

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①① N° de publication :

2 999 019

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②① N° d'enregistrement national :

12 61459

⑤① Int Cl⁸ : **H 01 M 2/16** (2013.01)

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 30.11.12.

③③ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 06.06.14 Bulletin 14/23.

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

⑥③ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : SAINT-GOBAIN CENTRE DE
RECHERCHES ET D'ETUDES EUROPEEN Société
par actions simplifiée — FR.

⑦② Inventeur(s) : LEVY CAROLINE, NAHAS NABIL et
BOUSSANT-ROUX YVES.

⑦③ Titulaire(s) : SAINT-GOBAIN CENTRE DE
RECHERCHES ET D'ETUDES EUROPEEN Société
par actions simplifiée.

⑦④ Mandataire(s) : CABINET NONY.

⑤④ UTILISATION D'UNE POUDRE A BASE DE SILICE POUR LA FABRICATION D'UN ELEMENT DE SEPARATION
D'UNE BATTERIE LITHIUM-ION.

⑤⑦ Utilisation, pour la fabrication d'un élément de sépara-
tion d'une batterie lithium-ion, d'une poudre d'oxydes céra-
miques présentant l'analyse chimique suivante, en
pourcentages sur la base de la masse des oxydes céra-
miques et pour un total de 100%:

$\text{SiO}_2 > 85\%$

$\text{Al}_2\text{O}_3 < 10\%$

$\text{ZrO}_2 < 10\%$

autres oxydes céramiques < 5%, ladite poudre d'oxydes
céramiques présentant une surface spécifique inférieure à
40 m²/g et supérieure à 5 m²/g.

FR 2 999 019 - A1



Utilisation d'une poudre à base de silice pour la fabrication d'un élément de séparation
d'une batterie lithium-ion

Domaine technique

L'invention se rapporte à une nouvelle utilisation d'une poudre à base de silice, à savoir à une utilisation pour fabriquer un élément de séparation d'une batterie lithium-ion. L'invention se rapporte également à un élément de séparation ainsi obtenu et à une batterie lithium-ion incorporant un tel élément de séparation.

Etat de la technique

Les batteries sont couramment utilisées comme sources d'énergie, notamment dans les appareils électroniques portables (téléphones, ordinateurs, appareils photo et caméras), mais aussi dans les véhicules électriques. Parmi les batteries, on peut en particulier citer les batteries lithium-ion.

Ces batteries sont généralement composées d'un électrolyte, d'une anode, d'une cathode, les deux électrodes étant séparées physiquement l'une de l'autre afin d'éviter tout court-circuit. La barrière de séparation de l'anode et de la cathode est réalisée avec un ou plusieurs éléments de séparation, classiquement un séparateur, éventuellement revêtu d'un revêtement de séparateur, ou un revêtement d'électrode appliqué sur l'une ou les deux électrodes.

La barrière de séparation doit présenter une perméabilité aux ions élevée, une bonne résistance mécanique, et une grande stabilité vis-à-vis des produits utilisés dans la batterie, en particulier l'électrolyte.

Le séparateur est en général constitué d'une ou de plusieurs couches de polymères, dont l'épaisseur totale est typiquement de quelques microns à quelques dizaines de microns. Une ou plusieurs des couches du séparateur peuvent également comprendre des particules d'un matériau inorganique, par exemple d'alumine ou de silice, comme décrit par exemple dans US 6,627,346. Ces particules inorganiques sont ajoutées soit en revêtement à la surface du séparateur, soit sous la forme de charge dans le polymère composant une ou plusieurs couches du séparateur afin notamment d'améliorer la tenue mécanique du séparateur dans des conditions de températures élevées (notamment dans le cas d'un emballage de la batterie) ou de chocs, notamment dans des batteries de large volume, composées par exemple de plusieurs cellules, ou nécessitant des densités d'énergie élevées.

Cependant, quand le séparateur comprend de la silice, sa résistance à la corrosion par l'électrolyte peut être réduite, ce qui limite la durée de vie de la batterie lithium-ion.

Il existe donc un besoin pour une batterie lithium-ion comportant un élément de séparation comportant de la silice et présentant une durée de vie supérieure.

Un objet de l'invention est de satisfaire, au moins partiellement, ce besoin.

Résumé de l'invention

5 Selon l'invention, on atteint ce but par l'utilisation, pour la fabrication d'un élément de séparation d'une batterie lithium-ion, d'une poudre d'oxydes céramiques présentant l'analyse chimique suivante, en pourcentages sur la base de la masse des oxydes céramiques et pour un total de 100% :

$\text{SiO}_2 > 85\%$

10 $\text{Al}_2\text{O}_3 < 10\%$

$\text{ZrO}_2 < 10\%$

autres oxydes céramiques $< 5\%$.

Ce procédé est remarquable en ce que ladite poudre d'oxydes présente une surface spécifique (de préférence mesurée par la méthode BET) inférieure à $40 \text{ m}^2/\text{g}$ et supérieure à $5 \text{ m}^2/\text{g}$.

15 Comme on le verra plus en détail dans la suite de la description, les inventeurs ont découvert qu'une telle poudre d'oxydes améliore la résistance à la corrosion par l'électrolyte. De plus, ils ont observé qu'une telle poudre d'oxydes améliore l'aptitude à la dispersion des oxydes dans la charge de départ et à la mise en forme de l'élément de séparation, et en particulier du séparateur.

De préférence, la poudre d'oxydes comporte encore une, et de préférence plusieurs, des caractéristiques optionnelles suivantes :

20 – La poudre d'oxydes présente de préférence une humidité, mesurée après séchage à 100°C pendant 4 heures, inférieure à 3%, inférieure à 2%, de préférence inférieure à 1,5%, de préférence inférieure à 1%, de préférence inférieure à 0,8%, de préférence inférieure à 0,5%, de préférence inférieure à 0,4%, voire inférieure à 0,3%, voire inférieure à 0,1%.

25 Avantageusement, la résistance à la corrosion en est encore améliorée.

– La poudre d'oxydes présente une teneur en $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2$ supérieure à 90%, de préférence supérieure à 93%, de préférence supérieure à 95%, de préférence supérieure à 97%, voire supérieure à 98%, en pourcentages sur la base de la masse des oxydes.

30 – La poudre d'oxydes présente une teneur en SiO_2 supérieure à 87%, de préférence supérieure à 88%, voire supérieure à 89% et/ou inférieure à 99,8%, voire inférieure à 99%, voire inférieure à 98%, voire inférieure à 95%, en pourcentages sur la base de la masse des oxydes.

- La poudre d'oxydes présente une teneur en Al_2O_3 supérieure à 0,05%, voire supérieure à 0,2%, voire supérieure à 0,5%, voire supérieure à 1%, voire supérieure à 2%, voire supérieure à 3% et/ou inférieure à 8%, de préférence inférieure à 6%, voire inférieure à 5%, en pourcentages sur la base de la masse des oxydes.
- 5 - La poudre d'oxydes présente une teneur en ZrO_2 supérieure à 0,05%, voire supérieure à 0,5%, voire supérieure à 1%, voire supérieure à 2%, voire supérieure à 3%, voire supérieure à 4% et/ou inférieure à 8%, de préférence inférieure à 6%, en pourcentages sur la base de la masse des oxydes.
- 10 - La poudre d'oxydes présente une teneur en « autres oxydes céramiques » inférieure à 4%, de préférence inférieure à 3%, de préférence inférieure à 2%, de préférence inférieure à 1%, voire inférieure à 0,5%, voire inférieure à 0,1%, en pourcentages sur la base de la masse des oxydes.
- 15 - La somme $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{O} + \text{CaO} + \text{P}_2\text{O}_5$ représente plus de 80%, voire plus de 90% desdits « autres oxydes céramiques », en pourcentages sur la base de la masse des oxydes.
- La poudre d'oxydes présente une teneur en Fe_2O_3 inférieure à 0,5%, de préférence inférieure à 0,3 %, de préférence inférieure à 0,2 voire inférieure à 0,1%, en pourcentages sur la base de la masse des oxydes.
- 20 - La poudre d'oxydes présente une teneur en P_2O_5 inférieure à 0,5%, de préférence inférieure à 0,3 %, de préférence inférieure à 0,2 voire inférieure à 0,1%, en pourcentages sur la base de la masse des oxydes.
- La poudre d'oxydes présente une teneur en fer métallique inférieure à 0,1%, voire inférieure à 0,05%, voire inférieure à 0,01%, voire inférieure à 0,001%, en pourcentages sur la base de la masse de la poudre d'oxydes.
- 25 - La poudre d'oxydes présente une teneur en carbone libre inférieure à 0,5%, de préférence inférieure à 0,1%, voire inférieure à 0,05%, en pourcentages massiques sur la base de la masse de la poudre d'oxydes.
- La poudre d'oxydes présente une teneur en carbure de silicium inférieure à 0,5%, de préférence inférieure à 0,1%, voire inférieure à 0,05%, voire inférieure à 0,01%, en pourcentages massiques sur la base de la masse de la poudre d'oxydes. La poudre d'oxydes présente une surface spécifique inférieure à $30 \text{ m}^2/\text{g}$, de préférence inférieure à $20 \text{ m}^2/\text{g}$, de préférence inférieure à $15 \text{ m}^2/\text{g}$.
- 30 - La poudre d'oxydes présente un indice de sphéricité supérieur à 0,8, de préférence supérieur à 0,85, voire supérieur à 0,9. Avantagement, la mise en œuvre de ladite poudre en est améliorée.
- 35

- Moins de 10%, de préférence moins de 5%, de préférence moins de 1%, en masse de la silice de ladite poudre d'oxydes est cristallisée, le complément se présentant sous une phase amorphe. Dans un mode de réalisation, la silice de ladite poudre d'oxydes est sensiblement en totalité sous une forme amorphe.
- 5 - La densité relative de ladite poudre d'oxydes est supérieure à 98% de la densité absolue, voire supérieure à 99%, voire supérieure à 99,5% de la densité absolue.
- La poudre d'oxydes présente un percentile $D_{99,5}$ inférieur à 10 μm , de préférence inférieur à 8 μm , de préférence inférieur à 5 μm , de préférence encore inférieur à 2 μm .
- La poudre d'oxydes présente un percentile D_{90} inférieur à 8 μm , de préférence inférieur à 5 μm , de préférence inférieur à 2 μm , de préférence encore inférieur à 1 μm .
- 10 - La poudre d'oxydes présente un percentile D_{50} inférieur à 2 μm , de préférence inférieur à 1 μm , de préférence inférieur à 0,8 μm , de préférence inférieur à 0,5 μm et de préférence supérieur à 0,05 μm , de préférence supérieur à 0,1 μm .
- La poudre d'oxydes présente un rapport $(D_{90}-D_{10})/D_{50}$ inférieur à 10, voire inférieur à 5.
- 15 - La poudre d'oxydes présente une densité non tassée supérieure à 0,2 g/cm^2 et/ou inférieure à 1 g/cm^2 .
- Dans un mode de réalisation, la surface de la poudre d'oxydes est fonctionnalisée, par exemple pour rendre ladite poudre hydrophobe, ou améliorer sa dispersion dans le polymère, par exemple en utilisant un greffage à base de silane ou de siloxane ou
- 20 d'hexamethyldisilazane.

L'élément de séparation peut être en particulier un séparateur et/ou un film de séparateur et/ou un revêtement de séparateur et/ou un revêtement d'électrode d'un dispositif selon l'invention, tel que décrit ci-après.

L'invention concerne également un dispositif choisi parmi un séparateur, un film de séparateur
 25 faisant partie d'un séparateur constitué d'une superposition de plusieurs films, un séparateur revêtu d'un ou plusieurs revêtements de séparateur, une anode revêtue d'un revêtement d'électrode, et une cathode revêtue d'un revêtement d'électrode,

- le séparateur (qu'il soit revêtu ou pas) ou le film de séparateur, et/ou
- le revêtement de séparateur et/ou
- 30 - le revêtement d'électrode

(de manière générique « l'élément de séparation ») présentant, après calcination à 500°C pendant 2 heures, l'analyse chimique suivante, en pourcentages sur la base de la masse des oxydes céramiques et pour un total de 100% :

$$\text{SiO}_2 > 85\%$$

$$35 \quad \text{Al}_2\text{O}_3 < 10\%$$

$\text{ZrO}_2 < 10\%$

autres oxydes céramiques $< 5\%$,

et étant remarquable en ce qu'il comporte des particules de ces oxydes et que la surface spécifique des particules de ces oxydes céramiques est inférieure à $40 \text{ m}^2/\text{g}$ et supérieure à $5 \text{ m}^2/\text{g}$.

Un tel élément de séparation est qualifié d'élément de séparation « selon l'invention ».

L'invention concerne également une batterie lithium-ion comportant une anode et une cathode, globalement « les électrodes », et une barrière de séparation disposée entre l'anode et la cathode, ladite barrière de séparation comportant un séparateur éventuellement comportant plusieurs films de séparateur, et, optionnellement, un ou plusieurs revêtements appliqués sur le séparateur et/ou sur l'anode et/ou sur la cathode de manière à séparer l'anode et la cathode, au moins un élément de séparation choisi dans le groupe formé par ledit séparateur, ledit film de séparateur, et le ou les revêtements de séparateur et/ou d'électrode étant un élément de séparation selon l'invention.

L'invention concerne également un procédé de fabrication d'une batterie lithium-ion comportant une anode, une cathode et une barrière de séparation entre l'anode et la cathode, la barrière de séparation comportant un séparateur, optionnellement, un ou plusieurs revêtements de séparateur appliqués sur le séparateur et optionnellement un ou plusieurs revêtements appliqués sur l'anode et/ou sur la cathode de manière à séparer l'anode et la cathode, au moins un élément de séparation choisi dans le groupe formé par le séparateur, un film dudit séparateur et le ou les revêtements de séparateur et/ou d'électrode étant selon l'invention.

Définitions

- Par « taille d'une particule », on entend la taille d'une particule donnée classiquement par une caractérisation de distribution granulométrique réalisée avec un granulomètre laser. Le granulomètre laser utilisé ici est un Partica LA-950 de la société HORIBA.
- Les percentiles ou « centiles » 10 (D_{10}), 50 (D_{50}), 90 (D_{90}) et 99,5 ($D_{99,5}$) sont les tailles de particules correspondant aux pourcentages, en masse, de 10 %, 50 %, 90 % et 99,5 % respectivement, sur la courbe de distribution granulométrique cumulée des tailles de particules de la poudre, les tailles de particules étant classées par ordre croissant. Par exemple, 10 %, en masse, des particules de la poudre ont une taille inférieure à D_{10} et 90 % des particules en masse ont une taille supérieure à D_{10} . Les percentiles peuvent être déterminés à l'aide d'une distribution granulométrique réalisée à l'aide d'un granulomètre laser.
- On appelle « taille maximale des particules d'une poudre », le percentile 99,5 ($D_{99,5}$) de ladite poudre.

- L'indice de sphéricité d'une poudre de particules est l'indice de sphéricité moyen des particules de ladite poudre (moyenne arithmétique), l'indice de sphéricité d'une particule étant égal au rapport entre son plus petit diamètre et son plus grand diamètre. Toutes les méthodes de mesure connus peuvent être envisagées, et notamment la granulométrie laser ou une observation de clichés photographiques de la poudre.
- La « densité non tassée » d'une poudre d'oxydes peut être mesurée après avoir rempli de cette poudre un volume défini, sans tasser ladite poudre, en divisant la masse versée par ledit volume.
- Sauf indication contraire, une moyenne est une moyenne arithmétique.
- Sauf indication contraire, tous les pourcentages relatifs à la composition d'un élément de séparation sont des pourcentages en masse sur la base des oxydes céramiques, après calcination à 500°C pendant 2 heures, de manière à éliminer les constituants organiques.

Brève description des figures

D'autres objets, aspects, propriétés et avantages de la présente invention apparaîtront encore à la lumière de la description et des exemples qui suivent et à l'examen du dessin annexé dans lequel la figure 1 représente, en coupe transversale, une partie d'une batterie selon l'invention équipée d'une barrière de séparation entre les électrodes (en l'occurrence sous la forme d'un séparateur).

Description détaillée

La figure 1 représente une partie d'une batterie 2, constituée d'une barrière de séparation 4, d'une anode 6, d'un collecteur de courant 12 au niveau de l'anode, d'une cathode 8 et d'un collecteur de courant 10 au niveau de la cathode. L'anode 6, la cathode 8 et la barrière de séparation 4 baignent dans l'électrolyte, les collecteurs de courant 10 et 12 étant en contact avec l'électrolyte. L'anode 6 et la cathode 8 constituent les électrodes.

Le matériau utilisé comme matériau d'anode est de préférence choisi parmi le graphite, un titanate, de préférence un titanate de lithium, ou un composé à base de silicium choisi parmi, Si, SiO_x , avec $0 < x < 2$, ledit composé à base de silicium pouvant éventuellement être mélangé à un composé carboné, comme par exemple le graphite.

Le matériau utilisé comme matériau de cathode est de préférence choisi parmi LiCoO_2 , LiMnO_2 , LiMn_2O_4 , LiFePO_4 , LiNiO_2 , ces matériaux pouvant optionnellement comporter un ou plusieurs dopants, comme dans $\text{LiMn}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{PO}_4$ ou $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$.

L'électrolyte est de préférence une solution comportant un solvant organique à base de carbonates, d'esters et/ou d'éthers, le solvant étant de préférence choisi parmi le carbonate d'éthylène, le carbonate de propylène, le carbonate de butylène, et le carbonate de di-éthyle,

solvant dans lequel est dissous un composé de préférence choisi parmi LiFP_6 , LiBF_4 , LiClO_4 , LiCF_3SO_3 , $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$, LiAlCl_4 , LiBOB , et leurs mélanges.

La barrière de séparation 4 est constituée d'un séparateur, et, optionnellement,

- d'un revêtement de séparateur s'étendant sur l'une ou les deux grandes faces du séparateur, de préférence en la (les) recouvrant totalement, et/ou
- d'un revêtement d'électrode s'étendant sur l'une ou les deux électrodes, de préférence en la (les) recouvrant totalement.

Selon l'invention, au moins un élément de séparation, c'est-à-dire un élément choisi parmi le séparateur (ou un film de séparateur), les revêtements de séparateur et les revêtements d'électrode, de préférence tous les éléments de séparation constituant la barrière de séparation, présente(nt), après calcination :

une composition telle que, en pourcentages sur la base de la masse des oxydes céramiques et pour un total de 100% :

$\text{SiO}_2 > 85\%$

$\text{Al}_2\text{O}_3 < 10\%$

$\text{ZrO}_2 < 10\%$

Autres oxydes céramiques $< 5\%$,

une surface spécifique des particules de ces oxydes inférieure à $40 \text{ m}^2/\text{g}$ et supérieure à $5 \text{ m}^2/\text{g}$.

La surface spécifique des particules de ces oxydes peut être facilement évaluée en mesurant, suivant la méthode BET (Brunauer Emmet Teller) telle que décrite dans *Journal of American Chemical Society* 60 (1938), pages 309 à 316, la surface spécifique de la poudre utilisée comme matière première. Les procédés connus de fabrication dudit élément de séparation ne modifie pas en effet sensiblement la forme des particules d'oxydes lorsqu'elles sont assemblées pour former ledit élément.

La grande majorité des poudres commercialisées présentant une analyse chimique conforme à celle de la poudre utilisée selon l'invention et présentant une surface spécifique inférieure à $40 \text{ m}^2/\text{g}$ et supérieure à $5 \text{ m}^2/\text{g}$ présentent une humidité inférieure à 3% après séchage à 100°C pendant 4 heures. Par ailleurs, l'homme du métier sait comment réduire cette humidité, notamment à une valeur inférieure à 3%. Un traitement thermique sous air à une température comprise entre 400°C et 500°C , avec un temps de maintien à cette température supérieur à 2 heures, est un des moyens permettant de diminuer l'humidité de la poudre d'oxydes. Un autre moyen consiste à faire subir à la poudre d'oxydes un traitement thermique sous vide, à une pression inférieure à 10^{-1} Pa , à une température comprise entre 110°C et 300°C , pendant un temps typiquement égal à 5 heures.

L'humidité peut être mesurée comme décrit dans les exemples.

La porosité ouverte de l'élément de séparation, en particulier lorsque l'élément de séparation est un séparateur, est de préférence supérieure à 20%, de préférence supérieur à 30%, de préférence supérieure à 40%, de préférence supérieure à 50% et inférieure à 90%, de préférence inférieure à 80%, de préférence inférieure à 70% du volume dudit élément de séparation.

De manière générale, un élément de séparation selon l'invention peut en particulier être fabriqué suivant un procédé selon lequel

A) on prépare une charge de départ en y ajoutant une poudre d'oxydes telle que définie ci-dessus,

10 B) on met en forme ladite charge de départ de manière à former ledit élément de séparation.

La charge de départ comporte de préférence plus de 0,1%, de préférence plus de 1%, de préférence plus de 5%, de préférence plus de 10%, de préférence plus de 20%, voire plus de 40% et moins de 90%, voire moins de 80%, voire moins de 70% de ladite poudre d'oxydes, en pourcentage massique sur la base de ladite charge de départ.

15 La poudre d'oxydes peut être agglomérée, par exemple sous la forme de granules, afin de favoriser son introduction dans la charge de départ.

La charge de départ, en particulier la charge de départ entrant dans la fabrication d'un séparateur et/ou d'un film de séparateur, comporte de préférence un polymère. Le polymère est de préférence choisi dans le groupe formé par les poly-acrylonitriles, les polyamides, les polyesters, 20 les celluloses, et leurs mélanges, de préférence choisi dans le groupe formé le polyéthylène téréphtalate, les fluoropolymères et les polyoléfinés et leurs mélanges, de préférence choisi dans le groupe formé les polytéréphtalates d'éthylène, les polytétrafluoroéthylènes (ou PTFE), les polyfluorures de vinylidène (ou PVDF), les polypropylènes, les polyéthylènes, les polyoxypropylènes, et leurs mélanges

25 Un séparateur peut être fabriqué selon toute technique connue de l'état de la technique, comme par exemple tel que décrit dans US 6,627,346 ou dans JP2000208123.

En particulier, le séparateur peut être fabriqué à l'aide d'un procédé comportant les étapes suivantes :

- a) préparation d'une suspension par mélange de polymères, optionnellement d'additifs pour 30 générer la porosité, comme par exemple une huile et d'une poudre d'oxydes ;
- b) extrusion de la suspension de manière à former un film, à une température supérieure à la température de fusion du polymère, en général supérieure de 20°C à 60°C à ladite température ;

- c) de préférence, traitement thermique du film extrudé de manière à augmenter la cristallinité et l'orientation du polymère ;
- d) création de la porosité dans ledit film extrudé, et éventuellement traitement thermique ;
- e) optionnellement, séchage du film poreux obtenu.

5 A l'étape c), la température de traitement thermique est fonction de la nature du polymère utilisé. Par exemple, pour un film de polypropylène, un traitement thermique à une température comprise entre 110°C et 160°C et appliquée pendant une durée comprise entre 3 secondes et 200 secondes est bien adapté.

A l'étape d), la porosité peut résulter, par exemple, d'une extraction ou d'une élimination de
10 l'additif. D'autres méthodes, par exemple un étirement (« film stretching method » en anglais) sont également réalisables.

Le séparateur peut être constitué de plusieurs films poreux superposés ainsi fabriqués. Ces films peuvent être préparés de manière indépendante et pressés à chaud. Le nombre de films peut être typiquement compris entre 1 et 5. Par exemple il peut comporter trois films superposés.

15 De préférence, le séparateur comporte un film de séparateur selon l'invention qui s'étend sensiblement au centre dudit séparateur, en particulier suivant un plan médian dudit séparateur.

Le séparateur présente de préférence une épaisseur supérieure à 5 µm et inférieure à 100 µm, voire inférieure à 50 µm, voire inférieure à 30 µm, voire inférieure à 20 µm.

Dans un mode de réalisation préféré, la silice est répartie sensiblement uniformément dans le
20 volume dudit séparateur.

Un revêtement de séparateur peut être fabriqué et appliqué sur le séparateur selon toute technique connue de l'état de la technique.

En particulier, un revêtement de séparateur peut être fabriqué à l'aide d'un procédé comportant les étapes suivantes :

- 25 i- préparation d'une barbotine comportant la poudre d'oxydes, un solvant et un liant,
- ii- dépôt de ladite barbotine à la surface du séparateur, selon toutes techniques connues de l'homme du métier, par exemple la sérigraphie, le procédé « Doctor Blade », le coulage en bande, ou le coulage en barbotine, en anglais « slip casting », avec une épaisseur de dépôt généralement comprise entre 1 et 560 µm, de préférence comprise entre 2 et 10 µm,
- 30 iii- séchage.

A l'étape i, le liant utilisé peut être notamment une résine, un ester, comme un ester d'acrylate de poly-éthyle, un poly-acétate de vinyle, un polyéthylène, un polypropylène, ou un fluoropolymère tel que le polyfluorure de vinylidène (PVDF).

Le solvant peut être par exemple de l'eau, du N-méthyl-2-pyrrolidone (ou NMP), de l'acétone, du xylène, ou du chloroforme.

La barbotine peut également contenir des agents permettant d'ajuster la viscosité, en fonction du procédé de dépôt mis en œuvre. Dans un mode de réalisation, la barbotine ne contient pas de tels agents.

Le revêtement de séparateur présente de préférence une épaisseur supérieure à 1µm, voire supérieure ou égale à 3µm voire supérieure ou égale à 5µm et inférieure à 15µm, voire inférieure à 10µm, voire inférieure à 8µm.

Dans un mode de réalisation, le séparateur, de préférence selon l'invention, comporte des première et deuxième grandes faces recouvertes par des premier et deuxième revêtements de séparateur selon l'invention, respectivement.

Un procédé identique à celui décrit ci-dessus pour la fabrication d'un revêtement de séparateur peut être utilisé pour fabriquer et revêtir l'une ou les deux électrodes d'un revêtement d'électrode.

Le revêtement d'électrode présente une épaisseur supérieure à 1µm, voire supérieure à 3µm, voire supérieure à 5µm et de préférence inférieure à 15µm, voire inférieure à 10µm, voire inférieure à 8µm.

Selon l'invention, la poudre d'oxydes, très majoritairement constituée de particules de silice, présente une surface spécifique inférieure à 40 m²/g et supérieure à 5 m²/g

De telles poudres sont par exemple commercialisées par Saint-Gobain sous le nom de NS-950 et NS-980. D'autres poudres de silice peuvent être adaptées, par exemple les poudres de silice issues de l'industrie du silicium.

Exemples

Les exemples suivants sont fournis à des fins illustratives et ne limitent pas l'invention.

L'analyse chimique a été effectuée sur une poudre calcinée 4 heures à 1000°C, par fluorescence X en ce qui concerne les constituants dont la teneur est supérieure à 0,5 %, la teneur des constituants présents en une quantité inférieure à 0,5 % a été déterminée par AES-ICP (« Atomic Emission Spectroscopy-Inductively Coupled Plasma » en anglais).

La **mesure** de la **taille** des particules des poudres et des **percentiles 10, 50, 90 et 99,5** a été effectuée à l'aide d'un granulomètre laser Partica LA-950 de la société HORIBA.

La **surface spécifique** d'une poudre a été calculée par la méthode BET (Brunauer Emmet Teller) telle que décrite dans Journal of American Chemical Society 60 (1938), pages 309 à 316.

L'**humidité** d'une poudre a été déterminée par la méthode suivante : on pèse une masse m_1 d'échantillon et on la place dans une coupelle pendant 4 heures à l'étuve. Après ce laps de temps, la coupelle est sortie de l'étuve et placée dans un dessiccateur, contenant par exemple un gel de silice, afin que la température de la poudre contenue dans la coupelle diminue. La masse m_2 de l'échantillon après séchage est déterminée, au plus tard dans les 30 minutes qui suivent sa sortie de l'étuve. On calcule ensuite l'humidité de la poudre comme étant égale à $100.(m_1 - m_2)/m_1$.

La **résistance à la corrosion** a été mesurée par la méthode suivante : La poudre à tester est préalablement séchée dans une étuve pendant 2 jours à 110°C. 3 grammes de ladite poudre sont ensuite introduits dans un récipient en téflon.

Sous boîte à gant sous argon, la préparation de l'électrolyte qui servira à corroder la poudre est effectuée de la manière suivante :

- 25 g de Hexafluorophosphate de lithium LiFP_6 (« >99,99% Battery grade », commercialisé par Sigma-Aldrich) (LiFP_6 est un électrolyte couramment utilisé dans les batteries lithium-ion),
- 109 g de carbonate d'éthylène et
- 88,2 g de diméthyle carbonate

sont introduits dans un flacon en aluminium de contenance égale à 300 ml. Ce mélange est agité pendant 12 heures.

Toujours sous boîte à gants, on introduit 15g dudit mélange dans le récipient en téflon contenant la poudre à tester. Le récipient en téflon est refermé et placé dans une étuve à 75°C pendant 14 jours pour simuler les conditions extrêmes d'une batterie.

A l'issue de ces 14 jours, on récupère l'échantillon et on sépare la phase liquide de la phase solide par simple transvasement. Ensuite, on filtre la phase liquide sur un filtre à 0,45 μm pour retirer les poudres fines de l'électrolyte.

On récupère ensuite 2mL de ce filtrat que l'on place dans une fiole de 50ml avec également 2ml d'acide chlorhydrique (en solution à 30% en masse) pour le dosage à l'ICP. L'électrolyte est également passé en mesure ICP pour servir de blanc à la mesure.

La gamme de calibration de l'ICP est faite entre 0 et 200ppm. L'élément Si est dosé pour chacune des poudres testées. Plus la quantité de silicium retrouvée dans l'électrolyte est faible, plus la poudre testée présente une résistance importante audit électrolyte.

Les poudres suivantes ont été testées :

- La poudre de l'exemple 1 comparatif est une poudre utilisée dans les séparateurs de l'état de la technique. Il s'agit d'une poudre Aérosil 200 fabriquée par la société Dégussa.
- La poudre de l'exemple 2 comparatif est une poudre utilisée dans les séparateurs de l'état de la technique. Il s'agit d'une poudre Cabosil CT-1111G fabriquée par la société Cabot.
- La poudre de l'exemple 3, destinée à être utilisée dans un élément de séparation selon l'invention, est une poudre NS-950, commercialisée par la société Saint-Gobain,
- La poudre de l'exemple 4, destinée à être utilisée dans un élément de séparation selon l'invention, est une poudre NS-980, commercialisée par la société Saint-Gobain.

Le tableau 1 suivant résume les propriétés des poudres testées :

Exemple	Surface spécifique (m ² /g)	Analyse chimique (%)							Humidité (%)
		Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	SiO ₂	ZrO ₂	SiO ₂ +Al ₂ O ₃ +ZrO ₂	Autres	
1	200	< 0,05	-	-	>99,8	-	>99,8	< 0,15	3,4
2	225	< 0,05	< 0,05	-	>99,8	-	>99,8	< 0,2	3,8
3	10	3,63	0,17	0,17	89,4	5,07	98,1	1,56	0,6
4	10	1,07	0,13	0,08	90,3	6,30	97,67	2,12	0,6

Tableau 1

Les quantités d'élément silicium mesurées dans l'électrolyte après les essais de résistance à la corrosion par l'électrolyte figurent dans le tableau 2 suivant :

Exemple	Quantité de silicium mesurée dans l'électrolyte après essai de corrosion (%)
1	5,2
2	3,9
3	0,07
4	0,2

Comme le montrent les résultats du tableau 2, les poudres de silice des exemples 3 et 4, utilisées dans les éléments de séparation selon l'invention, présentent, de manière surprenante, une résistance à la corrosion dans l'électrolyte LiFP₆ bien supérieure à celle des poudres de silice des exemples 1 et 2, utilisées dans les éléments de séparation de l'état de la technique. La poudre de silice selon l'exemple 3 est la poudre préférée d'entre toutes.

Comme cela apparaît clairement à présent, l'invention fournit ainsi un moyen pour améliorer la résistance d'un élément de séparation d'une batterie lithium-ion à la corrosion par l'électrolyte, ce qui permet d'améliorer la stabilité dans le temps et les performances de la batterie.

5 Les poudres d'oxydes selon l'invention utilisées présentent également une capacité à la réhydratation inférieure par rapport à celle des poudres de silice de l'état de la technique (silice pyrogénée, silice précipitée). Cette capacité à la réhydratation inférieure limite ainsi la dégradation de l'électrolyte, la formation d'acide fluorhydrique et la génération de gaz dans la batterie, et donc concourt à l'augmentation de la durée de vie de la batterie.

10 La capacité à la réhydratation est l'opposé de la différence d'humidité entre une poudre d'oxydes séchée à 100°C pendant 4 heures et la même poudre d'oxydes après traitement pendant 96 heures dans un air à 35°C et 80% d'humidité.

La capacité à la réhydratation des poudres des exemples figure dans le tableau 3 suivant :

Exemple	Capacité à la réhydratation (%)
1	6,2
2	3,9
3	0,5
4	0,5

Tableau 3

15 Enfin, les poudres d'oxydes selon l'invention utilisées présentent une coulabilité supérieure à celle des poudres de silice de l'état de la technique (silice pyrogénée, silice précipitée). Cette coulabilité supérieure améliore la manipulation et la dispersibilité, et par la même la mise en œuvre de ces poudres.

20 Bien entendu, la présente invention n'est pas limitée aux modes de réalisation décrits fournis à titre d'exemples illustratifs et non limitatifs.

REVENDICATIONS

1. Utilisation, pour la fabrication d'un élément de séparation d'une batterie lithium-ion, d'une
5 poudre d'oxydes céramiques présentant l'analyse chimique suivante, en pourcentages sur la
base de la masse des oxydes céramiques et pour un total de 100% :
 $\text{SiO}_2 > 85\%$
 $\text{Al}_2\text{O}_3 < 10\%$
 $\text{ZrO}_2 < 10\%$
10 autres oxydes céramiques $< 5\%$,
ladite poudre d'oxydes céramiques présentant une surface spécifique inférieure à $40 \text{ m}^2/\text{g}$ et
supérieure à $5 \text{ m}^2/\text{g}$.
2. Utilisation selon la revendication précédente, dans laquelle ladite surface spécifique est
inférieure à $30 \text{ m}^2/\text{g}$.
- 15 3. Utilisation selon la revendication précédente, dans laquelle ladite surface spécifique est
inférieure à $15 \text{ m}^2/\text{g}$.
4. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle ladite
poudre d'oxydes présente une humidité, mesurée après séchage à 100°C pendant 4 heures,
inférieure à 3%.
- 20 5. Utilisation selon la revendication précédente, dans laquelle ladite humidité est inférieure à
2%.
6. Utilisation selon la revendication précédente, dans laquelle ladite humidité est inférieure à
1%.
7. Utilisation selon la revendication précédente, dans laquelle ladite humidité est inférieure à
25 0,1%.
8. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle la poudre
d'oxydes présente
 - une teneur en $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2$ supérieure à 90%, et/ou
 - une teneur en SiO_2 supérieure à 87%, et/ou
 - 30 - une teneur en Al_2O_3 supérieure à 0,2% et inférieure à 8%, et/ou

- une teneur en ZrO_2 supérieure à 1% et inférieure à 8%, et/ou
 - une teneur en « autres oxydes céramiques » inférieure à 4%.
9. Utilisation selon la revendication précédente, dans laquelle la poudre d'oxydes présente
- une teneur en $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2$ supérieure à 95%, et/ou
- 5 - une teneur en SiO_2 supérieure à 89%, et/ou
- une teneur en Al_2O_3 supérieure à 2% et inférieure à 6%, et/ou
 - une teneur en ZrO_2 supérieure à 3% et inférieure à 6%, et/ou
 - une teneur en « autres oxydes céramiques » inférieure à 2%.
10. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle la poudre
- 10 d'oxydes présente un indice de sphéricité supérieur à 0,8.
11. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle moins de 10% en masse de la silice de ladite poudre d'oxydes est cristallisée.
12. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle la poudre d'oxydes présente une distribution granulométrique telle que
- 15 - $D_{99,5} < 10 \mu\text{m}$, et/ou
- $D_{90} < 8 \mu\text{m}$, et/ou
 - $D_{50} < 2 \mu\text{m}$, et/ou
 - $(D_{90}-D_{10})/D_{50} < 10$.
13. Utilisation selon la revendication précédente, dans laquelle la poudre d'oxydes présente une
- 20 distribution granulométrique telle que
- $D_{99,5} < 5 \mu\text{m}$, et/ou
 - $D_{90} < 2 \mu\text{m}$, et/ou
 - $D_{50} < 0,5 \mu\text{m}$, et/ou
 - $(D_{90}-D_{10})/D_{50} < 5$.
- 25 14. Batterie Lithium-ion comportant un élément de séparation obtenu par un procédé de fabrication mettant en œuvre une utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes.
15. Batterie selon la revendication précédente, dans laquelle l'élément de séparation est choisi parmi un séparateur, un film de séparateur faisant partie d'un séparateur constitué d'une
- 30 superposition de plusieurs films, un séparateur revêtu d'un ou plusieurs revêtements de séparateur, et un revêtement d'électrode.

1/1

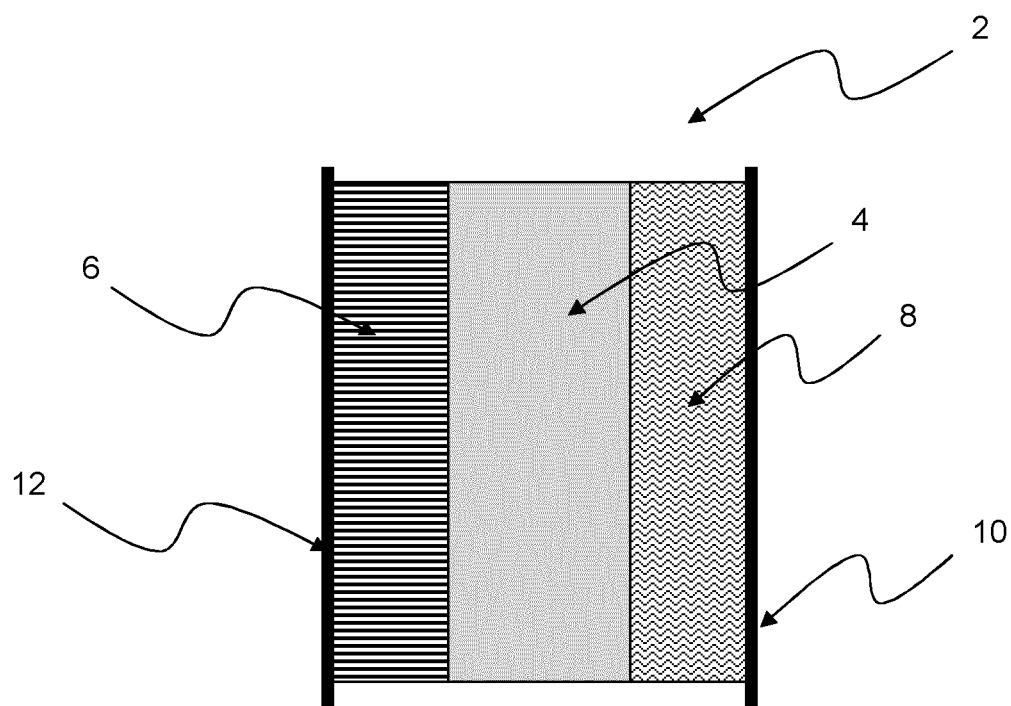


Fig. 1



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement
national

FA 777618
FR 1261459

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	US 2012/015232 A1 (TESHIMA YUKAKO [JP] ET AL) 19 janvier 2012 (2012-01-19) * le document en entier *	1-15	H01M2/16
X	US 2007/117025 A1 (IKUTA SHIGEO [JP] ET AL) 24 mai 2007 (2007-05-24) * le document en entier *	1-15	
X	US 2012/094184 A1 (ABE HIROSHI [JP] ET AL) 19 avril 2012 (2012-04-19) * le document en entier *	1-15	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			H01M
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
19 septembre 2013		Koessler, Jean-Luc	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1261459 FA 777618

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **19-09-2013**

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2012015232 A1	19-01-2012	CN 102130315 A	20-07-2011
		JP 2011165660 A	25-08-2011
		KR 20110083515 A	20-07-2011
		US 2012015232 A1	19-01-2012

US 2007117025 A1	24-05-2007	CN 1806351 A	19-07-2006
		EP 1657767 A1	17-05-2006
		JP 4781263 B2	28-09-2011
		KR 20060030897 A	11-04-2006
		US 2006105245 A1	18-05-2006
		US 2007117025 A1	24-05-2007
		WO 2005124899 A1	29-12-2005

US 2012094184 A1	19-04-2012	CN 102460773 A	16-05-2012
		KR 20120023078 A	12-03-2012
		US 2012094184 A1	19-04-2012
		WO 2010143677 A1	16-12-2010
