(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

COURBEVOIE

(11) **N° de publication :** ***3 122 286***
(à n'utiliser que pour les commandes de reproduction)

(21) **N° d'enregistrement national :** **21 04226**

(51) Int Cl[8] : ***H 01 M 4/131*** *(2020.12), H 01 M 4/48, H 01 M 10/44*

(12) **BREVET D'INVENTION** **B1**

(54) Mélange de matières actives pour cathode d'élément lithium-ion.

(22) **Date de dépôt :** 22.04.21.

(30) **Priorité :**

(43) **Date de mise à la disposition du public de la demande :** 28.10.22 Bulletin 22/43.

(45) **Date de la mise à disposition du public du brevet d'invention :** 02.06.23 Bulletin 23/22.

(56) **Liste des documents cités dans le rapport de recherche :**

Se reporter à la fin du présent fascicule

(60) **Références à d'autres documents nationaux apparentés :**

(○) **Demande(s) d'extension :**

(71) **Demandeur(s) :** *SAFT SAS* — FR.

(72) **Inventeur(s) :** GAL Lucille et BAUDRY Michelle.

(73) **Titulaire(s) :** SAFT SAS.

(74) **Mandataire(s) :** Cabinet HIRSCH & ASSOCIES.

FR 3 122 286 - B1

Description

Titre de l'invention : Mélange de matières actives pour cathode d'élément lithium-ion

Domaine technique de l'invention

[0001] Le domaine technique de la présente invention est celui des matières actives destinées à être utilisées dans la cathode d'un élément électrochimique de type lithium-ion, encore appelé élément lithium-ion. Le domaine technique est également celui des méthodes de détection de la fin de la charge d'éléments lithium-ion dont la matière active cathodique comprend un phosphate lithié d'au moins un métal de transition.

Contexte de l'invention

[0002] Des éléments électrochimiques de type lithium-ion comportant une cathode dont la matière active est à base de phosphate lithié d'au moins un métal de transition sont connus de l'état de la technique. Un phosphate lithié d'au moins un métal de transition a typiquement pour formule $LiMPO_4$ où M représente au moins un métal de transition, par exemple Mn ou Fe ou Mn associé à Fe. De tels éléments présentent une capacité massique inférieure à celle d'éléments dont la cathode comprend une matière active qui est un oxyde lithié d'au moins un métal de transition de formule $LiMO_2$ où M représente au moins un métal de transition. Cependant, ils offrent une sécurité d'utilisation supérieure en raison du fait que les phosphates lithiés de métaux de transition sont plus stables thermiquement que les oxydes lithiés de métaux de transition.

[0003] La détermination de l'état de charge d'un élément dont la cathode comprend un phosphate lithié d'au moins un métal de transition est difficile. En effet, un tel élément présente pour des états de charge compris entre 30 et 80% un profil de charge dit « plat ». On entend par profil de charge la courbe représentant la variation de la tension de l'élément en fonction du temps au cours de la charge. Dans la plage d'états de charge compris entre 30 et 80%, la tension de l'élément augmente très peu, de sorte qu'il est difficile d'établir une correspondance entre la tension de l'élément et son état de charge. De plus, à l'approche de la fin de la charge, c'est-à-dire pour un état de charge compris entre environ 95 et 100 %, la tension de l'élément augmente brusquement. En effet, la délithiation de la quasi totalité du lithium présent dans le phosphate lithié entraine une hausse subite de la tension. Cette hausse subite ne permet pas de prévenir suffisamment tôt un utilisateur de l'imminence d'une surcharge. La tension de l'élément peut attendre rapidement des valeurs élevées. Une exposition prolongée de l'élément à une surcharge entraine une dégradation de l'électrolyte et une baisse de la durée de vie de l'élément.

[0004] Un exemple de profil de charge d'un élément dont la cathode comprend un phosphate lithié d'au moins un métal de transition est représenté [Fig.1]. On note une première phase allant de l'état de charge 0 % jusqu'à 30 % au cours de laquelle la tension augmente rapidement, puis une seconde phase allant de 30 % jusqu'à environ 80 % d'état de charge au cours de laquelle la tension n'augmente quasiment pas et enfin une troisième phase allant de environ 95 % à 100 % au cours de laquelle la tension augmente très rapidement.

[0005] Des procédés de détection de la fin de la charge ont été recherchés pour permettre de détecter suffisamment tôt l'imminence de la fin de la charge. On peut par exemple citer le document EP-A-2309615. Dans ce document, on mesure périodiquement la tension et lorsqu'on détecte une brusque élévation de celle-ci, la charge est interrompue ou l'intensité du courant de charge est réduite.

[0006] On recherche un moyen de rendre encore plus sûre la détection de la fin de la charge en prévenant encore plus précisément l'imminence de la fin de la charge.

Résumé de l'invention

[0007] A cet effet, la présente invention propose un mélange comprenant :

- de plus de 50 à 99 % en masse d'un phosphate lithié de manganèse et de fer de formule : $Li_xMn_{1-y-z}Fe_yM_zPO_4$ où $0,8\leq x\leq 1,2$; $0,5\leq 1-y-z<1$; $0<y\leq 0,5$; $0\leq z\leq 0,2$ et M est au moins un élément choisi dans le groupe constitué de B, Mg, Al, Si, Ca, Ti, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb et Mo ;
- de 1 à moins de 50 % en masse d'au moins un oxyde lithié de nickel choisi parmi :

i) un oxyde lithié de nickel, de manganèse et de cobalt de formule $Li_w(Ni_xMn_yCo_zM_t)O_2$ où $0,9\leq w\leq 1,1$; $0,80\leq x$; $0<y$; $0<z$; $0\leq t$; M étant au moins un élément choisi dans le groupe constitué de Al, B, Mg, Si, Ca, Ti, V, Cr, Fe, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, W, Mo, Sr, Ce, Ta, Ga, Nd, Pr, La ;

ii) un oxyde lithié de nickel, de cobalt et d'aluminium de formule $Li_w(Ni_xCo_yAl_zM_t)O_2$ où $0,9\leq w\leq 1,1$; $0,83\leq x$; $0<y$; $0<z$; $0\leq t$; M étant au moins un élément choisi dans le groupe constitué de B, Mg, Si, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, W, Mo, Sr, Ce, Ga, Ta, Nd, Pr, La, et

iii) un mélange dudit oxyde lithié de nickel, de manganèse et de cobalt avec ledit oxyde lithié de nickel, de cobalt et d'aluminium.

[0008] Il a été découvert de manière surprenante que l'incorporation au phosphate lithié d'un oxyde lithié riche en nickel permettait d'obtenir un mélange de matières actives qui lorsqu'il est utilisé dans la cathode d'un élément électrochimique lithium-ion peut servir à détecter l'imminence de la fin de la charge de l'élément, donc éviter un début de surcharge. En effet, le profil de charge de l'élément présente un plateau indicateur de la fin de la charge de l'élément. Ce plateau apparait pour un état de charge proche

de 90-95%. L'apparition du plateau se traduit par un ralentissement de l'augmentation de la tension. Elle peut être détectée en analysant périodiquement ou à des instants prédéterminés la variation de la tension de l'élément au cours du temps. Après détection du plateau, un signal indicateur de l'imminence de la fin de la charge peut être envoyé à un utilisateur.

[0009] Selon un mode de réalisation, ledit au moins un oxyde lithié de nickel est monocristallin.

[0010] Selon un mode de réalisation, ledit au moins un oxyde lithié de nickel se présente sous la forme de particules dont la distribution en taille est caractérisée par un diamètre médian en volume Dv_{50} inférieur ou égal à 7 µm, de préférence allant de 2 à 6 µm, le diamètre médian étant mesuré sur des particules ne faisant pas partie d'un agglomérat de particules.

[0011] Selon un mode de réalisation, le mélange comprend :

- de 60 à 90 % en masse de phosphate lithié de manganèse et de fer ;
- de 10 à 40 % en masse dudit au moins un oxyde lithié de nickel.

[0012] Selon un mode de réalisation, le mélange comprend :

- de 70 à 80 % en masse de phosphate lithié de manganèse et de fer ;
- de 20 à 30 % en masse dudit au moins un oxyde lithié de nickel.

[0013] Selon un mode de réalisation, dans l'oxyde lithié de nickel, l'indice x du nickel va de 0,84 à 0,90.

[0014] Selon un mode de réalisation, dans l'oxyde lithié de nickel, l'indice x du nickel est inférieur ou égal à 0,98 ou inférieur ou égal à 0,90.

[0015] Selon un mode de réalisation, dans le phosphate lithié de manganèse et de fer, l'indice 1-y-z du manganèse va de 0,6 à moins de 1.

[0016] L'invention a également pour objet un élément électrochimique comprenant :

- au moins une anode,
- au moins une cathode comprenant le mélange tel que décrit ci-avant.

[0017] Enfin, l'invention a pour objet un procédé de détection de la fin de la charge d'un élément électrochimique lithium-ion, ledit procédé comprenant les étapes de :

a) mise à disposition d'un élément électrochimique tel que décrit ci-avant,

b) charge de l'élément,

c) pour un état de charge de l'élément supérieur à environ 70%, ou supérieur à environ 80%, calcul à des instants périodiques ou prédéterminés de la valeur de la dérivée de la tension par rapport au temps dV/dt,

d) envoi d'un signal indiquant l'imminence de la fin de la charge si la valeur de la dérivée dV/dt est inférieure à un seuil prédéterminé.

Brève description des dessins

[0018] Des modes de réalisation de l'invention sont décrits ci-dessous plus en détail avec référence aux figures jointes.

[0019] [Fig.1] montre le profil de charge d'un élément dont la cathode comprend comme matière électrochimiquement active uniquement un phosphate lithié de manganèse et de fer.

[0020] [Fig.2] montre les profils de charge des éléments préparés dans les exemples.

[0021] [Fig.3] est un grossissement des profils de charge représentés à la [Fig.2].

Description des modes de réalisation de l'invention

[0022] Selon l'invention, l'ajout au phosphate lithié d'au moins un d'oxyde lithié riche en nickel permet d'obtenir un mélange dont le profil de charge présente un plateau à l'approche de la fin de la charge de l'élément. Le terme « riche en nickel » désigne dans ce qui suit un indice stœchiométrique en nickel supérieur ou égal à 0,80 pour l'oxyde lithié de nickel, manganèse et cobalt et supérieur ou égal à 0,83 pour l'oxyde lithié de nickel, cobalt et aluminium. Selon l'invention, la proportion de l'oxyde lithié va de 1 à moins de 50 % de la masse de l'ensemble des matières actives présentes dans la cathode. Elle peut aller de 5 à 40 % ou de 10 à 30 % ou de 15 à 25 % de la masse de l'ensemble des matières actives présentes dans la cathode.

[0023] L'oxyde lithié de nickel est dit lamellaire car il est constitué d'un empilement de feuillets de formule MO_2, où M désigne un ou plusieurs éléments de transition. Chaque feuillet est constitué de l'association d'octaèdres MO_6 partageant leurs arêtes. Le centre de chaque octaèdre est occupé par un élément de transition M et les six sommets de l'octaèdre sont occupés par un atome d'oxygène. L'atome de lithium est intercalé entre les feuillets MO_2. Au cours de la charge de l'élément électrochimique, il se désintercale des feuillets. Au cours de la décharge de l'élément, il se réintercale entre les feuillets.

[0024] Le nickel de l'oxyde lithié peut être associé à du manganèse, du cobalt, et éventuellement un ou plusieurs éléments chimiques pour donner le composé de formule $Li_w(Ni_xMn_yCo_zM_t)O_2$ abrévié NMC où $0,9 \leq w \leq 1,1$; $0,80 \leq x$; $0 < y$; $0 < z$; $0 \leq t$; M étant au moins un élément choisi dans le groupe constitué de Al, B, Mg, Si, Ca, Ti, V, Cr, Fe, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, W, Mo, Sr, Ce, Ta, Ga, Nd, Pr et La. Des composés NMC préférés 1)-3) satisfont les critères suivants :

1) $0,9 \leq w \leq 1,1$; $0,80 \leq x$; $0 < y < 0,15$; $0 < z < 0,15$ et $t=0$. Dans ce mode de réalisation, x peut, être au moins égal à 0,82 ou au moins égal à 0,84 ou au moins égal à 0,86 ou au moins égal à 0,88 ou au moins égal à 0,90.

2) $0,9 \leq w \leq 1,1$; $0,84 \leq x$; $0 < y \leq 0,10$; $0 < z \leq 0,10$ et $t=0$. Dans ce mode de réalisation, x peut être au moins égal à 0,86 ou au moins égal à 0,88 ou au moins égal à 0,90.

3) $w=1$; $0,84 \leq x$; $0 < y \leq 0,10$; $0 < z \leq 0,10$ et $t=0$. Dans ce mode de réalisation x peut être au moins égal à 0,85 ou au moins égal à 0,86 ou au moins égal à 0,88 ou au moins

égal à 0,90.

[0025] Des composés de type NMC riches en nickel sont par exemple $LiNi_{0,84}Mn_{0,08}Co_{0,08}O_2$ et $LiNi_{0,87}Mn_{0,06}Co_{0,07}O_2$, $LiNi_{0,89}Mn_{0,06}Co_{0,05}O_2$. Plusieurs composés de type NMC peuvent être présents dans la cathode.

[0026] Le nickel de l'oxyde lithié peut être associé à du cobalt, de l'aluminium et éventuellement un ou plusieurs éléments chimiques pour donner le composé de formule $Li_w(Ni_xCo_yAl_zM_t)O_2$ abrévié NCA où $0,9\leq w\leq 1,1$; $0,83\leq x$; $0<y$; $0<z$; $0\leq t$; M étant au moins un élément choisi dans le groupe constitué de B, Mg, Si, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, W, Mo, Sr, Ce, Ga, Ta, Nd, Pr et La. Des composés NCA préférés 1)-3) satisfont les critères suivants :

1) $0,9\leq w\leq 1,1$; $0,83\leq x$; $0<y<0,15$; $0<z<0,15$ et $t=0$. Dans ce mode de réalisation, x peut être au moins égal à 0,84 ou au moins égal à 0,86 ou au moins égal à 0,88 ou au moins égal à 0,90 ou au moins égal à 0,92.

2) $0,9\leq w\leq 1,1$; $0,84\leq x$; $0<y\leq 0,10$; $0<z\leq 0,10$ et $t=0$. Dans ce mode de réalisation, x peut être au moins égal à 0,86 ou au moins égal à 0,88 ou au moins égal à 0,90.

3) $w=1$; $0,84\leq x$; $0<y\leq 0,10$; $0<z\leq 0,10$ et $t=0$. Dans ce mode de réalisation, x peut être au moins égal à 0,85 ou au moins égal à 0,86 ou au moins égal à 0,88 ou au moins égal à 0,90.

[0027] Des composés de type NCA riches en nickel sont par exemple $LiNi_{0,84}Co_{0,08}Al_{0,08}O_2$, $LiNi_{0,85}Co_{0,10}Al_{0,05}O_2$, $LiNi_{0,87}Co_{0,06}Al_{0,07}O_2$, $LiNi_{0,89}Co_{0,06}Al_{0,05}O_2$. Plusieurs composés de type NCA peuvent être présents dans la cathode. Un mélange d'un ou de plusieurs composés de type NMC et d'un ou plusieurs composés de type NCA peut être utilisé dans la cathode.

[0028] L'oxyde lithié de nickel peut être un monocristal ou un polycristal. Un monocristal est un solide constitué d'un unique cristal, formé à partir d'un seul germe. Un polycristal est un solide constitué d'un ensemble de cristaux de taille, de forme et d'orientation variées, séparés par des joints de grains. De préférence, l'oxyde lithié de nickel est un monocristal. Il a été en effet découvert que lorsque l'oxyde lithié de nickel est sous la forme d'un monocristal, l'élément électrochimique présente une meilleure durée de vie en cyclage. Un mode opératoire donné à titre indicatif pour la fabrication d'un monocristal de l'oxyde lithié de nickel, de manganèse et de cobalt est le suivant. On prépare un précurseur $Ni_xMn_yCo_zM_t(OH)_2$ via une méthode de coprécipitation. Pour ce faire, on prépare des solutions aqueuses à partir d'un sel de nickel, d'un sel de manganèse, d'un sel de cobalt et d'un sel de l'élément M. On choisit des sels fortement solubles en milieu aqueux. Il peut par exemple s'agir de $NiSO_4{\cdot}6H_2O$, $MnSO_4{\cdot}5H_2O$, $CoSO_4{\cdot}7H_2O$. Les quantités de sels sont calculées pour correspondre aux ratios molaires Ni : Mn : Co : M de x : y : z : t. Les solutions aqueuses sont simultanément introduites dans un réacteur

agité en continu sous atmosphère d'azote. Pendant ce temps, une solution de NaOH (par exemple 5 mol·L^{-1}), utilisée comme agent de précipitation, et une solution de $NH_3 \cdot H_2O$ (par exemple 4 mol·L^{-1}), utilisée comme agent chélatant, sont introduites séparément dans le réacteur. La température, par exemple de 50 °C, la valeur du pH, par exemple de 11,5 et la vitesse d'agitation de la solution, par exemple de 500 tr/min, sont contrôlées et maintenues constantes. Des particules de $Ni_xMn_yCo_zM_t(OH)_2$ sont obtenues par lavage, filtration et séchage dans une étuve sous vide à 110 °C pendant toute une nuit. Ensuite, ce précurseur est mélangé avec $LiOH \cdot H_2O$. La quantité molaire de lithium est en léger excès par rapport à la quantité molaire totale des éléments Ni, Mn, Co et M. L'excès de lithium est destiné à compenser la perte de lithium durant le procédé de frittage. Ensuite, le mélange est recuit à environ 500°C pendant environ 5 heures, puis calciné à environ 850°C pendant environ 10 heures sous atmosphère d'oxygène pour obtenir finalement le monocristal de $Li_wNi_xMn_yCo_zM_tO_2$. La préparation d'un monocristal de $Li_wNi_xCo_yAl_zM_tO_2$ s'effectue de manière similaire. L'élément aluminium est apporté sous la forme d'une solution aqueuse préparée à partir de sels d'aluminium solubles en milieu aqueux. Il peut s'agir de sulfate ou de nitrate ou de chlorure d'aluminium.

[0029] L'oxyde lithié de nickel est utilisé dans la formulation de la cathode sous la forme d'une poudre de particules. Dans le cas d'un monocristal, la distribution en taille des particules est caractérisée par un diamètre médian en volume Dv_{50} inférieur ou égal à 7 µm, ou allant de 2 à 6 µm, le diamètre médian étant mesuré sur des particules ne faisant pas partie d'un agglomérat de particules. Dans le cas d'un polycristal, la distribution en taille de l'agglomérat de cristaux est caractérisée par un diamètre médian en volume Dv_{50} supérieur ou égal à 8 µm, allant par exemple de 8 à 12 µm. Le terme « diamètre médian Dv_{50} égal à X µm » signifie que 50 % du volume des particules d'oxyde lithié de nickel est constitué de particules présentant un diamètre équivalent inférieur à X µm, et 50 % du volume des particules d'oxyde lithié de nickel est constitué de particules présentant un diamètre équivalent supérieur à X µm. On désigne par le terme de diamètre équivalent d'une particule le diamètre d'une sphère possédant le même volume que cette particule. La mesure de la taille des particules peut être effectuée par la technique de granulométrie laser en utilisant un appareil Malvern Mastersizer 2000.

[0030] Le phosphate lithié de manganèse et de fer a pour formule $Li_xMn_{1-y-z}Fe_yM_zPO_4$ (LMFP), où M est au moins un élément choisi dans le groupe consistant en B, Mg, Al, Si, Ca, Ti, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb et Mo, avec $0,8 \leq x \leq 1,2$; $0 \leq y \leq 0,5$; $0 \leq z \leq 0,2$.

Dans un mode de réalisation, $0,7 \leq 1-y-z \leq 0,9$ ou $0,75 \leq 1-y-z \leq 0,8$.

L'indice stœchiométrique y du fer peut être strictement inférieur à 0,5 ou inférieur ou égal à 0,45 ou inférieur ou égal à 0,40 ou inférieur ou égal à 0,30 ou inférieur ou égal à

0,20. Il peut être supérieur ou égal à 0,05 ou supérieur ou égal à 0,10 ou supérieur ou égal à 0,20 ou supérieur ou égal à 0,30 ou supérieur ou égal à 0,40.

Dans un mode de réalisation, $0,15 \leq y \leq 0,25$.

Les formules typiques du phosphate lithié de manganèse et de fer sont $LiMn_{0,8}Fe_{0,2}PO_4$, $LiMn_{0,7}Fe_{0,3}PO_4$, $LiMn_{2/3}Fe_{1/3}PO_4$ et $LiMn_{0,5}Fe_{0,5}PO_4$.

Le phosphate lithié de manganèse et de fer peut être enrobé d'une couche d'un matériau conducteur, tel que du carbone.

[0031] Selon l'invention, la proportion du phosphate lithié va de plus de 50 % à 99 %, ou de 55 à 90 % ou de 60 à 80 % ou de 65 à 75 % de la masse de l'ensemble des matières actives de la cathode. La présence d'une majorité de phosphate lithié confère à l'élément électrochimique une bonne stabilité thermique.

[0032] Un mélange préféré de matières actives comprend :

- de 60 à 90 % ou de 70 à 80 % en masse de phosphate lithié,
- de 10 à 40 % ou de 20 à 30 % en masse d'au moins un oxyde lithié de nickel mono-cristallin.

[0033] Préparation de la cathode :

La composition de matière active cathodique désigne l'ensemble des composés qui recouvrent le collecteur de courant de la cathode sur au moins une de ses faces. Généralement, cette composition comprend :

- l'ensemble des matières électrochimiquement actives, c'est-à-dire ledit au moins un oxyde lithié de nickel, le phosphate lithié de manganèse et de fer décrits ci-avant et éventuellement une ou plusieurs autres matières électrochimiquement actives ;
- un ou plusieurs liants ; et
- un ou plusieurs matériaux conducteurs électroniques.

[0034] Le liant a pour fonction de renforcer la cohésion entre les particules de matière active ainsi que d'améliorer l'adhérence du mélange selon l'invention au collecteur de courant. Le liant peut être un ou plusieurs des composés suivants : le polyfluorure de vinylidène (PVDF) et ses copolymères tels que le polyfluorure de vinylidère-co-hexafluoropropylène (PVDF-HFP), le polytétrafluoroéthylène (PTFE) et ses co-polymères, le polyacrylonitrile (PAN), le poly(méthyl)- ou (butyl)méthacrylate, le polychlorure de vinyle (PVC), le poly(vinyl formal), le polyester, les polyétheramides séquencés, les polymères d'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acrylamide, l'acide itaconique, l'acide sulfonique, des élastomères et des composés cellulosiques. Le ou les élastomères pouvant être utilisés comme liant peuvent être choisis parmi le styrène-butadiène (SBR), le caoutchouc butadiène-acrylonitrile (NBR), le caoutchouc butadiène-acrylonitrile hydrogéné (HNBR).

[0035] Le matériau conducteur électronique est généralement choisi parmi le graphite, le noir de carbone, le noir d'acétylène, la suie, le graphène, les nanotubes de carbone ou

un mélange de ceux-ci. Il est utilisé en faible quantité, généralement 5 % ou moins par rapport à la somme des masses du mélange de matières actives, du ou des liant(s) et du matériau conducteur électronique.

[0036] On prépare une encre en mélangeant les matières actives cathodiques, le ou les liant(s), généralement un matériau conducteur électronique et au moins un solvant. Le solvant est un solvant organique pouvant être choisi parmi la N-méthyl-2-pyrrolidone (NMP), le diméthyl formamide (DMF) et le diméthylsulfoxyde (DMSO). Il peut aussi être choisi parmi le cyclopentyl méthyl éther (CPME), le xylène (o-xylène, m-xylène ou p-xylène), l'heptane, ou un solvant à base de cétone telle que l'acétone ou la méthyléthylcétone (MEK).

[0037] La viscosité de l'encre est ajustée en faisant varier la quantité de matières solides, c'est-à-dire les matières actives cathodiques, le liant et le matériau conducteur électronique, ou encore en faisant varier la quantité de solvant.

[0038] L'encre est déposée sur l'une ou les deux faces d'un collecteur de courant. Celui-ci est un support conducteur de courant, de préférence bidimensionnel, tel qu'un feuillard plein ou perforé, à base de carbone ou de métal, par exemple en nickel, en acier, en acier inoxydable ou en aluminium, de préférence en aluminium. Le collecteur de courant peut de plus être revêtu sur l'une ou sur ses deux faces d'une couche de carbone.

[0039] On place le collecteur de courant revêtu de l'encre dans un four et on évapore le solvant. La quantité de matière solide restant après évaporation du solvant peut aller de 35 à 65 % ou de 45 à 55 % en masse par rapport à la masse de l'encre avant séchage. On peut ensuite comprimer la cathode au cours d'une étape de calandrage. Cette étape permet d'ajuster l'épaisseur de la couche de matière solide déposée sur le collecteur de courant.

[0040] Une composition typique de matière active cathodique après séchage est la suivante :

- de 75 à 97 % en masse du mélange de matières actives cathodique, de préférence de 80 à 90 % ;
- de 1 à 10 % en masse de liant(s), de préférence de 1 à 5 % ;
- de 1 à 10 % en masse de matériau conducteur électronique, de préférence de 1 à 5 %.

[0041] <u>Préparation de l'anode :</u>

[0042] L'anode est préparée de manière conventionnelle. Elle consiste en un support conducteur utilisé comme collecteur de courant qui est revêtu sur l'une ou sur ses deux faces d'une couche contenant une matière active anodique et en outre généralement un liant et un matériau conducteur électronique.

[0043] Le collecteur de courant peut être un support conducteur bidimensionnel tel qu'un feuillard plein ou perforé, en aluminium ou en alliage à base d'aluminium ou en cuivre

ou en alliage à base de cuivre. Le collecteur de courant peut être revêtu sur l'une ou ses deux faces d'une couche de carbone.

[0044] La matière active anodique n'est pas particulièrement limitée. Elle est un matériau capable d'insérer du lithium dans sa structure. Elle peut être choisie parmi des composés du lithium, des matériaux carbonés comme le graphite, le coke, le noir de carbone et le carbone vitreux. Elle peut aussi être à base d'étain, de silicium, de composés à base de carbone et de silicium, de composés à base de carbone et d'étain ou de composés à base de carbone, d'étain et de silicium. Elle peut aussi être un oxyde de titane lithié tel que $Li_4Ti_5O_{12}$ ou un oxyde de titane de de niobium tel que $TiNb_2O_7$. Elle peut être aussi constituée de lithium métal ou d'un alliage de lithium avec un ou plusieurs éléments chimiques.

[0045] Le liant de l'anode peut être choisi parmi les composés suivants, pris seuls ou en mélange : le polyfluorure de vinylidène (PVDF) et ses copolymères, le polytétrafluoroéthylène (PTFE) et ses copolymères, le polyacrylonitrile (PAN), poly(méthyl)- ou (butyl)méthacrylate, le polychlorure de vinyle (PVC), le poly(vinyl formal), un polyester, les polyétheramides séquencés, les polymères d'acide acrylique, l'acide méthacrylique, un acrylamide, l'acide itaconique, l'acide sulfonique, les élastomères et les composés cellulosiques.

[0046] Le matériau conducteur électronique est généralement choisi parmi le graphite, le noir de carbone, le noir d'acétylène, la suie, le graphène, les nanotubes de carbones ou un mélange de ceux-ci. Il est utilisé généralement à raison de 7% ou moins par rapport à la somme des masses du mélange de matière active anodique, du liant et du matériau conducteur électronique.

[0047] Elément lithium-ion :

[0048] L'élément lithium-ion est fabriqué de manière conventionnelle. Au moins une cathode, au moins un séparateur et au moins une anode sont superposés. L'ensemble peut être enroulé pour former un faisceau électrochimique cylindrique. L'invention ne se limite pas à la fabrication d'éléments de format cylindrique. Le format de l'élément peut aussi être prismatique ou de type pochette (pouch). Les électrodes peuvent aussi être empilées pour former un faisceau électrochimique plan. Une pièce de connexion est fixée sur un bord de la cathode non recouvert de matériau actif. Elle est reliée à une borne de sortie courant. L'anode peut être connectée électriquement au conteneur de l'élément. Inversement, la cathode peut être connectée au conteneur de l'élément et l'anode à une borne de sortie de courant. Après avoir été inséré dans le conteneur de l'élément, le faisceau électrochimique est imprégné d'électrolyte. L'élément est ensuite fermé de manière étanche. L'élément peut également être équipé de manière conventionnelle d'une soupape de sécurité provoquant l'ouverture du conteneur de l'élément au cas où la pression interne de l'élément dépasserait une valeur prédéterminée.

[0049] L'électrolyte peut être liquide et comprendre un sel de lithium dissous dans un solvant organique. Ce sel de lithium peut être choisi parmi le perchlorate de lithium $LiClO_4$, l'hexafluorophosphate de lithium $LiPF_6$, le tétrafluoroborate de lithium $LiBF_4$, l'hexafluoroarsénate de lithium $LiAsF_6$, l'hexafluoroantimonate de lithium $LiSbF_6$, le trifluorométhanesulfonate de lithium $LiCF_3SO_3$, le bis(fluorosulfonyl)imide de lithium $Li(FSO_2)_2N$ (LiFSI), le trifluorométhanesulfonimide de lithium $LiN(CF_3SO_2)_2$ (LiTFSI), le trifluorométhanesulfoneméthide de lithium $LiC(CF_3SO_2)_3$ (LiTFSM), le bisperfluoroéthylsulfonimide de lithium $LiN(C_2F_5SO_2)_2$ (LiBETI), le 4,5-dicyano-2-(trifluoromethyl) imidazolide de lithium (LiTDI), le bis(oxalatoborate) de lithium (LiBOB), le difluoro(oxalato)borate de lithium (LIDFOB), le tris(pentafluoroethyl)trifluorophosphate de lithium $LiPF_3(CF_2CF_3)_3$ (LiFAP), le difluorophosphate de lithium $LiPO_2F_2$ et les mélanges de ceux-ci.

[0050] Le solvant de l'électrolyte peut être choisi parmi les carbonates cycliques saturés, les carbonates cycliques insaturés, les carbonates linéaires, les esters d'alkyles, les éthers, les esters cycliques, tels que les lactones.

[0051] Comme alternative, l'électrolyte peut être solide. Il peut être un composé conducteur des ions lithium, choisi par exemple parmi des oxydes conducteurs d'ions lithium et des sulfures conducteurs d'ions lithium. L'électrolyte peut aussi être un polymère conducteur d'ions lithium, tel que le polyéthylène oxyde (PEO), le sulfure de polyphénylène (PPS) et le polycarbonate.

[0052] L'électrolyte peut aussi être sous la forme d'un gel obtenu en imprégnant un polymère d'un mélange liquide comprenant au moins un sel de lithium et un solvant organique.

[0053] Le séparateur peut être constitué d'une couche de polypropylène (PP), de polyéthylène (PE), de polytétrafluoroéthylène (PTFE), de polyacrylonitrile (PAN), de polyester tel que le polyéthylène téréphtalate (PET), le poly(butylène) téréphtalate (PBT), de cellulose, de polyimide, de fibres de verre ou d'un mélange de couches de natures différentes. Les polymères cités peuvent être revêtus d'une couche céramique et/ou de difluorure de polyvinylidène (PVdF) ou de poly(fluorure de vinylidène-hexafluoropropylène (PVdF-HFP) ou d'acrylates.

[0054] EXEMPLES

[0055] Différents éléments électrochimiques ont été fabriqués. Ils diffèrent par la composition de leur cathode. Le tableau 1 indique la composition des différentes cathodes fabriquées. Dans tous les mélanges préparés, les proportions massiques de LMFP et de l'oxyde lithié de nickel, NMC ou NCA, sont respectivement de 85% et 15%. L'anode des éléments est du lithium métallique.

[0056] [Tableaux1]

Elément 1	Mélange LMFP + NCA dans lequel l'indice du nickel est de 0,80 (hors invention) – NCA polycristallin
Elément 2	Mélange LMFP + NCA dans lequel l'indice du nickel est de 0,87 – NCA polycristallin (selon l'invention)
Elément 3	Mélange LMFP + NMC dans lequel l'indice du nickel est de 0,87 - NMC est monocristallin (selon l'invention)
Elément 4	Mélange LMFP + NMC dans lequel l'indice du nickel est de 0,84 - NMC est polycristallin (selon l'invention)

[0057] Les éléments 1 à 4 ont subi un cycle au régime de C/20. Le profil de charge et de décharge a été représenté à la [Fig.2]. La [Fig.3] est un agrandissement de la [Fig.2] pour des états de charge proches de la fin de la charge.

[0058] On constate que le profil de charge des éléments 3 et 4 selon l'invention présente un plateau situé entre la partie plate et la montée brusque de tension. Le plateau est visible pour les éléments 3 et 4, qu'il s'agisse de NMC monocristallin ou de NMC polycristallin. La présence de ce plateau peut être détectée à l'aide de moyens de mesure de la tension de l'élément couplés à des moyens électroniques de traitement des valeurs de tension mesurées. Le changement de concavité du profil de charge est détectable par des moyens informatiques. La détection du plateau déclenche un signal qui prévient un utilisateur de l'imminence de la fin de la charge.

[0059] On constate de plus en comparant le profil de charge des éléments 3 et 4 avec celui de l'élément 1 que l'ajout de NMC monocristallin ou polycristallin a pour effet d'augmenter la capacité de l'élément.

[0060] Enfin, on constate que pour l'élément 1 dont l'oxyde lithié NCA contient du nickel en une quantité correspondant à un indice stœchiométrique de 0,8 seulement, le profil de charge ne présente pas de plateau. Par comparaison, dans le cas de l'élément 2 dont l'oxyde lithié NCA contient du nickel avec un indice stœchiométrique de 0,87, le profil de charge présente un plateau. La comparaison entre le résultat obtenu avec l'exemple 2 et celui obtenu avec l'exemple 1 met en évidence l'avantage d'utiliser un oxyde lithié riche en nickel.

Revendications

[Revendication 1] Mélange comprenant :

- de plus de 50 à 99 % en masse d'un phosphate lithié de manganèse et de fer de formule : $Li_xMn_{1-y-z}Fe_yM_zPO_4$ où $0,8 \leq x \leq 1,2$; $0,5 \leq 1-y-z < 1$; $0 < y \leq 0,5$; $0 \leq z \leq 0,2$ et M est au moins un élément choisi dans le groupe constitué de B, Mg, Al, Si, Ca, Ti, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb et Mo ;
- de 1 à moins de 50 % en masse d'au moins un oxyde lithié de nickel monocristallin choisi parmi :

i) un oxyde lithié de nickel, de manganèse et de cobalt de formule $Li_w(Ni_xMn_yCo_zM_t)O_2$ où $0,9 \leq w \leq 1,1$; $0,80 \leq x$; $0 < y$; $0 < z$; $0 \leq t$; M étant au moins un élément choisi dans le groupe constitué de Al, B, Mg, Si, Ca, Ti, V, Cr, Fe, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, W, Mo, Sr, Ce, Ta, Ga, Nd, Pr et La,

ii) un oxyde lithié de nickel, de cobalt et d'aluminium de formule $Li_w(Ni_xCo_yAl_zM_t)O_2$ où $0,9 \leq w \leq 1,1$; $0,83 \leq x$; $0 < y$; $0 < z$; $0 \leq t$; M étant au moins un élément choisi dans le groupe constitué de B, Mg, Si, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, W, Mo, Sr, Ce, Ga, Ta, Nd, Pr et La, et

iii) un mélange dudit oxyde lithié de nickel, de manganèse et de cobalt avec ledit oxyde lithié de nickel, de cobalt et d'aluminium.

[Revendication 2] Mélange selon la revendication 1, dans lequel ledit au moins un oxyde lithié de nickel se présente sous la forme de particules dont la distribution en taille, mesurée par diffraction laser, est caractérisée par un diamètre médian en volume Dv_{50} inférieur ou égal à 7 µm, de préférence allant de 2 à 6 µm, le diamètre médian étant mesuré sur des particules ne faisant pas partie d'un agglomérat de particules.

[Revendication 3] Mélange selon l'une des revendications précédentes, comprenant :

- de 60 à 90 % en masse de phosphate lithié de manganèse et de fer ;
- de 10 à 40 % en masse dudit au moins un oxyde lithié de nickel.

[Revendication 4] Mélange selon la revendication 3, comprenant :

- de 70 à 80 % en masse de phosphate lithié de manganèse et de fer ;
- de 20 à 30 % en masse dudit au moins un oxyde lithié de nickel.

[Revendication 5] Mélange selon l'une des revendications précédentes, dans lequel, dans l'oxyde lithié de nickel, l'indice x du nickel va de 0,84 à 0,90.

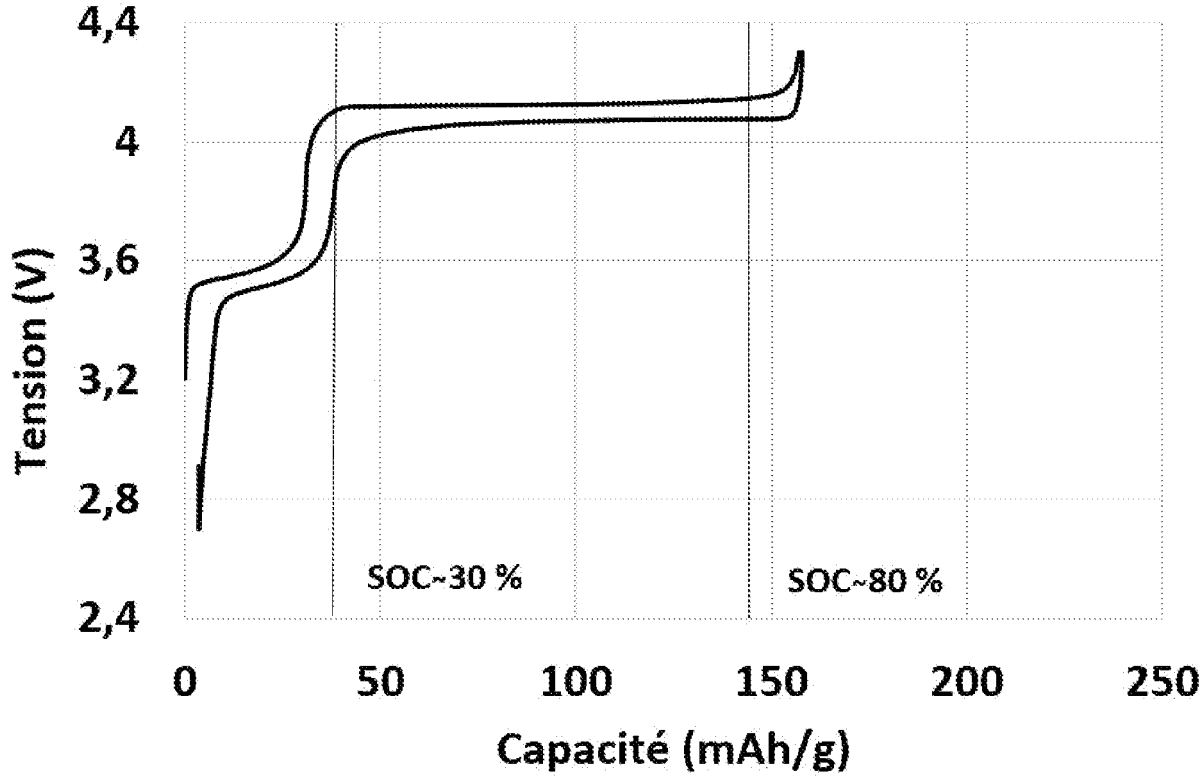
[Revendication 6] Mélange selon l'une des revendications 1 à 4, dans lequel, dans l'oxyde lithié de nickel, l'indice x du nickel est inférieur ou égal à 0,98 ou inférieur ou égal à 0,90.

[Revendication 7] Mélange selon l'une des revendications précédentes, dans lequel, dans le phosphate lithié de manganèse et de fer, l'indice 1-y-z du manganèse va de 0,6 à moins de 1.

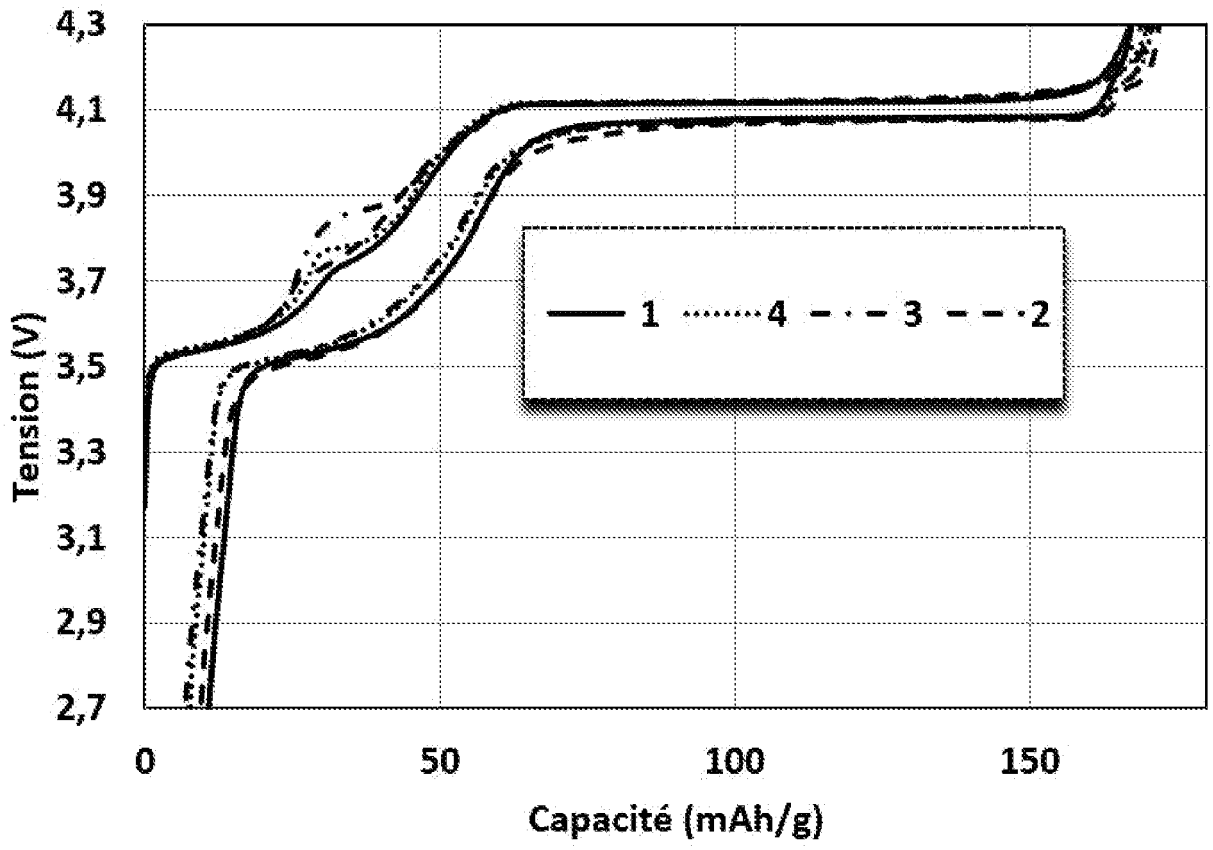
[Revendication 8] Elément électrochimique comprenant :
- au moins une anode,
- au moins une cathode comprenant le mélange selon l'une des revendications précédentes.

[Revendication 9] Procédé de détection de la fin de la charge d'un élément électrochimique lithium-ion, ledit procédé comprenant les étapes de :
a) mise à disposition d'un élément électrochimique selon la revendication 8,
b) charge de l'élément,
c) pour un état de charge de l'élément supérieur à environ 80%, calcul à des instants périodiques ou prédéterminés de la valeur de la dérivée de la tension par rapport au temps dV/dt,
d) envoi d'un signal indiquant l'imminence de la fin de la charge si la valeur de la dérivée dV/dt est inférieure à un seuil prédéterminé.

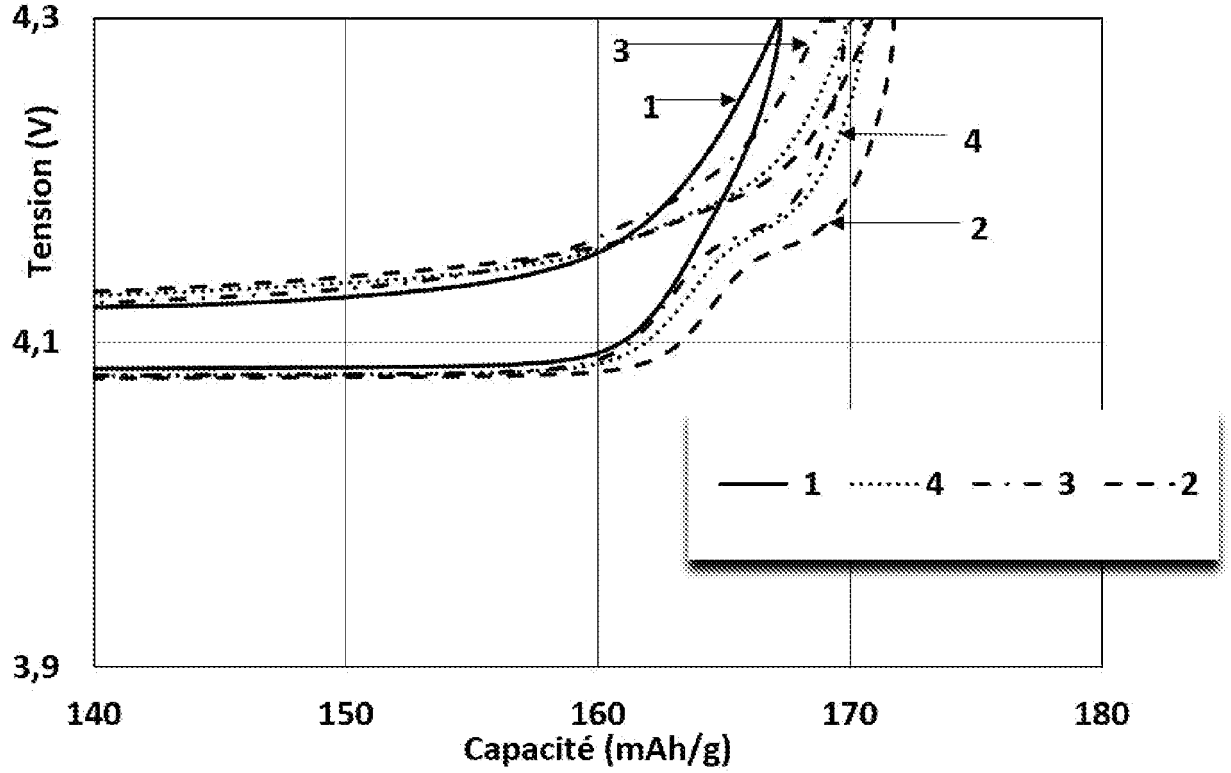
[Fig. 1]


4,4
4
3,6
3,2
2,8
2,4
Tension (V)
SOC~30 %
SOC~80 %
0
50
100
150
200
250
Capacité (mAh/g)

[Fig. 2]


4,3
4,1
3,9
3,7
3,5
3,3
3,1
2,9
2,7
Tension (V)
1
4
3
2
0
50
100
150
Capacité (mAh/g)

[Fig. 3]



RAPPORT DE RECHERCHE

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

OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

L'I.N.P.I. annexe à chaque brevet un "RAPPORT DE RECHERCHE" citant les éléments de l'état de la technique qui peuvent être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention, au sens des articles L. 611-11 (nouveauté) et L. 611-14 (activité inventive) du code de la propriété intellectuelle. Ce rapport porte sur les revendications du brevet qui définissent l'objet de l'invention et délimitent l'étendue de la protection.
Après délivrance, l'I.N.P.I. peut, à la requête de toute personne intéressée, formuler un "AVIS DOCUMENTAIRE" sur la base des documents cités dans ce rapport de recherche et de tout autre document que le requérant souhaite voir prendre en considération.

CONDITIONS D'ETABLISSEMENT DU PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

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

☐ Le demandeur a maintenu les revendications.

[x] Le demandeur a modifié les revendications.

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

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

☐ Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

DOCUMENTS CITES DANS LE PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

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

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

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

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

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

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

WO 2021/048796 A1 (SAFT AMERICA [US])
18 mars 2021 (2021-03-18)

US 2020/006767 A1 (DU RUI [CN] ET AL)
2 janvier 2020 (2020-01-02)

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

WO 2020/066909 A1 (TORAY IND INC)
2 avril 2020 (2020-04-02)

CN 109 273 684 A (BEIJING TAIFENG XIANXING NEW ENERGY TECH CO LTD ET AL.)
25 janvier 2019 (2019-01-25)

LIU JIAN ET AL: "Re-considering the LiMnFePO/C cathodes utilized in electric vehicles",
IONICS, KIEL, DE,
vol. 26, no. 7,
28 janvier 2020 (2020-01-28), pages 3215-3221, XP037161659,
ISSN: 0947-7047, DOI: 10.1007/S11581-020-03441-8
[extrait le 2020-01-28]

EP 2 309 615 A2 (SAFT GROUPE SA [FR])
13 avril 2011 (2011-04-13)

"A Basic Guide to Particle Characterization",
Malvern Instruments Worldwide - White Paper,
2 mai 2012 (2012-05-02), pages 1-26,
XP055089322,
Extrait de l'Internet:
URL:http://golik.co.il/Data/ABasicGuidtoParticleCharacterization(2)_1962085150.pdf
[extrait le 2021-11-17]

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

NEANT