

12

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 16.12.22.

30 Priorité :

43 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 21.06.24 Bulletin 24/25.

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 Société par actions simplifiée à
associé unique — FR et AUTOMOTIVE CELLS COM-
PANY SE Société européenne — FR.

72 Inventeur(s) : MORTEMARD DE BOISSE Benoît et
GUÉRIN Elodie.

73 Titulaire(s) : SAFT Société par actions simplifiée à
associé unique, AUTOMOTIVE CELLS COMPANY SE
Société européenne.

74 Mandataire(s) : Lavoix.

54 ELECTRODES NEGATIVES A BASE DE SILICIUM ET D'ADDITIF FLUORE.

57 ELECTRODES NEGATIVES A BASE DE SILICIUM
ET D'ADDITIF FLUORE

La présente demande concerne l'utilisation d'additif fluo-
ré pour préparer une électrode négative à base de silicium,
ainsi que les électrodes correspondantes et les éléments
électrochimiques de type Li-ion les comprenant.

Figure pour l'abrégé: Aucune



Description

Titre de l'invention : ELECTRODES NEGATIVES A BASE DE SILICIUM ET D'ADDITIF FLUORE

- [0001] La présente invention concerne le domaine du stockage de l'énergie, et plus précisément les accumulateurs au lithium.
- [0002] Le fonctionnement des accumulateurs lithium-ion est basé sur l'échange réversible de l'ion lithium entre une électrode positive et une électrode négative, séparées par un électrolyte, le lithium étant emmagasiné à l'électrode négative, pendant le fonctionnement en charge.
- [0003] Les accumulateurs rechargeables au lithium-ion offrent d'excellentes densités énergétique et volumique par rapport aux autres technologies de stockage électrochimiques d'énergie et occupent aujourd'hui une place prépondérante sur le marché de l'électronique portable, des véhicules électriques et hybrides ou encore des systèmes stationnaires de stockage de l'énergie.
- [0004] Il est donc désirable d'optimiser la densité d'énergie des batteries Li-ion, par exemple en augmentant la quantité de lithium pouvant être emmagasinée à l'électrode négative. Parmi les configurations envisagées pour améliorer les densités d'énergie des cellules électrochimiques, les matériaux électrochimiquement actifs d'électrode négative peuvent inclure du silicium, qui a une capacité dix fois supérieure à celle du graphite. Cependant, l'intercalation/désintercalation du lithium au sein du silicium s'accompagne d'une forte expansion volumique, de l'ordre de 300%. Cette expansion va être à l'origine de la dégradation de la cellule Li-ion : i) dégradation de l'intégrité de l'électrode qui conduit à une diminution de l'utilisation de l'électrode, ii) fracture de l'interface électrode-électrolyte (ou SEI pour « Solid Electrolyte Interphase ») qui conduit à la formation continue de produit de dégradation et à la consommation de l'électrolyte, et iii) application de contraintes mécaniques sur l'ensemble de la batterie et dégradations des autres composants.
- [0005] De fait, la durée de vie en cyclage des batteries Li-ion à électrode négative à base de silicium est insuffisante et il est crucial de l'améliorer.
- [0006] Pour cela, la stabilité de l'interface de l'électrode négative et de l'électrolyte doit être augmentée.
- [0007] Il est donc désirable de mettre à disposition une électrode négative dont la structure et la composition permettent d'augmenter la quantité de lithium stocké et la réversibilité de ce stockage tout en maîtrisant les variations d'épaisseur.
- [0008] Parmi les approches les plus souvent citées, l'utilisation de silicium à l'échelle nanométrique, l'utilisation de silicium partiellement oxydé (SiO_x , $0 < x < 1$) ou l'utilisation de

composite silicium – carbone (Si-C) sont reportées prometteuses.

- [0009] EP 3 618 150 concerne une électrode négative à base de particules dont le cœur est constitué de SiO_x , enrobé d'une couche comprenant du carbone ou un polymère, et un matériau fluoré. La préparation de ce type de particules est souvent complexe et conduit à un matériau dont le coût rend le déploiement à grande échelle complexe.
- [0010] EP 3 471 177 décrit une électrode négative comprenant des particules composites comprenant un matériau carboné, du silicium et LiF, dont la phase carbonée comprend des particules mixtes Si-LiF dispersées de façon uniforme ou non dans ladite phase carbonée. Cette approche nécessite donc un contrôle minutieux de chaque étape : 1) d'enrobage (*e.g.* du Si par LiF), 2) de dispersion (*e.g.* des particules de Si-LiF dans la phase carbonée) et 3) d'enrobage de la phase carbonée contenant les particules de Si-LiF.
- [0011] Actuellement, les électrodes pour batteries au lithium sont généralement fabriquées à partir d'une composition contenant au moins un matériau électrochimiquement actif, au moins un liant et éventuellement au moins un additif conducteur électronique, enduite sur un collecteur de courant. L'invention vise donc notamment à fournir une composition d'électrode améliorée pour électrode négative pour batteries Li-ion.
- [0012] Selon un premier objet, l'invention vise ainsi une composition d'électrode négative comprenant :
- [0013] A titre de matière active :
- [0014] des particules comprenant du silicium ;
- [0015] Au moins un liant;
- [0016] Caractérisée en ce que ladite composition comprend en outre au moins un additif fluoré réparti de façon uniforme entre les particules de matière active, liant et matériau conducteur éventuel au sein de ladite composition.
- [0017] Plus particulièrement, l'invention vise une composition d'électrode négative comprenant :
- [0018] A titre de matière active :
- [0019] des particules comprenant du silicium et
- [0020] éventuellement des particules de graphite;
- [0021] Eventuellement un matériau conducteur;
- [0022] Au moins un liant;
- [0023] Caractérisée en ce que ladite composition comprend en outre au moins un additif fluoré réparti de façon uniforme entre les particules de matière active, liant et matériau conducteur éventuel au sein de ladite composition.
- [0024] Le terme « électrode négative » désigne, lorsque l'accumulateur est en décharge, l'électrode fonctionnant en tant qu'anode, l'anode étant définie comme l'électrode où a lieu une réaction électrochimique d'oxydation (émission d'électrons). Le terme

électrode négative désigne également l'électrode d'où partent les électrons, et d'où sont libérés les cations (Li^+) en décharge.

- [0025] Selon l'invention la répartition de l'additif est uniforme au sein de la composition. On entend ainsi une répartition de l'additif fluoré au sein de la composition telle que l'additif est distribué de façon homogène et non préférentielle entre les particules de matière active, de liant et du conducteur éventuel. Typiquement, une telle répartition est dénuée d'agglomérat, le terme « agglomérat » désignant l'assemblage de plusieurs particules primaires d'additif et mesurant plusieurs fois la taille de celles-ci, typiquement de diamètre supérieur à $10\mu\text{m}$.
- [0026] Un exemple de structure de cette répartition est illustré à la [Fig.6].
- [0027] La matière active désigne la matière électrochimiquement active (ou électroactive) lithiophile, c'est-à-dire capable de stocker le lithium, par exemple par intercalation du lithium et/ou formation d'alliage de lithium.
- [0028] Selon l'invention, la matière active est à base de silicium. Elle comprend donc des particules de matériau comprenant du silicium. Selon un mode de réalisation, lesdites particules sont choisies parmi les particules de composite silicium-carbone (Si-C) et les particules d'oxyde de silicium SiO_x où $0 < x < 2$.
- [0029] Selon un mode de réalisation, la matière active peut également comprendre des particules de graphite.
- [0030] On entend ici par « liant », les agents permettant de conférer à la composition et/ou l'électrode la cohésion des différents composants et sa tenue mécanique et son adhésion sur le collecteur de courant. On peut ainsi citer à titre de liants les polymères tels que le polyéthylène oxyde (PEO), le polyfluorure de vinylidène (PVdF) et ses copolymères tels que le copolymère de polyfluorure de vinylidène et hexafluoropropylène (PVDF-HFP), le polytétrafluoroéthylène (PTFE) et ses copolymères, le polyacrylonitrile (PAN), poly(méthyl)- ou (butyl)méthacrylate, polychlorure de vinyle (PVC), poly(vinyl formale), polyester, polyétheramides séquencés, polymères d'acide acrylique, acide méthacrylique, acrylamide, acide itaconique, acide sulfonique, élastomère tels que les poly(styrène/butadiène) (SBR) et les copolymères butadiène-acétonitrile hydrogénés (HNBR), et les composés cellulosiques tel que la carboxyméthyl cellulose (CMC).
- [0031] De préférence, le liant peut être choisi parmi la carboxyméthylcellulose (CMC), le styrène-butadiène (SBR), l'acide polyacrylique lithié (LiPAA) et l'acide polyacrylique non lithié (PAA, PAAH ou PAAN).
- [0032] Le terme « matériau conducteur » désigne typiquement un conducteur électronique, tel qu'un matériau carboné, comme par exemple le graphite, le noir de carbone, le noir d'acétylène, la suie, le graphène, les nanotubes de carbone (CNT) ou un mélange de ceux-ci. Selon un mode de réalisation, le matériau conducteur est choisi parmi le noir

de carbone et les nanotubes de carbone.

[0033] Selon un mode de réalisation, l'additif fluoré peut être choisi parmi LiF ou MgF_2 .

[0034] Selon un mode de réalisation, la composition d'électrode comprend avantageusement des particules de Si-C, et l'additif MgF_2 .

[0035] Selon un mode de réalisation alternatif, la composition comprend des particules de SiO_x , où x est tel que défini précédemment, et LiF.

[0036] Selon un mode de réalisation, la composition comprend de 0.05 % à 5% (en poids) de l'additif fluoré, notamment de 0.1 à 3% (en poids), ledit pourcentage étant rapporté au poids total des constituants de la composition.

[0037] La composition peut comprendre en outre d'autres constituants tels qu'un ou plusieurs solvants et/ou additifs visant à améliorer les propriétés électrochimiques de l'électrode.

[0038] Selon un mode de réalisation, la composition d'électrode selon l'invention comprend les ingrédients précités, en suspension liquide, typiquement dénommée « encre ».

[0039] Ladite composition d'électrode est alors un mélange de particules de matière active, de liant, d'additif, et de conducteur éventuel tels que définis précédemment, en suspension, organique ou aqueuse.

[0040] La nature du solvant organique ou aqueux dépend généralement de la nature du liant utilisé. De préférence, la suspension est aqueuse, notamment lorsque le liant est choisi parmi la carboxyméthylcellulose (CMC), le styrène-butadiène (SBR), l'acide polyacrylique lithié (LiPAA) et l'acide polyacrylique non lithié (PAA, PAAH ou PAAN).

[0041] Typiquement, la formulation est une suspension organique, dans la N-méthyl-2-pyrrolidone lorsque le PVdF est utilisé à titre de liant.

[0042] Selon un autre mode de réalisation, ladite composition peut également être dénuée de solvant.

[0043] Selon un autre objet, la présente invention vise également une électrode négative comprenant un collecteur de courant sur lequel est enduit sur au moins une de ses faces un revêtement comprenant la composition selon l'invention.

[0044] Typiquement, ledit revêtement correspond essentiellement à la composition après séchage de l'encre (ie) après évaporation du solvant. Il comprend donc les mêmes constituants que l'encre, à l'exception du solvant généralement évaporé lors du séchage.

[0045] Le terme « composition » utilisé ici englobe donc la suspension (ie) l'encre ainsi que le revêtement obtenu après séchage de l'encre.

[0046] Généralement, l'épaisseur du revêtement dépend 1) du matériau utilisé et 2) de l'application. L'épaisseur du revêtement par face après évaporation du solvant est typiquement comprise entre 5 et 200 μm .

[0047] On entend par « collecteur de courant » un élément tel que plot, plaque, feuille ou

autre, de structure 2D ou 3D, en matériau conducteur, relié à l'électrode positive ou négative, et assurant la conduction du flux d'électrons entre les électrodes et les bornes de la batterie. Le collecteur de courant est de préférence un support conducteur bidimensionnel tel qu'un feuillard plein ou perforé, à base de métal, par exemple en cuivre, en nickel, en acier, en acier inoxydable ou en aluminium. Ledit collecteur à l'électrode négative se présente généralement sous forme de feuillard de cuivre.

- [0048] L'ensemble collecteur de courant/revêtement constituant l'électrode est typiquement obtenu par application d'une composition d'électrode selon l'invention sur ledit collecteur de courant.
- [0049] Ainsi, selon un autre objet, la présente invention vise encore un procédé de préparation de l'électrode selon l'invention, ledit procédé comprenant
- [0050] le dépôt de ladite composition d'électrode selon l'invention sur ledit collecteur de courant, et
- [0051] une étape de séchage.
- [0052] Selon un mode de réalisation, le procédé comprend également l'étape de préparation préalable d'une composition d'électrode selon l'invention en suspension aqueuse ou organique, par mélange de ses constituants en suspension aqueuse ou organique, notamment sous agitation. Cette étape peut être typiquement réalisée sur un temps suffisamment long (généralement de une à plusieurs heures) avec un mélangeur à haut taux de cisaillement ou un mélangeur planétaire, par exemple jusqu'à ce qu'aucune évolution de l'encre ne soit observée, typiquement l'absence à l'œil nu d'agglomérat. Il résulte généralement de cette étape une répartition uniforme et sans agglomérat.
- [0053] L'étape de dépôt est typiquement réalisée par enduction de la composition d'électrode sur tout ou partie d'au moins une des faces du collecteur. Celle-ci peut être réalisée manuellement ou de façon automatique par procédé d'application de film ou par pulvérisation. L'étape de séchage a pour but d'éliminer le solvant contenu dans la composition d'électrode, et est typiquement réalisée par chauffage, généralement jusqu'à son évaporation complète à une température adéquate, typiquement comprise entre 50°C et 200°C, sous vide ou non et en enceinte chauffée ou en utilisant toute autre technique pertinente telle que, par exemple, des rayonnements infra-rouges.
- [0054] Avantagusement, la présence de l'additif fluoré selon l'invention ne modifie pas substantiellement le procédé habituel de préparation de ladite composition d'électrode.
- [0055] Typiquement, l'additif fluoré est dissous ou dispersé dans la suspension.
- [0056] A l'issue de l'étape de séchage, le revêtement se présente sous forme d'un film adhérent au collecteur de courant.
- [0057] L'électrode ainsi obtenue peut être ensuite calandree afin de diminuer sa porosité c'est-à-dire en réduisant l'espace entre les différents constituants de l'électrode.
- [0058] L'invention vise également un élément électrochimique comprenant l'électrode

négative selon l'invention.

- [0059] On entend par « élément électrochimique » une cellule électrochimique élémentaire, permettant d'emmagasiner l'énergie électrique fournie par une réaction chimique et de la restituer sous forme de courant.
- [0060] L'élément électrochimique selon l'invention est typiquement un élément Li-ion.
- [0061] Ainsi, l'invention vise également un élément électrochimique de type Li-ion comprenant
- [0062] Une électrode négative selon l'invention;
- [0063] Une électrode positive;
- [0064] Un séparateur;
- [0065] Un électrolyte.
- [0066] Dans le cadre de la présente invention, l'électrode positive peut être de tout type connu adapté aux éléments Li-ion.
- [0067] Le terme « électrode positive » désigne l'électrode où entrent les électrons, et où arrivent les cations (Li^+) en décharge.
- [0068] L'électrode positive consiste généralement en un support conducteur utilisé comme collecteur de courant qui est revêtu sur au moins l'une de ses faces de la formulation d'électrode positive, qui contient typiquement au moins un matériau actif d'électrode positive, un matériau conducteur électronique et un liant éventuel.
- [0069] La matière active de l'électrode positive n'est pas particulièrement limitée. Elle peut être choisie dans les groupes suivants :
- [0070] - un composé (a) de formule $\text{Li}_x\text{M}_{1-y-z-w}\text{M}'_y\text{M}''_z\text{M}'''_w\text{O}_2$ (LMO_2) et de structure dite « en lamelles » ou « oxide lamellaire » où M, M', M'' et M''' sont choisis dans le groupe consistant en B, Mg, Al, Si, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, W et Mo à la condition qu'au moins M ou M' ou M'' ou M''' soit choisi parmi Mn, Co, Ni, ou Fe; M, M', M'' et M''' étant différents les uns des autres; et $0,8 \leq x \leq 1,4$; $0 \leq y \leq 0,5$; $0 \leq z \leq 0,5$; $0 \leq w \leq 0,2$ et $x+y+z+w < 2,1$;
- [0071] - un composé (b) de formule $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y-z}\text{M}'_y\text{M}''_z\text{O}_4$ (LMO_4) et de structure dite « spinelle », où M' et M'' sont choisis dans le groupe consistant en B, Mg, Al, Si, Ca, Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb et Mo; M' et M'' étant différents l'un de l'autre, et $1 \leq x \leq 1,4$; $0 \leq y \leq 0,6$; $0 \leq z \leq 0,2$;
- un composé (c) de formule $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-y}\text{M}_y\text{PO}_4$ (LFMP) et de structure dite « olivine » où M est choisi dans le groupe consistant en B, Mg, Al, Si, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb et Mo; et $0,8 \leq x \leq 1,2$; $0 \leq y \leq 0,6$;
- [0072] - un composé (d) de formule $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y-z}\text{M}'_y\text{M}''_z\text{PO}_4$ (LMP), où M' et M'' sont différents l'un de l'autre et sont choisis dans le groupe consistant en B, Mg, Al, Si, Ca, Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb et Mo, avec $0,8 \leq x \leq 1,2$; $0 \leq y \leq 0,6$; $0 \leq z \leq 0,2$;
- [0073] - un composé (e) de formule $x\text{Li}_2\text{MnO}_3$; $(1-x)\text{LiMO}_2$ de structure dite « en lamelles »

ou « oxide lamellaire » où M est au moins un élément choisi parmi Ni, Co et Mn et où $0 < x \leq 1$;

- [0074] - un composé (f) de formule $\text{Li}_{1+x}\text{MO}_{2-y}\text{F}_y$ de structure cubique où M représente au moins un élément choisi dans le groupe constitué de Na, K, Mg, Ca, B, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Al, Y, Zr, Nb, Mo, Ru, Ag, Sn, Sb, Ta, W, Bi, La, Pr, Eu, Nd et Sm et où $0 \leq x \leq 0,5$ et $0 \leq y \leq 1$,
- [0075] - un composé (g) de formule $\text{Li}_{1+x}\text{V}_{1-y}\text{M}_y\text{PO}_4\text{F}_z$ où $0 < x \leq 1$; $0 \leq y \leq 0,5$; $0,8 \leq z \leq 1,2$; et M représente au moins un élément choisi dans le groupe constitué de Ti, Al, Mg, Mn, Fe, Co, Y, Cr, Cu, Ni, or Zr,
- [0076] - un composé (h) de formule $\text{LiNi}_{1-y-z}\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ avec $0 < y < 1$, $0 < z < 1$ et $y+z < 1$, aussi désigné $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co})\text{O}_2$,
- [0077] - et un mélange de a) à h).
- [0078] Selon un mode de réalisation, la matière active de l'électrode positive comprend à titre de matière active un oxyde lamellaire, tel que $\text{LiNi}_{1-y-z}\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ avec $0 < y < 1$, $0 < z < 1$ et $y+z < 1$.
- [0079] Le matériau conducteur électronique d'électrode positive est généralement choisi parmi le graphite, le noir de carbone, le noir d'acétylène, la suie, le graphène, les nanotubes de carbones ou un mélange de ceux-ci.
- [0080] L'électrolyte peut être liquide et comprendre un sel de lithium dissous dans un solvant organique. Ce sel de lithium peut être choisi parmi le perchlorate de lithium LiClO_4 , l'hexafluorophosphate de lithium LiPF_6 , le tétrafluoroborate de lithium LiBF_4 , l'hexafluoroarsénate de lithium LiAsF_6 , l'hexafluoroantimonate de lithium LiSbF_6 , le trifluorométhanesulfonate de lithium LiCF_3SO_3 , le bis(fluorosulfonyl)imide de lithium $\text{Li}(\text{FSO}_2)_2\text{N}$ (LiFSI), le trifluorométhanesulfonimide de lithium $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ (LiTFSI), le trifluorométhanesulfoneméthide de lithium $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ (LiTFSM), le bisperfluoroéthylsulfonimide de lithium $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ (LiBETI), le 4,5-dicyano-2-(trifluorométhyl)imidazolid de lithium (LiTDI), le bis(oxalatoborate) de lithium (LiBOB), le difluoro(oxalato)borate de lithium (LiDFOB), le tris(pentafluoroéthyl)trifluorophosphate de lithium $\text{LiPF}_3(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3$ (LiFAP) et les mélanges de ceux-ci.
- [0081] Le solvant de l'électrolyte peut être choisi parmi les carbonates cycliques saturés, les carbonates cycliques insaturés, les carbonates linéaires, les esters d'alkyles, les éthers ou les esters cycliques, tels que les lactones et les mélanges de ceux-ci.
- [0082] L'électrolyte peut aussi être sous la forme d'un gel obtenu en imprégnant un polymère d'un mélange liquide comprenant au moins un sel de lithium et un solvant organique.
- [0083] Le séparateur a pour but d'éviter les courts-circuits, tout en étant perméable aux ions lithium. Il peut notamment être constitué d'un non-tissé ou d'un film polymère. Le sé-

parateur peut être constitué d'une couche de polypropylène (PP), de poly-éthylène (PE), de polytétrafluoroéthylène (PTFE), de polyacrylonitrile (PAN), de polyester tel que le polyéthylène téréphtalate (PET), le poly(butylène) téréphtalate (PBT), de cellulose, de polyimide, de fibres de verre ou d'un mélange de couches de natures différentes. Les polymères cités peuvent être revêtus d'une couche céramique et/ou de difluorure de polyvinylidène (PVdF) ou de poly(fluorure de vinylidène-hexafluoropropylène (PVdF-HFP) ou d'acrylates.

- [0084] L'élément lithium-ion est fabriqué de manière conventionnelle. Au moins une cathode, au moins un séparateur et au moins une anode sont superposés. L'ensemble peut être enroulé pour former un faisceau électrochimique cylindrique. Les électrodes peuvent aussi être empilées pour former un faisceau électrochimique plan. Une pièce de connexion est fixée sur un bord de la cathode non recouvert de matériau actif. Elle est reliée à une borne de sortie de courant. L'anode peut être connectée électriquement au conteneur de l'élément. Inversement, la cathode peut être connectée au conteneur de l'élément et l'anode à une borne de sortie de courant. Après avoir été inséré dans le conteneur de l'élément, le faisceau électrochimique est imprégné d'électrolyte. L'élément est ensuite fermé de manière étanche. L'élément peut également être équipé de manière conventionnelle d'une soupape de sécurité provoquant l'ouverture du conteneur de l'élément au cas où la pression interne de l'élément dépasserait une valeur prédéterminée.
- [0085] Selon un autre objet, la présente invention concerne également un module électrochimique comprenant l'empilement d'au moins deux éléments selon l'invention, chaque élément étant connecté électriquement avec un ou plusieurs autre(s) élément(s).
- [0086] Le terme « module » désigne donc ici l'assemblage de plusieurs éléments électrochimiques, lesdits assemblages pouvant être en série et/ou parallèle.
- [0087] Un autre objet de l'invention est encore une batterie comprenant un ou plusieurs modules selon l'invention.
- [0088] On entend par « batterie » ou accumulateur, l'assemblage de plusieurs modules selon l'invention.
- [0089] L'invention sera décrite plus précisément, de façon illustrative, par référence aux Figures et exemples donnés ci-après.

Figures

[0090] [Fig.1]

[0091] La [Fig.1] illustre l'évolution normalisée de la capacité enregistrée à C/5 – D/5 (charge en 5h –décharge en 5h), à température ambiante, où la courbe 1 correspond à une électrode à base de SiO_x+graphite (liant LiPAA) avec l'additif LiF et la courbe 2 correspond à une électrode à base de SiO_x+graphite (liant LiPAA) sans additif. La

flèche représente une multiplication par 5 du nombre de cycles avant d'atteindre 80% de rétention de la capacité de référence.

[0092] [Fig.2]

[0093] La [Fig.2] illustre l'évolution normalisée de la capacité à C/5 – D/5, à température ambiante, avec une courbe 1 correspondant à une électrode à base de SiO_x +graphite// Li^0 avec l'additif LiF, et la courbe 2 correspondant à une électrode à base de SiO_x +graphite// Li^0 sans additif. La flèche représente une augmentation de 15% du nombre de cycles pour l'électrode avec additif LiF par rapport à l'électrode sans additif.

[0094] [Fig.3]

[0095] La [Fig.3] illustre l'évolution normalisée de la capacité à C/5 – D/5, température ambiante, où la courbe 1 correspond à une électrode à base de Si-C+graphite// Li^0 avec l'additif MgF_2 , et la courbe 2 correspond à une électrode à base de Si-C+graphite// Li^0 sans additif. La flèche représente une augmentation de 28% du nombre de cycles pour l'électrode avec additif MgF_2 par rapport à l'électrode sans additif.

[0096] [Fig.4]

[0097] La [Fig.4] illustre l'évolution normalisée de la capacité à C/3 – D/3, température ambiante, où la courbe 1 correspond à une cellule NMC811//composite Si-C + graphite avec MgF_2 dans l'électrode et la courbe 2 correspond à une cellule NMC811//composite Si-C + graphite sans MgF_2 dans l'électrode.

[0098] [Fig.5]

[0099] La [Fig.5] illustre l'évolution normalisée de la résistance interne, où la courbe 1 correspond à une cellule NMC811//composite Si-C + graphite avec MgF_2 dans l'électrode et la courbe 2 correspond à une cellule NMC811//composite Si-C + graphite sans MgF_2 dans l'électrode.

[0100] [Fig.6]

[0101] La [Fig.6] représente la structure de la composition d'électrode selon un mode de réalisation de l'invention, où la composition comprend des particules de Si-C (1) et des particules de graphite (4) à titre de matières actives, MgF_2 (2) à titre d'additif de l'électrode, du liant (3). Selon ce mode de réalisation, la composition ne contient pas de matériau conducteur; il est cependant entendu que lorsqu'un matériau conducteur est présent, les particules de matériau conducteur n'affectent pas la répartition uniforme de l'additif au sein de la structure de ladite composition.

[0102] Exemples

[0103] 1. Préparation des encres et électrodes

[0104] Des formulations d'encres selon l'invention ont été préparées selon les étapes 1a-1f avec les matières actives SiO_x ou Si-C. Les pourcentages indiqués représentent les pourcentages en poids des ingrédients ajoutés à l'étape considérée, en poids par rapport au poids total des ingrédients de la suspension.

[0105] [Tableaux1]

Etapes	Description	SiO _x	Si-C
1a	Dissolution du liant (CMC) dans le solvant (eau) + agitation*	0 - 2%	0 - 2%
1b	Ajout du matériau conducteur éventuel (CNT par exemple)+ agitation	0 – 5%	0 – 5%
1c	Ajout de l'additif fluoré + agitation	1-5% (LiF)	1-5% (MgF ₂)
1d	Ajout du graphite + agitation	10-90%	10-90%
1e	Ajout de la seconde matière active (SiO _x ou Si-C) + agitation	10-90%	10-90%
1f	Ajout du 2 nd liant (tel que SBR) + agitation	1-5%	1-5%
2	Enduction sur collecteur de courant en cuivre		
3	Séchage à 80°C		
4	Calandrage		

[0106] Dans le tableau ci-dessus, $0 < x < 2$, de préférence x est égal à environ 1.

[0107] Le terme « agitation » sous-entend « jusqu'à dissolution totale ou répartition homogène à l'œil nu ».

[0108] Les suspensions des encres ainsi préparées aux étapes 1a-1f sont ensuite enduites sur un feuillard de cuivre, et l'ensemble est soumis à 80°C pendant une durée typiquement comprise entre quelques minutes et une heure, jusqu'à évaporation de l'eau. L'évaporation de l'eau peut être identifiée par pesée, lorsque la masse ne varie plus au cours du temps lorsque l'on augmente le temps de séchage.

[0109] Le calandrage de l'électrode ainsi préparée est effectué par passage de l'électrode entre deux rouleaux afin de diminuer la porosité de l'électrode à la valeur voulue.

1. Répartition au sein de l'électrode

[0110] L'électrode après séchage peut être caractérisée par microscopie électronique à balayage (MEB) afin de faire apparaître la répartition de l'additif au sein de l'électrode de sorte qu'elle soit uniforme et sans agglomérats, l'additif étant situé entre les particules de matières actives sans toutefois recouvrir intégralement celles-ci.

1. Mise en évidence des propriétés électrochimiques

[0111] Des piles boutons ont été préparées pour effectuer les mesures de caractérisations électrochimiques avec une contre électrode de Li métal :

- L'électrode précédemment préparée est découpée au bon diamètre afin d'être insérée dans le support pile bouton,
- Un séparateur en polymère, typiquement en polypropylène, et un électrolyte standard comprenant un sel de lithium (LiPF_6) dissout dans un mélange de carbonates y sont ajoutés ainsi que le disque de Lithium métal qui joue ici le rôle de contre-électrode.

[0112] Une fois la pile bouton scellée, elle est branchée à un système de cyclage de type potentiostat permettant de générer un courant de quelques μA à quelques mA qui va dépendre de la capacité (mAh) de la pile testée et du régime de courant souhaité (C/X),

[0113] Par un système d'application de courant + et –, des cycles de charge et de décharge peuvent ainsi être effectués.

[0114] Ainsi, une capacité de décharge en fonction d'un nombre de cycles est déterminée.

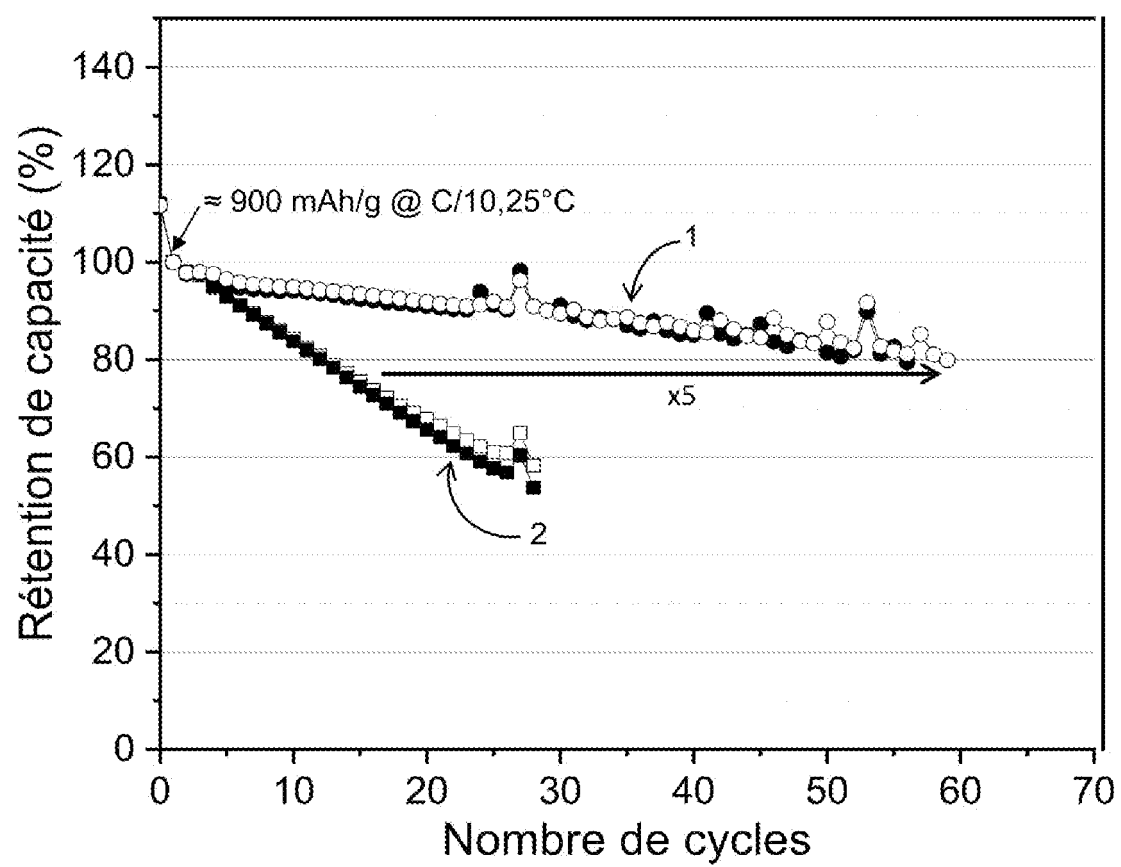
[0115] Le début du cyclage commence par un cycle de formation en température (1^{er} point des courbes), puis le vieillissement (pour l'étude de la durée de vie) s'effectue à $T^\circ\text{C}$ ambiante. Des « cycles de contrôle », effectués à des régimes de cyclage plus lents, peuvent être insérés lors du vieillissement.

Revendications

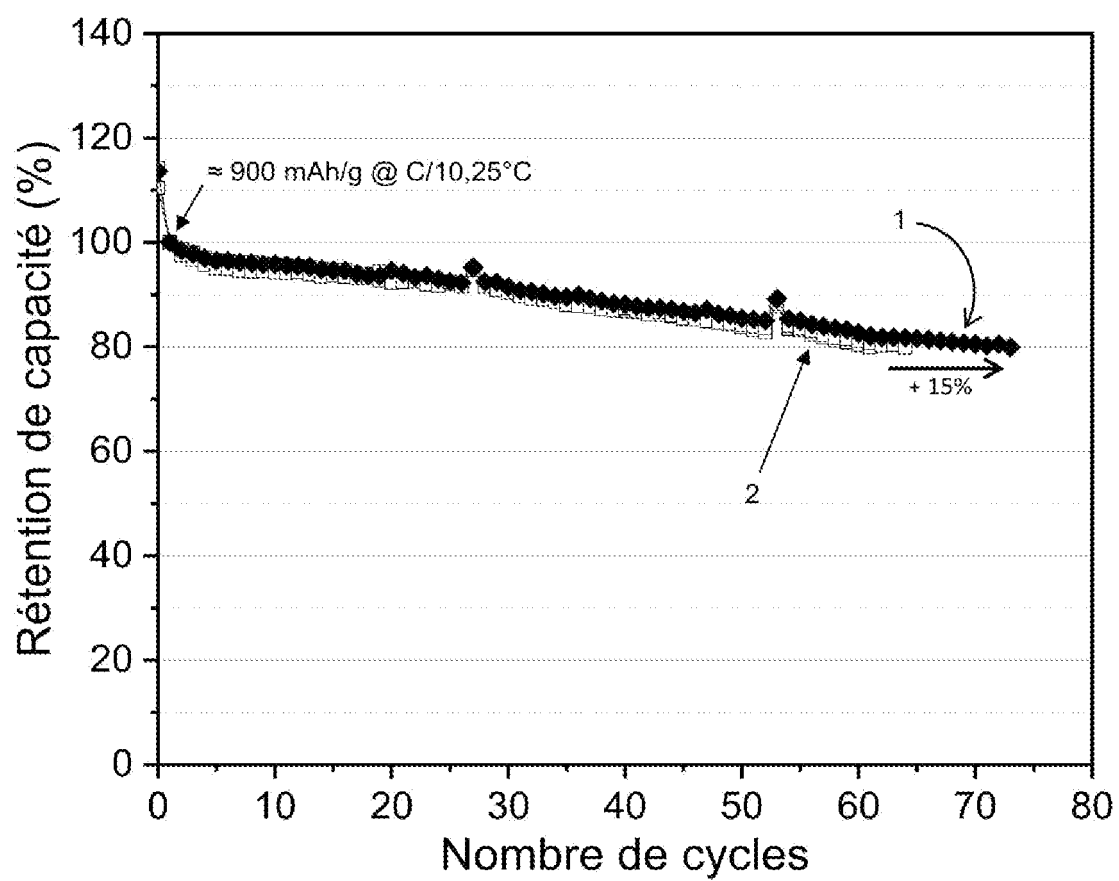
- [Revendication 1] Composition d'électrode négative comprenant:
 A titre de matière active :
 des particules comprenant du silicium ;
 Au moins un liant;
 Eventuellement un matériau conducteur,
 Caractérisée en ce que ladite composition comprend en outre au moins un additif fluoré réparti de façon uniforme entre les particules de matière active, liant et matériau conducteur éventuel au sein de ladite composition.
- [Revendication 2] Composition selon la revendication 1 telle que les particules comprenant du silicium sont choisies parmi les particules de composite silicium-carbone (Si-C) et les particules d'oxyde de silicium SiO_x où $0 < x < 2$.
- [Revendication 3] Composition selon la revendication 1 ou 2 telle que l'additif fluoré est choisi parmi LiF ou MgF_2 .
- [Revendication 4] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes telle qu'elle comprend des particules de Si-C et MgF_2 .
- [Revendication 5] Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 telle qu'elle comprend des particules de SiO_x où $0 < x < 2$ et LiF .
- [Revendication 6] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes telle que ladite matière active comprend en outre des particules de graphite.
- [Revendication 7] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes telle qu'elle comprend en outre un matériau conducteur.
- [Revendication 8] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes telle que comprenant de 0.05 % à 5% (en poids) de l'additif fluoré, notamment de 0.1 à 3% (en poids), ledit pourcentage étant rapporté au poids total des constituants de ladite composition.
- [Revendication 9] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes telle que le liant est choisi parmi la carboxyméthylcellulose (CMC), le styrène-butadiène (SBR), l'acide polyacrylique lithié (LiPAA) et l'acide polyacrylique non lithié (PAA, PAAH ou PAAN).
- [Revendication 10] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes telle que le matériau conducteur est choisi parmi le noir de carbone et les nanotubes de carbone.
- [Revendication 11] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes en suspension aqueuse ou organique.

- [Revendication 12] Electrode négative comprenant un collecteur de courant sur lequel est enduit sur au moins un de ses faces un revêtement comprenant la composition selon l'une quelconque des revendications précédentes.
- [Revendication 13] Procédé de préparation de l'électrode selon la revendication 12 comprenant une étape de dépôt d'une composition telle que définie selon l'une des revendications 1 à 9 sur ledit collecteur de courant, et une étape de séchage.
- [Revendication 14] Procédé selon la revendication 13 comprenant l'étape préalable de mélange des constituants de la composition définie selon l'une des revendications 1 à 11 en suspension aqueuse ou organique.
- [Revendication 15] Élément électrochimique de type Li-ion comprenant :
 Une électrode négative selon la revendication 12 ;
 Une électrode positive;
 Un séparateur;
 Un électrolyte.
- [Revendication 16] Élément électrochimique selon la revendication 15, tel que l'électrode positive comprend à titre de matière active un oxyde lamellaire, tel que $\text{LiNi}_{1-y-z}\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ avec $0 < y < 1$, $0 < z < 1$ et $y + z < 1$.

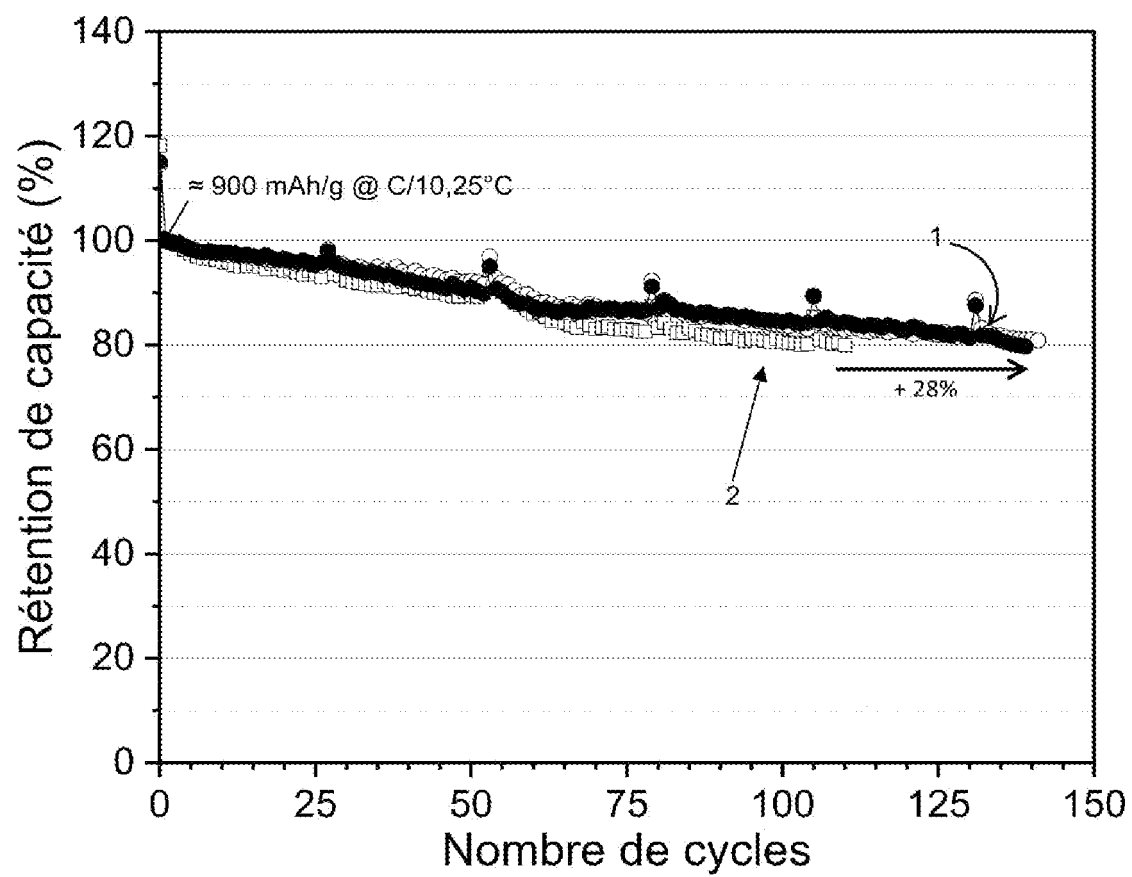
[Fig. 1]



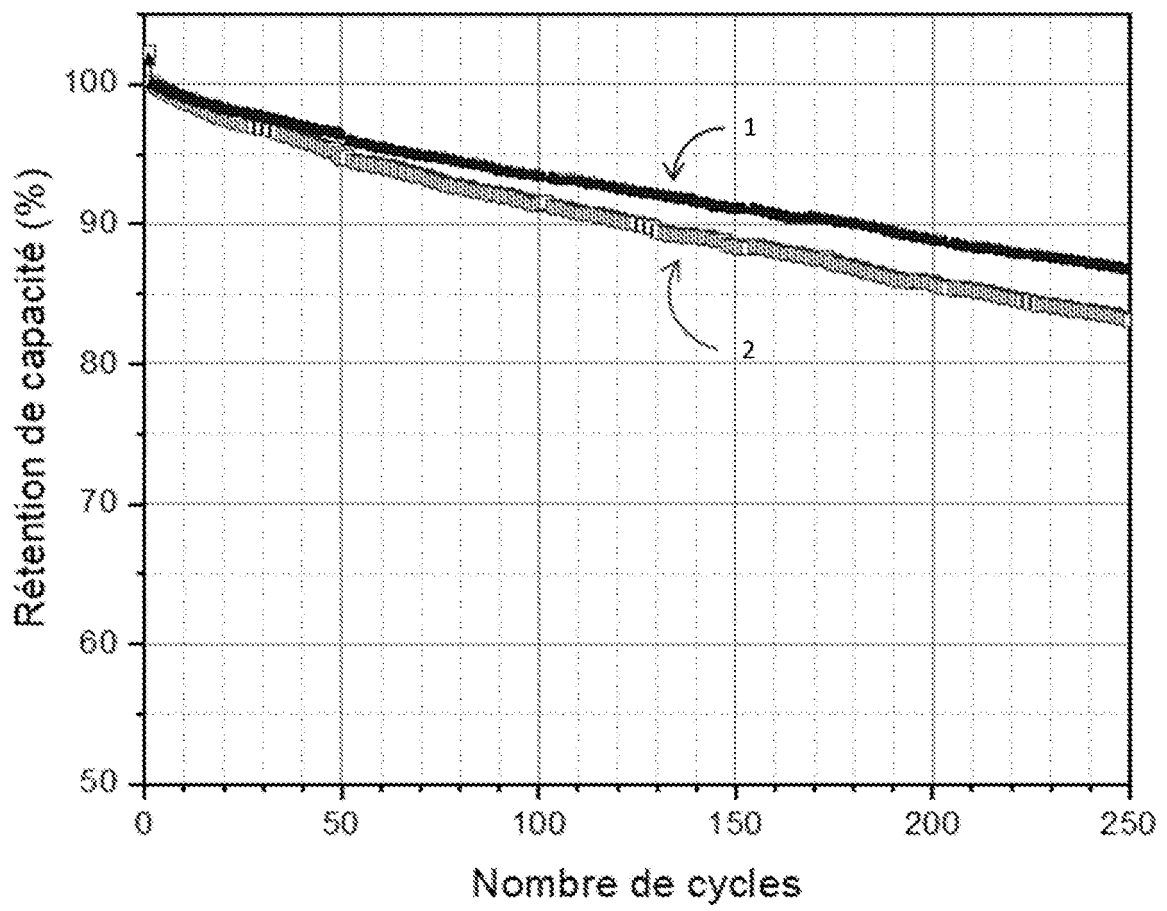
[Fig. 2]



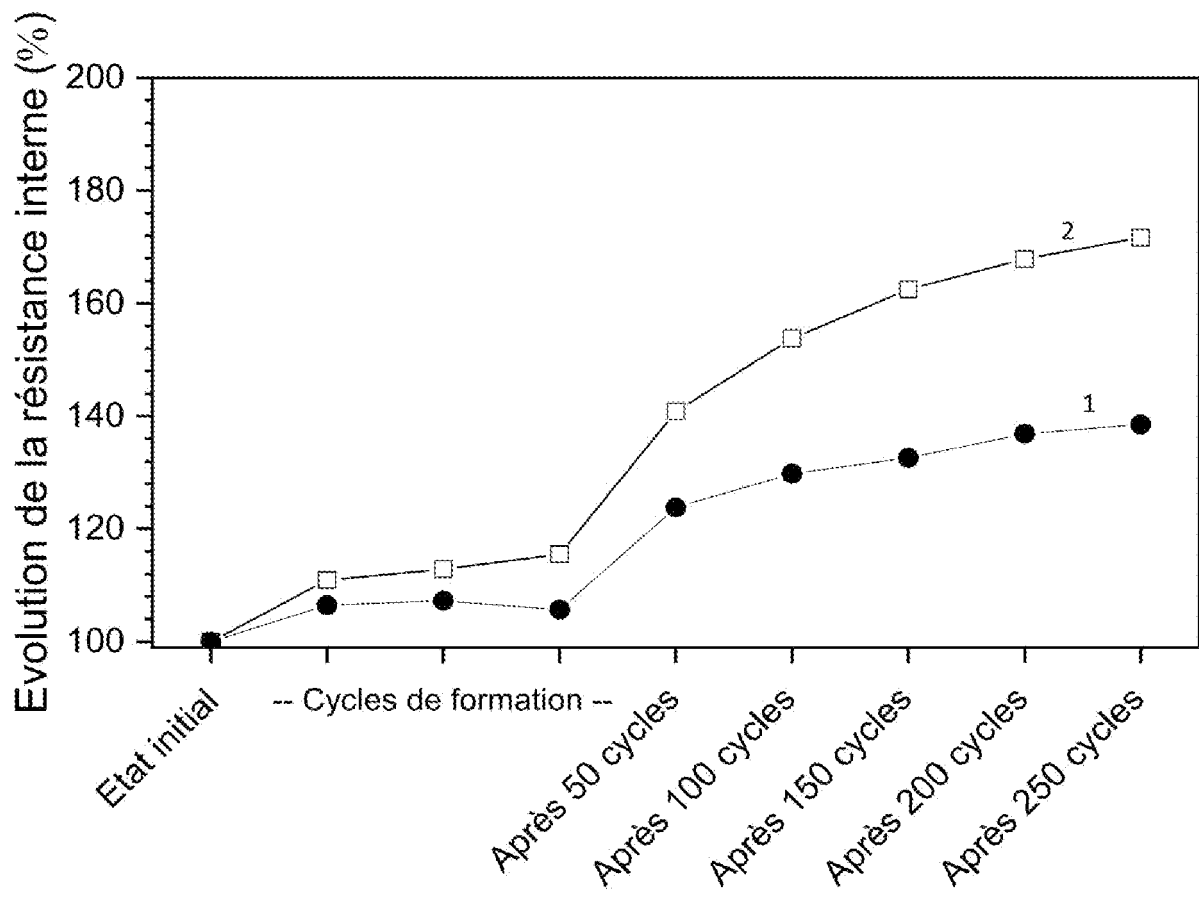
[Fig. 3]



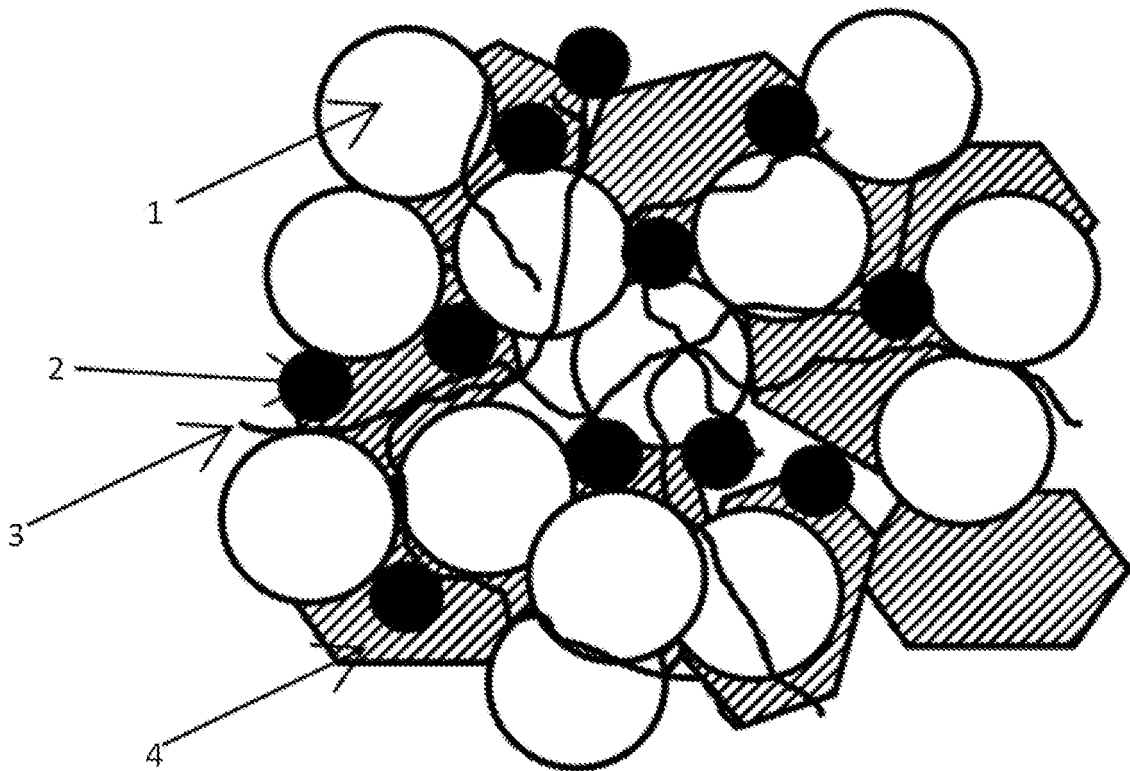
[Fig. 4]



[Fig. 5]



[Fig. 6]



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement
national

FA 916407
FR 2213660

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	JP 6 465630 B2 (SEKISUI CHEMICAL CO LTD)	1-3, 5-16	H01M 10/0525
A	6 février 2019 (2019-02-06)	4	H01M 4/13
	* abrégé *		H01M 4/139
	-----		H01M 4/48
X	US 2011/097629 A1 (YEW KYOUNG-HAN [KR] ET AL)	1-3, 5-16	H01M 4/583
A	28 avril 2011 (2011-04-28)	4	H01M 4/62
	* alinéa [0082] *		
	* alinéa [0073] - alinéa [0074] *		
	* alinéa [0010] *		
	* alinéa [0043] *		
	* alinéa [0049] *		

X	JP 2013 125662 A (SANYO ELECTRIC CO)	1-3, 6-16	
A	24 juin 2013 (2013-06-24)	4	
	* abrégé *		

			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			H01M
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
23 janvier 2024		Koessler, Jean-Luc	
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 2213660 FA 916407**

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 **23-01-2024**
 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
JP 6465630 B2	06-02-2019	JP 6465630 B2	06-02-2019
		JP 2016103407 A	02-06-2016

US 2011097629 A1	28-04-2011	KR 20110046076 A	04-05-2011
		US 2011097629 A1	28-04-2011

JP 2013125662 A	24-06-2013	JP 5861437 B2	16-02-2016
		JP 2013125662 A	24-06-2013
