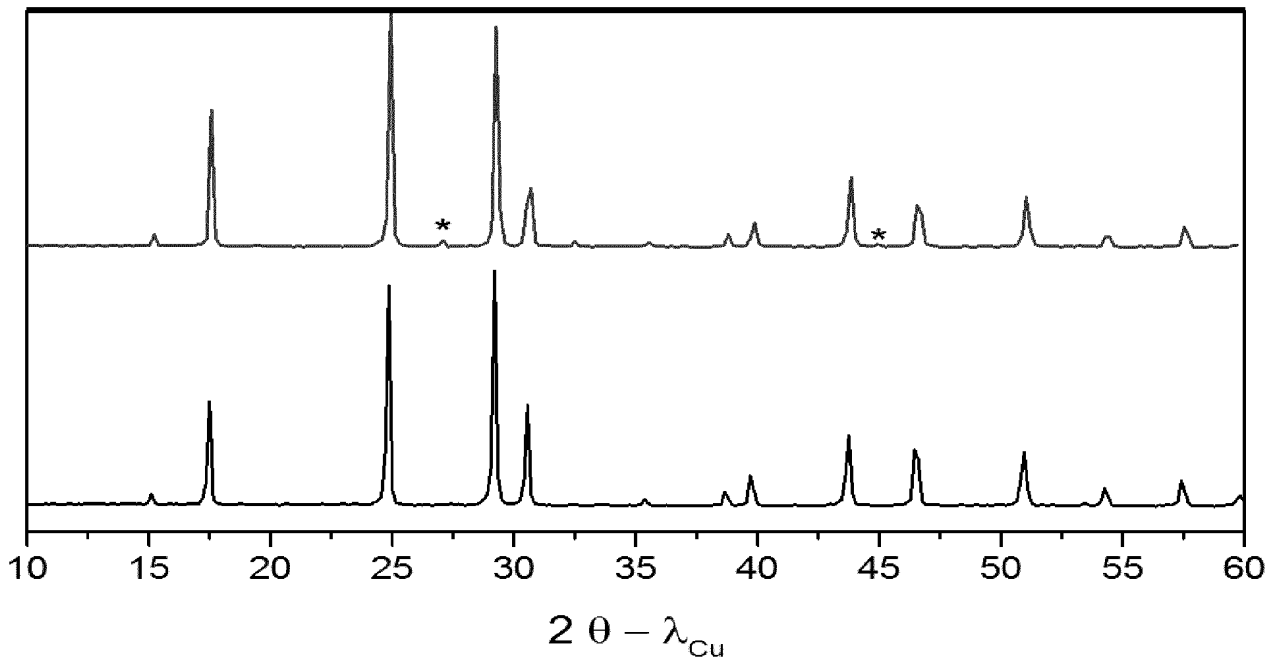


Figure 3

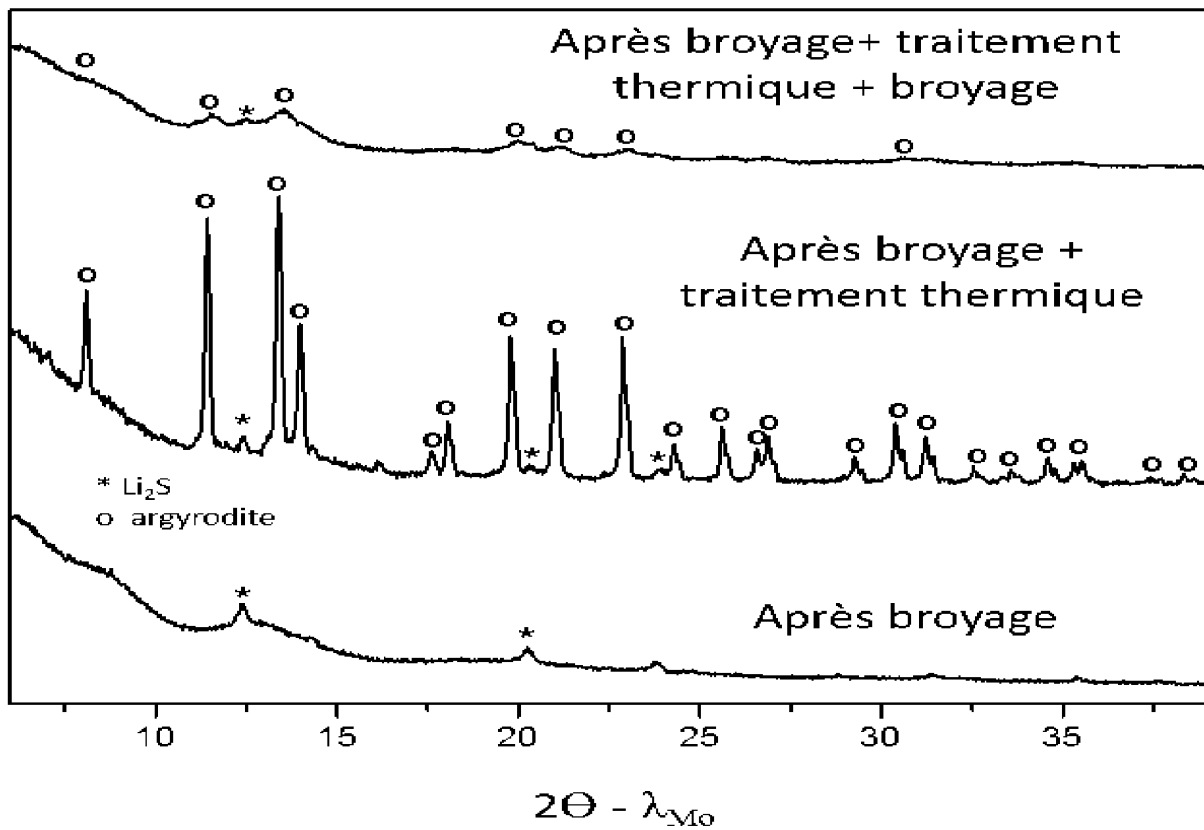


Figure 4

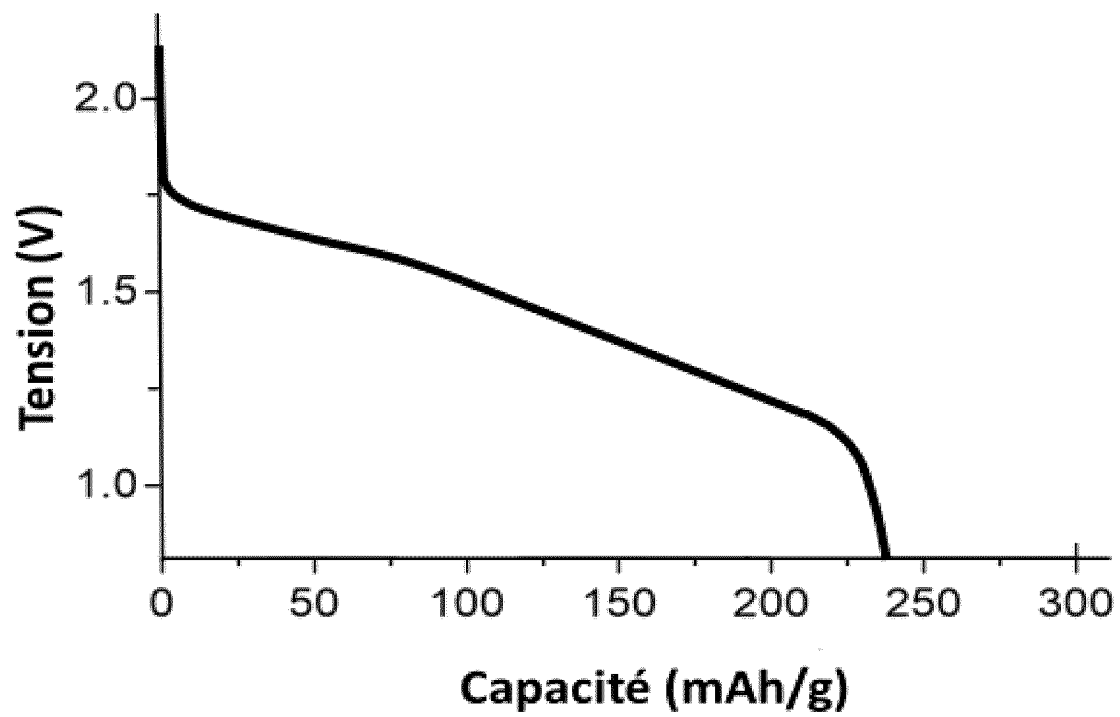


Figure 5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2018/075516

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. H01M10/0562 H01M10/052 H01M10/0585
ADD.
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
H01M
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2016/156064 A1 (MIYASHITA NORIHIKO [JP] ET AL) 2 June 2016 (2016-06-02) the whole document	1-15
A	SYLVAIN BOULINEAU ET AL: "Mechanochemical synthesis of Li-argyrodite LiPS(=Cl, Br, I) as sulfur-based solid electrolytes for all solid state batteries application", SOLID STATE IONICS, NORTH HOLLAND PUB. COMPANY. AMSTERDAM; NL, NL, vol. 221, 5 June 2012 (2012-06-05), pages 1-5, XP028432169, ISSN: 0167-2738, DOI: 10.1016/J.SSI.2012.06.008 [retrieved on 2012-06-12] the whole document	1-15
	----- -/--	

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	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"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
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 7 November 2018	Date of mailing of the international search report 21/11/2018
---	---

Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Koessler, Jean-Luc
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2018/075516

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>YAMAUCHI AKIHIRO ET AL: "Preparation and ionic conductivities of (100 - x)(0.75Li2S0.25P2S5)xLiBH4glass electrolytes", JOURNAL OF POWER SOURCES, vol. 244, 28 November 2012 (2012-11-28), pages 707-710, XP028691995, ISSN: 0378-7753, DOI: 10.1016/J.JPOWSOUR.2012.12.001 the whole document</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-15
A	<p>ATSUSHI UNEMOTO ET AL: "Fast lithium-ionic conduction in a new complex hydride-sulphide crystalline phase", CHEMICAL COMMUNICATIONS, vol. 52, no. 3, 6 November 2015 (2015-11-06), pages 564-566, XP055428599, GB ISSN: 1359-7345, DOI: 10.1039/C5CC07793A the whole document -& Atsushi Unemoto ET AL: "Electronic Supporting Information (ESI) for: Fast lithium-ionic conduction in a new complex hydride-sulphide crystalline phase", 6 November 2015 (2015-11-06), XP055428600, Retrieved from the Internet: URL:http://www.rsc.org/suppdata/c5/cc/c5cc07793a/c5cc07793a1.pdf [retrieved on 2017-11-24] Battery test S-10</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2018/075516

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
US 2016156064	A1	02-06-2016	CN 105229841 A	06-01-2016
			EP 3026749 A1	01-06-2016
			JP 5957144 B2	27-07-2016
			JP W02015011937 A1	02-03-2017
			JP W02015012042 A1	02-03-2017
			KR 20150132265 A	25-11-2015
			US 2016156064 A1	02-06-2016
			WO 2015011937 A1	29-01-2015
			WO 2015012042 A1	29-01-2015

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2018/075516

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. H01M10/0562 H01M10/052 H01M10/0585 ADD.				
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB				
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE				
Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) H01M				
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche				
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal				
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS				
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées		
A	US 2016/156064 A1 (MIYASHITA NORIHIKO [JP] ET AL) 2 juin 2016 (2016-06-02) le document en entier -----	1-15		
A	SYLVAIN BOULINEAU ET AL: "Mechanochemical synthesis of Li-argyrodite LiPS(=Cl, Br, I) as sulfur-based solid electrolytes for all solid state batteries application", SOLID STATE IONICS, NORTH HOLLAND PUB. COMPANY. AMSTERDAM; NL, NL, vol. 221, 5 juin 2012 (2012-06-05), pages 1-5, XP028432169, ISSN: 0167-2738, DOI: 10.1016/J.SSI.2012.06.008 [extrait le 2012-06-12] le document en entier -----	1-15		
	-/--			
<table border="0" style="width: 100%;"> <tr> <td style="width: 50%; vertical-align: top;"> <input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents </td> <td style="width: 50%; vertical-align: top;"> <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe </td> </tr> </table>			<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents	<input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe
<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents	<input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe			
* Catégories spéciales de documents cités:				
"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée		"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 7 novembre 2018		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 21/11/2018		
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Koessler, Jean-Luc		

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	<p>YAMAUCHI AKIHIRO ET AL: "Preparation and ionic conductivities of (100 - x)(0.75Li2S0.25P2S5)xLiBH4glass electrolytes", JOURNAL OF POWER SOURCES, vol. 244, 28 novembre 2012 (2012-11-28), pages 707-710, XP028691995, ISSN: 0378-7753, DOI: 10.1016/J.JPOWSOUR.2012.12.001 le document en entier</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-15
A	<p>ATSUSHI UNEMOTO ET AL: "Fast lithium-ionic conduction in a new complex hydride-sulphide crystalline phase", CHEMICAL COMMUNICATIONS, vol. 52, no. 3, 6 novembre 2015 (2015-11-06), pages 564-566, XP055428599, GB ISSN: 1359-7345, DOI: 10.1039/C5CC07793A le document en entier -& Atsushi Unemoto ET AL: "Electronic Supporting Information (ESI) for: Fast lithium-ionic conduction in a new complex hydride-sulphide crystalline phase", 6 novembre 2015 (2015-11-06), XP055428600, Extrait de l'Internet: URL:http://www.rsc.org/suppdata/c5/cc/c5cc07793a/c5cc07793a1.pdf [extrait le 2017-11-24] Battery test S-10</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-15

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2018/075516

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2016156064	A1	02-06-2016	CN 105229841 A 06-01-2016
			EP 3026749 A1 01-06-2016
			JP 5957144 B2 27-07-2016
			JP W02015011937 A1 02-03-2017
			JP W02015012042 A1 02-03-2017
			KR 20150132265 A 25-11-2015
			US 2016156064 A1 02-06-2016
			WO 2015011937 A1 29-01-2015
			WO 2015012042 A1 29-01-2015
