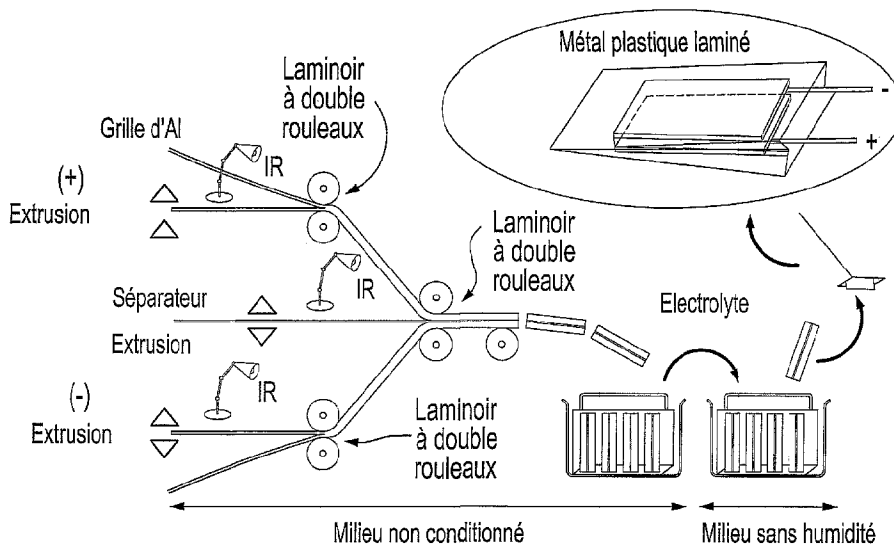




(86) Date de dépôt PCT/PCT Filing Date: 2003/11/13  
 (87) Date publication PCT/PCT Publication Date: 2004/05/27  
 (45) Date de délivrance/Issue Date: 2021/09/07  
 (85) Entrée phase nationale/National Entry: 2005/04/27  
 (86) N° demande PCT/PCT Application No.: CA 2003/001739  
 (87) N° publication PCT/PCT Publication No.: 2004/045007  
 (30) Priorité/Priority: 2002/11/13 (CA2,411,695)

(51) Cl.Int./Int.Cl. *H01M 4/1397* (2010.01),  
*H01M 4/136* (2010.01), *H01M 10/0525* (2010.01)  
 (72) Inventeurs/Inventors:  
ZAGHIB, KARIM, CA;  
ARMAND, MICHEL, CA;  
GUERFI, ABDELBAST, CA;  
PERRIER, MICHEL, CA;  
DUPUIS, ELISABETH, CA;  
CHAREST, PATRICK, CA  
 (73) Propriétaire/Owner:  
HYDRO-QUEBEC, CA  
 (74) Agent: LAVERY, DE BILLY, LLP

(54) Titre : ELECTRODE RECOUVERTE D'UN FILM OBTENU A PARTIR D'UNE SOLUTION AQUEUSE COMPORTANT UN LIANT SOLUBLE DANS L'EAU, SON PROCEDE DE FABRICATION ET SES UTILISATIONS  
 (54) Title: ELECTRODE COATED WITH A FILM OBTAINED FROM AN AQUEOUS SOLUTION COMPRISING A WATER SOLUBLE BINDER, PRODUCTION METHOD THEREOF AND USES OF SAME



(57) Abrégé/Abstract:

Procédé de préparation d'une électrode électrochimique recouverte en partie ou en totalité par un film obtenu par épandage et séchage, sur l'électrode, d'une solution aqueuse comportant un liant soluble dans l'eau. Les électrodes ainsi obtenues ont un coût de revient réduit et possèdent une porosité en surface associée à des valeurs avantageuses de résistance.

(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  
27 mai 2004 (27.05.2004)

PCT

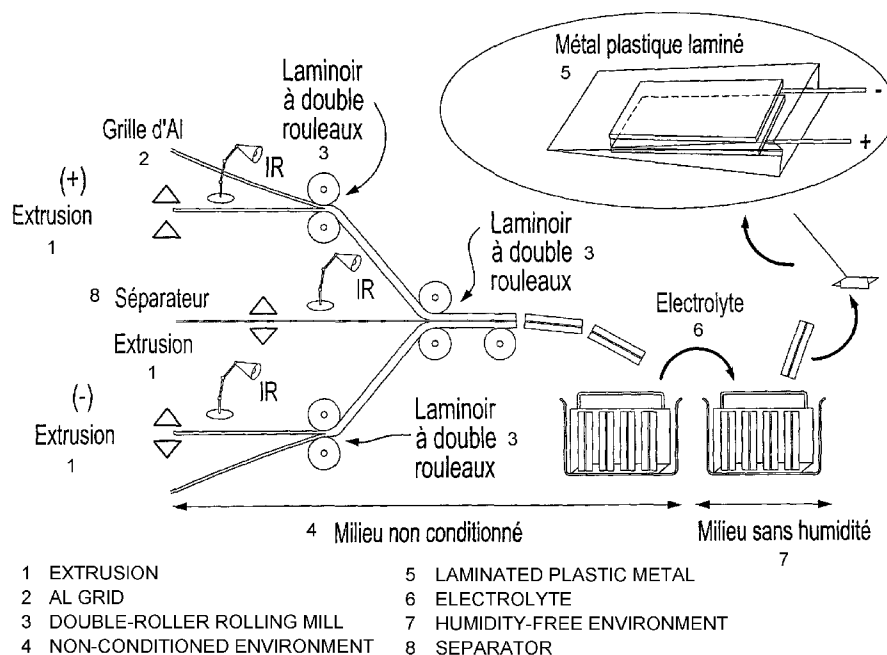
(10) Numéro de publication internationale  
**WO 2004/045007 A2**

- (51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> : H01M 4/04
- (21) Numéro de la demande internationale : PCT/CA2003/001739
- (22) Date de dépôt international : 13 novembre 2003 (13.11.2003)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité : 2,411,695 13 novembre 2002 (13.11.2002) CA
- (71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : HYDRO-QUÉBEC [CA/CA]; 85, rue Ste-Catherine ouest, Montréal, Québec H2X 3P4 (CA).
- (72) Inventeurs; et  
(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : ZAGHIB, Karim [CA/CA]; 3672, rue Belcourt, Longueuil, Québec J4M 2M7 (CA). ARMAND, Michel [CA/CA]; 2965, rue Fendall, Montréal, Québec H3T 1N2 (CA). GUERFI, Abdelbast [CA/CA]; 8655, boulevard Rivard, Brossard, Québec J4Z 1W2 (CA). PERRIER, Michel [CA/CA]; 6233, 28E avenue, Montréal, Québec HIT 3H8 (CA). DUPUIS, Elisabeth [CA/CA]; 60B, rue St-François, McMasterville, Québec J3G 1E6 (CA). CHAREST, Patrick [CA/CA]; 1662, rue Calixa-Lavallée, Sainte-Julie, Québec J3E 1P2 (CA).
- (74) Mandataire : OGILVY RENAULT; Suite 1600, 1981 McGill College Avenue, Montreal, Québec H3A 2Y3 (CA).
- (81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: ELECTRODE COATED WITH A FILM OBTAINED FROM AN AQUEOUS SOLUTION COMPRISING A WATER-SOLUBLE BINDER, PRODUCTION METHOD THEREOF AND USES OF SAME

(54) Titre : ÉLECTRODE RECOUVERTE D'UN FILM OBTENU À PARTIR D'UNE SOLUTION AQUEUSE COMPORTANT UN LIANT SOLUBLE DANS L'EAU, SON PROCÉDÉ DE FABRICATION ET SES UTILISATIONS



(57) Abstract: The invention relates to a method of preparing an electrochemical electrode which is partially or totally covered with a film that is obtained by spreading an aqueous solution comprising a water-soluble binder over the electrode and subsequently drying same. The production cost of the electrodes thus obtained is reduced and the surface porosity thereof is associated with desirable resistance values.

[Suite sur la page suivante]

WO 2004/045007 A2

**WO 2004/045007 A2**

DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) **États désignés (régional)** : brevet ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK,

TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Publiée :**

— *sans rapport de recherche internationale, sera republiée dès réception de ce rapport*

*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.*

---

(57) **Abrégé** : Procédé de préparation d'une électrode électrochimique recouverte en partie ou en totalité par un film obtenu par épandage et séchage, sur l'électrode, d'une solution aqueuse comportant un liant soluble dans l'eau. Les électrodes ainsi obtenues ont un coût de revient réduit et possèdent une porosité en surface associée à des valeurs avantageuses de résistance.

**ÉLECTRODE RECOUVERTE D'UN FILM OBTENU À PARTIR D'UNE SOLUTION  
AQUEUSE COMPORTANT UN LIANT SOLUBLE DANS L'EAU, SON PROCÉDÉ DE  
FABRICATION ET SES UTILISATIONS**

5

**DOMAINE DE L'INVENTION**

La présente invention est relative à un nouveau procédé de préparation d'électrodes électrochimiques et aux électrodes ainsi obtenues. Le procédé permet la préparation  
10 d'électrodes recouvertes en partie ou en totalité par un film obtenu par épandage et séchage, sur l'électrode, d'une solution aqueuse comportant un liant soluble dans l'eau et un matériau actif.

Un deuxième aspect de l'invention concerne les procédés de préparation de systèmes  
15 électrochimiques mettant en œuvre au moins une étape de préparation des électrodes selon (invention et les systèmes électrochimiques ainsi obtenus.

Un deuxième aspect de la présente invention est relatif à l'utilisation d'un polymère soluble dans l'eau, comme liant dans une solution aqueuse pour la préparation d'un film  
20 pour le recouvrement d'une partie ou de la totalité d'une électrode.

La présente invention met également à disposition un nouveau procédé de fabrication de batterie Li-ion Graphite naturel/électrolyte/LiFePO<sub>4</sub>, soit tout liquide, tout gel ou solide.

25

**ART ANTÉRIEUR**

Le brevet américain US-A-6.280.882 décrit une composition électrolytique aprotique positionnée dans un séparateur et dans au moins une électrode composite contenant  
30 une poudre d'un matériau actif. La composition électrolytique employée comprend une première matrice polymérique constituée par un polymère et au moins une seconde matrice polymérique ainsi qu'au moins un sel alcalin de même qu'un solvant aprotique polaire. Ce procédé présente les inconvénients liés à l'utilisation des liants de type PVDF dilués dans des solvants classés comme toxiques par rapport à l'environnement.

## RÉSUMÉ DE L'INVENTION

L'invention est relative à un procédé de préparation d'une électrode recouverte au moins partiellement par un film obtenu par épandage et séchage, sur un support d'électrode, d'une solution aqueuse comprenant au moins un matériau actif, au moins un liant soluble dans l'eau et au moins un épaississant soluble dans l'eau. Le procédé outre ses avantages économiques élimine le problème environnement généré par l'utilisation de solvants organiques. Les électrodes ainsi obtenues sont performantes et sont avantageusement utilisables dans la fabrication de systèmes électrochimiques stables et à hautes performances.

Selon un aspect, l'invention se rapporte à un procédé de préparation d'une électrode partiellement recouverte d'un film. Le procédé comprend les étapes suivantes : préparation d'un matériau actif comprenant  $\text{LiFePO}_4$  enrobé de graphite et/ou carbone, l'enrobage étant effectué par mécano-fusion ou hybridation; et épandage sur un substrat conducteur d'une solution aqueuse comprenant le matériau actif, au moins un liant soluble dans l'eau et au moins un agent épaississant soluble dans l'eau.

Selon un autre aspect, l'invention se rapporte à un procédé de préparation d'une électrode au moins partiellement recouverte d'un film obtenu par épandage et séchage sur un support d'électrode, une solution aqueuse comprenant au moins un matériau actif, au moins un liant soluble dans l'eau et au moins un agent épaississant soluble dans l'eau. Dans le procédé: le matériau actif est  $\text{LiFePO}_4$  enrobé de graphite et/ou carbone; le liant est un caoutchouc naturel ou synthétique de type non-fluoré ou faiblement fluoré; et le matériau actif est préparé par mécano-fusion ou hybridation.

Selon un autre aspect, l'invention se rapporte à un procédé de préparation d'une électrode au moins partiellement recouverte d'un film obtenu par épandage et séchage sur un support d'électrode, une solution aqueuse comprenant au moins un

matériau actif, au moins un liant soluble dans l'eau et au moins un agent épaississant soluble dans l'eau. Dans le procédé: le matériau actif est  $\text{LiFePO}_4$  enrobé de graphite et carbone; le liant est un caoutchouc naturel ou synthétique de type non-fluoré ou faiblement fluoré; et le matériau actif est préparé par mécano-fusion ou hybridation.

5

Selon un autre aspect, l'invention se rapporte à un procédé de préparation d'un système électrochimique comprenant au moins une anode, au moins une cathode et au moins un séparateur, dans lequel ladite au moins une anode et/ou ladite au moins une cathode consiste en un support au moins partiellement enrobé d'un film contenant un matériau actif comprenant  $\text{LiFePO}_4$  enrobé de graphite et/ou carbone. Le procédé comprend les étapes suivantes: préparation du matériau actif par mécano-fusion ou hybridation; et épandage sur le support d'une solution aqueuse comprenant le matériau actif, au moins un liant soluble dans l'eau et au moins un agent épaississant soluble dans l'eau.

15

Selon un autre aspect, l'invention se rapporte à un procédé de préparation d'une électrode au moins partiellement enrobée d'un film obtenu par épandage et séchage sur un support électrode, d'une composition aqueuse comprenant un agent épaississant soluble dans l'eau, au moins un matériau actif, de l'eau et liant en caoutchouc. L'agent épaississant présente un poids moléculaire compris entre 27.000 et 250.000. Le matériau actif est  $\text{LiFePO}_4$  enrobé de graphite et/ou carbone.  $\text{LiFePO}_4$  est sous forme de poudre d'une taille moyenne de grains comprise entre 10 nm et 50  $\mu\text{m}$ . L'enrobage de  $\text{LiFePO}_4$  est effectué par mécano-fusion. Et l'épandage est effectué à l'air ambiante et par une méthode du Docteur Blade et/ou une méthode électrostatique.

25

Selon un autre aspect, l'invention se rapporte à une électrode consistant en un support enrobé au moins partiellement d'un film contenant un matériau actif comprenant  $\text{LiFePO}_4$  enrobé de graphite et/ou carbone. L'électrode est obtenue à partir des étapes suivantes: préparation du matériau actif par mécano-fusion ou hybridation et épandage sur un support d'une solution aqueuse comprenant

30

le matériau actif, au moins un liant soluble dans l'eau et au moins un agent épaississant.

5 Selon un autre aspect, l'invention se rapporte à un système électrochimique comprenant une électrode consistant en un support enrobé au moins partiellement d'un film contenant un matériau actif comprenant  $\text{LiFePO}_4$  enrobé de graphite et/ou carbone. L'électrode est obtenue à partir des étapes suivantes: préparation du matériau actif par mécano-fusion ou hybridation et épandage sur un support d'une solution aqueuse comprenant le matériau actif, au moins un liant soluble dans l'eau  
10 et au moins un agent épaississant.

Selon un autre aspect, l'invention se rapporte à un procédé pour la préparation d'un séparateur électrochimique. Le procédé comprend une étape d'épandage sur un support d'une solution aqueuse, au moins un liant soluble dans l'eau et au moins un  
15 agent épaississant soluble dans l'eau. La solution aqueuse ne contient pas de matériau actif ni de carbone, ou de très faibles quantités de ceux-ci. Et le support comprend au moins un métal.

Selon un autre aspect, l'invention se rapporte à une électrode consistant en un support enrobé au moins partiellement d'un film contenant un matériau actif  
20 comprenant  $\text{LiFePO}_4$  enrobé de graphite et/ou carbone. L'électrode est obtenue par les étapes suivantes: préparation du matériau actif par mécano-fusion ou hybridation; et épandage sur un support d'une solution aqueuse comprenant le matériau actif, au moins un liant soluble dans l'eau et au moins un agent épaississant  
25 soluble dans l'eau. Ledit au moins liant soluble dans l'eau est non-fluoré.

Selon un autre aspect, l'invention se rapporte à un système électrochimique comprenant une électrode consistant en un support enrobé au moins partiellement d'un film contenant un matériau actif comprenant  $\text{LiFePO}_4$  enrobé de graphite et/ou  
30 carbone. L'électrode est obtenue par les étapes suivantes: préparation du matériau actif par mécano-fusion ou hybridation; et épandage sur un support d'une solution

aqueuse comprenant le matériau actif, au moins un liant soluble dans l'eau et au moins un agent épaississant soluble dans l'eau. Ledit au moins liant soluble dans l'eau est non-fluoré.

- 5 Selon un autre aspect, l'invention se rapporte à un procédé de préparation d'un séparateur électrochimique. Le procédé comprend les étapes suivantes: épandage sur un support d'une solution aqueuse, au moins liant soluble dans l'eau et au moins un agent épaississant soluble dans l'eau. Ledit au moins un liant soluble dans l'eau est non-fluoré. La solution aqueuse ne contient ni matériau actif ni carbone, ou de de  
10 très faibles quantités de ceux-ci. Et le support comprend au moins un métal.

### **BRÈVE DESCRIPTION DES DESSINS**

15 **La Figure 1** représente de façon schématique un procédé selon un mode de réalisation de l'invention pour la préparation de batteries lithium ions par extrusion.

**La Figure 2** représente en coupe elliptique des éléments d'une batterie lithium Ion selon l'invention.

20 **La Figure 3** représente une structure bi-cellules pour les cellules polymères.

**La Figure 4** représente schématiquement une enveloppe métal plastique sans couche de protection de HF pour les batteries non polymère.

25 **La Figure 5** représente la courbe charge-décharge d'une anode Graphite/Celgard (EC-DMC-LiBF<sub>4</sub>)Li préparé avec un liant soluble dans l'eau.

**La Figure 6** représente la courbe de charge - décharge de la cathode LiFePO<sub>4</sub>/Celgard (EC-PC-DMC-LiBF<sub>4</sub>)Li préparé avec un liant soluble dans l'eau.

**DESCRIPTION DÉTAILLÉE DE L'INVENTION**

Dans le cadre de la présente invention on entend par liant tout composé chimique dont la fonction est de relier les particules actives entre elles afin d'avoir un réseau chimique ou électrochimique favorable à la conduction.

5

Dans le cadre de la présente invention on entend par épaississant tout composé chimique ayant la capacité d'augmenter la viscosité et la mouillabilité de particules hydrophobes présentes dans les solutions concernées.

10

**Un premier objet** de la présente invention est constitué par un procédé de préparation d'une électrode recouverte au moins partiellement par un film obtenu par épandage et séchage, sur un support d'électrode, d'une solution aqueuse comprenant au moins un matériau actif c'est-à-dire chimiquement et/ou électrochimiquement actif, au moins un liant soluble dans l'eau et au moins un épaississant soluble dans l'eau.

15

L'épandage se fait avantageusement par les techniques traditionnelles décrites notamment dans Coating Technology Handbook by Satas Armek 1991, partie II, Coating and Processing Technics pages 103 à 321. Le séchage du film épandu sur l'électrode se fait avantageusement pendant une durée comprise entre 1 et 2 heures et à une température préférentiellement comprise entre 80 et 130°Celsius.

20

Le matériau actif utilisé est avantageusement choisi dans le groupe constitué par:

- les oxydes métalliques;
- les céramiques;
- les carbones et les graphites naturels ou synthétiques;
- les métaux;
- les matériaux semi-conducteurs; et
- les mélanges d'au moins deux de ces derniers.

25

Selon un autre mode avantageux de réalisation, l'oxyde métallique est choisi dans le groupe constitué par  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{LiCoO}_2$  et  $\text{LiNiO}_2$ . Les carbones quant à eux peuvent être choisis dans le groupe des carbones à haute surface, des graphites, des fibres de carbone et des coques. Les métaux avantageusement retenus sont choisis dans le groupe constitué par Ag, Sn et Cu. Parmi les matériaux semi-conducteur le silicium donne des résultats particulièrement intéressants.

30

Le matériau chimiquement et/ou électrochimiquement actif utilisé est généralement sous la forme de poudre d'une taille moyenne de grains comprise entre 10 nanomètres et 10 millimètres et d'une dispersion granulométrique relativement faible correspondant avantageusement à un écart  $D_{50}-D_{10}=30$  et à un écart  $D_{90}-D_{50}=30$ .

5

Selon un mode préférentiel, notamment pour la préparation d'électrodes pour des batteries de type automobile, la poudre retenue présente une dispersion granulométrie comprise entre 200 nanomètres et 25 micromètres.

10 Le liant et l'épaississant retenus sont généralement pour au moins 20 % solubles dans l'eau lorsqu'on les introduits, 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 moins 90 %.

15 L'épaississant soluble dans l'eau 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 un poids moléculaire compris entre 27.000 et 250.000.

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

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

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

30 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

Parmi les caoutchoucs ceux de type synthétique 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.

Les caoutchoucs solubles utilisés, et notamment ceux de la famille du SBR se présentent de  
5 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  
10 épaississants de type Cellogen<sup>®</sup> connus sous les abréviations EP et/ou 3H.

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  
15 et 10 %, dans la solution aqueuse.

Une solution aqueuse adéquatement utilisée pour l'épandage sur un support d'anode peut être  
formulée comme suit, les pourcentages étant formulés en poids:

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

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

- 25 - au moins 64 % de  $\text{LiFePO}_4$ ; 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.

30 Lors de la mise en œuvre du procédé on assèche l'électrode en éliminant, de préférence, au moins 95 % de 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  $\text{H}_2\text{O}$  présentes à la surface de l'électrode, après le recouvrement de cette  
35 dernière par la solution aqueuse, sont éliminées par voie thermique en ligne du procédé EXT,

DBH et/ou DB ou par Infrarouge à une température avantageusement comprise entre 80 et 130° Celsius pour une durée comprise entre 1 et 12 heures.

On sèche avantageusement le film jusqu'à ce que la teneur en eau résiduelle soit inférieure à  
5 2.000 ppm et de préférence inférieure à 50 ppm.

On applique avantageusement ce procédé aux électrodes de type non salé. C'est à dire aux électrodes de l'invention constituées d'un matériau actif, de carbone et d'un épaississant et/ou d'un liant.

10

Le procédé est habituellement réalisé à température et à pression ambiantes. Une atmosphère inerte peut être utilisée, ainsi qu'un vide partiel pendant l'étape de séchage. Du fait que l'on n'utilise pas de solvant organiques, le procédé par extrusion revêt une importance particulière. En effet les risques inhérents à l'emploi de solvant, notamment les risque d'explosion sont écartés et  
15 l'on peut travailler, par exemple dans le cadre d'une réalisation par extrusion, dans des conditions plus énergétiques, notamment à une vitesse d'extrusion pouvant être jusqu'à 20 % supérieure.

Pour la fabrication d'électrodes négatives selon l'invention, le matériau électrochimiquement actif utilisé peut être choisi dans le groupe constitué par les poudres de type graphite, d'alliage de  
20 Sn, de Si, de  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , de  $\text{WO}_2$  et des mélanges obtenus à partir d'au moins deux de ces poudres. À titre d'exemple, de telles poudres, on peut citer celles constituées de particules ayant un noyau de graphite ellipsoïdal enrobé par des particules de graphite d'une forme prismatique. L'enrobage du graphite ellipsoïdal par le graphite prismatique peut être obtenu par mécano-fusion et/ou par hybridisation.

25

Lorsque l'on souhaite préparer une électrode positive, le matériau électrochimiquement actif est préférentiellement choisi parmi les poudres de  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiNiO}_2$ ,  $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{-O}_4$ ,  $\text{LiNi}_{0.5}\text{-Mn}_{0.5}\text{O}_2$ ,  $\text{LiFePO}_4$  enrobé de graphite et de carbone et les mélanges d'au moins deux de ces dernières.

30 On obtient ainsi par exemple des électrodes de type  $\text{LiFePO}_4$  enrobé de graphite et/ou de carbone. L'enrobage du  $\text{LiFePO}_4$  par le carbone et/ou par le graphite est habituellement assuré par mécano-fusion et/ou par hybridisation.

La surface spécifique du carbone présent dans l'enrobage peut largement varier, celle mesurée  
35 par BET, a été identifiée comme étant dans la plupart des cas supérieure ou égale à  $50 \text{ m}^2/\text{g}$ .

Ce procédé permet également la préparation d'un séparateur électrochimique recouvert au moins partiellement, par un film de type polymère, de préférence de type SBR soluble dans l'eau.

5 Un tel procédé de préparation d'un séparateur électrochimique est conforme aux procédés de préparation d'électrodes précédemment définis, à la différence que la solution aqueuse polymérique utilisée ne contient pas de matériaux actifs ni de carbone ou que de très faibles quantités de ces derniers. En effet, le séparateur sert au transport ionique entre l'anode et la cathode, il n'est pas conducteur électroniquement.

10 **Un deuxième objet** de la présente invention est constituée par une électrode constituée d'un support recouvert au moins en partie d'un film contenant un matériau actif, l'électrode étant obtenue par mise en œuvre d'un des procédé selon le premier objet précédemment défini. Ces électrodes présentent la caractéristique selon laquelle le liant est, après séchage de la solution aqueuse utilisée pour former le film d'épandage, arraché au support.

15

Dans le cas d'une cathode le support d'électrode est avantageusement constitué au moins en partie par du stainless, de l'aluminium, de cuivre, de carbone, du métal-plastique ou par un mélange d'au moins deux de ces matériaux.

20 Pour une anode, le support d'électrode est avantageusement constitué au moins en partie par du cuivre, du métal-plastique, ou par un mélange de ces derniers.

Les électrodes de l'invention présentent avantageusement au moins une des propriétés suivantes:

- 25 - une stabilité au stockage de préférence supérieure à 1 an, en présence d'un taux d'humidité supérieur à 50 % et en présence de températures supérieures à 20° Celsius;
- une épaisseur lorsque le film est à base de graphite qui est de préférence comprise entre 10 et 100µm, plus préférablement encore comprise entre 20 et 45µm et selon le mode le plus avantageux le film a une épaisseur d'environ 45µm;
- 30 - une épaisseur lorsque le film est à base de fer et/ou de phosphate comprise entre 20 et 200µm, plus préférentiellement encore entre 20 et 110µm, le mode le plus avantageux est celui dans lequel le film a une épaisseur d'environ 90 µm;
- des performances électrochimiques comparables à celles des électrodes correspondantes obtenues avec le même matériau actif mais en utilisant une solution d'un solvant organique;

- un film d'électrode caractérisé par le fait que des particules de caoutchouc sont directement attachées au support d'électrode; et
- une porosité du film qui recouvre une ou plusieurs des électrodes, mesurée selon la méthode de mesure des épaisseurs, qui est comprise entre 10 et 90 %, de préférence comprise entre 30 et 40 %.

5

**Un troisième objet** est constitué par un procédé de préparation d'un système électrochimique par assemblage de ses éléments constitutifs comportant au moins une anode, au moins une cathode et au moins un séparateur, dans lequel au moins une anode et/ou au moins une cathode a été obtenue par un procédé selon le premier objet de l'invention ou telle que définie dans le second objet de l'invention.

10

Ce procédé est avantageusement utilisé pour la préparation d'une batterie dans laquelle le séparateur est poreux. Le séparateur est par exemple de type Polypropylène ou Polyéthylène ou de type mélange (PP, PE) et obtenu par extrusion et/ou de type gel.

15

Le séparateur est préférentiellement obtenu à partir de matériaux polymériques de type:

- polyester;
- poly(vinylidènefluoride), aussi appelés (PVDF), de formule chimique  $(\text{CH}_2\text{-CF}_2)_n$ , avec n variant de préférence entre 1.000 et 4.000, de préférence tels que n est voisin de 150, parmi ces polymères ceux ayant un poids moléculaire moyen compris entre 10.000 et 1 million, plus préférentiellement encore ceux ayant un poids moléculaire moyen compris entre 100.000 et 250.000 sont d'un intérêt particulier;
- les copolymères poly(vinylidène fluoro-co-hexafluoropropène), de formule  $[(\text{CH}_2\text{-CF}_2)_x(\text{CF}_2\text{-CF}(\text{CF}_3))_{1-x}]_n$  aussi appelés (PVDF-HFP), avec n variant de 1.000 à 4.000, de préférence n varie de 2.000 à 3.000, plus préférentiellement encore avec n voisin de 150 et x varie de préférence entre 0,12 et 0,5, parmi ces polymères ceux ayant un poids moléculaire moyen compris entre 10.000 et 1 million, plus préférentiellement encore ceux ayant un poids moléculaire moyen compris entre 100.000 et 250.000 présentant un intérêt particulier.
- les poly(tetrafluoroéthylène), aussi appelés (PTFE), de formule chimique  $(\text{CF}_2\text{-CF}_2)_n$ , avec n variant de 5 à 20.000, de préférence avec n variant de 50 à 10.000, parmi ces polymères ceux ayant un poids moléculaire moyen compris entre 500 et 5 millions, plus

20

25

30

préférentiellement encore ceux ayant un poids moléculaire moyen compris entre 5.000 et 1.000.000, de préférence d'environ 200.000 sont d'un intérêt particulier.

- 5 - les poly(éthylène-co-propylène-co-5-méthylène-2-norbornène) ou les copolymères éthylène propylène-diène, aussi appelés EPDM, préférentiellement ceux ayant un poids moléculaire moyen compris entre 10.000 et 250.000, de préférence compris entre 20.000 et 100.000;
- 10 - les poly(méthylmétacrylate) aussi appelés (PMMA), de formule  $[(CH_2-C(CH_3)(CO_2CH_3))_n]$ , avec n variant de préférence entre 100 et 10.000, plus préférentiellement encore avec n variant de 500 à 5.000, parmi ces polymères ceux ayant un poids moléculaire moyen compris entre 10.000 et 1 million, de préférence ceux ayant un poids moléculaire moyen compris entre 50.000 et 500.000; présentent un intérêt particulier; et
- 15 - les mélanges d'au moins deux de ces derniers.

La préparation de ce type de séparateur se fait avantageusement par mise en œuvre des techniques décrites dans Coating Technology Handbook by Satas Armek 1991, partie II, pages 103 à 321, Coating and Processing Techniques.

20 À titre d'exemple de séparateurs connus on peut citer ceux de type polyether copolymère PEO-PPO, ceux de type polyether à 3 branches comme défini par exemple dans le brevet US-A-6.190.804 ou ceux de type polymères à 4 branches comme défini dans le brevet US-A-6.280.882.

25 Des résultats particulièrement intéressants ont été obtenus par utilisation d'un séparateur obtenu à partir du polyether à 4 branches fabriqué par la société DKS Japon et commercialisé sous la marque ELEXCEL® ERMI.

30 Un quatrième objet de la présente invention est constitué par les systèmes électrochimiques susceptibles d'être obtenus par un procédé selon le troisième objet de la présente invention, ainsi que par ceux comprenant au moins une électrode obtenue par mise en œuvre d'un procédé selon le premier objet de la présente invention.

Dans de tels systèmes une des originalités réside dans le fait que la solution polymère a séché à la surface du support de l'électrode et qu'il en résulte, par exemple dans le cas de solutions aqueuses de SBR, un attachement du SBR à la surface du support d'électrode.

- 5 Dans de tels systèmes, le séparateur peut être de type électrolyte gel, solide ou liquide et il est avantageusement de type gel.

Selon un mode avantageux de réalisation, l'électrolyte comporte au moins un sel et au moins un solvant.

10

La concentration molaire en sel, dans l'électrolyte, est alors de préférence inférieure ou égale à 1 et la concentration molaire en solvant est quant à elle avantageusement supérieure ou égale à 1.

- 15 Le sel utilisé est de préférence un sel de la famille des imides, de type  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiBOB}$ ,  $\text{LiTFSI}$  ou  $\text{LiFSI}$  ou de type leurs mélanges tels que le mélange de  $\text{LiBOB}$  et de  $\text{LiFSI}$ .

Les solvants retenus possèdent, de préférence, un point d'ébullition élevé qui est supérieur à 100 °Celsius. On peut ainsi citer à titre de tels solvants ceux de type  $\gamma\text{BL}$ ,  $\text{TESA}$ , ou  $\text{TESA}$  modifié, ou les mélanges d'au moins deux de ces derniers.

20

Les solvants EC (Éthylène carbonate) et PC (Propylène carbonate) sont habituellement utilisés pour la formation du film de passivation dans le cas des anodes à base de carbone, et le solvant PC pour réaliser des applications à basse température.

- 25 Dans de tels systèmes, l'électrolyte pour la batterie tout gel est avantageusement obtenue à partir d'un précurseur composé de a) un polymère + b) un électrolyte liquide.

- 30 La teneur en a) peut varier de 1 à 99 %, de préférence cette teneur varie de 5 à 25 %; et la teneur en b) peut varier de 1 à 99 %, de préférence cette teneur varie de 75 à 95 % et les teneurs a et b vérifient alors la relation  $(a) + (b) = 100 \%$ , les % étant exprimés en poids.

Selon un autre mode avantageux de réalisation, le thermo-initiateur est ajouté dans des quantités qui sont proportionnelles au poids total a) + b), soit de préférence à des teneurs comprises 100 et 5.000 ppm, plus préférentiellement encore à des teneurs comprises entre 500 et 1000 ppm.

35

La composition du polymère est préférentiellement faible soit d'environ 5 % d'un polyether à 4 branches, de préférence de type ELECEL<sup>®</sup> et d'environ 95 % de l'électrolyte de composition (1.5 LiTFSI + EC + PC + TESA +  $\gamma$ BL (1 : 1 : 1 : 2)).

- 5 La concentration en sel de lithium est quant à elle avantageusement supérieure ou égale à 1 M (1 molaire) pour les gels et la concentration en sel de lithium est inférieure ou égale à 1 M (1 molaire) dans l'électrolyte liquide.

10 Parmi ces systèmes électrochimiques, on mentionne avantageusement ceux comportant au moins une anode, au moins une cathode et au moins un séparateur et dans lesquels au moins deux, et de préférence au moins trois des éléments constitutifs du système ont été préparés par mise en œuvre de l'un quelconque des procédés selon le premier objet de l'invention.

15 De même les systèmes électrochimiques dans lesquels les éléments constitutifs ont été préparés substantiellement, sans utilisation de solvants organiques, sont particulièrement intéressants et ceux obtenus sans aucun solvant organique préférés.

20 **Un cinquième objet** de la présente invention est relatif à l'utilisation d'un polymère soluble dans l'eau, de préférence d'un polymère de type Styrene Butadiene Rubber, plus préférentiellement encore un SBR commercialisé par la société NIPPON ZEON'S BINDER BATTERY GRADE (BM-400B) comme liant dans une solution aqueuse pour la préparation d'un film pour le recouvrement d'une partie ou de la totalité d'un support d'électrode.

25 Cette utilisation présente l'avantage de pouvoir être mise en œuvre, sans aucune formation de HF, du fait notamment de l'utilisation d'un sel d'imide en lieu et place de LiPF<sub>6</sub> qui se trouve dans les batteries commerciales.

30 La préparation du film se fait alors par réticulation de la solution polymérique recouvrant l'électrode par exemple par radiation thermique après que l'électrode ait été placée dans la batterie et la batterie scellée.

La solution polymérique est habituellement sélectionnée de façon à ce que la température de polymérisation se situe entre 40 et 80°Celsius et de façon à ce que la réticulation de la solution polymérique soit réalisée par Infra Rouge.

35

Le temps de réticulation du polymère se situe avantageusement entre 5 minutes et 2 heures.

À titre d'exemple, la polymérisation est réalisée à environ 80°Celsius et pendant environ 10 minutes.

5

L'utilisation selon l'invention est particulièrement adaptée pour la fabrication de batteries de type flexible tel que celles de type métal plastique multicouches.

10

Cette utilisation permet de réduire les coûts de fabrication notamment du fait qu'il n'y a plus de nécessité d'avoir une couche de protection contre HF et du fait que les coûts relatifs aux solvants organiques sont éliminés.

15

Une autre application particulièrement intéressante réside dans la préparation de super condensateurs de préférence dans la préparation des supercondensateurs de type hybride ainsi que dans la préparation de cathode à partir d'un support de type aluminium de préférence de type métal étiré EXMET®.

20

Une autre variante intéressante réside dans l'utilisation dans la préparation d'anodes dans lesquels le support de l'anode est de type cuivre, de préférence EXMET, lorsque le voltage moyen est inférieur ou égal à 1,6 Volts et le support de la cathode est en aluminium lorsque le voltage moyen est supérieur à 1,6 Volts.

#### **DESCRIPTION DE MODES PRÉFÉRENTIELS DE RÉALISATION DE L'INVENTION**

25

De façon générale, lors de la mise en œuvre des procédés selon l'invention, les techniques dites à haute vitesse tel que l'extrusion ou l'épandage vertical sur EXMET peuvent être utilisées, cependant l'extrusion est le procédé recommandé.

30

Le liant sans fluor est dissout dans l'eau ce qui facilite le procédé d'extrusion et augmente la vitesse des procédés.

35

La présence du graphite dans l'anode et dans la cathode joue le rôle de lubrifiant et permet, notamment, lors de la mise en œuvre de l'extrusion, d'homogénéiser l'épaisseur de l'électrode et de diminuer sa résistance en contrôlant la porosité.

Le solvant utilisé, que ce soit dans le cas de l'anode ou dans celui de la cathode est l'eau, ce qui rend le procédé sécuritaire, respectueux de l'environnemental et peu coûteux. L'utilisation d'un sel de type Imide (sans formation de HF) assure la bonne conductivité de l'électrolyte et  
5 augmente la sécurité de la batterie.

Le nouveau procédé selon l'invention est applicable notamment à la production de batteries Li-ion peu coûteuses et sécuritaires. De telles batteries comportent au moins les 4 parties suivantes: une anode; une cathode; un séparateur; un électrolyte

10

### **EXEMPLES**

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

#### 15 **1. Utilisation du procédé pour la préparation d'une anode**

L'anode est formée de particules sphériques de graphite ayant une taille moyenne de 20  $\mu\text{m}$ , enrobées avec 1 % de particules d'un graphite prismatique d'une taille de 4  $\mu\text{m}$ , le mélange est assuré par Mécano-fusion ou par Hybridisation. Ainsi 95 % de graphite est mélangé à 5 % d'un  
20 SBR tel que le (NIPPON ZEON'S BINDER BATTERY GRADE (BM-400B)) qui sert comme liant, ce dernier étant mis en solution dans l'eau.

Une concentration optimum est choisie pour l'extrusion ou l'épandage sur le cuivre (de préférence sur du métal étiré dit EXMET).

25

Le graphite sphérique est choisi à cause de la rapidité de la diffusion du lithium à sa surface et de sa capacité réversible de l'ordre de 370 mAh/g. Le carbone prismatique est quant à lui choisi comme pont de conductivité entre les particules sphériques, ce qui diminue la résistance de l'électrode, l'autre rôle du graphite prismatique (lié à la présence de surfaces basales) est  
30 d'assurer la lubrification de l'électrode; en particulier lors de l'extrusion ou de l'épandage, ce qui a pour effet d'homogénéiser l'épaisseur et la porosité de l'électrode. Le séchage « onLine » par infrarouge simplifié la machinerie et le procédé.

Le chauffage sert aussi à éliminer les traces d'eau (H<sub>2</sub>O). Le fait que l'électrode ne soit pas salée (pas de sel) permet d'améliorer les performances électrochimiques de la batterie pour sans qu'il y ait formation de HF).

5 L'autre avantage associé à cette électrode est l'emploi d'un liant non fluoré, ce qui permet d'éliminer toute réaction avec l'électrolyte ou toute réaction parasite avec formation de HF. Ceci influence le choix du matériau multicouches, du métal plastique qui sert comme boîtier de la batterie et permet d'éviter l'emploi d'une couche protectrice contre HF, ceci limite d'autant les coûts de fabrication.

10

Dans ce procédé, le solvant de départ est l'eau, ceci est bénéfique pour l'environnement et ne demande aucune installation spéciale (comme une chambre anhydre pour la récupération du solvant avec des précautions spéciales).

## 15 **2. Utilisation du procédé pour la préparation de la cathode**

La cathode est constituée de préférence de LiFePO<sub>4</sub> (origine Phostech Inc.). LiFePO<sub>4</sub> est enrobé par 3 % de Noir de Ketjen et par 3 % de graphite naturel ou artificiel. Le procédé d'enrobage est assuré par mécano-fusion ou par hybridisation.

20

Le noir de Ketjen sert à constituer le réseau de conductivité électronique dans l'électrode. Le graphite joue un double rôle, il assure d'abord un pont de jonction entre le LiFePO<sub>4</sub> et le noir Ketjen, ce qui amène une basse résistance de l'électrode. Le graphite assure également un rôle de lubrifiant ce qui facilite l'épandage, en particulier par extrusion, en donnant une bonne  
25 uniformité et une porosité contrôlée de l'électrode.

Le composé LiFePO<sub>4</sub>/carbone (noir de Ketjen)/graphite est mélangé avec 5 % de liant SBR; de (NIPPON ZEON'S BINDER BATTERY GRADE(BM-400B)) mis en solution dissous dans l'eau.

30

L'épandage du composite est assuré par extrusion ou par Doctor Blade (horizontal ou vertical), de préférence par Extrusion, le séchage est assuré comme dans le cas de la préparation de l'anode décrite dans la partie 1, qui met en œuvre de l'Infrarouge.

Le procédé mis en œuvre pour la préparation de la cathode est similaire à celui utilisé pour la préparation de l'anode.

Il nécessite l'utilisation :

- 5 - de H<sub>2</sub>O comme solvant;
- d'un graphite lubrifiant et conducteur;
- d'Infra-Rouge comme moyen de séchage; et
- d'un liant sans fluor de type SBR; (NIPPON ZEON'S BINDER BATTERY GRADE(BM-400B)).

10 Il permet d'éviter l'utilisation:

- d'un sel;
- d'une chambre anhydre; et
- de précautions spéciales.

15 Le LiFePO<sub>4</sub> est complètement chargé à 3,8 Volts, sans pour autant décomposer le SBR de (NIPPON ZEON'S BINDER BATTERY GRADE(BM-400B)). L'utilisation du sel de type Imide n'affecte pas la corrosion des collecteurs d'aluminium, de préférence de type EXMET ce qui est avantageux pour la densité d'énergie de la batterie.

### 3. Procédé de préparation d'un séparateur

20

#### a. Séparateur pour Liquide et Gel Électrolyte

Le séparateur est de préférence de type PP (Poly Propylène) ou PE (Poly Ethylène) ou leur mélange. Il est obtenu de préférence par extrusion. La porosité de ce séparateur est d'environ de 30 à 50 %, ce qui donne plus de place pour l'électrolyte en particulier pour le gel. Cette  
25 membrane est appelée « Free Solvent » (Solvant Libre). Le séparateur est réticulé par chauffage thermique UV, E-Beam, ou IR (thermique). La réticulation est réalisée de préférence par IR sur une ligne de protection.

#### b. Séparateur Polymère

30

L'utilisation de ce séparateur dans la batterie limite encore plus l'utilisation de PP ou de PE. L'avantage de polymère comme séparateur est d'ordre sécuritaire, puisqu'il forme un gel physique et chimique avec l'électrolyte.

Le séparateur est formé de préférence d'un polyether de type co-polymère PEO-PPO (Poly Ethylène-Oxyde-Poly-Propylène Oxyde) de type 3 branches ou 4 branches, de préférence d'un polyether 4 branches (commercialisé par DKS sous l'appellation Elexel® 217). Ces polyethers sont pratiquement liquides à température ambiante. Leur utilisation dans le cadre du procédé d'extrusion ne demande aucun ajout de solvant, ce qui élimine le problème de nuisance à l'environnement.

La réticulation de ce type de polymère est effectuée thermiquement par E-Beam- IR ou UV.

#### 4. Montage d'une batterie Li-ion (Figs 1-4)

10

##### a. Tout liquide

Les 3 films anode/séparateur : PP ou PE/ Cathode sont enroulés ensemble selon la capacité désirée (en mAh ou Ah); lors de l'enroulement, une pression de 10 PSI est appliquée. Les Tabs (connecteur de courant) de type Al et Nickel sont soudés par ultrason (ATM207), respectivement sur le collecteur Al de la cathode et le cuivre de l'anode.

15

L'enroulement des 3 films est introduit dans une pochette en métal plastique, sans le protecteur de HF.

L'injection de l'électrolyte liquide est réalisée après un vide complet de la pochette métal plastique. L'électrolyte liquide est un mélange de sels et de solvants, le sel est de type Imide comme le LiTFSI et/ou le LiFSI, le solvant ou le mélange de solvant utilisé possède préférentiellement un haut point d'ébullition. À titre d'exemple de solvants utilisables dans ce contexte, on mentionne les mélanges:

25

EC +  $\gamma$ BL

EC + TESA (ou TESA modifié)

ou

PC + EC +  $\gamma$ BL

PC + EC + TESA (ou TESA modifié)

30

PC + EC +  $\gamma$ BL + TESA (ou TESA modifié)

La concentration du sel dans le cas des liquides est  $\leq 1$  M (1 molaire). Une fois que la batterie est scellée, la formation électrochimique de la batterie est réalisée par l'application

de faibles courants pour obtenir un film de passivation uniforme sur la surface de l'anode (graphite/ellipsoïde).

**b. Gel avec séparateur PP ou PE**

5 Le procédé de la partie 4b est essentiellement le même que celui décrit dans la partie 4a.

Le précurseur de l'électrolyte gel est composé de 5 % polymère (Excel) + 95 % (1.5 M LiTFSI) + EC + PC +  $\gamma$  BL 1 : 1 : 3) + 1000 PPM d'un thermo-initiateur qui est de préférence le Perkadox 16. Cette combinaison ne limite pas le choix de l'électrolyte.

10

L'électrolyte est injectée après un vide total de la pochette de la batterie, incluant les 3 films (Anode/séparateur PP/cathode).

15

Une fois la batterie scellée, le gel est obtenu par traitement thermique à 80 °Celsius, pendant 10 minutes, de préférence par IR pendant 10 minutes. Une mesure d'impédance, in-situ, suit l'évolution de la résistance de l'électrolyte. Après mise en œuvre de la polymérisation, la batterie est formée électrochimiquement, comme l'équivalent de la partie 4b. La concentration du gel est alors constante dans le séparateur, dans l'anode et dans la cathode.

20 **c. Gel avec séparateur polyether**

Les 3 films Anode/polyether/cathode sont enroulés ensemble et introduits dans une pochette de type Métal plastic. Le précurseur du gel est de même nature que le précurseur déjà décrit dans la partie 4b). Le précurseur du gel est introduit dans la pochette Métal plastique après un vide complet. La polymérisation est obtenue à 80°Celsius pendant 10 minutes ou de  
25 préférence avec IR (infra-rouge) une fois que la batterie est scellée. Une formation comme dans le cas de 4b est appliquée à la batterie. La concentration du gel dans le séparateur et les électrodes est différente.

**5. Autres technologies**

30 La mise en œuvre de ce nouveau procédé n'est pas limitée à l'utilisation du graphite comme matériau actif de l'anode ou de LiFePO<sub>4</sub> comme matériau actif de la cathode.

À titre d'exemple, on peut citer quelques anodes de type Si, Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> ou d'alliages à base de Sn ou autres pour la cathode LiCoO<sub>2</sub> ou Li Mn<sub>0.5</sub> Ni<sub>0.5</sub> O<sub>2</sub>, Li Ni<sub>x</sub>Co<sub>y</sub>Al<sub>z</sub> ou autres.

Le gel peut être également de type PVDF ou constitué par un mélange de Polyether + PVPF ou Polyether + PMMA ou autre.

Le procédé s'adapte facilement au super condensateur hybride de type:

- 5 5a)  $\text{Li}_4 \text{Ti}_5\text{O}_{12}$  /Electrolyte/carbone;
- 5b)  $\text{WO}_2$  /Electrolyte/carbone;
- 5c) Graphite /Electrolyte/carbone; et
- 5d) Si/Electrolyte/carbone ou autre combinaison.

### Exemple 1:

10

La fabrication de l'anode est réalisée en utilisant un graphite sphérique dont les particules ont une taille moyenne de 20  $\mu\text{m}$ . Ces particules ont été obtenues par Mécano-fusion (Hosokawa, Japon). 95 % de graphite est mélangé avec 8 % de STYRENE BUTADIENE RUBBER (STYRENE BUTADIENE RUBBER (SBR) ) dissous dans l'eau. Ce mélange est appliqué sur un collecteur de

15 cuivre par la méthode Doctor Blade<sup>®</sup>. L'électrode ainsi obtenue est séchée sous vide à 120°Celsius pendant 24 heures. Cette électrode est montée face à un lithium métallique et elle est séparée par le film de type Celgard (EC-DMC-LiBF<sub>4</sub>). Ainsi, une pile électrochimique de 4cm<sup>2</sup> de surface est obtenue.

20 La batterie est cyclée entre 0.0 et 2.5Volts à un régime de C/12. La Figure 5 montre le résultat du deux premiers cycles de la pile avec efficacité coulombique de 82.0% et 96.1% respectivement au premier et au second cycle.

### Exemple 2:

25

La cathode préparée contient des particules de LiFePO<sub>4</sub> (Phostech Inc.) enrobées par 3 % de Noir de Ketjen. Le procédé d'enrobage est assuré par Mécano-fusion (Hosokawa, Japon).

30 Le composé LiFePO<sub>4</sub>/carbone (noir de Ketjen) est mélangé avec 5 % STYRENE BUTADIENE RUBBER (STYRENE BUTADIENE RUBBER (SBR) ) dissous dans l'eau. Ce mélange est appliqué sur un collecteur d'aluminium par la méthode Doctor Blade<sup>™</sup>. L'électrode ainsi obtenue est séchée sous vide à 120°Celsius pendant 24 heures. L'électrode ainsi obtenue est séchée sous vide à 120°C pendant 24 heures. Cette électrode est montée face à un lithium métallique et séparée

par un film de type Celgard (EC-PC-DMC- LiBF<sub>4</sub>). Ainsi, une pile électrochimique de 4 cm<sup>2</sup> de surface est obtenue.

La batterie est cyclée entre 2,5 et 4,0Volts à un régime de C/24. La Figure 6 montre le résultat électrochimique du deux premiers cycles de la pile avec une efficacité coulombique de 90,0% et  
5 99,7% respectivement au premier et au second cycle.

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 aux dites mises en œuvre, et la présente invention vise à couvrir de telles modifications, usages ou adaptations de la présente invention  
10 suivant en général, les principes de l'invention et incluant toute variation de la présente description qui deviendra connue ou conventionnelle dans le champ d'activité dans lequel se retrouve la présente invention, et qui peut s'appliquer aux éléments essentiels mentionnés ci-haut, en accord avec la portée des revendications suivantes.

## Revendications

1. Procédé de préparation d'une cathode partiellement recouverte d'un film, comprenant les étapes suivantes:

5 a) préparation d'un matériau actif comprenant  $\text{LiFePO}_4$  enrobé de graphite, de carbone ou d'un mélange de ceux-ci, l'enrobage étant effectué par mécano-fusion ou hybridation;

b) préparation d'une solution aqueuse comprenant : le matériau actif de cathode enrobé obtenu en a); un liant soluble dans l'eau, et qui est un caoutchouc styrène butadiène (SBR), un caoutchouc butadiène-acrylonitrile (NBR), un caoutchouc butadiène-acrylonitrile hydrogéné (HNBR), un caoutchouc épichlorhydrine (CHR) ou un caoutchouc acrylate (ACM); et au moins un épaississant soluble dans l'eau, et dans la solution aqueuse : la teneur en liant est comprise entre 10 et 70%, la teneur en épaississant est comprise entre 1 et 10%, et le rapport épaississant/liant est de 10 à 70%;

15 c) épandage sur un substrat conducteur de la solution aqueuse obtenue and b); et

d) séchage du substrat conducteur afin d'obtenir la cathode au moins partiellement recouverte d'un film de matériau actif de cathode enrobé.

20 2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel l'agent épaississant est une cellulose modifiée.

3. Procédé selon la revendication 1, dans lequel l'agent épaississant est une carboxyméthylcellulose.

25

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel au moins 95% de l'eau dans la solution aqueuse est évaporé après l'épandage.

5. Procédé selon la revendication 4, dans lequel des traces de l'eau à la surface de la cathode après enrobage avec la solution aqueuse, sont enlevées par traitement thermique à la chaleur, par une méthode d'extrusion, par une méthode du Docteur Blade horizontale et/ou verticale, ou par traitement infra-rouge.

30

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans lequel la cathode est du type ne contenant pas de sel.
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, étant mis en œuvre à l'air  
5 ambiant et en utilisant une méthode d'extrusion du Docteur Blade.
8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans lequel la surface spécifique du carbone dans l'enrobage, mesurée par BET, est  $\geq 50 \text{ m}^2/\text{g}$ .
- 10 9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, dans lequel le liant est un caoutchouc naturel ou synthétique.
10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, dans lequel le liant est le styrène butadiène.  
15
11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, dans lequel le liant est le styrène butadiène, sous forme de pâte à température ambiante.
12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, dans lequel le  $\text{LiFePO}_4$   
20 est enrobé de graphite et carbone.
13. Cathode obtenue par mise en œuvre d'un procédé tel que défini à l'une quelconque des revendications 1 à 12, comprenant un collecteur de courant revêtu d'un film constitué d'un matériau actif, un liant et au moins un épaississant, ledit matériau actif  
25 constitué de particules de  $\text{LiFePO}_4$  enrobées de graphite, de carbone ou d'un mélange de ceux-ci, le liant étant un matériau non fluoré ou faiblement fluoré soluble dans l'eau, un caoutchouc styrène butadiène (SBR), un caoutchouc butadiène-acrylonitrile (NBR), un caoutchouc butadiène-acrylonitrile hydrogéné (HNBR), un caoutchouc épichlorhydrine (CHR) ou un caoutchouc acrylate (ACM) et l'épaississant  
30 étant soluble dans l'eau, et la teneur en liant étant comprise entre 10 et 70%, la teneur en épaississant étant comprise entre 1 et 10%, et le rapport épaississant/liant étant de 10 à 70%.

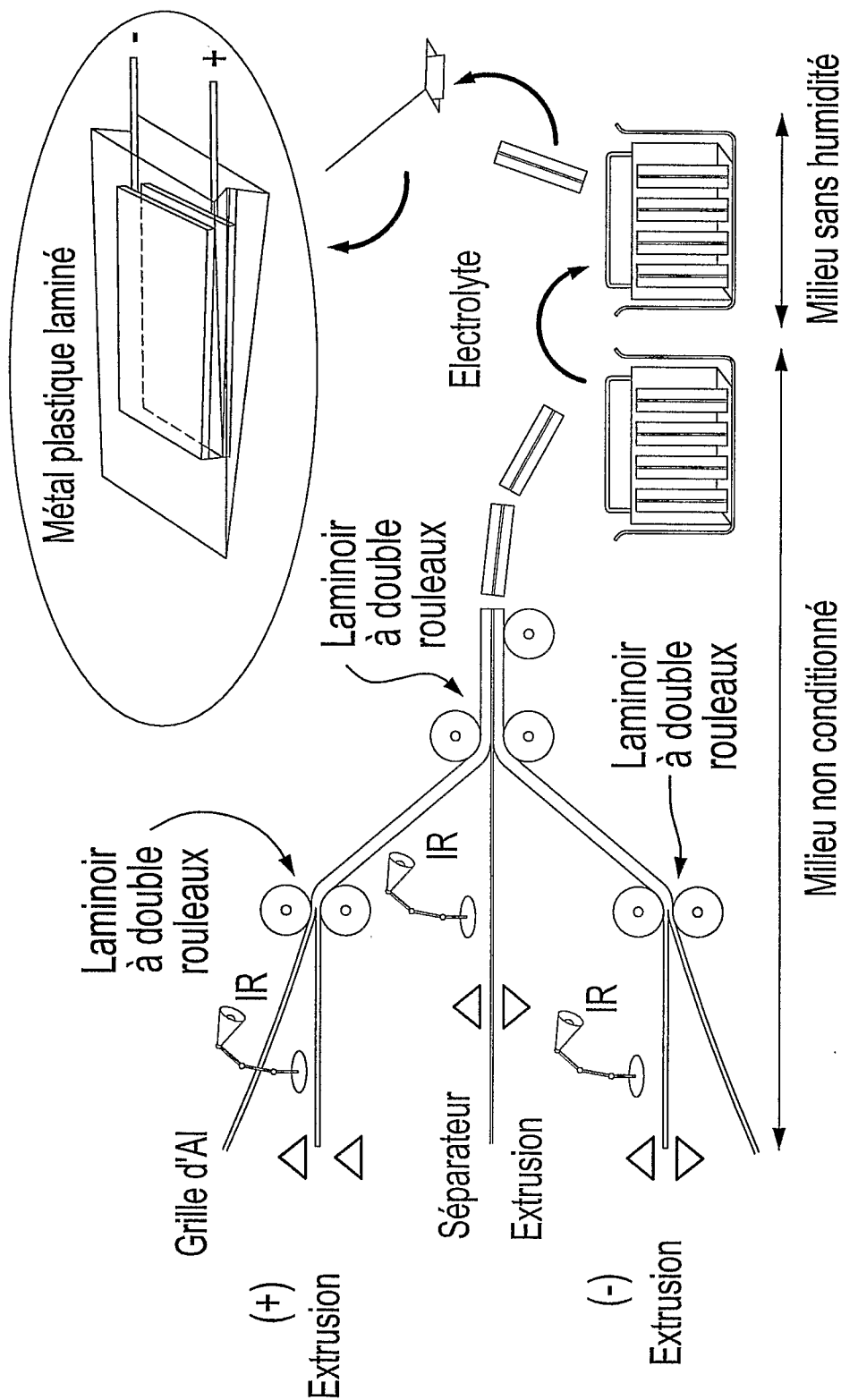
14. Cathode selon la revendication 13, dans lequel le collecteur est au moins en partie constitué d'étain, d'aluminium, de cuivre, de carbone, de métal-plastique, ou d'un mélange d'au moins deux de ceux-ci.
- 5 15. Cathode selon la revendication 13 ou 14, dans laquelle le film enrobant le collecteur présente une porosité, mesurée selon la méthode de mesure d'épaisseur, de 10 à 90%.
16. Cathode selon la revendication 15, dans lequel la porosité est entre 30 et 40%.
- 10 17. Cathode selon l'une quelconque des revendications 13 à 16, dans laquelle l'épaisseur du film de matériau actif est comprise entre 20 et 200  $\mu\text{m}$ .
18. Cathode selon l'une quelconque des revendications 13 à 17, dans laquelle le liant comporte des particules directement attachées au collecteur.
- 15 19. Système électrochimique comprenant au moins une anode, au moins une cathode et au moins un séparateur, dans lequel la cathode est une cathode telle que définie à l'une quelconque des revendications 13 à 18.
- 20 20. Système électrochimique selon la revendication 19, comprenant un électrolyte sous forme de gel.
21. Système électrochimique selon la revendication 19, constituant une batterie toute en liquide dans laquelle l'électrolyte inclut au moins un sel et au moins un solvant.
- 25 22. Système électrochimique selon la revendication 21, dans lequel une concentration molaire du sel dans l'électrolyte est inférieure ou égale à 1 et une concentration molaire du solvant est supérieure ou égale à 1.
- 30 23. Système électrochimique selon la revendication 21, dans lequel le sel est  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiBOB}$ ,  $\text{LiTFSI}$ ,  $\text{LiFSI}$  ou un mélange de ceux-ci.
24. Système électrochimique selon la revendication 21, dans lequel le solvant a une température d'ébullition élevée.

25. Système électrochimique selon la revendication 21, dans lequel le solvant a une température d'ébullition supérieure à 100°C.
- 5 26. Système électrochimique selon la revendication 21, dans lequel le solvant est gamma-butyrolactone ( $\gamma$ BL), tétraéthylsulfamide (TESA), TESA modifié, ou un mélange de ceux-ci.
- 10 27. Système électrochimique selon l'une quelconque des revendications 21 à 26, dans lequel le matériau actif de la cathode est constitué de particules de  $\text{LiFePO}_4$  enrobées d'un mélange de noir de Ketjen et de graphite.
- 15 28. Système électrochimique selon l'une quelconque des revendications 21 à 27, dans lequel le matériau actif de l'anode est choisi parmi les poudres de type graphite, d'alliage de Sn, de Si, de  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , de  $\text{WO}_2$  et des mélanges d'au moins deux de ces composants.
- 20 29. Système électrochimique selon la revendication 28, dans lequel la poudre de graphite est constituée par des particules de forme ellipsoïdale enrobées par des particules de graphite de forme prismatique.
30. Système électrochimique selon l'une quelconque des revendications 21 à 29, constituant une batterie dans laquelle le séparateur est un séparateur poreux.
- 25 31. Système électrochimique selon la revendication 30, dans lequel le séparateur est de type polypropylène (PP) ou polyéthylène (PE) ou de type mélange (PP, PE).
- 30 32. Système électrochimique selon la revendication 30, dans lequel le séparateur est de type électrolyte gel, électrolyte solide ou électrolyte liquide.

33. Système électrochimique selon la revendication 19, constituant une batterie toute en liquide dans laquelle l'électrolyte inclut au moins un sel et au moins un solvant.
34. Système électrochimique selon la revendication 33, dans lequel une concentration molaire du sel dans l'électrolyte est inférieure ou égale à 1 et une concentration molaire du solvant est supérieure ou égale à 1.
35. Système électrochimique selon la revendication 33, dans lequel le sel est  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiBOB}$ ,  $\text{LiTFSI}$ ,  $\text{LiFSI}$  ou un mélange de ceux-ci.
36. Système électrochimique selon la revendication 33, dans lequel le solvant a une température d'ébullition élevée.
37. Système électrochimique selon la revendication 36, dans lequel le solvant a une température d'ébullition supérieure à  $100^\circ\text{C}$ .
38. Système électrochimique selon la revendication 37, dans lequel le solvant est gamma-butyrolactone ( $\gamma\text{BL}$ ), tétraéthylsulfamide (TESA), TESA modifié, ou un mélange de ceux-ci.
39. Système électrochimique selon la revendication 33, dans lequel des solvants éthylène carbonate (EC) et propylène carbonate (PC) sont utilisés pour la formation d'un film de passivation dans le cas des anodes à base de carbone, et le solvant PC est utilisé pour des applications à basse température.
40. Système électrochimique selon la revendication 39, dans lequel l'électrolyte pour une batterie toute en gel est obtenu à partir d'un précurseur constitué de a) un polymère + b) un électrolyte liquide.
41. Système électrochimique selon la revendication 40, dans lequel la composition de a) varie de 1 à 99%; et la composition de b) varie de 1 à 99%; et les compositions de a) et b) respectent la relation  $a) + b) = 100\%$ , les % étant en masse.

42. Système électrochimique selon la revendication 40, dans lequel la composition du précurseur est d'environ 5% de celle d'un polyester à 4 branches, et environ 95% de celle d'un électrolyte de composition : 1.5M LiTFSI, 1M éthylène carbonate, 1M propylène carbonate, 1M tétraéthylsulfamide (TESA), 2M gamma-butyrolactone (γBL).

43. Système électrochimique selon la revendication 42, dans lequel la concentration en sel de lithium est supérieure ou égale à 1M pour les gels.



FEI - I

2/5

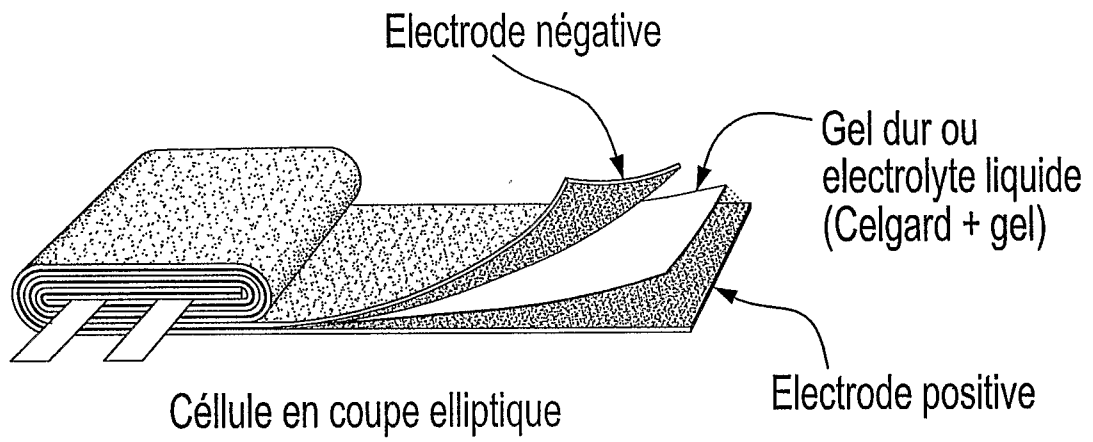


FIG. 2

3/5

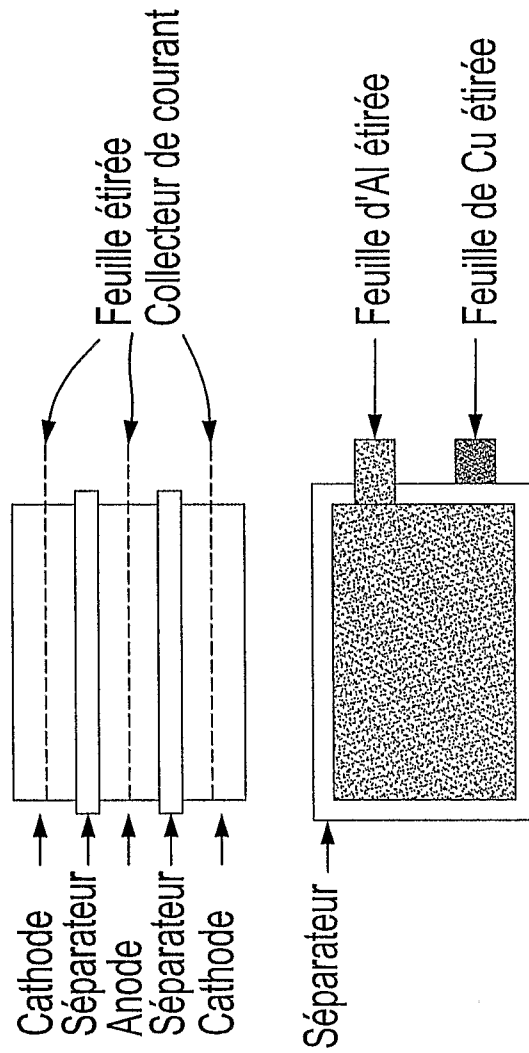


FIG. 3

4/5

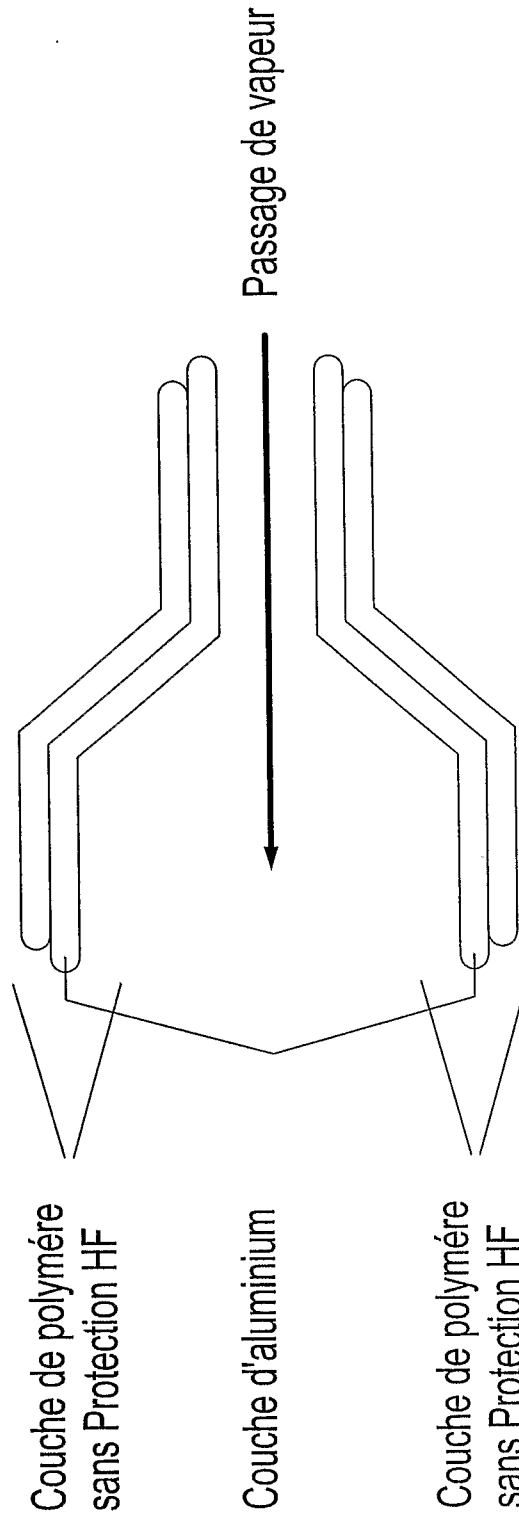


FIG. 4

5/5

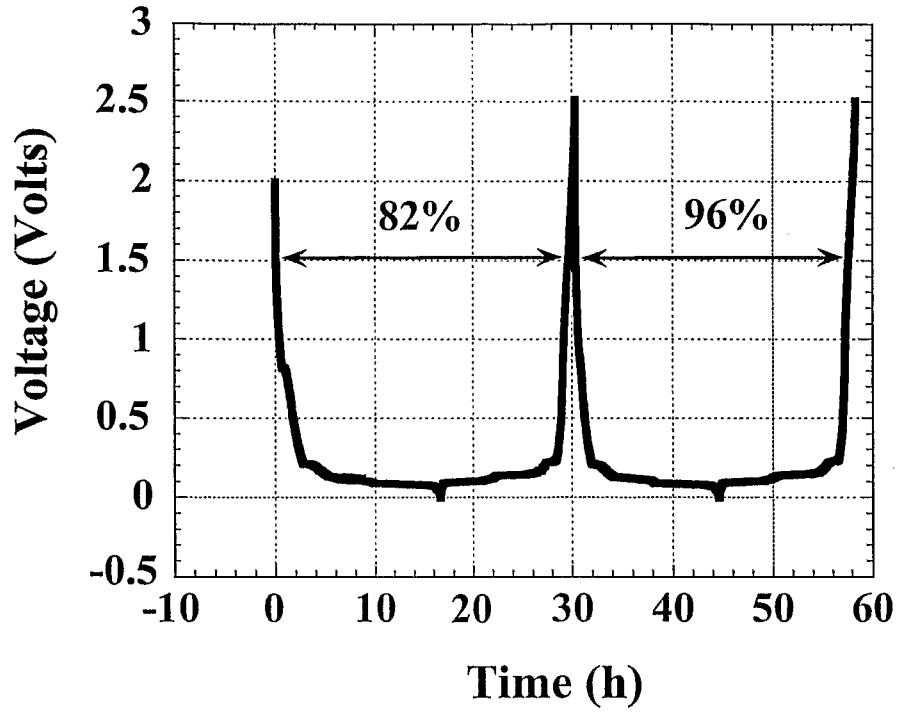


FIG 5

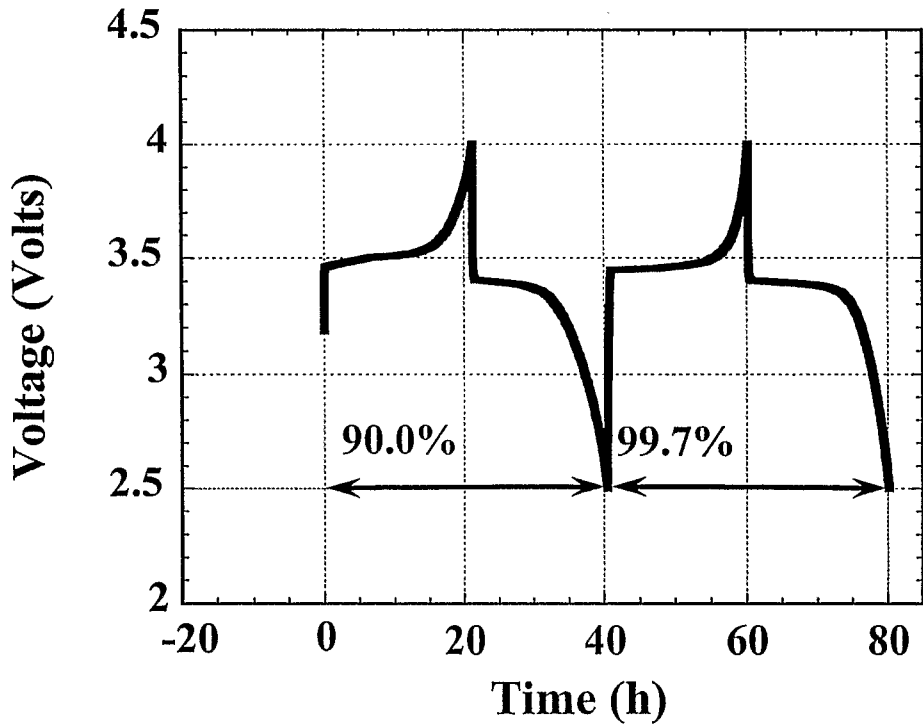


FIG 6

