

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①① N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 901 641

②① N° d'enregistrement national : **06 04693**

⑤① Int Cl⁸ : H 01 M 4/74 (2006.01), H 01 M 4/36, 10/36, H 01 G 9/
058

①②

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 24.05.06.

③⑦ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 30.11.07 Bulletin 07/48.

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

⑥⑦ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : *ELECTRICITE DE FRANCE Société
anonyme — FR.*

⑦② Inventeur(s) : VIDAL ELODIE et LASCAUD STE-
PHANE.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : CABINET PLASSERAUD.

⑤④ **ELECTRODE TEXTILE ET ACCUMULATEUR CONTENANT UNE TELLE ELECTRODE.**

⑤⑦ L'invention concerne une électrode comprenant
(a) un collecteur d'électrons contenant un ou plusieurs
métaux de transition des groupes 4 à 12 de la Classification
Périodique des Eléments, et

(b) une matière électrochimiquement active, présente à
la surface du collecteur d'électrons sous forme d'une cou-
che de conversion nanostructurée contenant des nanopar-
ticules ou des agglomérats desdites nanoparticules, les
nanoparticules ayant un diamètre moyen compris entre 1 et
1000 nm, de préférence entre 10 à 300 nm, ladite matière
électrochimiquement active contenant au moins un compo-
sé du métal de transition ou des métaux de transition pré-
sent(s) dans le collecteur d'électrons,

caractérisée par le fait que le collecteur d'électrons (a)
est un textile formé de fils ou de fibres métalliques.

L'invention concerne également un demi-accumulateur
et un accumulateur contenant une telle électrode textile.

FR 2 901 641 - A1



ELECTRODE TEXTILE ET ACCUMULATEUR CONTENANT UNE TELLE
ELECTRODE

L'invention concerne une nouvelle électrode à base
5 d'un textile de fils et/ou de fibres métalliques
nanostructurés en surface, ainsi qu'un demi-accumulateur
et un accumulateur contenant une telle électrode.

L'extraordinaire essor du marché des appareils
électroniques portables suscite en amont une émulation de
10 plus en plus importante dans le domaine des batteries
rechargeables ou accumulateurs. Outre le téléphone mobile
qui connaît un développement fulgurant, les ventes des
ordinateurs portables, avec une progression de 20% par
an, impliquent de nouvelles exigences quant aux
15 performances de leurs systèmes d'alimentation. A cela
s'ajoute aussi l'expansion du marché des caméscopes, des
appareils photos numériques, des baladeurs CD, des outils
sans fils et de nombreux jouets qui requièrent de plus en
plus souvent des batteries rechargeables. Enfin, il est
20 probable que le XXIème siècle verra un développement
considérable du véhicule électrique, des véhicules
hybrides et des véhicules hybrides rechargeables sur le
réseau électrique, dont l'émergence résulte de la
réglementation internationale de plus en plus sévère
25 quant aux émissions polluantes et à effet de serre des
moteurs thermiques.

Les nouvelles générations d'appareils
électroniques nécessitent le développement
d'accumulateurs aux autonomies accrues et se présentant
30 sous une forme à la fois mince et flexible compatible
avec la miniaturisation des objets. Pour le marché des

véhicules électriques, hybrides et hybrides rechargeables sur le réseau électrique, il est important de disposer d'accumulateurs à la fois légers, compacts, sécuritaires et d'un prix très compétitif pour concurrencer des solutions de motorisation conventionnelle.

La terminologie lithium métal (ou Li métal) définit généralement la technologie dans laquelle l'anode ou électrode négative comprend du métal, l'électrolyte contient des ions lithium, et la cathode ou électrode positive comprend au moins un matériau réagissant électrochimiquement de façon réversible avec le lithium. Le matériau réagissant électrochimiquement de façon réversible avec le lithium est par exemple un matériau d'insertion, contenant ou non du lithium. L'électrolyte contient généralement des ions lithium, que l'électrolyte soit liquide ou un polymère chargé en sel de lithium - on parle alors dans ce dernier cas généralement de polymère sec.

La terminologie lithium ion (Li ion) définit généralement la technologie dans laquelle la cathode comprend un matériau d'insertion comprenant du lithium, l'anode comprend au moins un matériau réagissant électrochimiquement de façon réversible avec le lithium, et l'électrolyte contient des ions lithium. Le matériau réagissant électrochimiquement de façon réversible avec le lithium est par exemple un matériau d'insertion, contenant ou non du lithium, ou du carbone. L'électrolyte contient généralement des ions lithium, que ce soit sous forme liquide ou sous forme de polymère imprégné de liquide - on parle alors dans ce dernier cas généralement d'électrolyte plastique.

La technologie lithium métal, et la technologie lithium ion sont susceptibles de répondre aux besoins des véhicules électriques, hybrides ou hybrides rechargeables, mais restent à des prix élevés compte tenu de la nature des matériaux employés et d'un niveau de sécurité insuffisant.

La densité d'énergie massique des accumulateurs ci-dessus, exprimée en Wh/kg d'accumulateur, reste une limitation importante des batteries pour leur application aux transports électriques, par exemple dans des véhicules électriques, hybrides avec autonomie électrique (rechargeables ou non) ou bus électriques. Les meilleures batteries actuelles de type lithium-ion ont une densité d'énergie massique comprise entre 100 et 120 Wh/kg avec un coût encore trop important pour une utilisation à grande échelle.

La demande de brevet français FR 2 870 639 au nom de la Demanderesse décrit une électrode pour accumulateurs lithium-ion ou lithium-métal caractérisée par la présence, à la surface du collecteur d'électrons, d'un revêtement de matière électrochimiquement active « nanostructurée » contenant des nanoparticules constituées d'un composé, par exemple d'un oxyde, du métal ou des métaux formant le collecteur d'électrons. La structure particulière de la matière électrochimiquement active permet d'améliorer les performances en termes de puissance et de densité d'énergie massique.

La densité d'énergie massique de ces batteries est toutefois toujours limitée, entre autres en raison de la limitation de la capacité massique des électrodes.

La densité d'énergie massique de ces batteries, exprimée en Wh par kg de batterie, est une fonction croissante de la capacité massique des électrodes positive et négative, exprimée en Ah par kg d'électrode.

5 En d'autres termes, une augmentation de la capacité massique de l'électrode négative conduira à une augmentation de la densité d'énergie massique de la batterie. La capacité massique de l'électrode négative peut s'écrire de la façon suivante :

$$10 \quad C_m = C_s \frac{S_{geo}}{m_-} \quad (1)$$

où

C_m est la capacité massique de l'électrode négative (Ah/kg)

15 C_s est la capacité surfacique de l'électrode négative (Ah/m²)

S_{geo} est la surface géométrique de l'électrode négative (m²)

m_- est la masse de l'électrode négative (kg).

20 Le terme « surface géométrique » tel qu'il est utilisé dans la présente demande pour décrire l'électrode textile, se réfère aux dimensions à l'échelle macroscopique du tissu métallique. Cette surface géométrique est indépendante de la structure du textile, c'est-à-dire du nombre, de la forme et de la taille des
25 fils le constituant ou de la dimension des mailles du tissu. La surface géométrique reflète donc uniquement l'encombrement du textile à l'intérieur de l'accumulateur.

La capacité surfacique de l'électrode négative peut s'exprimer de la manière suivante :

$$C_s = \frac{C_-}{S_{dev}} \cdot \frac{S_{dev}}{S_{geo}} \quad (2)$$

où

5 C_- est la capacité de l'électrode négative (Ah)

S_{dev} est la surface développée de l'électrode négative (m^2), et

S_{geo} est la surface géométrique de l'électrode négative (m^2).

10 Le terme « surface développée » désigne ici la surface du tissu métallique à l'échelle microscopique, autrement dit l'interface réelle entre les fils métalliques (collecteur d'électrons) et le milieu environnant (avant la formation de la couche de conversion) ou l'interface entre la couche de conversion
15 formée à la surface des fils métalliques et l'environnement. Cette surface s'exprime en m^2 .

Le textile métallique sera aussi caractérisé par sa « surface spécifique », déterminée par la méthode BET et
20 correspondant au rapport entre la « surface développée » et la « surface géométrique », exprimée en m^2/m^2 .

La combinaison des équations (1) et (2) conduit à:

$$C_m = \frac{C_-}{S_{dev}} \cdot \frac{S_{dev}}{m_-} \quad (3)$$

25 La valeur du rapport C_-/S_{dev} est liée à la nature chimique et à l'épaisseur de la couche de matière électrochimiquement active présente dans l'électrode. En effet, il peut s'écrire comme étant le produit de la capacité par unité de masse de matière active (C_-/m_{ma}) et

de la masse de matière active par unité de surface développée (m_{ma}/S_{dev}).

$$D' où : C_m = \frac{C}{m_{ma}} \cdot \frac{m_{ma}}{S_{dev}} \cdot \frac{S_{dev}}{m}$$

5

La capacité par unité de masse de matière active ($C-/m_{ma}$) est proportionnelle au nombre d'électrons mis en jeu dans l'équation de la réaction électrochimique se déroulant à l'électrode. Elle est fixée par la nature chimique de la matière électrochimiquement active.

10

La masse de matière active par unité de surface développée (m_{ma}/S_{dev}) correspond au produit de l'épaisseur de la couche de matière électrochimiquement active et de la densité de la matière active. Elle est ainsi fixée par la nature chimique de la matière active et son procédé de fabrication qui détermine l'épaisseur de la couche.

15

La Demanderesse a trouvé un moyen d'augmenter la capacité massique d'une électrode pour accumulateurs de type lithium-ion ou lithium-métal, et par conséquent la densité d'énergie massique de ces accumulateurs, en configurant une des électrodes d'un tel accumulateur sous forme d'un textile à base de fils et/ou de fibres métalliques (collecteur d'électrons) comportant un revêtement de matière électrochimiquement active nanostructurée telle que décrite dans la demande FR 2 870 639.

20

25

Le choix d'une structure de type textile pour une des électrodes d'un tel accumulateur lithium-ion ou lithium-métal permet en effet, pour une nature chimique et une épaisseur de couche de matière active donnée,

30

d'augmenter considérablement l'aire de l'interface collecteur d'électrons - matière électrochimiquement active par unité de masse d'électrode (S_{dev}/m).

- 5 La présente invention a par conséquent pour objet une électrode, pour accumulateur lithium-ion ou lithium-métal, comprenant
- (a) un collecteur d'électrons contenant un ou plusieurs métaux de transition des groupes 4 à 12 de la
- 10 Classification Périodique des Elements, et
- (b) une matière électrochimiquement active, présente à la surface du collecteur d'électrons sous forme d'une couche de conversion nanostructurée contenant des nanoparticules ou des agglomérats desdites nanoparticules, les
- 15 nanoparticules ayant un diamètre moyen compris entre 1 et 1000 nm, de préférence entre 10 à 300 nm, ladite matière électrochimiquement active contenant au moins un composé du métal de transition ou des métaux de transition présent(s) dans le collecteur d'électrons,
- 20 ladite électrode étant caractérisée par le fait que le collecteur d'électrons (a) est un textile formé de fils et/ou de fibres métalliques.

Comme expliqué dans la demande de brevet FR 2 870 639 dont la présente invention est un

25 perfectionnement, la couche nanostructurée contenant des nanoparticules d'au moins un composé d'un métal de transition présent dans le collecteur d'électrons est une couche de conversion, c'est-à-dire une couche obtenue par transformation chimique ou électrochimique de la surface

30 du métal du support. Les avantages connus d'une telle couche de conversion sont en particulier la bonne

adhérence au support du revêtement de surface formé et la grande facilité avec laquelle une telle couche peut être fabriquée par simple traitement du métal de départ. A ces avantages, connus dans la technique des traitements de surface des métaux, s'ajoute un avantage particulier lié à la structure fine textile de l'électrode de l'invention. En effet, lors de la formation de la matière électrochimiquement active, il est indispensable de conserver la structure textile de l'électrode, c'est-à-dire de ne pas faire disparaître les ouvertures ou mailles du tissu par obturation. Or, la formation d'une couche électrochimiquement active par dépôt d'un revêtement sur la structure textile entraîne un risque important de fermeture des ouvertures (mailles) du textile qui annulerait les avantages inhérents à une telle structure textile. Ce risque d'obturation des ouvertures du textile est bien évidemment d'autant plus fort que les ouvertures sont petites. La préparation de la matière active par formation d'une couche de conversion limite le risque d'obturation des ouvertures du textile car aucun métal ni autre matériau n'est apporté de l'extérieur et les dimensions microscopiques (diamètre et espacement des fils) de l'électrode (collecteur d'électron + matière active) sont ainsi sensiblement identiques à celles du textile de départ utilisé.

Le textile de fils métalliques utilisé pour former l'électrode selon l'invention peut être un textile tissé, non-tissé ou tricoté. Il s'agit de préférence d'un textile tissé.

Le textile métallique utilisé pour former l'électrode de la présente invention est de préférence formé de fils très fins, relativement peu espacés les uns des autres. En effet, plus les fils sont fins et plus le
5 nombre de fils par unité de surface est important, plus la surface spécifique BET telle que définie ci-dessus (surface développée par m^2 de surface géométrique) est élevée. La finesse des fils peut toutefois être limitée par l'aptitude au tréfilage des métaux ou alliages
10 métalliques utilisés. Alors que certains métaux et alliages tels que le cuivre, l'aluminium, le bronze, le laiton et certains aciers alliés au chrome et au nickel se prêtent très bien au tréfilage et peuvent ainsi être obtenus sous forme de fils très fins, d'autres métaux ou
15 alliages tels que les aciers ordinaires sont plus difficiles à tréfiler et ne peuvent être obtenus que sous forme de fils relativement plus grossiers, ayant un diamètre équivalent de l'ordre de quelques centaines de micromètres.

20 De manière générale, le diamètre équivalent de la section des fils ou fibres métalliques formant le textile de départ ou des fils de l'électrode textile couverts d'une couche de conversion de matière active est compris entre 5 μm et 1 mm, de préférence entre 10 μm et 100 μm
25 et en particulier entre 15 μm et 50 μm . On entend par « diamètre équivalent » le diamètre du cercle possédant la même surface que la section des fils.

Le faible diamètre équivalent des fils formant l'électrode de la présente invention permet
30 avantageusement de limiter la masse de celle-ci, en vue de son utilisation dans des accumulateurs. Ainsi,

l'électrode selon l'invention, constituée du collecteur d'électrons couvert d'une couche de conversion, présente avantageusement une masse surfacique inférieure à 1000 g/m² de surface géométrique, de préférence comprise
5 entre 10 et 500 g/m² de surface géométrique.

Comme expliqué en introduction, le principal objectif de la présente invention est de proposer des électrodes pour accumulateurs lithium-ion ou lithium-métal ayant une surface active maximale pour un minimum
10 de masse de collecteur d'électrons (réduction des coûts liés à la matière première métallique) et pour un minimum d'encombrement (miniaturisation des accumulateurs). En utilisant des textiles métalliques tels que décrits ci-dessus, la Demanderesse a réussi à préparer des
15 électrodes présentant une surface spécifique (exprimée par unité de surface) comprise entre 2 et 100 m²/m², de préférence entre 20 et 80 m²/m² de surface géométrique d'électrode, ou une surface développée par unité de masse d'électrode comprise entre 10⁻³ et 5 m²/g, de préférence
20 entre 10⁻² et 3 m²/g d'électrode.

L'électrode selon la présente invention se distingue de celle divulguée et revendiquée dans la demande FR 2 870 639 de la Demanderesse principalement par sa structure textile. En ce qui concerne la
25 composition chimique du collecteur d'électrons et de la couche de conversion, les caractéristiques techniques de l'électrode de la présente invention sont similaires à celles divulguées dans FR 2 870 639, à ceci près qu'il est nécessaire de sélectionner parmi les métaux et
30 alliages métalliques divulgués dans ce document ceux ayant une aptitude au tréfilage et au tissage appropriée.

Dans un mode de réalisation préféré de l'invention, le ou lesdits métaux de transition du collecteur d'électrons sont choisis dans le groupe formé par le nickel, le cobalt, le manganèse, le cuivre, le chrome et le fer, de préférence parmi le fer et le chrome.

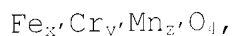
Lors de la formation de la couche de conversion formant la matière active de l'électrode selon l'invention, ces métaux sont convertis par un traitement approprié, décrit plus en détail ci-après, en un composé dudit ou desdits métaux de transition. Ce composé est de préférence un composé minéral et est choisi avantageusement parmi les chalcogénures et les halogénures, de préférence parmi les chalcogénures (oxygène, soufre, sélénium et tellure), et de manière particulièrement préférée le composé métallique présent dans la couche de conversion est un oxyde métallique.

Dans un mode de réalisation particulièrement préféré de l'invention, le composé du métal de transition est un composé de formule



où $1 \leq x \leq 3$ et $1 \leq y \leq 5$, de préférence $1 \leq y \leq 4$, et M est au moins un métal de transition. Ce composé est choisi de préférence dans le groupe formé par les structures spinelles AB_2O_4 , où A est au moins un métal de transition choisi dans le groupe formé par Fe, Mn, Cr, Ni, Co et Cu, et B est au moins un métal choisi dans le groupe formé par Fe, Cr et Mn, et/ou dans le groupe formé par les sesquioxides M'_2O_3 , où M' est au moins un métal de transition choisi dans le groupe formé par Fe, Mn, Cr, Ni, Co et Cu.

Le composé de métal de transition est en particulier du Cr_2O_3 ou un composé répondant à la formule



où : $0 \leq x' \leq 1$, $0 \leq z' \leq 1$, et $x' + y' + z' = 3$.

5 De préférence, la valence de M est égale à 2 ou 3, en particulier égale à 3. Les composés de formule $\text{Fe}_x\text{Cr}_y\text{Mn}_z\text{O}_4$ englobent par exemple les composés de formule $\text{Fe}_x\text{Cr}_{1-x}\text{Cr}_2\text{O}_4$ où x' a la valeur indiquée ci-dessus.

10 Comme indiqué précédemment, la couche de conversion de l'électrode textile de la présente invention est une couche « nanostructurée » contenant des nanoparticules ayant un diamètre moyen compris entre 1 et 1000 nm, de préférence entre 10 à 300 nm. Une telle
15 couche nanostructurée se distingue par une structure rugueuse et poreuse, et contient au moins 50 % en poids, de préférence au moins 70 % en poids de nanoparticules

Dans la couche de conversion de l'électrode textile, les nanoparticules sont de préférence regroupées et agglomérées les unes aux autres, les agglomérats ayant
20 de préférence une taille moyenne comprise entre 1 et 10000 nm, en particulier entre 10 et 3000 nm. La structure poreuse à base d'agglomérats de nanoparticules peut être mise en évidence par exemple par microscopie
25 électronique à balayage.

La couche de conversion (matière électrochimiquement active) recouvre de préférence entièrement la surface du collecteur d'électrons et a de préférence une épaisseur comprise entre 30 nm et
30 15000 nm, en particulier entre 30 nm et 12000 nm.

Selon un mode de réalisation particulièrement intéressant, le collecteur d'électrons est un tissu formé d'un alliage contenant du chrome, par exemple un alliage de fer et de chrome. De préférence le collecteur d'électrons est en acier inoxydable.

Les tissus métalliques à base de métaux de transition susceptibles d'être utilisés, après formation d'une couche de conversion nanostructurée telle que décrite ci-dessus, en tant qu'électrode d'un accumulateur lithium-ion ou lithium-métal sont connus dans la technique et sont disponibles sur le marché par exemple sous les dénominations suivantes : maille carrée unie, maille carrée croisée, reps de trame uni, reps de trame croisé, reps de chaîne uni, reps de chaîne croisé.

La formation de la couche de conversion nanostructurée est décrite dans la demande FR 2 870 639. Le traitement utilisé dans ce document peut être appliqué sans autres précautions ou modifications aux textiles métalliques décrits ci-dessus. Ledit traitement de conversion est par exemple un traitement thermique à haute température sous atmosphère réductrice, neutre ou oxydante. Ces traitements sont des traitements connus de l'homme du métier et sont mis en œuvre couramment.

Il peut s'agir par exemple d'un traitement sous hydrogène à une température comprise entre 500 et 1000°C, de préférence entre 600 et 800°C, par exemple à une température voisine de 700°C, pendant une durée allant de 1h à 16h.

Il peut également s'agir d'un traitement thermique sous air à une température comprise par exemple entre 600 et 1200°C, de préférence entre 800 et 1150°C, par exemple

à une température proche de 1000°C, pendant une durée allant de 1 min à 16h.

La couche de conversion formée à l'issue du traitement thermique oxydant ou réducteur ne présente
5 généralement pas la structure nanostructurée définitive recherchée de l'électrode textile de l'invention. La nanostructuration finale de l'électrode, c'est-à-dire la formation de nanoparticules, ne se produit que lors de la première décharge de l'accumulateur. On peut bien entendu
10 soumettre l'électrode textile à une telle décharge avant de l'incorporer dans un accumulateur au lithium. Cette première décharge peut se faire par exemple par réduction de l'électrode textile par rapport à une électrode de lithium dans un électrolyte organique chargé en sel de
15 lithium, à une densité de courant réduite (0,05 à 0,5 mA/cm² de surface géométrique d'électrode) jusqu'à un potentiel de 20 mV par rapport au lithium, puis oxydation de la dite électrode textile à une densité de courant réduite (0,05 à 0,5 mA/cm² de surface géométrique
20 d'électrode) jusqu'à un potentiel de 3000 mV par rapport au lithium.

La présente invention a en outre pour objet un demi-accumulateur électrochimique et un accumulateur électrochimique contenant une électrode textile telle que
25 décrite ci-avant.

Un demi-accumulateur électrochimique selon l'invention comprend une électrode textile avec une couche de conversion nanostructurée, telle que décrite précédemment, ladite électrode textile étant recouverte
30 sur toute sa surface d'un revêtement assurant la fonction de séparateur d'électrodes de batterie. Ce revêtement est

destiné à séparer électriquement les deux électrodes de l'accumulateur. Ce séparateur doit en outre pouvoir être imprégné d'un électrolyte liquide comprenant au moins un sel de lithium et a de ce fait de préférence une

5 structure poreuse ou une structure de type polymère susceptible d'être gonflée par l'électrolyte. Afin de conserver les avantages découlant directement de la structure textile de l'électrode de la présente invention, c'est-à-dire une surface spécifique élevée qui

10 se traduit par une capacité massique et une densité d'énergie massique importantes, il est essentiel d'effectuer le dépôt du séparateur de manière à ce que cette structure textile soit toujours apparente dans le demi-accumulateur. Autrement dit, le dépôt du séparateur

15 ne doit pas obturer les ouvertures ou mailles du textile métallique formant l'électrode, mais doit préserver de préférence au moins 50 %, en particulier au moins 70 % et idéalement la totalité des ouvertures du textile métallique de départ. L'obturation ou la préservation de

20 ces ouvertures dépend entre autres de l'épaisseur du séparateur déposé. Celui-ci doit avoir une épaisseur suffisamment faible pour qu'au moins une partie des ouvertures de l'électrode textile ne soient pas fermées par ledit séparateur.

25 Bien que le dépôt d'un tel séparateur puisse se faire par différentes méthodes appropriées, telles que l'immersion, la pulvérisation ou le dépôt chimique en phase vapeur, le dépôt de ce revêtement se fait de préférence par voie électrochimique et en particulier

30 selon une technique connue sous le nom de cataphorèse. Cette technique où la structure métallique ou le fil à

revêtir est introduit, en tant que cathode, dans une solution aqueuse contenant les composants de base du revêtement à déposer, permet en effet un dépôt extrêmement fin, régulier et continu, couvrant la
5 totalité de la surface d'une structure, même de géométrie très complexe. Pour pouvoir migrer vers la cathode, c'est-à-dire vers la structure ou le fil à revêtir, le composant à déposer doit avoir une charge positive. Il est connu par exemple d'utiliser des monomères
10 cationiques qui, après dépôt sur la cathode et polymérisation, forment un revêtement polymère insoluble.

Dans un mode de réalisation préféré du demi-accumulateur de la présente invention, le séparateur est déposé par cataphorèse à partir d'une solution aqueuse
15 contenant de tels monomères cationiques, de préférence des monomères cationiques comportant des fonctions amine quaternaire.

Dans un mode de réalisation préféré du demi-accumulateur de la présente invention, le séparateur est
20 déposé par cataphorèse, à partir de ladite solution aqueuse, sur l'électrode textile avec une couche de conversion nanostructurée, telle que décrite précédemment. On peut toutefois également envisager un mode de réalisation où le séparateur est déposé par
25 cataphorèse, à partir de ladite solution aqueuse, sur les fils ou fibres métalliques présentant une couche de conversion nanostructurée, tels que décrits précédemment, avant que ceux-ci soient assemblés par exemple par une technique de tissage ou de tricotage pour réaliser une
30 structure textile.

Le demi-accumulateur décrit ci-dessus, formé par l'électrode textile revêtue d'un séparateur, peut être incorporé dans un accumulateur électrochimique, objet de la présente invention, comprenant, outre ledit demi-accumulateur, un électrolyte liquide imprégnant le séparateur du demi-accumulateur, et une électrode de polarité opposée à celle du demi-accumulateur, recouvrant de préférence totalement la surface du séparateur imprégné par l'électrolyte.

Dans un mode de réalisation préféré de la présente invention, l'accumulateur est un accumulateur lithium-ion, comprenant

- (i) un demi-accumulateur tel que décrit ci-dessus, comprenant une anode avec un séparateur,
- (ii) un électrolyte liquide contenant un sel de lithium, imprégnant le séparateur du demi-accumulateur,
- (iii) en tant que cathode, un mélange comprenant un matériau d'insertion aux ions lithium, un liant polymère et un conducteur électronique secondaire, recouvrant la surface du séparateur imprégné par l'électrolyte, et
- (iv) un collecteur de courant de la cathode, par exemple en aluminium.

Les électrolytes liquides comprenant un sel de lithium, utilisables dans les accumulateurs lithium-ion, sont connus de l'homme du métier. On peut citer à titre d'exemple de sels de lithium LiCF_3SO_3 , LiClO_4 , $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, LiAsF_6 , LiSbF_6 , LiPF_6 et LiBF_4 . De préférence ledit sel est choisi dans le groupe formé par LiCF_3SO_3 , LiClO_4 , LiPF_6 , et LiBF_4 .

En général, ledit sel est dissous dans un solvant organique anhydre, constitué généralement de mélanges en

proportions variables de carbonate de propylène, de carbonate de diméthyle et de carbonate d'éthylène. Ainsi, ledit électrolyte comprend généralement, comme il est connu de l'homme du métier, au moins un carbonate cyclique ou acyclique, de préférence cyclique. Par exemple, ledit électrolyte est du LP30, composé commercial de la société Merck comportant de l'EC (carbonate d'éthylène), du DMC (carbonate de diméthyle), et du sel LiPF_6 , la solution étant 1 molaire en sel et 50%/50% par poids en solvant.

La cathode de l'accumulateur lithium-ion comprend par exemple, de manière connue, au moins un matériau d'insertion aux ions lithium, tel que LiCoO_2 , LiFePO_4 , $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ ou LiMn_2O_4 ou un composé de type LiMX_2 où M est un métal de transition et X représente un atome d'halogène.

Contrairement à ce qui a été expliqué précédemment pour le dépôt du séparateur sur l'électrode textile, il n'est pas essentiel que ladite structure textile de l'électrode soit toujours apparente après le dépôt du matériau formant l'électrode de charge opposée, en particulier la cathode de l'accumulateur lithium-ion. Autrement dit, le matériau formant l'électrode de polarité opposée à celle de l'électrode textile, comble de préférence au moins une partie des ouvertures ou mailles du demi-accumulateur, l'accumulateur apparaissant alors sous la forme d'une feuille continue ou d'un assemblage de feuilles, chaque feuille enfermant la structure textile décrite ci-avant.

Dans un mode de réalisation particulier de l'accumulateur de la présente invention, l'accumulateur

comprend une structure textile assurant non seulement les fonctions d'électrode et de séparateur, c'est-à-dire de demi-accumulateur, mais aussi la fonction de collecteur de courant pour l'électrode de polarité opposée. La

5 fonction de demi-accumulateur est alors assurée par exemple par les fils de chaîne de la structure textile et celle de collecteur de courant pour l'électrode de polarité opposée par les fils de trame, ou inversement. Les fils de chaîne sont dans ce cas des fils métalliques

10 constitués d'un ou plusieurs métaux de transition des groupes 4 à 12 de la Classification Périodique des Eléments avec une couche de conversion nanostructurée et revêtus d'une couche de séparateur, telles que décrites précédemment. Les fils de trame sont des fils métalliques

15 pouvant faire office de collecteur de courant pour l'électrode positive, par exemple en aluminium.

La présente invention a donc en outre pour objet un accumulateur lithium-ion, comprenant

20 (i) une structure textile comprenant à la fois (a) des fils métalliques contenant un ou plusieurs métaux de transition des groupes 4 à 12 de la Classification Périodique des Elements, présentant une couche de conversion nanostructurée contenant des nanoparticules

25 ayant un diamètre moyen compris entre 1 et 1000 nm et contenant au moins un composé dudit métal de transition ou desdits métaux de transition, assurant la fonction d'électrode négative, lesdits fils métalliques (a) étant couverts sur toute leur surface d'un séparateur, et (b)

30 de fils métalliques appropriés en tant que collecteur d'électrons pour l'électrode positive,

(ii) un électrolyte liquide contenant un sel de lithium, imprégnant le séparateur du demi-accumulateur,
(iii) en tant que cathode, un mélange comprenant un matériau d'insertion aux ions lithium, un liant polymère
5 et un conducteur électronique secondaire, le mélange recouvrant toute la surface de la structure textile (i) comportant le séparateur imprégné par l'électrolyte (ii).

L'invention a en outre pour objet l'utilisation
10 d'un accumulateur tel que décrit précédemment en tant que batterie pour des véhicules hybrides (rechargeables ou non), des véhicules électriques, des équipements portables et des applications stationnaires.

L'invention a enfin pour objet un
15 supercondensateur comprenant une électrode textile selon la présente invention.

La Figure 1 représente un schéma d'un demi-accumulateur selon l'invention, en vue de dessus (FIG. 1A.) et en coupe (FIG. 1B.) selon la ligne AA' de la
20 figure 1A. Un tel demi-accumulateur 200 comporte un collecteur d'électrons 100, typiquement en forme de tissu vu sur sa tranche sur la figure 1A, à la surface duquel a été formée une couche 101 de matière active. Cette couche de matière active a été réalisée par traitement
25 thermique, par exemple sous air à haute température, du collecteur 100. Le collecteur 100 est typiquement en acier inoxydable. Le chrome (Cr), le fer (Fe) et le manganèse (Mn), constituants du collecteur 100, ont réagi avec l'oxygène (O_2) de l'air pour former des oxydes
30 principalement à base de chrome sous forme de nanoparticules. Aucune matière extérieure n'a été

ajoutée, tel qu'un conducteur électronique secondaire comme du noir de carbone, un liant ou un autre métal. Sur ce collecteur 100 et sa couche de conversion nanostructurée 101 a été déposée, typiquement par un
5 procédé de cataphorèse, une couche de séparateur 102, sous la forme d'un film mince recouvrant entièrement la surface des fils du tissu métallique avec leur couche de conversion. Ce revêtement 102 a été déposé de façon à ne pas obturer les ouvertures 103 du tissu qui peuvent être
10 distinguées sur la figure 1A. Ce séparateur présente la particularité de pouvoir être imprégné par un électrolyte liquide pour batterie lithium-ion.

REVENDICATIONS

1. Electrode comprenant

- 5 (a) un collecteur d'électrons contenant un ou plusieurs métaux de transition des groupes 4 à 12 de la Classification Périodique des Elements, et
- (b) une matière électrochimiquement active, présente à la surface du collecteur d'électrons sous forme d'une couche de conversion nanostructurée contenant des nanoparticules
- 10 ou des agglomérats desdites nanoparticules, les nanoparticules ayant un diamètre moyen compris entre 1 et 1000 nm, de préférence entre 10 à 300 nm, ladite matière électrochimiquement active contenant au moins un composé du métal de transition ou des métaux de transition
- 15 présent(s) dans le collecteur d'électrons, caractérisée par le fait que le collecteur d'électrons (a) est un textile formé de fils et/ou de fibres métalliques.

2. Electrode selon la revendication 1, caractérisé
- 20 par le fait que le textile de fils métalliques est un textile tissé, non-tissé ou tricoté, de préférence un textile tissé.

3. Electrode selon la revendication 1 ou 2, caractérisée par le fait que le diamètre équivalent de la
- 25 section des fils ou fibres de l'électrode textile couverts d'une couche de conversion de matière active est compris entre 5 μm et 1 mm, de préférence entre 10 μm et 100 μm et en particulier entre 15 μm et 50 μm .

4. Electrode selon l'une quelconque des
- 30 revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle présente une masse surfacique inférieure à

1000 g/m² de surface géométrique, de préférence comprise entre 10 et 500 g/m² de surface géométrique.

5. Electrode selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait
5 qu'elle présente une surface spécifique, exprimée par unité de surface, comprise entre 2 et 100 m²/m² de surface géométrique d'électrode.

6. Electrode selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait
10 qu'elle présente une surface développée par unité de masse d'électrode, comprise entre 10⁻³ et 5 m²/g d'électrode.

7. Electrode selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que
15 le ou lesdits métaux de transition du collecteur d'électrons sont choisis dans le groupe formé par le nickel, le cobalt, le manganèse, le cuivre, le chrome et le fer, de préférence parmi le fer et le chrome.

8. Electrode selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que
20 le ou les composés de métal de transition sont choisis parmi les chalcogénures et les halogénures, de préférence parmi les chalcogénures.

9. Electrode selon la revendication 8, caractérisée par le fait que le ou les composés de métal
25 de transition sont choisis parmi les oxydes.

10. Electrode selon la revendication 9, caractérisée par le fait que le ou les composés de métal
de transition (M) sont choisis parmi ceux de formule
30 M_xO_y, où 1 ≤ x ≤ 3 et 1 ≤ y ≤ 5, de préférence 1 ≤ y ≤ 4,

de préférence parmi les structures spinelles de formule AB_2O_4 , où A est au moins un métal de transition choisi dans le groupe formé par Fe, Mn, Cr, Ni, Co et Cu, et B est au moins un métal de transition choisi dans le groupe
5 formé par Fe, Cr et Mn, et les sesquioxides M'_2O_3 , où M' est au moins un métal de transition choisi parmi Fe, Mn, Cr, Ni, Co et Cu.

11. Electrode selon la revendication 10, caractérisée par le fait que le composé de métal de transition est choisi parmi ceux de formule $Fe_{x'}Cr_{y'}Mn_{z'}O_4$,
10 où $0 \leq x' \leq 1$, $0 \leq z' \leq 1$, et $x' + y' + z' = 3$, et Cr_2O_3 .

12. Electrode selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que la matière électrochimiquement active recouvre
15 entièrement la surface du collecteur d'électrons sous forme d'une couche de conversion ayant une épaisseur comprise entre 30 nm et 15000 nm, de préférence entre 30 nm à 12000 nm.

13. Electrode selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le collecteur d'électrons est en acier inoxydable.
20

14. Demi-accumulateur électrochimique comprenant une électrode textile selon l'une quelconque des revendications précédentes recouverte, sur toute sa surface, d'un séparateur, ledit séparateur ayant une
25 épaisseur suffisamment faible pour qu'au moins une partie des ouvertures de l'électrode textile ne soient pas fermées par ledit séparateur.

15. Demi-accumulateur électrochimique selon la revendication 14, caractérisé par le fait que le
30

séparateur comprend un polymère cationique, de préférence un polymère comportant des fonctions amine quaternaire.

16. Accumulateur électrochimique comprenant

- (i) un demi-accumulateur selon la revendication 14 ou 15,
- 5 (ii) un électrolyte liquide imprégnant le séparateur du demi-accumulateur, et
- (iii) une électrode de polarité opposée à celle du demi-accumulateur, recouvrant totalement la surface du séparateur imprégné par l'électrolyte.

10 17. Accumulateur lithium-ion selon la revendication 16, comprenant

- (i) un demi-accumulateur selon la revendication 14 ou 15, comprenant une anode avec un séparateur,
- (ii) un électrolyte liquide contenant un sel de
15 lithium, imprégnant le séparateur du demi-accumulateur,
- (iii) en tant que cathode, un mélange comprenant un matériau d'insertion aux ions lithium, un liant polymère et un conducteur électronique secondaire, recouvrant la surface du séparateur imprégné par l'électrolyte, et
- 20 (iv) un collecteur de courant de la cathode, par exemple en aluminium.

18. Accumulateur lithium-ion, comprenant

- (i) une structure textile comprenant à la fois (a) des
25 fils métalliques contenant un ou plusieurs métaux de transition des groupes 4 à 12 de la Classification Périodique des Elements, présentant une couche de conversion nanostructurée contenant des nanoparticules ayant un diamètre moyen compris entre 1 et 1000 nm et contenant au moins un composé dudit métal de transition
30 ou desdits métaux de transition, assurant la fonction d'électrode négative, lesdits fils métalliques (a) étant

couverts sur toute leur surface d'un séparateur, et (b)
de fils métalliques appropriés en tant que collecteur
d'électrons pour l'électrode positive,
(ii) un électrolyte liquide contenant un sel de lithium,
5 imprégnant le séparateur du demi-accumulateur,
(iii) en tant que cathode, un mélange comprenant un
matériau d'insertion aux ions lithium, un liant polymère
et un conducteur électronique secondaire, le mélange
recouvrant toute la surface de la structure textile (i)
10 comportant le séparateur imprégné par l'électrolyte (ii).

19. Supercondensateur comprenant une électrode
selon l'une quelconque des revendications 1 à 13.

20. Utilisation d'un accumulateur selon la
revendication 17 ou 18 en tant que batterie pour des
15 véhicules hybrides, des véhicules électriques, des
équipements portables et des applications stationnaires.

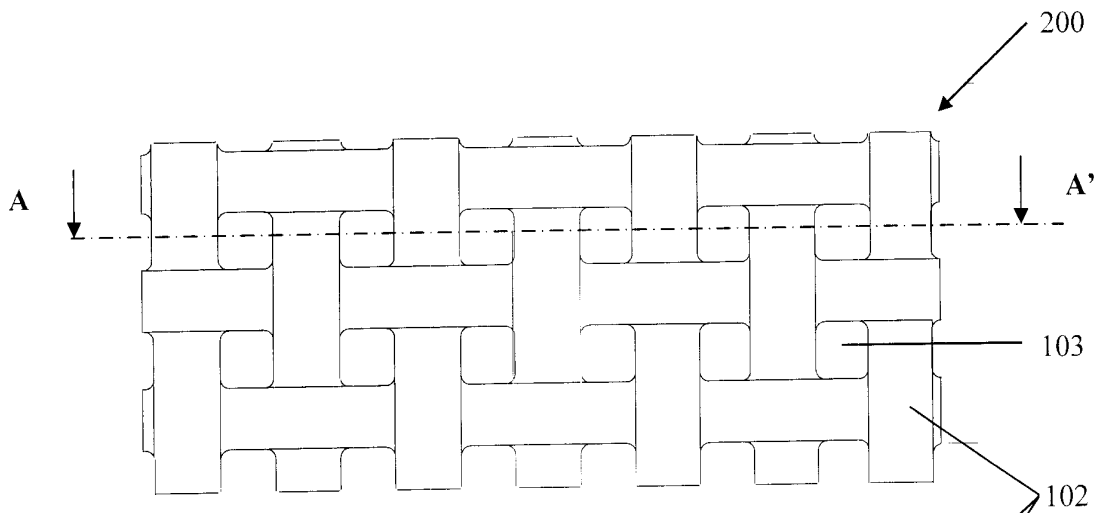


FIG. 1A.

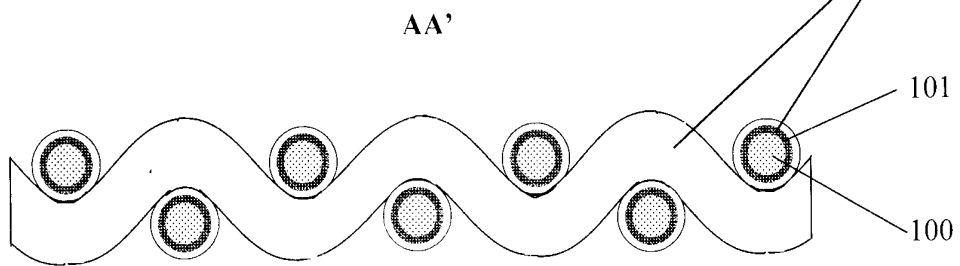


FIG. 1B.

FIG. 1.

**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

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

N° d'enregistrement
national

FA 679838
FR 0604693

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		
D,Y	FR 2 870 639 A1 (ELECTRICITE DE FRANCE [FR]) 25 novembre 2005 (2005-11-25) * le document en entier * -----	1-13, 18-20	H01M4/74 H01M4/36 H01G9/04 T01M4:7/4C
Y	EP 0 717 457 A2 (KATAYAMA TOKUSHU KOGYO KK [JP]) 19 juin 1996 (1996-06-19) * colonne 1, ligne 7 - ligne 18 * * colonne 4, ligne 46 - ligne 55 * * colonne 5, ligne 38 - ligne 50 * * colonne 6, ligne 3 - ligne 9 * * colonne 6, ligne 21 - ligne 31 * * colonne 6, ligne 56 - colonne 7, ligne 4 * * colonne 7, ligne 29 - ligne 41 * * colonne 8, ligne 39 - ligne 53 * * colonne 9, ligne 19 - ligne 24 * * colonne 33, ligne 29 - colonne 36, ligne 10 * -----	1-13, 18-20	H01M4/6/6S# H01M4/0/2B# T01M4:0/2C H01M4/0/4N2# H01M10//40L2# T01M4:4/8B2 T01M4:0/2U1
Y	FR 2 762 142 A1 (LEICHLÉ GUY [FR]) 16 octobre 1998 (1998-10-16) * page 1, ligne 8 - page 2, ligne 15 * * page 3, ligne 19 - ligne 21 * * page 4, ligne 1 - ligne 5 * * revendications 1-3,18 * -----	1,2, 4-12, 18-20	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) H01M
Y	JP 01 239770 A (HITACHI MAXELL) 25 septembre 1989 (1989-09-25) * abrégé *	1,2, 4-12, 18-20	
A	EP 0 936 687 A2 (CANON KK [JP] CANON KK) 18 août 1999 (1999-08-18) * le document en entier * -----	1-20	
A	KR 2003 060 165 A (SAMSUNG SDI CO LTD [KR]) 16 juillet 2003 (2003-07-16) * abrégé * -----	1-20	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
30 janvier 2007		Gamez, Agnès	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE**RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0604693 FA 679838**

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 **30-01-2007**

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
FR 2870639	A1	25-11-2005	CA 2566142 A1	01-12-2005
			WO 2005114766 A2	01-12-2005

EP 0717457	A2	19-06-1996	CA 2163819 A1	29-05-1996
			CN 1127433 A	24-07-1996
			DE 69514900 D1	09-03-2000
			DE 69514900 T2	05-10-2000
			JP 8213026 A	20-08-1996
			JP 2003193110 A	09-07-2003
			TW 492214 B	21-06-2002

FR 2762142	A1	16-10-1998	EP 0883201 A1	09-12-1998

JP 1239770	A	25-09-1989	AUCUN	

EP 0936687	A2	18-08-1999	DE 69900562 D1	24-01-2002
			DE 69900562 T2	29-05-2002
			DE 69907446 D1	05-06-2003
			DE 69907446 T2	06-05-2004
			JP 3624088 B2	23-02-2005
			JP 11214005 A	06-08-1999
			US 2003143464 A1	31-07-2003

KR 2003060165	A		AUCUN	
