

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

(19) Organisation Mondiale de la  
Propriété Intellectuelle  
Bureau international



(10) Numéro de publication internationale  
**WO 2024/100209 A1**

(43) Date de la publication internationale  
16 mai 2024 (16.05.2024)

(51) Classification internationale des brevets :

*C08G 79/08* (2006.01)      *H01M 50/491* (2021.01)  
*H01M 10/056* (2010.01)      *C07F 1/00* (2006.01)  
*H01M 4/60* (2006.01)      *C07F 5/00* (2006.01)  
*H01M 50/411* (2021.01)

TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS,  
ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (*sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible*) : ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, 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).

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/EP2023/081336

(22) Date de dépôt international :

09 novembre 2023 (09.11.2023)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

2211761      10 novembre 2022 (10.11.2022) FR

Publiée:

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

(71) Déposants : **CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE** [FR/FR] ; 3, rue Michel Ange, 75016 PARIS (FR). **UNIVERSITÉ DE PICARDIE JULES VERNE** [FR/FR] ; Chemin du Thil, 80025 AMIENS CEDEX 1 (FR).

(72) Inventeurs : **IRIÉ-BI, Boris** ; 6 rue Guermond, 80000 AMIENS (FR). **BECUWE, Matthieu** ; 20, rue Léon Sou-det, 80370 BERNAVILLE (FR). **DOLHEM, Franck** ; 2 Bis rue de la vallée, 80260 LA VICOIGNE (FR).

(74) Mandataire : **BREVALEX** ; Tour Trinity, 1B Place de la Défense, 92400 COURBEVOIE (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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, ST, SV, SY, TH,

(54) Title: NOVEL ALL-SOLID-STATE ELECTROLYTES BASED ON ORGANOBORON COVALENT ORGANIC NETWORKS

(54) Titre : NOUVEAUX ÉLECTROLYTES TOUT SOLIDE À BASE DE RÉSEAUX ORGANIQUES COVALENTS ORGANOBORÉS

(57) Abstract: The present invention relates to an organoboron covalent organic network impregnated with at least one salt selected from alkali metal salts and alkaline-earth metal salts, wherein the impregnated organoboron covalent organic network is substantially free of organic solvent. The present invention also relates to a method for preparing such an impregnated organoboron covalent organic network, the use thereof as a solid electrolyte in an all-solid-state battery, and a separator for an all-solid-state battery, an electrode for an all-solid-state battery and an all-solid-state battery comprising such an impregnated organoboron covalent organic network.

(57) Abrégé : La présente invention concerne un réseau organique covalent organoboré imprégné par au moins un sel choisi parmi les sels de métal alcalin et les sels de métal alcalino-terreux, le réseau organique covalent organoboré imprégné étant substantiellement exempt de solvant organique. La présente invention concerne également un procédé de préparation d'un tel réseau organique covalent organoboré imprégné, son utilisation comme électrolyte solide dans une batterie tout solide, ainsi qu'un séparateur pour batterie tout solide, une électrode pour batterie tout solide et une batterie tout solide comprenant un tel réseau organique covalent organoboré imprégné.



WO 2024/100209 A1

## Nouveaux électrolytes tout solide à base de réseaux organiques covalents organoborés

La présente invention concerne un réseau organique covalent organoboré (ou COF organoboré) imprégné par au moins un sel, choisi parmi les sels de métal alcalin et les sels de métal alcalino-terreux. La présente invention concerne également un procédé de préparation d'un tel réseau organique covalent organoboré imprégné. La présente invention  
5 concerne en outre l'utilisation d'un tel réseau organique covalent organoboré imprégné comme électrolyte solide dans une batterie tout solide, ainsi qu'un séparateur pour batterie tout solide, une électrode pour batterie tout solide et une batterie tout solide comprenant un tel réseau organique covalent organoboré imprégné.

Les batteries au lithium « classiques » présentent des densités d'énergies élevées  
10 et sont utilisées dans de nombreux objets du quotidien (par exemple, véhicules électriques, appareils électroniques portables). Les batteries au lithium sont basées sur l'échange réversible d'ions lithium entre une électrode positive et une électrode négative, ces dernières étant séparées par un électrolyte conducteur d'ions. Traditionnellement, les électrolytes sont des solvants organiques mélangés à des sels de lithium. Toutefois, ils  
15 présentent les inconvénients d'être toxiques, inflammables et pouvant compromettre la sécurité des batteries, par exemple à cause des risques d'explosion.

Le document US 2019/284212 et le document CN 114 094 172 décrivent tous deux des réseaux organiques covalents organoborés imprégnés par un sel de lithium, ainsi que par une quantité importante de solvant organique, utilisables en tant qu'électrolytes pour  
20 batterie.

Il est nécessaire de développer des batteries plus sécuritaires, tout en conservant voire en améliorant les performances des batteries connues, notamment qui présentent une conductivité ionique élevée à la température d'utilisation.

Les batteries Li-polymère sont à ce jour une alternative prometteuse pour sécuriser  
25 les batteries tout en apportant de nouvelles propriétés (flexibilité par exemple) et en s'affranchissant de certaines ressources critiques. La technologie PEO est un des exemples de réalisation dans le domaine. Cependant, bien que cette technologie ait permis de construire des batteries efficaces, les performances actuelles sont limitées par la température d'utilisation (60°C) et la recyclabilité de l'électrolyte en fin de vie de la batterie.

30 Il existe donc un besoin pour de nouveaux matériaux pour électrolyte tout solide.

Notamment, il existe un besoin pour des matériaux pour électrolyte tout solide présentant une conductivité ionique élevée. Il existe en particulier un besoin pour des

matériaux pour électrolyte tout solide présentant une conductivité ionique élevée sur une large plage de température d'utilisation, étant entendu que, visant une application en tant qu'électrolyte ionique, ces matériaux doivent présenter une conductivité électronique la plus faible possible.

5 Il existe en outre un besoin pour des matériaux pour électrolyte tout solide présentant une meilleure recyclabilité que les électrolytes actuels.

Il a été découvert par les présents inventeurs que, de manière tout à fait surprenante, ces objectifs sont atteints par un matériau de structure particulière, plus précisément, un matériau à base d'un réseau organique covalent organoboré imprégné par un sel spécifiquement choisi, et, contrairement aux matériaux électrolytes ioniques  
10 proposés par l'art antérieur, dénué de solvant organique. Rien dans l'art antérieur ne laissait supposer un tel résultat.

La présente invention concerne donc un réseau organique covalent organoboré imprégné par au moins un sel choisi parmi les sels de métal alcalin et les sels de métal alcalino-terreux.  
15

La présente invention concerne plus particulièrement un réseau organique covalent organoboré imprégné par au moins un sel choisi parmi les sels de métal alcalin et les sels de métal alcalino-terreux, le réseau organique covalent organoboré imprégné étant substantiellement exempt de solvant organique.

20 Un réseau organique covalent correspond à la traduction en français du terme anglais « covalent organic framework », ou COF.

Un réseau organique covalent est un matériau poreux et cristallin, bi- ou tridimensionnel, préparé en reliant des éléments légers (par exemple, B, C, N, O) par des liaisons covalentes de manière périodique. Un réseau organique covalent est donc  
25 composé d'un motif élémentaire répété périodiquement.

Un composé organoboré est, selon l'invention, un composé organique comportant au moins une liaison entre un atome de carbone et un atome de bore.

Un réseau organique covalent organoboré selon l'invention est donc un réseau organique covalent dont le motif élémentaire comprend au moins un atome de bore.

30 Selon l'invention, on entend par « substantiellement exempt de solvant organique » que le réseau organique covalent organoboré imprégné comprend moins de 5% en poids de solvant organique par rapport au poids total du réseau organique covalent organoboré imprégné, de préférence moins de 2% en poids, de préférence moins de 1% en poids, préférentiellement moins de 0,5% en poids, plus préférentiellement moins de 0,1% en  
35 poids. Avantageusement, le réseau organique covalent organoboré imprégné est totalement exempt de solvant organique.

On inclut dans le contexte de la présente invention, dans l'expression « solvant » organique, les liquides ioniques, qui, comme le sait l'homme du métier, présentent toutes les caractéristiques requises pour la caractérisation d'une substance en tant que solvant organique.

5 Le solvant organique est par exemple polaire. Le solvant organique est par exemple l'acétone, l'acétate d'éthyle, l'acétonitrile, le diméthylformamide, le diméthoxyéthane, le dioxane, la triéthylamine, le tétrahydrofurane, le diméthylsulfoxyde, le N-N-diméthylacétamide, la N-méthyl-2-pyrrolidone, la N-éthyl-2-pyrrolidone, et la N-octylpyrrolidone, le méthanol, l'éthanol, l'alcool isopropylique, l'éther diéthylique, l'éther diisopropylique, le méthyltertiobutyl éther, le méthyl-tétrahydrofurane ou le 2-éthoxy-2-méthylpropane.

10 Le réseau organique covalent organoboré imprégné selon l'invention est notamment substantiellement exempt de tétrahydrofurane. Selon l'invention, on entend par « substantiellement exempt de tétrahydrofurane » que le réseau organique covalent organoboré imprégné comprend moins de 5% en poids de tétrahydrofurane par rapport au poids total du réseau organique covalent organoboré imprégné, de préférence moins de 2% en poids, de préférence moins de 1% en poids, préférentiellement moins de 0,5% en poids, plus préférentiellement moins de 0,1% en poids. Avantageusement, le réseau organique covalent organoboré imprégné est totalement exempt de tétrahydrofurane.

20 Le réseau organique covalent organoboré imprégné selon l'invention est en outre substantiellement exempt de liquide ionique. Selon l'invention, on entend par « substantiellement exempt de liquide ionique » que le réseau organique covalent organoboré imprégné comprend moins de 5% en poids de liquide ionique par rapport au poids total du réseau organique covalent organoboré imprégné, de préférence moins de 2% en poids, de préférence moins de 1% en poids, préférentiellement moins de 0,5% en poids, plus préférentiellement moins de 0,1% en poids. Avantageusement, le réseau organique covalent organoboré imprégné est totalement exempt de liquide ionique.

30 De préférence, le réseau organique covalent organoboré imprégné selon l'invention présente une surface spécifique supérieure ou égale à 50 m<sup>2</sup>/g, de préférence supérieure ou égale à 250 m<sup>2</sup>/g, préférentiellement supérieure ou égale à 500 m<sup>2</sup>/g, et notamment supérieure ou égale à 500 m<sup>2</sup>/g. La surface spécifique du réseau organique covalent organoboré imprégné selon l'invention est de préférence de 50 à 3000 m<sup>2</sup>/g, de préférence de 400 à 1600 m<sup>2</sup>/g, et notamment de 500 à 1600 m<sup>2</sup>/g.

35 La surface spécifique peut être déterminée par adsorption de N<sub>2</sub> : l'analyse des isothermes d'adsorption du gaz N<sub>2</sub> peut être réalisée à l'aide d'un analyseur de porosimétrie

Micromeritics ASAP 2020, un analyseur de porosimétrie de Micromeritics. La mesure est effectuée à 77 K (bain de N<sub>2</sub> liquide) sur des échantillons de 300 mg dégazés et activés.

De préférence, le réseau organique covalent organoboré imprégné selon l'invention présente un diamètre de pore supérieur ou égal à 1,0 nm, de préférence supérieur ou égal à 1,5 nm, de préférence supérieur ou égal à 2,0 nm, de préférence compris entre 1,0 et 5,0 nm, préférentiellement compris entre 2,0 et 3,0 nm.

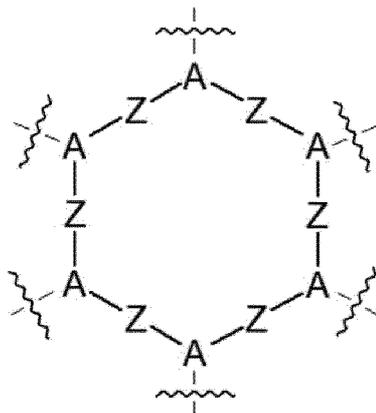
Le diamètre de pore peut être déterminé à partir des isothermes d'adsorption d'azote, par exemple à 77 K, selon la méthode BJH (Barret-Joyner-Halenda).

Avantageusement, le réseau organique covalent organoboré imprégné selon l'invention se dégrade en présence d'eau. Lorsqu'il est utilisé comme électrolyte dans une batterie, cette instabilité en présence d'eau permet un recyclage de l'électrolyte beaucoup plus facile qu'avec les électrolytes de l'art antérieur.

#### Réseau organique covalent organoboré

Le réseau organique covalent est de préférence bidimensionnel ou tridimensionnel, préférentiellement bidimensionnel.

De préférence, le réseau organique covalent organoboré répond à la formule (I) suivante :



(I)

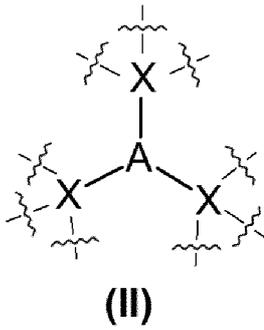
dans laquelle

A est un fragment organoboré mono- ou polycyclique, éventuellement substitué,

Z est un fragment organique mono- ou polycyclique, éventuellement substitué,

et dans laquelle chaque liaison A-Z est une liaison carbone-bore, ou

le réseau organique covalent organoboré répond à la formule (II) suivante :



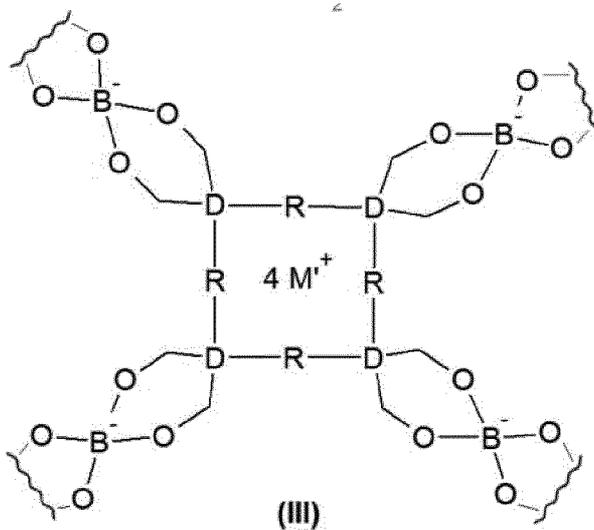
dans laquelle

A est un fragment organoboré mono- ou polycyclique, éventuellement substitué,

X est un fragment organique mono- ou polycyclique, éventuellement substitué,

5 et dans laquelle chaque liaison A-X est une liaison carbone-bore, ou

le réseau organique covalent organoboré est un spiroborate et répond à la formule (III) suivante :



dans laquelle

10 D est un fragment organique mono- ou polycyclique, éventuellement substitué,

R est un fragment organique linéaire, éventuellement substitué, et

M<sup>+</sup> est un cation choisi parmi les cations de métal, de métal alcalin ou de métal alcalino-terreux, tel que Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> ou Al<sup>3+</sup>.

15 Par « éventuellement substitué », on entend pour toute la présente demande de préférence éventuellement substitué par au moins un groupement alkyle en C1-C6, de préférence en C1-C3, le groupement alkyle étant éventuellement interrompu par un atome d'oxygène et/ou comprend éventuellement un groupement anionique, par exemple un groupement carboxylate, sulfonate ou phosphonate, ou un groupement halogéné, par exemple le groupement trifluorométhanesulfonimide.

Les réseaux organiques covalents organoborés de formule (I) et (III) sont bidimensionnels et les réseaux organiques covalents organoborés de formule (II) sont tridimensionnels.

De préférence, le réseau organique covalent organoboré est de formule (I).

5 De préférence, dans la formule (I), chaque liaison A-Z est une liaison entre un atome de bore du fragment A et un atome de carbone du fragment Z.

De préférence, dans la formule (II), chaque liaison A-X est une liaison entre un atome de bore du fragment A et un atome de carbone du fragment X.

10 De préférence, le réseau organique covalent organoboré est constitué d'atomes de carbone, d'hydrogène, de bore et d'oxygène, et éventuellement de silicium.

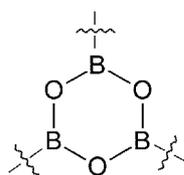
Selon l'invention, un composé monocyclique est un composé comprenant un cycle, saturé ou insaturé, comprenant éventuellement un ou des hétéroatomes, comme N ou O.

15 Selon l'invention, un composé polycyclique est un composé comprenant au moins deux cycles, chaque cycle étant indépendamment saturé ou insaturé, fusionné (ayant au moins 2 atomes en commun) avec un ou plusieurs parmi les autres cycles et/ou séparé du ou des autres cycles par au moins une liaison chimique, et comprenant éventuellement un ou des hétéroatomes, comme N ou O.

20 De préférence, dans la formule (I), chaque liaison chimique A-Z forme une fonction ester boronique. De préférence, chaque liaison A-Z correspondant à une liaison entre un carbone du fragment Z et un bore d'un motif  $B(O)_2$  du fragment A.

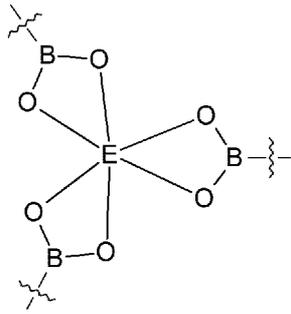
De préférence, dans la formule (II), chaque liaison chimique A-X forme une fonction ester boronique. De préférence, chaque liaison A-X correspondant à une liaison entre un carbone du fragment X et un bore d'un motif  $B(O)_2$  du fragment A.

25 De préférence, dans la formule (I) ou (II), le fragment A est choisi parmi un fragment de formule (A-1)



(A-1)

et un fragment de formule (A-2)

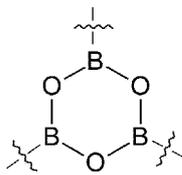


(A-2)

dans laquelle E est un fragment hydrocarboné mono-ou polycyclique, éventuellement substitué, de préférence aromatique.

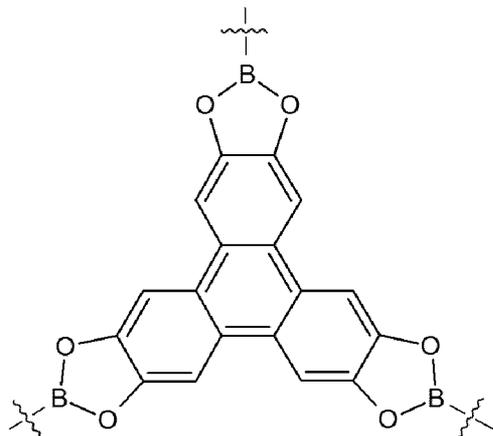
De préférence, E est un fragment comprenant un ou plusieurs cycles hydrocarbonés à 6 chaînons, chaque cycle étant indépendamment saturé ou comprenant au moins une insaturation, de préférence aromatique, et éventuellement substitué. Préférentiellement, E comprend au moins deux cycles aromatiques hydrocarbonés à 6 chaînons, éventuellement substitués, chaque cycle étant indépendamment fusionné (ayant 2 atomes en commun) avec un ou plusieurs parmi les autres cycles et/ou séparé du ou des autres cycles par au moins une liaison chimique. Plus préférentiellement, E comprend au moins trois cycles aromatiques hydrocarbonés à 6 chaînons, éventuellement substitués, chaque cycle étant fusionné avec au moins un autre cycle, de préférence avec exactement un autre cycle. Avantageusement, E comprend, de préférence est constitué de, quatre cycles aromatiques hydrocarbonés à 6 chaînons, chaque cycle étant fusionné avec au moins un autre cycle, de préférence avec exactement un autre cycle.

Avantageusement, le fragment A est choisi parmi un fragment de formule (A-1)



(A-1)

et un fragment de formule (A-21)



(A-21)

De préférence, dans la formule (I), Z est un fragment comprenant un ou plusieurs cycles hydrocarbonés à 6 chaînons, chaque cycle étant indépendamment saturé ou comprenant au moins une insaturation, de préférence aromatique, et éventuellement substitué. Préférentiellement, Z comprend un ou plusieurs cycles aromatiques hydrocarbonés à 6 chaînons, éventuellement substitué, et lorsqu'il comprend plusieurs cycles, chaque cycle est indépendamment fusionné (ont 2 atomes en commun) avec un ou plusieurs parmi les autres cycles et/ou séparé du ou des autres cycles par au moins une liaison chimique.

Plus préférentiellement, Z comprend, de préférence est constitué, de 1 à 6, de préférence de 1 à 4, préférentiellement 1, 2 ou 3 cycles aromatiques hydrocarbonés à 6 chaînons, éventuellement chacun indépendamment substitué, et lorsqu'il comprend plusieurs cycles, chaque cycle étant séparé du ou des autres cycles par au moins une liaison chimique, de préférence par 1, 2 ou 3 liaisons chimiques, de manière à former un enchaînement linéaire de cycles. De préférence, chaque cycle est séparé des autres cycles par exactement une liaison chimique carbone-carbone, ou par 3 liaisons chimiques enchaînées linéairement, la deuxième liaison chimique étant une double liaison carbone-carbone ou carbone-azote.

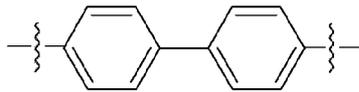
Avantageusement, le fragment Z est choisi parmi un fragment de formule (Z-1)



(Z-1)

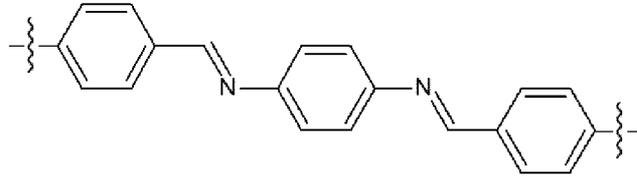
un fragment de formule (Z-2)

9



(Z-2)

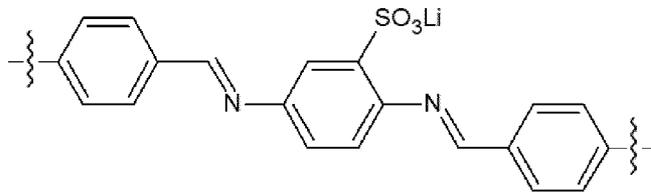
,  
un fragment de formule (Z-3)



(Z-3)

, et

un fragment de formule (Z-3') :



(Z-3')

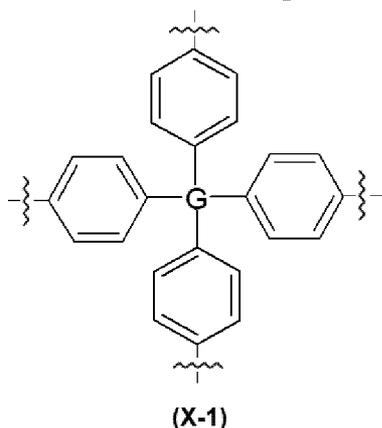
5

De préférence, dans la formule (II), X est un fragment comprenant un ou plusieurs cycles hydrocarbonés à 6 chaînons, chaque cycle étant indépendamment saturé ou comprenant au moins une insaturation, de préférence aromatique, et éventuellement substitué. Préférentiellement, X comprend au moins deux, de préférence de deux à quatre cycles aromatiques hydrocarbonés à 6 chaînons, éventuellement substitué, chaque cycle étant séparé du ou des autres cycles par au moins une liaison chimique, de préférence étant tous reliés à un même atome tétravalent, de préférence à un même atome de carbone ou de silicium. Plus préférentiellement, X comprend, de préférence est constitué de, quatre cycles aromatiques hydrocarbonés à 6 chaînons, chaque cycle étant à un même atome tétravalent, de préférence à un atome de carbone ou de silicium.

10

15

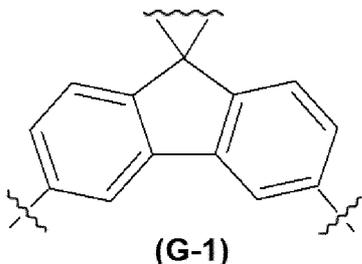
Avantageusement, le fragment X est un fragment de formule (X-1) :



dans laquelle G est un atome de carbone ou un atome de silicium.

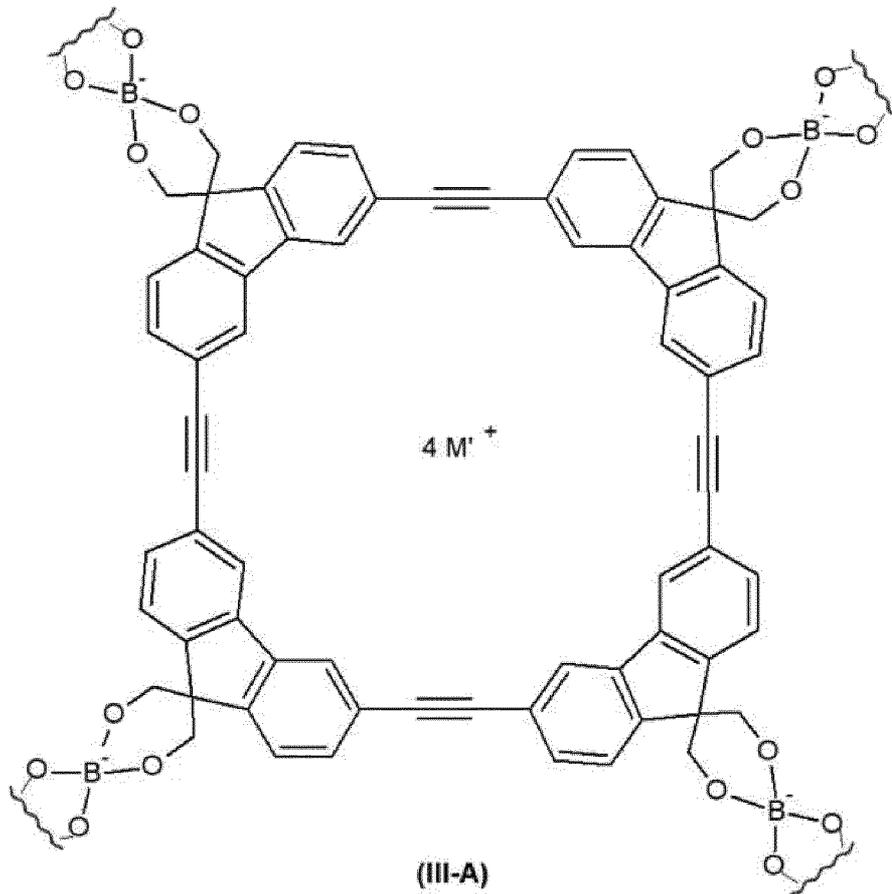
De préférence, dans la formule (III), D est un fragment comprenant un ou plusieurs cycles hydrocarbonés à 5 ou 6 chaînons, chaque cycle étant indépendamment saturé ou comprenant au moins une insaturation, et éventuellement substitué. Préférentiellement, D comprend 2 ou 3 cycles à 5 ou 6 chaînons, chaque cycle étant indépendamment fusionné (ayant 2 atomes en commun) avec un ou plusieurs parmi les autres cycles.

Avantageusement, D est un fragment de formule (G-1) :



De préférence, dans la formule (III), R est un fragment hydrocarboné linéaire saturé ou comprenant au moins une insaturation, comprenant de 1 à 6 atomes de carbone, de préférence de 2 à 4, avantageusement 2 atomes de carbone. Avantageusement, R est le groupement  $-C\equiv C-$ .

De préférence, le réseau organique covalent organoboré est choisi parmi le COF-1, le COF-5, le COF-10, le COF de formule (I) dans lequel A = (A-1) et Z = (Z-3), le COF de formule (I) dans lequel A = (A-1) et Z = (Z-3'), le COF de formule (I) dans lequel A = (A-21) et Z = (Z-3), le COF de formule (I) dans lequel A = (A-21) et Z = (Z-3'), le COF-102 (formule (II) avec A = (A-1), X = (X-1) et G = C), le COF-103 (formule (II) avec A = (A-1), X = (X-1) et G = Si), le COF-105 (formule (II) avec A = (A-21), X = (X-1) et G = Si), le COF-108 (formule (II) avec A = (A-21), X = (X-1) et G = C) et le COF spiroborate de formule (III-A) suivante :



dans laquelle  $M^{+}$  est un cation choisi parmi les cations de métal, de métal alcalin ou de métal alcalino-terreux, tel que  $Li^{+}$ ,  $Na^{+}$ ,  $K^{+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  ou  $Al^{3+}$ .

Les structures des réseaux organiques covalents organoborés COF-1, COF-5, COF-10, COF-102, COF-103, COF-105 et COF-108 sont bien connues de l'homme du métier.

Plus préférentiellement, le réseau organique covalent organoboré est choisi parmi le COF-1, le COF-5 et le COF-10, de préférence est le COF-5.

Le COF-1 est un réseau organique covalent organoboré de formule (I) dans laquelle A est de formule (A-1) et Z est de formule (Z-1) telles que définies ci-dessus.

Le COF-5 est un réseau organique covalent organoboré de formule (I) dans laquelle A est de formule (A-21) et Z est de formule (Z-1) telles que définies ci-dessus.

Le COF-10 est un réseau organique covalent organoboré de formule (I) dans laquelle A est de formule (A-21) et Z est de formule (Z-2) telles que définies ci-dessus.

Sel

Le réseau organique covalent organoboré imprégné selon l'invention comprend au moins un sel.

Ce sel est choisi parmi les sels de métal alcalin et les sels de métal alcalino-terreux. Il est de préférence un sel de métal alcalin, préférentiellement un sel de lithium.

De préférence, le sel est un sel de formule  $MX_1$ , M étant un cation métallique choisi parmi les cations de métal alcalin et les cations de métal alcalino-terreux, et  $X_1$  étant un anion comprenant au moins un halogène..

De préférence, M est un cation choisi parmi  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Mg^{2+}$  et  $Ca^{2+}$ , avantageusement est  $Li^+$ .

De préférence,  $X_1$  est choisi parmi les ions halogénures, préférentiellement  $Br^-$  ou  $I^-$ , avantageusement  $I^-$ , l'anion perchlorate  $ClO_4^-$ , l'anion bis(trifluorométhanesulfonyl)imide (connu sous l'acronyme TFSI), l'anion bis (fluorosulfonyl) imide (connu sous l'acronyme FSI), l'anion hexafluorophosphate  $PF_6^-$ , l'anion tétrafluoroborate  $BF_4^-$ , l'anion bis(pentafluoroethanesulfonyl)imide (connu sous l'acronyme BETI), les anions fluoroalkyl-4,5-dicyano-imidazolate en C1-C4, par exemple l'anion trifluorométhyl-4,5-dicyano-imidazolate ou l'anion pentafluoroéthyl-4,5-dicyano-imidazolate, plus préférentiellement les ions halogénures, préférentiellement  $Br^-$  ou  $I^-$ , plus préférentiellement  $I^-$ , l'anion perchlorate  $ClO_4^-$  et l'anion bis(trifluorométhanesulfonyl)imide. Avantageusement,  $X_1$  est l'ion  $I^-$ .

Le sel est de préférence l'iodure de lithium.

Selon un autre mode de réalisation, le sel est un sel d'ion ammonium, de préférence d'ammonium quaternaire, préférentiellement un sel de tétraalkyl d'ammonium en C1-C4, comme un sel de tétraméthyl ammonium, ou un sel d'ion phosphonium, de préférence un sel de phosphonium quaternaire, préférentiellement un sel de tétraalkyl phosphonium en C1-C4, comme un sel de tétraméthyl phosphonium. De préférence, selon ce mode de réalisation, l'anion du sel est un ion halogénure, de préférence est l'ion iodure.

De préférence, le réseau organique covalent organoboré imprégné selon l'invention présente un ratio molaire entre la quantité molaire de métal alcalin ou de métal alcalino-terreux, et la quantité molaire totale de bore dans le réseau organique covalent organoboré imprégné, compris entre 0,05 et 10, de préférence entre 0,1 et 5, de préférence entre 0,2 et 4, préférentiellement entre 0,3 et 3.

Les quantités molaires de métal alcalin ou de métal alcalino-terreux et la quantité molaire de bore sont définies par rapport à la quantité totale de moles dans le réseau organique covalent organoboré imprégné, c'est-à-dire que la quantité molaire de bore prise en compte pour le calcul du ratio inclut le bore contenu dans le réseau organique covalent organoboré et le bore éventuellement contenu dans le sel.

La présente invention concerne également un procédé de préparation d'un réseau covalent organoboré imprégné selon l'invention, comprenant les étapes suivantes :

- une étape de fourniture d'un réseau covalent organoboré,

- une étape d'ajout au réseau covalent organoboré d'un sel choisi parmi les sels de métal alcalin et les sels de métal alcalino-terreux, ledit sel étant en solution dans un solvant organique, et l'obtention d'un mélange,

- une étape d'agitation du mélange, et

5 - une étape d'élimination, totalement ou sensiblement totalement, du solvant organique par séchage du mélange, ledit séchage étant fractionné en au moins une première étape de séchage et une deuxième étape de séchage.

Le réseau covalent organoboré et le sel sont de préférence tels que définis ci-dessus en ce qui concerne le réseau covalent organoboré imprégné.

10 De préférence, l'étape d'agitation est effectuée pendant au moins 120 heures, de préférence au moins 144 heures, préférentiellement au moins 168 heures, de préférence entre 120 heures et 340 heures.

L'étape d'élimination du solvant organique est de préférence mise en œuvre directement sur le mélange, notamment sans traitement mécanique préalable de ce dernier, 15 un tel traitement mécanique n'étant de préférence pas non plus mis en œuvre entre la première étape de séchage et la deuxième étape de séchage.

De préférence, au moins une étape parmi la première étape de séchage et la deuxième étape de séchage est effectuée à une température comprise entre 30°C et 230°C, de préférence comprise entre 30°C et 180°C, de préférence comprise entre 40°C 20 et 150°C, de préférence comprise entre 50°C et 130°C, de préférence comprise entre 60°C et 120°C.

De préférence, la première étape de séchage est effectuée à une température comprise entre 15°C et 30°C, de préférence autour de 25°C. De préférence, la première étape de séchage est effectuée sous pression réduite. De préférence, la première étape de 25 séchage est effectuée sous atmosphère inerte. De préférence, la première étape de séchage est effectuée pendant 5 heures à 36 heures, de préférence pendant 6 heures à 24 heures, de préférence pendant 10 heures à 20 heures.

De préférence, la deuxième étape de séchage est effectuée à une température comprise entre 40°C et 180°C, de préférence comprise entre 50°C et 150°C, de préférence 30 comprise entre 60°C et 130°C. De préférence, la deuxième étape de séchage est effectuée sous pression réduite. De préférence, la deuxième étape de séchage est effectuée sous atmosphère inerte. De préférence, la deuxième étape de séchage est effectuée pendant 2 heures à 12 heures, de préférence pendant 4 heures à 10 heures, de préférence pendant 5 heures à 7 heures.

35 Préférentiellement, le séchage comprend en outre une troisième étape de séchage.

De préférence, la troisième étape de séchage est effectuée à une température comprise entre 80°C et 180°C, de préférence comprise entre 100°C et 150°C, de préférence comprise entre 110°C et 130°C. De préférence, la troisième étape de séchage est effectuée sous pression réduite. De préférence, la troisième étape de séchage est effectuée sous atmosphère inerte. De préférence, la troisième étape de séchage est effectuée pendant 8 heures à 48 heures, de préférence pendant 10 heures à 36 heures, de préférence pendant 12 heures à 20 heures. Selon ce mode de réalisation, la deuxième étape de séchage est de préférence effectuée à une température comprise entre 30°C et 100°C, de préférence comprise entre 40°C et 90°C, de préférence comprise entre 50°C et 80°C, de préférence comprise entre 60°C et 70°C. De préférence, la deuxième étape de séchage est effectuée sous pression réduite. De préférence, la deuxième étape de séchage est effectuée sous atmosphère inerte. De préférence, la deuxième étape de séchage est effectuée pendant 2 heure à 12 heures, de préférence pendant 4 heures à 10 heures, de préférence pendant 5 heures à 7 heures

Par « sous pression réduite », on entend sous une pression comprise entre 1 mbar et 50 mbar, de préférence entre 3 mbar et 30 mbar, préférentiellement entre 5 mbar et 15 mbar.

Par « sous atmosphère inerte, on entend de préférence sous une atmosphère comprenant entre 0,1 ppm et 10 ppm d'O<sub>2</sub> et/ou entre 0,1 et 10 ppm d'eau.

Le solvant organique est de préférence polaire.

Le solvant polaire est de préférence différent du tétrahydrofurane.

Le solvant organique a de préférence une température d'ébullition à pression atmosphérique inférieure ou égale à 65 °C, de préférence comprise entre 30°C et 60°C, et/ou une tension de vapeur à 20°C supérieure à 20 kPa, de préférence comprise entre 23 et 40 kPa.

Le solvant organique est par exemple choisi parmi l'acétone, l'acétate d'éthyle, l'acétonitrile, le diméthoxyéthane, le dioxane, le N-N-diméthylacétamide, la N-éthyl-2-pyrrolidone, et la N-octylpyrrolidone, le méthanol, l'éthanol, l'alcool isopropylique, l'éther diéthylique, l'éther diisopropylique, le méthyltertiobutyl éther, le méthyl-tétrahydrofurane ou le 2-éthoxy-2-méthylpropane, avantageusement est l'acétone.

La présente invention concerne également l'utilisation d'un réseau covalent organoboré imprégné selon l'invention comme électrolyte solide dans une batterie tout solide.

De préférence, le réseau covalent organoboré imprégné est utilisé comme séparateur et/ou comme matériau électrolytique d'une électrode de batterie tout solide.

La batterie tout solide peut être une batterie de type Li-ion, Li primaire (non rechargeable) et Li métal (rechargeable ou non), dual-ion double électrolyte, Na-ion, K-ion, Mg-ion ou Ca-ion, ou Na-métal, de préférence dans une batterie de type Li-ion, Li primaire et Li métal.

5 Lorsqu'il est utilisé dans un séparateur, le réseau covalent organoboré imprégné peut être utilisé seul ou conjointement avec un ou plusieurs composés additionnels, par exemple un liant, de préférence polymérique.

Lorsqu'il est utilisé comme matériau électrolytique d'une électrode de batterie tout solide, le réseau covalent organoboré imprégné peut être utilisé conjointement avec un ou plusieurs composés additionnels classiquement utilisés, par exemple un matériau actif d'électrode positive ou négative, et éventuellement un liant et/ou un additif conducteur.

Ledit ou lesdits additifs conducteurs d'électrons peuvent être choisis parmi les fibres de carbone, le noir de carbone, les nanotubes de carbone, le graphite, le graphène, le noir d'acétylène et leurs analogues, les particules métalliques, par exemple les particules d'argent ou de cuivre, les polymères conducteurs, par exemple le poly-p-phénylène, le poly(3,4-éthylènedioxythiophène) (PEDOT), la polyaniline (PANI) ou le polypyrrole, et les complexes à transfert de charge, par exemple ceux de type tétrathiofulvalénium-tétracyanoquinodiméthane (TTF-TCNQ).

Le ou les liants peuvent être choisis parmi les liants fluorés, notamment le polytétrafluoroéthylène et le polyfluorure de vinylidène, les fibres de cellulose, les dérivés de cellulose comme l'amidon, la carboxyméthylcellulose et ses dérivés, les polysaccharides et les latex, notamment de type caoutchouc styrène-butadiène.

L'électrode peut être une électrode positive ou une électrode négative. Le terme « électrode négative » désigne l'électrode fonctionnant en anode lorsque l'accumulateur est en décharge, et le terme « électrode positive » désigne l'électrode fonctionnant en cathode lorsque l'accumulateur est en décharge.

Ledit ou lesdits matériaux actifs d'électrode positive ne sont pas particulièrement limités, et peuvent être choisis parmi :

- les matériaux capables d'insérer des ions lithium de façon réversible qui peuvent être choisis parmi les oxydes tels que  $\text{Li}_x\text{MO}_2$  ( $0,5 \leq x \leq 3$ ), dans lequel M représente au moins un élément métallique choisi dans le groupe comprenant Ni, Co, Mn, Fe, Cr, Ti, Cu, V, Al et Mg et les vanadates tels que  $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$  ( $0 \leq x \leq 5$ ) ou  $\text{Li}_x\text{V}_3\text{O}_8$  ( $1 \leq x \leq 3$ ), phosphates tels que  $\text{LiFePO}_4$ ,  $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ ,  $\text{LiV}_2(\text{PO}_4)_3$ , ; les silicates tels que  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ , les borates tels que  $\text{LiFeBO}_3$  et les sulfonates tels que  $\text{LiFeSO}_4\text{F}$ ,  $\text{Li}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$

- les matériaux capables d'insérer des ions lithium de façon réversible qui peuvent être choisis parmi les oxydes de formule  $\text{Li}_{1+y+z/3} \text{Ti}_{2-z/3} \text{O}_4$  ( $0 < z < 1$ ,  $0 < y < 1$ ),  $\text{Li}_{4+z} \text{Ti}_5 \text{O}_{12}$

( $0 < z' < 3$ ), le carbone et les produits carbonés provenant de la pyrolyse de matières organiques, ainsi que les carboxylates organiques tels que les terephthalates ;

- les matériaux organiques d'électrodes, tel que la benzoquinone et ses dérivés, le 7,7,8,8-tétracyano-p-quinodiméthane et ses dérivés, les oximates, les sulfonimide, les perylènes diimides et dianhydrides.

Ledit ou lesdits matériaux actifs d'électrode négative ne sont pas particulièrement limités, et peuvent être choisis parmi les matériaux en carbone, en particulier le carbone dur, le carbone mou, les nanofibres de carbone ou le feutre de carbone, l'antimoine, l'étain et le phosphore.

La présente invention concerne également l'utilisation d'un réseau covalent organoboré imprégné selon l'invention comme additif dans une composition d'électrolyte.

La composition d'électrolyte peut comprendre :

- une solution de sel de métal alcalin ou alcalino-terreux, ledit sel étant tel que défini ci-dessus, par exemple du Lil, le sel étant en solution dans un solvant classiquement utilisé dans les compositions d'électrolyte, par exemple de la N-méthylpyrrolidone (NMP) ou de l'acétone, ou

- un polymère oxygéné tel que les polyoxydes d'éthylène, PEO (5-100000), un polymère inclus un fragment trifluorométhylsulfonyl)imide (TFSI) immobilisé, tel que le poly(4-styrènesulfonyl(trifluorosulfonyl)imide) (PSTFSI), ou

- un matériau céramique de type sulfures tels que l'argyrodite.

La présence du réseau covalent organoboré imprégné selon l'invention dans la composition d'électrolyte permet avantageusement une amélioration des performances électrochimiques de la composition. Par exemple, lorsque le réseau covalent organoboré imprégné est associé à un polymère conducteur, on observe une coopération, notamment en terme de conductivité, entre le réseau covalent organoboré imprégné et le polymère conducteur.

La présente invention concerne donc également une composition d'électrolyte comprenant un réseau organique covalent organoboré imprégné selon l'invention.

Cette composition peut, outre le réseau organique covalent organoboré imprégné, comprendre en outre une solution de sel de métal alcalin ou alcalino-terreux, un polymère oxygéné ou un matériau céramique tels que défini ci-dessus concernant l'utilisation comme additif d'un réseau covalent organoboré imprégné selon l'invention.

De préférence, la composition comprend au moins 0,2% en poids du réseau organique covalent organoboré imprégné par rapport au poids total de la composition, de préférence une quantité supérieure ou égale à 0,5% en poids, de préférence entre 0,5% et 50% en poids.

La présente invention concerne donc également un séparateur solide pour batterie tout solide comprenant un réseau covalent organoboré imprégné selon l'invention.

Le séparateur selon l'invention est tel que défini ci-dessus.

La présente invention concerne donc également une électrode pour batterie tout solide comprenant un réseau covalent organoboré imprégné selon l'invention

L'électrode peut être positive ou négative.

L'électrode positive comprenant le réseau covalent organoboré imprégné selon l'invention comprend en outre un matériau actif d'électrode positive, et éventuellement un liant et/ou un additif conducteur. Ces composants sont tels que définis ci-dessus.

L'électrode négative comprenant le réseau covalent organoboré imprégné selon l'invention comprend en outre un matériau actif d'électrode négative, et éventuellement un liant et/ou un additif conducteur. Ces composants sont tels que définis ci-dessus.

L'électrode positive ou négative peut en outre comprendre un collecteur de courant, par exemple un feuillard d'aluminium ou de cuivre, ou une couche de carbone ou de polymère conducteur, comme le poly(3,4-éthylènedioxythiophène).

La présente invention concerne en outre une batterie tout solide comprenant un réseau covalent organoboré imprégné selon l'invention.

La batterie tout solide peut être une batterie de type Li-ion, Li primaire (non rechargeable), Li métal (rechargeable ou non), dual-ion double électrolyte, Na-ion, K-ion, Mg-ion, Ca-ion ou Na-métal, de préférence dans une batterie de type Li-ion, Li primaire et Li métal.

Une batterie tout solide comprend une électrode positive, une électrode négative et un séparateur.

Comme expliqué ci-dessus, le réseau covalent organoboré imprégné selon l'invention peut être présent dans le séparateur de la batterie et/ou dans l'électrode positive et/ou dans l'électrode négative. Ces éléments sont indépendamment tels que définis ci-dessus.

L'invention va maintenant être décrites à l'aide d'exemples non limitatifs.

## FIGURES

La Figure 1 est un ensemble de spectrogrammes FT-IR (entre 500 et 1750  $\text{cm}^{-1}$ ) comparés entre (de haut en bas) : l'ABDB, le COF-5, le sel de lithium et le COF-5 imprégné par ledit sel de lithium (ratio molaire Li/B = 1), pour les cas où le sel de lithium est a)  $\text{LiClO}_4$ , b)  $\text{LiBr}$  c)  $\text{LiTFSI}$  et d)  $\text{LiI}$ .

La Figure 2 est un ensemble de spectrogrammes FT-IR (entre 500 et 4000  $\text{cm}^{-1}$ ) comparés entre (de haut en bas) : l'ABDB, le COF-5, le sel de lithium et le COF-5 imprégné

par ledit sel de lithium (ratio molaire Li/B = 1), pour les cas où le sel de lithium est a) LiClO<sub>4</sub>, b) LiBr c) LiTFSI et d) Lil.

La Figure 3 est un ensemble de spectrogrammes FT-IR comparés du COF-1 et du COF-1 imprégné de Lil (ratio Li/B = 2).

5 La Figure 4 est un ensemble de spectrogrammes FT-IR comparés du COF-10 et du COF-10 imprégné de Lil (ratio Li/B = 2).

La Figure 5 est un ensemble de spectrogrammes EIS de réseaux covalents organoborés imprégnés à base de COF-5, en fonction du ratio Li/B, dans le cas où le sel de lithium est a) LiClO<sub>4</sub> (gauche) ou b) LiTFSI (droite).

10 La Figure 6 est un ensemble de spectrogrammes EIS de réseaux covalents organoborés à base de COF-1 ou de COF-5 et imprégnés de Lil (ratio molaire Li/B = 2), et comparaison avec le Lil seul.

La Figure 7 est un ensemble de spectrogrammes EIS de réseaux covalents organoborés à base de COF-10 ou de COF-5 et imprégnés de Lil (ratio molaire Li/B = 2), et comparaison avec le Lil seul.

15 La Figure 8 est deux courbes de cyclage galvanostique d'une batterie comprenant un électrolyte solide à base de sel de lithium dans laquelle le séparateur comprend le COF imprégné COF-5@Lil (à gauche), ou dans laquelle le séparateur comprend uniquement du Lil (à droite).

20 La Figure 9 est une courbe de cyclage galvanostique d'une batterie Li-métal/polymère organique (Li-TCNQ comme électrode positive) selon l'exemple 4.

La Figure 10 est une courbe de cyclage galvanostique d'une batterie Li-métal/COF-5@Lil organique (Pérylène diimide comme électrode positive) selon l'exemple 4.

25 La figure 11 montre des spectres de spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier (FT-IR) obtenus respectivement pour un réseau covalent organoboré COF-5 de surface spécifique 2068 m<sup>2</sup>/g (« COF-5 h ») et un réseau covalent organoboré COF-5 de surface spécifique 405 m<sup>2</sup>/g (« COF-5 l »).

30 La figure 12 montre des spectres obtenus par spectroscopie d'impédance électrochimique, à différentes températures (20°C, 30°C, 40°C, 50°C, 60°C, 70°C, 80°C, 90°C et 100°C) pour un réseau covalent organoboré COF-5 de surface spécifique 405 m<sup>2</sup>/g imprégné de Lil.

## EXEMPLES

### Méthodes d'analyses des réseaux covalents organoborés et réseaux covalents organoborés imprégnés selon l'invention

35 Spectroscopie Infrarouge (IR)

Les spectres infrarouges ont été enregistrés sur un spectromètre Shimadzu 8400S FTIR en utilisant un accessoire d'analyse par réflexion totale atténuée (mode transmission - KBr). Les spectres infrarouges ont été collectés entre  $4000\text{ cm}^{-1}$  et  $500\text{ cm}^{-1}$ .

#### Absorption Atomique

5 Les mesures de taux de lithium dans les réseaux covalents organoborés imprégnés ont été réalisées par absorption atomique à l'aide du spectromètre PERKIN ELMER Analyst 300 à une longueur d'onde de 670,8 nm. Une lampe (lithium) à cathode creuse remplie de néon a été utilisée comme une source, ainsi qu'une flamme générée par un mélange d'air et d'acétylène pour l'atomisation. Un étalonnage direct a été réalisé avec trois solutions de  
10 concentration à 1, 2 et 3 ppm préparées à partir d'une solution standard commerciale à une  $\text{mol.L}^{-1}$  en  $\text{Li}^+$ . L'échantillon a été préparé d'une manière à obtenir une concentration de 2 ppm en  $\text{Li}^+$ , puis analysé en tant qu'une concentration inconnue. La valeur d'absorbance obtenue est rapportée à la courbe d'étalonnage réalisée au préalable afin d'obtenir la concentration réelle en  $\text{Li}^+$  et donc le taux de lithium associé au composé. Chaque  
15 échantillon a été analysé trois fois afin de valider le taux de lithium trouvé.

#### RMN

Le spectromètre utilisé est le BRUKER AVANCE III HD 500 MHz SB équipé d'une sonde solide CP\_MAS et d'un aimant Ultra Shield de 11,7 T. Les échantillons sont chargés dans un rotor en  $\text{ZrO}_2$  de 4 mm.

20 Les spectres de RMN  $^{13}\text{C}$ ,  $^{11}\text{B}$  et  $^7\text{Li}$  à polarisation croisée et à angle magique (CP-MAS) ont été enregistrés à une vitesse de rotation de 15 kHz. Les déplacements chimiques du  $^{13}\text{C}$  sont référencés à l'hexaméthylbenzène à 17,3 ppm comme étalon.

#### BET

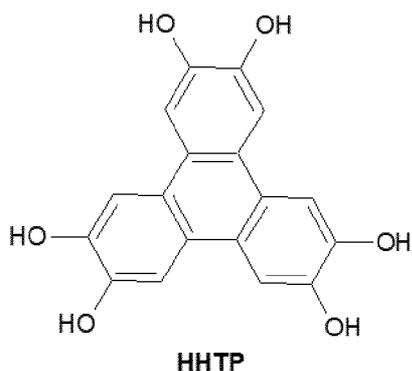
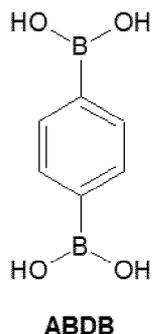
25 L'analyse des isothermes d'adsorption du gaz  $\text{N}_2$  a été réalisée à l'aide d'un analyseur de porosimétrie Micromeritics ASAP 2020, un analyseur de porosimétrie de Micromeritics. La mesure a été effectuée à 77 K (bain de  $\text{N}_2$  liquide) sur des échantillons de 300 mg dégazés et activés avant et après imprégnation de sel de lithium.

#### **Exemple 1 : Préparation de différents réseaux covalents organoborés**

Différents réseaux covalents organoborés ont été préparés selon les protocoles  
30 suivants

##### 1.1. Synthèse du COF-5

Dans un bicol de 500 ml ont été ajoutés 784 mg d'hexahydroxytriphénylène (HHTP, fournisseur :TCI) et 602 mg d'acide benzène diboronique (ABDB, fournisseur : Sigma Aldrich, Merck), préalablement broyés et séchés sous vide à température ambiante pendant  
35 une nuit.



A ce mélange est ajouté 1,47 mL de méthanol, puis un mélange 1 : 4 mésitylène :  
 5 1,4-dioxane anhydre de 301 mL. Le ballon est ensuite mis dans un bain à ultrason pendant  
 10 min puis chauffé à 90°C sous forte agitation ( $\leq 500$  tr/min) pendant 7 jours. Le précipité  
 gris verdâtre obtenu est filtré, lavé à l'acétone anhydre et au toluène. La poudre est ensuite  
 séchée sous vide pendant 6h, puis à 70°C pendant 6h et enfin à 120°C pendant 12h dans  
 un four tubulaire sous vide programmable de marque Buchi.

Les analyses IR et RMN du produit obtenu donnent les résultats suivants :

IR (KBr pastille) ( $\text{cm}^{-1}$ ) : 1522 ; 1491 ; 1450  $\nu(\text{C}=\text{C})$  ; 1350  $\nu(\text{B}-\text{O})$  ; 1324  $\nu(\text{B}-\text{O})$  ; 1240  $\nu(\text{C}-\text{O})$  ; 1161  $\nu(\text{C}-\text{H})$  ; 1077  $\nu(\text{C}-\text{H})$  ; 1026  $\nu(\text{B}-\text{C})$  ; 849  $\nu(\text{C}-\text{H})$  ; 832 ; 657 ; 612

RMN CP MAS <sup>13</sup>C  $\delta$  en ppm : 146,72 (C-O) ; 132,8 (C-B) ; 123,85 (C=C) ; 102,98 (C-H<sub>Ar</sub>)

RMN CP MAS <sup>11</sup>B  $\delta$  en ppm : 21,07 (B-O), 13,83 (B-C)

### 1.2. Synthèse du COF-1

Dans un bicol sec ont été introduits 200 mg d'acide benzène 1,4 diboronique (sigma  
 aldrich, Merck), préalablement broyés à la main puis séchés à température ambiante sous  
 vide pendant une nuit, 40 ml de 1 : 1 v : v d'un mélange de méthylène et 1,4-dioxane a été  
 rajouté sous atmosphère inerte (argon). Le mélange a été mis dans un bain à ultrasons  
 pendant 5 min puis à buller pendant 30 min et enfin chauffé à 80°C pendant 72h. Une  
 20 poudre blanche est obtenue par centrifugation lavé à l'acétone anhydre puis séché à 65°C  
 pendant 6h puis 6h à 120°C sous BUCHI (Rdt 82%).

21

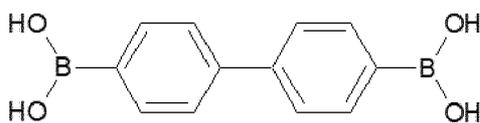
IR (KBr pastille) ( $\text{cm}^{-1}$ ) : 1509  $\nu(\text{C}=\text{C})$  ; 1398  $\nu(\text{B}-\text{O})$  ; 1339  $\nu(\text{B}-\text{O})$  ; 1301  $\nu(\text{C}-\text{C})$  ; 1107  $\nu(\text{C}-\text{H})$  ; 1019  $\nu(\text{C}-\text{H})$  ; 711  $\nu(\text{B}_3\text{O}_3)$  ;

RMN CP MAS  $^{13}\text{C}$   $\delta$  en ppm : 133 ; 127

RMN CP MAS  $^{11}\text{B}$   $\delta$  en ppm : 31,82 ; 32,89.

### 5 1.3. Synthèse du COF-10

Dans un ballon ont été introduits 112 mg de HHTP (TCI), 86 mg d'acide biphenyl diboronique ABPD (sigma aldrich, Merck) préalablement broyés à la main puis séchés à température ambiante sous vide pendant une nuit et 0,21 ml de MeOH.



**ABPD**

10 Le mélange est dissout dans 43mL d'un mélange 1 :4 mesitylène :dioxane puis mis dans un bain à ultrason pendant 1 min puis chauffé à 90°C sous forte agitation pendant 7 jours. Le solide est isolé par filtration et brièvement lavé au toluène puis à l'acétone anhydre. Le solide est séché sous vide à 120°C toute la nuit (Rdt.79%).

15 IR (KBr pastille) ( $\text{cm}^{-1}$ ) : 1492 ; 1449 ; 1353 ; 1326 ; 1241 ; 1159 ; 1017 ; 1006 ; 848 ; 834, 810 ; 726 ; 650

RMN CP MAS  $^{13}\text{C}$   $\delta$  en ppm : 146,62 ; 141,38 ; 134,40 ; 123,90

RMN CP MAS  $^{11}\text{B}$   $\delta$  en ppm : 1,09.

### 1.4. Synthèse de l'imine-boroxine-COF-1

20 Dans un ballon de 100 mL ont été introduits 300 mg d'acide formylphényl-4-boronique (FPBA) et 108 mg de 1,4-phénylenediamine (PDA) dans une solution (40 mL) 1/3 v/v de 1,4-dioxane/mesitylène. Le mélange est mis dans un bain à ultrasons pendant 10 min puis traité par congélation flash à 77K. Le mélange est ensuite dégazé sous vide jusqu'à ce qu'il dégèle. L'opération est répétée 3 fois. Le mélange réactionnel est ensuite chauffé à 120°C pendant 3 jours. Un précipité marron orangé est récupéré par filtration, 25 puis lavé à l'acétone anhydre. Le produit est ensuite immergé dans du dichlorométhane pendant 3 jours, pendant lesquels le solvant d'activation a été décanté et remplacé fraîchement à quatre reprises. Le précipité marron orangé obtenu est séché à température ambiante puis à 100°C sous vide pendant une nuit (Rdt. 78%).

30 IR (KBr pastille) ( $\text{cm}^{-1}$ ) : 1656  $\nu(\text{C}=\text{O})$  ; 1626  $\nu(\text{C}=\text{N})$  ; 1497  $\nu(\text{C}-\text{H})$  ; 1441 ; 1315  $\nu(\text{B}-\text{O})$  1216  $\nu(\text{B}-\text{C})$  ; 1019  $\nu(\text{C}-\text{H})$  ; 1011 ; 870 ; 710  $\nu(\text{B}_3\text{O}_3)$  ; 631 ; 532 ; 504 ; 474 ; 442

RMN CP MAS  $^{13}\text{C}$   $\delta$  en ppm : 159 (C=N) ; 150 ( $\text{C}_{\text{Ar}}-\text{N}$ ) ; 139 ( $\text{C}_{\text{Ar}}-\text{C}=\text{N}$ ) ; 127 (C-B) ; 116 ( $\text{C}_{\text{Ar}}-\text{H}$ ).

### 1.5. Synthèse de l'imine-boronate-COF-2

Dans un ballon de 100 mL est introduite une solution de 1/3 v/v (40 mL) de 1,4-dioxane/mésitylène contenant 270 mg d'acide formylphényl-4-boronique, 105 mg de 1,4-phénylènediamine et 195 mg d'hexahydroxytriphénylène. Le ballon est placé dans un bain à ultrasons pendant 10 min puis congelé rapidement à 77K. Le mélange est ensuite dégazé sous vide jusqu'à ce qu'il dégèle. L'opération est répétée 3 fois. Le mélange réactionnel est ensuite chauffé à 120°C pendant 3 jours. Un précipité verdâtre est récupéré par filtration, puis lavé à l'acétone anhydre. Le produit est ensuite immergé dans du dichlorométhane pendant 3 jours, pendant lesquels le solvant d'activation a été décanté et remplacé fraîchement à quatre reprises. Le précipité marron verdâtre obtenu est séché à température ambiante puis à 100°C sous vide pendant une nuit (rdt. 79%).

IR (KBr pastille) ( $\text{cm}^{-1}$ ) : 1688  $\nu(\text{C}=\text{O})$  ; 1608  $\nu(\text{C}=\text{N})$  ; 1491  $\nu(\text{C}-\text{H})$  ; 1445 ; 1353  $\nu(\text{B}-\text{O})$  ; 1325  $\nu(\text{B}-\text{O})$  ; 1241  $\nu(\text{C}-\text{O})$  ; 1160 ; 1062  $\nu(\text{B}-\text{C})$  ; 1015 ; 976 ; 856 ; 845 ; 728

RMN CP MAS  $^{13}\text{C}$   $\delta$  en ppm : 157 (C=N) ; 149 ( $\text{C}_{\text{Ar}}-\text{N}$ ) ; 139 ( $\text{C}_{\text{Ar}}-\text{C}=\text{O}$ ) ; 134 ( $\text{C}_{\text{Ar}}-\text{H}$ ) ; 124 ( $\text{C}_{\text{Ar}}=\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 107 ( $\text{C}_{\text{Ar}}-\text{H}$ ).

#### 1.6. Synthèse de l'imine-boroxine-COF-1 $\text{SO}_3\text{Li}$

Dans un ballon de 100 mL ont été introduits 300 mg de FPBA (Sigma aldrich, Merck) et 195,22 mg de 1,4-phénylènediamine-2-sulfonate de Lithium ( $\text{PaSO}_3\text{Li}$ ) en solution dans 40 mL de 1,4-dioxane/mésitylène (1/3 v/v). Le mélange est placé dans un bain à ultrasons pendant 10 min puis congelé à 77K. Le mélange est ensuite dégazé sous vide jusqu'à ce qu'il dégèle. L'opération est répétée 3 fois. Ensuite le mélange réactionnel est chauffé à 120°C pendant 3 jours. Un précipité orange est récupéré par filtration, puis lavé à l'acétone anhydre. Le produit est ensuite immergé dans du DCM pendant 3 jours, pendant lesquels le solvant d'activation a été décanté et remplacé fraîchement à quatre reprises. Le précipité marron orangé obtenu est séché à température ambiante puis à 100°C sous vide pendant une nuit (Rdt. 62%).

IR (KBr pastille) ( $\text{cm}^{-1}$ ): 1656  $\nu(\text{C}=\text{O})$ ; 1626  $\nu(\text{C}=\text{N})$ ; 1497  $\nu(\text{C}-\text{H})$ ; 1441; 1315  $\nu(\text{B}-\text{O})$ ; 1155  $\nu(\text{S}=\text{O})$ ; 1019; 1011; 870  $\nu(\text{S}-\text{O})$ ; 833  $\nu(\text{S}-\text{O})$  ; 711  $\nu(\text{B}_3\text{O}_3)$  ; 631 ; 532 ; 504 ; 474 ; 442

RMN CP MAS  $^{13}\text{C}$   $\delta$  en ppm: 159 (C=N) ; 146 (C-N) ; 139 (C- $\text{C}_{\text{Ar}}$ ) ; 127 (C-B) ; 117 (C=CH).

#### 1.7. Synthèse de l'imine-boronate-COF-2 $\text{SO}_3\text{Li}$

Dans un ballon de 100 mL ont été introduits 451 mg de FPBA, 169 mg de 1,4-phénylènediamine-2-sulfonate de Lithium et 195 mg de hexahydroxytriphénylène, en solution dans 40 mL de 1,4-dioxane/mésitylène (1/3 v/v). Le mélange est placé dans un bain à ultrasons pendant 10 min puis congelé 77K. Le mélange est ensuite dégazé sous vide jusqu'à ce qu'il dégèle. L'opération est répétée 3 fois. Ensuite le mélange réactionnel est chauffé à 120°C pendant 3 jours. Un précipité marron est récupéré par filtration, puis lavé à l'acétone anhydre. Le produit est ensuite immergé dans du DCM pendant 3 jours,

pendant lesquels le solvant d'activation a été décanté et remplacé fraîchement à quatre reprises. Le précipité marron obtenu est séché à température ambiante puis à 100°C sous vide pendant une nuit (rdt. 70%).

IR (KBr pastille) ( $\text{cm}^{-1}$ ): 1602  $\nu(\text{C}=\text{N})$ ; 1491  $\nu(\text{C}-\text{H})$ ; 1445; 1354  $\nu(\text{B}-\text{O})$  ; 1334  $\nu(\text{B}-\text{O})$  ; 1241  $\nu(\text{C}-\text{O})$  ; 1160  $\nu(\text{S}=\text{O})$  ; 1106 ; 1062  $\nu(\text{B}-\text{C})$ ; 1015 ; 981 ; 833  $\nu(\text{S}-\text{O})$  ; 728 ; 697 ; 652 ; 610  
 RMN CP MAS  $^{13}\text{C}$   $\delta$  en ppm: 157 (C=N); 146 ( $\text{C}_{\text{Ar}}-\text{N}$ ); 139 ( $\text{C}_{\text{Ar}}-\text{C}=\text{}$ ); 132 ( $\text{C}_{\text{Ar}}-\text{H}$ ) ; 124 ( $\text{C}_{\text{Ar}}=\text{C}_{\text{Ar}}$ ) ; 103,98 ( $\text{C}_{\text{Ar}}-\text{H}$ ).

### Exemple 2 : Préparation de différents réseaux covalents organoborés imprégnés selon l'invention

100 mg de COF sec et activé sont introduits dans des piluliers. Les piluliers sont mis sous vide, puis des solutions de différents sels de lithium préparées avec 6 mL d'acétone anhydre sont ajoutées. La nature et la quantité de sel de lithium sont rassemblées dans le tableau 1 ci-dessous. Le mélange est mis sous agitation pendant 7 jours. L'acétone est évaporée à température ambiante sous atmosphère inerte puis les différents échantillons de COF imprégnés sont séchés sous vide (environ 10 mbar) à température ambiante pendant 4 h, puis à 65°C pendant 6 h et enfin à 120°C pendant 14 h.

<b>COF-5@</b>				
<b>Ratio molaire Li/B</b>	<b>LiClO<sub>4</sub></b>	<b>LiTFSI</b>	<b>LiI</b>	<b>LiBr</b>
<b>1/3</b>	22,4 mg	60,6 mg	28,5 mg	18,5 mg
<b>1/2</b>	33,7 mg	91 mg	42,75 mg	27,6 mg
<b>1</b>	67,4 mg	182 mg	85 mg	55,2 mg
<b>2</b>	134,8 mg	364 mg	171 mg	101,4 mg
<b>COF-1@</b>				
<b>2</b>	-	-	197 mg	-
<b>COF-10@</b>				
<b>1,65</b>	-	-	171 mg	-
<b>Imine-boroxine-COF-1@</b>				
<b>2</b>	-	-	146 mg	-
<b>Imine-boronate-COF-2@</b>				
<b>2</b>	-	-	104 mg	-
<b>Imine-boroxine-COF-1 SO<sub>3</sub>Li @</b>				
<b>2</b>	-	-	99,8 mg	-
<b>Imine-boronate-COF-2 SO<sub>3</sub>Li @</b>				
<b>2</b>	-	-	79,8 mg	-

Tableau 1

Lil (sigma aldrich, Merck), LiBr (sigma aldrich, Merck), LiClO<sub>4</sub> (TCI), LiTFSI (sigma aldrich, Merck).

Le ratio molaire Li/B a été déterminé par analyse par absorption atomique des réseaux covalents organoborés imprégnés. Ils correspondent aux ratios Li/B des réactifs introduits.

**Exemple 3 : Caractérisations des réseaux covalents organoborés imprégnés selon l'invention**

Les réseaux covalents organoborés imprégnés de l'exemple 2 ont été caractérisés par spectroscopie IR et comparés avec les spectrogrammes du COF et du sel de lithium correspondant pris chacun isolément (voir figures 1 à 4).

Les différents COF imprégnés ont également été analysés par spectroscopie RMN. Les résultats de ces deux techniques d'analyse sont résumés ci-dessous :

- COF-5@LiClO<sub>4</sub> :

IR (KBr pastille) (cm<sup>-1</sup>) : 1522 ; 1494 ; 1448 ; 1395 ; 1348  $\nu$ (B-O) ; 1329  $\nu$ (B-O) ; 1243  $\nu$ (C-O) ; 1145  $\nu$ (Cl-O) ; 1110  $\nu$ (Cl-O) ; 1080  $\nu$ (B-C) ; 1018 ; 853 ; 832 ; 655 ; 636 ; 626

RMN CP MAS <sup>13</sup>C  $\delta$  en ppm : 146,72 (C-O) ; 133,02 (C<sub>Ar</sub>-B) ; 123,85 (C<sub>Ar</sub>=C<sub>Ar</sub>) ; 103,08 (C<sub>Ar</sub>-H)

RMN CP MAS <sup>11</sup>B  $\delta$  en ppm : 21,38 ; 7,95

- COF-5@LiTFSI :

IR (KBr pastille) (cm<sup>-1</sup>) : 1521 ; 1492 ; 1450 ; 1349  $\nu$ (B-O) ; 1322  $\nu$ (B-O) ; 1243  $\nu$ (C-O) ; 1200  $\nu$ (C-F) ; 1162  $\nu$ (C-F) ; 1133 ; 1075  $\nu$ (B-C) ; 1019 ; 851 ; 832 ; 657 ; 577

RMN CP MAS <sup>13</sup>C  $\delta$  en ppm: 146,60 (C-O); 133(C<sub>Ar</sub>-B); 127,86; 123,85; 123,79 (C=C) ; 102,98 (C-H<sub>Ar</sub>)

RMN CP MAS <sup>11</sup>B  $\delta$  en ppm : 21,69 ; 9,22

- COF-5@Lil :

IR (KBr pastille) (cm<sup>-1</sup>): 1523; 1491; 1449; 1350  $\nu$ (B-O); 1322  $\nu$ (B-O); 1240  $\nu$ (C-O); 1159; 1077  $\nu$ (B-C); 1019; 848; 832; 655 ; 613

RMN CP MAS <sup>13</sup>C  $\delta$  en ppm : 146,62 (C-O) ; 133,8 (C-B) ; 123,76 (C=C) ; 102,88 (C-H<sub>Ar</sub>)

RMN CP MAS <sup>11</sup>B  $\delta$  en ppm :20,64 ;7,01

RMN CP MAS <sup>7</sup>Li  $\delta$  en ppm : 0,32 ; -4,03 (Lil)

RMN CP MAS <sup>127</sup>I  $\delta$  en ppm: 408

- COF-5@LiBr :

IR (KBr pastille) (cm<sup>-1</sup>): 1523; 1491 ; 1451 ; 1350  $\nu$ (B-O) ; 1324  $\nu$ (B-O) ; 1240  $\nu$ (C-O) ; 1159 ; 1077  $\nu$ (B-C) ; 1021 ; 848 ; 832 ; 657 ; 611

- Imine-boroxine-COF-1@LiI :

IR (KBr pastille) ( $\text{cm}^{-1}$ ) : 1653  $\nu(\text{C}=\text{O})$  ; 1622  $\nu(\text{C}=\text{N})$  ; 1487  $\nu(\text{C}-\text{H})$  ; 1441 ; 1315  $\nu(\text{B}-\text{O})$  ; 1216  $\nu(\text{B}-\text{C})$  ; 1019  $\nu(\text{C}-\text{H})$  ; 1011 ; 870 ; 710  $\nu(\text{B}_3\text{O}_3)$  ; 631 ; 533 ;

RMN CP MAS  $^{13}\text{C}$   $\delta$  en ppm :

5 - Imine-boronate-COF-2@LiI :

IR (KBr pastille) ( $\text{cm}^{-1}$ ) : 1682 ; 1612 ; 1491 ; 1448 ; 1350 ; 1323 ; 1243 ; 1160 ; 1064 ; 1015 ; 976 ; 856 ; 845 ; 728 ; 547

RMN CP MAS  $^{13}\text{C}$   $\delta$  en ppm : 159 ( $\text{C}=\text{N}$ ) ; 147 ( $\text{C}_{\text{Ar}}-\text{N}$ ) ; 137 ( $\text{C}_{\text{Ar}}-\text{C}=\text{}$ ) ; 134 ( $\text{C}_{\text{Ar}}-\text{H}$ ) ; 124 ( $\text{C}_{\text{Ar}}=\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 107 ( $\text{C}_{\text{Ar}}-\text{H}$ ).

10 Les isothermes d'adsorption du gaz  $\text{N}_2$  ont également été réalisées pour certains réseaux covalents organoborés imprégnés de l'exemple 2.

A partir de ces courbes, les surfaces spécifiques, exprimées en  $\text{m}^2/\text{g}$ , ont été déterminées pour chaque COF imprégné et indiquée dans le tableau 2 ci-dessous.

	Surface spécifique en $\text{m}^2/\text{g}$			
	COF-5@			
	LiClO <sub>4</sub>	LiTFSI	LiI	LiBr
<b>1Li/3B</b>	575	410	1320	1555
<b>1Li/2B</b>	397	298	1117	1273
<b>1Li/B</b>	288	122	956	1062
<b>2Li/B</b>	157	67	663	842

Tableau 2

15 **Exemple 4 : Analyses électrochimiques des réseaux covalents organoborés imprégnés selon l'invention**

Matériels et méthodes

**Préparation des échantillons**

20 Toutes les expériences ont été menées sous une atmosphère d'argon sec dans une boîte à gants ( $\text{O}_2$  et  $\text{H}_2\text{O} < 3$  ppm). Les poudres séchées à  $120^\circ\text{C}$  pendant 8h, ont été pressées à froid à environ 120 MPa pendant 1 min pour obtenir des pastilles pour les tests électrochimiques, nommées aussi « électrolyte » dans la suite de cet exemple. Ceux-ci ont été effectués à  $70^\circ\text{C}$ , sauf pour les mesures par spectroscopie d'impédance électrochimique.

25 **Spectroscopie d'impédance électrochimique**

Les mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) ont été réalisées avec un analyseur de réponse en fréquence MTZ-35 (BioLogic) couplé à un système de température intermédiaire (ITS), contrôlant la température de l'échantillon par effet Peltier. Une pastille d'électrolyte de diamètre 6 mm et d'épaisseur 0,7 mm est prise en sandwich

entre deux électrodes bloquantes pour l'ion conducteur (30mg ;120MPa). Ce dispositif de type métal/électrolyte/métal permet d'observer uniquement le comportement de l'électrolyte sur le spectre d'impédance (électrode bloquante : Al).

Les spectres d'impédance AC sont enregistrés dans la gamme de fréquences 30 MHz à 0,1 Hz avec un signal d'excitation de 0,05 V d'amplitude. Les mesures sont réalisées entre 20 °C et 100 °C en chauffage et en refroidissement (1 °C/min), avec une stabilisation de la température durant 15 min avant chaque mesure d'impédance.

Les conductivités ioniques ( $\sigma$ ) ont été déterminées selon l'équation suivante :  $\sigma_{\text{ionique}} = l / (R \cdot A)$  après la modélisation et la simulation des données EIS à l'aide du modèle de circuit équivalent, où  $l$  est l'épaisseur de la pastille,  $R$  est la résistance, et  $A$  est la surface en contact avec les électrodes avec  $A = \pi r^2$  et  $r$  est le rayon. L'énergie d'activation ( $E_a$ ) a été déterminée à partir de la pente du graphe d'Arrhenius. Le dispositif est monté dans un porte échantillon qui est lui-même mis à l'intérieur de la cellule hermétique (*Controlled Environment Sample Holder*, CESH, BioLogic).

#### **Voltampérométrie cyclique et linéaire à balayage**

Ce type de mesure permet de valider le bon fonctionnement de l'électrolyte en termes de conductivité des ions Li en observant la réversibilité du système  $\text{Li}^+ + e^- = \text{Li}$  autour de 0V mais aussi sa possible dégradation électrochimique en évaluant les courants parasites en oxydation et en réduction visible sur tout le domaine évalué au préalable déterminer par voltampérométrie à balayage linéaire. La voltampérométrie à balayage linéaire (LSV) est une technique électrochimique simple. La méthode de voltampérométrie à balayage linéaire est similaire à la voltampérométrie cyclique, mais au lieu d'effectuer un cycle linéaire sur la plage de potentiel dans les deux sens, la voltampérométrie à balayage linéaire implique un seul balayage linéaire de la limite de potentiel inférieure à la limite de potentiel supérieure.

Cette fois-ci, l'épaisseur de l'électrolyte était plus fine que précédemment 100  $\mu\text{m}$ , pour éviter la déformation du voltampérogramme par effet de chute ohmique. Un assemblage de cellule asymétrique du type (-)  $\text{Li}^0$ /électrolyte/inox (+) a été utilisé, où l'étude du dépôt réversible du lithium métal se déroule sur l'inox qui sera la borne positive du potentiostat.

Typiquement une vitesse de balayage de 0,1  $\text{mV s}^{-1}$  dans une plage de tension de -0,5 à 5,0 V (par rapport à  $\text{Li}/\text{Li}^+$ ) a été appliqué pour obtenir les différents chronoampérogramme.

#### **Etude de la réversibilité du système électrochimique $\text{Li}^+/\text{Li}$ par cyclage galvanostatique**

Cette mesure permet aussi de valider le bon fonctionnement de l'électrolyte en termes de conductivité ionique des ion Li en observant la réversibilité du système  $\text{Li}^+ + \text{e}^- = \text{Li}$  autour de 0V.

Une cellule symétrique ( $\text{Li}^0/\text{électrolyte}/\text{Li}^0$ ) a été cyclée sur plusieurs cycles entre +15 mV et -15mV aux densités de courant 0,1 mA/cm<sup>2</sup>, 0,2 mA/cm<sup>2</sup> et 2 mA/cm<sup>2</sup>. Ici aussi l'épaisseur de l'électrolyte était d'environ 100  $\mu\text{m}$ .

## Résultats

### 1. Mesure de conductivité

Les figures 5 à 7 représentent les spectrogrammes EIS de réseaux covalents organoborés imprégnés à base de COF-5, COF-1 ou COF-10, en fonction du ratio Li/B.

Le tableau 3 ci-dessous rassemble les valeurs de conductivité à 20°C et 100°C de différents COF imprégnés selon l'invention.

	Conductivité à 20°C/100°C (S.cm <sup>-1</sup> )			
	COF-5@			
	LiClO <sub>4</sub>	LiTFSI	LiI	LiBr
<b>1Li/3B</b>	-/1.10 <sup>-7</sup>	-/5.10 <sup>-9</sup>	Non disponible	Non disponible
<b>1Li/2B</b>	3.10 <sup>-8</sup> /5.10 <sup>-6</sup>	-/1.10 <sup>-8</sup>	Non disponible	Non disponible
<b>1Li/B</b>	6.10 <sup>-7</sup> /8.10 <sup>-5</sup>	7.10 <sup>-8</sup> /1.10 <sup>-6</sup>	5.10 <sup>-6</sup> /1.10 <sup>-4</sup>	-/5.10 <sup>-8</sup>
<b>2Li/B</b>	2.10 <sup>-7</sup> /2.10 <sup>-5</sup>	1.10 <sup>-8</sup> /1.10 <sup>-7</sup>	1.10 <sup>-4</sup> /1.10 <sup>-2</sup>	3.10 <sup>-6</sup> /5.10 <sup>-5</sup>
	COF1@LiI			
<b>2Li/B</b>	3.10 <sup>-7</sup> /5.10 <sup>-3</sup>			
	COF10@LiI			
<b>2Li/B</b>	1.10 <sup>-3</sup> /1.10 <sup>-6</sup>			
	Imine-boroxine-COF-1@LiI			
<b>2Li/B</b>	5.10 <sup>-5</sup> /4.10 <sup>-8</sup>			
	Imine-boronate-COF-2@LiI			
<b>2</b>	1.10 <sup>-8</sup>			
	Imine-boroxine-COF-1 SO <sub>3</sub> Li@LiI			
<b>2</b>	4.10 <sup>-8</sup> /5.10 <sup>-5</sup>			
	Imine-boronate-COF-2 SO <sub>3</sub> Li@LiI			
<b>2</b>	3.10 <sup>-6</sup> /9.10 <sup>-6</sup>			

Tableau 3

Ces résultats montrent que les réseaux covalents organoborés imprégnés selon l'invention présentent des conductivités les rendant utilisables comme électrolyte dans des

batteries. Certaines valeurs sont comparables avec celles d'autres matériaux d'électrolyte connus comme les matériaux céramiques.

## 2. Essais en batteries

Tout d'abord, le COF imprégné COF-5@LiI a été testé comme séparateur. Les deux  
5 batteries suivantes ont été préparées : l'une dont l'électrolyte est composé uniquement de LiI anhydre et la seconde qui inclue une couche de COF-5@LiI (2Li/B) au centre de l'électrolyte composé de LiI anhydre. Le lithium métal et le Li-TCNQ ont été utilisés comme électrode négative et positive, respectivement.

Ces deux batteries ont ensuite été testées en mode galvanostatique à limitation en  
10 potentiel. A noter que la batterie ayant uniquement du LiI comme électrolyte/séparateur ne montre aucune activité électrochimique (figure 8 de droite). A l'inverse, celle incluant l'objet de la présente invention affiche la trace électrochimique du matériau d'électrode positive, située à 2,4/3V vs Li (figure 8 de gauche).

Dans un deuxième temps, une batterie (Li-TCNQ et Li-métal comme électrode  
15 positive et négative respectivement) comprenant le COF-5@LiI en tant qu'additif a été préparée en incorporant le COF-5@LiI à une matrice polymère de type PEO.

Cette batterie a été testée par cyclage galvanostatique à limites en potentiel. La  
courbe obtenue est représentée en figure 9.

Ces résultats montrent que la présence de COF-5@LiI dans l'électrolyte facilite le  
20 transport des ions lithium et permet d'obtenir la trace électrochimique du matériau d'électrode positive.

Dans un troisième temps, une batterie (Pérylène-diimide et Li-métal comme  
électrode positive et négative respectivement) comprenant le COF-5@LiI en tant  
qu'électrolyte solide (pastille compressée) a été préparée.

Cette batterie a été testée par cyclage galvanostatique à limites en potentiel. La  
25 courbe obtenue est représentée en figure 10.

Ces résultats montrent que le COF-5@LiI, utilisé directement comme électrolyte,  
permet d'obtenir la trace électrochimique du matériaux d'électrode positive et donc la  
conception de batterie Li-métal organique solide.

### **Exemple 5 : Réseau covalent organoboré COF-5 à plus faible surface spécifique imprégné de LiI**

#### Préparation du COF-5

1 g de HHTP (soit  $3,08 \cdot 10^{-3}$  mol) et 0,770 g de ABDB (soit  $4,63 \cdot 10^{-3}$  mol) sont broyés  
ensemble dans un creuset en zircone avant d'être séchés une nuit (80°C à pression  
35 réduite). 3 ml de Méthanol (grade synthèse) puis un mélange volumique 1:4 mésitylène:1,4-  
dioxane (soit 77:307ml) sont ajoutés aux précurseurs. Le ballon est placé dans un bain à

ultrasons pendant 10 min puis chauffé à 90°C sous très forte agitation (bien supérieure à 500 tr/min). Après 7 jours d'agitation, le mélange réactionnel est filtré. Le solide récupéré est ensuite lavé trois fois avec de l'acétone.

Le COF-5 obtenu présente une surface spécifique de 405 m<sup>2</sup>/g.

5 Les spectre FT-IR obtenu pour ce COF est montré sur la figure 11 (« COF-5 I »). A titre de comparaison, apparait également sur cette figure le spectre FT-IR d'un COF-5 tel qu'obtenu selon le protocole décrit au point 1.1 ci-dessus, de surface spécifique 2068 m<sup>2</sup>/g.

#### Imprégnation par Lil

10 Le COF-5 est imprégné par une solution d'iodure de lithium, pour obtenir une dispersion surfacique sur le COF de 0,83 mg de Lil par m<sup>2</sup>. A cet effet, 168,1 mg d'iodure de lithium sont utilisés pour 1 g de COF.

15 Le protocole d'imprégnation est identique à celui décrit ci-avant. Pour rappel, le Lil est dissout dans 7 ml d'acétone sec. Le COF-5 est mis en suspension sous agitation pendant 7 jours dans cette solution et le solvant est ensuite évaporé. Le composé est rigoureusement séché sous vide en plusieurs étapes comme décrit ci-avant.

Le ratio Li/B du COF imprégné obtenu est égal à 0,2.

#### Mesures de conductivité par spectroscopie d'impédance électrochimique

20 Les mesures de résistivité, réalisées comme décrit dans l'Exemple 4 ci-avant, révèlent l'absence de conductivité à 20°C et à 30°C. La conductivité est observée, et devient mesurable, à partir de 40°C et jusqu'à 100°C. Les valeurs obtenues sont comprises entre 9,81.10<sup>-9</sup> S.cm<sup>-1</sup> (à 40°C) et 3,95.10<sup>-6</sup> S.cm<sup>-1</sup> (100°C).

## **REVENDICATIONS**

5 1. Réseau organique covalent organoboré imprégné par au moins un sel choisi parmi les sels de métal alcalin et les sels de métal alcalino-terreux, le réseau organique covalent organoboré imprégné étant substantiellement exempt de solvant organique.

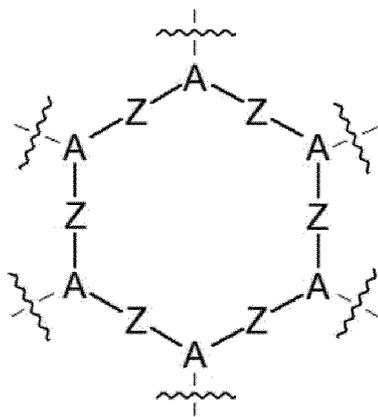
2. Réseau organique covalent organoboré imprégné selon la revendication 1, dans lequel le sel est un sel de lithium.

10 3. Réseau organique covalent organoboré imprégné selon la revendication 1 ou 2, dans lequel le sel est un sel de formule  $MX_1$ , M étant un cation métallique choisi parmi les cations de métal alcalin et les cations de métal alcalino-terreux, de préférence choisi parmi  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Mg^{2+}$  et  $Ca^{2+}$ , avantageusement est  $Li^+$ , et  $X_1$  étant un anion comprenant au moins un halogène, de préférence est choisi parmi les ions halogénures, l'anion perchlorate  $ClO_4^-$  et l'anion bis(trifluorométhanesulfonyl)imide.

15 4. Réseau organique covalent organoboré imprégné selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel le sel est l'iodure de lithium.

20 5. Réseau organique covalent organoboré imprégné selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lequel le ratio molaire entre la quantité molaire de métal alcalin ou de métal alcalino-terreux et la quantité molaire de bore est compris entre 0,05 et 10, de préférence entre 0,1 et 5, de préférence entre 0,2 et 4, préférentiellement entre 0,3 et 3.

25 6. Réseau organique covalent organoboré imprégné selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le réseau organique covalent organoboré répond à la formule (I) suivante :



(I)

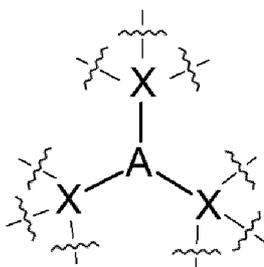
dans laquelle

A est un fragment organoboré mono- ou polycyclique, éventuellement substitué,

Z est un fragment organique mono- ou polycyclique, éventuellement substitué,

5 et dans laquelle chaque liaison A-Z est une liaison carbone-bore, ou

le réseau organique covalent organoboré répond à la formule (II) suivante :



(II)

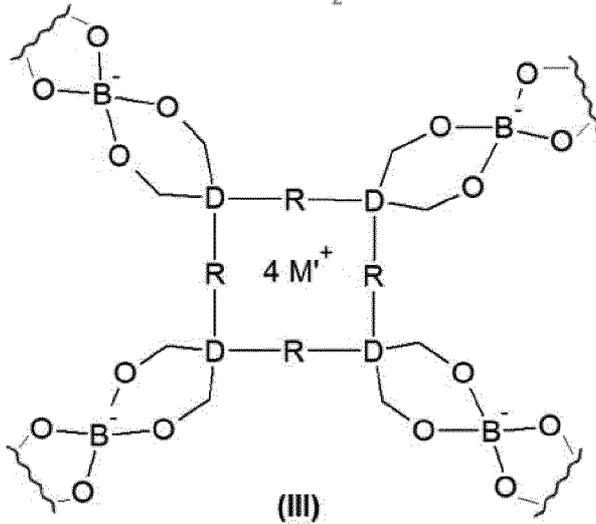
dans laquelle

A est un fragment organoboré mono- ou polycyclique, éventuellement substitué,

10 X est un fragment organique mono- ou polycyclique, éventuellement substitué,

et dans laquelle chaque liaison A-X est une liaison carbone-bore, ou

le réseau organique covalent organoboré est un spiroborate et répond à la formule (III) suivante :



dans laquelle

D est un fragment organique mono- ou polycyclique, éventuellement substitué, et

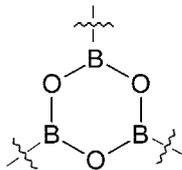
R est un fragment organique linéaire, éventuellement substitué, et

5  $M^{+}$  est un cation choisi parmi les cations de métal, de métal alcalin ou de métal alcalino-terreux, tel que  $Li^{+}$ ,  $Na^{+}$ ,  $K^{+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  ou  $Al^{3+}$ .

7. Réseau organique covalent organoboré imprégné selon la revendication 6, dans laquelle le réseau organique covalent organoboré est de formule (I).

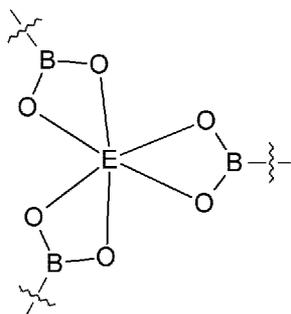
10

8. Réseau organique covalent organoboré imprégné selon la revendication 6 ou 7, dans lequel le fragment A est choisi parmi un fragment de formule (A-1)



(A-1)

et un fragment de formule (A-2)



(A-2)

15

dans laquelle E est un fragment hydrocarboné mono-ou polycyclique, éventuellement substitué, de préférence aromatique.

5           **9.** Réseau organique covalent organoboré imprégné l'une quelconque des revendications 6 à 8, dans lequel le fragment Z comprend un ou plusieurs cycles aromatiques hydrocarbonés à 6 chaînons, éventuellement substitué, et lorsqu'il comprend plusieurs cycles, chaque cycle est indépendamment fusionné avec un ou plusieurs parmi les autres cycles et/ou séparé du ou des autres cycles par au moins une liaison chimique.

10           **10.** Réseau organique covalent organoboré imprégné selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le réseau organique covalent organoboré est choisi parmi le COF-1, le COF-5 et le COF-10, de préférence est le COF-5.

15           **11.** Procédé de préparation d'un réseau covalent organoboré imprégné selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, comprenant les étapes suivantes :

- une étape de fourniture d'un réseau covalent organoboré,
- une étape d'ajout au réseau covalent organoboré d'un sel choisi parmi les sels de métal alcalin et les sels de métal alcalino-terreux, ledit sel étant en solution dans un solvant organique, et l'obtention d'un mélange,
- 20           - une étape d'agitation du mélange, et
- une étape d'élimination du solvant organique par séchage du mélange, ledit séchage étant fractionné en au moins une première étape de séchage et une deuxième étape de séchage.

25           **12.** Procédé selon la revendication 11, dans lequel la première étape de séchage est effectuée à une température comprise entre 15°C et 30°C, et la deuxième étape de séchage est effectuée à une température comprise entre 40°C et 180°C.

30           **13.** Utilisation d'un réseau covalent organoboré imprégné selon l'une quelconque des revendications 1 à 10 comme électrolyte solide dans une batterie tout solide.

**14.** Utilisation d'un réseau covalent organoboré imprégné selon l'une quelconque des revendications 1 à 10 comme additif dans une composition d'électrolyte.

35           **15.** Composition d'électrolyte, comprenant un réseau covalent organoboré imprégné selon l'une quelconque des revendications 1 à 10.

**16.** Séparateur solide pour batterie tout solide comprenant un réseau covalent organoboré imprégné selon l'une quelconque des revendications 1 à 10.

**17.** Electrode pour batterie tout solide comprenant un réseau covalent organoboré imprégné selon l'une quelconque des revendications 1 à 10.

**18.** Batterie tout solide comprenant un réseau covalent organoboré imprégné selon l'une quelconque des revendications 1 à 10.

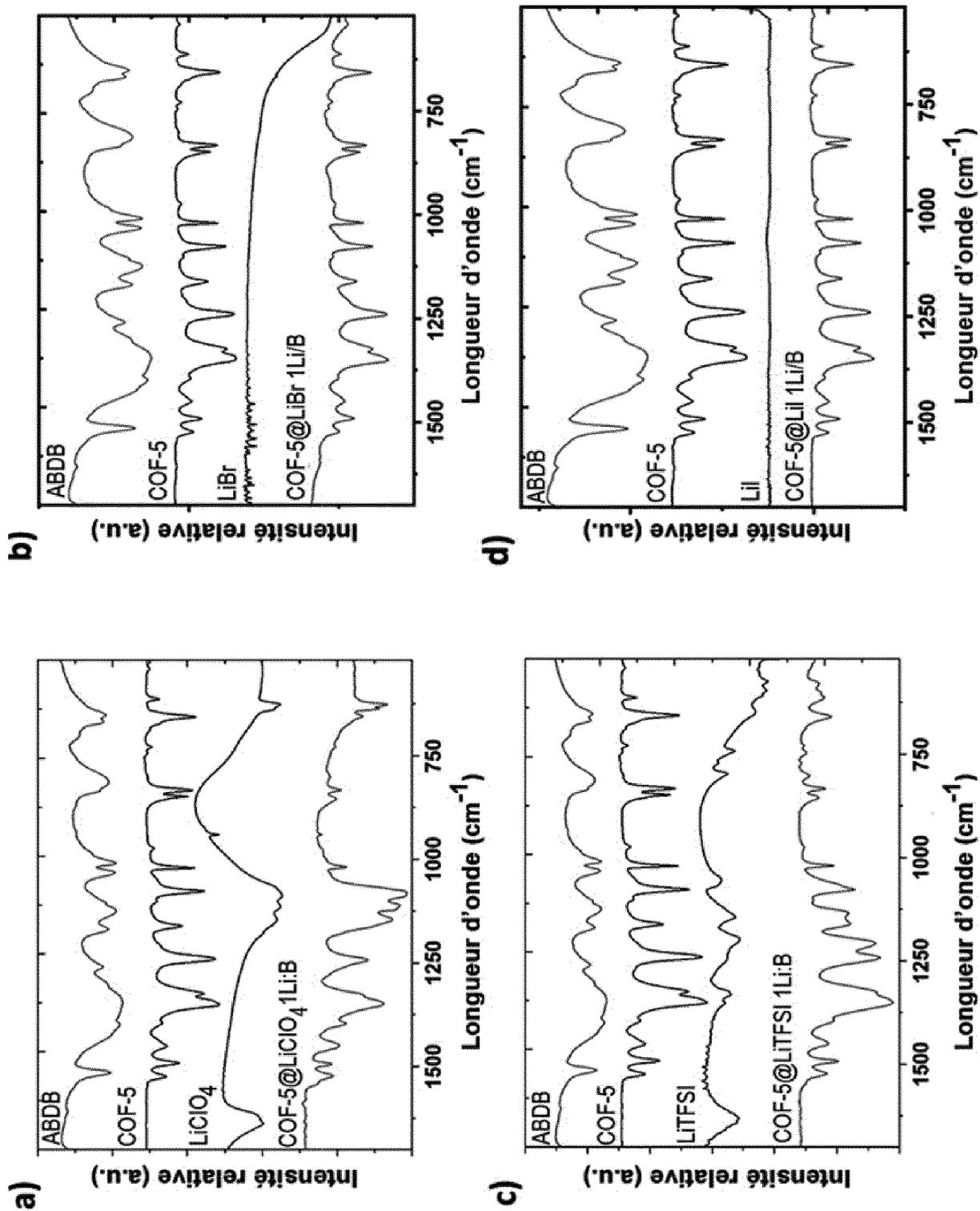


FIG 1

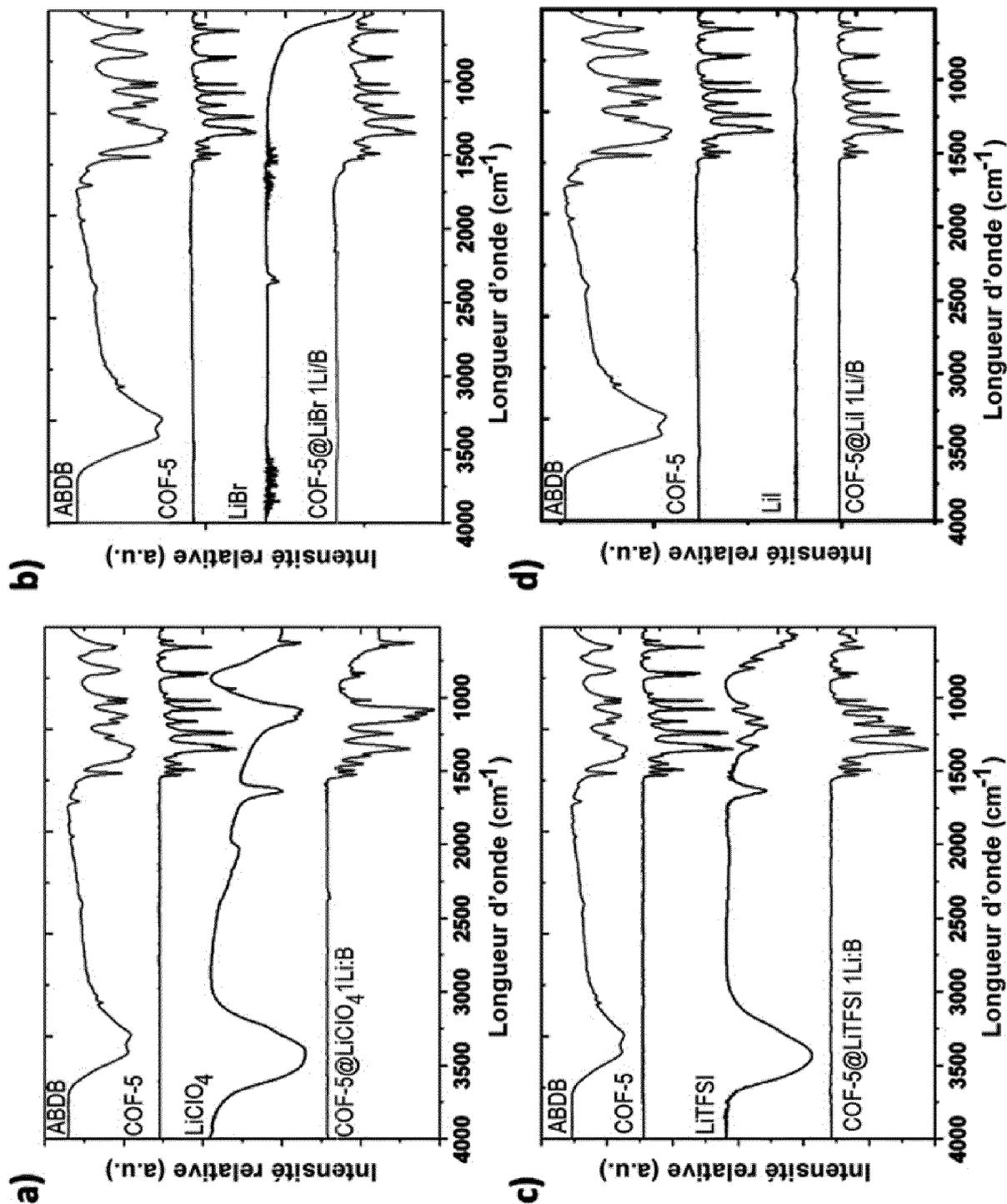


FIG 2

FIG 3

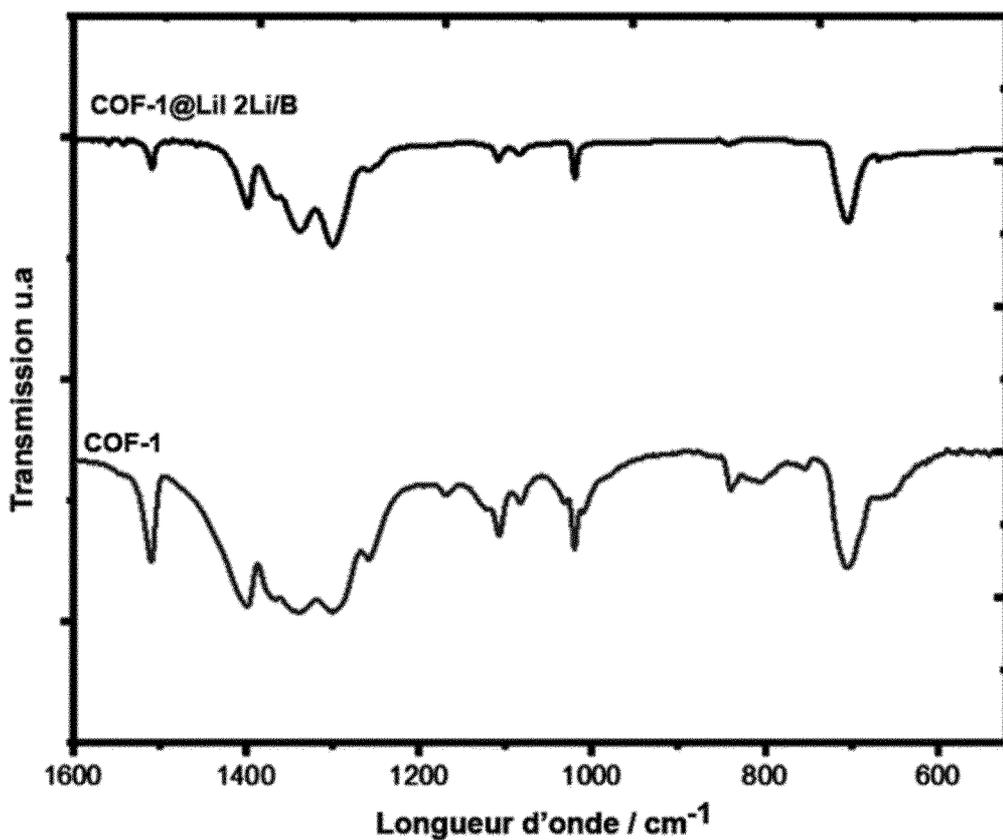
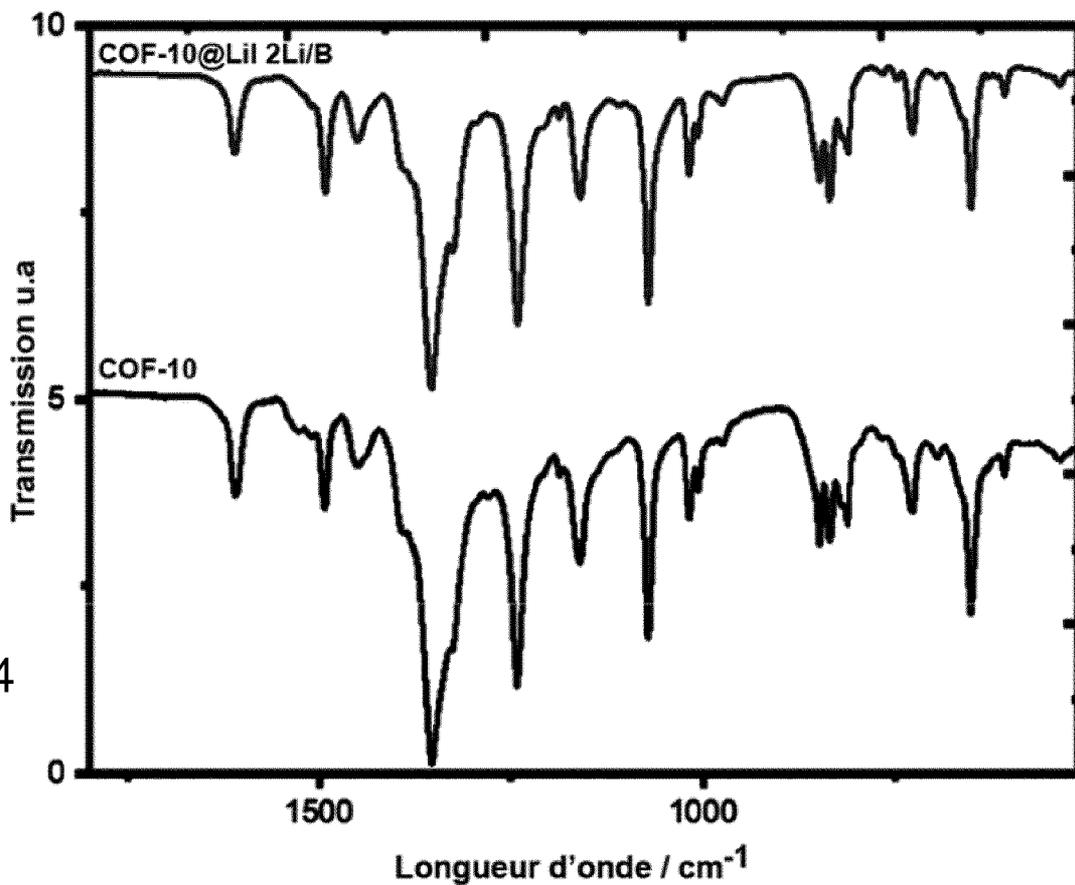


FIG 4



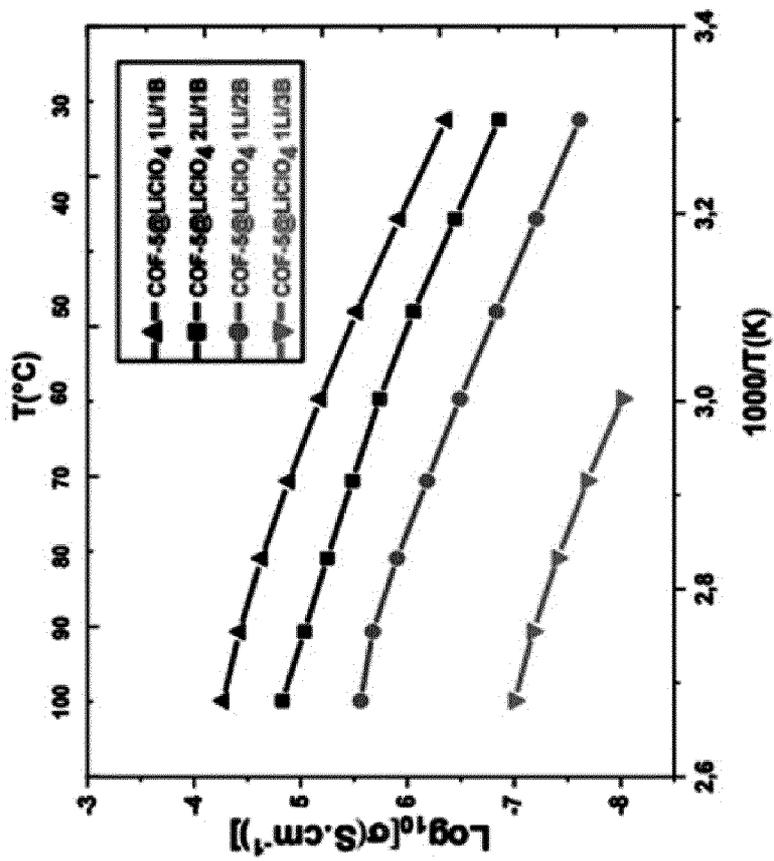
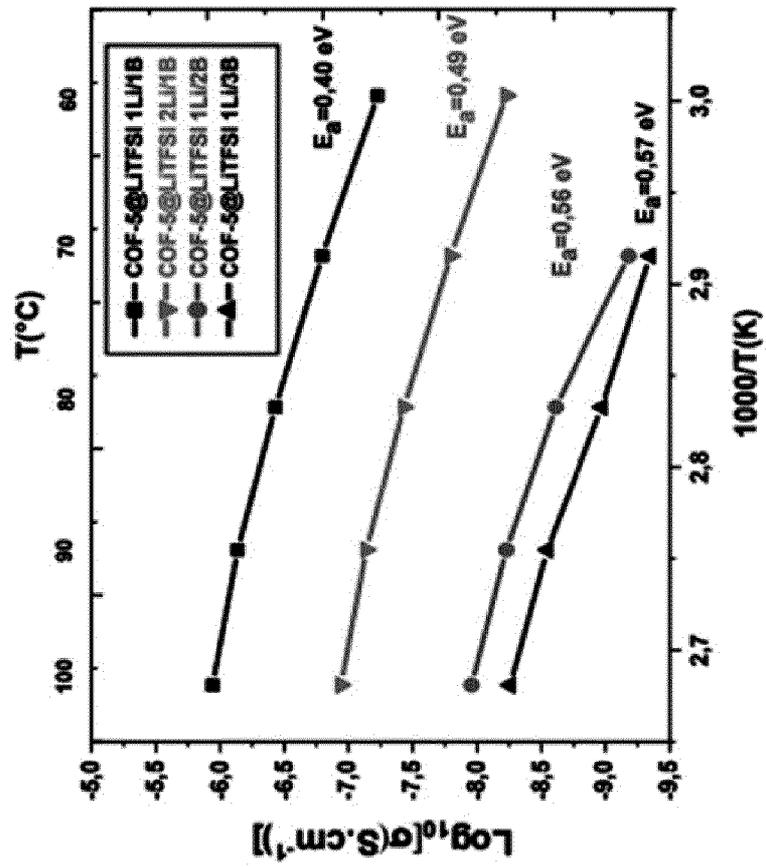


FIG 5

FIG 6

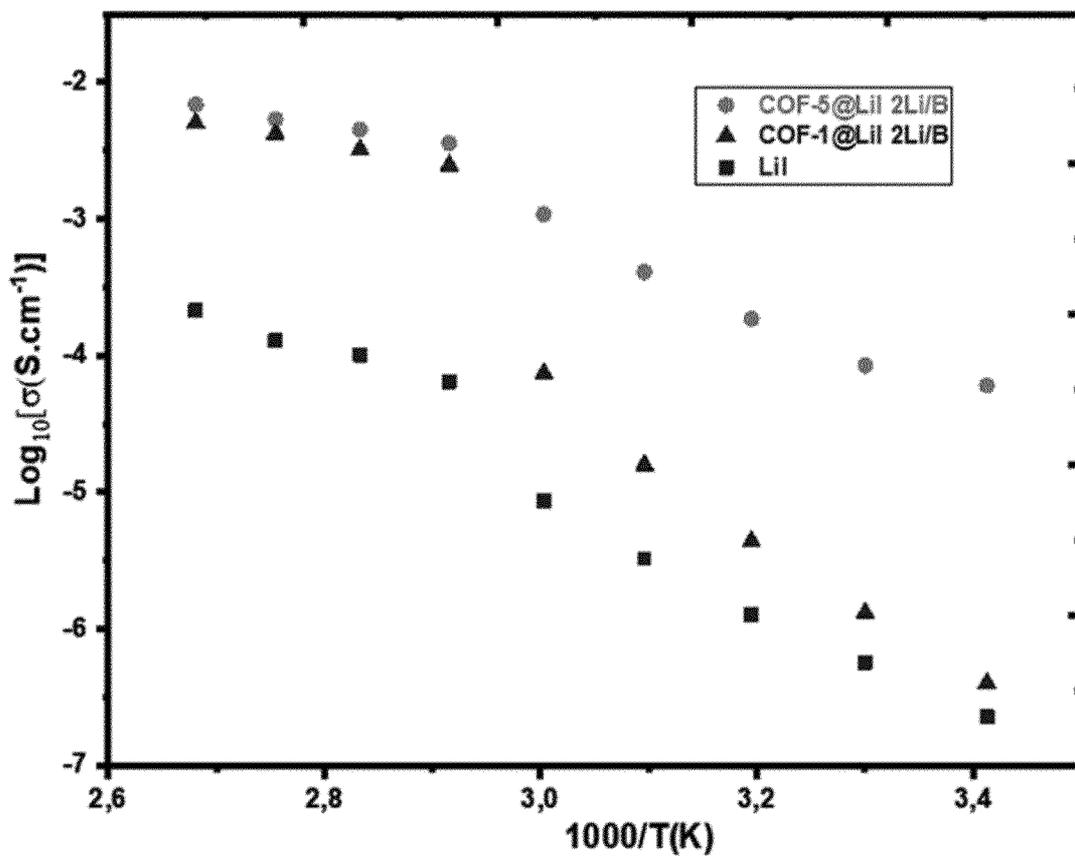
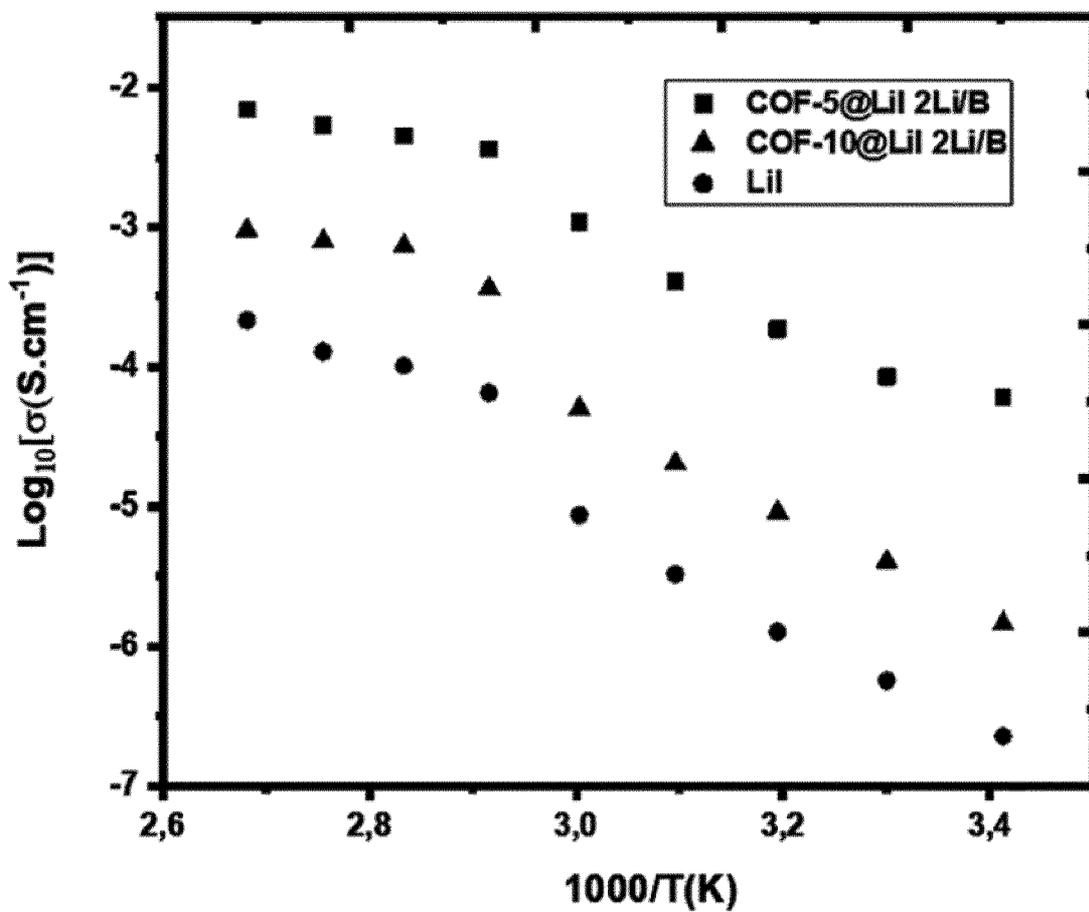


FIG 7



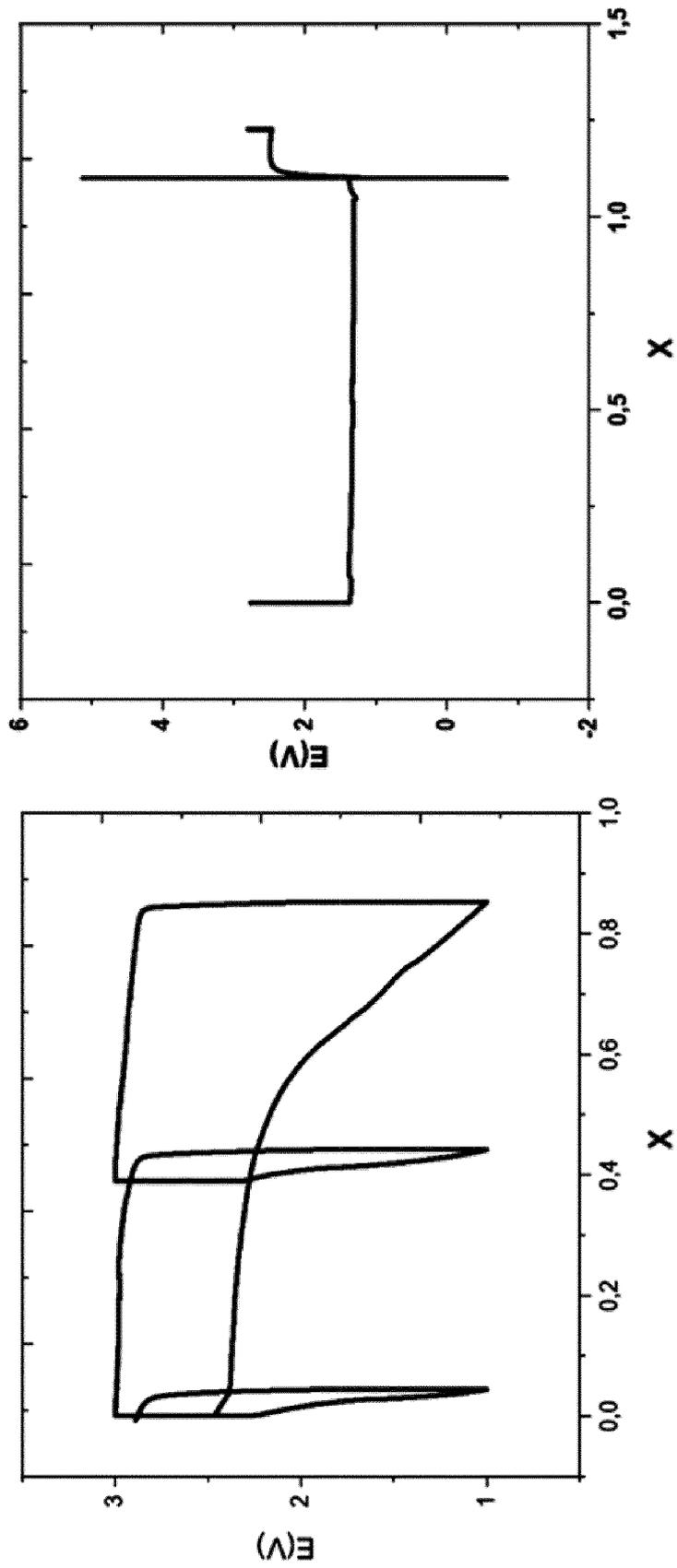


FIG 8

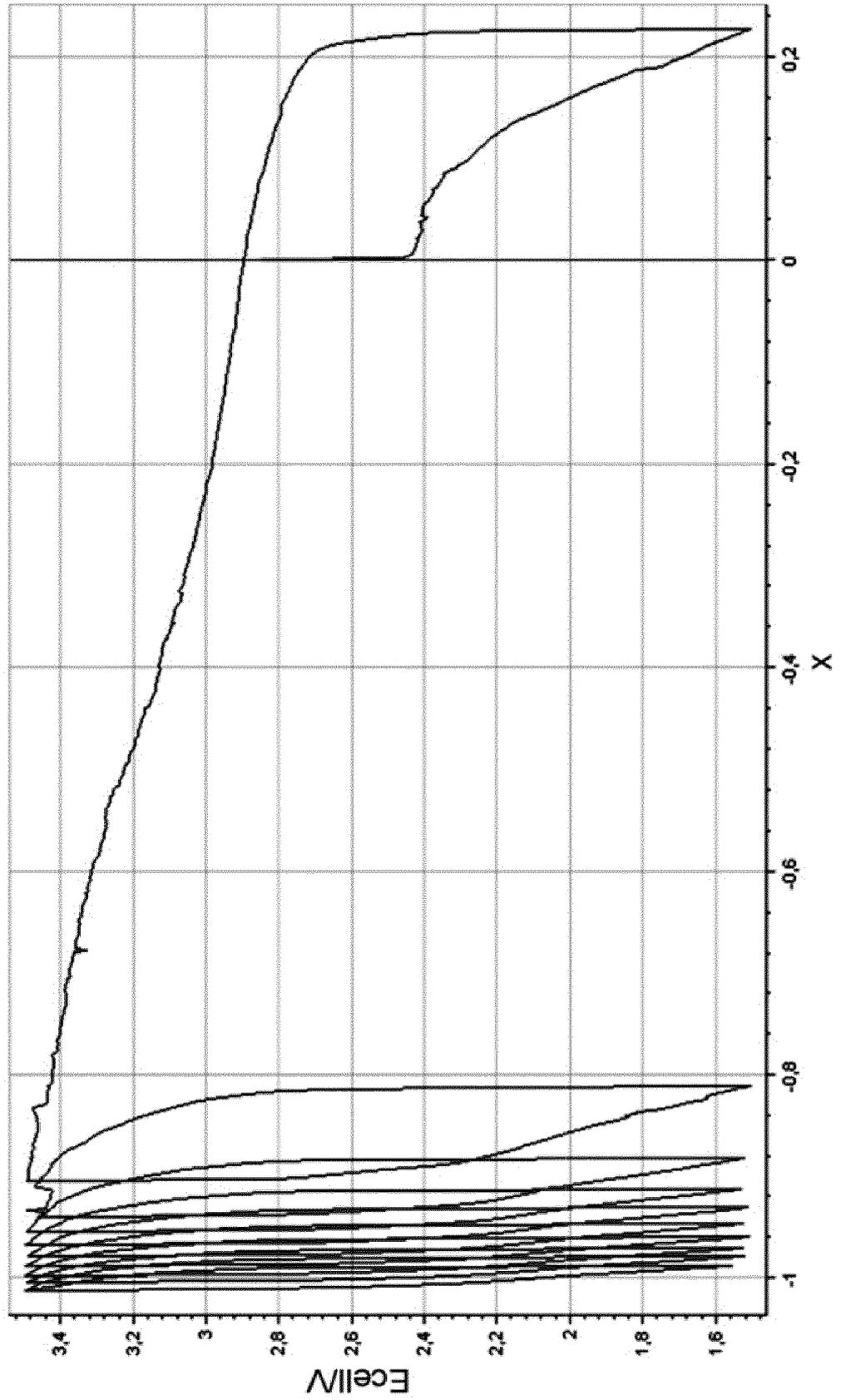


FIG 9

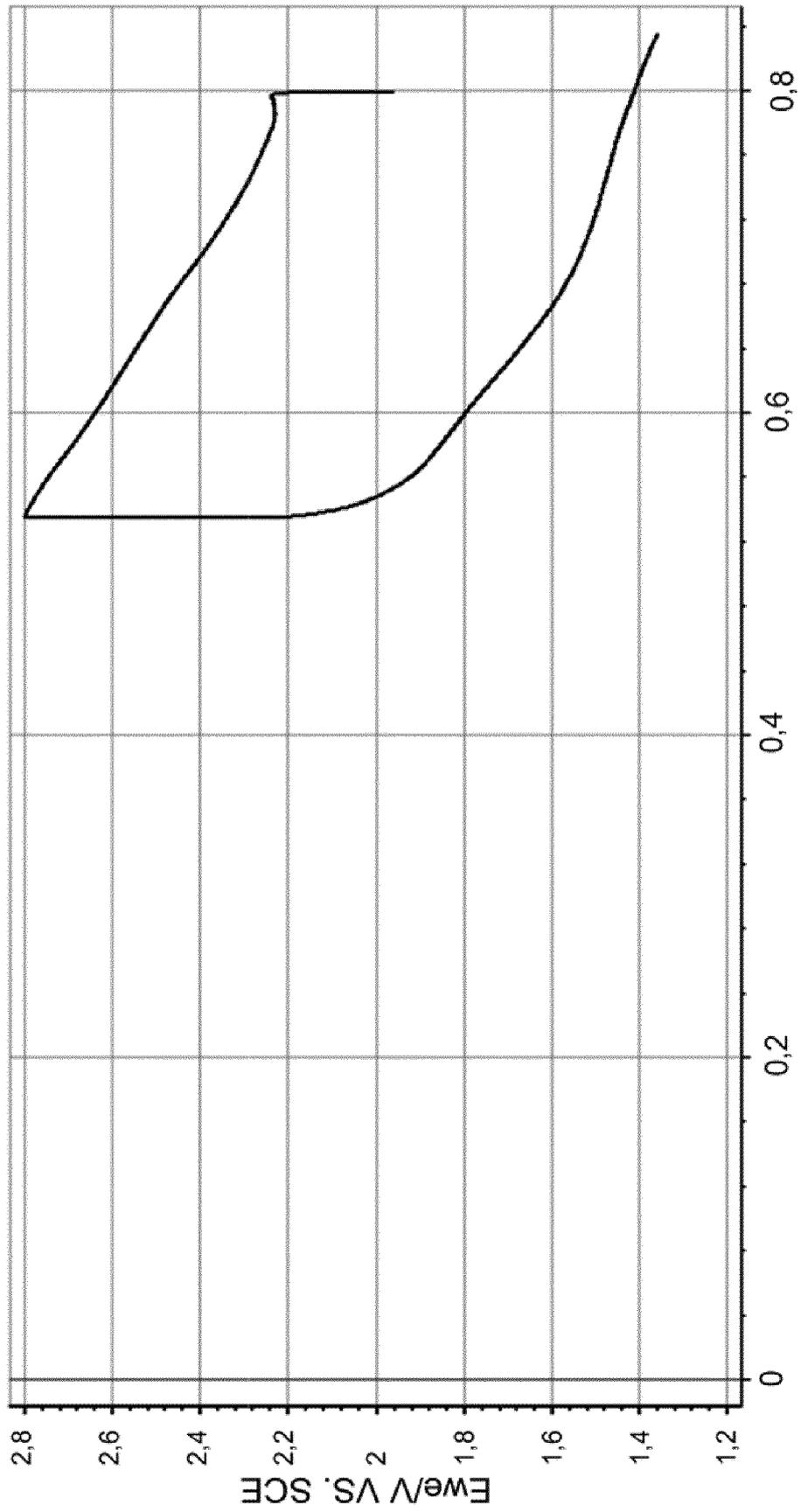


FIG 10

FIG 11

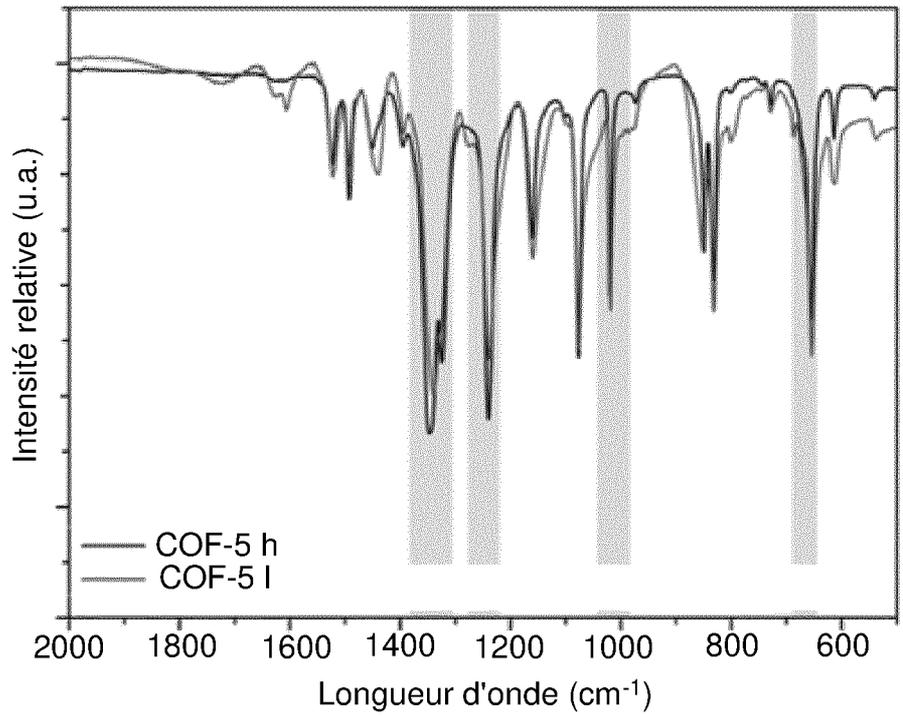
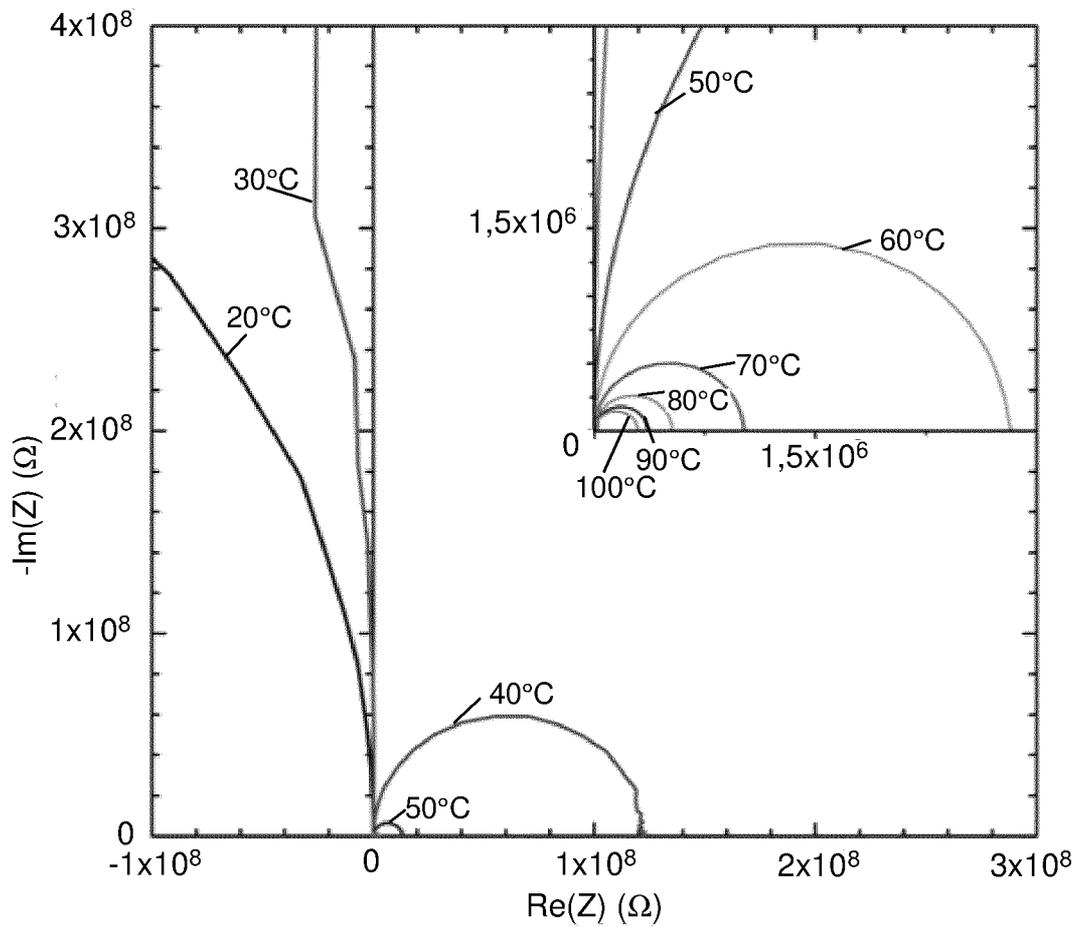


FIG 12



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2023/081336

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
<i>C08G 79/08</i> (2006.01)i; <i>H01M 10/056</i> (2010.01)i; <i>H01M 4/60</i> (2006.01)i; <i>H01M 50/411</i> (2021.01)i; <i>H01M 50/491</i> (2021.01)i; <i>C07F 1/00</i> (2006.01)i; <i>C07F 5/00</i> (2006.01)i		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01M; C08G; C07F		
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		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2019284212 A1 (URIBE-ROMO FERNANDO JAVIER [US] ET AL) 19 September 2019 (2019-09-19)	1-3, 5-15, 17, 18
Y	paragraphs [0046], [0084], [0133]-[0138]; claims 1,4,14,15,21; figures 4A-4D, 15; examples	16
X	CN 114094172 A (UNIV EAST CHINA SCIENCE & TECH) 25 February 2022 (2022-02-25) page 2, fifth and sixth paragraphs, page 3, first paragraph of the English translation; claims; examples	1-3,6-10,13,15,18
A	CN 113036145 A (UNIV SHANDONG) 25 June 2021 (2021-06-25) claims 1, 2	1-18
Y	WO 2013158484 A1 (UNIV KING ABDULLAH SCI & TECH [SA]; EDDAOUDI MOHAMED [SA]) 24 October 2013 (2013-10-24) claim 9	16
X,P	CN 116646593 A (SHAOXING INSTITUTE OF NEW ENERGY AND MOLECULAR ENGINEERING SHANGHAI JI) 25 August 2023 (2023-08-25) paragraphs [0080] - [0084]; claims	1,3,6-10,13,15,17,18
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search <b>16 January 2024</b>		Date of mailing of the international search report <b>26 January 2024</b>
Name and mailing address of the ISA/EP <b>European Patent Office p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk Netherlands</b> Telephone No. (+31-70)340-2040 Facsimile No. (+31-70)340-3016		Authorized officer <b>Kahl, Philipp</b> Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/EP2023/081336**

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
US	2019284212	A1	19 September 2019	US	2019284212	A1	19 September 2019
				WO	2018013682	A1	18 January 2018
-----							
CN	114094172	A	25 February 2022	NONE			
-----							
CN	113036145	A	25 June 2021	NONE			
-----							
WO	2013158484	A1	24 October 2013	EP	2839525	A1	25 February 2015
				US	2013280611	A1	24 October 2013
				US	2018190959	A1	05 July 2018
				US	2020235363	A1	23 July 2020
				WO	2013158484	A1	24 October 2013
-----							
CN	116646593	A	25 August 2023	NONE			
-----							

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

**PCT/EP2023/081336**

<b>A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE</b>		
INV. <b>C08G79/08</b>	<b>H01M10/056</b>	<b>H01M4/60</b>
<b>C07F1/00</b>	<b>C07F5/00</b>	<b>H01M50/411</b>
<b>H01M50/491</b>		
<b>ADD.</b>		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
<b>B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE</b>		
Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)		
<b>H01M C08G C07F</b>		
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)		
<b>EPO-Internal</b>		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS</b>		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
<b>X</b>	<b>US 2019/284212 A1 (URIBE-ROMO FERNANDO JAVIER [US] ET AL)</b> <b>19 septembre 2019 (2019-09-19)</b>	<b>1-3,</b> <b>5-15, 17,</b> <b>18</b>
<b>Y</b>	<b>paragraphes [0046], [0084], [0133]-[0138];</b> <b>revendications 1, 4, 14, 15, 21; figures</b> <b>4A-4D, 15; exemples</b>	<b>16</b>
-----		
<b>X</b>	<b>CN 114 094 172 A (UNIV EAST CHINA SCIENCE &amp; TECH) 25 février 2022 (2022-02-25)</b>	<b>1-3,</b> <b>6-10, 13,</b> <b>15, 18</b>
page 2, cinquième et sixième paragraphes, page 3, premier paragraphe de la traduction anglaise; revendications; exemples		
-----		
<b>A</b>	<b>CN 113 036 145 A (UNIV SHANDONG) 25 juin 2021 (2021-06-25)</b>	<b>1-18</b>
revendications 1, 2		
-----		
-/--		
<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	"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	
"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date	"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	
"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)	"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	
"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens	"&" document qui fait partie de la même famille de brevets	
"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale	
<b>16 janvier 2024</b>	<b>26/01/2024</b>	
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale	Fonctionnaire autorisé	
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	<b>Kahl, Philipp</b>	

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	WO 2013/158484 A1 (UNIV KING ABDULLAH SCI & TECH [SA]; EDDAOUDI MOHAMED [SA]) 24 octobre 2013 (2013-10-24) revendication 9	16
X,P	----- CN 116 646 593 A (SHAOXING INSTITUTE OF NEW ENERGY AND MOLECULAR ENGINEERING SHANGHAI JI) 25 août 2023 (2023-08-25) alinéas [0080] - [0084]; revendications -----	1, 3, 6-10, 13, 15, 17, 18

**RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE**

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

**PCT/EP2023/081336**

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2019284212 A1	19-09-2019	US 2019284212 A1	19-09-2019
		WO 2018013682 A1	18-01-2018
-----			
CN 114094172 A	25-02-2022	AUCUN	
-----			
CN 113036145 A	25-06-2021	AUCUN	
-----			
WO 2013158484 A1	24-10-2013	EP 2839525 A1	25-02-2015
		US 2013280611 A1	24-10-2013
		US 2018190959 A1	05-07-2018
		US 2020235363 A1	23-07-2020
		WO 2013158484 A1	24-10-2013
-----			
CN 116646593 A	25-08-2023	AUCUN	
-----			