

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
9 août 2007 (09.08.2007)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
**WO 2007/087714 A1**

(51) Classification internationale des brevets :

**B32B 15/00** (2006.01)      **H01M 10/24** (2006.01)  
**B32B 7/10** (2006.01)      **H01M 4/40** (2006.01)

Boul. des Hauts-Bois, Sainte-Julie QC J3E 3M7 (CA).  
**CHAREST, Patrick** [CA/CA]; 1662, Calixa-Lavallée,  
Sainte-Julie, QC J3E 1P2 (CA). **GUERFI, Abdelbast**  
[CA/CA]; 8655 boul. Rivard, Brossard, QC J4X 1W2  
(CA). **DONTIGNY, Martin** [CA/CA]; 3451, des Dahlias,  
Notre-Dame-du-Mont-Carmel QC G0X 3J0 (CA).

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/CA2007/000141

(74) Mandataire : **MORIN, Luc**; 210, boul. de Montarville,  
Suite 2009, Boucherville, QC J4B 6T3 (CA).

(22) Date de dépôt international :

31 janvier 2007 (31.01.2007)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

2,535,064      1 février 2006 (01.02.2006) CA

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

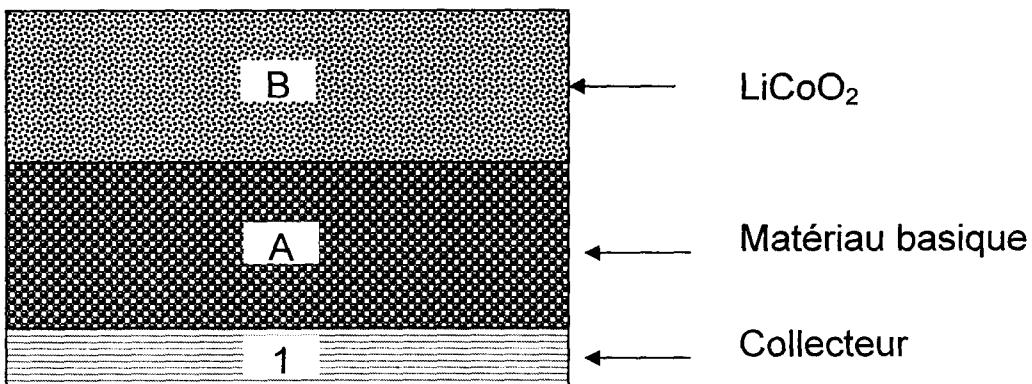
(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : **HYDRO-QUÉBEC** [CA/CA]; 75, boul. René-Lévesque O., Montréal, QC H2Z 1A4 (CA).

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: MULTILAYER MATERIAL, METHOD FOR MAKING SAME AND USE AS ELECTRODE

(54) Titre : MATERIAU MULTI-COUCHES, PROCEDE DE FABRICATION ET UTILISATION COMME ELECTRODE



**WO 2007/087714 A1**

(57) Abstract: The invention concerns a multilayer material comprising a solid substrate and at least two superimposed solid layers containing particles of an electrochemically active material, the first solid layer adhering to the solid substrate and the second layer adhering to the first solid layer. Said multilayer material has a constant thickness of upper layer not less than 95% and a depth of penetration of the second layer into the first layer which is less than 10% of the thickness of the first layer, and enables as electrode constituent, generators having a low risk of overload degradation to be prepared.

(57) Abrégé : Material multi-couches comportant un support solide et au moins deux couches solides superposees qui contiennent des particules d'un matériau électrochimiquement actif, la première couche solide adhère au support solide et la deuxième couche solide adhère à la première couche solide. Ce matériau multi-couches présente une constance d'épaisseur de couche supérieure ou égale à 95% et une profondeur de penetration de la deuxième couche dans la première couche qui est inférieure à 10 % de l'épaisseur de la première couche, et il permet, comme élément constitutif d'électrode, de préparer des générateurs présentant un faible risque de dégradation en surcharge.



européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

*En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.*

**Publiée :**

- *avec rapport de recherche internationale*

## MATÉRIAUX MULTI-COUCHES, PROCÉDÉ DE FABRICATION ET UTILISATION COMME ÉLECTRODE

### DOMAINE DE L'INVENTION

5

La présente invention est relative à des matériaux multi-couches comportant un support solide et au moins deux couches superposées solides qui contiennent des particules d'un matériau électrochimiquement actif. Ces matériaux multi-couches se caractérisent notamment par une faible interpénétration entre 10 couches solides adjacentes.

La présente invention concerne également des procédés de préparation des matériaux multi-couches de l'invention, notamment ceux qui comportent une étape d'épandage d'un mélange comportant des particules de matériaux 15 électrochimiquement actifs.

La présente invention est également relative aux électrodes multi-couches obtenues par le procédé de l'invention et qui présentent des propriétés mécaniques et électrochimiques remarquables.

20

Enfin, la présente invention concerne les générateurs électrochimiques qui incorporent au moins une électrode à base d'un matériau multi-couches de l'invention et qui se caractérisent par une sécurité exceptionnelle. Ces générateurs sont particulièrement adaptés pour une utilisation dans les 25 systèmes électroniques portables et dans les véhicules hybrides, notamment grâce à une forte résistance en présence de surcharge.

### ÉTAT DE LA TECHNIQUE

30 L'intérêt des électrodes double-couches a récemment été signalé par Naoki Imachi et al., au cours du 46<sup>ème</sup> Symposium sur les batteries qui s'est déroulé du 16 au 18 novembre 2005 à Nagoya, au Japon, résumé pages 168 à 169,

publié dans les Proceedings. Il y est mentionné qu'une cathode à double-couches, dont la première couche est à base de LiFePO<sub>4</sub>, la deuxième couche à base de LiCoO<sub>2</sub> qui agit comme matériau actif, et le collecteur constitué d'une feuille d'aluminium, a un effet sur la tolérance à la surcharge basée sur le 5 changement de résistance de Li<sub>1-x</sub>FePO<sub>4</sub> en rapport avec x. Cette cathode à double-couches, à base de LiFePO<sub>4</sub>/LiCoO<sub>2</sub>, bien qu'ayant amené un certain progrès, s'est montrée d'un intérêt limité.

Il existait donc un besoin pour la mise au point de matériaux d'électrodes 10 dépourvus d'au moins un des inconvénients des matériaux connus et offrant notamment une bonne résistance aux surcharges.

## SOMMAIRE

15 L'invention a pour premier objet la famille des matériaux multi-couches comportant un support solide et au moins deux couches solides superposées qui contiennent des particules d'un matériau électrochimiquement actif, la première couche solide adhérant au support solide et la deuxième couche solide adhérant à la première couche solide. Ce matériau multi-couches est en 20 outre caractérisé en ce qu'il présente au moins une des propriétés suivantes :  
- une épaisseur de la première couche solide qui est, mesurée selon la méthode du microscope électronique, constante à 95 % ou plus, et de préférence constante à 97 % ou plus;  
- une épaisseur de la deuxième couche solide qui est, mesurée selon la 25 méthode du microscope électronique à balayage, constante à 95 % ou plus, et de préférence, constante à 97 % ou plus; et  
- une profondeur de pénétration de la deuxième couche solide dans la première couche solide qui est inférieure à 10 % de l'épaisseur de la première couche solide, et de préférence inférieure à 5 %, de l'épaisseur de 30 la première couche solide.

De préférence le matériau électrochimiquement actif peut être un oxyde complexe correspondant à la formule générale  $A_aM_mZ_zO_oN_nF_f$  dans laquelle:

- A comprend un métal alcalin;
- M comprend au moins un métal de transition, et optionnellement un métal autre qu'un métal de transition, ou leurs mélanges;
- Z comprend au moins un non-métal;
- O est l'oxygène; N l'azote et F le fluor; et
- les coefficients a, m, z, o, n, f  $\geq 0$  étant choisis de manière à assurer l'électroneutralité.

10

Une sous-famille préférentielle de matériaux multi-couches de l'invention peut être constituée par les matériaux multi-couches dans lesquels la première couche solide est d'une nature différente de celle du matériau électrochimiquement actif présent dans la deuxième couche solide.

15

Une autre sous-famille préférentielle de matériaux multi-couches de l'invention peut être constituée par les matériaux dans lesquels la première et la deuxième couche solides contiennent chacune un liant des particules électrochimiquement actives présentes dans ladite première et deuxième couche solide et le liant présent dans une couche solide représentant, de préférence, entre 0 et 99 %, plus préférentiellement encore, entre 1 et 95 % du poids de la couche solide dans lequel il est présent.

25

De préférence, le liant présent dans la première couche solide peut être d'une nature différente de celle du liant présent dans la deuxième couche solide.

30

Avantageusement, une des couches solides peut contenir un épaississant, l'épaississant présent dans une couche solide représentant, de préférence, entre 0 et 98 %, plus préférentiellement encore, entre 0 et 94 %, du poids de la couche solide dans lequel il est présent.

De préférence, le liant présent dans la première couche peut être, à 25°C, soluble dans un solvant S<sub>1</sub> à une concentration supérieure à 1 gramme par litre et le liant présent dans la deuxième couche solide peut être, à 25°C, soluble dans le solvant S<sub>1</sub> à une concentration inférieure à 1 gramme par litre.

5

Avantageusement, le liant présent dans la deuxième couche peut être, à 25°C, soluble dans un solvant S<sub>2</sub> à une concentration supérieure à 1 gramme par litre et le liant présent dans la deuxième couche peut être, à 25°C, soluble dans le solvant S<sub>2</sub> à une concentration inférieure à 1 gramme par litre.

10

Une sous-famille préférentielle de matériaux multi-couches de l'invention peut être constituée par les matériaux multi-couches comportant une troisième couche de protection, de préférence à base d'un matériau solide de type Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> adhérant à la deuxième couche solide sur la surface de la deuxième couche qui 15 n'est pas au contact de la première couche.

Une sous-famille préférentielle de matériaux multi-couches de l'invention peut être constituée par les matériaux multi-couches pour cathode.

20 De façon avantageuse, dans ces matériaux multi-couches :

- la première couche solide peut être à base d'un matériau choisi dans le groupe constitué par les matériaux de type LiFePO<sub>4</sub>, LiFePO<sub>4</sub> enrobé de carbone, FePO<sub>4</sub>, FePO<sub>4</sub> enrobé de carbone, et de type mélange d'au moins deux de ces derniers; plus préférentiellement encore, la première couche 25 peut être de type LiCoO<sub>2</sub>, LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, LiMn<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Ni<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub>, LiNi<sub>x</sub>Co<sub>y</sub>Al<sub>z</sub>O<sub>2</sub>, (0 < x, y, z < 1), ou de type mélange d'au moins deux de ces matériaux; et/ou
- la deuxième couche solide peut être à base d'un matériau de type LiCoO<sub>2</sub>, LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, LiMn<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Ni<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub>, LiNi<sub>x</sub>Co<sub>y</sub>Al<sub>z</sub>O<sub>2</sub>, (0 < x,y,z < 1), ou d'un 30 mélange d'au moins deux de ces matériaux; plus préférentiellement encore, la deuxième couche peut être de type LiFePO<sub>4</sub>, LiFePO<sub>4</sub> enrobé de carbone, FePO<sub>4</sub>, FePO<sub>4</sub> enrobé de carbone, ou de type mélange d'au moins deux de ces derniers.

De façon avantageuse, le liant dans la première couche solide peut être de type liant soluble dans l'eau.

- 5 De façon également avantageuse, le liant dans la deuxième couche solide peut être de type PVDF ou PTFE.

De préférence, le liant dans la première couche peut être de type PVDF ou PTFE.

10

De préférence, le liant dans la deuxième couche peut être de type liant soluble dans l'eau.

Avantageusement, l'épaississant peut être de type Cellogene®.

15

Selon une combinaison particulièrement avantageuse, le liant dans la première couche solide peut être de type liant soluble à l'eau et le liant de la deuxième couche solide peut être de type NMP ou cyclopentanone.

- 20 Selon une autre combinaison particulièrement intéressante, le liant dans la première couche peut être de type NMP ou cyclopentanone et le liant de la deuxième couche peut être de type liant soluble à l'eau.

- Une sous-famille préférentielle de matériaux multi-couches de l'invention peut 25 être constituée par les matériaux multi-couches pour anode. Dans ces matériaux multi-couches, de préférence :

- la première couche solide peut être de type graphite naturel, de type graphite artificiel ou de type mélange d'au moins deux de ces derniers, et la seconde couche solide peut être de type  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , Sn, Al, Ag, Si,  $\text{SiO}_x$ ,
- 30  $\text{SiO}_x$ -graphite,  $\text{SiO}_x$ -Carbone, ou de type mélange d'au moins deux de ces derniers, avec  $x$  supérieur à 0 et inférieur ou égale à 2; ou

- 6 -

- la première couche solide peut être de type  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , Sn, Al, Ag, Si,  $\text{SiO}_x$ ,  $\text{SiO}_x$ -graphite,  $\text{SiO}_x$ -Carbone, et la seconde couche solide peut être de type graphite naturel, graphite artificiel, ou de type mélange d'au moins deux de ces derniers, avec  $x$  supérieur à 0 et inférieur ou égale à 2.

5

Selon un mode avantageux de réalisation, le liant présent dans la première couche solide peut être alors soluble dans l'eau.

10 Selon un autre mode avantageux de réalisation, la première couche solide peut contenir un épaississant de type Cellogène®.

Avantageusement, le liant présent dans la deuxième couche solide du matériau multi-couches peut être du PVDF.

15 De préférence, le liant présent dans la première couche solide peut être du PVDF ou PTFE.

Avantageusement, le liant utilisé dans la première couche solide peut être du PVDF ou PTFE et du NMP ou cyclopentanone.

20

De façon encore plus avantageuse, le liant présent dans la deuxième couche solide peut être soluble dans l'eau.

25 De préférence, le liant utilisé dans la deuxième couche solide peut être du PVDF ou PTFE et du NMP.

Selon une variante d'un intérêt particulier, le liant utilisé dans la deuxième couche solide peut être soluble dans l'eau.

30 Une sous famille préférentielles de matériaux multi-couches de l'invention peut être constituée par les matériaux dans lesquels le support solide est constitué d'un matériau choisi :

- dans le cas d'une anode : dans le groupe constitué par le cuivre et le cuivre Exmet, l'aluminium et le nickel, et de préférence dans le groupe constitué par le cuivre et le cuivre Exmet; et
- dans le cas d'une cathode : dans le groupe constitué par l'aluminium, l'aluminium carboné, l'aluminium Exmet, l'aluminium carboné Exmet, le titane et le platine, de préférence dans le groupe constitué par l'aluminium, l'aluminium carboné et l'aluminium Exmet.

De préférence, dans les matériaux multi-couches de l'invention, l'épaisseur de :

- 10 - la première couche peut être comprise entre 1 et 200 µm, de préférence entre 10 et 120 µm;
- la deuxième couche peut être comprise entre 1 et 200 µm, de préférence entre 10 et 120 µm; et
- la couche protectrice peut être comprise entre 500 nanomètres et 16 µm, de préférence entre 1 et 5 µm.

Une sous-famille particulièrement intéressante de matériaux de l'invention peut être composée par les matériaux multi-couches pour anode comportant un support solide et deux couches solides superposées :

- 20 - la première couche solide comportant :
  - entre 1 et 100, de préférence entre 15 et 97 % en poids d'un matériau actif;
  - entre 0 et 99, de préférence entre 2 et 84 % en poids d'un liant;
  - entre 0 et 98, de préférence entre 1 et 83 % en poids d'un épaississant,
- 25 et
- la deuxième couche solide comportant :
  - entre 1 et 100, de préférence entre 15 et 97 % en poids d'un matériau actif;
  - entre 0 et 99, de préférence entre 2 et 84 % en poids d'un liant et;
  - entre 0 et 98, de préférence entre 1 et 83 % en poids d'un épaississant.

Une sous-famille particulièrement intéressante de matériaux de l'invention peut être composée par les matériaux multi-couches pour cathode comportant un support solide et deux couches solides superposées :

- la première couche solide comportant :

- 5      - entre 1 et 100, de préférence entre 15 et 97 % en poids d'un matériau actif;
- entre 0 et 98, de préférence entre 2 et 84 % en poids d'un liant;
- entre 0 et 99, de préférence entre 1 et 83 % en poids d'un épaississant, et
- 10     - la deuxième couche solide comportant :
  - entre 1 et 100, de préférence entre 15 et 97 % en poids d'un matériau actif et;
  - entre 0 et 98, de préférence entre 2 et 84 % en poids d'un liant et;
  - entre 0 et 99, de préférence entre 1 et 83 % en poids d'un épaississant.

15

Une autre sous-famille particulièrement intéressante de matériaux multi-couches pour anode peut comporter un support solide, deux couches solides superposées et une couche de protection :

- la première couche solide comporte :

- 20     - entre 1 et 100, de préférence entre 15 et 97 % en poids d'un matériau actif;
- entre 0 et 99, de préférence entre 2 et 84 % en poids d'un liant; et
- entre 0 et 98, de préférence entre 1 et 83 % en poids d'un épaississant,
- la deuxième couche solide comportant :
  - entre 1 et 100, de préférence entre 15 et 97 % en poids d'un matériau actif;
  - entre 0 et 99, de préférence entre 2 et 84 % en poids d'un liant; et
  - entre 0 et 98, de préférence entre 1 et 83 % en poids d'un épaississant
- 25     - la couche de protection comportant :
  - entre 1 et 100, de préférence entre 15 et 97 % en poids d'un matériau actif;
  - entre 0 et 99, de préférence entre 2 et 84 % en poids d'un liant; et
- 30     - entre 1 et 100, de préférence entre 15 et 97 % en poids d'un matériau actif;
- entre 0 et 99, de préférence entre 2 et 84 % en poids d'un liant; et

- entre 0 et 98, de préférence entre 1 et 83 % en poids d'un épaississant.

Une autre sous-famille préférentielle peut être constituée par les matériaux multi-couches pour cathode comportant un support solide, deux couches

5 solides superposées et une couche de protection :

- la première couche solide comportant :
  - entre 1 et 100, de préférence entre 15 et 97 % en poids d'un matériau actif;
  - entre 0 et 99, de préférence entre 2 et 84 % en poids d'un liant; et
- 10 - entre 0 et 98, de préférence entre 1 et 83 % en poids d'un épaississant,
- la deuxième couche solide comportant :
  - entre 1 et 100, de préférence entre 15 et 97 % en poids d'un matériau actif;
  - entre 0 et 99, de préférence entre 2 et 84 % en poids d'un liant; et
- 15 - entre 0 et 98 %, de préférence entre 1 et 83 en poids d'un épaississant
- la couche de protection comportant :
  - entre 1 et 100, de préférence entre 15 et 97 % en poids d'un matériau actif;
  - entre 0 et 99, de préférence entre 2 et 84 % en poids d'un liant; et
- 20 - entre 0 et 98, de préférence entre 1 et 83 % en poids d'un épaississant.

Une autre sous-famille préférentielle de matériaux multi-couches selon l'invention peut être constituée par les matériaux dans lesquels :

- le support a une épaisseur comprise entre 1 et 100 µm
  - 25 - la première couche a une épaisseur comprise entre 1 et 200 µm;
  - la deuxième couche solide a une épaisseur comprise entre 1 et 200 µm
  - la couche de protection a, lorsque présente, une couche comprise entre 0,5 et 5 µm.
- 30 Un deuxième objet de la présente invention est constitué par les procédés pour la préparation d'un matériau multi-couches comportant un support solide et au moins deux couches solides superposées,

- la première couche solide qui contient des particules d'un premier matériau électrochimiquement actif, liées entre elles ou non par un liant des dites particules, adhérant au support solide; et
- la deuxième couche solide qui contient des particules d'un deuxième matériau électrochimiquement actif, liées entre elles ou non par un liant desdites particules, étant d'une nature différente de celle du matériau électrochimiquement actif présent dans la première couche solide,  
5 ces procédés comprenant :
- dans le cas où les deux couches solides comportent un liant, au moins les étapes suivantes :
  - a) d'épandage, sur le support solide, d'un mélange comprenant les particules du premier matériau électrochimiquement actif, un liant de ce premier matériau électrochimiquement actif, et le solvant du liant;
  - b) d'évaporation du solvant encore présent dans la première couche après  
15 épandage et de formation de la première couche solide;
  - c) d'épandage sur la première couche solide d'un mélange comprenant les particules du deuxième matériau électrochimiquement actif, un liant du deuxième matériau électrochimiquement actif, et un solvant du liant; et
  - d) d'évaporation du solvant présent dans la seconde couche après  
20 épandage et de formation de la deuxième couche solide,
- dans le cas où une des couches solides ne comporte pas de liant, au moins les étapes :
  - a') de préparation sur le support solide, par une méthode physique ou chimique, d'une couche solide constituée d'un premier matériau actif et  
25 ne comportant pas de liant;
  - b') d'épandage sur la couche solide formée dans l'étape a'), d'un mélange comprenant les particules d'un deuxième matériau électrochimiquement actif et de nature différente de celui présent dans la couche solide sans liant, un liant du deuxième matériau électrochimiquement actif, et un solvant du liant; et
  - c') d'évaporation du solvant présent dans la seconde couche après  
30 épandage et de formation de la deuxième couche solide dans l'étape b'),

- ou bien les étapes :
    - a'') d'épandage sur le support solide d'un mélange comprenant les particules d'un premier matériau électrochimiquement actif, un liant du premier matériau électrochimiquement actif, et un solvant du liant;
- 5        b'') d'évaporation du solvant présent dans la première couche après épandage et de formation de la première couche solide; et
- c'') de préparation par une méthode physique ou chimique, sur la première couche solide formée dans l'étape b''), d'une couche solide constituée d'un second matériau électrochimiquement actif différent de celui présent
- 10      dans la première couche solide et ne comportant pas de liant;
- et dans le cas où aucune des couches solides ne comporte de liant, au moins les étapes :
    - a''') de préparation directement sur le support solide, par une méthode physique ou chimique, d'une première couche solide constituée d'un premier matériau électrochimiquement actif et ne comportant pas de liant;
- 15      b''') de préparation, directement sur la première couche solide formée dans l'étape a'''), par une méthode physique ou chimique, d'une seconde couche solide constituée d'un second matériau actif différent du matériau
- 20      électrochimiquement actif présent dans la première couche solide et ne comportant pas de liant,
- ou bien les étapes :
    - a''''') de préparation en dehors du support solide, par une méthode physique ou chimique, d'une première couche solide constituée d'un premier matériau électrochimiquement actif et ne comportant pas de liant;
- 25      b''''') d'application de la première couche solide obtenue dans l'étape a''''') sur le support solide; et
- c''''') de préparation directement sur la première couche solide attachée au support solide dans l'étape b'''''), par une méthode physique ou chimique, d'une couche solide constituée d'un second matériau électrochimiquement actif et ne comportant pas de liant,
- 30      - ou bien les étapes :

- a'')) de préparation directement sur le support solide, par une méthode physique ou chimique, d'une première couche solide constituée d'un premier matériau électrochimiquement actif et ne comportant pas de liant; et
- 5 b'')) de préparation en dehors du matériau solide support recouvert de la première couche solide dans l'étape a'')), par une méthode physique ou chimique, d'une deuxième couche solide constituée d'un second matériau électrochimiquement actif et ne comportant pas de liant; et
- c'')) d'application de la deuxième couche solide obtenue dans l'étape b''))
- 10 sur le support solide recouvert de la première couche solide,
- ou bien les étapes :
- a'')) de préparation en dehors du support solide, par une méthode physique ou chimique, d'une première couche solide constituée d'un premier matériau électrochimiquement actif et ne comportant pas de liant;
- 15 b'')) d'application de la première couche obtenue dans l'étape a'')) sur le support solide;
- c'')) de préparation en dehors du matériau solide support recouvert de la première couche solide, par une méthode physique ou chimique, d'une deuxième couche solide constituée d'un second matériau électrochimiquement actif et ne comportant pas de liant et l'application de la deuxième couche solide ainsi obtenue sur le support solide recouvert de la première couche solide obtenu dans l'étape a'')); et
- d'')) d'application de la deuxième couche obtenue dans l'étape c'')) sur le
- 20 support solide recouvert de la première couche dans l'étape b'')).

De préférence, selon un mode avantageux de réalisation des procédés de l'invention, le mélange solvant liant utilisé dans l'étape c) ne peut pas dissoudre la première couche solide ou ne peut la dissoudre que très faiblement, et ce, de

30 préférence, à une valeur inférieure à 1 gramme par litre à 25°C.

Les procédés de l'invention peuvent être avantageusement utilisés pour la fabrication de cathodes.

La fabrication de la première couche solide peut être avantageusement réalisée  
5 par Doctor Blade ou par extrusion sur un collecteur d'aluminium et la deuxième couche peut être épandue sur la première couche.

Selon une autre variante d'intérêt, la fabrication de la première couche peut être obtenue par épandage vertical sur un collecteur d'aluminium de type "expanded metal" – "Exmet", la deuxième couche pouvant être obtenue par épandage vertical sur la première couche.  
10

La fabrication de la deuxième couche peut être avantageusement obtenue par Doctor Blade ou par extrusion sur la première couche.

15 La deuxième couche peut être de préférence épandue sur un support PP (polypropylène), puis transférée par laminage sur la première couche.

Avantageusement, le liant utilisé pour fabriquer les deux couches peut être de  
20 type PVDF ou PTFE et le solvant utilisé peut être de type NMP ou cyclopentanone, le solvant utilisé pour préparer la deuxième couche ne devant pas dissoudre le liant de la première couche.

Selon un autre mode avantageux de réalisation de l'invention, au moins un des  
25 couches peut être préparée par au moins une des techniques choisie dans le groupe constituée par les techniques : Plasma, évaporation, CVD, pulvérisation, et les mélanges d'au moins deux de ces techniques.

Le liant utilisé pour la fabrication de la première couche peut être différent du  
30 liant utilisé pour la fabrication de la deuxième couche.

- 14 -

Les procédés de l'invention peuvent être avantageusement utilisés pour la fabrication de matériaux multi-couches pour cathode.

La première couche solide peut être alors avantageusement à base, de préférence constituée, de matériaux de type LiFePO<sub>4</sub>.

De préférence, la deuxième couche solide peut être alors à base, de préférence constituée, d'un matériau choisi dans le groupe constitué par les matériaux de type LiCoO<sub>2</sub>, LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, LiMn<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Ni<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub>, LiNi<sub>x</sub>Co<sub>y</sub>Al<sub>z</sub>O<sub>2</sub>, (0 < x, y, z < 1), et par les matériaux de type mélanges d'au moins deux de ces derniers.

Selon un mode préférentiel, la première couche peut être de type LiCoO<sub>2</sub>, LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, LiMn<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Ni<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub>, LiNi<sub>x</sub>Co<sub>y</sub>Al<sub>z</sub>O<sub>2</sub>, (0 < x, y, z < 1), ou leur mélange, et la deuxième couche est de type LiFePO<sub>4</sub>, LiFePO<sub>4</sub> enrobé de carbone, FePO<sub>4</sub>, FePO<sub>4</sub> enrobé de carbone, ou de type mélanges d'au moins deux de ces derniers.

Le liant de la première couche solide peut être avantageusement de type liant soluble dans l'eau.

20

Le liant dans la deuxième couche solide peut être de préférence de type PVDF ou PTFE.

Selon une autre variante, le solvant utilisé pour l'épandage peut être avantageusement de type aqueux.

Selon une autre variante d'un intérêt particulier, le solvant utilisé pour l'épandage peut être de type NMP ou cyclopentanone.

30 Le liant de la première couche solide peut être, de préférence, de type PVDF ou PTFE.

Le liant dans la deuxième couche solide peut être, avantageusement, de type liant soluble dans l'eau.

De préférence, le solvant utilisé pour l'épandage peut être de type NMP ou  
5 cyclopentanone.

Avantageusement, le solvant utilisé pour l'épandage peut être de type eau.

Le procédé peut être particulièrement intéressant lorsque le liant de la première  
10 couche solide est de type liant soluble à l'eau et le liant de la deuxième couche solide est de type NMP ou cyclopentanone.

Le procédé peut être particulièrement avantageux lorsque l'épandage de la première couche solide est de type eau et celui utilisé pour l'épandage de la  
15 deuxième couche solide de type NMP ou cyclopentanone.

Avantageusement, le liant de la première couche solide peut être de type NMP ou cyclopentanone et le liant de la deuxième couche solide de type liant soluble à l'eau.

20 Lorsque le solvant utilisé pour l'épandage de la première couche solide est de type eau, celui utilisé pour l'épandage de la deuxième couche solide peut être avantageusement de type sans solvant.

25 Les procédés de l'invention présentent un intérêt particulier dans la préparation d'électrodes de type anode. Dans ce cas, la première couche solide peut être avantageusement de type graphite naturel ou artificiel et la seconde couche solide peut être de type  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , Sn, Al, Ag, Si,  $\text{SiO}_x$ ,  $\text{SiO}_x$ -graphite,  $\text{SiO}_x$ -carbone avec x supérieur à 0 et inférieur ou égale à 2.

30 Selon une autre variante, la première couche solide peut être de type  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , Sn, Al, Ag, Si,  $\text{SiO}_x$ ,  $\text{SiO}_x$ -graphite,  $\text{SiO}_x$ -carbone, avec x supérieur à 0 et

inférieur ou égale à 2, et la seconde couche solide peut être de type graphite naturel ou artificiel.

Selon une variante intéressante du procédé, le liant et solvant utilisés dans la 5 première couche peuvent être respectivement un liant soluble dans l'eau et de l'eau.

Selon une autre variante intéressante, le liant et le solvant utilisés pour la préparation de la première couche peuvent être respectivement PVDF ou PTFE 10 et NMP ou cyclopentanone.

Selon une autre variante avantageuse, le liant et le solvant utilisés pour la préparation de la deuxième couche peuvent être respectivement PVDF ou PTFE et du NMP ou cyclopentanone.

15 De préférence, le liant et le solvant utilisés dans la deuxième couche peuvent être respectivement un liant soluble dans l'eau et de l'eau.

Un troisième objet de la présente invention est constitué par les matériaux 20 multi-couches obtenus par mise en œuvre d'un des procédés définis dans le deuxième objet de la présente invention.

Un quatrième objet de la présente invention est constitué par les générateurs électrochimiques comprenant au moins une anode, au moins une cathode et au 25 moins un électrolyte. Ces générateurs sont caractérisés en ce qu'ils contiennent au moins une électrode contenant un des matériaux défini dans le premier objet de l'invention ou tel qu'obtenu par un des procédés définis dans le deuxième objet de l'invention.

30 Des sous-familles préférentielles de générateurs de l'invention correspondent :  
- aux générateurs électrochimiques de type Cathode/Électrolyte/Anode; et

- aux générateurs électrochimiques de type électrolyte liquide, avantageusement alors l'électrolyte étant de type gel.

De préférence, dans les générateurs de l'invention, l'électrolyte peut être  
5 composé d'au moins un sel et un solvant.

Avantageusement, dans de tels générateurs électrochimiques, le sel peut être choisi dans le groupe constitué par les sels de type LiFSI, LiTFSI, LiBF<sub>4</sub>, LiPF<sub>6</sub>, LiClO<sub>4</sub>, LiCF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>, LiBETI, LiBOB, LiDCTA, et par les mélanges d'au moins 2 de  
10 ces derniers.

De préférence, le solvant peut être choisi dans le groupe des solvants de type EC, DEC, PC, DMC, EMC, GBL, et les mélanges d'au moins deux de ces derniers.

15

Selon un autre mode avantageux, l'électrolyte gel peut être formé au moins d'un polymère, d'un sel et d'un plastifiant. Dans ce cas, le polymère peut être préférentiellement choisi dans le groupe des polymères de type polyéther, PVDF, PAN, PMMA, et parmi les mélanges d'au moins deux de ces derniers.

20

Selon un autre mode avantageux, le sel peut être choisi dans le groupe des sels de type LiFSI, LiTFSI, LiBF<sub>4</sub>, LiPF<sub>6</sub>, LiClO<sub>4</sub>, LiCF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>, LiBETI, LiBOB, LiDCTA, et les mélanges d'au moins deux de ces derniers.

25 Avantageusement, dans les générateurs de l'invention, le plastifiant peut être choisi parmi les plastifiants de type EC, DEC, PC, DMC, EMC, GBL, TESA, VC, et les mélanges d'au moins deux de ces derniers.

La formation du gel peut être alors réalisée thermiquement par IR, UV,  
30 "Electron-Beam" ou par un mélange d'au moins deux de ces techniques.

Les générateurs électrochimiques de l'invention sont caractérisés par le fait qu'ils sont sécuritaires et résistants aux surcharges.

Ces générateurs électrochimiques sont également caractérisés en ce que la 5 température dans le générateur, en présence d'une surcharge supérieure ou égale à 12 volts, est inférieure à 80°C.

Une sous famille préférentielle de générateurs de l'invention peut être constituée par les générateurs qui présentent moins de 100 ppm, et de 10 préférence aucune trace de dépôt de lithium métallique lors d'une charge rapide.

Un cinquième objet de la présente invention est constitué par les cathodes à base d'au moins un matériau multi-couches pour cathode précédemment défini 15 dans les le premier et le second objet ou tels qu'obtenus par les procédés du troisième objet de l'invention.

Une sous-famille préférentielle de ces cathodes peut être constituée par celles dans lesquelles au moins un des matériaux électrochimiquement actif présent 20 dans le matériau multicouches est basique et, de préférence, choisi dans le groupe constitué par les particules de LiFePO<sub>4</sub>, Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> et les mélanges de ces derniers.

Avantageusement, au moins un des matériaux électrochimiquement actif 25 présent dans le matériau multi-couches peut être enrobé par une couche d'un matériau basique.

Un sixième objet de la présente invention est constitué par les anodes à base d'au moins un matériau multi-couches pour anodes précédemment défini dans 30 les le premier et le second objet ou tels qu'obtenus par les procédés du troisième objet de l'invention.

Une sous-famille préférentielle de ces anodes peut être constituée par celles dans lesquelles au moins un des matériaux électrochimiquement actif présent dans le matériau multi-couches est un réservoir de capacité dont la capacité est d'au moins 10 % de la capacité totale de l'anode.

5

De préférence, le matériau réservoir de capacité peut être choisi dans le groupe constitué par  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , Ag, Sn, Si, Al,  $\text{SiO}_x$ ,  $\text{SiO}_x$ -graphite,  $\text{SiO}_x$ -carbone, avec  $x$  supérieur à 0 et inférieur ou égale à 2, et les mélanges d'au moins deux de ces derniers.

10

Un septième objet de la présente invention est constitué par les matériaux multi-couches selon le premier objet, ou tel qu'obtenu par l'un des procédés selon le deuxième objet de l'invention, et dans lequel le matériau conducteur électronique est de type carbone, graphite, fibre, ou mélange d'au moins deux

15 de ces derniers. Dans ce cas, le carbone peut être, de préférence, de type Ketjen, Shawinigan, Denca, ou de type mélanges d'au moins deux de ces derniers. Plus avantageusement encore, le graphite peut être de type artificiel ou naturel. Dans ce cas, la fibre peut être de type VGCF ("vapour growth carbon fibre"), exmésophase, expal(polivinylacronitrile), ou de type mélange  
20 d'au moins deux de ces derniers.

Un huitième objet de la présente invention est constitué par les procédés selon le deuxième objet pour la préparation d'un matériau selon l'un des premier, quatrième et cinquième objets, utilisant :

- 25 - une solution aqueuse particulièrement adaptée pour l'épandage sur un support d'anode qui est formulée comme suit, les pourcentages étant formulés en poids :
- au moins 64 % de graphite; et
  - au moins 3 % de liant soluble dans l'eau,
- 30 - de 0,1 à 2 % d'épaississant; et
- au plus 27 % d'eau, ou

- une solution aqueuse particulièrement adaptée pour l'épandage sur un support de cathode qui est formulée comme suit, la solution aqueuse utilisée pour l'épandage contient en poids :
  - au moins 64 % de LiFePO<sub>4</sub>; et
  - au moins 3 % d'un liant soluble dans l'eau ;
  - de 0,1 à 2 % d'un épaississant; et
  - au plus 27 % d'eau.

## DESCRIPTION BRÈVE DES DESSINS

10

La Figure 1 représente une des configurations de matériau multi-couches de l'invention selon les variantes I, II, III et IV explicitées.

La Figure 2 représente une des configurations possibles pour les matériaux multi-couches de l'invention, pour l'anode et pour la cathode et dans lesquelles les couches adjacentes ont été préparées avec différents systèmes aqueux/organiques; ces configurations diffèrent de celles représentées dans la Figure 1 en ce que le matériau actif présent dans les couches A et A' est maintenant présent respectivement dans les couches B et B'.

20

La Figure 3 représente la préparation d'un matériau multi-couches de l'invention par transfert de la couche B, initialement attachée au support PP, sur la couche A.

25 La Figure 4 représente un matériau multi-couches de l'invention dans lequel la couche A a été obtenue par pulvérisation (sans liant) du matériau actif A sur le support solide 1.

30 La Figure 5 représente, pour le cas 1, un matériau multi-couches de l'invention dans lequel le matériau actif incorporé dans la deuxième couche est constitué de particules d'un matériau actif enrobé par des particules de plus petites tailles de LiFePO<sub>4</sub>, dans le cas 2 et le cas 3 qui représente un agrandissement du cas

2, une comparaison de la forme d'une section de matériau multi-couches de l'art antérieur dans lequel le même liant est présent dans les deux couches avec la forme d'un matériau de l'invention (cas 1) dans lequel le liant n'est pas le même dans les deux couches.

5

La Figure 6 représente un matériau multi-couches de l'invention dans lequel un matériau électrochimiquement actif est constitué par des particules enrobées par une couche de particules basiques.

- 10 La Figure 7 représente un matériau multi-couches de l'invention dans laquelle matériau électrochimiquement actif présent dans au moins une couche solide est conducteur ionique.

#### **DESCRIPTION DÉTAILLÉE DES RÉALISATIONS PRÉFÉRÉES**

15

Dans le cadre de cette divulgation, l'expression "électrode multi-couches" s'apparente à une électrode caractérisée par une superposition d'au moins deux couches à sa surface.

- 20 Dans le cadre de cette divulgation, la "constance de l'épaisseur d'une couche" est mesurée par la méthode du microscope électronique à balayage (MEB). Dans le cas de la présente invention, le MEB utilisé est un HITACHI S-3500N avec calculateur intégré. L'appareil est muni d'un programme qui donne la mesure de l'épaisseur de chaque millimètre linéaire de l'échantillon. Les valeurs 25 obtenues sont exploitées à l'aide du programme Excel® et présentées sous formes de courbes bidimensionnelles : longueur de l'échantillon et épaisseurs mesurées sur chaque millimètre du segment. La mesure des écarts entre la valeur moyenne de l'épaisseur de l'échantillon et les valeurs extrêmes mesurées permet de déterminer la constance. Ainsi, une épaisseur moyenne 30 d'échantillon de 40 micromètres constante à 95 % signifie que l'épaisseur moyenne varie entre 38 et 42 micromètres.

Dans le cadre de cette divulgation, la "profondeur moyenne de pénétration d'une couche dans une autre" est mesurée par la méthode du microscope électronique à balayage (MEB), et représente la moyenne statistique des pénétrations mesurées tous les millimètres linéaires de l'échantillon.

5

Dans le cadre de cette divulgation, le terme "épandage" représente une méthode de couchage d'électrode sur un support.

Dans le cadre de cette divulgation, un liant a pour fonction de lier chimiquement  
10 les particules d'un matériau électrochimiquement actif présentes dans une solution et aussi lorsqu'elles sont présentes dans la couche solide.

Dans le cadre de cette divulgation, un épaississant a pour fonction d'augmenter la viscosité de la solution du mélange à épandre et qui contient les particules  
15 d'un matériau électrochimiquement actif et le liant, ainsi que le solvant.

Toutes sortes de liants sont utilisables. Ceux décrits dans la demande internationale PCT/CA03/01739 et dans la demande européenne correspondante portant le numéro EP 1,573,834 (HYDRO-QUÉBEC), dont les  
20 contenus sont incorporés par référence à la présente demande, sont particulièrement avantageux dans le cadre de la préparation des structures multi-couches de l'invention, et plus particulièrement dans le cadre des techniques de préparation de couches solides par épandage à partir d'au moins un mélange aqueux d'un matériau électrochimiquement actif.

25

De préférence, le liant et l'épaississant retenus sont généralement pour au moins 20 % solubles dans l'eau lorsqu'on les introduit, à température ambiante, à raison de 20 grammes dans 100 grammes d'eau. De préférence, ils sont solubles pour au moins 50 % et plus avantageusement encore pour au  
30 moins 90 %.

Plus avantageusement encore, l'épaississant est soluble dans l'eau et peut être choisi dans le groupe constitué par les celluloses naturels, les celluloses modifiées physiquement et/ou chimiquement; les polysaccharides naturels, les polysaccharides modifiés chimiquement et/ou physiquement et qui présentent  
5 un poids moléculaire compris entre 27000 et 250000.

L'épaississant est avantageusement choisi dans le groupe constitué par les carboxyméthylcelluloses, les hydroxyméthylcelluloses, et les méthyléthylhydroxy celluloses.

10

Selon un mode préférentiel, l'épaississant est choisi dans le groupe constitué par les carboxyméthylcelluloses de type Cellogen®, commercialisées par la Société Dai-Ichi Kogyo Seiaku Co. Ltd au Japon, notamment sous les appellations commerciales EP, 7A, WSC, BS-H et 3H.

15

Le liant soluble est avantageusement sélectionné dans le groupe constitué par les caoutchoucs naturels et/ou synthétiques.

20

Le liant est de type non fluoré ou de type faiblement fluoré. En effet, à titre d'exemple, LiF n'étant pas soluble dans l'eau, il ne peut être utilisé dans le contexte de l'invention.

25

Parmi les caoutchoucs, ceux de type synthétiques, et plus particulièrement ceux choisis dans le groupe constitué par les SBR, (Styrène Butadiène Rubber), les NBR (butadiene-acrylonitrile rubber), les HNBR (NBR hydrogénés), les CHR (epichlorhydrines rubber) et les ACM (acrylate rubber), sont particulièrement avantageux.

30

Les caoutchoucs solubles utilisés, et notamment ceux de la famille du SBR se présentent de préférence sous forme d'une pâte.

On peut citer à titre d'exemple, le SBR commercialisé par la société NIPPON ZEON'S BINDER BATTERY GRADE sous l'appellation commerciale (BM-400B) ou équivalent et les épaississants de type Cellogen® connus sous les abréviations EP et/ou 3H.

5

Habituellement, le rapport épaississant/liant varie de 10 à 70 %, de préférence de 30 à 50 %. La teneur en liant est avantageusement comprise entre 1 et 70 %, et celle en épaississant entre 1 et 10 %, dans une solution aqueuse.

10 Dans le cas où on utilise le PVDF comme liant, sa teneur est de 3 à 40 % et celle du matériau actif est de 60 à 97 %.

Une solution aqueuse particulièrement adaptée pour l'épandage sur un support d'anode peut être formulée comme suit, les pourcentages étant formulés en

15 poids :

- au moins 64 % de graphite; et
- au moins 3 % de liant soluble dans l'eau,
- de 0,1 à 2 % d'épaississant; et
- au plus 27 % d'eau.

20

Une solution aqueuse particulièrement adaptée pour l'épandage sur un support de cathode peut être formulée comme suit, la solution aqueuse utilisée pour l'épandage contient en poids:

- au moins 64 % de LiFePO<sub>4</sub>; et
- 25 - au moins 3 % d'un liant soluble dans l'eau,
- de 0,1 à 2 % d'un épaississant; et
- au plus 27 % d'eau.

30 Lors de la mise en œuvre du procédé, on assèche l'électrode en éliminant, de préférence, pour au moins 95 %, l'eau présente dans la solution utilisée pour réaliser l'étape d'épandage.

Diverses techniques connues de la personne de la technique considérée sont utilisables pour éliminer les traces de H<sub>2</sub>O présentes à la surface de l'électrode, après le recouvrement de cette dernière par la solution aqueuse. Ces traces sont notamment éliminées par voie thermique en ligne du procédé EXT, DBH 5 et/ou DB ou par infrarouge à une température avantageusement comprise entre 80 et 130°C pour une durée comprise entre 1 et 12 heures.

Dans le cadre de cette divulgation, le terme "collecteur" s'apparente à un support d'électrode qui est électrochimiquement inactif et conducteur 10 électronique.

- Dans le cadre de cette divulgation, l'expression "Doctor Blade" représente une méthode d'épandage en mode vertical.
- 15 Dans le cadre de cette divulgation, le terme "extrusion" représente une méthode d'épandage particulière dans laquelle le mélange à épandre est envoyé sous pression dans une filière afin d'accélérer le processus d'épandage.

20 Dans le cadre de cette divulgation, le terme "calandrage" représente un pressage d'électrodes pour obtenir une densité optimale d'électrode que l'on exprime en grammes par cm<sup>3</sup>.

Dans le cadre de cette divulgation, en ce qui concerne le pH des particules de 25 matériaux électrochimiquement actifs (MEA), le pH d'un MEA représente la valeur mesurée, à l'aide d'une électrode classique en verre, dans une solution du MEA obtenue par dissolution, dans les conditions normales de température et de pression, de 0,15 gramme du MEA dans 10 cc d'eau. On laisse reposer pendant une semaine dans les conditions normales de température, puis on 30 agite juste avant de prendre la mesure avec un appareil OAKTON série 2100, commercialisé par la société OAKTON. Dans le cadre de la présente invention,

on classifie comme MEA acide tout échantillon dont le pH est inférieur à 7 et comme MEA basique tout échantillon dont le pH est supérieur à 7.

Dans le cadre de cette divulgation, les "techniques physiques" comprennent les  
5 techniques comme plasma, évaporation, pulvérisation, et toutes techniques analogues bien connues par la personne de l'art.

Dans le cadre de cette divulgation, les "techniques chimiques" comprennent celles telles que : la Chemical Vapor Deposition (CVD) ou le spin coating.

10

La préparation d'un matériau multi-couches de type (PVDF, LSE) ou (LES,PVDF) – LES étant l'abréviation pour Liant Soluble dans l'Eau – et l'utilisation de liant hybride dans une cathode ou anode à multi-couches sont expliqués ci-après.

15

Un mode particulièrement avantageux de réalisation de l'invention réside dans un procédé d'épandage multi-couches utilisant deux liants ayant des chimies différentes : l'une étant à base d'un système non aqueux et l'autre à base d'un système aqueux.

20

Cathode - La cathode est constituée au minimum de deux couches de matériaux actifs respectivement A et B, tel que décrit par la Figure 1.

Dans le cas I, la couche A est de type LiFePO<sub>4</sub> avec un liant soluble dans l'eau.  
25 L'épaisseur de la couche A peut être supérieure ou inférieure à celle de la couche B. L'épandage de la cathode A est à 100% à base d'eau. La cathode B est constituée soit de LiCoO<sub>2</sub>, LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, LiNiO<sub>2</sub>, LiMn<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Ni<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub> ou d'un mélange d'au moins deux de ces derniers. Le liant utilisé pour la couche B est à base du PVDF ou du PTFE. L'épaisseur de cette couche B peut être supérieure  
30 ou inférieure à la couche A. Le solvant utilisé pour l'épandage de la couche B est organique, de préférence de type NMP ou cyclopentanone.

Du fait que l'on utilise des solvants d'épandage différents dans les couches A et B, le liant de la couche interne A n'est pas solubilisé par le solvant de la couche externe B. De plus, il donne de la stabilité mécanique et chimique à la couche A (Figure 1), particulièrement du fait que le liant n'est pas soluble dans 5 le solvant utilisé pour préparer la deuxième couche.

Dans le cas II, la couche A' est de type LiFePO<sub>4</sub>, et un liant de type du PVDF ou PTFE soluble dans un solvant de type NMP ou cyclopentanone est utilisé. L'épaisseur de la couche A' peut être supérieure ou inférieure à celle de la 10 couche B'. La couche B' est constituée soit de LiCoO<sub>2</sub>, LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, LiNiO<sub>2</sub>, LiMn<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Ni<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub> ou leur mélange. Le liant utilisé pour l'épandage de la couche B est à base d'eau et le solvant utilisé est constitué de 100% d'eau. L'épaisseur de cette couche B' peut être supérieure ou inférieure à la couche A' (Figure 2).

15

Le procédé de fabrication se fait par la technique de Doctor Blade ou par extrusion sur un collecteur d'aluminium. La première couche est épandue sur le collecteur d'aluminium, la deuxième couche est épandue sur la première couche sans dissolution ou déformation significative de la couche interne A ou 20 A'.

D'autres procédés d'épandage peuvent être utilisés tels que l'épandage vertical sur grille d'aluminium (expanded metal). La première couche A ou A' est épandue sur la grille d'aluminium, la deuxième couche B ou B' est étendue sur 25 la première couche A ou A' sans dissolution ou déformation significative de la couche interne A ou A'.

Dans le cas III, dans un autre mode avantageux de réalisation de l'invention, les deux couches sont préparées à partir du même liant et du même solvant. La 30 première couche A est épandue sur le collecteur en aluminium. La couche B est épandue sur un Polypropylène (PP). Tout de suite après, la couche B est

transférée sur la couche A par laminage. Les deux couches sont préparées à partir de PVDF ou de PTFE dissout dans le NMP ou dans la cyclopentanone.

Dans un second cas, les deux couches sont préparées à partir d'un liant soluble  
5 dans l'eau et le solvant utilisé est constitué de 100% d'eau (Figure 3).

Dans les deux configurations, l'épaisseur la couche A peut être supérieure ou inférieure celle de la couche B.

10 D'autres procédés d'épandage peuvent être utilisés tel que l'épandage vertical sur grille de cuivre (expanded metal). La première couche A est épandue sur un film de cuivre. La deuxième couche B est étendue sur un film de PP. Puis cette dernière couche B est transférée sur la première couche A par laminage sans aucune déformation de la couche interne A.

15

#### Anode

Dans le cas I, la première couche A est de type graphite naturel ou artificiel, le liant est de type soluble à l'eau. Le solvant utilisé pour l'épandage de la couche  
20 A est constitué de 100% d'eau. L'épaisseur de cette couche A peut être supérieure ou inférieure à la couche B. La couche B est composée de carbone dur (hard carbon), Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, Sn, Al, Ag, Si, SiO<sub>x</sub>, SiO<sub>x</sub>-graphite, SiO<sub>x</sub>-carbone, avec x supérieur à 0 et inférieur ou égale à 2. Le liant utilisé dans cette couche B est de type PVDF ou PTFE et le solvant utilisé est de type NMP ou  
25 cyclopentanone (Figure 1).

Dans le cas II, la couche A' est de type graphite naturel ou artificiel utilisé avec un liant de type PVDF ou PTFE soluble dans un solvant de type NMP ou cyclopentanone. L'épaisseur de la couche A' peut être supérieure ou inférieure  
30 à celle de la couche B'.

La couche B' est composée de carbone dur ("hard carbon"), Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, Sn, Al, Ag, Si, SiO<sub>x</sub>, SiO<sub>x</sub>-graphite, SiO<sub>x</sub>-carbone ou autre, avec x supérieur à 0 et inférieur ou égale à 2. Le liant utilisé dans cette couche B' est à base d'eau et le solvant utilisé est constitué de 100% d'eau. L'épaisseur de cette couche B' peut  
5 être supérieure ou inférieure à la couche A'.

La fabrication de l'anode multi-couches se fait par la technique de Doctor Blade ou par extrusion sur un collecteur de cuivre. La première couche est épandue sur le collecteur de cuivre, la deuxième couche B ou B' est épandue sur la  
10 première couche sans aucune dissolution ou déformation de la couche interne A ou A'.

D'autres procédés d'épandage peuvent être avantageusement utilisés, à savoir l'épandage vertical sur grille de cuivre ("expanded metal"). La première couche  
15 A ou A' est épandue sur la grille de cuivre, la deuxième couche B ou B' est étendue sur la première couche A ou A' sans aucune dissolution ou déformation significative de la couche interne A ou A'.

Dans le cas III, dans un autre mode préférentiel de réalisation de l'invention, les  
20 deux couches sont préparées à partir du même liant et du même solvant. La première couche A est épandue sur le collecteur de cuivre. La couche B est épandue sur un polypropylène (PP). Tout de suite après, la couche B est transférée sur la couche A par laminage. Les deux couches sont préparées à partir de PVDF ou de PTFE dissout dans le NMP ou dans du cyclopentanone.  
25

Dans un second cas, les deux couches sont préparées à partir du liant soluble dans l'eau et le solvant utilisé est à 100% eau.

Dans les deux configurations, l'épaisseur de la couche A peut être supérieure  
30 ou inférieure à celle de la couche B.

- 30 -

D'autres procédés d'épandage peuvent être utilisés tel que l'épandage vertical sur grille de cuivre ("expanded metal"). La première couche A est épandue sur un film de cuivre. La deuxième couche B est étendue sur un film de PP. Puis cette dernière couche B est transférée sur la première couche A par laminage  
5 sans aucune déformation de la couche interne A.

Selon un autre mode de réalisation avantageux, au moins une des couches de l'anode ou de la cathode, est déposée par des techniques physiques telle que: plasma, évaporation, pulvérisation, ou chimique telle que : CVD, "spin coating"  
10 ou autre technique (Figure 5).

Selon une autre variante préférentielle de l'invention, les particules du matériau multi-couches de la cathode ( $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{LiMn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{O}_2$ ) sont enrobées par le matériau  $\text{LiFePO}_4$  à l'aide de techniques de type  
15 méchanofusion, plasma, évaporation, pulvérisation, ou chimique telle que : CVD, "spin coating" ou autres techniques équivalentes.

De la même façon, le matériau de l'anode (graphite naturel ou artificiel ou carbone) est avantageusement enrobé par un des éléments:  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , Sn, Al,  
20 Ag, ou Si ou un mélange d'au moins deux de ces derniers.

Ces matériaux enrobés sont utilisés pour fabriquer la cathode ou l'anode avec un liant (binder) soit de type PVDF ou PTFE ou avec un liant soluble à l'eau.

## 25 EXEMPLES

Les exemples suivants sont donnés à titre purement illustratifs et ne sauraient être interprétés comme constituant une quelconque limitation de l'objet de la présente invention.

Exemple 1 – Matériau multi-couches LiCoO<sub>2</sub>/LiFePO<sub>4</sub>/AL

46,87 grammes de LiFePO<sub>4</sub>, 3,01 grammes de noir de carbone, 1,42 grammes d'épaississant Cellogene® et 1,77 grammes de liant de type SBR sont  
5 mélangés dans l'eau.

L'épandage de 10 micromètres d'électrode est réalisé, sur un collecteur d'aluminium carboné, par Doctor Blade. Le film de LiFePO<sub>4</sub>/Al obtenu constitue la première couche solide.

10

33,09 grammes de LiCoO<sub>2</sub>, 2,12 grammes de noir de carbone et 4,80 grammes de PVDF sont mélangés dans du NMP (N-methyl pyrrolidone).

15 L'épandage de LiCoO<sub>2</sub> cathode est effectué sur le film LiFePO<sub>4</sub>/Al, la couche de LiCoO<sub>2</sub> présente une épaisseur de 40 micromètres, la cathode est à double couches, de type LiCoO<sub>2</sub>/LiFePO<sub>4</sub>/Al et appelée Configuration 1.

20 La constance mesurée pour l'épaisseur de la couche 1 est de 95 %, c'est-à-dire que l'épaisseur moyenne de la couche est de 40 micromètres et l'épaisseur de la couche varie entre 38 et 42 micromètres. Il en est de même pour la couche solide 2.

Exemple 2 – Matériau multi-couches LiN<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub>/LiFePO<sub>4</sub>/AL

25 46,85 grammes de LiFePO<sub>4</sub>, 3,05 grammes de noir de carbone, 1,45 grammes d'épaississant Cellogen® et 1,78 grammes de liant de type SBR sont mélangés dans l'eau.

30 L'épandage de 10 micromètres de la première couche de LiFePO<sub>4</sub>/Al est obtenu par Doctor Blade.

La deuxième couche est préparée à partir de 33,11 grammes de  $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ , de 2,13 grammes de noir de carbone et de 83 grammes de PVDF mélangés dans du NMP. La deuxième couche est déposée par Doctor Blade sur la première couche de  $\text{LiFePO}_4/\text{Al}$ . La deuxième couche présente une épaisseur de 40 micromètres.

Le matériau multi-couches ainsi obtenu est de type  $\text{LiN}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2/\text{LiFePO}_4/\text{AL}$  et est appelé Configuration 2.

- 10 La constance mesurée pour l'épaisseur de la couche 1 est de 95 %, c'est-à-dire que l'épaisseur moyenne de la couche est de 40 micromètres et l'épaisseur de la couche varie entre 38 et 42 micromètres. Il en est de même pour la couche solide 2.
- 15 Exemple 3 – Matériau multi-couches Graphite:SNG12/Li<sub>4</sub>TiO<sub>12</sub>/Cuivre

46,81 grammes de  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , 3 grammes de noir de carbone et 1,43 grammes d'épaississant avec 1,75 grammes de liant de type SBR sont mélangés dans l'eau. L'électrode est épandue par Doctor blade sur un collecteur de cuivre.

20 L'épaisseur de la première couche de  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  est de 10 micromètres.

33,12 grammes de graphite naturel SNG12 avec 1,06 grammes de noir de carbone, 4,80 grammes de PVDF sont mélangés dans le solvant NMP.

25 La deuxième couche de graphite est déposée sur  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{cuivre}$  par Doctor Blade. L'épaisseur de la deuxième couche est de 50 micromètres. La configuration Graphite SNG12/Li<sub>4</sub>TiO<sub>12</sub>/Cuivre est appelée Configuration 3.

La constance mesurée pour l'épaisseur de la couche 1 est de 95 %, c'est-à-dire que l'épaisseur moyenne de la couche est de 40 micromètres et l'épaisseur de la couche varie entre 38 et 42 micromètres. Il en est de même pour la couche solide 2.

L'épaisseur de la couche 1 est de 45 plus ou moins 2 micromètres ce qui correspond à une constance de 95,6 %.

5 Exemple 4 – Matériau multi-couches Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>/SNG12/Cuivre

33,15 grammes de graphite naturel, 1,05 grammes de noir de carbone, 4,83 grammes de PVDF sont mélangés dans le solvant NMP. La première couche de graphite est épandue par Doctor Blade sur un collecteur de cuivre.

10 L'épaisseur de la première couche ainsi obtenue est de 45 micromètres.

33,12 grammes de Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> + 3,12 grammes de noir de carbone, 1,42 grammes d'épaississant de type Cellogene® + 1,774 grammes de liant de type SBR sont mélangés dans l'eau.

15

L'épandage de la deuxième couche est fait par Doctor Blade sur la première couche graphite/cuivre; l'épaisseur de la deuxième couche est de 10 micromètres. La configuration Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>/SNG12/Cuivre obtenue est appelée Configuration 4.

20

L'épaisseur de la couche 1 est de 45 plus ou moins 2 micromètres ce qui correspond à une constance de 95,6 %.

Exemple 5 – Batterie lithium avec matériau multi-couches selon la  
25 Configuration 1

Une pile de type Configuration1/LiPF<sub>6</sub>/EC+DEC/Li est chargée jusqu'à 12 volts. La température de la batterie est montée à 75°C et revient à 25°C après 1 minute.

30

Exemple 6 – Batterie de type Configuration 2

Une pile de type LiCOO<sub>2</sub>/LiPF<sub>6</sub>/EC+DEC/Li est chargée jusqu'à 12 volts, la température est portée jusqu'à 150°C et revient à 60°C après 1 minutes.

5

Exemple 7 – Batterie lithium Configuration 1/LiPF<sub>6</sub>/EC+DEC/Configuration 3

Une pile de type Configuration 1/LiPF<sub>6</sub>/EC+DEC/Configuration 2 est chargée en 2 C (30 minutes) et on maintient le voltage à 4,2 Volts pendant 24 heures.

10

Aucune dendrite ou dépôt de lithium n'est détecté sur l'anode de (Configuration 3).

Exemple 8 – Batterie lithium Configuration 2/LiPF<sub>6</sub>/Configuration 4

15

Une pile de type Configuration 2/LiPF<sub>6</sub>/Configuration 4 est chargée en 2C (30 minutes) et on maintien le voltage à 4,3 Volts pendant 24 heures.

Aucun dendrite ou dépôt de lithium n'est observé sur l'anode (Configuration 4).

20

Exemple 9 – Batterie LiCoO<sub>2</sub>/LiPF<sub>6</sub>/Graphite

Une pile de type LiCoO<sub>2</sub>/LiPF<sub>6</sub>/Graphite dans laquelle les matériaux d'électrode sont de type simple couche, est chargée en 2 C (30 minutes) et maintenue à

25 4,2 Volts pendant 24 heures.

Dans cette pile, la formation d'un dépôt de lithium est observée sur l'anode.

Un des avantages déterminant des matériaux multi-couches de l'invention 30 réside dans la résistance améliorée à la surcharge qu'ils confèrent aux générateurs dans lesquels ils sont incorporés comme élément constitutif d'électrode.

En présence de surcharges provoquées par des agents extérieurs, la cathode du générateur devient très acide et réagit avec l'électrolyte, en particulier avec le sel, pour former des acides de type HF(LiPF<sub>6</sub>) ou HCl(LiClO<sub>4</sub>). Ces réactions de formation sont exothermiques, génèrent de l'oxygène à partir de LiCoO<sub>2</sub> et contribuent à accroître considérablement la température du générateur, les acides deviennent vapeur et réagissent avec les composants de batterie, jusqu'à déclencher du feu à l'intérieur du générateur.

10 L'utilisation des cathodes de type LiFePO<sub>4</sub>, ou de pH très basiques, vient considérablement sécuriser la batterie, notamment en évitant la formation d'acide et en empêchant la génération d'oxygène.

Une autre possibilité d'optimiser encore la capacité de résistance à la surcharge 15 réside dans l'enrobage des particules de matériau électrochimiquement actif par une couche d'un matériau très basique tel que Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ou autres. Ceci évite notamment le contact acide de la cathode avec l'électrolyte lors de la charge.

De façon particulièrement intéressante, on utilise comme particules de matériau 20 électrochimiquement actif, celles présentant un pH supérieur à 7, telles les particules de LiFePO<sub>4</sub> qui ont un pH de 9,9 et celles de LiCoO<sub>2</sub> qui ont un pH de 8,6.

Les deux mécanismes possibles pour minimiser voir inhiber le phénomène 25 indésirable de surcharge sont représentés dans les Figures 1 à 4 et 6 et 7.

Bien que la présente invention ait été décrite à l'aide de mises en œuvre spécifiques, il est entendu que plusieurs variations et modifications peuvent se greffer auxdites mises en œuvre, et la présente invention vise à couvrir de telles 30 modifications, usages ou adaptations de la présente invention qui deviendra connue ou conventionnelle dans le champ d'activité dans lequel se retrouve la

- 36 -

présente invention, et qui peut s'appliquer aux éléments essentiels mentionnés ci-haut.

## REVENDICATIONS

1. Matériau multi-couches comportant un support solide et au moins deux couches solides superposées qui contiennent des particules d'un matériau électrochimiquement actif, la première couche solide adhère au support solide et la deuxième couche solide adhère à la première couche solide, ledit matériau multi-couches étant en outre caractérisé en ce qu'il présente au moins une des propriétés suivantes :
    - une épaisseur de la première couche solide qui est, mesurée selon la méthode du microscope électronique à balayage, constante à 95 % et plus, et de préférence constante à 97 % et plus;
    - une épaisseur de la deuxième couche solide qui est, mesurée selon la méthode du microscope électronique à balayage, constante à 95 % et plus, et de préférence constante à 97 % et plus; et
    - une profondeur moyenne de pénétration de la deuxième couche solide dans la première couche solide qui est inférieure à 10 % de l'épaisseur de la première couche solide, et de préférence inférieure à 5 %, de l'épaisseur de la première couche solide, et de préférence, le matériau électrochimiquement actif est un oxyde complexe correspondant à la formule générale  $A_aM_mZ_zO_oN_nF_f$  dans laquelle :
      - A comprend un métal alcalin;
      - M comprend au moins un métal de transition, et optionnellement un métal autre qu'un métal de transition, ou leurs mélanges;
      - Z comprend au moins un non-métal;
      - O est l'oxygène; N l'azote et F le fluor; et
      - les coefficients a, m, z, o, n, f  $\geq 0$  étant choisis de manière à assurer l'électroneutralité.
2. Matériau multi-couches selon la revendication 1, caractérisé en ce que le matériau électrochimiquement actif présent dans la première couche solide est d'une nature différente de celle du matériau électrochimiquement actif présent dans la deuxième couche solide.

3. Matériau multi-couches selon la revendication 1 ou 2, dans lequel la première et la deuxième couche solide contiennent chacune un liant des particules électrochimiquement actives présentes dans ladite première et deuxième couche solide et le liant présent dans une couche solide représente de préférence entre 0,5 et 99 %, de préférence entre 2 et 55 du poids de la couche solide dans lequel il est présent.
4. Matériau multi-couches selon la revendication 3, dans lequel le liant présent dans la première couche solide est d'une nature différente du liant présent dans la deuxième couche solide.
5. Matériau multi-couches selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lequel au moins une des couches solides contient un épaississant et l'épaississant présent dans une couche solide représente de préférence entre 0,1 et 98 %, de préférence entre 5 et 30 % du poids de la couche solide dans lequel il est présent.
6. Matériau multi-couches selon l'une quelconque des revendications 3 à 5, dans lequel le liant présent dans la première couche est soluble dans un solvant S<sub>1</sub> à une concentration supérieure à 1 gramme par litre et à 25°C, et le liant présent dans la deuxième couche solide est soluble dans le solvant S<sub>1</sub> à une concentration inférieure à 1 gramme par litre, à 25°C.
7. Matériau multi-couches selon l'une quelconque des revendications 3 à 6, dans lequel le liant présent dans la deuxième couche est soluble dans un solvant S<sub>2</sub> à une concentration supérieure à 1 gramme par litre et à 25°C, et le liant présent dans la deuxième couche est soluble dans le solvant S<sub>2</sub> à une concentration inférieure à 1 gramme par litre et à 25°C.

8. Matériau multi-couches selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, comportant une troisième couche d'un matériau solide de type  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  adhérant à la deuxième couche solide.
- 5 9. Matériau multi-couches selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, pour cathode.
10. Matériau multi-couches selon la revendication 9, dans lequel la première couche est à base d'un matériau choisi dans le groupe constitué par les 10 matériaux de type  $\text{LiFePO}_4$ ,  $\text{LiFePO}_4$  enrobé de carbone,  $\text{FePO}_4$ ,  $\text{FePO}_4$  enrobé de carbone, et de type mélange d'au moins deux de ces derniers.
11. Matériau multi-couches selon la revendication 9 ou 10, dans lequel la deuxième couche est à base d'un matériau de type  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , 15  $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$  ( $0 < x, y, z < 1$ ),  $\text{LiMn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{O}_2$ , ou d'un mélange d'au moins deux de ces matériaux.
12. Matériau multi-couches selon la revendication 9, dans lequel la première couche est de type  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$  ( $0 < x, y, z < 1$ ), 20  $\text{LiMn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{O}_2$ , ou de type mélange d'au moins deux de ces matériaux.
13. Matériau multi-couches selon la revendication 9 ou 12, dans lequel la deuxième couche est de type  $\text{LiFePO}_4$ ,  $\text{LiFePO}_4$  enrobé de carbone,  $\text{FePO}_4$ ,  $\text{FePO}_4$  enrobé de carbone, ou de type mélange d'au moins deux de ces 25 matériaux.
14. Matériau multi-couches selon la revendication 9 ou 10, dans lequel le liant dans la première couche est de type liant soluble dans l'eau.
- 30 15. Matériau multi-couches selon la revendication 9 ou 11, dans lequel le liant dans la deuxième couche est de type PVDF ou PTFE.

- 40 -

16. Matériau multi-couches selon la revendication 9 ou 12, dans lequel le liant dans la première couche est de type PVDF ou PTFE.
17. Matériau multi-couches selon la revendication 9 ou 13, dans lequel le liant dans la deuxième couche est de type liant soluble dans l'eau.  
5
18. Matériau multi-couches selon la revendication 17, dans lequel l'épaississant est de type Cellogene®.
- 10 19. Matériau multi-couches selon la revendication 9 ou 11, dans lequel le liant dans la première couche est de type liant soluble à l'eau et le liant de la deuxième couche est de type NMP ou cyclopentanone.
- 15 20. Matériau multi-couches selon l'une quelconque des revendications 9, 12 et 13, dans lequel le solvant dans la première couche est de type NMP ou cyclopentanone et le solvant de la deuxième couche est de type liant soluble à l'eau.
- 20 21. Matériau multi-couches selon l'une quelconque des revendications 9, 12 et 13, dans lequel les solvants utilisés dans la première couche et la deuxième couche sont de type différent.
- 25 22. Matériau multi-couches selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, pour anode.
23. Matériau multi-couches selon la revendication 21, dans lequel la première couche solide est de type graphite naturel, de type graphite artificiel ou de type mélange d'au moins deux de ces derniers et la seconde couche solide est de type  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , Sn, Al, Ag, Si,  $\text{SiO}_x$ ,  $\text{SiO}_x$ -graphite,  $\text{SiO}_x$ -Carbone ou de type mélange d'au moins deux de ces derniers et avec  $x$  supérieur à 0 et inférieur ou égale à 2.  
30

24. Matériau multi-couches selon la revendication 21, dans lequel la première couche solide est de type  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , Sn, Al, Ag, Si,  $\text{SiO}_x$ ,  $\text{SiO}_x$ -graphite,  $\text{SiO}_x$ -Carbone, avec x supérieur à 0 et inférieur ou égale à 2, ou le mélange d'au moins de deux de ces derniers, et la seconde couche solide est de type 5 graphite naturel, graphite artificiel, ou de type mélange d'au moins deux de ces derniers.
25. Matériau multi-couches selon la revendication 22, dans lequel le liant présent dans la première couche solide est soluble dans l'eau.  
10
26. Matériau multi-couches selon la revendication 24, dans lequel la première couche solide contient un épaississant de type Cellogène® ou autre.  
15
27. Matériau multi-couches selon la revendication 21, dans lequel le liant présent dans la deuxième couche solide est du PVDF.  
20
28. Matériau multi-couches selon la revendication 22, dans lequel le liant présent dans la première couche solide est PVDF ou PTFE.  
25
29. Matériau multi-couches selon la revendication 22, dans lequel le liant présent dans la deuxième couche solide est soluble dans l'eau.  
30. Matériau multi-couches selon la revendication 23, dans lequel le liant utilisé dans la première couche solide est du PVDF ou PTFE.  
31. Matériau multi-couches selon la revendication 23, dans lequel le solvant utilisé dans la première couche du NMP ou cyclopentanone.  
32. Matériau multi-couches selon la revendication 23, dans lequel le liant utilisé 30 dans la deuxième couche solide est du PVDF ou PTFE.

33. Matériau multi-couches selon la revendication 23, dans lequel le solvant utilisé dans la deuxième couche du NMP ou cyclopentanone.

34. Matériau multi-couches selon la revendication 23, dans lequel le liant utilisé  
5 dans la deuxième couche solide est soluble dans l'eau.

35. Matériau multi-couches selon l'une quelconque des revendications 1 à 31, dans lequel le support solide est constitué d'un matériau choisi :

- dans le cas d'une anode, dans le groupe constitué par le cuivre et le cuivre Exmet, l'aluminium et le nickel, et de préférence dans le groupe constitué par le cuivre et le cuivre Exmet; et
- dans le cas d'une cathode, dans le groupe constitué par l'aluminium, l'aluminium carboné, l'aluminium Exmet, l'aluminium carboné Exmet, le titane et le platine, de préférence dans le groupe constitué par l'aluminium, 15 l'aluminium carboné et l'aluminium Exmet.

36. Matériau multi-couches selon l'une quelconque des revendications 1 à 32, dans lequel l'épaisseur de :

- la première couche est comprise entre 1 et 200 µm, de préférence entre 10 et 120 µm;
- la deuxième couche est comprise entre 1 et 200 µm, de préférence entre 10 et 120 µm; et
- la couche protectrice est comprise entre 100 nanomètres et 10 µm, de préférence entre 1 et 5 µm.

25

37. Matériau multi-couches pour anode, selon l'une quelconque des revendications 1, 22 à 34 et 36, comportant un support solide et deux couches solides superposées :

- la première couche solide comportant :
  - entre 1 et 100, de préférence entre 15 et 97 % en poids d'un matériau actif;
  - entre 0 et 99, de préférence entre 2 et 84 % en poids d'un liant; et

- entre 0 et 98, de préférence entre 1 et 83 % en poids d'un épaisseur,
  - la deuxième couche solide comportant :
    - entre 1 et 100, de préférence entre 15 et 97 % en poids d'un matériau actif;
- 5        - entre 0 et 99, de préférence entre 2 et 84 % en poids d'un liant; et
- entre 0 et 98, de préférence entre 1 et 83 % en poids d'un épaisseur.
38. Matériau multi-couches pour cathode selon l'une quelconque des revendications 1, 9 à 21 et 36, comportant un support solide et deux couches solides superposées :
- la première couche solide comportant :
    - entre 1 et 100, de préférence entre 15 et 97 % en poids d'un matériau actif;
    - entre 0 et 99, de préférence entre 2 et 84 % en poids d'un liant; et
  - 15      - entre 0 et 98, de préférence entre 1 et 83 % en poids d'un épaisseur,
  - la deuxième couche solide comportant :
    - entre 1 et 100, de préférence entre 15 et 97 % en poids d'un matériau actif,
    - entre 0 et 99, de préférence entre 2 et 84 % en poids d'un liant; et
  - 20      - entre 0 et 98, de préférence entre 1 et 83 % en poids d'un épaisseur.
39. Matériau multi-couches pour anode, selon l'une quelconque des revendications 1, 22 à 34 et 36, comportant un support solide, deux couches solides superposées et une couche de protection :
- 25      - la première couche solide comportant :
    - entre 1 et 100, de préférence entre 15 et 97 % en poids d'un matériau actif;
    - entre 0 et 99, de préférence entre 2 et 84 % en poids d'un liant; et
    - entre 0 et 98, de préférence entre 1 et 83 % en poids d'un épaisseur,
  - 30      - la deuxième couche solide comportant :
    - entre 1 et 100, de préférence entre 15 et 97 % en poids d'un matériau actif;

- entre 0 et 99, de préférence entre 2 et 84 % en poids d'un liant; et
  - entre 0 et 98, de préférence entre 1 et 83 % en poids d'un épaississant,
- 5        - la couche de protection comportant :
  - entre 1 et 100, de préférence entre 15 et 97 % en poids d'un matériau actif,
  - entre 0 et 99, de préférence entre 2 et 84 % en poids d'un liant; et
  - entre 0 et 98, de préférence entre 1 et 83 % en poids d'un épaississant.

10      40. Matériau multicouches pour cathode selon l'une quelconque des revendications 1, 9 à 21 et 36, comportant un support solide, deux couches solides superposées, et une couche de protection :

- la première couche solide comportant :
  - entre 1 et 100, de préférence entre 15 et 97 % en poids d'un matériau actif;

15        - entre 0 et 99, de préférence entre 2 et 84 % en poids d'un liant; et

          - entre 0 et 98, de préférence entre 1 et 83 % en poids d'un épaississant,

- la deuxième couche solide comportant :
  - entre 1 et 100, de préférence entre 15 et 97 % en poids d'un matériau actif;

20        - entre 0 et 99, de préférence entre 2 et 84 % en poids d'un liant; et

          - entre 0 et 98, de préférence entre 1 et 83 % en poids d'un épaississant;

- la couche de protection comportant :
  - entre 1 et 100, de préférence entre 15 et 97 % en poids d'un matériau actif;

25        - entre 0 et 99, de préférence entre 2 et 84 % en poids d'un liant; et

          - entre 0 et 98, de préférence entre 1 et 83 % en poids d'un épaississant.

41. Matériau multicouches selon l'une quelconque des revendications 34 à 40, dans laquelle :

- 30        - le support a une épaisseur comprise entre 1 et 100 µm;
- la première couche a une épaisseur comprise entre 1 et 200 µm;
- la deuxième couche solide a une épaisseur comprise entre 1 et 200 µm; et

- la couche de protection a, lorsque présente, une couche comprise entre 0,5 et 5 µm.
42. Procédé de préparation d'un matériau multi-couches comportant un support solide et au moins deux couches solides superposées, la première couche solide contenant des particules d'un premier matériau électrochimiquement actif, liées entre elles ou non par un liant des dites particules, et adhérant au support solide, la deuxième couche solide contenant des particules d'un deuxième matériau électrochimiquement actif, liées entre elles ou non par un liant desdites particules, et étant d'une nature différente de celle du matériau électrochimiquement actif présent dans la première couche solide, ledit procédé comprenant :
- dans le cas où les deux couches solides comportent un liant, au moins les étapes suivantes :
    - 15 a) d'épendage, sur le support solide, d'un mélange comprenant les particules du premier matériau électrochimiquement actif, un liant de ce premier matériau électrochimiquement actif et le solvant du liant;
    - b) d'évaporation du solvant encore présent dans la première couche après épandage et de formation de la première couche solide;
    - c) d'épendage sur la première couche solide d'un mélange comprenant les particules du deuxième matériau électrochimiquement actif, un liant du deuxième matériau électrochimiquement actif, et un solvant du liant; et
    - d) d'évaporation du solvant présent dans la seconde couche après épandage et de formation de la deuxième couche solide,
  - 25 - dans le cas où une des couches solides ne comporte pas de liant, au moins les étapes :
    - a') de préparation sur le support solide, par une méthode physique ou chimique, d'une couche solide constituée d'un premier matériau actif et ne comportant pas de liant;
    - 30 b') d'épandage sur la couche solide formée dans l'étape a'), d'un mélange comprenant les particules d'un deuxième matériau électrochimiquement actif et de nature différente de celui présent dans la couche solide sans

- liant, un liant du deuxième matériau électrochimiquement actif et un solvant du liant; et
- c') d'évaporation du solvant présent dans la seconde couche après épandage et de formation de la deuxième couche solide dans l'étape b'),
- 5 - ou bien les étapes :
- a'') d'épandage sur le support solide d'un mélange comprenant les particules d'un premier matériau électrochimiquement actif, un liant du premier matériau électrochimiquement actif et un solvant du liant;
- b'') d'évaporation du solvant présent dans la première couche après épandage et de formation de la première couche solide ; et
- 10 c'') de préparation par une méthode physique ou chimique, sur la première couche solide formée dans l'étape b''), d'une couche solide constituée d'un second matériau électrochimiquement actif différent de celui présent dans la première couche solide et ne comportant pas de liant;
- 15 - et dans le cas où aucune des couches solides ne comporte de liant, au moins les étapes :
- a''') de préparation directement sur le support solide, par une méthode physique ou chimique, d'une première couche solide constituée d'un premier matériau électrochimiquement actif et ne comportant pas de liant; et
- 20 b''') de préparation, directement sur la première couche solide formée dans l'étape a'''), par une méthode physique ou chimique, d'une seconde couche solide constituée d'un second matériau actif différent du matériau électrochimiquement actif présent dans la première couche solide et ne comportant pas de liant,
- ou bien les étapes :
- a'''' de préparation en dehors du support solide, par une méthode physique ou chimique, d'une première couche solide constituée d'un premier matériau électrochimiquement actif et ne comportant pas de liant;
- 25 b'''' d'application de la première couche solide obtenue dans l'étape a'''' sur le support solide; et

c'") de préparation directement sur la première couche solide attachée au support solide dans l'étape b'"), par une méthode physique ou chimique, d'une couche solide constituée d'un second matériau électrochimiquement actif et ne comportant pas de liant,

5 - ou bien les étapes :

a'") de préparation directement sur le support solide, par une méthode physique ou chimique, d'une première couche solide constituée d'un premier matériau électrochimiquement actif et ne comportant pas de liant; et

10 b'") de préparation en dehors du matériau solide support recouvert de la première couche solide dans l'étape a'"), par une méthode physique ou chimique, d'une deuxième couche solide constituée d'un second matériau électrochimiquement actif et ne comportant pas de liant; et  
c'") d'application de la deuxième couche solide obtenue dans l'étape

15 b'") sur le support solide recouvert de la première couche solide,

- ou bien les étapes :

a'") de préparation en dehors du support solide, par une méthode physique ou chimique, d'une première couche solide constituée d'un premier matériau électrochimiquement actif et ne comportant pas de liant;

20 b'") d'application de la première couche obtenue dans l'étape a'") sur le support solide;

c'") de préparation en dehors du matériau solide support recouvert de la première couche solide, par une méthode physique ou chimique, d'une deuxième couche solide constituée d'un second matériau électrochimiquement actif et ne comportant pas de liant et l'application de la deuxième couche solide ainsi obtenue sur le support solide recouvert de la première couche solide obtenu dans l'étape a'"); et  
d'") d'application de la deuxième couche obtenue dans l'étape c'") sur  
30 le support solide recouvert de la première couche dans l'étape b'").

43. Procédé selon la revendication 42, dans lequel le mélange solvant liant utilisé dans l'étape c) ne peut pas dissoudre la première couche solide ou ne peut la dissoudre que très faiblement, et ce, de préférence, à une valeur inférieure à 1 gramme par litre à 25°C.

5

44. Procédé selon la revendication 42 ou 43, pour la fabrication d'une cathode.

45. Procédé selon la revendication 42, dans lequel la fabrication de la première couche est obtenue par Doctor Blade ou par extrusion sur un collecteur 10 d'aluminium et la deuxième couche est épandue sur la première couche.

46. Procédé selon la revendication 42, dans lequel la fabrication de la première couche est obtenue par épandage vertical sur un collecteur d'aluminium de type expanded metal "Exmet", la deuxième couche est obtenue par épandage 15 vertical sur la première couche.

47. Procédé selon la revendication 42, dans lequel la fabrication de la deuxième couche est obtenue par Doctor Blade ou par extrusion sur la première couche.

20 48. Procédé selon la revendication 42 ou 43, dans lequel la deuxième couche est épandue sur un support PP (polypropylène) et puis transférer par laminage sur la première couche.

25 49. Procédé selon la revendication 45, dans lequel le liant utilisé pour fabriquer les deux couches est de type PVDF ou PTFE et le solvant utilisé est de type NMP ou cyclopentanone, le solvant utilisé pour préparer la deuxième couche ne devant pas dissoudre le liant de la première couche.

30 50. Procédé selon l'une quelconque des revendications 42 à 49, dans lequel au moins un des couches est préparée par au moins une des techniques choisie dans le groupe constituée par les techniques: Plasma, évaporation, CVD, pulvérisation et les mélanges d'au moins deux de ces techniques.

51. Procédé selon l'une quelconque des revendications 42 à 50, dans lequel la fabrication des deux couches se fait à partir de deux liants différents, le liant de la première couche étant différent du liant de la deuxième couche.

5

52. Procédé selon l'une quelconque des revendications 42 à 51, dans lequel, le matériau multi-couches est une cathode.

53. Procédé selon la revendication 52, dans lequel la première couche est  
10 constituée du matériau de type LiFePO<sub>4</sub>.

54. Procédé selon la revendication 52 ou 53, dans lequel la deuxième couche est constitué d'un matériau choisi dans le groupe constitué par les matériaux de type LiCoO<sub>2</sub>, LiNi<sub>x</sub>Co<sub>y</sub>Al<sub>z</sub>O<sub>2</sub>, (0<x,y,z<1), LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, LiMn<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Ni<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub>, et du  
15 mélange d'au moins deux de ces derniers.

55. Procédé selon la revendication 42 ou 49, dans lequel la première couche est de type LiCoO<sub>2</sub>, LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, LiMn<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Ni<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub> ou leur mélange et la deuxième couche est de type LiFePO<sub>4</sub>, LiFePO<sub>4</sub> enrobé de carbone, FePO<sub>4</sub>,  
20 FePO<sub>4</sub> enrobé de carbone, ou de type mélange d'au moins deux de ces derniers.

56. Procédé selon la revendication 51, dans lequel le liant de la première couche est de type liant soluble dans l'eau.

25

57. Procédé selon la revendication 54, dans lequel le liant de la deuxième couche est de type PVDF ou PTFE.

58. Procédé selon la revendication 53, dans lequel le solvant utilisé pour  
30 l'épandage est de type eau.

- 50 -

59. Procédé selon la revendication 54, dans lequel le solvant utilisé pour l'épandage est de type NMP ou cyclopentanone.

60. Procédé selon la revendication 54 ou 59, dans lequel le liant de la première  
5 couche solide est de type PVDF ou PTFE.

61. Procédé selon la revendication 53, dans lequel le liant de la deuxième couche solide est de type liant soluble dans l'eau.

10 62. Procédé selon la revendication 53, dans lequel le solvant utilisé pour l'épandage est de type NMP ou cyclopentanone.

63. Procédé selon la revendication 54, dans lequel le solvant utilisé pour l'épandage est de type eau.

15

64. Procédé selon la revendication 55, dans lequel le liant de la première couche solide est de type liant soluble à l'eau et le liant de la deuxième couche solide est de type NMP ou cyclopentanone.

20 65. Procédé selon la revendication 55, dans lequel le solvant utilisé pour l'épandage de la première couche solide est de type eau et celui utilisé pour l'épandage de la deuxième couche solide est de type NMP ou cyclopentanone.

66. Procédé selon la revendication 52, dans lequel le liant de la première  
25 couche solide est de type NMP ou cyclopentanone et le liant de la deuxième couche solide est de type liant soluble à l'eau.

67. Procédé selon la revendication 55, dans le solvant utilisé pour l'épandage de la première couche solide est de type eau et celui utilisé pour l'épandage de  
30 la deuxième couche solide est de type sans solvant.

68. Procédé selon l'une quelconque des revendications 42 à 51, dans lequel l'électrode est de type anode.
69. Procédé selon la revendication 68, dans lequel la première couche solide  
5 est de type, graphite naturel ou artificiel et la seconde couche solide est de type  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , Sn, Al, Ag, Si,  $\text{SiO}_x$ ,  $\text{SiO}_x$ -graphite,  $\text{SiO}_x$ -Carbone, ou le mélange d'au moins de deux de ces derniers, avec  $x$  supérieur à 0 et inférieur ou égale à 2.
- 10 70. Procédé selon la revendication 68, dans lequel la première couche solide est de type  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , Sn, Al, Ag, Si,  $\text{SiO}_x$ ,  $\text{SiO}_x$ -graphite,  $\text{SiO}_x$ -Carbone et la seconde couche solide est de type graphite naturel ou artificiel, avec  $x$  supérieur à 0 et inférieur ou égale à 2.
- 15 71. Procédé selon la revendication 69, dans lequel le liant et le solvant utilisés dans la première couche sont respectivement un liant soluble dans l'eau et de l'eau.
72. Procédé selon la revendication 69, dans lequel le liant et le solvant utilisés  
20 pour la préparation de la première couche sont respectivement PVDF ou PTFE et NMP ou cyclopentanone.
73. Procédé selon la revendication 70, dans lequel le liant et le solvant utilisés pour la préparation de la deuxième couche sont respectivement PVDF ou PTFE  
25 et du NMP ou cyclopentanone.
74. Procédé selon la revendication 67, dans lequel le liant et le solvant utilisés dans la deuxième couche sont respectivement un liant soluble dans l'eau et de l'eau.  
30
75. Matériau multi-couches obtenu par mise en œuvre d'un des procédés tels que définis dans l'une quelconque des revendications 34 à 69.

76. Générateur électrochimique comprenant au moins une anode, au moins une cathode, et au moins un électrolyte, ledit générateur étant caractérisé en ce qu'il contient au moins une électrode contenant un des matériaux défini dans  
5 l'une quelconque des revendications 1 à 41 ou tel qu'obtenu par mise en œuvre d'un des procédés définis dans l'une quelconque des revendications 42 à 74.
- 10 77. Générateur électrochimique selon la revendication 76, dans lequel le générateur est de type Cathode/Électrolyte/Anode.
78. Générateur électrochimique selon la revendication 77, dans lequel le générateur est de type électrolyte liquide.
- 15 79. Générateur électrochimique selon la revendication 78, dans lequel l'électrolyte est de type gel.
80. Générateur électrochimique selon la revendication 79, dans lequel l'électrolyte est composé d'au moins un sel et un solvant.
- 20 81. Générateur électrochimique selon la revendication 78, dans lequel le sel est choisi dans le groupe constitué par les sels de type LiFSI, LiTFSI, LiBF<sub>4</sub>, LiPF<sub>6</sub>, LiClO<sub>4</sub>, LiCF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>, LiBETI, LiBOB, LiDCTA, et les mélanges d'au moins 2 de ces derniers.
- 25 82. Générateur électrochimique selon la revendication 78 ou 79, dans lequel le solvant est choisi dans le groupe des solvants de type EC, DEC, PC, DMC, EMC, GBL, et les mélanges d'au moins deux de ces derniers.
- 30 83. Générateur électrochimique selon la revendication 79 ou 80, dans lequel l'électrolyte gel est formé au moins d'un polymère, d'un sel et d'un plastifiant.

84. Générateur électrochimique selon la revendication 83, dans lequel le polymère est choisi dans le groupe des polymères de type polyéther, PVDF, PAN, PMMA et les mélanges d'au moins 2 de ces derniers.
- 5 85. Générateur électrochimique selon la revendication 83 ou 84, dans lequel le sel est choisi dans le groupe des sels de type LiFSI, LiTFSI, LiBF<sub>4</sub>, LiPF<sub>6</sub>, LiClO<sub>4</sub>, LiCF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>, LiBETI, LiBOB, LiDCTA, et les mélanges d'au moins deux de ces derniers.
- 10 86. Générateur électrochimique selon l'une quelconque des revendications 83 à 85, dans lequel le plastifiant est choisi parmi les plastifiants de type EC, DEC, PC, DMC, EMC, GBL, TESA, VC, et les mélanges d'au moins deux de ces derniers.
- 15 87. Générateur électrochimique selon l'une quelconque des revendications 79 à 86, dans lequel la formation du gel a été réalisée thermiquement par IR, UV, Electron-Beam, ou par un mélange d'au moins deux de ces techniques.
88. Générateur électrochimique selon l'une quelconque des revendications 79 à  
20 87, sécuritaire et résistant aux surcharges.
89. Générateur électrochimique selon la revendication 88, caractérisé en ce que la température dans le générateur, en présence d'une surcharge supérieure ou égale à 12 volts, est inférieure à 80°C.  
25
90. Générateur selon la revendication 88 ou 89, présentant moins de 100 ppm, de préférence aucune trace de dépôt de lithium métallique lors d'un charge rapide.
- 30 91. Cathode à base d'au moins un matériau multi-couches défini dans l'une quelconque des revendications 9 à 20, 35, 40 et 71.

92. Cathode selon la revendication 91, dans lequel au moins un des matériaux électrochimiquement actif présent dans le matériau multicouches est basique et de préférence choisi dans le groupe constitué par les particules de LiFePO<sub>4</sub>, Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, et les mélanges de ces derniers.

5

93. Cathode selon la revendication 91 ou 92, dans lequel au moins un des matériaux électrochimiquement actif présent dans le matériau multi-couches est enrobé par une couche d'un matériau basique.

10 94. Anode à base d'au moins un matériau multi-couches défini dans l'une quelconque des revendications 21 à 33, 34, 39 et 41.

15 95. Anode selon la revendication 94, dans lequel au moins un des matériaux électrochimiquement actif présent dans le matériau multi-couches est un réservoir de capacité dont la capacité est d'au moins 10 % de la capacité totale de l'anode.

20 96. Anode selon la revendication 95, dans lequel le matériau réservoir de capacité est choisi dans le groupe constitué par Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, Ag, Sn, Si, Al, SiO<sub>x</sub>, SiO<sub>x</sub>-graphite, SiO<sub>x</sub>-Carbone et les mélanges d'au moins deux de ces derniers, avec x supérieur à 0 et inférieur ou égale à 2.

25 97. Matériau multi-couches selon l'une quelconque des revendications 1 à 41, ou tel qu'obtenu par l'un des procédés selon l'une quelconque des revendications 42 à 74, dans lequel le matériau conducteur électronique est de type carbone, graphite, fibre, ou mélange d'au moins deux de ces derniers.

30 98. Matériau multi-couches selon la revendication 97, dans lequel le carbone est de type Ketjen, Shawinigan, Denka, ou de type mélange d'au moins deux de ces derniers.

99. Matériau multi-couches selon la revendication 97, dans lequel le graphite est de type artificiel ou naturel.

100. Matériau multi-couches selon la revendication 97, dans lequel la fibre est  
5 de type VGCF (vapour growth carbon fibre), exmésophase, expal(polvinylacronitrile) ou de type mélange d'au moins deux de ces derniers.

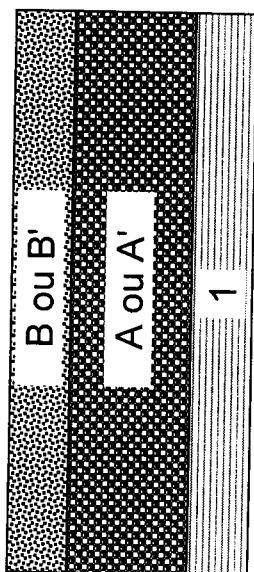
101. Procédé selon l'une quelconque des revendications 42 à 74 pour la préparation d'un matériau selon l'une quelconque de revendications 1 à 41 ou  
10 97 à 100, utilisant :

- une solution aqueuse particulièrement adaptée pour l'épandage sur un support d'anode qui est formulée comme suit, les pourcentages étant formulés en poids :

- au moins 64 % de graphite; et
- 15 - au moins 3 % de liant soluble dans l'eau,
- de 0,1 à 2 % d'épaississant; et
- au plus 27 % d'eau,

- une solution aqueuse particulièrement adaptée pour l'épandage sur un support de cathode qui est formulée comme suit, la solution aqueuse utilisée  
20 pour l'épandage contient en poids:

- au moins 64 % de LiFePO<sub>4</sub>; et
- au moins 3 % d'un liant soluble dans l'eau,
- de 0,1 à 2 % d'un épaississant; et
- au plus 27 % d'eau.



CONFIGURATION CATHODE:

A: LiFePO<sub>4</sub>  
 B: LiCoO<sub>2</sub>, LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, LiNiO<sub>2</sub>,  
 LiNi<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub>

CONFIGURATION ANODE:

A: Graphite naturel ou artificiel ou carbone  
 B: Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, Sn, Al, Ag, SiO<sub>x</sub>, SiO<sub>x</sub>-graphite, SiO<sub>x</sub>-Carbone, 0 < x ≤ 2

Cas I:

1- Collecteur de courant  
 A- Couche à base de binder soluble à l'eau

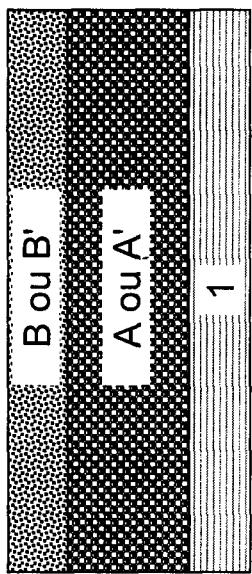
B- Couche à base de binder soluble dans un solvant organique  
Cas II:  
 A'- Couche à base de binder soluble dans un solvant organique  
 B'- Couche à base de binder soluble à l'eau

Cas III:

1- Collecteur de courant  
 A- Couche sans liant  
 B- Couche avec liant  
Cas IV:

A'- Couche avec liant  
 B'- Couche sans liant

FIG. 1

CONFIGURATION CATHODE:

A:  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{LiNiO}_2$ ,  
 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$   
B:  $\text{LiFePO}_4$

CONFIGURATION ANODE:

B:  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , Sn, Al, Ag,  $\text{SiO}_x$ ,  $\text{SiO}_x^-$ -graphite,  $\text{SiO}_x$ -Carbone,  $0 < x \leq 2$   
A: Graphite naturel ou artificiel ou carbone

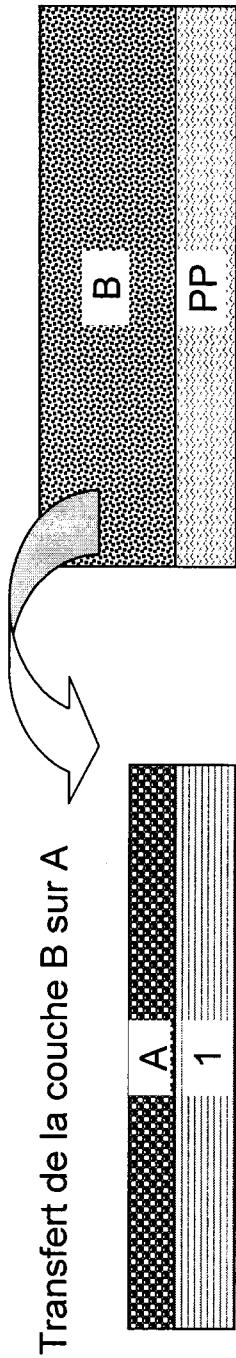
Cas I:

- 1- Collecteur de courant  
A- Cathode à base de binder soluble à l'eau  
B- Cathode à base de binder soluble dans un solvant organique

Cas II:

- A'- Cathode à base de binder soluble dans un solvant organique  
B'- Cathode à base de binder soluble à l'eau

FIG. 2



CONFIGURATION CATHODE:

A: LiFePO<sub>4</sub>

B: LiCoO<sub>2</sub>, LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, LiNiO<sub>2</sub>,

LiNi<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub>

CONFIGURATION ANODE:

A: Graphite naturel ou artificiel ou carbone

B: Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, Sn, Al, Ag, SiO<sub>x</sub>, SiO<sub>x</sub>-graphite, SiO<sub>x</sub>-Carbone, 0 < x ≤ 2

Cas 3:

1- Collecteur de courant

A- Couche à base de binder soluble à l'eau ou dans un solvant organique

B- Couche à base de binder soluble à l'eau ou dans un solvant organique

FIG. 3

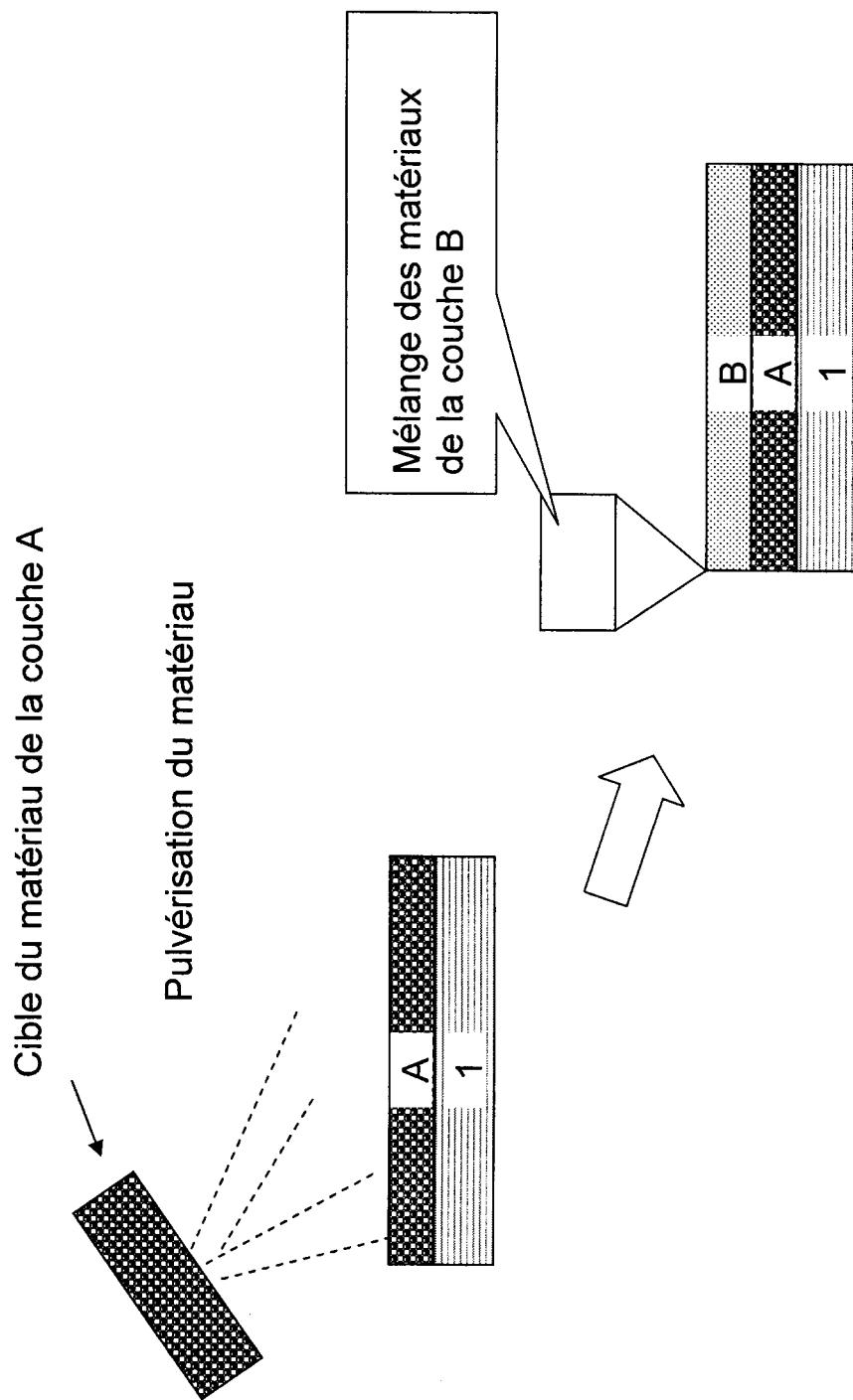


FIG. 4

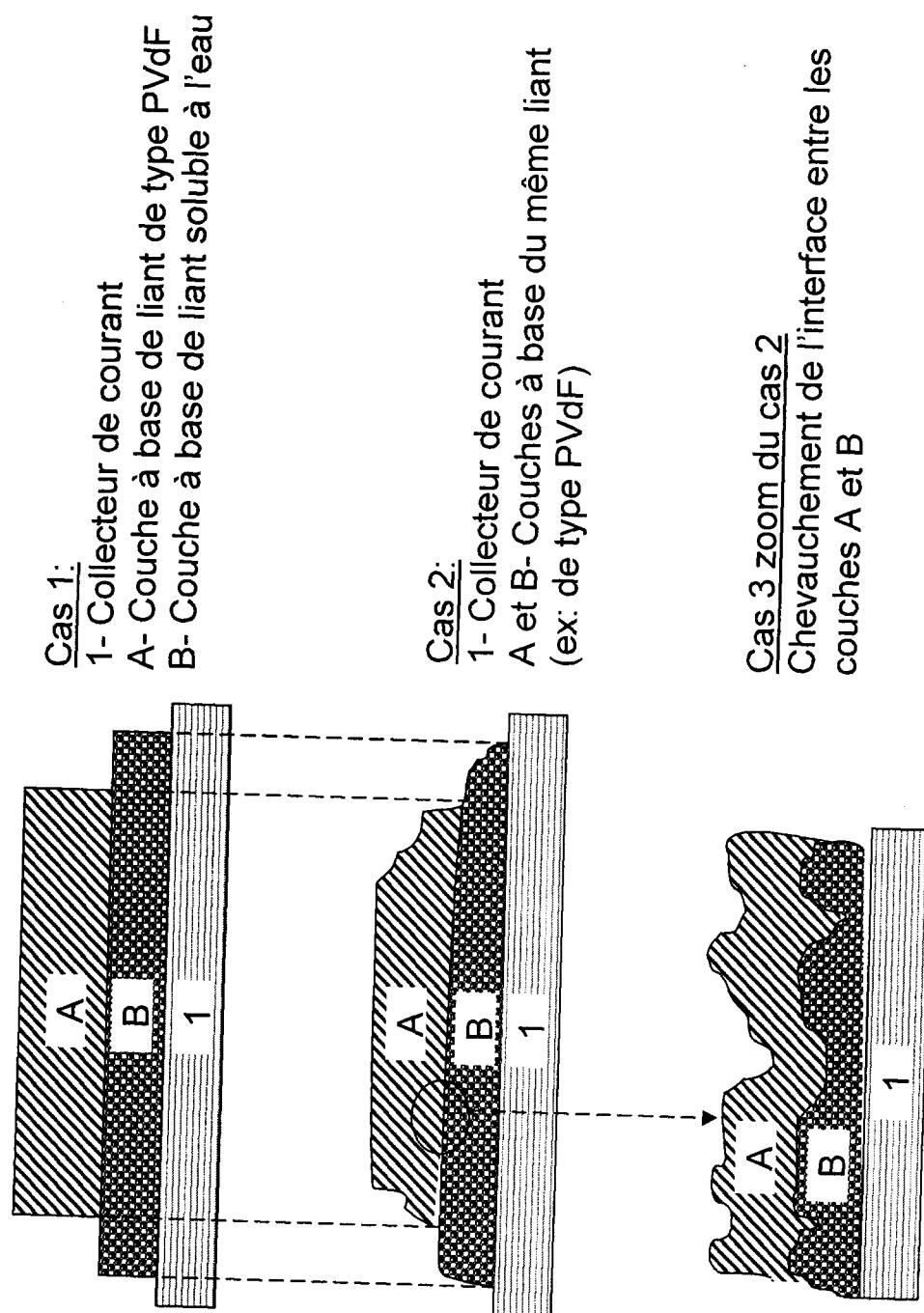
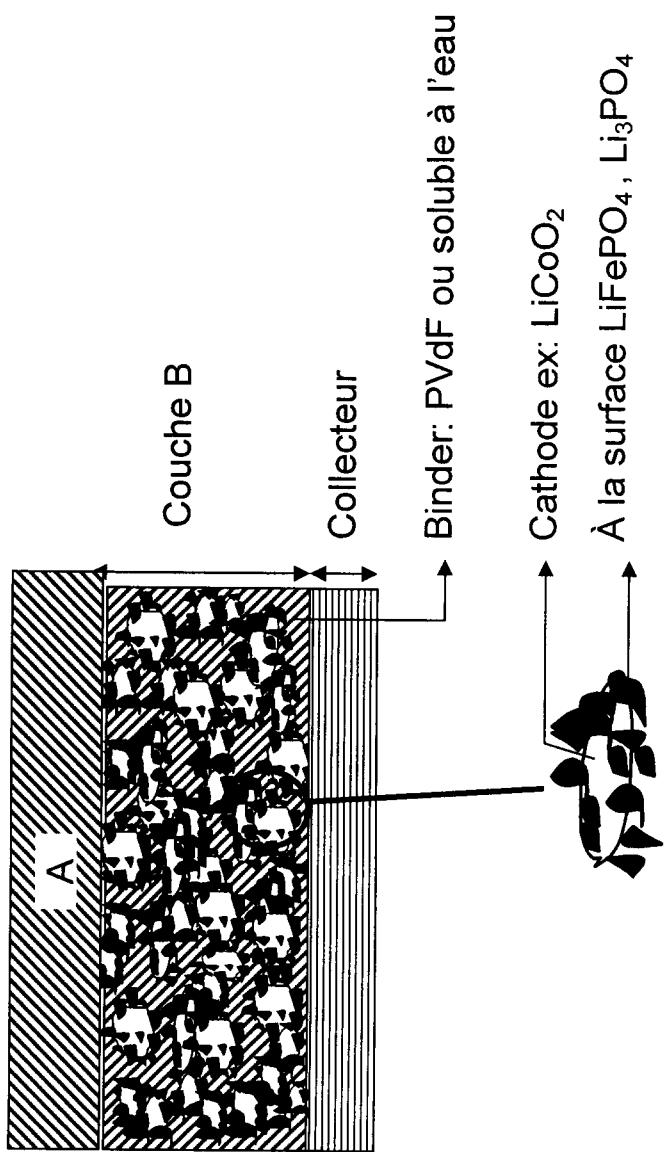


FIG. 5



Matériau de cathode : LiCoO<sub>2</sub>, LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>,  
LiNiO<sub>2</sub>, LiNi<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub>, LiMFePO<sub>4</sub>

Matériau d'enrobage: LiFePO<sub>4</sub>

Enrobage par voie physique Mechno-fusion, Mechno-Micro,  
Pulvérisation, Évaporation, Plasma  
ou par voie chimique: Agglomaster, CVD

**FIG. 6**

7/7

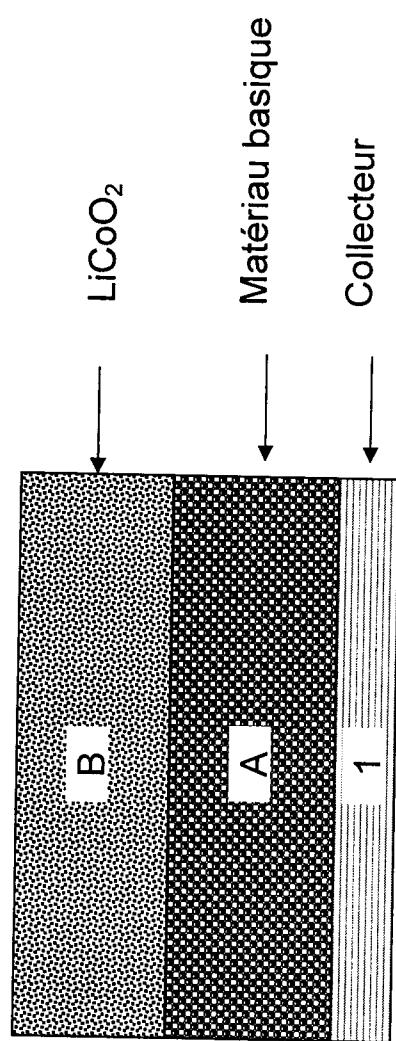


FIG. 7

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Demande internationale n°  
PCT/CA2007/000141

## A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB: **B32B 15/00** (2006.01), **B32B 7/10** (2006.01), **H01M 10/24** (2006.01), **H01M 4/40** (2006.01)

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTÉ

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB: **B32B 15/00** (2006.01), **B32B 7/10** (2006.01), **H01M 10/24** (2006.01), **H01M 4/40** (2006.01)

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

QPAT, Delphion, Derwent, Canadian Patent Database, Esp@cenet

## C. DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS

Catégorie*	Documents cités avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	n° des revendications visées
X	US 2006/0019151 A1 (Imachi et al.) 26 janvier, 2006 (26-01-2006) paragraphe [0005], [0012], [0044]-[0055] [0071]-[0078] tables 1-9 et revendications	1-4, 6-7, 9-17, 19-21, 27, 35, 37, 42-45, 47, 49, 51-67, 75-95, 97-100
X	US 6,887,617 B2 (Sato et al.) 3 mai, 2005 (3-05-2005) le document en entier	1-4, 6-7, 9, 11, 12, 14, 15-17, 19-22, 25, 27-29, 35-47, 49-52, 54-68, 71-91, 94-95, 97-100
X	JP 09185960 A2 (Miyazaki Yuichi et al.) 15 juillet, 1997 (15-07-1997) abrégé	1, 3, 6, 7, 9, 11, 12, 15, 16, 21, 22, 27, 28, 35, 37-38, 41, 42-47, 49, 52, 54, 55, 57, 59, 60, 68, 75-78, 91, 94
X	US 2005/0186474 A1 (Jiang et al.) 25 août, 2005 (25-08-2005) le document en entier	1-4, 6, 7, 9, 11, 12, 14-17, 19-21, 35, 37-38, 42, 51, 75-86, 88, 91, 97, 99

[ X ] Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents.

[ X ] Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe.

* Catégories spéciales de documents cités :	"T"	document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour permettre de comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
"A" document définissant l'état général de la technique, n'étant pas considéré comme particulièrement pertinent	"X"	document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
"E" demande ou brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date	"Y"	document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)	"&"	document qui fait partie de la même famille de brevets
"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens		
"P" document publié ayant la date de dépôt international, mais après la date de priorité revendiquée		

Date à laquelle la recherche a été effectivement achevée

20 avril 2007 (20-04-2007)

Date d'expédition du rapport de recherche

22 mai 2007 (22-05-2007)

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale/CA

Office de la propriété intellectuelle du Canada

Place du Portage I, C114 - 1er étage, Boîte PCT

50, rue Victoria

Gatineau, Québec K1A 0C9

n° de télécopieur : 001-819-953-6742

Fonctionnaire autorisé

Laurent de Camprieu 819- 994-0249

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Demande internationale n°  
PCT/CA2007/000141

C (suite). DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Documents cités avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	n° des revendications visées
Y	WO 2004/045007 A2 (Zaghib et al.) 27 mai 2004 (27-05-2004) le document en entier	1-101
X	FR 2 823 013 (Yamamoto et al.) 4 octobre, 2002 (04-10-2002) le document en entier	1,2, 22, 23, 24, 42, 43, 45, 46, 50, 68-70, 72, 75, 76-91, 94-100
X	US 2005/0089757 A1 (Bannai et al.) 28 avril, 2005 (28-04-2005) le document en entier	1-7, 22, 23, 42, 50, 68-70
P, Y	US 2006/0099495 A1 (Suzuki et al.) 11 mai, 2006 (11-05-2006) le document en entier	1-101
Y	US 2005/0008935 A1 (Skotheim et al.) 13 janvier, 2005 (13-01-2005) le document en entier	1-101
Y	KR 4100259A (Choi, Su Seok et al.) 2 décembre, 2004 (2-12-2004) abrégé	5, 18, 26, 37-42, 101

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n° PCT/CA2007/000141
--

Patent Document Cited in Search Report	Publication Date	Patent Family Member(s)	Publication Date
US2006019151	26-01-2006	CN1725548 A EP1619733 A1 JP2007026676 A KR20060053980 A US2006019151 A1	25-01-2006 25-01-2006 01-02-2007 22-05-2006 26-01-2006
US6887617	03-05-2005	CN1235298C C EP1126536 A2 JP2001307716 A KR20020067676 A TW550848B B US6887617 B2 US2005147885 A1 US2005170242 A1	04-01-2006 22-08-2001 02-11-2001 23-08-2002 01-09-2003 03-05-2005 07-07-2005 04-08-2005
US2005186474	25-08-2005	CN1658413 A US2005186474 A1	24-08-2005 25-08-2005
WO2004045007	27-05-2004	AU2003283148 A1 CA2411695 A1 CA2503893 A1 EP1573834 A2 JP2006506775T T US2006166093 A1 WO2004045007 A2	03-06-2004 13-05-2004 27-05-2004 14-09-2005 23-02-2006 27-07-2006 27-05-2004
FR2823013	04-10-2002	CN1224129C C FR2823013 A1 JP3520921B2 B2 KR20020076190 A TW535313B B US6890685 B2	19-10-2005 04-10-2002 19-04-2004 09-10-2002 01-06-2003 10-05-2005
US2005089757		CN1630956 A JP2003303618 A US7118831 B2 WO03085756 A1	22-06-2005 24-10-2003 10-10-2006 16-10-2003
US2006099495	11-05-2006	JP2006134770 A KR20060052499 A US2006099495 A1	25-05-2006 19-05-2006 11-05-2006
US2005008935		AU1628601 A AU1796701 A AU2002312067 A1 CN1212682C C CN1214476C C CN1274037C C CN1728418 A DE60006150D D1 DE60006150T T2 DE60205380D D1 DE60205380T T2 EP1234348 A1 EP1236231 A1 EP1407505 A2 JP2003515892T T	04-06-2001 04-06-2001 03-12-2002 27-07-2005 10-08-2005 06-09-2006 01-02-2006 27-11-2003 22-07-2004 08-09-2005 08-06-2006 28-08-2002 04-09-2002 14-04-2004 07-05-2003

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°  
PCT/CA2007/000141

## A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB: **B32B 15/00** (2006.01), **B32B 7/10** (2006.01), **H01M 10/24** (2006.01), **H01M 4/40** (2006.01)

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTÉ

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB: **B32B 15/00** (2006.01), **B32B 7/10** (2006.01), **H01M 10/24** (2006.01), **H01M 4/40** (2006.01)

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

QPAT, Delphion, Derwent, Canadian Patent Database, Esp@cenet

## C. DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS

Catégorie*	Documents cités avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	n° des revendications visées
X	US 2006/0019151 A1 (Imachi et al.) 26 janvier, 2006 (26-01-2006) paragraphe [0005], [0012], [0044]-[0055] [0071]-[0078] tables 1-9 et revendications	1-4, 6-7, 9-17, 19-21, 27, 35, 37, 42-45, 47, 49, 51-67, 75-95, 97-100
X	US 6,887,617 B2 (Sato et al.) 3 mai, 2005 (3-05-2005) le document en entier	1-4, 6-7, 9, 11, 12, 14, 15-17, 19-22, 25, 27-29, 35-47, 49-52, 54-68, 71-91, 94-95, 97-100
X	JP 09185960 A2 (Miyazaki Yuichi et al.) 15 juillet, 1997 (15-07-1997) abrégé	1, 3, 6, 7, 9, 11, 12, 15, 16, 21, 22, 27, 28, 35, 37-38, 41, 42-47, 49, 52, 54, 55, 57, 59, 60, 68, 75-78, 91, 94
X	US 2005/0186474 A1 (Jiang et al.) 25 août, 2005 (25-08-2005) le document en entier	1-4, 6, 7, 9, 11, 12, 14-17, 19-21, 35, 37-38, 42, 51, 75-86, 88, 91, 97, 99

[ X ] Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents.

[ X ] Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe.

* Catégories spéciales de documents cités :	"T"	document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinente, mais cité pour permettre de comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
"A" document définissant l'état général de la technique, n'étant pas considéré comme particulièrement pertinent		
"E" demande ou brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date	"X"	document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)	"Y"	document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens	"&"	document qui fait partie de la même famille de brevets
"P" document publié avant la date de dépôt international, mais après la date de priorité revendiquée		

Date à laquelle la recherche a été effectivement achevée

20 avril 2007 (20-04-2007)

Date d'expédition du rapport de recherche

22 mai 2007 (22-05-2007)

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale/CA Office de la propriété intellectuelle du Canada Place du Portage I, C114 - 1er étage, Boîte PCT 50, rue Victoria Gatineau, Québec K1A 0C9 n° de télécopieur : 001-819-953-6742	Fonctionnaire autorisé  Laurent de Camprieu 819- 994-0249
--	---

**RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE**Demande internationale n°  
PCT/CA2007/000141

C (suite). DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Documents cités avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	n° des revendications visées
Y	WO 2004/045007 A2 (Zaghib et al.) 27 mai 2004 (27-05-2004) le document en entier	1-101
X	FR 2 823 013 (Yamamoto et al.) 4 octobre, 2002 (04-10-2002) le document en entier	1,2, 22, 23, 24, 42, 43, 45, 46, 50, 68-70, 72, 75, 76-91, 94-100
X	US 2005/0089757 A1 (Bannai et al.) 28 avril, 2005 (28-04-2005) le document en entier	1-7, 22, 23, 42, 50, 68-70
P, Y	US 2006/0099495 A1 (Suzuki et al.) 11 mai, 2006 (11-05-2006) le document en entier	1-101
Y	US 2005/0008935 A1 (Skotheim et al.) 13 janvier, 2005 (13-01-2005) le document en entier	1-101
Y	KR 4100259A (Choi, Su Seok et al.) 2 décembre, 2004 (2-12-2004) abrégé	5, 18, 26, 37-42, 101

**RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE**  
Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°  
PCT/CA2007/000141

Patent Document Cited in Search Report	Publication Date	Patent Family Member(s)	Publication Date
US2006019151	26-01-2006	CN1725548 A EP1619733 A1 JP2007026676 A KR20060053980 A US2006019151 A1	25-01-2006 25-01-2006 01-02-2007 22-05-2006 26-01-2006
US6887617	03-05-2005	CN1235298C C EP1126536 A2 JP2001307716 A KR20020067676 A TW550848B B US6887617 B2 US2005147885 A1 US2005170242 A1	04-01-2006 22-08-2001 02-11-2001 23-08-2002 01-09-2003 03-05-2005 07-07-2005 04-08-2005
US2005186474	25-08-2005	CN1658413 A US2005186474 A1	24-08-2005 25-08-2005
WO2004045007	27-05-2004	AU2003283148 A1 CA2411695 A1 CA2503893 A1 EP1573834 A2 JP2006506775T T US2006166093 A1 WO2004045007 A2	03-06-2004 13-05-2004 27-05-2004 14-09-2005 23-02-2006 27-07-2006 27-05-2004
FR2823013	04-10-2002	CN1224129C C FR2823013 A1 JP3520921B2 B2 KR20020076190 A TW535313B B US6890685 B2	19-10-2005 04-10-2002 19-04-2004 09-10-2002 01-06-2003 10-05-2005
US2005089757		CN1630956 A JP2003303618 A US7118831 B2 WO03085756 A1	22-06-2005 24-10-2003 10-10-2006 16-10-2003
US2006099495	11-05-2006	JP2006134770 A KR20060052499 A US2006099495 A1	25-05-2006 19-05-2006 11-05-2006
US2005008935		AU1628601 A AU1796701 A AU2002312067 A1 CN1212682C C CN1214476C C CN1274037C C CN1728418 A DE60006150D D1 DE60006150T T2 DE60205380D D1 DE60205380T T2 EP1234348 A1 EP1236231 A1 EP1407505 A2 JP2003515892T T	04-06-2001 04-06-2001 03-12-2002 27-07-2005 10-08-2005 06-09-2006 01-02-2006 27-11-2003 22-07-2004 08-09-2005 08-06-2006 28-08-2002 04-09-2002 14-04-2004 07-05-2003