

12

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 24.05.22.

30 Priorité :

43 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 01.12.23 Bulletin 23/48.

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 :

○ Demande(s) d'extension :

71 Demandeur(s) : SAFT SAS — FR.

72 Inventeur(s) : CASTILLO Adriana, JORDY Christian
et BARRERAS URUCHURTU Jesus Alberto.

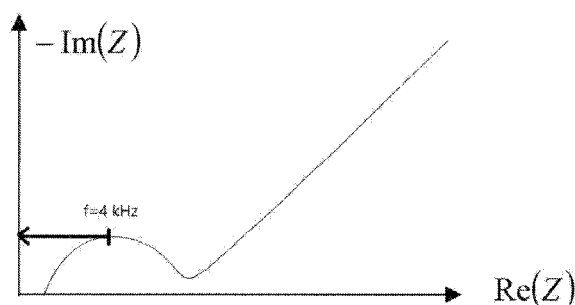
73 Titulaire(s) : SAFT SAS.

74 Mandataire(s) : Cabinet HIRSCH & ASSOCIES.

54 Electrode négative pour élément électrochimique primaire au lithium.

57 Une électrode (2) comprenant une feuille constituée de lithium ou d'un alliage de lithium revêtue sur au moins l'une de ses faces d'un revêtement (5) comprenant au moins un composé susceptible de se lithier à un potentiel compris entre 0 et 1 V par rapport à Li⁺/Li, caractérisée par une surface électrochimiquement active S allant de 100 à 1700 cm² par cm² de lithium ou d'alliage de lithium, la surface électrochimiquement active étant définie par la relation $S = 1 + SBET \propto \text{grammage de l'électrode}$ où :- SBET (cm²/g) est la surface BET du composé susceptible de se lithier à un potentiel compris entre 0 et 1 V par rapport à Li⁺/Li;- le grammage de l'électrode (g/cm²) est la masse de composé susceptible de se lithier à un potentiel compris entre 0 et 1 V par rapport à Li⁺/Li déposé par cm² de lithium ou d'alliage de lithium.

Figure d'abrégé : Figure 1



Description

Titre de l'invention : Electrode négative pour élément électrochimique primaire au lithium

Domaine technique de l'invention

[0001] Le domaine technique de l'invention est celui des éléments électrochimiques primaires au lithium, en particulier celui des électrodes négatives (anodes) utilisées dans de tels éléments. Le domaine technique est aussi celui des procédés de préparation d'électrodes négatives pour des éléments électrochimiques primaires au lithium.

Contexte de l'invention

[0002] Les termes « élément » ou « élément électrochimique » seront utilisés de manière interchangeable dans ce qui suit. Le terme « primaire » désigne un élément électrochimique non rechargeable, encore appelé par le terme de pile, par opposition au terme « secondaire » qui désigne un élément électrochimique rechargeable, encore appelé accumulateur.

[0003] La famille des éléments électrochimiques primaires au lithium comprend les éléments dont la matière active positive est liquide et ceux dont la matière active positive est solide. Parmi les éléments dont la matière active positive est solide, on peut citer les éléments de type Li/MnO_2 et Li/CF_x . Dans ces éléments, l'électrode négative est en lithium métallique ou en alliage de lithium. La matière active de l'électrode positive est constituée de MnO_2 ou de CF_x . Lors de la décharge de l'élément, $\text{Mn}^{\text{IV}}\text{O}_2$ à l'électrode positive se transforme en $\text{LiMn}^{\text{III}}\text{O}_2$. CF_x se transforme en carbone. A l'électrode négative, il se produit l'oxydation du lithium métallique en ions lithium. Les solvants organiques utilisés peuvent être des carbonates (tels que le carbonate de propylène par exemple) et/ou des éthers (tels que le diméthoxyéthane ou le dioxolane). Le sel utilisé peut être choisi parmi le perchlorate de lithium LiClO_4 , l'hexafluoroarséniate de lithium LiAsF_6 , ou l'hexafluorophosphate de lithium LiPF_6 .

[0004] De tels éléments primaires présentent un problème de chute transitoire de tension lors des premiers instants de leur décharge. Ce problème résulte de la formation à la surface de l'électrode négative de lithium d'une couche de passivation qui devient résistante au passage des ions lithium lors de la décharge. Cette passivation entraîne une polarisation transitoire qui se manifeste par une brusque chute de tension au début de la décharge. Cette chute de tension intervient dans les premiers instants de la décharge. Elle est d'autant plus marquée que l'élément est déchargé à basse température ou à fort courant. Elle est transitoire mais elle est néanmoins pénalisante pour l'utilisateur car elle l'empêche d'utiliser toute la puissance de l'élément aux premiers instants de la

décharge.

- [0005] Des éléments primaires ne présentant pas ce problème de brusque chute de tension ont été recherchés. On peut par exemple citer le document EP-A-3 038 195 qui décrit un élément électrochimique primaire comprenant une électrode positive à base de MnO_2 ou de CF_x et une électrode négative recouverte d'un matériau carboné sous forme de poudre ou de fibres. L'exemple 1 de ce document décrit un élément à base d'électrolyte dont le sel est LiBF_4 et dans lequel l'électrode négative est une feuille de lithium recouverte de noir d'acétylène. On a constaté que le dépôt de carbone permettait certes de réduire la brusque chute de tension mais que des phénomènes de corrosion de l'électrode négative dus à son contact avec l'électrolyte apparaissaient après un mois de stockage de l'élément à une température supérieure à la température ambiante. On cherche donc à fournir un élément électrochimique primaire comportant une électrode négative en lithium qui satisfasse à la double exigence d'une faible chute transitoire de tension et d'une bonne résistance à la corrosion vis-à-vis de l'électrolyte.

Résumé de l'invention

- [0006] A cet effet, l'invention propose une électrode comprenant une feuille constituée de lithium ou d'un alliage de lithium revêtue sur au moins l'une de ses faces d'un revêtement comprenant au moins un composé susceptible de se lithier à un potentiel compris entre 0 et 1 V par rapport à Li^+/Li , caractérisée par une surface électrochimiquement active S allant de 100 à 1700 cm^2 par cm^2 de lithium ou d'alliage de lithium, la surface électrochimiquement active étant définie par la relation
- $$S = 1 + S_{\text{BET}} \times \text{grammage de l'électrode où :}$$
- S_{BET} (cm^2/g) est la surface BET du composé susceptible de se lithier à un potentiel compris entre 0 et 1 V par rapport à Li^+/Li ;
 - le grammage de l'électrode (g/cm^2) est la masse de composé susceptible de se lithier à un potentiel compris entre 0 et 1 V par rapport à Li^+/Li déposé par cm^2 de lithium ou d'alliage de lithium.
- [0007] L'invention repose sur la découverte qu'une électrode présentant une surface électrochimiquement active S allant de 100 à 1700 cm^2 par cm^2 de lithium ou d'alliage de lithium permet à la fois de réduire la chute transitoire de tension et de limiter la corrosion vis-à-vis de l'électrolyte.
- [0008] Selon un mode de réalisation, le revêtement comprend en outre au moins un liant.
- [0009] Selon un mode de réalisation, l'électrode est caractérisée en ce que la valeur absolue de la composante imaginaire de son impédance complexe mesurée à 4 kHz à 20°C est comprise dans la plage allant de 1 à 12 ohm.cm^2 , la mesure de l'impédance étant réalisée par spectroscopie d'impédance électrochimique en mode potentiostatique avec une amplitude en potentiel comprise entre 5 et 20 mV.

- [0010] Selon un mode de réalisation, l'électrode est caractérisée par une surface électrochimiquement active S allant de 250 à 1000 cm² par cm² de lithium ou d'alliage de lithium.
- [0011] Selon un mode de réalisation, le composé susceptible de se lithier à un potentiel compris entre 0 et 1 V par rapport à Li⁺/Li est choisi parmi le carbone ou un composé contenant un élément choisi dans le groupe consistant en le silicium, l'aluminium, le magnésium, l'argent, l'étain et le zinc.
- [0012] Selon un mode de réalisation, l'épaisseur du revêtement va de 1 à 30 µm.
- [0013] Selon un mode de réalisation, le revêtement comprend :
- de 80 à 98 % en masse de composé susceptible de se lithier à un potentiel compris entre 0 et 1 V par rapport Li⁺/Li et
 - de 2 à 20 % en masse dudit au moins un liant.
- [0014] Selon un mode de réalisation, le revêtement comprend :
- de 90 à 95 % en masse de composé susceptible de se lithier à un potentiel compris entre 0 et 1 V par rapport Li⁺/Li et
 - de 5 à 10 % en masse dudit au moins un liant.
- [0015] L'invention a également pour objet un élément électrochimique primaire comprenant :
- au moins une électrode positive, et
 - au moins une électrode négative qui est l'électrode telle que décrite ci-avant,
 - au moins un électrolyte.
- [0016] Selon un mode de réalisation, ladite au moins une électrode positive comprend une matière active choisie parmi MnO₂, CF_x, V₂O₅, FeS₂, I₂, ou un mélange de ceux-ci, de préférence MnO₂.
- [0017] L'invention a également pour objet un procédé de préparation d'un revêtement sur une feuille de lithium ou d'un alliage de lithium, ledit revêtement comprenant un composé susceptible de se lithier à un potentiel compris entre 0 et 1 V par rapport à Li⁺/Li, le procédé comprenant les étapes de :
- a) préparation d'une encre comprenant un mélange d'un ou plusieurs liants avec un ou plusieurs composés susceptibles de se lithier à un potentiel compris entre 0 et 1 V par rapport à Li⁺/Li et avec au moins un solvant ;
 - b) dépôt de l'encre sur un support ;
 - c) séchage de l'encre ;
 - d) transfert de l'encre séchée sur une feuille constituée de lithium ou d'un alliage de lithium ;
 - e) compression de la feuille revêtue de l'encre séchée.
- [0018] Selon un mode de réalisation, le support est choisi parmi l'aluminium, une polyoléfine et une silicone.

- [0019] Selon un mode de réalisation, le composé susceptible de se lithier à un potentiel compris entre 0 et 1 V par rapport à Li⁺/Li est du carbone présentant un diamètre moyen en volume D_{v50} inférieur ou égal à 10 μm .
- [0020] Selon un mode de réalisation, le composé susceptible de se lithier à un potentiel compris entre 0 et 1 V par rapport à Li⁺/Li est sous forme de plaquettes de carbone dont la dimension la plus grande est inférieure à 100 nm.
- [0021] Selon un mode de réalisation, à l'étape a), ledit au moins un solvant est la N-méthylpyrrolidone et le liant utilisé est le polyfluorure de vinylidène (PVDF).
- [0022] Selon un mode de réalisation, ledit au moins un solvant est l'eau et les liants utilisés sont un composé cellulosique en mélange avec un copolymère du butadiène et du styrène (SBR).
- [0023] Selon un mode de réalisation, dans lequel la feuille revêtue de l'encre séchée est comprise dans l'électrode.

Brève description des figures

- [0024] Des modes de réalisation de l'invention sont décrits ci-dessous plus en détail avec référence aux figures ci-après.
- [0025] [Fig.1] est un diagramme de Nyquist simplifié.
- [0026] [Fig.2] illustre le revêtement du composé susceptible de se lithier à un potentiel compris entre 0 et 1 V vs. Li⁺/Li sur la surface de l'électrode négative en lithium d'un élément primaire.

Description des modes de réalisation de l'invention

- [0027] L'électrode selon l'invention est caractérisée par une surface électrochimiquement active allant de 100 à 1700 cm^2 par cm^2 de lithium ou d'alliage de lithium. La surface électrochimiquement active S de l'électrode négative est définie par la relation :
- $$S = 1 + S_{\text{BET}} \times \text{grammage de l'électrode où :}$$
- S_{BET} (cm^2/g) est la surface BET du composé susceptible de se lithier à un potentiel compris entre 0 et 1 V par rapport à Li⁺/Li. S_{BET} peut être déterminée par la méthode décrite dans la norme ISO 9277 : 2010 ;
 - le grammage de l'électrode (g/cm^2) est la masse de composé susceptible de se lithier à un potentiel compris entre 0 et 1 V par rapport à Li⁺/Li déposé par cm^2 de lithium ou d'alliage de lithium. La surface de lithium ou d'alliage de lithium prise en compte dans le calcul du grammage est celle recouverte par le composé susceptible de se lithier. Il peut donc s'agir soit de la surface d'une seule face de la feuille de lithium ou d'alliage de lithium dans le cas d'un dépôt sur une seule face, soit du double de la surface d'une seule face dans le cas d'un dépôt sur les deux faces. Le grammage de l'électrode est choisi par l'opérateur lors de la fabrication de l'électrode.
- [0028] On fabrique une électrode négative de sorte que le produit de la surface S_{BET} par le

grammage de l'électrode additionné de 1 soit compris dans la plage allant de 100 à 1700 cm² par cm² de lithium ou d'alliage de lithium. De préférence, la surface électrochimiquement active S est comprise dans la plage allant de 250 à 1000 ou de 250 à 500 cm² par cm² de lithium ou d'alliage de lithium.

[0029] Différentes combinaisons de plages de surface S_{BET} et de plages de grammage conviennent tant que le produit de ces deux paramètres additionné de 1 est situé dans la plage allant de 100 à 1700 cm² par cm² de lithium ou d'alliage de lithium. A titre d'exemple, on peut choisir une surface S_{BET} allant de 10^5 à 10^6 cm²/g ou de 2×10^5 à 8×10^5 cm²/g ou de 3×10^5 à 5×10^5 cm²/g. On peut choisir un grammage allant de 10^{-3} à 10^{-2} g/cm².

[0030] On a constaté que certaines électrodes selon l'invention étaient caractérisées par une valeur absolue de la composante imaginaire de leur impédance complexe mesurée à 4 kHz à 20°C comprise dans la plage allant de 1 à 12 ohm.cm². La spectroscopie d'impédance électrochimique est une technique connue de l'homme du métier. Elle consiste à mesurer la réponse électrique d'un élément électrochimique lorsque celui-ci est soumis à un courant de forme sinusoïdale ou à une variation de tension sinusoïdale. On enregistre le spectre d'impédance de l'élément électrochimique en fonction de la fréquence du signal sinusoïdal appliqué. L'impédance complexe Z mesurée comporte une composante réelle $\text{Re}(Z)$ et une composante imaginaire $\text{Im}(Z)$ et s'exprime comme $Z = \text{Re}(Z) + j\text{Im}(Z)$.

[0031] La représentation de Nyquist consiste à tracer dans le plan complexe, le vecteur dont les coordonnées cartésiennes sont respectivement la composante réelle $\text{Re}(Z)$ et l'opposé de la composante imaginaire $-\text{Im}(Z)$ de l'impédance Z . Cette représentation est une représentation paramétrique en fréquence, c'est-à-dire dans laquelle on fait varier la fréquence et pour chaque fréquence correspond un point repéré par ses coordonnées cartésiennes. Celles-ci sont $\text{Re}(Z)$ pour l'axe des abscisses et $-\text{Im}(Z)$ pour l'axe des ordonnées. On a les relations suivantes :

$$\text{Re}(Z) = \text{module}(Z) \times \cos \text{argument}(Z) \text{ et}$$

$$\text{Im}(Z) = \text{module}(Z) \times \sin \text{argument}(Z).$$

[0032] Pour déterminer la valeur absolue de la composante imaginaire $\text{Im}(Z)$ mesurée à 4 kHz à 20°C, on trace le diagramme d'impédance de l'élément dans une plage de fréquences englobant la valeur de 4 kHz. La mesure de l'impédance est réalisée par spectroscopie d'impédance électrochimique en mode potentiostatique avec une amplitude en potentiel comprise entre 5 et 20 mV. Puis, on repère sur le diagramme de Nyquist la valeur absolue de la composante imaginaire de l'impédance Z pour une fréquence de 4 kHz. La [Fig.1] est un diagramme de Nyquist simplifié montrant comment est repérée la valeur absolue de la composante imaginaire de l'impédance. La fréquence de 4 kHz correspond à l'apex du demi-cercle formé dans les hautes

fréquences sur le diagramme de Nyquist. On peut également réaliser la mesure d'impédance à la fréquence précise de 4kHz sans balayer la plage de fréquences. A cette fréquence de 4kHz, l'électrode négative contribue majoritairement à l'impédance de l'élément. La contribution de l'électrode positive est négligeable. On multiplie la valeur absolue de la composante imaginaire de l'impédance Z par la surface de lithium ou d'alliage de lithium recouverte de composé susceptible de se lithier. Cette grandeur en Ohm.cm^2 permet de normaliser l'impédance électrochimique par unité de surface d'électrode négative revêtue et donc de comparer entre elles différentes valeurs d'impédance pouvant avoir été obtenues avec des formats différents d'éléments. Lorsque cette valeur absolue se trouve dans la plage allant de 1 à 12 ohm.cm^2 , on constate que l'on a à la fois une réduction de la polarisation et une bonne résistance de l'électrode négative vis-à-vis de la corrosion de l'électrolyte. En dessous de la valeur de 1 ohm.cm^2 , l'impédance est certes faible mais on observe l'apparition de corrosion à l'électrode négative probablement due à une surface électrochimiquement active trop élevée de l'électrode négative. Au-delà de la valeur de 12 ohm.cm^2 , la réduction de la chute transitoire de tension est peu significative.

[0033] Le composé susceptible de se lithier à un potentiel compris entre 0 et 1 V par rapport à Li^+/Li peut être choisi parmi le carbone et un composé contenant un élément chimique choisi dans le groupe consistant en le silicium, l'aluminium, le magnésium, l'argent, l'étain et le zinc. De préférence, il s'agit de carbone. On peut utiliser du graphite, du noir de carbone, des nanotubes de carbone, du graphène, du graphène graphitisé. Le carbone sous forme graphitique est préféré. Le graphite peut être sous forme de particules présentant un diamètre moyen en volume D_{v50} inférieur ou égal à 10 μm . Ce diamètre peut être mesuré par diffraction laser. Le carbone peut être sous forme de plaquettes dont la dimension la plus grande est inférieure à 100 nm. La microscopie électronique à balayage permet de mesurer la taille des plaquettes. Lorsque du noir de carbone est utilisé, il forme des agglomérats. La microscopie électronique à balayage est adaptée à la mesure de la taille de ces agglomérats.

[0034] Un premier procédé particulièrement adapté à la fabrication de l'électrode négative selon l'invention comprend les étapes suivantes :

On prépare une encre en mélangeant un ou plusieurs liants, un ou plusieurs composés susceptibles de se lithier à un potentiel compris entre 0 et 1 V par rapport à Li^+/Li et au moins un solvant. Le liant a pour effet de renforcer la cohésion entre les particules de composé susceptible de se lithier ainsi que d'améliorer leur adhérence à la feuille de lithium ou d'alliage de lithium. Le ou les liants peuvent être choisis parmi : le polyfluorure de vinylidène (PVDF) et ses copolymères tels que le polyfluorure de vinylidène-co-hexafluoropropylène (PVDF-HFP), le polytétrafluoroéthylène (PTFE) et ses copolymères, le polyacrylonitrile (PAN), le poly(méthyl)- ou (butyl)méthacrylate,

le polychlorure de vinyle (PVC), le poly(vinyl formal), un polyester, les poly-étheramides séquencés, les polymères d'acide acrylique, l'acide méthacrylique, un acrylamide, l'acide itaconique, l'acide sulfonique, un élastomère et les composés cellulosiques. L'élastomère peut être choisi parmi un copolymère de styrène-butadiène (SBR), le caoutchouc butadiène-acrylonitrile (NBR), le caoutchouc butadiène-acrylonitrile hydrogéné (HNBR). Un mélange de plusieurs de ces élastomères est possible. De préférence, dans le cas d'un solvant aqueux, le liant est un mélange de carboxyméthylcellulose (CMC) et d'un copolymère de styrène-butadiène (SBR). Dans le cas d'un solvant organique tel que la N-méthylpyrrolidone (NMP), le liant peut être le poly-fluorure de vinylidène (PVDF).

- [0035] On dépose l'encre sur un support présentant de préférence des propriétés antiadhérentes, c'est-à-dire que l'adhésion est suffisamment faible pour permettre un transfert ultérieur du revêtement sur la feuille de lithium ou d'alliage de lithium. Le support peut être de l'aluminium, une polyoléfine ou une silicone.
- [0036] On évapore le solvant de l'encre par exemple par passage du support revêtu d'encre dans une étuve. Le revêtement obtenu peut être fin, c'est-à-dire présenter une épaisseur allant de 1 à 30 μm . Ce revêtement fin et homogène peut être obtenu en employant une grande quantité de solvant par rapport à la quantité de composé lithié et de liant, c'est-à-dire en employant un taux de matière sèche de l'encre faible.
- [0037] De préférence, l'encre est formulée de sorte qu'une fois séchée, le revêtement comprenne :
- de 80 à 98 % en masse de composé susceptible de se lithier à un potentiel compris entre 0 et 1 V par rapport à Li^+/Li et
 - de 2 à 20 % en masse dudit au moins un liant.
- [0038] De préférence, le revêtement comprend :
- de 90 à 95 % en masse de composé susceptible de se lithier à un potentiel compris entre 0 et 1 V par rapport à Li^+/Li et
 - de 5 à 10 % en masse dudit au moins un liant.
- [0039] On décolle le revêtement du support et on le transfère sur une feuille constituée de lithium ou d'un alliage de lithium. Il peut s'agir de lithium allié avec un ou plusieurs des éléments choisis parmi Mg, Al, Zn, Si, B, Ge, Ga, In et Sn. De préférence, il s'agit des éléments Al, Zn et Mg.
- [0040] La cohésion des particules de composé lithié entre elles et leur adhérence à la feuille de lithium ou d'alliage de lithium est favorisée par la compression. On place la feuille sur laquelle le revêtement a été transféré sous une presse pouvant par exemple exercer une force de pression allant de 0,1 à 1 tonne / cm^2 . On obtient ainsi l'électrode négative selon l'invention.
- [0041] Un second procédé adapté à la fabrication de l'électrode négative selon l'invention

comprend les étapes suivantes :

On prépare une dispersion de particules du composé susceptible de se lithier à un potentiel compris entre 0 et 1 V par rapport à Li^+/Li dans un solvant puis on laisse s'évaporer le solvant pour obtenir un dépôt homogène du composé. Le dépôt du composé peut être soit réalisé d'abord sur un substrat tel que celui-décrit dans le premier procédé puis le dépôt est transféré à la surface du lithium. Alternativement, il peut être réalisé directement sur une feuille de lithium ou d'alliage de lithium en utilisant un solvant compatible, c'est-à-dire non réactif, avec le lithium ou l'alliage de lithium. A la différence du premier procédé, le revêtement obtenu par le second procédé ne contient pas de liant. Le composé susceptible de se lithier à un potentiel compris entre 0 et 1 V par rapport à Li^+/Li est de préférence du graphite ou des nanoplaquettes de carbone.

- [0042] Lorsque le composé est déposé au préalable sur un substrat, ce substrat est de préférence l'aluminium. Le solvant utilisé peut être du propanol ou du dioxolane ou du cyclohexane ou un alcène.
- [0043] Lorsque le composé est déposé directement sur une feuille de lithium ou d'alliage de lithium, on peut utiliser comme solvant non réactif vis-à-vis du lithium le dioxolane et un éther, par exemple le diméthoxyéthane (DME).
- [0044] On comprime ensuite le dépôt sur la surface du lithium ou de l'alliage de lithium dans les mêmes conditions que celles exposées pour le premier procédé.
- [0045] On constitue un faisceau électrochimique en superposant au moins une électrode positive, au moins un séparateur, au moins une électrode négative, chaque électrode positive étant séparée de l'électrode négative voisine par un séparateur.
- [0046] L'électrode positive comprend une matière active pouvant être choisie parmi MnO_2 , CF_x , V_2O_5 , FeS_2 , I_2 , ou un mélange de ceux-ci, de préférence MnO_2 .
- [0047] On imprègne le faisceau électrochimique d'un solvant organique. Le solvant organique peut être choisi dans le groupe consistant en les carbonates, les éthers, les esters, les lactones et un mélange de ceux-ci. Le carbonate peut être le carbonate de propylène (PC), le carbonate d'éthylène (EC), le carbonate d'éthylène fluoré (FEC), le carbonate d'éthyle méthyle (EMC), le carbonate de diméthyle (DMC), le carbonate de diéthyle (DEC) ou un mélange de ceux-ci. L'éther peut être l'éther diméthylique (DME), le tétrahydrofurane (THF), le dioxolane ou un mélange de ceux-ci. La lactone peut être la gamma-butyrolactone. Le solvant peut également être choisi parmi le sulfure de diméthyle (DMS) ou le diméthylsulfoxyde (DMSO) ou un mélange de ceux-ci.
- [0048] Le solvant organique contient un ou plusieurs sels pouvant être choisis dans le groupe consistant en le tétrafluoroborate de lithium (LiBF_4), l'hexafluorophosphate de lithium (LiPF_6), le perchlorate de lithium (LiClO_4), le bis(fluorosulfonyl)imidure de

lithium $\text{Li}(\text{FSO}_2)_2\text{N}$ (LiFSI), le bis(trifluorométhylsulfonyl)imidure de lithium $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ (LiTFSI), le 4,5-dicyano-2-(trifluorométhyl) imidazolidine de lithium (LiTDI), le bis(oxalato)borate de lithium (LiBOB), le tris(pentafluoroéthyl)trifluorophosphate de lithium $\text{LiPF}_3(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3$ (LiFAP), le triflate de lithium LiCF_3SO_3 ou un mélange de plusieurs de ceux-ci.

- [0049] Il est également possible d'utiliser un liquide ionique avec les solvants et les sels cités ci-dessus. Le liquide ionique peut être choisi parmi le bis(trifluorométhylsulfonyl)imidure de 1-butyl 1-méthyl pyrrolidinium (BMP-TFSI), le tris(pentafluoroéthyl)trifluorophosphate de 1-butyl 1-méthyl pyrrolidinium (BMP-FAP), le bis(trifluorométhylsulfonyl)imidure d'éthyl-(2-méthoxyéthyl) diméthyl ammonium, le bis(trifluorométhylsulfonyl)imidure de 1-méthyl-1-propyl-pipéridinium, le bis(fluorosulfonyl)imidure de 1-méthyl-1-propyl-pipéridinium, le bis(fluorosulfonyl)imidure de 1-méthyl-1-propyl-pyrrolidinium et leurs mélanges.
- [0050] Le format de l'élément peut être de tout type, par exemple cylindrique, bouton ou de type pochette (« pouch » en anglais).
- [0051] Dans le cas d'un format cylindrique, le faisceau électrochimique est enroulé en spirale puis introduit dans le conteneur. Il est imprégné d'électrolyte et l'ouverture du conteneur est obturée de manière étanche par un couvercle.
- [0052] Dans le cas d'un format bouton, on dépose une électrode positive, un séparateur et une électrode négative sur le fond du conteneur. On imprègne les électrodes et le séparateur d'électrolyte. Un couvercle est déposé sur l'électrode supérieure. Les bords du conteneur sont sertis contre le couvercle afin de rendre étanche l'élément électrochimique.
- [0053] Dans le cas d'un élément de type pochette, on réalise un empilement d'une électrode positive, d'un séparateur et d'une électrode négative. Cet ensemble est introduit dans une pochette souple. La pochette est formée par soudure des bords de deux films multicouches, chaque film multicouche comprenant une couche métallique, généralement en aluminium, prise en sandwich entre deux couches de matière plastique. La pochette ainsi constituée est remplie d'un électrolyte puis fermée de manière étanche.
- [0054] La [Fig.2] représente schématiquement un faisceau électrochimique (1) comportant une électrode négative selon l'invention (2), un séparateur (3) imprégné d'électrolyte, une électrode positive (4). La face de l'électrode négative en regard du séparateur est recouverte d'un revêtement (5) du composé susceptible de se lithier à un potentiel compris entre 0 et 1 V par rapport à Li^+/Li .
- [0055] EXEMPLES
- [0056] Différents éléments électrochimiques primaires de format bouton ont été fabriqués. L'électrode positive comprend une matière active constituée de MnO_2 . La feuille de lithium utilisée à l'électrode négative est un disque d'un diamètre de 14 mm présentant

une surface de 1,54 cm² par face.

[0057] Le tableau ci-dessous récapitule les caractéristiques des différents éléments.

[0058] [Tableaux1]

	Nature du carbone du revêtement de l'électrode négative	Grammage de l'électrode négative (mg/cm ²)**	Surface BET du carbone (m ² /g)	Surface électrochimique active de l'électrode négative (cm ² de carbone /cm ² de lithium)	Valeur absolue de Im(Z) à 4kHz à 20°C (ohm.cm ²)	Polarisation à -40°C après 1 mois de stockage à 65°C (V)	Corrosion après un mois de stockage à 65°C
A*	Absence de carbone	-	-	1	15,0	1,1	
B	Graphite	2,26	12	271	1,2	0,5	Similaire à A
B'	Graphite	2,21	12	265	6,2	0,65	Similaire à A
C*	Graphite	16,23	12	1948	0,8	1,5	Supérieure à A
D*	Noir de carbone	12,99	50	6494	0,5	2	Supérieure à A

* exemple hors invention

** ne comprend pas le grammage du lithium

[0059] Le revêtement des électrodes négatives des éléments B, C et D a été obtenu par le procédé par dispersion avec une première étape de réalisation du revêtement sur un substrat en aluminium puis transfert du revêtement sur une feuille de lithium. Celui de l'électrode négative de l'élément B' a été obtenu par le procédé par formation d'une encre par le procédé par formation d'une encre. Le revêtement de l'électrode de l'exemple B' contient 10% en masse de poly(fluorure de vinylidène) PVDF. L'électrolyte est le même pour tous les éléments. Il s'agit d'un mélange de carbonate de propylène (PC), de tétrahydrofurane (THF), de dioxolane dans lequel le sel LiClO₄ est dissous.

[0060] La mesure d'impédance électrochimique a été réalisée en mode potentiostatique avec un potentiostat-galvanostat de type VMP-3 de Biologic équipé d'un module spec-

troscopie d'impédance en utilisant une amplitude en potentiel de 10 mV dans un domaine de fréquence compris entre 1 MHz et 10 mHz. Le diagramme de Nyquist a été tracé pour chacun de ces éléments. La valeur absolue de la composante imaginaire a été relevée à la fréquence de 4 kHz. L'efficacité du revêtement du point de vue de la réduction de la polarisation a été mesurée en appliquant aux bornes des éléments une densité de courant de 2 mA/cm² à -40°C pendant une seconde et en mesurant la tension aux bornes de l'élément résultant du passage du courant. Cette tension est proportionnelle à la polarisation de l'élément. Après stockage pendant une durée d'un mois à 65°C, les éléments ont été démontés et leur électrode négative inspectée. On note les résultats suivants :

- [0061] L'élément A dont l'électrode négative est dépourvue de carbone présente une polarisation de 1,1 V, supérieure à celle de l'élément B selon l'invention. La valeur absolue de la composante imaginaire de son impédance est de 15 ohm.cm², donc supérieure à 12 ohm.cm². Cette valeur élevée peut expliquer la forte polarisation de cet élément.
- [0062] L'élément B dont l'électrode négative est revêtue de carbone présente une polarisation de 0,5 V, qui est la valeur la plus faible parmi tous les éléments testés. Après le test de stockage à 65°C, l'observation de l'électrode négative montre la présence de lithium sur toute la surface de l'électrode. La vitesse de corrosion du lithium de cette électrode négative est suffisamment lente par rapport aux conditions de stockage. La valeur absolue de la composante imaginaire de son impédance est de 1,2 ohm.cm², donc dans la plage allant de 1 à 12 ohm.cm².
- [0063] L'élément B' dont l'électrode négative est revêtue de carbone présente une polarisation de 0,65 V, ce qui est très satisfaisant. Après le test de stockage à 65°C, l'observation de l'électrode négative montre la présence de lithium sur toute la surface de l'électrode. La vitesse de corrosion du lithium de cette électrode négative est suffisamment lente par rapport aux conditions de stockage. La valeur absolue de la composante imaginaire de son impédance est de 6,2 ohm.cm², donc dans la plage allant de 1 à 12 ohm.cm². En comparaison avec l'élément B, la présence de liant dans le revêtement de l'électrode négative de l'élément B' permet de renforcer la cohésion entre les particules de carbone.
- [0064] L'électrode négative des éléments C et D présente une impédance dont la valeur absolue de la composante imaginaire est de 0,8 et 0,5 ohm.cm², donc en dehors de la plage allant de 1 à 12 ohm.cm². Après stockage d'un mois à 65°C, l'électrode ne contient quasiment plus de lithium métallique. Sans vouloir être lié par la théorie, la demanderesse est d'avis que la corrosion importante est due à une surface électrochimiquement active trop élevée ; en effet le lithium métal s'insère dans les particules de carbone ; la surface d'exposition du carbone avec l'électrolyte étant très élevée (en effet, la surface électrochimiquement active théorique est de 1948 et 6494 cm² de

carbone par cm^2 de lithium pour les éléments C et D respectivement), les processus de réaction entre le lithium à l'état réduit et l'électrolyte s'en trouvent alors accélérés.

Revendications

- [Revendication 1] Electrode (2) comprenant une feuille constituée de lithium ou d'un alliage de lithium revêtue sur au moins l'une de ses faces d'un revêtement (5) comprenant au moins un composé susceptible de se lithier à un potentiel compris entre 0 et 1 V par rapport à Li^+/Li , caractérisée par une surface électrochimiquement active S allant de 100 à 1700 cm^2 par cm^2 de lithium ou d'alliage de lithium, la surface électrochimiquement active étant définie par la relation
- $$S = 1 + S_{\text{BET}} \times \text{grammage de l'électrode où :}$$
- S_{BET} (cm^2/g) est la surface BET du composé susceptible de se lithier à un potentiel compris entre 0 et 1 V par rapport à Li^+/Li ;
 - le grammage de l'électrode (g/cm^2) est la masse de composé susceptible de se lithier à un potentiel compris entre 0 et 1 V par rapport à Li^+/Li déposé par cm^2 de lithium ou d'alliage de lithium.
- [Revendication 2] Electrode selon la revendication 1, dans laquelle le revêtement comprend en outre au moins un liant.
- [Revendication 3] Electrode selon la revendication 1 ou 2, l'électrode étant caractérisée en ce que la valeur absolue de la composante imaginaire de son impédance complexe mesurée à 4 kHz à 20°C est comprise dans la plage allant de 1 à 12 ohm.cm^2 , la mesure de l'impédance étant réalisée par spectroscopie d'impédance électrochimique en mode potentiostatique avec une amplitude en potentiel comprise entre 5 et 20 mV.
- [Revendication 4] Electrode selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée par une surface électrochimiquement active S allant de 250 à 1000 cm^2 par cm^2 de lithium ou d'alliage de lithium.
- [Revendication 5] Electrode selon l'une des revendications 1 à 4, dans laquelle le composé susceptible de se lithier à un potentiel compris entre 0 et 1 V par rapport à Li^+/Li est choisi parmi le carbone ou un composé contenant un élément choisi dans le groupe consistant en le silicium, l'aluminium, le magnésium, l'argent, l'étain et le zinc.
- [Revendication 6] Electrode selon l'une des revendications 1 à 5, dans laquelle l'épaisseur du revêtement va de 1 à 30 μm .
- [Revendication 7] Electrode selon l'une des revendications 2 à 6, dans laquelle le revêtement comprend :
- de 80 à 98 % en masse de composé susceptible de se lithier à un potentiel compris entre 0 et 1 V par rapport Li^+/Li et
 - de 2 à 20 % en masse dudit au moins un liant.

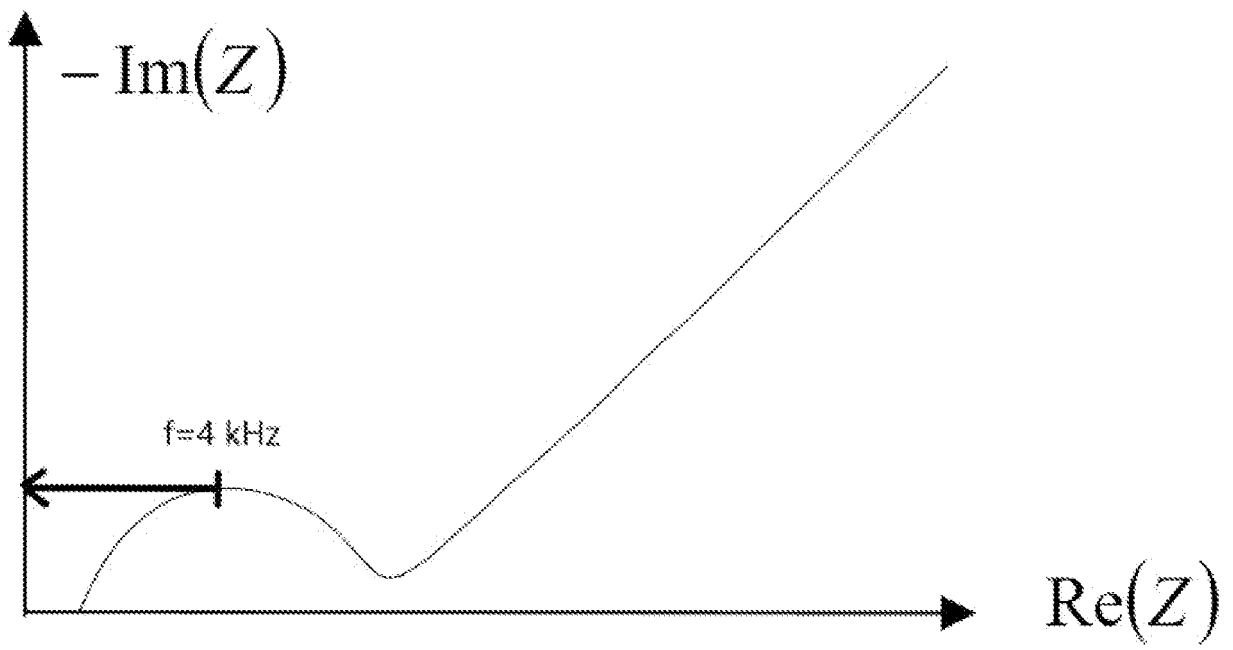
- [Revendication 8] Electrode selon la revendication 7, dans laquelle le revêtement comprend :
- de 90 à 95 % en masse de composé susceptible de se lithier à un potentiel compris entre 0 et 1 V par rapport Li^+/Li et
 - de 5 à 10 % en masse dudit au moins un liant.
- [Revendication 9] Élément électrochimique primaire (1) comprenant :
- au moins une électrode positive (4), et
 - au moins une électrode négative (2) qui est l'électrode selon l'une des revendications 1 à 8,
 - au moins un électrolyte.
- [Revendication 10] Élément électrochimique primaire selon la revendication 9, dans lequel ladite au moins une électrode positive comprend une matière active choisie parmi MnO_2 , CF_x , V_2O_5 , FeS_2 , I_2 , ou un mélange de ceux-ci, de préférence MnO_2 .
- [Revendication 11] Procédé de préparation d'un revêtement (5) sur une feuille de lithium ou d'un alliage de lithium, ledit revêtement comprenant un composé susceptible de se lithier à un potentiel compris entre 0 et 1 V par rapport à Li^+/Li , le procédé comprenant les étapes de :
- a) préparation d'une encre comprenant un mélange d'un ou plusieurs liants avec un ou plusieurs composés susceptibles de se lithier à un potentiel compris entre 0 et 1 V par rapport à Li^+/Li et avec au moins un solvant ;
 - b) dépôt de l'encre sur un support ;
 - c) séchage de l'encre ;
 - d) transfert de l'encre séchée sur une feuille constituée de lithium ou d'un alliage de lithium ;
 - e) compression de la feuille revêtue de l'encre séchée.
- [Revendication 12] Procédé selon la revendication 11, dans lequel le support est choisi parmi l'aluminium, une polyoléfine et une silicone.
- [Revendication 13] Procédé selon l'une des revendications 11 à 12, dans lequel le composé susceptible de se lithier à un potentiel compris entre 0 et 1 V par rapport à Li^+/Li est du carbone présentant un diamètre moyen en volume D_{v50} inférieur ou égal à 10 μm .
- [Revendication 14] Procédé selon l'une des revendications 11 à 13, dans lequel le composé susceptible de se lithier à un potentiel compris entre 0 et 1 V par rapport à Li^+/Li est sous forme de plaquettes de carbone dont la dimension la plus grande est inférieure à 100 nm.
- [Revendication 15] Procédé selon l'une des revendications 11 à 14, dans lequel, à l'étape a),

ledit au moins un solvant est la N-méthylpyrrolidone et le liant utilisé est le polyfluorure de vinylidène (PVDF).

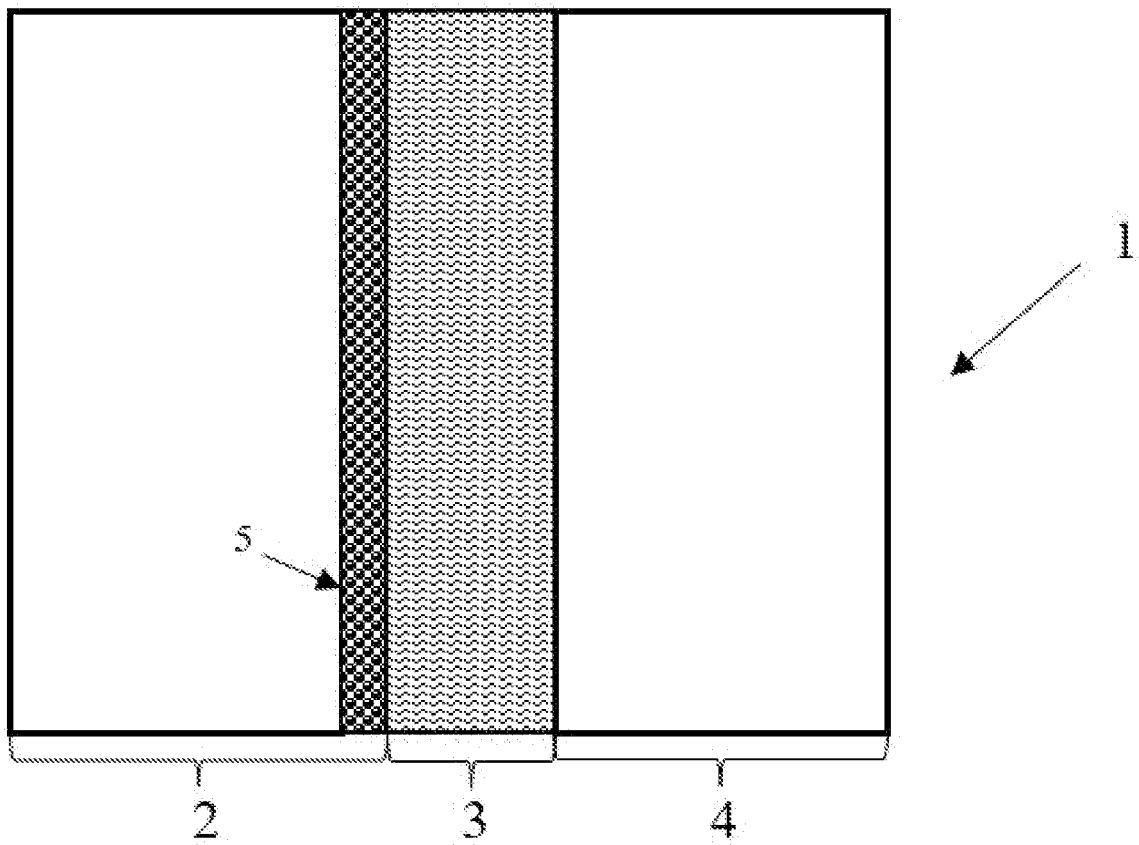
[Revendication 16] Procédé selon l'une des revendications 11 à 14, dans lequel ledit au moins un solvant est l'eau et les liants utilisés sont un composé cellulosique en mélange avec un copolymère du butadiène et du styrène (SBR).

[Revendication 17] Procédé selon l'une des revendications 11 à 16, dans lequel la feuille revêtue de l'encre séchée est comprise dans l'électrode selon l'une des revendications 2 à 8.

[Fig. 1]



[Fig. 2]



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement
national

FA 908731
FR 2204997

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	US 2013/309571 A1 (YOON SEON-MI [KR] ET AL) 21 novembre 2013 (2013-11-21)	1-5, 7-10	H01M4/06 H01M4/38
Y	* alinéas [0056], [0073], [0075], [0077], [0080], [0095] - [0097], [0129], [0148]; figure 2 * -----	17	H01M4/40 H01M4/08 H01M6/14
X	US 2011/070484 A1 (SANO YOKO [JP]) 24 mars 2011 (2011-03-24)	1-7, 9, 10	
Y	* alinéas [0043] - [0044], [0078] - [0079], [0081], [0083] - [0084], [0087]; exemples 1, 4 * -----	17	
X	CN 113 328 057 A (BEIJING WELION NEW ENERGY TECH CO LTD) 31 août 2021 (2021-08-31) * exemple 1 *	11, 12	
X	CN 109 830 656 A (UNIV TSINGHUA) 31 mai 2019 (2019-05-31)	11, 13-16	
Y	* exemple 1 * -----	17	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
A	"A Basic Guide to Particle Characterization", Malvern Instruments Worldwide - White Paper, 2 mai 2012 (2012-05-02), pages 1-26, XP055089322, Extrait de l'Internet: URL: http://golik.co.il/Data/ABasicGuidtoParticleCharacterization(2)_1962085150.pdf [extrait le 2023-01-10] * alinéa [0014] * -----	13, 14	H01M
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
10 janvier 2023		Letilly, Marika	
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	

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE **RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 2204997 FA 908731**

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 **10-01-2023**
 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
US 2013309571 A1	21-11-2013	CN	104541389 A	22-04-2015
		EP	2850677 A1	25-03-2015
		JP	6340363 B2	06-06-2018
		JP	2015520926 A	23-07-2015
		KR	20130128273 A	26-11-2013
		US	2013309571 A1	21-11-2013
		WO	2013172646 A1	21-11-2013

US 2011070484 A1	24-03-2011	JP	5551033 B2	16-07-2014
		JP	2011091034 A	06-05-2011
		US	2011070484 A1	24-03-2011

CN 113328057 A	31-08-2021	AUCUN		

CN 109830656 A	31-05-2019	AUCUN		