

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication : **3 000 302**

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

②1 N° d'enregistrement national : **12 62771**

⑤1 Int Cl⁸ : **H 01 M 4/131 (2013.01), H 01 M 4/485, 10/052**

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 26.12.12.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 27.06.14 Bulletin 14/26.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : SAFT — FR.

⑦2 Inventeur(s) : DUMONT ERWAN, BOREL PHILIPPE
et TORET YANNICK.

⑦3 Titulaire(s) : SAFT.

⑦4 Mandataire(s) : HIRSCH & PARTNERS.

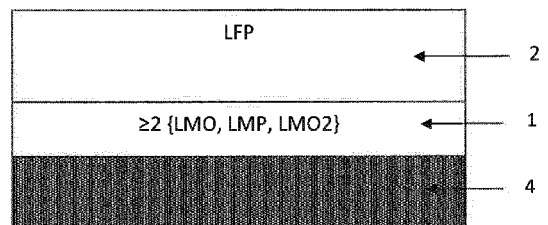
⑤4 ELECTRODE POSITIVE POUR ACCUMULATEUR AU LITHIUM.

⑤7 Une électrode pour accumulateur au lithium
comprenant:

a) un collecteur de courant (4);
b) un empilement d'au moins deux couches (1, 2, 3) dis-
posé sur au moins une face du collecteur de courant, dans
lequel

-une première couche (1) est en contact avec la face du
collecteur de courant et comprend un mélange d'au moins
deux composés choisis parmi:

- un phosphate lithié au manganèse;
- un oxyde lithié de métal de transition;
- un oxyde lithié de manganèse de type spinelle;
- une couche externe (2) comprenant une matière active
comprenant au moins 90% d'un phosphate lithié au fer.



FR 3 000 302 - A1



ELECTRODE POSITIVE POUR ACCUMULATEUR AU LITHIUM

DOMAINE TECHNIQUE

5 Le domaine technique de l'invention est celui des matières actives destinées à être utilisées dans l'électrode positive (ou cathode) d'un générateur électrochimique rechargeable (ou accumulateur) au lithium.

ART ANTERIEUR

10 Dans un accumulateur, une matière active est une matière qui participe aux réactions électrochimiques pour produire de l'énergie électrique lorsqu'un accumulateur se décharge. Les oxydes lithiés de métaux de transition sont connus comme matière active cathodique utilisable dans les accumulateurs au lithium. Dans l'électrode positive, on utilise le plus souvent comme matière active des oxydes lithiés de métaux de transition de formule
15 générale LiMO_2 , où M représente au moins un métal de transition tel que Mn, Ni, Co ou un mélange de ceux-ci. Ces matières actives permettent d'obtenir des performances élevées, notamment en termes de capacité réversible en cyclage et de durée de vie. Par exemple, LiCoO_2 et LiNiO_2 présentent respectivement une capacité d'environ 180 et 220 mAh/g. LiCoO_2 présente cependant deux inconvénients majeurs qui sont sa toxicité et son coût
20 élevé.

Il est également connu d'utiliser un oxyde lithié de manganèse appartenant à la famille des spinelles et ayant pour formule LiMn_2O_4 . Ce composé bénéficie d'un faible coût et d'une absence de toxicité, mais présente une capacité réduite (110 mAh/g) et une durée de vie réduite qui provient de la dissolution significative de l'oxyde dans l'électrolyte de
25 l'accumulateur.

D'autres matières actives d'un coût moindre que LiCoO_2 et présentant une bonne stabilité thermique et une absence de toxicité ont été étudiées parmi lesquelles les phosphates lithiés d'au moins un métal de transition, tel que LiFePO_4 et LiMnPO_4 .

L'utilisation de LiFePO_4 et de LiMnPO_4 se heurte cependant à leur faible conductivité
30 électronique. Il est généralement nécessaire d'ajouter dans l'électrode une forte proportion d'un matériau conducteur électronique afin d'obtenir un accumulateur présentant de bonnes performances en décharge à un courant élevé. De plus, LiFePO_4 et LiMnPO_4 présentent une mauvaise durée de vie lorsqu'ils sont utilisés comme matériaux d'électrode positive face à une électrode négative de graphite dans un accumulateur fonctionnant en cyclage.

35 Des recherches ont été menées afin d'obtenir un accumulateur au lithium qui offre une capacité élevée, une stabilité thermique élevée, une sécurité accrue pour l'utilisateur,

ainsi que de bonnes performances lorsque l'accumulateur est utilisé dans des conditions de cyclage.

On peut par exemple citer le document EP-A-2 269 954 qui enseigne d'utiliser comme matière active cathodique un mélange comprenant au moins 90% de LiFePO_4 avec moins de 10% d'un oxyde lithié de nickel, cobalt et aluminium. Une telle matière active présente une bonne stabilité thermique ainsi qu'une bonne stabilité en cyclage.

On peut également citer le document EP-A-1 724 860 qui enseigne d'utiliser comme matière active cathodique un mélange comprenant un oxyde lithié de manganèse du type spinelle LiMn_2O_4 avec un phosphate lithié de manganèse du type LiMnPO_4 . Il est dit qu'une telle matière active permet de fabriquer un accumulateur au lithium présentant une tension et une capacité élevées, une sécurité d'utilisation élevée ainsi qu'une bonne durée de vie en cyclage.

On cherche cependant à mettre à disposition un accumulateur présentant une durée de vie en cyclage encore améliorée, notamment par rapport à la durée de vie d'un accumulateur tel que celui décrit dans EP-A-1 724 860.

RESUME DE L'INVENTION

A cette fin, la présente invention propose une électrode comprenant :

a) un collecteur de courant (4):

b) un empilement d'au moins deux couches (1, 2, 3) disposé sur au moins une face du collecteur de courant, dans lequel

α) une première couche (1) est en contact avec la face du collecteur de courant et comprend un mélange d'au moins deux composés choisis parmi :

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

- un composé ii) de formule $\text{Li}_x\text{M}_{2-x-y-z-w}\text{M}'_y\text{M}''_z\text{M}'''\text{O}_2$, abrégée LMO2, où M, M', M'' et M''' sont choisis dans le groupe consistant en B, Mg, Al, Si, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb et Mo à la condition qu'au moins M ou M' ou M'' ou M''' soit choisi parmi Mn, Co, Ni, ou Fe ; M, M', M'' et M''' étant différents les uns des autres; et $0,8 \leq x \leq 1,4$; $0 \leq y \leq 0,5$; $0 \leq z \leq 0,5$; $0 \leq w \leq 0,2$ et $x+y+z+w < 2$;

- un composé iii) de formule $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y-z}\text{M}'_y\text{M}''_z\text{O}_4$, abrégée LMO, où M' et M'' sont choisis dans le groupe consistant en B, Mg, Al, Si, Ca,

Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb et Mo ; M' et M'' étant différents l'un de l'autre; et $1 \leq x \leq 1,4$; $0 \leq y \leq 0,6$; $0 \leq z \leq 0,2$;

5 β) une couche externe (2) comprenant une matière active comprenant au moins 90% d'un composé de formule $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-y}\text{M}_y\text{PO}_4$, abrégée LFP, où M est choisi dans le groupe consistant en B, Mg, Al, Si, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb et Mo ; et $0,8 \leq x \leq 1,2$; $0 \leq y \leq 0,6$.

Suivant des modes de réalisation préférés, l'invention comprend une ou plusieurs des caractéristiques suivantes :

10 Selon un mode de réalisation, l'électrode comprend entre la première et la couche externe, au moins une couche intermédiaire (3) comprenant au moins un composé choisi parmi les composés i), ii) et iii). La couche intermédiaire peut comprendre un mélange d'au moins deux composés choisis parmi les composés i), ii) et iii).

15 Selon un mode de réalisation, la première couche comprend un mélange des composés i) et iii). Le pourcentage massique du composé i) peut être compris entre 10% et 90 % et le pourcentage massique du composé iii) peut être compris entre 90% et 10% du poids de la première couche. Le pourcentage massique du composé i) peut aussi être compris entre 10% et 30 % et le pourcentage massique du composé iii) peut être compris entre 90% et 70% du poids de la première couche

20 Selon un mode de réalisation, M' ou M'' du composé i) est Fe. Les indices y et z de M' et M'' dans le composé i) peuvent être inférieurs à 0,40.

 Selon un mode de réalisation, M' ou M'' du composé iii) est Al. Les indices y et z de M' et M'' dans le composé iii) peuvent être inférieurs à 0,10.

25 Selon un mode de réalisation, la première couche comprend un mélange des composés ii) et iii). Le pourcentage massique du composé ii) peut être compris entre 10% et 90% et le pourcentage massique du composé iii) peut être compris entre 90% et 10% du poids de la première couche.

30 Selon un mode de réalisation, la première couche comprend un mélange des composés i) et ii). Le pourcentage massique du composé i) peut être compris entre 10% et 90% et le pourcentage massique du composé ii) peut être compris entre 90% et 10% du poids de la première couche.

 Selon un mode de réalisation, le pourcentage en poids de la couche externe est inférieur à 20% du poids de la première couche, de préférence inférieure à 10%, de préférence encore inférieure à 5%.

35 Selon un mode de réalisation, chaque face du collecteur de courant est recouverte d'un empilement desdites au moins deux couches.

L'invention a également pour objet un accumulateur au lithium comprenant :

- au moins une électrode positive qui est une électrode telle que décrite ci-avant;

- au moins une électrode négative comprenant un matériau capable d'insérer et de désinsérer du lithium dans sa structure.

L'invention a également pour objet un procédé de fabrication d'une électrode comprenant:

- 5 a) la mise à disposition d'un collecteur de courant ;
b) le dépôt sur au moins une face du collecteur de courant d'au moins deux couches (1, 2, 3),

α) une première couche (1) étant en contact avec la face du collecteur de courant et comprenant un mélange d'au moins deux composés choisis
10 parmi :

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

15 - un composé ii) de formule $\text{Li}_x\text{M}_{2-x-y-z-w}\text{M}'_y\text{M}''_z\text{M}'''\text{O}_2$ (LMO2) où M, M', M'' et M''' sont choisis dans le groupe consistant en B, Mg, Al, Si, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb et Mo à la condition qu'au moins M ou M' ou M'' ou M''' soit choisi parmi Mn, Co, Ni, ou Fe ; M, M', M'' et M''' étant différents les uns des autres; et $0,8 \leq x \leq 1,4$; $0 \leq y \leq 0,5$; $0 \leq z \leq 0,5$; $0 \leq w \leq 0,2$ et $x+y+z+w < 2$;

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

25 β) une couche externe (2) comprenant une matière active comprenant au moins 90% d'un composé de formule $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-y}\text{M}_y\text{PO}_4$ (LFP) où M est choisi dans le groupe consistant en B, Mg, Al, Si, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb et Mo; et $0,8 \leq x \leq 1,2$; $0 \leq y \leq 0,6$.

30 BREVE DESCRIPTION DES FIGURES

La figure 1 représente une coupe schématique d'une électrode selon l'invention.

La figure 2 représente une coupe schématique d'une électrode selon un premier mode de réalisation de l'invention.

35 La figure 3 représente une coupe schématique d'une électrode selon un second mode de réalisation de l'invention.

La figure 4 représente une coupe schématique d'une électrode selon un troisième mode de réalisation de l'invention.

La figure 5 représente une coupe schématique d'une électrode selon un quatrième mode de réalisation de l'invention.

La figure 6 représente une coupe schématique d'une électrode selon un cinquième mode de réalisation de l'invention.

5 La figure 7 représente les résultats d'un test de cyclage à 40°C de trois accumulateurs au lithium comportant différentes électrodes positives ne faisant pas partie de l'invention et une même électrode négative à base de graphite:

A : électrode positive comprenant une seule couche dans laquelle la matière active consiste en LMP ;

10 B : électrode positive comprenant une seule couche dans laquelle la matière active consiste en LMO ;

C : électrode positive comprenant une seule couche dans laquelle la matière active consiste en un mélange de 80% de LMO et 20% de LMP.

15 La figure 8 représente les résultats d'un test de cyclage à 40°C de deux accumulateurs au lithium comportant différentes électrodes positives ne faisant pas partie de l'invention et une même électrode négative à base de graphite.

A : électrode positive comprenant une seule couche dans laquelle la matière active consiste en LMP ;

20 D : électrode positive comprenant une première couche dans laquelle la matière active consiste en LMP et une couche externe de LFP.

La figure 9 représente les résultats d'un test de cyclage à 40°C de deux accumulateurs au lithium comportant différentes électrodes positives ne faisant pas partie de l'invention et une même électrode négative à base de graphite:

25 B : électrode positive comprenant une seule couche dans laquelle la matière active consiste en LMO ;

E : électrode positive comprenant une première couche dans laquelle la matière active consiste en LMO et une couche externe de LFP.

30 La figure 10 représente les résultats d'un test de cyclage à 40°C de deux accumulateurs au lithium comportant différentes électrodes positives et une même électrode négative à base de graphite.

C: électrode positive hors de l'invention comprenant une seule couche dans laquelle la matière active consiste en un mélange de 80% de LMO et 20% de LMP ;

35 F : électrode positive selon l'invention comprenant une première couche dans laquelle la matière active consiste en un mélange de 80% de LMO et 20% de LMP et une couche externe de LFP.

La figure 11 représente les résultats d'un test de cyclage à 40°C de deux accumulateurs au lithium comportant différentes électrodes positives et une même électrode négative à base de graphite:

5 F : électrode positive selon l'invention comprenant une première couche dans laquelle la matière active consiste en un mélange de 80% de LMO et 20% de LMP et une couche externe de LFP.

H : électrode positive hors de l'invention comprenant une seule couche dans laquelle la matière active consiste en un mélange de LMO, de LMP et de LFP.

10 Bien entendu, la présente invention n'est pas limitée aux exemples et aux modes de réalisation décrits et représentés, mais elle est susceptible de nombreuses variantes accessibles à l'homme de l'art.

EXPOSE DE MODES DE REALISATION

Il va maintenant être décrit la structure de l'électrode positive objet de l'invention.

15 Le composé i) a pour formule $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y-z}\text{M}'_y\text{M}''_z\text{PO}_4$ (LMP), où M' et M'' sont différents l'un de l'autre et sont choisis dans le groupe consistant en B, Mg, Al, Si, Ca, Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb et Mo; avec $0,8 \leq x \leq 1,2$; $0 \leq y \leq 0,6$; $0 \leq z \leq 0,2$. Un exemple de ce composé est LiMnPO_4 .

Le composé i) peut présenter une ou plusieurs des caractéristiques suivantes:

- 20
- M' ou M'' est Fe ;
 - $x=1$;
 - y et/ou z sont inférieurs à 0,40.

Dans un mode de réalisation, y et/ou z sont inférieurs à 0,25.

25 Le composé ii) a pour formule $\text{Li}_x\text{M}_{2-x-y-z-w}\text{M}'_y\text{M}''_z\text{M}''''_w\text{O}_2$ (LMO2), où M, M', M'' et M'''' sont choisis dans le groupe consistant en B, Mg, Al, Si, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb et Mo à la condition que M ou M' ou M'' ou M'''' soit choisi parmi Mn, Co, Ni, ou Fe ; M, M', M'' et M'''' étant différents les uns des autres ; avec $0,8 \leq x \leq 1,4$; $0 \leq y \leq 0,5$; $0 \leq z \leq 0,5$; $0 \leq w \leq 0,2$ et $x+y+z+w < 2$. Des exemples de ce composé sont $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0,3}\text{Mn}_{0,5}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$ et $\text{Li}_{1,4}\text{Mn}_{0,4}\text{Ni}_{0,1}\text{Co}_{0,1}\text{O}_2$ dans lesquels Co, Ni et Mn peuvent être partiellement substitués par un ou plusieurs métaux de transition.

30

Le composé de iii) a pour formule $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y-z}\text{M}'_y\text{M}''_z\text{O}_4$ (LMO), où M' et M'' sont choisis dans le groupe consistant en B, Mg, Al, Si, Ca, Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb et Mo ; M' et M'' étant différents ; et $1 \leq x \leq 1,4$; $0 \leq y \leq 0,6$; $0 \leq z \leq 0,2$. Un exemple de ce composé est la spinelle LiMn_2O_4 .

35

Le composé iii) peut présenter une ou plusieurs des caractéristiques suivantes:

- M' ou M'' est Al ;

- $x=1$;
- y et/ou z sont inférieurs à 0,10.

Le composé de formule $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-y}\text{M}_y\text{PO}_4$ (LFP), où M est choisi dans le groupe consistant en B, Mg, Al, Si, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb et Mo ; et
5 $0,8 \leq x \leq 1,2$; $0 \leq y \leq 0,6$. Un exemple de ce composé est LiFePO_4 .

On réalise un empilement de couches sur au moins une des faces du collecteur de courant, cet empilement étant caractérisé en ce que le dépôt de la première couche, c'est-à-dire celle en contact direct avec la surface du collecteur de courant, comprend un mélange de deux composés choisis parmi LMO2, LMP et LMO et en ce que la dernière
10 couche déposée, c'est-à-dire la couche la plus éloignée du collecteur de courant, comprend comme matière active essentiellement LFP, c'est-à-dire au moins 90% en poids de LFP. La couche la plus éloignée du collecteur de courant sera appelée dans ce qui suit couche externe. La matière active de la dernière couche comprend de préférence au moins 95% en poids de LFP, de préférence encore au moins 99% en poids de LFP.

15 La figure 1 représente schématiquement la structure d'une telle électrode selon un mode de réalisation de l'invention. Cette structure montre de bas en haut :

- un collecteur de courant (4) ;
- un empilement de 2 couches (1, 2) disposé sur une face du collecteur de courant. La couche 1 est en contact direct avec la face supérieure du collecteur de courant. Elle
20 comprend un mélange d'au moins deux composés choisis parmi LMO, LMP et LMO2. La couche 2 forme une couche externe et comprend un composé de type LFP. Lorsque la couche 1 comprend un mélange de deux matières actives, ce mélange comprend, par rapport au poids total des matières actives, de préférence entre 10 et 90% de l'une des deux matières actives et de 90 à 10% de l'autre matière active. Les épaisseurs des couches 1 et 2
25 peuvent être identiques ou différentes. Sur la figure 1, l'empilement de couches n'est réalisé que sur la face supérieure du collecteur de courant. Néanmoins, il est entendu que l'invention ne se limite pas au dépôt d'un empilement sur seulement l'une des deux faces du collecteur de courant mais que l'empilement de couches peut être effectué sur chacune des deux faces du collecteur de courant.

30 La figure 2 représente un premier mode de réalisation dans lequel la couche 1 comprend un mélange de LMO et de LMP. De préférence, la couche 1 comprend, par rapport au poids total des matières actives, entre 70 à 90% de LMO et de 30 à 10% de LMP.

35 Dans un second mode de réalisation illustré à la figure 3, la première couche 1 comprend un mélange de LMO et de LMO2.

Dans un troisième mode de réalisation illustré à la figure 4, la première couche 1 comprend un mélange de LMP et de LMO2.

Il est possible de déposer entre la première couche 1 et la couche externe 2, une ou plusieurs couches intermédiaires 3, chaque couche intermédiaire comprenant généralement au moins un composé choisi parmi les composés LMO₂, LMP et LMO. Dans un quatrième mode de réalisation, une couche intermédiaire comprend au moins deux composés choisis

5 parmi LMO₂, LMP et LMO, tel que représenté à la figure 5. L'électrode représentée figure 5 comprend de bas en haut :

- un collecteur de courant (4) ;

- un empilement de 3 couches (1, 2, 3) disposé sur une face du collecteur de courant. La couche 1 est en contact direct avec la face supérieure du collecteur de courant. Elle comprend un mélange d'au moins deux composés choisis parmi LMO, LMP et LMO₂. La couche 3 repose sur la couche 1 et comprend un mélange d'au moins deux composés choisis parmi LMO, LMP et LMO₂, les composés de la couche 3 étant différents de ceux de la couche 1. La couche 2 repose sur la couche 3. La couche 2 forme une couche externe et comprend comme matière active essentiellement LFP.

10

Dans un cinquième mode de réalisation illustré figure 6, la couche 1 comprend un mélange de LMP et de LMO₂ ; la couche 3 comprend LMO ou LMP et la couche 2 forme une couche externe et comprend comme matière active essentiellement LFP.

15

Le nombre de couches intermédiaires disposées entre la première couche et la couche externe n'est pas limité. Il est possible de déposer une, deux, trois voire davantage de couches avant de déposer la couche externe. Dans le cas d'un dépôt d'un empilement de couches sur chacune des faces du collecteur de courant, les deux empilements sont généralement constitués des mêmes couches. On peut également envisager que les épaisseurs des couches de l'empilement situé sur une face diffèrent des épaisseurs des couches de l'empilement situé sur la face opposée.

20

Selon l'invention, le dépôt d'une couche est réalisé soit directement sur le collecteur de courant pour la première couche, soit sur une couche sous-jacente déjà formée pour les couches intermédiaires et la couche externe. Le terme "dépôt d'une couche" ne doit pas être compris ici comme correspondant à un enrobage des particules d'un composé par une couche d'un composé différent, comme par exemple lorsque des particules d'une matière active sont recouvertes d'une couche de carbone de manière à les rendre plus conductrices. Un tel enrobage est généralement réalisé au cours de la synthèse de la matière active alors que dans la présente invention, le dépôt d'une couche est pratiqué sur une couche sous-jacente déjà formée.

25

30

Il va maintenant être décrit le procédé de dépôt des couches successives sur au moins une des faces du collecteur de courant. On réalise l'empilement de couches en déposant une couche après l'autre. Le dépôt de chaque couche peut se faire par un procédé d'enduction. Dans ce procédé, on prépare une pâte en mélangeant la ou les matière(s)

35

active(s) avec généralement un liant, un composé conducteur électronique et un solvant organique. La pâte est déposée sur un feuillard métallique servant de collecteur de courant. Le dépôt de la pâte peut se faire soit sur l'une des faces du collecteur de courant seulement, soit simultanément sur les deux faces du collecteur de courant. On obtient alors une électrode que l'on sèche pour évaporer le solvant. On peut ensuite comprimer l'électrode au cours d'une étape de calandrage qui consiste à faire passer l'électrode entre deux rouleaux. L'étape de calandrage permet d'ajuster l'épaisseur de la couche déposée. Pour le dépôt des couches ultérieures, on répète les étapes de préparation d'une pâte, dépôt de cette pâte, séchage et calandrage. Le dépôt de chaque couche nécessite la préparation d'une pâte de composition donnée. Les couches déposées ont une épaisseur après calandrage généralement comprise entre 25µm et 300µm. L'épaisseur de la couche externe représente de préférence entre 5% et 30% de l'épaisseur de la première couche.

Le poids de la ou des matière(s) active(s) représente généralement de 80 à 96% en poids du poids de la pâte.

Le liant et le composé conducteur électronique représente chacun généralement de 2 à 10 % en poids du poids de la pâte.

Le collecteur de courant est de préférence un support conducteur bidimensionnel, comme un feuillard plein ou perforé, à base de carbone ou de métal, par exemple en nickel, acier, inox ou aluminium. Généralement, le collecteur de courant de l'électrode positive est en aluminium et son épaisseur est comprise entre 6 µm et 35 µm.

Le liant a pour fonction de renforcer la cohésion entre les particules de matière active ainsi que d'améliorer l'adhérence de la pâte au collecteur de courant. Le liant peut contenir un ou plusieurs des composants suivants : le polyfluorure de vinylidène (PVdF) et ses copolymères, le polytétrafluoroéthylène (PTFE), le polyacrylonitrile (PAN), le polyméthacrylate de méthyle ou de butyle, le polychlorure de vinyle (PVC), le polyvinylformal, les polyesters et les polyéthers blocs amides, les polymères de l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acrylamide, l'acide itaconique, l'acide sulfonique, les élastomères et les composés cellulosiques.

Parmi les élastomères utilisables, on peut citer les terpolymères éthylène / propylène / diène (EPDM), les copolymères styrène / butadiène (SBR), les copolymères acrylonitrile / butadiène (NBR), les copolymères bloc styrène / butadiène / styrène (SBS) ou styrène / acrylonitrile / styrène (SIS), les copolymères styrène / éthylène / butylène / styrène (SEBS), les terpolymères styrène / butadiène / vinylpyridine (SBVR), les polyuréthanes (PU), les néoprènes, les polyisobutylènes (PIB), les caoutchoucs butyle, et les mélanges de ceux-ci.

Le composé cellulosique peut être une carboxyméthylcellulose (CMC), une hydroxypropylméthylcellulose (HPMC), une hydroxypropylcellulose (HPC) ou une hydroxyéthylcellulose (HEC).

5 L'additif conducteur électronique est généralement choisi parmi du graphite, du noir de carbone, du noir d'acétylène, de la suie ou l'un de leurs mélanges.

La présente invention a encore pour objet un accumulateur au lithium comprenant une électrode positive telle que décrite précédemment. L'accumulateur selon l'invention comprend en outre au moins une électrode négative, au moins un séparateur et un électrolyte qui vont maintenant être décrits.

10 L'électrode négative est préparée de manière classique. Elle est constituée d'un support conducteur servant de collecteur de courant qui est revêtu d'une couche contenant la matière active et comprenant en outre un liant et un matériau conducteur. La matière active est capable d'insérer du lithium dans sa structure. Elle peut être choisie parmi les composés de lithium, un matériau carboné susceptible d'insérer du lithium dans sa structure
15 comme le graphite, le coke, le noir de carbone et le carbone vitreux, et un oxyde mixte de lithium et d'un métal de transition tel que le nickel, le cobalt ou le titane. Elle peut aussi contenir de l'étain, du silicium, des composés à base de carbone et de silicium, des composés à base de carbone et d'étain et des composés à base de carbone, d'étain et de silicium et un oxyde de titane tel que $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Elle peut comprendre du silicium dont la
20 surface est greffée par un groupe organique tel que décrit dans le document EP-A-2 242 129. Elle peut comprendre un matériau nanocomposite Si C tel que décrit dans le document FR-A-2 885 734. Les anodes utilisées peuvent aussi être constituées d'oxydes, nitrures ou phosphure de métaux de transition.

L'électrolyte est choisi parmi un électrolyte liquide non aqueux comportant un sel de
25 lithium dissous dans un solvant et un électrolyte polymère solide conducteur ionique des ions lithium, comme par exemple l'oxyde de polyéthylène (PEO).

Le sel de lithium est choisi parmi le perchlorate de lithium LiClO_4 , l'hexafluorophosphate de lithium LiPF_6 , le tétrafluoroborate de lithium LiBF_4 , le trifluorométhanesulfonate de lithium LiCF_3SO_3 , le bis(fluorosulfonyl)imide de lithium
30 $\text{Li}(\text{FSO}_2)_2\text{N}$ (LiFSI), le trifluorométhanesulfonimide de lithium $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ (LiTFSI), le trifluorométhanesulfoneméthide de lithium $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ (LiTFSM), le bisperfluoroéthylsulfonimide de lithium $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ (LiBETI), le 4,5-dicyano-2-(trifluorométhyl)imidazolide de lithium (LiTDI), le bis(oxalatoborate) de lithium (LiBOB), le tris(pentafluoroéthyl)trifluorophosphate de lithium $\text{LiPF}_3(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3$ (LiFAP)
35 et les mélanges des précédents.

De préférence, le solvant est un solvant ou un mélange de solvants choisi parmi les solvants organiques usuels notamment les carbonates cycliques saturés, les carbonates

cycliques insaturés, les carbonates non cycliques, les esters d'alkyle, comme les formiates, les acétates, les propionates ou les butyrates, les éthers, les lactones comme la gamma-butyrolactone, le bioxyde de tétrahydrothiofène, les solvants nitriles, et les mélanges de ceux-ci. Parmi les carbonates cycliques saturés, on peut citer par exemple le carbonate d'éthylène (EC), le carbonate de fluoroéthylène (FEC), le carbonate de propylène (PC), le carbonate de butylène (BC), et les mélanges de ceux-ci. Parmi les carbonates cycliques insaturés, on peut citer par exemple le carbonate de vinylène (VC), ses dérivés et les mélanges de ceux-ci. Parmi les carbonates non cycliques, on peut citer par exemple le carbonate de diméthyle (DMC), le carbonate de diéthyle (DEC), le carbonate de méthyle éthyle (EMC), le carbonate de dipropyle (DPC) et les mélanges de ceux-ci. Parmi les esters d'alkyle, on peut citer par exemple l'acétate de méthyle, l'acétate d'éthyle, le propionate de méthyle, le propionate d'éthyle, le propionate de butyle, le butyrate de méthyle, le butyrate d'éthyle, le butyrate de propyle et les mélanges de ceux-ci. Parmi les éthers, on peut citer par exemple l'éther de diméthyle (DME) ou de diéthyle (DEE), et les mélanges de ceux-ci.

Le séparateur peut être constitué d'une couche de polypropylène (PP), de polyéthylène (PE), de polytétrafluoroéthylène (PTFE), de polyacrylonitrile (PAN), de polyéthylène-téréphtalate (PET) ou d'un mélange de couches de différentes natures. Les polymères cités peuvent être revêtus d'une couche de céramique.

EXEMPLES

Les exemples suivants montrent d'une part que le dépôt d'une couche de LFP sur une couche d'un mélange de LMO et de LMP permet d'améliorer de manière significative la durée de vie en cyclage d'un accumulateur par rapport à un accumulateur dont l'électrode positive comprend une couche d'un mélange de LMO et de LMP, non revêtue de LFP. Ils démontrent d'autre part l'existence d'un effet de synergie entre le mélange constitué de LMO et LMP et la couche de LFP.

Dans les exemples ci-dessous, l'électrode positive comprend un support collecteur de courant qui est un feuillard d'aluminium de 20 microns d'épaisseur. On dépose par enduction les couches sur le collecteur de courant. Chaque couche déposée est constituée d'une pâte comprenant 91% d'une ou plusieurs matières actives, 4% en poids de polyfluorure de vinylidène (PVdF) par rapport au poids de la pâte, 5% en poids de noir de carbone et graphite par rapport au poids de la pâte. Lorsque l'électrode comprend une couche externe de LFP comme dans les exemples D, E et F, le poids de LFP représente 10% du poids du mélange du ou des matières actives de la couche sous-jacente.

L'électrode négative comprend un support collecteur de courant qui est un feuillard de cuivre de 12 microns d'épaisseur. Une pâte constituée d'un mélange de particules de graphite, de carboxyméthylcellulose et d'un polymère de butadiène-styrène est déposée

par enduction sur une des faces du collecteur de courant. Le poids du mélange de carboxyméthylcellulose et du polymère de butadiène-styrène représente environ 3% du poids de la pâte.

Le séparateur utilisé comprend du polypropylène et du polyéthylène.

5 L'électrolyte est un sel de lithium dissous dans un solvant comprenant du carbonate de propylène, du carbonate de diméthyle et du carbonate d'éthylène.

Exemple 1) Effet du mélange $\text{LiMn}_{1,92}\text{Al}_{0,08}\text{O}_4$ (LMO) + $\text{LiFe}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{PO}_4$ (LMP) sur la durée de vie en cyclage :

10 Des accumulateurs comportant différentes électrodes positives hors de l'invention et une même électrode négative à base de graphite ont été fabriqués. L'accumulateur A comprend une électrode positive dans laquelle la matière active est $\text{LiFe}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{PO}_4$. L'accumulateur B comprend une électrode positive dans laquelle la matière active est $\text{LiMn}_{1,92}\text{Al}_{0,08}\text{O}_4$. L'accumulateur C comprend une électrode positive dans laquelle la
15 matière active est un mélange constitué de 80% de $\text{LiMn}_{1,92}\text{Al}_{0,08}\text{O}_4$ et 20% de $\text{LiFe}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{PO}_4$.

Les accumulateurs A, B et C ont été soumis à un test de cyclage à 40°C comprenant une succession de cycles de charge-décharge de l'accumulateur. La charge est effectuée à un courant de C/(20) jusqu'à atteindre une tension de 4,2 V. La décharge est effectuée à un
20 courant de C/20.

La figure 7 représente le pourcentage de capacité restituée pour chacun des accumulateurs en fonction du nombre d'heures de cyclage. Cette figure montre que l'accumulateur B dont l'électrode positive contient $\text{LiMn}_{1,92}\text{Al}_{0,08}\text{O}_4$ présente de meilleures performances en cyclage que l'accumulateur A dont l'électrode positive contient
25 $\text{LiFe}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{PO}_4$. En effet, la perte de capacité de l'accumulateur B est de 30% après 1700 heures de cyclage alors que la perte de capacité de l'accumulateur A est aussi de 30%, mais après seulement 150 heures de cyclage. L'accumulateur C présente une perte de capacité intermédiaire entre celle de l'accumulateur A et celle de l'accumulateur B.

Exemple 2) : Effet de la présence d'une couche externe de LiFePO_4 (LFP) sur la
30 durée de vie en cyclage

Des accumulateurs comportant différentes électrodes positives hors de l'invention et une même électrode négative à base de graphite ont été fabriqués.

Les accumulateurs A et B sont tels que décrits dans l'exemple 1.

L'accumulateur D diffère de l'accumulateur A en ce que la couche comprenant
35 $\text{LiFe}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{PO}_4$ en contact avec le collecteur de courant est recouverte par une couche comprenant LiFePO_4 .

L'accumulateur E diffère de l'accumulateur B en ce que la couche comprenant $\text{LiMn}_{1,92}\text{Al}_{0,08}\text{O}_4$ en contact avec le collecteur de courant est recouverte par une couche comprenant LiFePO_4 .

5 Les accumulateurs D et E ont été soumis à un test de cyclage à 40°C tel que décrit dans l'exemple 1 et la capacité restituée au cours du cyclage a été comparée à celles restituées pour les accumulateurs A et B respectivement.

La figure 8 représente le pourcentage de capacité restituée pour les accumulateurs A et D en fonction du nombre d'heures de cyclage. Cette figure montre que la capacité restituée par l'accumulateur D est supérieure à celle restituée par l'accumulateur A. En effet, la perte de capacité de l'accumulateur D est de 30% après 600 heures de cyclage alors que la perte de capacité de l'accumulateur A est aussi de 30% mais après seulement 150 heures de cyclage.

La figure 9 représente le pourcentage de capacité restituée pour les accumulateurs B et E en fonction du nombre d'heures de cyclage. Cette figure montre que la capacité restituée par l'accumulateur E est supérieure à celle restituée par l'accumulateur B. En effet, après 1700 heures de cyclage, la capacité restituée de l'accumulateur E est d'environ 95% alors que celle de l'accumulateur B n'est que de 70%.

Ceci démontre donc l'effet bénéfique sur la durée de vie en cyclage procuré par la présence d'une couche de LiFePO_4 .

20 Exemple 3 : Effet synergétique du mélange $\text{LiFe}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{PO}_4$ (LMP) + $\text{LiMn}_{1,92}\text{Al}_{0,08}\text{O}_4$ (LMO) sur la durée de vie en cyclage.

Des accumulateurs comportant différentes électrodes positives et une même électrode négative à base de graphite ont été fabriqués.

L'accumulateur C est tel que décrit dans l'exemple 1.

25 L'accumulateur F possède une électrode positive selon l'invention. Celle-ci diffère de celle de l'accumulateur C en ce que la couche comprenant un mélange de $\text{LiFe}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{PO}_4$ et de $\text{LiMn}_{1,92}\text{Al}_{0,08}\text{O}_4$ en contact avec le collecteur de courant est recouverte par une couche comprenant LiFePO_4 .

La figure 10 représente le pourcentage de capacité restituée pour les accumulateurs C et F en fonction du nombre d'heures de cyclage. Cette figure montre que la capacité restituée par l'accumulateur F est nettement supérieure à celle restituée par l'accumulateur C. En effet, la perte de capacité de l'accumulateur F est négligeable après 1700 heures de cyclage, alors que la perte de capacité de l'accumulateur C est d'environ 40% pour une même durée de cyclage.

35 On remarque d'autre part que la capacité restituée de l'accumulateur F augmente dès le début du cyclage et atteint progressivement sa valeur maximale de 110% après plusieurs cycles d'entraînement (correspondant à environ 800 heures de cycles). Au contraire, les

accumulateurs A, B, C, D et E comprenant une électrode hors de l'invention montrent une baisse de la capacité restituée dès les premiers cycles.

Le Tableau 1 ci-dessous récapitule les différentes pertes de capacité mesurées pour les accumulateurs A, B, C, D, E et F après 100 heures de cyclage.

5

Matière active	sans couche externe de LiFePO ₄	avec couche externe de LiFePO ₄
LiMn _{1,92} Al _{0,08} O ₄	accumulateur B* : -1,88 % (-)	accumulateur E* : -0,25 % (+)
LiFe _{0,2} Mn _{0,8} PO ₄	accumulateur A* : -14,60 % (- -)	accumulateur D* : -3,75 % (- -)
80 % LiMn _{1,92} Al _{0,08} O ₄ + 20 % LiFe _{0,2} Mn _{0,8} PO ₄	accumulateur C* : -2,04 % (- -)	accumulateur F** : ~ 0 % (+ + +)

* hors invention

** selon l'invention

Tableau 1

10 Ces résultats montrent l'effet de synergie apporté par le mélange des matières actives LiMn_{1,92}Al_{0,08}O₄ et LiFePO₄ avec la couche externe comprenant LiFePO₄. En effet, sachant d'une part que l'accumulateur E comprenant une électrode positive comprenant une couche de LiMn_{1,92}Al_{0,08}O₄ recouverte de LiFePO₄ présente une perte de capacité de -0,25 % et d'autre part que l'accumulateur D comprenant une électrode positive comprenant une couche de LiFe_{0,2}Mn_{0,8}PO₄ recouverte de LiFePO₄ présente une perte de capacité de -3,75 %
15 %, on s'attendrait à ce qu'un accumulateur comprenant une électrode positive comprenant une couche constituée d'un mélange de 80 % LiMn_{1,92}Al_{0,08}O₄ et 20 % LiFe_{0,2}Mn_{0,8}PO₄ recouverte de LiFePO₄ présente une perte de capacité comprise entre -3,75 % et -0,25 %. Or, on constate qu'en réalité, la perte de capacité d'un tel accumulateur (accumulateur F) est d'environ 0 %, soit en dehors de la gamme comprise entre -3,75% et -0,25%. Ceci
20 prouve que l'utilisation du mélange de LiMn_{1,92}Al_{0,08}O₄ et LiFe_{0,2}Mn_{0,8}PO₄ permet d'amplifier l'effet bénéfique du revêtement de LiFePO₄.

Exemple 4: Effet de LiFePO₄ selon qu'il est utilisé en mélange avec deux autres matières actives dans la couche en contact avec le collecteur de courant ou dans la couche externe.

25 Des accumulateurs comportant différentes électrodes positives et une même électrode négative à base de graphite ont été fabriqués.

L'accumulateur F est tel que décrit dans l'exemple 3.

L'accumulateur H diffère de l'accumulateur F en ce que l'électrode ne comprend pas de couche externe LiFePO₄. LiFePO₄ est mélangé à LiMn_{1,92}Al_{0,08}O₄ et LiFe_{0,2}Mn_{0,8}PO₄ et
30 le mélange est utilisé pour former la couche en contact avec le collecteur de courant.

La figure 11 représente le pourcentage de capacité restituée pour les accumulateurs F et H en fonction du nombre d'heures de cyclage. Cette figure montre que la capacité restituée par l'accumulateur F est nettement supérieure à celle restituée par l'accumulateur H. En effet, la perte de capacité de l'accumulateur F est négligeable après 1700 heures de cyclage, alors que la perte de capacité de l'accumulateur H est d'environ 10 % pour une même durée de cyclage.

Un simple mélange des trois matières actives $\text{LiMn}_{1,92}\text{Al}_{0,08}\text{O}_4$, $\text{LiFe}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{PO}_4$ et LiFePO_4 ne permet pas d'obtenir une amélioration de la durée de vie en cyclage aussi importante que celle obtenue lorsque LiFePO_4 est utilisé dans la couche externe.

L'exemple 3 montre que lorsque l'électrode selon l'invention est utilisée comme électrode positive d'un accumulateur au lithium, celui-ci présente une excellente durée de vie en cyclage. En outre, l'électrode selon l'invention offre également les avantages suivants :

- elle permet d'utiliser des matières actives du type LMO, LFP et LMP qui présentent une meilleure stabilité thermique que les matières actives de type LMO2. Les accumulateurs selon l'invention offrent donc une sécurité d'utilisation accrue en comparaison avec ceux dont l'électrode contient comme matière active positive des composés de type LMO2.

- l'association de LMO avec LMP permet de compenser le fonctionnement médiocre à froid ou à température ambiante de LMP lorsqu'il est utilisé seul.

- la résistivité d'une électrode comprenant comme matière active un mélange de LMP et de LMO est inférieure à celle d'une électrode comprenant uniquement LMP ou LFP comme matière active.

- elle permet de maintenir bas le prix de fabrication d'une électrode positive d'accumulateur au lithium, les matières actives de type LMO, LMP et LFP étant moins coûteuses que celles du type LMO2.

REVENDICATIONS

1. Electrode comprenant :
- a) un collecteur de courant (4):
- 5 b) un empilement d'au moins deux couches (1, 2, 3) disposé sur au moins une face du collecteur de courant, dans lequel
- α) une première couche (1) est en contact avec la face du collecteur de courant et comprend un mélange d'au moins deux composés choisis parmi :
- 10 - un composé i) de formule $Li_xMn_{1-y-z}M'_yM''_zPO_4$ où M' et M'' sont choisis dans le groupe consistant en B, Mg, Al, Si, Ca, Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb et Mo ; M' et M'' étant différents l'un de l'autre ; et $0,8 \leq x \leq 1,2$; $0 \leq y \leq 0,6$; $0 \leq z \leq 0,2$;
- 15 - un composé ii) de formule $Li_xM_{2-x-y-z-w}M'_yM''_zM'''_wO_2$ où M, M', M'' et M''' sont choisis dans le groupe consistant en B, Mg, Al, Si, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb et Mo à la condition qu'au moins M ou M' ou M'' ou M''' soit choisi parmi Mn, Co, Ni, ou Fe ; M, M', M'' et M''' étant différents les uns des autres; et $0,8 \leq x \leq 1,4$; $0 \leq y \leq 0,5$; $0 \leq z \leq 0,5$; $0 \leq w \leq 0,2$ et $x+y+z+w < 2$;
- 20 - un composé iii) de formule $Li_xMn_{2-y-z}M'_yM''_zO_4$ où M' et M'' sont choisis dans le groupe consistant en B, Mg, Al, Si, Ca, Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb et Mo ; M' et M'' étant différents l'un de l'autre; et $1 \leq x \leq 1,4$; $0 \leq y \leq 0,6$; $0 \leq z \leq 0,2$;
- 25 β) une couche externe (2) comprenant une matière active comprenant au moins 90% d'un composé de formule $Li_xFe_{1-y}M_yPO_4$ où M est choisi dans le groupe consistant en B, Mg, Al, Si, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb et Mo ; et $0,8 \leq x \leq 1,2$; $0 \leq y \leq 0,6$.
2. Electrode selon la revendication 1, comprenant entre la première et la couche externe, au moins une couche intermédiaire (3) comprenant au moins un composé choisi
- 30 parmi les composés i), ii) et iii).
3. Electrode selon la revendication 2, dans laquelle la couche intermédiaire comprend un mélange d'au moins deux composés choisis parmi les composés i), ii) et iii).
- 35 4. Electrode selon l'une des revendications 1 à 3, dans laquelle la première couche comprend un mélange des composés i) et iii).

5. Electrode selon la revendication 4, dans laquelle M' ou M'' du composé i) est Fe.
6. Electrode selon l'une des revendications 4 et 5, dans laquelle y et/ou z sont inférieurs à 0,40.
- 5
7. Electrode selon l'une des revendications 4 à 6, dans laquelle M' ou M'' du composé iii) est Al.
8. Electrode selon la revendication 7, dans laquelle y et/ou z du composé iii) sont inférieurs à 0,10.
- 10
9. Electrode selon l'une des revendications 4 à 8, dans laquelle le pourcentage massique du composé i) est compris entre 10% et 90% et le pourcentage massique du composé iii) est compris entre 90% et 10% du poids de la première couche.
- 15
10. Electrode selon la revendication 9, dans laquelle le pourcentage massique du composé i) est compris entre 10% et 30% et le pourcentage massique du composé iii) est compris entre 90% et 70% du poids de la première couche.
- 20
11. Electrode selon l'une des revendications 1 à 3, dans laquelle la première couche comprend un mélange des composés ii) et iii).
12. Electrode selon la revendication 11, dans laquelle le pourcentage massique du composé ii) est compris entre 10% et 90% et le pourcentage massique du composé iii) est compris entre 90% et 10% du poids de la première couche.
- 25
13. Electrode selon l'une des revendications 1 à 3, dans laquelle la première couche comprend un mélange des composés i) et ii).
- 30
14. Electrode selon la revendication 13, dans laquelle le pourcentage massique du composé i) est compris entre 10% et 90% et le pourcentage massique du composé ii) est compris entre 90% et 10% du poids de la première couche.
- 35
15. Electrode selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle le pourcentage en poids de la couche externe est inférieur à 20% du poids de la première couche, de préférence inférieur à 10%, de préférence encore inférieur à 5%.

16. Electrode selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle chaque face du collecteur de courant est recouverte d'un empilement desdites au moins deux couches.

17. Accumulateur au lithium comprenant :

- 5 - au moins une électrode positive qui est une électrode selon l'une des revendications précédentes ;
 - au moins une électrode négative comprenant un matériau capable d'insérer et de désinsérer du lithium dans sa structure.

10 18. Procédé de fabrication d'une électrode comprenant:

a) la mise à disposition d'un collecteur de courant ;

b) le dépôt sur au moins une face du collecteur de courant d'au moins deux couches (1, 2, 3),

α) une première couche (1) étant en contact avec la face du collecteur de courant et comprenant un mélange d'au moins deux composés choisis parmi :

- un composé i) de formule $Li_xMn_{1-y-z}M'_yM''_zPO_4$ où M' et M'' sont choisis dans le groupe consistant en B, Mg, Al, Si, Ca, Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb et Mo ; M' et M'' étant différents l'un de l'autre; et $0,8 \leq x \leq 1,2$; $0 \leq y \leq 0,6$; $0 \leq z \leq 0,2$;

20 - un composé ii) de formule $Li_xM_{2-x-y-z-w}M'_yM''_zM'''_wO_2$ où M, M', M'' et M''' sont choisis dans le groupe consistant en B, Mg, Al, Si, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb et Mo à la condition qu'au moins M ou M' ou M'' ou M''' soit choisi parmi Mn, Co, Ni, ou Fe ; M, M', M'' et M''' étant différents les uns des autres; et $0,8 \leq x \leq 1,4$; $0 \leq y \leq 0,5$; $0 \leq z \leq 0,5$; $0 \leq w \leq 0,2$ et $x+y+z+w < 2$;

25 - un composé iii) de formule $Li_xMn_{2-y-z}M'_yM''_zO_4$ où M' et M'' sont choisis dans le groupe consistant en B, Mg, Al, Si, Ca, Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb et Mo ; M' et M'' étant différents l'un de l'autre; et $1 \leq x \leq 1,4$; $0 \leq y \leq 0,6$; $0 \leq z \leq 0,2$;

30 β) une couche externe (2) comprenant une matière active comprenant au moins 90% d'un composé de formule $Li_xFe_{1-y}M_yPO_4$ où M est choisi dans le groupe consistant en B, Mg, Al, Si, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb et Mo; et $0,8 \leq x \leq 1,2$; $0 \leq y \leq 0,6$.

35

1/7

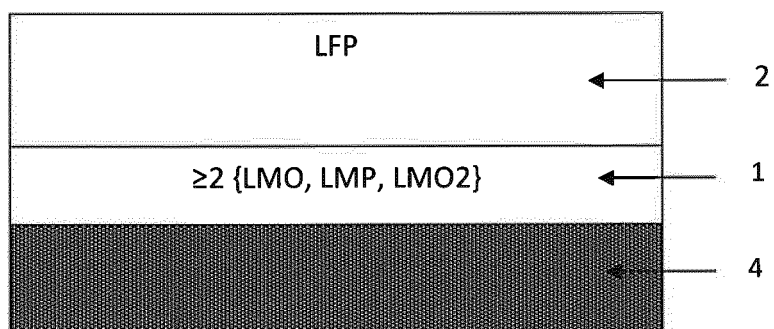


Figure 1

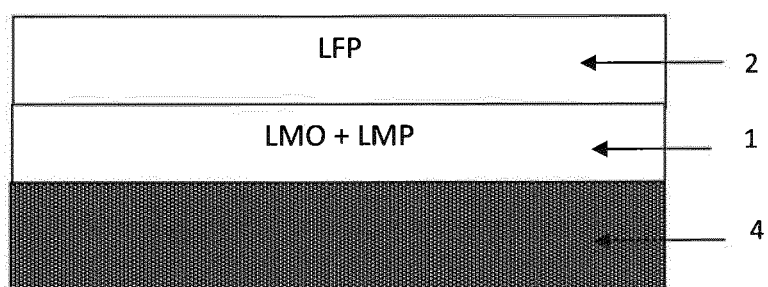


Figure 2

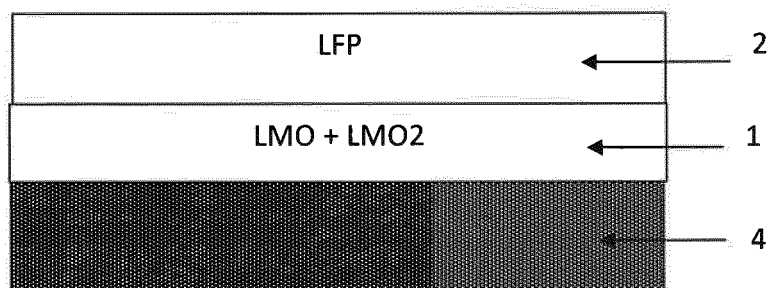


Figure 3

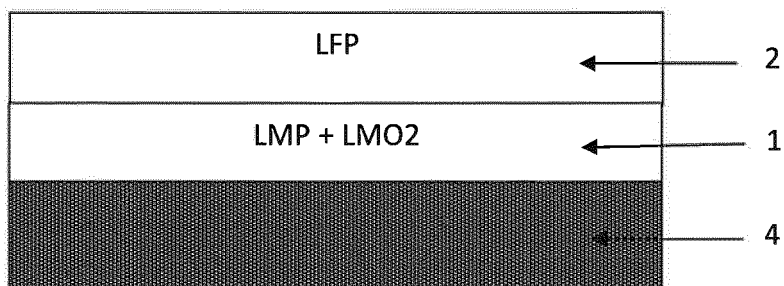


Figure 4

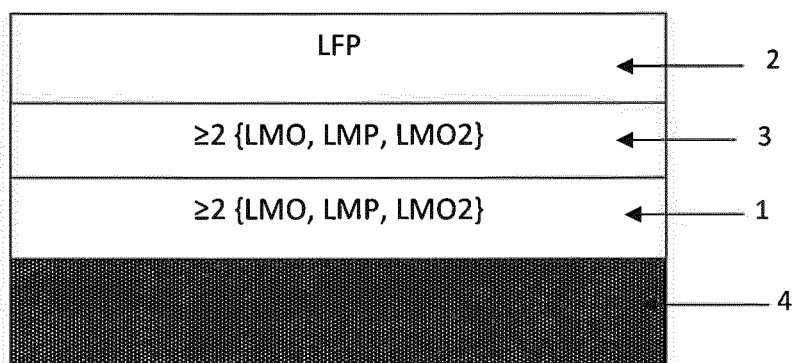


Figure 5

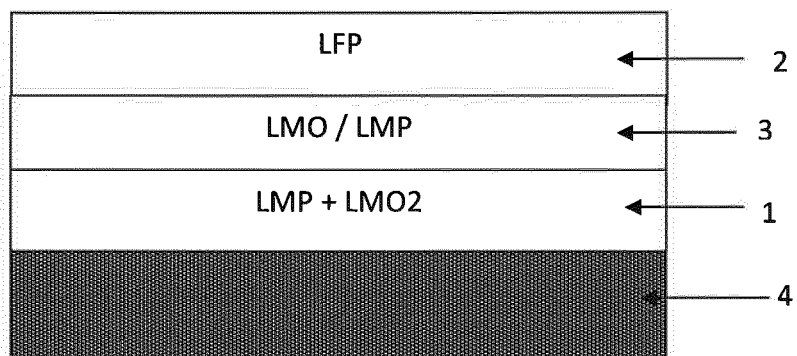


Figure 6

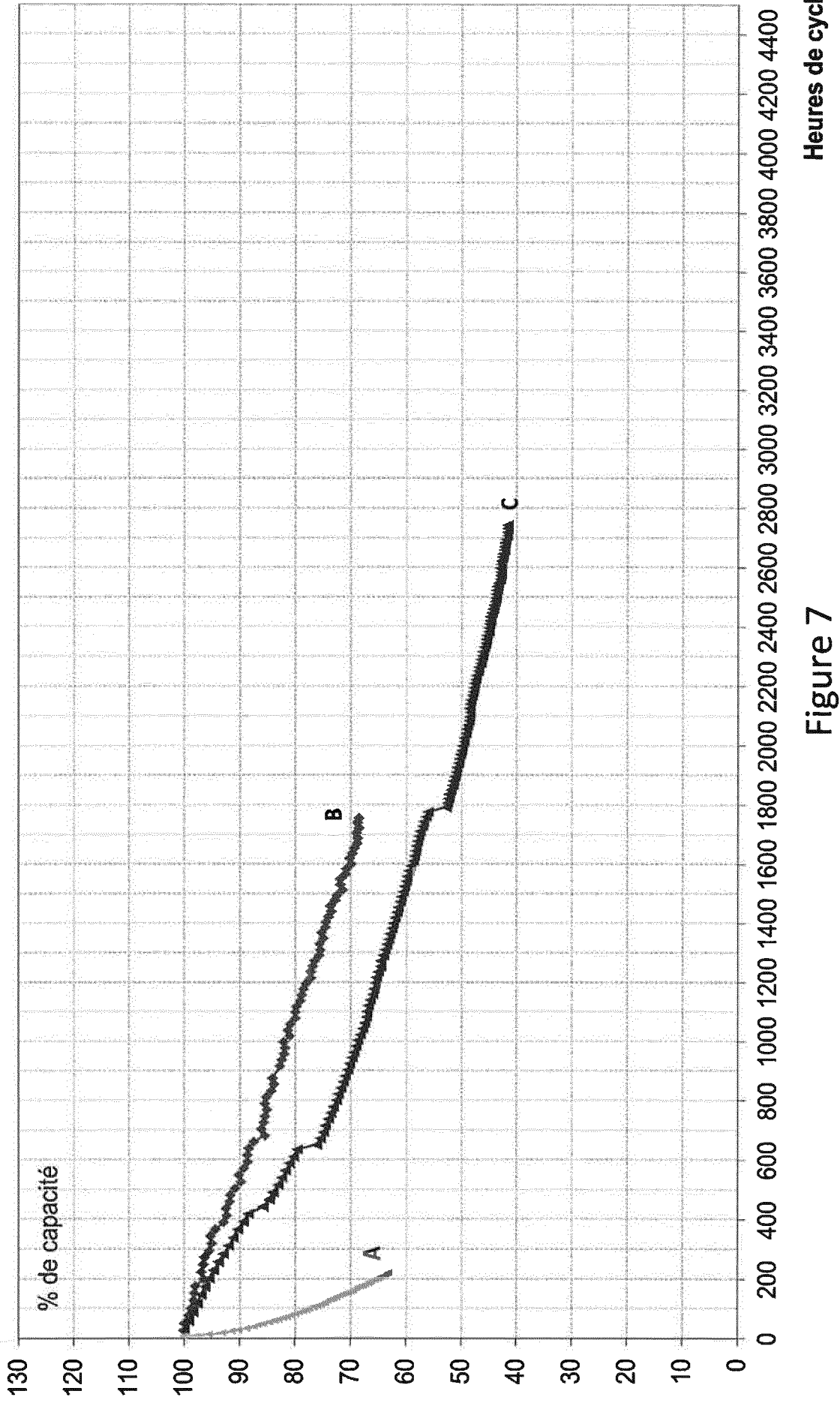


Figure 7

Heures de cyclage

4/7

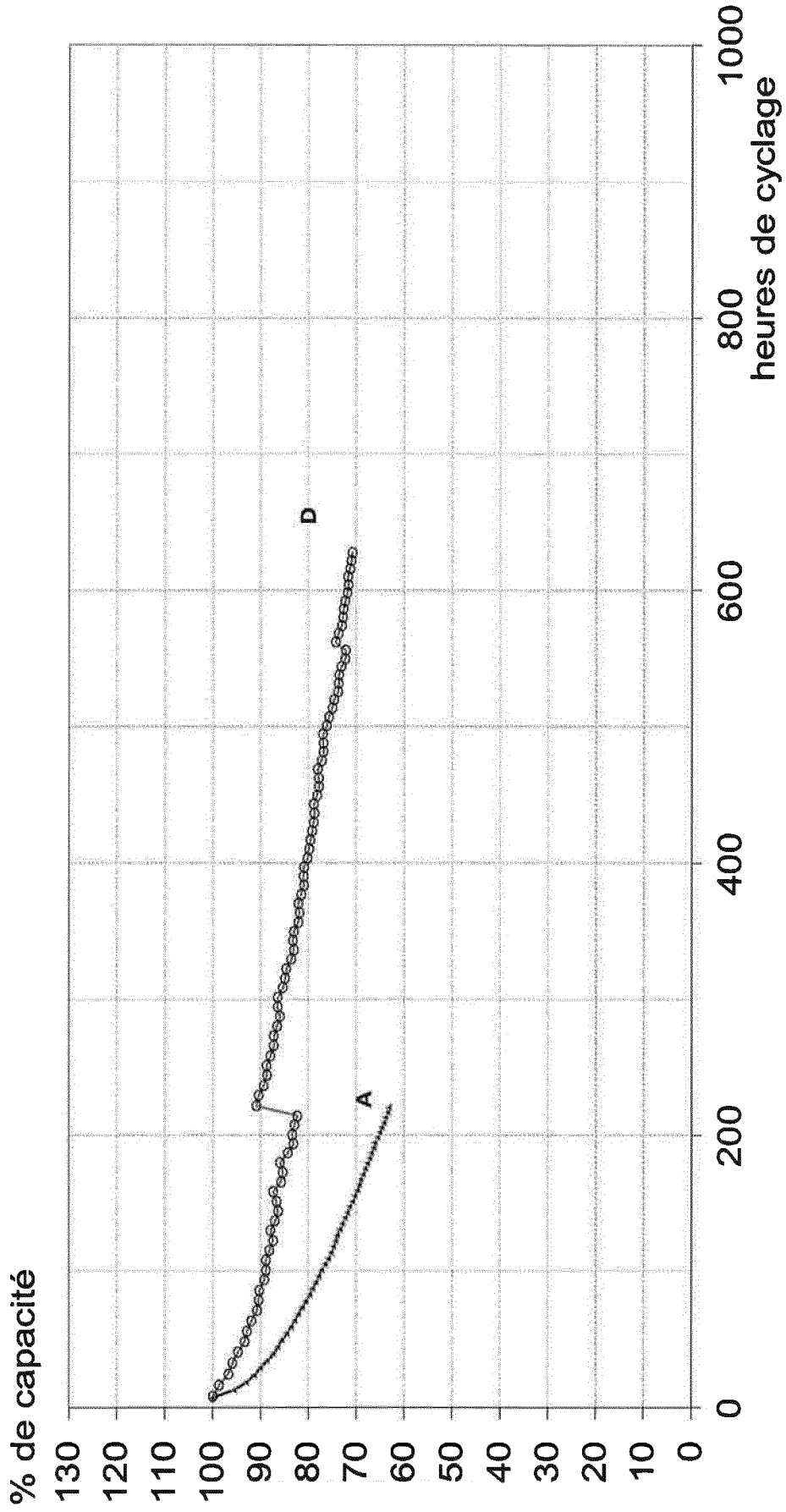


Figure 8

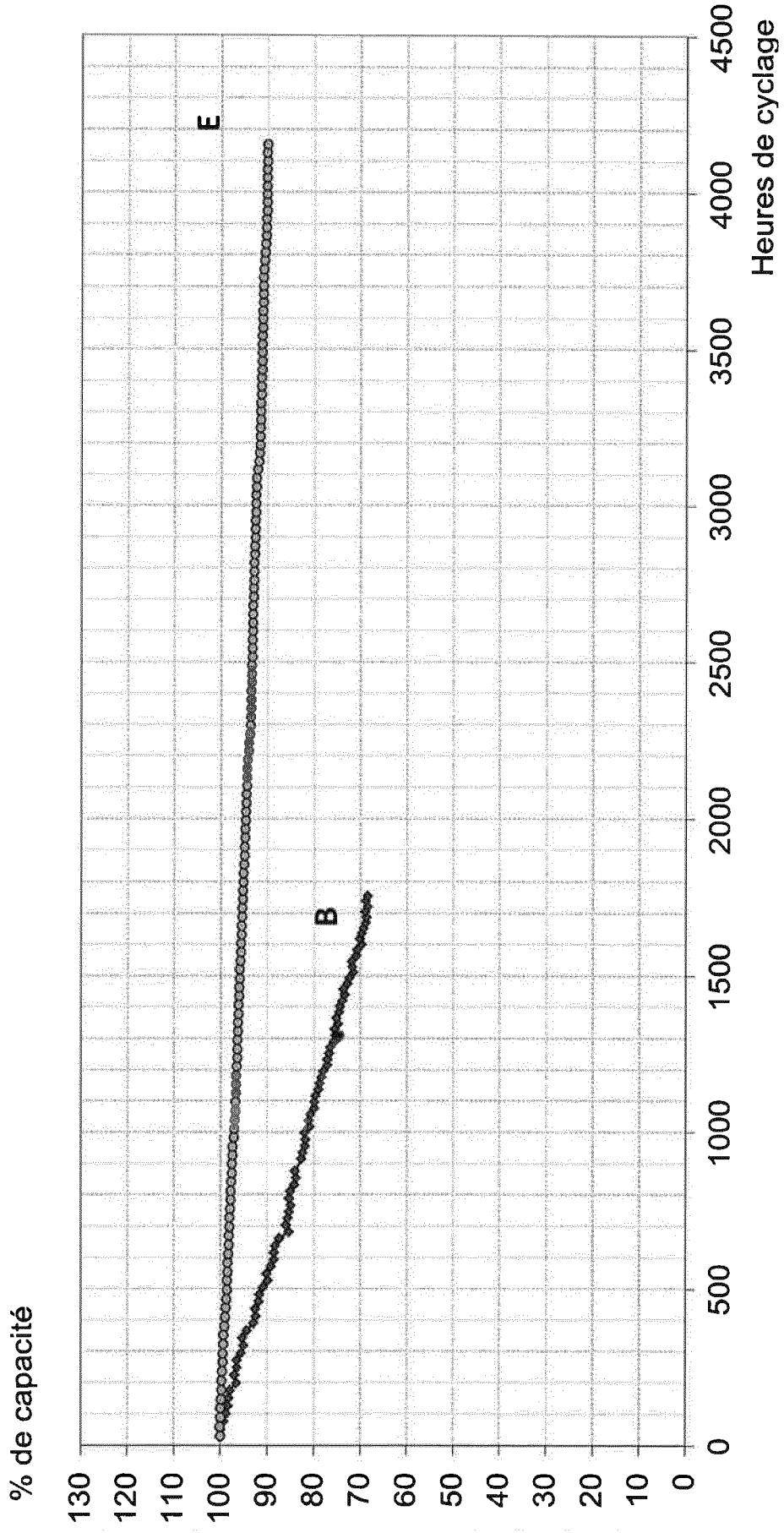


Figure 9

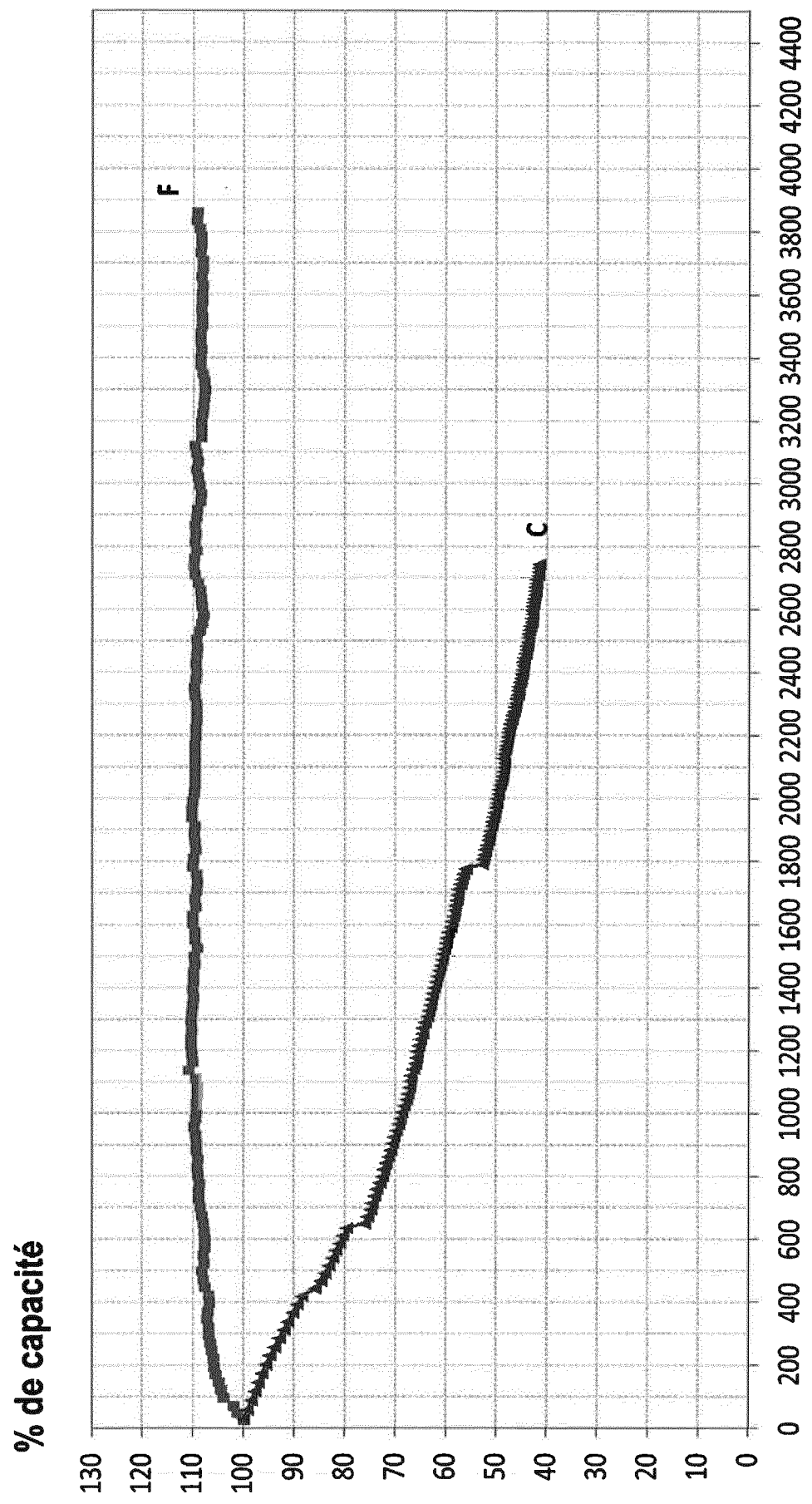


Figure 10

Heures de cyclage

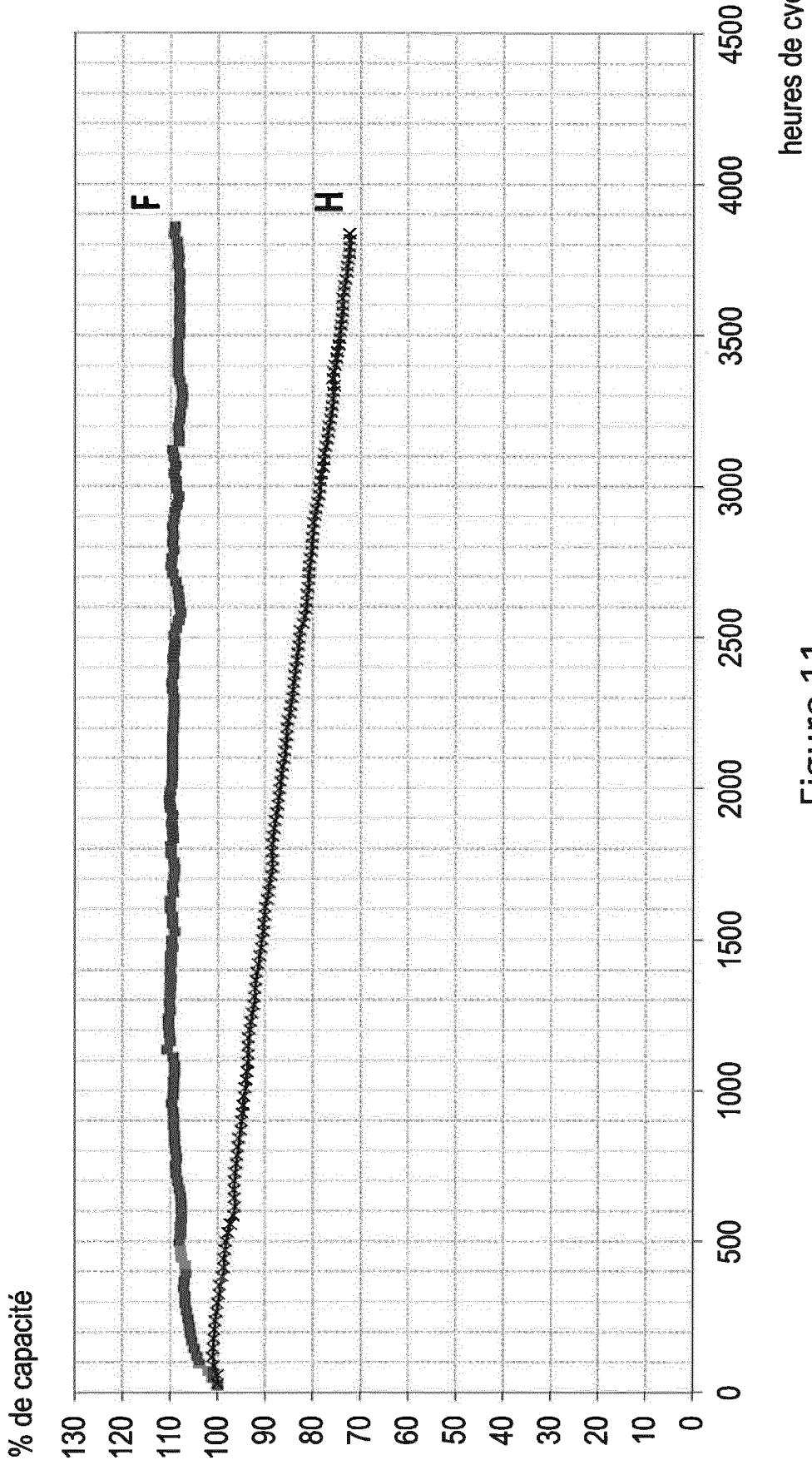


Figure 11



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

N° d'enregistrement
national

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

FA 776074
FR 1262771

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X A	CA 2 535 064 A1 (HYDRO QUEBEC) 1 août 2007 (2007-08-01) * page 2, ligne 39-46 * * page 6, ligne 12 - page 9, ligne 44 * * page 10, ligne 37-45 * * page 11, ligne 40 - page 13, ligne 5 * * figure 2 * * revendications 1, 2, 9, 12, 13, 34, 68, 83, 84 *	1,11,17, 18 2-10, 12-16	H01M4/131 H01M4/485 H01M10/052
A	----- US 2009/253043 A1 (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 8 octobre 2009 (2009-10-08) * alinéa [0007] - alinéa [0009] * * exemples 1-3; tableau 1 * * revendications 1-3, 6, 7, 16-18, 20 *	1-18	
A	----- US 2006/099495 A1 (SONY CORP.) 11 mai 2006 (2006-05-11) * alinéa [0008] - alinéa [0010] * * alinéa [0021] - alinéa [0024] * * exemples 1-3; tableau 1 * * revendications 1, 2, 5-7, 10 *	1-18	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
A	----- US 2007/015058 A1 (MATSUSHITA ELECTRIC IND. CO., LTD.; PANASONIC CORP.) 18 janvier 2007 (2007-01-18) * alinéa [0013] * * alinéa [0023] - alinéa [0026]; figure 1 * * alinéa [0030] - alinéa [0032] * * alinéa [0037] * * alinéa [0040] - alinéa [0045] * * revendications 1, 4-11 * ----- <div style="text-align: right;">-/--</div>	1-18	H01M
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
9 août 2013		Masson, Jean-Pierre	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

1

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)



**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 776074
FR 1262771

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A	EP 1 619 733 A1 (SANYO ELECTRIC CO., LTD.) 25 janvier 2006 (2006-01-25) * alinéa [0011] - alinéa [0012] * * alinéa [0023] - alinéa [0038] * * exemples A4-A6; tableau 2 * * exemple D4; tableau 5 * * revendications 1, 3-7, 10 * -----	1-18	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
		Date d'achèvement de la recherche	Examineur
		9 août 2013	Masson, Jean-Pierre
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			

1

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1262771 FA 776074**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 09-08-2013

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
CA 2535064	A1	01-08-2007	CA 2535064 A1	01-08-2007
			CA 2640173 A1	09-08-2007
			CN 101378897 A	04-03-2009
			EP 1984175 A1	29-10-2008
			JP 2009525568 A	09-07-2009
			KR 20080091499 A	13-10-2008
			US 2009301866 A1	10-12-2009
			WO 2007087714 A1	09-08-2007

US 2009253043	A1	08-10-2009	KR 20090106841 A	12-10-2009
			US 2009253043 A1	08-10-2009

US 2006099495	A1	11-05-2006	CN 1964101 A	16-05-2007
			JP 2006134770 A	25-05-2006
			KR 20060052499 A	19-05-2006
			TW 200631219 A	01-09-2006
			US 2006099495 A1	11-05-2006

US 2007015058	A1	18-01-2007	CN 1897331 A	17-01-2007
			KR 20070009447 A	18-01-2007
			US 2007015058 A1	18-01-2007

EP 1619733	A1	25-01-2006	EP 1619733 A1	25-01-2006
			JP 4999292 B2	15-08-2012
			JP 2007026676 A	01-02-2007
			KR 20060053980 A	22-05-2006
			US 2006019151 A1	26-01-2006
