

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

①① N° de publication : **3 105 882**

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

②① N° d'enregistrement national : **19 15685**

⑤① Int Cl⁸ : **H 01 M 4/134 (2023.01), H 01 M 4/139, H 01 M 10/
052**

①②

BREVET D'INVENTION

B1

⑤④ Electrode composite comprenant un métal et une membrane polymère, procédé de fabrication et batterie la contenant.

②② Date de dépôt : 27.12.19.

③③ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public
de la demande : 02.07.21 Bulletin 21/26.

④⑤ Date de la mise à disposition du public du
brevet d'invention : 06.10.23 Bulletin 23/40.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche :

Se reporter à la fin du présent fascicule

⑥⑥ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

⑦① Demandeur(s) : *BLUE SOLUTIONS Société
Anonyme — FR.*

⑦② Inventeur(s) : *LECUYER Margaud, PERTICARARI
Sofia et DESCHAMPS Marc.*

⑦③ Titulaire(s) : *BLUE SOLUTIONS Société Anonyme.*

⑦④ Mandataire(s) : *IPAZ.*

FR 3 105 882 - B1



Description

Titre de l'invention : Electrode composite comprenant un métal et une membrane polymère, procédé de fabrication et batterie la contenant

- [0001] La présente invention se rapporte au domaine technique général des systèmes de stockage de l'énergie électrique.
- [0002] Plus particulièrement, la présente invention concerne une électrode négative composite à base de lithium métallique pur, de sodium métallique pur ou de l'un de leurs alliages et d'une membrane polymère, un procédé de fabrication d'une telle électrode, ainsi qu'un système de stockage de l'énergie électrique, notamment un accumulateur électrochimique tel qu'une batterie secondaire (rechargeable) au lithium ou au sodium comportant au moins une telle électrode négative. Elle s'applique tout particulièrement aux batteries Lithium-Métal-Polymère ou LMP™.
- [0003] Les batteries LMP™ se présentent généralement sous forme d'un assemblage de films minces superposés (enroulement ou empilement du motif suivant (électrolyte / cathode / collecteur / cathode / électrolyte / anode) sur n tours) ou de n films minces empilés (coupés et superposés, soit n empilements du motif pré-cité). Ce motif unitaire empilé / complexé a une épaisseur de l'ordre d'une centaine de micromètres. Quatre feuilles fonctionnelles entrent dans sa composition : i) une électrode négative (anode) assurant la fourniture des ions lithium lors de la décharge de la batterie, ii) un électrolyte polymère solide conducteur des ions lithium, iii) une électrode positive (cathode) composée d'un matériau actif d'électrode agissant comme un réceptacle où les ions lithium viennent s'intercaler, et enfin iv) un collecteur de courant en contact avec l'électrode positive et permettant d'assurer la connexion électrique.
- [0004] L'électrode négative des batteries LMP™ est généralement constituée d'une feuille de lithium métallique pur ou d'un alliage de lithium ; l'électrolyte polymère solide est généralement composé d'un polymère à base de poly(oxyde d'éthylène) (POE) et d'au moins un sel de lithium ; l'électrode positive est habituellement un matériau dont le potentiel de travail est inférieur à 4V vs Li⁺/Li (i.e. le potentiel d'insertion/désinsertion du lithium est inférieur à 4V) tel que par exemple un oxyde de métal (comme par exemple V₂O₅, LiV₃O₈, LiCoO₂, LiNiO₂, LiMn₂O₄ et LiNi_{0.5}Mn_{0.5}O₂...) ou un phosphate de type LiMPO₄, où M représente un cation métal sélectionné parmi le groupe Fe, Mn, Co, Ni et Ti, ou des combinaisons de ces cations, comme par exemple LiFePO₄, et contient également du carbone et un polymère ; et le collecteur de courant est généralement constitué d'une feuille de métal. La conductivité des ions est assurée par la dissolution du sel de lithium dans le polymère entrant dans la composition de

l'électrolyte solide.

- [0005] La technologie sodium-ion (Na-ion) apparaît comme une alternative prometteuse pour les batteries de nouvelle génération, en particulier dans le domaine du stockage d'énergie fixe en raison de l'abondance naturelle élevée et du faible coût du sodium par rapport au lithium.
- [0006] Les batteries au sodium ont généralement une cathode dans laquelle la matière active est un composé capable d'insérer des ions sodium de manière réversible, un électrolyte comprenant un sel de sodium facilement dissociable, et une anode dont la matière active peut notamment être une feuille de sodium métallique pur ou d'un alliage à base de sodium.
- [0007] Ainsi, dans ces deux types de batteries, les électrodes négatives ont pour point commun de se présenter sous la forme d'un film très fin, ayant généralement une épaisseur inférieure à 100 µm environ. Il est difficile de fabriquer industriellement et de manipuler des films de lithium métallique ou de sodium métallique d'une épaisseur notablement plus faible, notamment en raison du caractère très malléable et collant de ces métaux.
- [0008] Diverses solutions ont déjà été proposées dans l'art antérieur afin de remédier à ce problème technique.
- [0009] A titre d'exemple, la demande internationale WO 2013/121164 décrit une électrode négative à base de lithium ou de sodium sous forme de film fin et comprenant (i) une couche de renforcement formée par un substrat poreux, et (ii) un premier et un deuxième films métalliques à base de lithium ou de sodium, la couche de renforcement étant prise en sandwich entre les deux films métalliques à base de lithium ou de sodium et liés entre eux par pression pour former une structure composite ayant une épaisseur totale inférieure ou égale à 100 µm dans laquelle les pores du substrat poreux sont au moins en partie remplis par le métal des premier et second films métalliques. Selon cette demande internationale le substrat poreux est un matériau non conducteur de l'électricité se présentant sous la forme d'un matériau fibreux, par exemple sous la forme de fibres de polymère non conducteur de l'électricité. Cette électrode négative se présente donc sous la forme d'une structure composite à au moins 3 couches, dans laquelle les deux films métalliques constituent les faces supérieures et inférieures externes de l'électrode entre lesquels est emprisonné le substrat poreux. La technologie proposée dans cette demande internationale ne donne cependant pas entière satisfaction dans la mesure où la cohésion entre les films métalliques et le support fibreux n'est pas toujours bonne. De plus, les films métalliques présents sur chacune des faces du substrat poreux peuvent se déchirer et/ou se déconnecter électriquement du reste de l'électrode ainsi constituée, ce qui a pour conséquence d'altérer les performances de l'électrode et de la batterie comprenant une telle électrode.

- [0010] Il existe donc un besoin pour une électrode négative facilement manipulable et comprenant un film fin à base de lithium métallique pur, de sodium métallique pur ou de l'un de leurs alliages et ne présentant pas de tels inconvénients. Il existe également un besoin pour un procédé permettant de fabriquer une telle électrode et que celle-ci soit plus fine que les électrodes actuelles, et ce, à l'échelle industrielle de manière aisée.
- [0011] Ces buts sont notamment atteints par l'électrode négative et son procédé de préparation qui font l'objet de la présente invention et qui vont être décrits ci-après.
- [0012] La présente invention a donc pour premier objet une électrode négative se présentant sous la forme d'un matériau composite comprenant :
- (i) au moins une couche métallique à base de lithium pur, de sodium pur ou d'un alliage de lithium ou de sodium,
 - (ii) au moins une membrane polymère comprenant au moins un polymère, ladite membrane polymère ayant deux faces, ladite électrode étant caractérisée en ce que :
 - ladite membrane polymère est non poreuse et est en contact physique direct, par au moins l'une de ses deux faces, avec ladite couche métallique,
 - ledit au moins un polymère est choisi parmi :
 - (a) les polymères non conducteurs de l'électricité choisis dans le groupe comprenant les polyoléfines ; les homopolymères et les copolymères d'oxyde d'éthylène (e.g. POE, copolymère du POE), d'oxyde de méthylène, d'oxyde de propylène, d'épichlorhydrine ou d'allylglycidyléther, et leurs mélanges ; les polymères halogénés ; les homopolymères et les copolymères de styrène et leurs mélanges ; les polymères vinyliques ; les polymères anioniques ; les polyacrylates ; et l'un de leurs mélanges ; et
 - (b) les polymères conducteurs de l'électricité choisis dans le groupe comprenant la polyaniline, les polypyrroles, les polyfluorènes, les polypyrènes, les polyazulènes, les polynaphtalènes, les polycarbazoles, les polyindoles, les polyazépines, les polythiophènes, les poly(p-phénylène sulfides), les polyacétylènes et les poly(p-phénylène vinylènes).
- [0013] Grâce à la présence de cette membrane polymère, il est possible de manipuler aisément des films métalliques très fins (épaisseur généralement inférieure ou égale à 45 μm environ). Cette membrane polymère est compatible chimiquement avec le métal de la couche métallique avec laquelle elle est en contact par au moins l'une de ses faces. Elle est souple et épouse la forme des grains de lithium ou de sodium. Elle est en particulier capable de fluer entre les grains de lithium ou de sodium pour maintenir l'intégrité mécanique de la couche métallique, et ce, même en cas de déchirures de cette dernière. Enfin, la membrane polymère de l'électrode négative conforme à l'invention présente la particularité de pouvoir d'étirer en même temps que la couche

métallique avec laquelle elle est en contact lors du laminage de l'électrode, chacune des couches s'amincissant alors dans la même proportion.

- [0014] Au sens de la présente invention, quand il est indiqué que la membrane polymère est non poreuse, cela signifie qu'elle présente une porosité inférieure ou égale à 10 % en volume, de préférence inférieure ou égale à 5 % en volume par rapport au volume total de ladite membrane.
- [0015] Également au sens de la présente invention, quand il est indiqué que la membrane polymère est en contact physique direct, par au moins l'une de ses faces, avec ladite couche métallique, cela signifie qu'aucune autre couche ne vient s'interposer entre ladite face de la membrane polymère et la couche métallique.
- [0016] Toujours au sens de la présente invention, lorsqu'il est indiqué que la membrane polymère est compatible chimiquement avec le métal de la couche métallique avec laquelle elle est en contact, cela signifie que le polymère n'est pas altéré lors de sa mise en contact avec le métal. En effet, bien que le polymère puisse être réduit à la surface de la membrane, le cœur de la membrane ne réagit pas chimiquement.
- [0017] A titre de polyoléfines, on peut en particulier mentionner les homopolymères ou les copolymères d'éthylène et de propylène, ainsi que les mélanges d'au moins deux de ces polymères. A titre de polymères halogénés, on peut en particulier mentionner les homopolymères et les copolymères de chlorure de vinyle, de fluorure de vinylidène (PVdF), de chlorure de vinylidène, de tétrafluorure d'éthylène, ou de chlorotrifluoroéthylène, les copolymères de fluorure de vinylidène et d'hexafluoropropylène (PVdF-co-HFP) et leurs mélanges. A titre de polymères anioniques, on peut en particulier mentionner le poly(styrène sulfonate), le poly(acide acrylique), le poly(glutamate), l'alginate, la pectine, la carraghénane et leurs mélanges.
- [0018] Selon l'invention, les polymères non conducteurs de l'électricité sont de préférence choisis parmi les homopolymères et les copolymères d'oxyde d'éthylène (e.g. POE, copolymère du POE), les copolymères de fluorure de vinylidène et d'hexafluoropropylène (PVdF-co-HFP) et leurs mélanges.
- [0019] La membrane polymère de l'électrode négative conforme à l'invention peut renfermer en outre au moins un additif de conduction électronique. Dans ce cas, un tel additif peut notamment être choisi parmi les charges carbonées telles que le noir de carbone, le graphite, les fibres et nanofibres de carbone, les nanotubes de carbone et le graphène ; les particules d'au moins un métal conducteur tel que l'aluminium, le cuivre, l'or, l'argent, le platine, le fer, le cobalt et le nickel ; et l'un de leurs mélanges.
- [0020] Lorsqu'il est présent, l'additif de conduction électronique représente de préférence de 5 à 80 % environ en masse, et encore plus préférentiellement de 10 à 30 % environ en masse, par rapport à la masse totale de la membrane polymère de l'électrode négative.
- [0021] Selon l'invention, la membrane polymère de l'électrode négative est de préférence

une membrane polymère conductrice de l'électricité. Dans ce cas, la membrane polymère est conductrice de l'électricité, soit parce qu'elle comprend un ou plusieurs polymères non conducteurs de l'électricité et au moins un additif de conduction électronique, soit parce qu'elle comprend au moins un polymère conducteur de l'électricité éventuellement en présence d'au moins un additif de conduction électronique.

- [0022] En effet, lorsque la membrane polymère de l'électrode négative conforme à la présente invention est conductrice de l'électricité, la conduction électrique grain à grain peut être maintenue même en cas de rupture mécanique ou de déchirure de la couche métallique.
- [0023] La membrane polymère de l'électrode négative conforme à l'invention peut renfermer en outre au moins un sel comprenant au moins un anion et au moins un cation métallique M.
- [0024] Les sels peuvent en particulier être choisis parmi MBF_4 , MPF_6 , $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{M}$ (triflate), un bis(trifluorométhylsulfonyl)imide d'un cation métallique M (MTFSI), un bis(fluorosulfonyl)imide d'un cation métallique M (MFSI), un bis(pentafluoroéthylsulfonyl)imide d'un cation métallique M (MBETI), MA_6F_6 , MCF_3SO_3 , MSbF_6 , MSbCl_6 , M_2TiCl_6 , M_2SeCl_6 , $\text{M}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$, $\text{M}_2\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}$, MNO_3 , MClO_4 , un trifluoroimidazole d'un cation métallique M (MTDI), un tétrafluoroborate d'un cation métallique M (MFOB), un bis(oxalato)borate d'un cation métallique M (MBOB), M_3PO_4 , M_2CO_3 , et Na_2SO_4 .
- [0025] Le cation métallique M peut être choisi parmi les cations lithium, béryllium, sodium, magnésium, aluminium, potassium, calcium, argent, rubidium, strontium, césium, baryum, radium et francium. Parmi de tels cations, le lithium et le sodium sont préférés.
- [0026] Selon la présente invention le bis(trifluorométhylsulfonyl)imide de lithium (LiTFSI) est particulièrement préféré.
- [0027] Lorsque la membrane polymère comprend un sel comprenant au moins un anion et au moins un cation métallique M alors la quantité dudit sel représente de préférence de 5 à 30% en masse, et encore plus préférentiellement de 10 à 25 % en masse, par rapport à la masse totale de la membrane polymère.
- [0028] La membrane polymère de l'électrode négative selon l'invention a de préférence une épaisseur de 2 à 50 μm environ, et encore plus préférentiellement de 2 à 10 μm environ.
- [0029] La couche métallique de l'électrode négative a généralement une épaisseur de 1 à 50 μm environ, préférentiellement de 5 à 30 μm environ.
- [0030] Selon un mode de réalisation particulier et préféré de l'invention, l'électrode négative comprend en outre au moins une deuxième couche métallique, ladite deuxième couche métallique étant en contact physique direct avec l'autre face de ladite membrane

polymère non poreuse.

- [0031] Selon cette forme de réalisation particulière de l'invention, l'électrode négative est donc composée d'au moins trois couches, à savoir dans cet ordre une première couche métallique, une couche de membrane polymère non poreuse, et au moins une deuxième couche métallique.
- [0032] Dans ce cas, la première et la deuxième couches métalliques sont ainsi séparées l'une de l'autre par ladite membrane polymère non poreuse.
- [0033] Selon cette forme de réalisation, la première couche métallique est de préférence identique à la deuxième couche métallique.
- [0034] Au sens de la présente invention, le terme identique signifie que la première et la deuxième couches métalliques sont constituées du même métal ou du même alliage et qu'elles ont sensiblement la même épaisseur.
- [0035] Selon cette forme de réalisation particulière, l'épaisseur totale de l'électrode à au moins trois couches conforme à la présente invention varie de préférence de 10 à 100 μm environ, et encore plus particulièrement de 15 à 60 μm environ.
- [0036] L'électrode négative conforme à l'invention peut en outre comprendre un collecteur de courant. Dans ce cas, ladite électrode comprend au moins une membrane polymère non poreuse conductrice de l'électricité et ledit collecteur de courant est en contact physique direct avec ladite membrane. Le collecteur de courant peut par exemple être constitué d'une feuille de cuivre ou d'un matériau poreux à base de carbone tel que par exemple des fibres de carbone ou une grille de carbone.
- [0037] Selon une forme de réalisation particulière et préférée de l'invention, l'électrode négative comprend 5 couches et est constituée dans cet ordre, d'une première couche métallique, de préférence en lithium métallique ou en alliage de lithium, d'une première membrane polymère non poreuse conductrice de l'électricité, d'un collecteur de courant, de préférence en cuivre, d'une deuxième membrane polymère non poreuse conductrice de l'électricité, de préférence identique à la première membrane polymère non poreuse conductrice de l'électricité, et d'une deuxième couche métallique, de préférence identique à la première couche métallique.
- [0038] Selon cette forme de réalisation, ladite électrode négative à 5 couches peut avoir une épaisseur 10 à 100 μm environ, et de préférence de 15 à 60 μm environ.
- [0039] La présente invention a pour deuxième objet un procédé de préparation d'une électrode négative telle que définie selon le premier objet de l'invention. Ce procédé est caractérisé en ce qu'il comprend au moins une étape d'application d'une membrane polymère non poreuse à base d'au moins un polymère sur au moins une couche métallique à base de lithium pur, de sodium pur ou d'un alliage de lithium ou de sodium, ledit polymère étant choisi parmi :
- (a) les polymères non conducteurs de l'électricité choisis dans le groupe comprenant

les polyoléfines; les homopolymères et les copolymères d'oxyde d'éthylène (e.g. POE, copolymère du POE), d'oxyde de méthylène, d'oxyde de propylène, d'épichlorhydrine ou d'allylglycidyléther, et leurs mélanges ; les polymères halogénés ; les homopolymères et les copolymères de styrène et leurs mélanges ; les polymères vinyliques ; les polymères anioniques ; les polyacrylates ; et l'un de leurs mélanges ; et

(b) les polymères conducteurs de l'électricité choisis dans le groupe comprenant la polyaniline, les polypyrroles, les polyfluorènes, les polypyrènes, les polyazulènes, les polynaphtalènes, les polycarbazoles, les polyindoles, les polyazépines, les polythiophènes, les poly(p-phénylène sulfides), les polyacétylènes et les poly(p-phénylène vinylènes).

[0040] Selon une première forme de réalisation, la membrane polymère est fabriquée par extrusion puis déposée sur ladite couche métallique, par exemple par laminage.

[0041] Selon une première variante particulière de cette première forme de réalisation, l'électrode négative est composée d'au moins trois couches, à savoir dans cet ordre une première couche métallique, une couche de membrane polymère non poreuse comportant deux faces, et au moins une deuxième couche métallique et elle est obtenue par complexage des première et deuxième couches métalliques respectivement sur chacune des faces de ladite membrane polymère non poreuse. Selon cette première variante, le procédé comprend en outre de préférence une étape de laminage du tricouche obtenu entre deux cylindres, comprenant éventuellement des films de coenroulement, afin de réduire l'épaisseur totale du tricouche.

[0042] Selon une deuxième variante particulière de cette première forme de réalisation, l'électrode négative est composée d'au moins cinq couches, et est constituée dans cet ordre, d'une première couche métallique, d'une première membrane polymère non poreuse conductrice de l'électricité, d'un collecteur de courant, d'une deuxième membrane polymère non poreuse conductrice de l'électricité identique à la première membrane polymère non poreuse conductrice de l'électricité, et d'une deuxième couche métallique identique à la première couche métallique, et elle est obtenue selon un procédé comprenant les étapes suivantes :

i) le complexage d'une couche métallique sur une membrane polymère non poreuse conductrice de l'électricité, pour obtenir un bicouche,

ii) le complexage du bicouche obtenu ci-dessus à l'étape i) sur chacune des faces d'un collecteur de courant, pour obtenir ladite électrode négative à au moins 5 couches.

[0043] Selon cette deuxième variante, le procédé comprend en outre de préférence, entre l'étape i) et l'étape ii), une étape de laminage du bicouche obtenu à l'étape i) entre deux cylindres, comprenant éventuellement des films de coenroulement, afin de réduire l'épaisseur totale du bicouche.

[0044] Selon une deuxième forme de réalisation, une composition comprenant au moins le

ou les polymères constitutifs de la membrane, en solution dans un solvant, est appliquée, par exemple par enduction, directement sur ladite couche métallique ou sur un film support qui est ensuite complexée sur ladite couche métallique. Des étapes de séchage peuvent alors être mises en œuvre de façon à provoquer l'évaporation du solvant et la formation de ladite membrane.

- [0045] Des étapes supplémentaires de laminage peuvent ensuite être appliquées à l'électrode négative conforme à l'invention pour en réduire l'épaisseur totale. Dans ce cas, l'épaisseur de chacune des couches constituant l'électrode négative conforme à l'invention s'affine proportionnellement.
- [0046] Selon l'invention, les étapes de laminage sont de préférence réalisées à une température de 0 à 160°C, de préférence de 20 à 130°C. Comme indiqué précédemment, le laminage peut être réalisé en présence d'au moins un film de coenroulement en polymère, par exemple en poly(téréphtalate d'éthylène) (PET). La force appliquée pendant les étapes de laminage peut être choisie dans une gamme allant de $2 \cdot 10^3$ à $3 \cdot 10^4$ Pa, et de préférence de $3 \cdot 10^3$ à $1 \cdot 10^4$ Pa environ.
- [0047] Enfin, l'invention a pour troisième objet un système de stockage de l'énergie électrique comportant au moins une électrode positive, au moins un électrolyte et au moins une électrode négative, caractérisé en ce que ladite électrode négative est une électrode négative composite telle que définie selon le premier objet de l'invention. Parmi de tels systèmes de stockage de l'énergie électrique, on peut mentionner les batteries au lithium et les batteries au sodium.
- [0048] Selon l'invention, le système de stockage de l'énergie est de préférence une batterie au lithium, et encore plus préférentiellement une batterie au lithium tout solide comprenant un électrolyte polymère solide telle que par exemple les batteries Lithium-Métal-Polymère (LMP™).
- [0049] Selon une première forme de réalisation particulière, ladite batterie au lithium comprend au moins une électrode négative composée d'au moins 3 couches, à savoir dans cet ordre une première couche métallique, une couche de membrane polymère non poreuse, et au moins une deuxième couche métallique.
- [0050] Selon une deuxième forme de réalisation particulière, ladite batterie au lithium comprend au moins une électrode négative composée d'au moins 5 couches, constituée dans cet ordre, d'une première couche métallique, d'une première membrane polymère non poreuse conductrice de l'électricité, d'un collecteur de courant, d'une deuxième membrane polymère non poreuse conductrice de l'électricité, et une deuxième couche métallique.
- [0051] De préférence, les première et deuxième couches métalliques sont identiques entre elles et les première et deuxième membranes polymère non poreuses conductrices de l'électricité sont identiques entre elles.

[0052] Selon cette deuxième forme de réalisation particulière, ladite batterie est formée par la superposition, dans cet ordre, des éléments suivants :

- un film d'électrode positive comprenant un collecteur de courant,
- au moins un film d'électrolyte ou de séparateur imprégné d'électrolyte,
- une électrode négative à 5 couches conforme à la présente invention et telle que définie précédemment.

[0053] L'électrode positive d'une batterie au lithium est généralement constituée par un collecteur de courant supportant une électrode positive composite comprenant une matière active d'électrode positive, éventuellement un agent de conduction électronique, et éventuellement un liant. La matière active de l'électrode positive est habituellement un matériau dont le potentiel de travail est inférieur à 4V vs Li⁺/Li (i.e. le potentiel d'insertion/désinsertion du lithium est inférieur à 4V) tel que par exemple un oxyde de métal (comme par exemple V₂O₅, LiV₃O₈, LiCoO₂, LiNiO₂, LiMn₂O₄ et LiNi_{0.5}Mn_{0.5}O₂...) ou un phosphate de type LiMPO₄, où M représente un cation métal sélectionné parmi le groupe Fe, Mn, Co, Ni et Ti, ou des combinaisons de ces cations, comme par exemple LiFePO₄, et contient également du carbone et un polymère. Le collecteur de courant est généralement constitué d'une feuille de métal, par exemple une feuille d'aluminium.

[0054] L'électrolyte d'une batterie au lithium est de préférence un électrolyte polymère qui est généralement composé d'un polymère à base de poly(oxyde d'éthylène) (POE) et d'au moins un sel de lithium.

Brève description des dessins

[0055] Les dessins annexés illustrent l'invention :

[0056] [Fig.1] représente l'évolution de la capacité relative et du rendement de la batterie de l'exemple 3 comparativement à une batterie témoin, en fonction du nombre de cycles ;

[0057] [Fig.2] représente l'évolution de la résistance interne de la batterie de l'exemple 3, comparativement à une batterie témoin, en fonction du nombre de cycles ;

[0058] [Fig.3] représente l'évolution de la capacité relative et du rendement de la batterie de l'exemple 4, comparativement à une batterie témoin, en fonction du nombre de cycles ;

[0059] [Fig.4] représente l'évolution de la résistance interne de la batterie de l'exemple 4, comparativement à une batterie témoin, en fonction du nombre de cycles ;

[0060] [Fig.5] représente l'évolution de la capacité relative et du rendement de la batterie de l'exemple 6, comparativement à une batterie témoin, en fonction du nombre de cycles ;

[0061] [Fig.6] représente l'évolution de la résistance interne de la batterie de l'exemple 6, comparativement à une batterie témoin, en fonction du nombre de cycles ;

[0062] [Fig.7] est une vue schématique d'une électrode négative composite conforme à l'invention comprenant 5 couches (pentacouches) : Lithium/Membrane polymère

conductrice/Collecteur en cuivre/Membrane polymère conductrice/Lithium ;

[0063] [Fig.8] représente l'évolution de la capacité relative et du rendement de la batterie de l'exemple 8, comparativement à une batterie témoin, en fonction du nombre de cycles ;

[0064] [Fig.9] représente l'évolution de la résistance interne de la batterie de l'exemple 8, comparativement à une batterie témoin, en fonction du nombre de cycles.

[0065] **Exemples**

[0066] **Exemple 1 : Préparation d'une électrode composite négative au lithium comportant une membrane polymère conductrice de l'électricité**

[0067] 1^{ère} étape : Préparation d'une membrane polymère conductrice de l'électricité

[0068] Une composition polymère a été préparée par mélange de 90 % en masse de polyoxyde d'éthylène vendu sous la référence POE 1L par la société Sumitomo Seika et de 10 % en masse de noir de carbone sous la dénomination commerciale Ketjenblack EC600JD par la société Akzo Nobel à l'aide d'un Plastograph ® (Brabender), à une température de 100°C et à une vitesse de 80 tours par minutes.

[0069] Le mélange obtenu a ensuite été laminé à 110°C sous la forme d'une membrane ayant une épaisseur de 10 µm.

[0070] 2^{ème} étape : Préparation de l'électrode composite négative

[0071] Deux feuillards de lithium de 35 µm d'épaisseur ont été laminés de part et d'autre de la membrane polymère obtenue ci-dessus à l'étape précédente pour obtenir une électrode composite à trois couches lithium/membrane polymère/lithium (tricouche). Le laminage a été réalisé sous une pression de $5 \cdot 10^5$ Pa et à une température de 80°C.

[0072] Le tricouche ainsi obtenu a ensuite été laminé entre deux cylindres, à l'aide de deux films de coenroulement en poly(téréphtalate d'éthylène) (PET), à température ambiante sous une pression de $5 \cdot 10^3$ Pa pour obtenir des films d'électrode négative tricouche ayant une épaisseur totale de 15-20 µm, ce qui correspond environ à 7 µm environ de lithium sur chaque face de la membrane polymère, cette dernière ayant une épaisseur d'environ 5 µm.

[0073] **Exemple 2 : Préparation d'une électrode composite négative au lithium comportant une membrane polymère conductrice de l'électricité**

[0074] Dans cet exemple, on a préparé selon le procédé décrit ci-dessus à l'exemple 1, une électrode composite négative en tous points identiques à celle de l'exemple 1 ci-dessus, sauf que dans cet exemple l'épaisseur de la membrane polymère a été fixée à 30 µm. On a ainsi obtenu une électrode négative composée de deux feuilles de lithium d'une épaisseur d'environ 11 µm disposées de part et d'autre de la membrane polymère (30 µm environ), ce qui correspond à une épaisseur totale de l'électrode de 52 µm environ.

[0075] **Exemple 3 : Fabrication d'une batterie au lithium conforme à l'invention**

[0076] L'électrode négative composite obtenue ci-dessus à l'exemple 1 a été utilisée pour la

fabrication d'une batterie lithium-métal-polymère (LMP™).

- [0077] Un électrolyte polymère comprenant 40 % en poids d'un copolymère de poly(fluorure de vinylidène) et d'hexafluoropropylène vendu sous la référence PVDF-HFP 21512 par la société Solvay, 48 % en masse de poly(oxyde d'éthylène) (POE 1L) vendu par la société Sumitomo Seika et 12 % en masse de LiTFSI (Solvay) a été préparé dans un mélangeur Plastograph® Brabender à 130°C et à une vitesse de 80 tours par minutes. Le mélange ainsi obtenu a ensuite été laminé à 130°C entre deux films de PET siliconés. Un film d'électrolyte polymère ayant une épaisseur d'environ 20 µm a été obtenu à l'issue du laminage.
- [0078] Une électrode positive comprenant 74 % en masse de LiFePO₄ (LFP) vendu par la société Sumitomo Osaka Cement, 2 % en masse de noir de carbone vendu sous la dénomination commerciale Ketjenblack EC600JD par la société Akzo Nobel, 4,8% en masse de LiTFSI (Solvay) et 19,2 % en masse de POE (référence : POE 1L ; Sumitomo Seika) a été préparée dans un mélangeur Plastograph® Brabender à 80°C et à une vitesse de 80 tours par minutes. Le mélange ainsi obtenu a ensuite été laminé à 80°C sur un collecteur de courant en aluminium revêtu (Armor).
- [0079] Une batterie conforme à la présente invention a ensuite été assemblée par laminages successifs de l'ensemble formé par l'électrode négative composite telle qu'obtenue ci-dessus à l'exemple 1, le film d'électrolyte polymère et l'électrode positive. Le laminage a été effectué à une pression de 5.10³ Pa et à une température de 80°C sous air (point de rosée de -40°C) dans des cellules de petite taille, de type « pouch cell » ayant un volume de 10 cm³ environ.
- [0080] A titre de comparaison, une batterie témoin, non conforme à l'invention, a été assemblée en utilisant la même électrode positive, le même électrolyte polymère mais en utilisant, à titre d'électrode négative, une simple feuille de lithium de 10 µm d'épaisseur, accolée à un film support de PET pour en permettre sa manutention. L'assemblage de la batterie témoin a été effectué dans les mêmes conditions que celles de la batterie conforme à l'invention.
- [0081] Ces deux batteries ont ensuite été cyclées à 80°C sur un banc de cyclage Bitrode™ avec un régime de charge/décharge égal à C/10-D/10 pour le premier cycle et de C/4-D/2 pour les cycles suivants afin d'évaluer leurs performances électrochimiques.
- [0082] Les résultats obtenus sont donnés à la [Fig.1] sur laquelle, pour chacune des deux batteries, la capacité relative et le rendement (%) sont exprimés en fonction du nombre de cycles. Sur cette figure, les courbes grises correspondent à l'évolution de la capacité relative et du rendement de la batterie conforme à la présente invention et les courbes noires correspondent à l'évolution de la capacité relative et du rendement de la batterie témoin non conforme à la présente invention. Les courbes en losanges pleins correspondent à l'évolution de la capacité tandis que les courbes en losanges vides cor-

respondent à l'évolution du rendement.

[0083] Les résultats présentés sur la [Fig.1] démontrent que le rendement et la capacité relative de la batterie conforme à la présente invention, c'est-à-dire comprenant l'électrode négative composite, sont stables pendant environ 120 cycles. Le rendement de la batterie conforme à l'invention commence à chuter entre le 120^{ème} et le 150^{ème} cycles. Comparativement, la batterie témoin non conforme à l'invention, c'est-à-dire dans laquelle l'électrode négative est une simple feuille de lithium métallique, présente un rendement et une capacité relative qui ne sont stables que sur une vingtaine de cycles seulement.

[0084] Par ailleurs, la [Fig.2] montre l'évolution de la résistance interne (R_i en Ohm.cm^2) en fonction du nombre de cycles, pour les deux batteries testées. Sur cette figure, la courbe grise correspond à l'évolution de la résistance interne de la batterie conforme à l'invention contenant l'électrode négative composite alors que la courbe noire correspond à l'évolution de la résistance interne de la batterie témoin non conforme à l'invention.

[0085] Les résultats présentés sur la [Fig.2] montrent que les résistances internes de ces batteries présentent des évolutions différentes. Alors que la batterie conforme à la présente invention montre une résistance interne stable, la résistance interne de la batterie témoin augmente fortement en 20 cycles seulement. Ceci met en évidence les meilleures propriétés de l'électrode composite conforme à la présente invention par rapport à une simple feuille de lithium.

[0086] **Exemple 4 : Fabrication d'une batterie au lithium conforme à l'invention**

[0087] L'électrode négative composite obtenue ci-dessus à l'exemple 2 a été utilisée pour la fabrication d'une batterie lithium-métal-polymère (LMPTM) conforme à la présente invention selon exactement le même procédé que celui décrit ci-dessus à l'exemple 3.

[0088] Le film d'électrolyte polymère et l'électrode positive étaient également les mêmes que ceux préparés ci-dessus à l'exemple 3.

[0089] Les performances de la batterie LMPTM conforme à la présente invention ainsi obtenue ont été comparées à celle d'une batterie témoin non conforme à l'invention identique à la batterie témoin préparée à l'exemple 3 ci-dessus.

[0090] Les conditions de cyclage étaient identiques à celles de l'exemple 3 également.

[0091] Les résultats obtenus sont donnés à la [Fig.3] sur laquelle, pour chacune des deux batteries, la capacité relative et le rendement (%) sont exprimés en fonction du nombre de cycles. Sur cette figure, les courbes grises correspondent à l'évolution de la capacité relative et du rendement de la batterie conforme à la présente invention et les courbes noires correspondent à l'évolution de la capacité relative et du rendement de la batterie témoin non conforme à la présente invention. Les courbes en losanges pleins correspondent à l'évolution de la capacité tandis que les courbes en losanges vides cor-

respondent à l'évolution du rendement.

[0092] La [Fig.4] montre l'évolution de la résistance interne (R_i en Ohm.cm^2) en fonction du nombre de cycles, pour les deux batteries testées. Sur cette figure, la courbe grise correspond à l'évolution de la résistance interne de la batterie conforme à l'invention contenant l'électrode négative composite alors que la courbe noire correspond à l'évolution de la résistance interne de la batterie témoin non conforme à l'invention.

[0093] La [Fig.3] montre que l'évolution du rendement et de la capacité sont comparables pour les deux batteries. En revanche, les résultats présentés sur la [Fig.4] montrent que l'évolution des résistances internes est légèrement différente. En effet, la résistance interne de la batterie témoin non conforme à la présente invention croît plus rapidement que celle de la batterie conforme à la présente invention, c'est-à-dire comportant l'électrode négative composite. Le fonctionnement de la batterie conforme à la présente invention est donc meilleur que celui de la batterie témoin.

[0094] **Exemple 5 : Préparation d'une électrode composite négative au lithium comportant une membrane polymère non conductrice de l'électricité**

[0095] 1^{ère} étape : Préparation d'une membrane polymère non conductrice de l'électricité

[0096] Une composition polymère a été préparée par mélange de 40 % en masse d'un copolymère de poly(fluorure de vinylidène) et d'hexafluoropropylène vendu sous la référence PVDF-HFP 21512 par la société Solvay, 48 % en masse de poly(oxyde d'éthylène) (POE 1L) vendu par la société Sumitomo Seika et 12 % en masse de LiTFSI (Solvay) à l'aide d'un Plastograph® (Brabender), à une température de 130°C et à une vitesse de 80 tours par minutes. Le mélange ainsi obtenu a ensuite été laminé à 130°C jusqu'à obtention d'une membrane ayant une épaisseur de $14\ \mu\text{m}$.

[0097] 2^{ème} étape : Préparation de l'électrode composite négative

[0098] Deux feuillards de lithium de $35\ \mu\text{m}$ d'épaisseur ont été laminés de part et d'autre de la membrane polymère obtenue ci-dessus à l'étape précédente pour obtenir une électrode composite à trois couche lithium/membrane polymère/lithium (tricouche). Le laminage a été réalisé sous une pression de $5.10^5\ \text{Pa}$ et à une température de 80°C .

[0099] Le tricouche ainsi obtenu a ensuite été laminé entre deux cylindres, à l'aide de deux films de coenroulement en poly(téréphtalate d'éthylène) (PET), à température ambiante, sous une pression de $5.10^3\ \text{Pa}$ pour obtenir des films d'électrode négative tricouche ayant une épaisseur totale de $15\text{-}20\ \mu\text{m}$, ce qui correspond environ à $7\ \mu\text{m}$ environ de lithium sur chaque face de la membrane polymère, cette dernière ayant une épaisseur d'environ $2\ \mu\text{m}$.

[0100] **Exemple 6 : Fabrication d'une batterie au lithium conforme à l'invention**

[0101] L'électrode négative composite obtenue ci-dessus à l'exemple 5 a été utilisée pour la fabrication d'une batterie lithium-métal-polymère (LMP™).

[0102] Un électrolyte polymère comprenant 40 % en poids d'un copolymère de

poly(fluorure de vinylidène) et d'hexafluoropropylène vendu sous la référence PVDF-HFP 21512 par la société Solvay, 48 % en masse de poly(oxyde d'éthylène) (POE 1L) vendu par la société Sumitomo Seika et 12 % en masse de LiTFSI (Solvay) a été préparé dans un mélangeur Plastograph ® Brabender à 130°C et à une vitesse de 80 tours par minutes. Le mélange ainsi obtenu a ensuite été laminé à 130°C entre deux films de PET siliconés. Un film d'électrolyte polymère ayant une épaisseur d'environ 20 µm a été obtenu à l'issue du laminage.

- [0103] Une électrode positive comprenant 74 % en masse de LiFePO₄ (LFP) vendu par la société Sumitomo Osaka Cement, 2 % en masse de noir de carbone vendu sous la dénomination commerciale Ketjenblack EC600JD par la société Akzo Nobel, 4,8% en masse de LiTFSI (Solvay) et 19,2 % en masse de POE (référence POE 1L. ; Sumitomo Seika) a été préparée dans un mélangeur Plastograph ® Brabender à 80°C et à une vitesse de 80 tours par minutes. Le mélange ainsi obtenu a ensuite été laminé à 80°C sur un collecteur de courant en aluminium revêtu (Armor).
- [0104] Une batterie conforme à la présente invention a ensuite été assemblée par laminages successifs de l'ensemble formé par l'électrode négative composite telle qu'obtenue ci-dessus à l'exemple 5, le film d'électrolyte polymère et l'électrode positive. Le laminage a été effectué à une pression de 5.10³ Pa et à une température de 80°C sous air (point de rosée de -40°C) en pouch cells.
- [0105] A titre de comparaison, une batterie témoin, non conforme à l'invention, a été assemblée en utilisant la même électrode positive, le même électrolyte polymère mais en utilisant, à titre d'électrode négative, une simple feuille de lithium de 10 µm d'épaisseur, accolée à un film support de PET pour en permettre sa manutention. L'assemblage de la batterie témoin a été effectué dans les mêmes conditions que celles de la batterie conforme à l'invention.
- [0106] Ces deux batteries ont ensuite été cyclées à 80°C sur un banc de cyclage Bitrode™ avec un régime de charge/décharge égal à C/10-D/10 pour le premier cycle et de C/4-D/2 pour les cycles suivants afin d'évaluer leurs performances électrochimiques.
- [0107] Les résultats obtenus sont donnés à la [Fig.5] sur laquelle, pour chacune des deux batteries, la capacité relative et le rendement (%) sont exprimés en fonction du nombre de cycles. Sur cette figure, les courbes grises correspondent à l'évolution de la capacité relative et du rendement de la batterie conforme à la présente invention et les courbes noires correspondent à l'évolution de la capacité relative et du rendement de la batterie témoin non conforme à la présente invention. Les courbes en losanges pleins correspondent à l'évolution de la capacité tandis que les courbes en losanges vides correspondent à l'évolution du rendement.
- [0108] Les résultats présentés sur la [Fig.5] montrent que le rendement et la capacité des deux batteries sont stables et présentent des évolutions comparables.

- [0109] Par ailleurs, la [Fig.6] montre l'évolution de la résistance interne (R_i en Ohm.cm^2) en fonction du nombre de cycles, pour les deux batteries testées. Sur cette figure, la courbe grise correspond à l'évolution de la résistance interne de la batterie conforme à l'invention contenant l'électrode négative composite alors que la courbe noire correspond à l'évolution de la résistance interne de la batterie témoin non conforme à l'invention.
- [0110] Les résultats présentés sur la [Fig.6] montrent que les résistances internes de ces batteries présentent des évolutions différentes : la résistance interne de la batterie non conforme à l'invention présente une augmentation plus rapide que la batterie conforme à l'invention comprenant l'électrode négative composite. Ceci met en évidence les meilleures propriétés de l'électrode composite conforme à la présente invention par rapport à une simple feuille de lithium.
- [0111] **Exemple 7 : Fabrication d'une électrode composite négative au lithium comportant un collecteur de courant**
- [0112] 1^{ère} étape : Préparation d'une membrane polymère conductrice de l'électricité
- [0113] Une composition polymère a été préparée par mélange de 90 % en masse de polyoxyde d'éthylène vendu sous la référence POE 1L par la société Sumitomo Seika et de 10 % en masse de noir de carbone sous la dénomination commerciale Ketjenblack EC600JD par la société Akzo Nobel à l'aide d'un Plastograph® (Brabender), à une température de 100°C et à une vitesse de 80 tours par minutes.
- [0114] Le mélange obtenu a ensuite été laminé à 110°C sous la forme d'une membrane ayant une épaisseur de 10 μm .
- [0115] 2^{ème} étape : Préparation de l'électrode composite négative
- [0116] Un feuillard de lithium de 35 μm d'épaisseur a été laminé sur l'une des faces de la membrane polymère obtenue ci-dessus à l'étape précédente pour obtenir une électrode composite à deux couches lithium/membrane polymère (bicouche). Le laminage a été réalisé sous une pression de 5.10^5 Pa et à une température de 80°C.
- [0117] La bicouche ainsi obtenue a ensuite été laminée entre deux cylindres, à l'aide de deux films de coenroulement en poly(téréphtalate d'éthylène) (PET), à température ambiante sous une pression de 5.10^3 Pa pour obtenir un film d'électrode négative bicouche ayant une épaisseur totale de 10 μm , ce qui correspond environ à 7 μm environ de lithium sur une membrane de 3 μm .
- [0118] La bicouche ainsi obtenue après ce laminage a ensuite été appliquée sur chacune des deux faces d'un collecteur de courant en cuivre ayant une épaisseur de 10 μm , par laminage à 80°C sous une pression de 5.10^3 Pa, de façon à obtenir une électrode négative composite à 5 couches (pentacouches) : Lithium/Membrane polymère conductrice/Collecteur en cuivre/Membrane polymère conductrice/Lithium ayant une épaisseur totale d'environ 30 μm .

[0119] **Exemple 8 : Fabrication d'une batterie conforme à l'invention comprenant une électrode composite négative au lithium comportant un collecteur de courant**

[0120] L'électrode négative composite obtenue ci-dessus à l'exemple 6 a été utilisée pour la fabrication d'une batterie lithium-métal-polymère (LMP™).

[0121] Un électrolyte polymère comprenant 40 % en poids d'un copolymère de poly(fluorure de vinylidène) et d'hexafluoropropylène vendu sous la référence PVDF-HFP 21512 par la société Solvay, 48 % en masse de poly(oxyde d'éthylène) (POE 1L) vendu par la société Sumitomo Seika et 12 % en masse de LiTFSI (Solvay) a été préparé dans un mélangeur Plastograph® Brabender à 130°C et à une vitesse de 80 tours par minutes. Le mélange ainsi obtenu a ensuite été laminé à 130°C entre deux films de PET siliconés. Un film d'électrolyte polymère ayant une épaisseur d'environ 20 µm a été obtenu à l'issue du laminage.

[0122] Une électrode positive comprenant 74 % en masse de LiFePO₄ (LFP) vendu par la société Sumitomo Osaka Cement, 2 % en masse de noir de carbone vendu sous la dénomination commerciale Ketjenblack EC600JD par la société Akzo Nobel, 4,8% en masse de LiTFSI (Solvay) et 19,2 % en masse de POE (référence : POE 1L.. ; Sumitomo) a été préparée dans un mélangeur Plastograph® Brabender à 80°C et à une vitesse de 80 tours par minutes. Le mélange ainsi obtenu a ensuite été laminé à 80°C sur un collecteur de courant en aluminium revêtu (Armor).

[0123] Une batterie conforme à la présente invention a ensuite été assemblée par laminages successifs d'un ensemble comprenant au centre l'électrode négative telle préparée ci-dessus à l'exemple 6, entourée de part et d'autre par deux électrolytes et deux électrodes positives comme illustré sur la [Fig.7] annexée.

[0124] Sur cette figure, la batterie **1** comprend une électrode négative composite **2** comprenant un collecteur de courant en cuivre **21** comportant sur chacune de ses deux faces une membrane polymère conductrice **22**, chacune de ces deux membranes polymère conductrice **22** étant en contact physique direct avec une feuille de lithium **23**. Chaque feuille de lithium **23** est en contact avec un film d'électrolyte polymère **3** par la face opposée à la face étant en contact avec la membrane polymère conductrice **22**, lesdits films d'électrolyte polymère **3** étant eux-mêmes chacun en contact avec une électrode positive **4** comprenant une couche de matériau d'électrode positive **41** en contact avec une face de chaque électrolyte polymère **3**, et un collecteur de courant **42** en aluminium.

[0125] Le laminage a été effectué à une pression de 5.10^3 Pa et à une température de 80°C sous air (point de rosée de -40°C) en pouch cells.

[0126] A titre de comparaison, une batterie témoin, non conforme à l'invention, a été assemblée en utilisant une simple feuille de lithium de 30 µm d'épaisseur à la place de l'électrode négative composite 2, les autres éléments constitutifs de la batterie témoin

(électrolytes et électrodes positives) étant par ailleurs identiques à ceux de la batterie conforme à l'invention. L'assemblage de la batterie témoin a été effectué dans les mêmes conditions que celles de la batterie conforme à l'invention.

[0127] Ces deux batteries ont ensuite été cyclées à 80°C sur un banc de cyclage Bitrode™ avec un régime de charge/décharge égal à C/10-D/10 pour le premier cycle et de C/4-D/2 pour les cycles suivants afin d'évaluer leurs performances électrochimiques.

[0128] Les résultats obtenus sont donnés à la [Fig.8] sur laquelle, pour chacune des deux batteries, la capacité relative et le rendement (%) sont exprimés en fonction du nombre de cycles. Sur cette figure, les courbes grises correspondent à l'évolution de la capacité relative et du rendement de la batterie conforme à la présente invention et les courbes noires correspondent à l'évolution de la capacité relative et du rendement de la batterie témoin non conforme à la présente invention. Les courbes en losanges pleins correspondent à l'évolution de la capacité tandis que les courbes en losanges vides correspondent à l'évolution du rendement.

[0129] Les résultats présentés sur la [Fig.8] montrent que l'évolution de la capacité et du rendement de la batterie conforme à la présente invention, c'est-à-dire comportant une électrode négative composite à 5 couches 2 est plus stable que celle de la batterie témoin non conforme à l'invention comportant une simple feuille de lithium à titre d'électrode négative.

[0130] Par ailleurs, la [Fig.9] montre l'évolution de la résistance interne (R_i en Ohm.cm²) en fonction du nombre de cycles, pour les deux batteries testées. Sur cette figure, la courbe grise correspond à l'évolution de la résistance interne de la batterie conforme à l'invention contenant l'électrode négative composite alors que la courbe noire correspond à l'évolution de la résistance interne de la batterie témoin non conforme à l'invention.

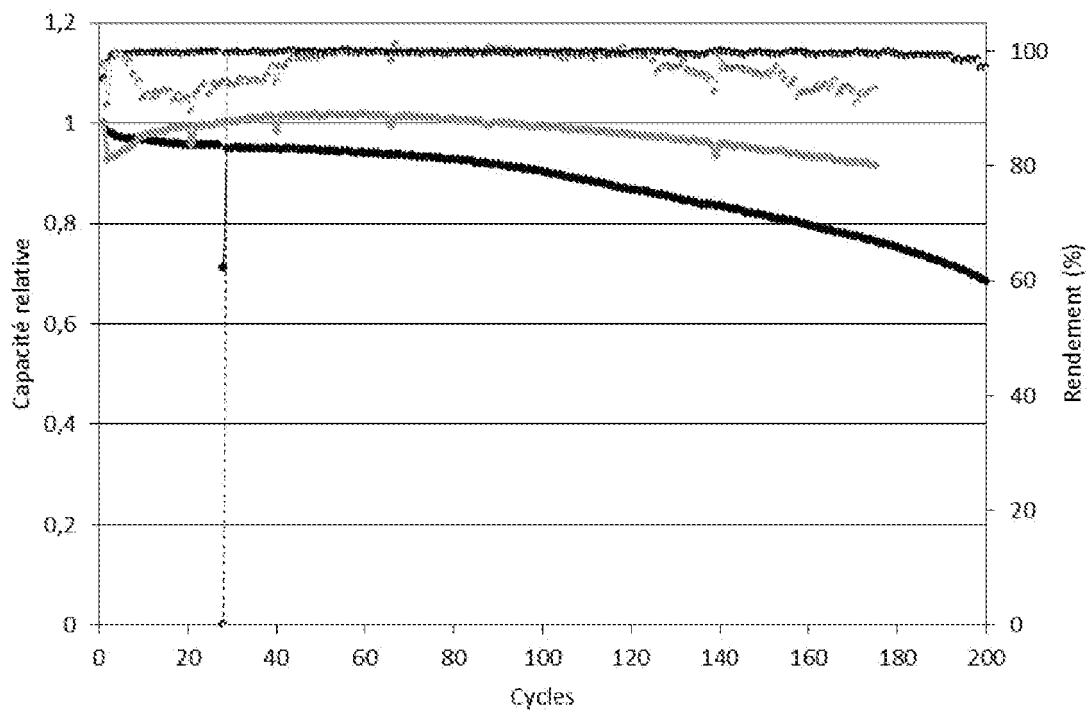
[0131] Les résultats présentés sur la [Fig.9] montrent que même si la résistance interne de la batterie conforme à l'invention est plus élevée initialement que celle de la batterie témoin non conforme à l'invention, la résistance interne de la batterie conforme à l'invention n'évolue pas au cours des cycles de charge et de décharge alors que celle de la batterie témoin augmente, traduisant ainsi une dégradation des performances électrochimiques de la batterie. Ainsi, l'utilisation d'une électrode négative composite conforme à la présente invention conduit à une meilleure stabilité au cyclage de la batterie la comprenant.

Revendications

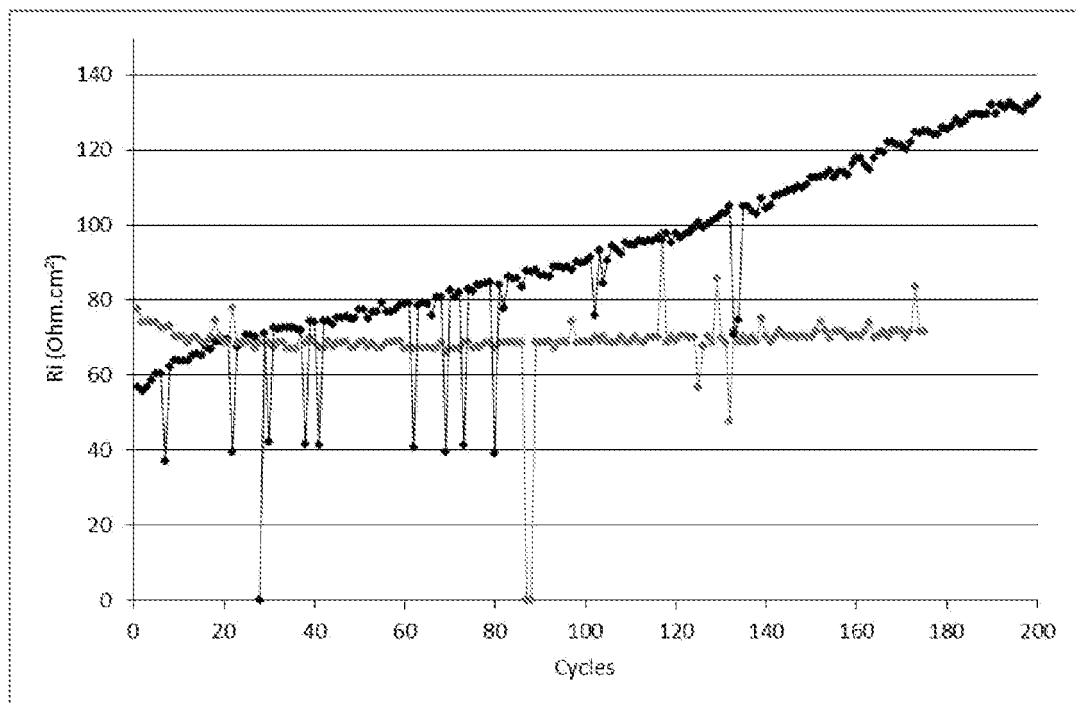
- [Revendication 1] Electrode négative se présentant sous la forme d'un matériau composite comprenant :
- (i) au moins une couche métallique à base de lithium pur, de sodium pur ou d'un alliage de lithium ou de sodium,
 - (ii) au moins une membrane polymère comprenant au moins un polymère, ladite membrane polymère ayant deux faces, ladite électrode étant caractérisée en ce que :
 - ladite membrane polymère est non poreuse et conductrice de l'électricité et est en contact physique direct, par au moins l'une de ses deux faces, avec ladite couche métallique,
 - ledit au moins un polymère est choisi parmi :
 - (a) les polymères non conducteurs de l'électricité choisis dans le groupe comprenant les polyoléfinés ; les homopolymères et les copolymères d'oxyde d'éthylène, d'oxyde de méthylène, d'oxyde de propylène, d'épichlorhydrine ou d'allylglycidyléther, et leurs mélanges ; les polymères halogénés ; les homopolymères et les copolymères de styrène et leurs mélanges ; les polymères vinyliques ; les polymères anioniques ; les polyacrylates ; et l'un de leurs mélanges ; et
 - (b) les polymères conducteurs de l'électricité choisis dans le groupe comprenant la polyaniline, les polypyrroles, les polyfluorènes, les polypyrènes, les polyazulènes, les polynaphtalènes, les polycarbazoles, les polyindoles, les polyazépines, les polythiophènes, les poly(p-phénylène sulfides), les polyacétylènes et les poly(p-phénylène vinylènes),
 - la membrane polymère comprend :
 - soit un ou plusieurs polymères non conducteurs de l'électricité et au moins un additif de conduction électronique ;
 - soit au moins un polymère conducteur de l'électricité éventuellement en présence d'au moins un additif de conduction électronique, et
 - ladite électrode comprend en outre un collecteur de courant, ledit collecteur de courant étant en contact physique direct avec ladite membrane.
- [Revendication 2] Electrode selon la revendication 1, caractérisée en ce que le ou les polymères non conducteurs de l'électricité sont choisis parmi les homopolymères et les copolymères d'oxyde d'éthylène, les copolymères de fluorure de vinylidène et d'hexafluoropropylène (PVdF-co-HFP) et leurs mélanges.

- [Revendication 3] Electrode selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la membrane polymère renferme en outre au moins un sel comprenant au moins un anion et au moins un cation métallique M.
- [Revendication 4] Electrode selon la revendication 3, caractérisée en ce que lesdits sels sont choisis parmi MBF_4 , MPF_6 , $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{M}$, un bis(trifluorométhylsulfonyl)imide d'un cation métallique M, un bis(fluorosulfonyl)imide d'un cation métallique M, un bis(pentafluoroéthylsulfonyl)imide d'un cation métallique M, MAF_6 , MCF_3SO_3 , MSbF_6 , MSbCl_6 , M_2TiCl_6 , M_2SeCl_6 , $\text{M}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$, $\text{M}_2\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}$, MNO_3 , MClO_4 , un trifluoroimidazole d'un cation métallique M, un tétrafluoroborate d'un cation métallique M, un bis(oxalato)borate d'un cation métallique M, M_3PO_4 , M_2CO_3 , et Na_2SO_4 , M étant choisi parmi les cations lithium, béryllium, sodium, magnésium, aluminium, potassium, calcium, argent, rubidium, strontium, césium, baryum, radium et francium.
- [Revendication 5] Electrode selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la membrane polymère a une épaisseur de 2 à 50 μm , et en ce que la couche métallique a une épaisseur de 1 à 50 μm .
- [Revendication 6] Electrode selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend 5 couches et est constituée dans cet ordre, d'une première couche métallique, d'une première membrane polymère non poreuse conductrice de l'électricité, d'un collecteur de courant, d'une deuxième membrane polymère non poreuse conductrice de l'électricité, et d'une deuxième couche métallique.
- [Revendication 7] Electrode selon la revendication 6, caractérisée en ce que la deuxième membrane polymère non poreuse conductrice de l'électricité est identique à la première membrane polymère non poreuse conductrice de l'électricité, et la deuxième couche métallique est identique à la première couche métallique.
- [Revendication 8] Procédé de préparation d'une électrode négative telle que définie à la revendication 7, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :
- i) le complexage d'une couche métallique sur une membrane polymère non poreuse conductrice de l'électricité, pour obtenir un bicouche,
 - ii) le complexage du bicouche obtenu ci-dessus à l'étape i) sur chacune des faces d'un collecteur de courant, pour obtenir ladite électrode négative à 5 couches.

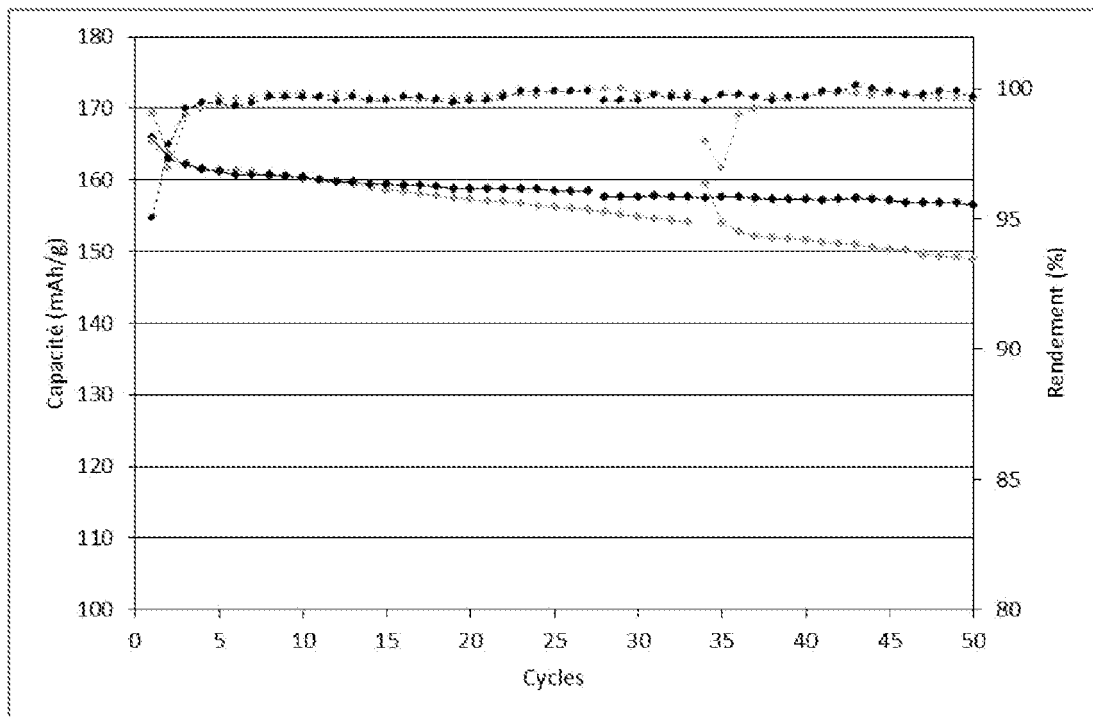
[Fig. 1]



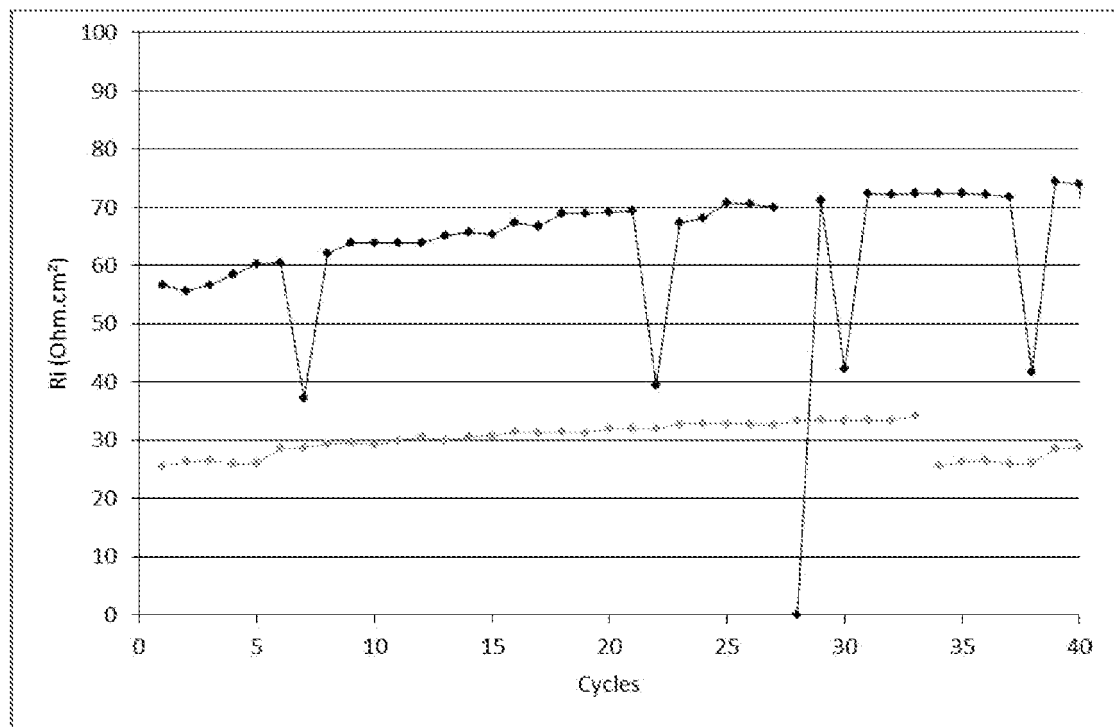
[Fig. 2]



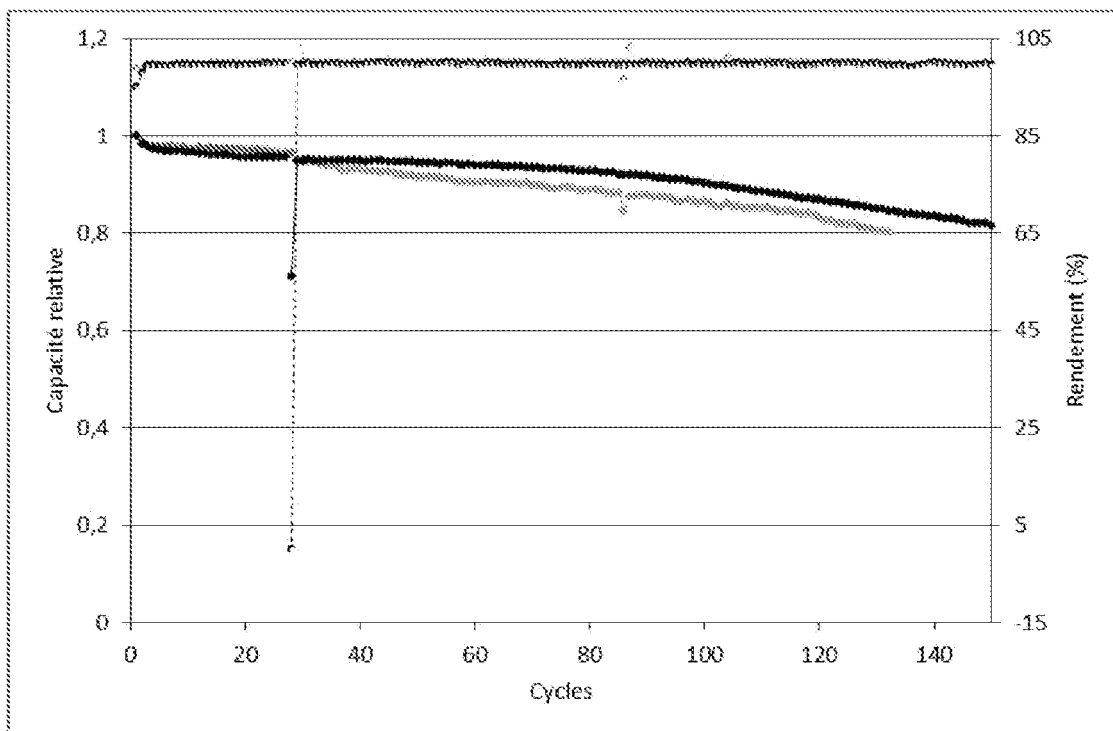
[Fig. 3]



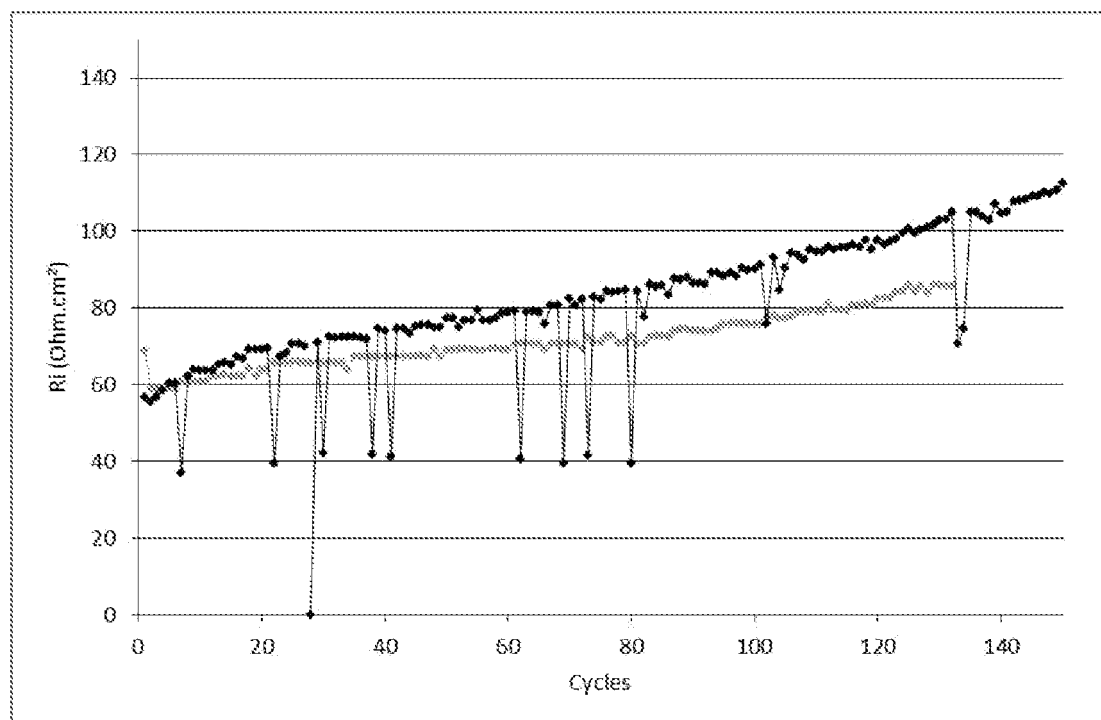
[Fig. 4]



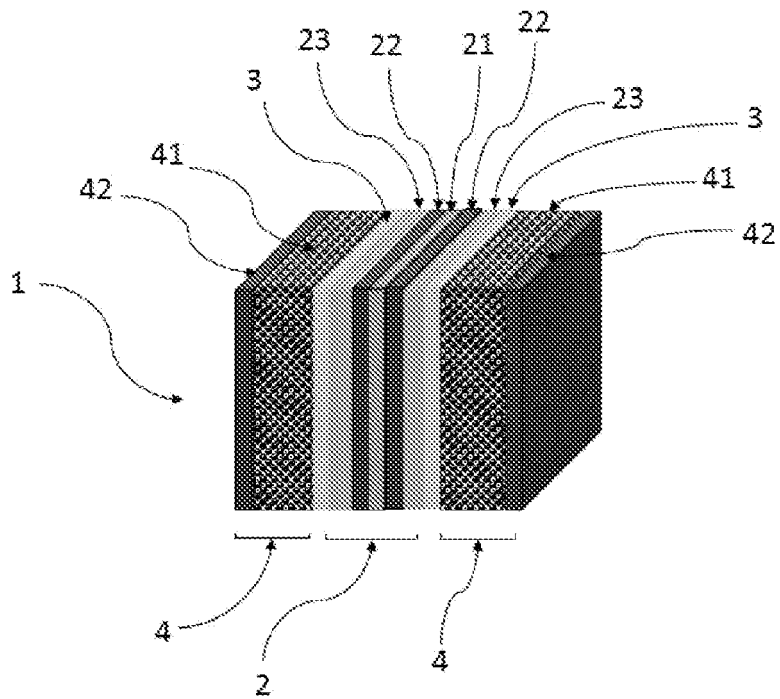
[Fig. 5]



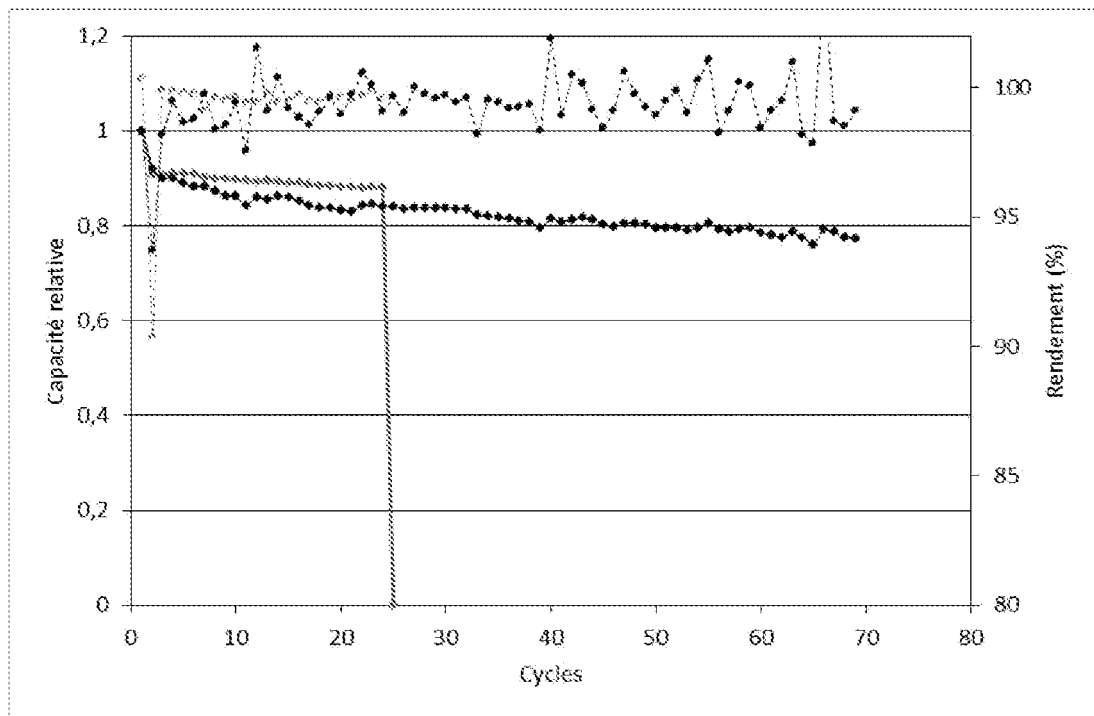
[Fig. 6]



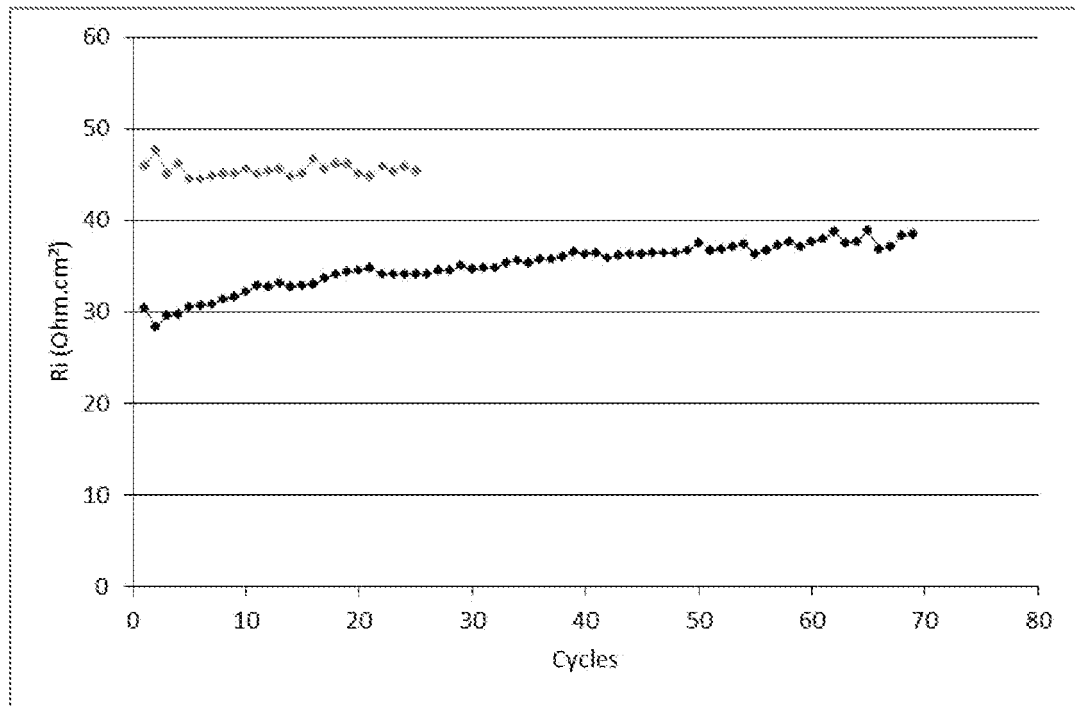
[Fig. 7]



[Fig. 8]



[Fig. 9]



RAPPORT DE RECHERCHE

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

OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

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

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

CONDITIONS D'ETABLISSEMENT DU PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

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

Le demandeur a maintenu les revendications.

Le demandeur a modifié les revendications.

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

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

Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

DOCUMENTS CITES DANS LE PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

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

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

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

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

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

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

US 2007/221265 A1 (AFFINITO JOHN D [US] ET
AL) 27 septembre 2007 (2007-09-27)

US 5 366 829 A (SAIDI EILEEN S [US])
22 novembre 1994 (1994-11-22)

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

NEANT

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

NEANT