

CONFÉDÉRATION SUISSE
INSTITUT FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

(11) **CH** **719 067 A2**

(51) Int. Cl.: **C01G** **31/02** (2006.01)
H01M **4/48** (2010.01)

Demande de brevet pour la Suisse et le Liechtenstein

Traité sur les brevets, du 22 décembre 1978, entre la Suisse et le Liechtenstein

(12) **DEMANDE DE BREVET**

(21) Numéro de la demande: 070397/2021

(71) Requérant:
Belenos Clean Power Holding AG, Seevorstadt 6
2502 Bienne (CH)

(22) Date de dépôt: 15.10.2021

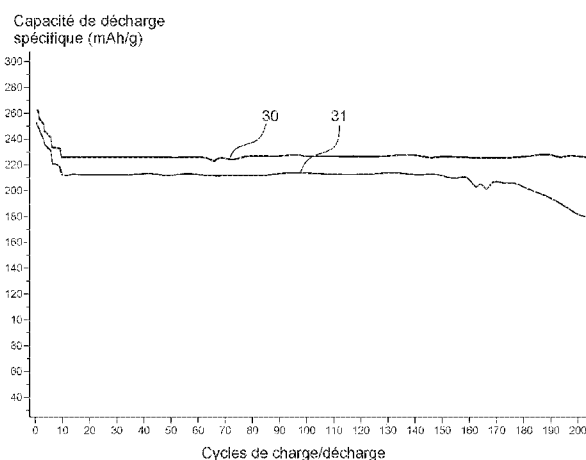
(72) Inventeur(s):
Yoann Mettan, 1902 Evionnaz (CH)

(43) Demande publiée: 28.04.2023

(74) Mandataire:
ICB Ingénieurs Conseils en Brevets SA,
Faubourg de l'Hôpital 3
2001 Neuchâtel (CH)

(54) **Matière active pour une électrode pour un élément de batterie, une telle électrode et un procédé pour sa fabrication.**

(57) La présente invention divulgue une matière active pour une électrode pour un élément de batterie, dans laquelle la matière active comprend $H_{2-x}V_3O_8$, dans lequel x est compris entre 0,01 et 0,99. La présente invention divulgue en outre un procédé de production d'une matière active pour une électrode comprenant une étape d'oxydation de $H_2V_3O_8$, pour ainsi obtenir $H_{2-x}V_3O_8$, dans lequel x est compris entre 0,01 et 0,99, en tant que matière active, dans lequel l'oxydation est réalisée à une température entre 80 °C et 150 °C, de préférence entre 100 °C et 130 °C.



Description

Domaine technique

[0001] La présente invention concerne une matière active pour une électrode pour une batterie ou un élément de batterie. La présente invention concerne en outre une électrode comprenant la matière active, et une batterie ou un élément de batterie comprenant une telle électrode. La présente invention concerne en outre un procédé de production d'une matière active pour une électrode pour une batterie ou un élément de batterie.

Art antérieur

[0002] Les batteries rechargeables sont aujourd'hui bien connues. Toutefois, la génération actuelle de batteries rechargeables présente encore plusieurs inconvénients, tels qu'un poids élevé, une faible capacité, une charge lente et un vieillissement rapide, c'est-à-dire une réduction rapide des propriétés telles que la capacité et la densité d'énergie après des cycles de charge/décharge répétés.

[0003] Les matières inorganiques, en particulier les céramiques, sont souvent utilisées dans les batteries et les éléments de batterie. Un exemple particulier de matière inorganique est $\text{H}_2\text{V}_3\text{O}_8$, typiquement utilisée sous forme de fibres, telles que des nanofibres. $\text{H}_2\text{V}_3\text{O}_8$ est un composé connu depuis les années 1960-1970 et sa structure a été partiellement analysée dans les années 1990, à l'exception de la position des atomes d'hydrogène (les protons). La position des protons a été partiellement analysée en 2015.

[0004] $\text{H}_2\text{V}_3\text{O}_8$ est capable d'échanger de manière réversible de grandes quantités d'ions de métaux alcalins et de métaux de transition, en particulier le lithium (Li), le sodium (Na), le potassium (K), le magnésium (Mg) et le zinc (Zn). Cela en fait un composé intéressant à utiliser comme matière active dans les batteries à ions métalliques, telles que les batteries Li-ion et les batteries Mg-ion (MIB).

[0005] En tant que matière active, $\text{H}_2\text{V}_3\text{O}_8$ contribue à la capacité de la batterie et possède une aptitude de débit élevé. Par exemple, dans les batteries au lithium, une capacité supérieure à 400 mAh/g peut être atteinte. Dans les MIB, une capacité de décharge initiale de 231 mAh/g à 60 °C peut être obtenue, ainsi qu'une tension de décharge moyenne d'environ 1,9 V par rapport à Mg/Mg²⁺ dans un électrolyte de $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ à 0,5M dans de l'acétonitrile, aboutissant à une densité d'énergie élevée de 440 Wh/kg.

[0006] Le document EP2698854 divulgue un procédé de production d'une matière d'électrode à base de particules comprenant $\text{H}_2\text{V}_3\text{O}_8$ (partiellement lithié) qui est pyrolysé pour obtenir la matière active.

[0007] Le document US2017/0250449 divulgue l'utilisation de $\text{H}_2\text{V}_3\text{O}_8$ et de $\text{Zn}_{0,25}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ en tant que matière active pour des cathodes de batteries zinc-ion rechargeables comprenant un électrolyte aqueux. Dans le paragraphe [0081], il est signalé que $\text{H}_2\text{V}_3\text{O}_8$ présente une rigidité et une flexibilité structurelles inférieures à $\text{Zn}_{0,25}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$, ce qui conduit à une rétention de la capacité un peu faible lors de cycles de charge/décharge répétés.

[0008] L'un des inconvénients de $\text{H}_2\text{V}_3\text{O}_8$ est une stabilité chimique limitée, aboutissant à une faible stabilité électrochimique dans le temps lors de charges/décharges répétées (stabilité de cycle). En d'autres termes, on a constaté que les changements de volume liés à l'échange réversible des métaux dans la batterie lors de charges/décharges répétées dégradent la matière $\text{H}_2\text{V}_3\text{O}_8$ dans le temps. Cela conduit à une réduction significative de la capacité de l'élément de batterie dans le temps.

[0009] On sait aujourd'hui que la structure de $\text{H}_2\text{V}_3\text{O}_8$ comprend des protons échangeables dans une structure de réseau orthorhombique. La nature des protons (atomes d'hydrogène) peut être décrite comme allant d'une fraction semblable à l'eau à un proton itinérant. Bien qu'une certaine quantité d'hydrogène soit nécessaire pour maintenir intacte la structure orthorhombique, deux atomes d'hydrogène par formule unitaire signifient qu'un atome de vanadium est bloqué sous forme d'ion 4+, c'est-à-dire ayant un état d'oxydation de 4+. Comparé à un atome de vanadium ayant un degré d'oxydation de 5+, un degré d'oxydation de 4+ signifie un équivalent de moins d'un métal alcalin (par exemple le lithium) à intercaler, et donc une capacité plus faible de l'élément de batterie.

[0010] D'autres inconvénients de $\text{H}_2\text{V}_3\text{O}_8$ sont que les protons échangeables peuvent provoquer une corrosion et/ou une dissolution de la matière active, une corrosion du collecteur de courant et un empoisonnement de l'électrolyte et de l'anode. Une conséquence de ces dégradations est la réduction de la capacité de l'élément de batterie.

[0011] Le document EP2784847 divulgue $\text{H}_2\text{V}_3\text{O}_8$ chimiquement lithié, $\text{Li}_x\text{H}_{2-x}\text{V}_3\text{O}_8$, où x est compris entre 0,1 et 1,5, de préférence proche de 1,5. La surface de $\text{H}_2\text{V}_3\text{O}_8$ chimiquement lithié est traitée avec $\text{Al}(\text{OH})_3$, par exemple par dépôt d'un revêtement, pour améliorer la stabilité de cycle d'une cathode comprenant $\text{H}_2\text{V}_3\text{O}_8$ chimiquement lithié revêtu en tant que matière active. Un inconvénient du procédé d'obtention de $\text{H}_2\text{V}_3\text{O}_8$ chimiquement lithié, $\text{Li}_x\text{H}_{2-x}\text{V}_3\text{O}_8$, est que la lithiation et la déshydrogénation sont réalisées en deux étapes distinctes du processus, ce qui augmente la durée totale de fabrication de la matière.

Résumé de l'invention

[0012] Un objet de la présente invention consiste à surmonter un ou plusieurs des inconvénients ci-dessus. Un but de l'invention est de proposer une matière active pour une électrode pour un élément de batterie, dans laquelle la matière active a une stabilité chimique améliorée, c'est-à-dire une inertie chimique améliorée. Un autre but de l'invention est de proposer une matière active, lorsqu'elle est utilisée dans une électrode d'un élément de batterie, ayant une plus grande capacité et une plus grande stabilité électrochimique dans le temps que les matières actives de l'état de la technique, en particulier dans laquelle la capacité est stable lors de placages/décapages répétés de la cathode et lors de charges/décharges répétées de l'élément de batterie.

[0013] Un autre but de la présente invention est de proposer un procédé de production d'une matière active pour une électrode pour un élément de batterie, dans lequel le procédé est moins complexe et/ou nécessite une durée ou un temps de traitement réduit.

[0014] Un premier aspect de l'invention propose une matière active pour une électrode pour un élément de batterie telle que divulgué dans les revendications annexées.

[0015] La matière active comprend $H_{2-x}V_3O_8$, où x est compris entre 0,01 et 0,99. Avantageusement, x est compris entre 0,20 et 0,99, tel qu'entre 0,21 et 0,99, ou entre 0,25 et 0,95.

[0016] Un deuxième aspect de l'invention propose une électrode telle que divulguée dans les revendications annexées. Avantageusement, l'électrode est une électrode pour un élément de batterie. L'électrode peut être une cathode ou une anode. L'électrode comprend la matière active du premier aspect de l'invention. Avantageusement, l'électrode comprend entre 50 % et 99 % en poids de la matière active sur la base du poids total de l'électrode, de préférence entre 75 % et 95 % en poids.

[0017] Avantageusement, l'électrode comprend en outre une matière électroniquement conductrice, de préférence une matière électroniquement conductrice à base de carbone. Avantageusement, l'électrode comprend entre 0,5 % et 20 % en poids de la matière électroniquement conductrice, de préférence à base de carbone, sur la base du poids total de l'électrode, de préférence entre 2 % et 10 % en poids.

[0018] Avantageusement, l'électrode comprend en outre un liant. Avantageusement, l'électrode comprend entre 0,5 % et 20 % en poids du liant sur la base du poids total de l'électrode, de préférence entre 1 % et 10 % en poids.

[0019] La présente invention propose en outre un élément de batterie comprenant une électrode de l'invention. Avantageusement, l'élément de batterie comprend en outre un électrolyte, de préférence un électrolyte non aqueux. L'électrolyte peut être un électrolyte solide ou un électrolyte liquide.

[0020] Un troisième aspect de l'invention propose un procédé de production d'une matière active pour une électrode tel que divulgué dans les revendications annexées.

[0021] Le procédé comprend une étape d'oxydation de $H_2V_3O_8$, permettant d'obtenir $H_{2-x}V_3O_8$ en tant que matière active, dans lequel x est compris entre 0,01 et 0,99, tel qu'entre 0,20 et 0,99, entre 0,21 et 0,99, ou entre 0,25 et 0,95.

[0022] Avantageusement, l'oxydation est réalisée à une température entre 80 °C et 150 °C, de préférence entre 100 °C et 130 °C.

[0023] Avantageusement, l'oxydation est réalisée à une température entre 80 °C et 150 °C, de préférence entre 100 °C et 130 °C.

[0024] Les avantages de la matière active de la présente invention sont, sans s'y limiter, que la matière active présente une plus grande stabilité chimique, exprimée par une plus grande inertie chimique, en comparaison avec les matières actives de l'art antérieur. Lorsqu'elle est utilisée dans une électrode pour un élément de batterie, les avantages de la matière active de la présente invention sont une plus grande stabilité électrochimique dans le temps, et une plus grande capacité qui est maintenue lors de charges/décharges répétées de l'élément de batterie.

Brève description des dessins

[0025] [1] Des aspects de l'invention seront à présent décrits plus en détail en référence aux dessins annexés, dans lesquels les références numériques identiques illustrent des particularités identiques.

La figure 1 représente de manière schématique la configuration d'une pile bouton typique.

La figure 2 représente les résultats de la tension en fonction de la capacité de décharge spécifique pour un cycle de décharge unique.

La figure 3 représente les profils de capacité de décharge d'éléments de batterie selon la figure 1, dans lesquels la cathode comprend en tant que matière active $H_2V_3O_8$ (élément de batterie de référence) et $H_{2-x}V_3O_8$ (élément de batterie de l'invention), respectivement.

Description détaillée

[0026] La présente invention sera à présent décrite plus en détail ci-après en référence aux dessins d'accompagnement, dans lesquels des modes de réalisation de l'invention sont montrés. La présente invention peut toutefois être réalisée sous de nombreuses formes différentes et ne doit pas être interprétée comme limitée aux modes de réalisation présentés ici ; ces modes de réalisation sont plutôt fournis pour des raisons de rigueur et d'exhaustivité.

[0027] L'invention concerne en particulier des éléments de batterie comprenant un métal, notamment un métal alcalin ou un métal alcalino-terreux, tels que les batteries métal-ion. Des exemples préférés de métaux alcalins sont le lithium (Li) et le sodium (Na), et la batterie métal-ion correspondante est une batterie Li-ion (ou LIB) ou une batterie Na-ion (ou SIB), respectivement. Un exemple préféré de métal alcalino-terreux est le magnésium (Mg), et la batterie métal-ion correspondante est une batterie Mg-ion (ou MIB).

[0028] L'invention concerne en outre en particulier une matière active pour une électrode pour une batterie, dans laquelle la matière active comprend du vanadium (V).

[0029] On sait que pour les matières actives comprenant du vanadium, lorsqu'elles sont utilisées pour une électrode pour des batteries métal-ion, davantage d'ions métalliques (par exemple des ions lithium lorsque la batterie est une batterie Li-ion) peuvent être stockés dans la matière active lorsque le vanadium a un état d'oxydation de 5+ au lieu d'un état d'oxydation de 4+ ou même inférieur. Il en résulte, au niveau de la batterie, une tension en circuit ouvert plus élevée, ce qui augmente la tension de décharge moyenne et donc l'énergie pouvant être stockée par la batterie.

[0030] Selon le premier aspect de l'invention, la matière active pour une électrode pour un élément de batterie comprend $H_{2-x}V_3O_8$, dans laquelle x est compris entre 0,01 et 0,99, tel qu'entre 0,05 et 0,99, entre 0,10 et 0,99, de préférence entre 0,20 et 0,99, tel qu'entre 0,21 et 0,99, entre 0,22 et 0,98, ou entre 0,25 et 0,95.

[0031] Il est connu dans l'art que $H_2V_3O_8$ présente un réseau cristallin orthorhombique. Il est également connu dans l'art que les atomes de vanadium de $H_2V_3O_8$ ont un état d'oxydation de 4+ ou 5+, avec un rapport moyen entre 4+ et 5+ de 2 à 1. Par conséquent, l'état d'oxydation moyen de $H_2V_3O_8$ peut être considéré comme étant de 4,66+. Les inventeurs ont découvert qu'une modification de l'état d'oxydation des atomes de vanadium dans $H_2V_3O_8$ ayant un état d'oxydation de 4+ à 5+ afin d'augmenter l'état d'oxydation moyen à une valeur de 5+, par exemple par oxydation de $H_2V_3O_8$ en HV_3O_8 , provoque des changements structuraux irréversibles en raison de la perte de la structure de réseau orthorhombique de $H_{2-x}V_3O_8$.

[0032] Toutefois, les inventeurs ont découvert de manière étonnante qu'il est possible de convertir $H_2V_3O_8$ en $H_2V_3O_8$ appauvri en hydrogène, ou $H_{2-x}V_3O_8$, sans modification ni perte de la structure de réseau orthorhombique de $H_2V_3O_8$, en particulier par l'élimination d'une partie seulement des protons échangeables dans le réseau cristallin de $H_2V_3O_8$. Il en résulte une excellente inertie chimique et donc une excellente stabilité chimique. Les inventeurs ont notamment découvert que des procédés de l'invention permettent d'éliminer une partie de ces protons échangeables présents dans la structure cristalline de $H_2V_3O_8$. Indépendamment de toute théorie, les inventeurs pensent que la présence d'une quantité minimale d'atomes de vanadium ayant un état d'oxydation de 4+ est nécessaire pour maintenir la structure de réseau orthorhombique de $H_2V_3O_8$.

[0033] Avantagusement, $H_{2-x}V_3O_8$ présente un état d'oxydation moyen compris entre 4,67+ et 4,99+, c'est-à-dire supérieur au degré d'oxydation moyen de $H_2V_3O_8$ et inférieur à 5+ car une partie de vanadium ayant un degré d'oxydation de 4+ est encore présente.

[0034] Selon le deuxième aspect de l'invention, il est proposé une électrode pour un élément de batterie comprenant la matière active du premier aspect de l'invention.

[0035] Avantagusement, l'électrode comprend entre 25 % et 99,7 % en poids de la matière active sur la base du poids total de l'électrode, par exemple entre 40 % et 99,5 % en poids, de préférence entre 50 % et 99 % en poids, par exemple entre 60 % et 97,5 % en poids, de manière davantage préférée entre 75 % et 95 % en poids.

[0036] Avantagusement, l'électrode comprend en outre une matière électriquement conductrice. Avantagusement, la matière électriquement conductrice comprend une matière comprenant du carbone, telle que des fibres de carbone, des nanotubes de carbone, du carbone particulaire (par exemple une poudre), ou une combinaison de deux de ces matières ou plus. Avantagusement, la matière électriquement conductrice est une matière électriquement conductrice à base de carbone, telle que le graphite.

[0037] Avantagusement, l'électrode comprend entre 0,1 % et 30 % en poids de la matière électriquement conductrice sur la base du poids total de l'électrode, tel qu'entre 0,25 % et 25 % en poids, de préférence entre 0,5 % et 20 % en poids, par exemple entre 1 % et 15 % en poids, de manière davantage préférée entre 2 % et 10 % en poids.

[0038] Avantagusement, l'électrode comprend en outre un liant. Le liant peut être tout liant connu dans le domaine, en particulier des liants typiques utilisés pour des matières actives comprenant du vanadium, en particulier $H_2V_3O_8$. Des exemples préférés de liant sont le caoutchouc, tel que le caoutchouc styrène-butadiène (SBR) ou le latex, le polyfluorure de vinylidène (PVDF), et la polyvinylpyrrolidone (PVP), en particulier la PVP à haut poids moléculaire.

[0039] Avantageusement, l'électrode comprend entre 0,1 % et 30 % en poids du liant sur la base du poids total de l'électrode, tel qu'entre 0,25 % et 25 % en poids, de préférence entre 0,5 % et 20 % en poids, par exemple entre 0,75 % et 15 % en poids, de manière davantage préférée entre 1 % et 10 % en poids.

[0040] Avantageusement, l'électrode comprend en outre un collecteur de courant. Le collecteur de courant peut être tout collecteur de courant connu dans le domaine, tel que des films, des feuilles ou des plaques comprenant de l'aluminium (Al) et/ou du titane (Ti), par exemple une feuille d'aluminium et une feuille d'aluminium apprêtée, par exemple une feuille d'aluminium comprenant du noir de carbone en tant qu'apprêt.

[0041] Avantageusement, la matière active, la matière électroniquement conductrice et le liant sont présents sur, c'est-à-dire déposés ou fixés sur, le collecteur de courant.

[0042] L'électrode selon la présente invention peut être une cathode ou une anode.

[0043] Avantageusement, la matière active comprise dans l'électrode comprend entre 25 % et 100 % en poids de la matière active de l'invention sur la base du poids total de la matière active, tel qu'au moins 30 % de la matière active de l'invention, au moins 50 %, de préférence au moins 75 %, au moins 80 %, de manière davantage préférée au moins 90 %, tel qu'au moins 95 %. De préférence, la matière active de l'électrode est constituée de la matière active de l'invention. En variante, la matière active de l'électrode peut comprendre la matière active de l'invention et une ou plusieurs autres matières actives connues dans l'art, par exemple le graphite.

[0044] La présente invention propose également un élément de batterie comprenant une électrode de l'invention. La figure 1 représente un exemple de mode de réalisation d'un élément de batterie 10. L'élément de batterie 10 a une configuration de type pile bouton connue dans l'art comme une configuration de type CR2450. L'élément de batterie 10 comprend une anode 11 et une cathode 12. L'élément de batterie 10 comprend en outre un électrolyte 13 entre l'anode 11 et la cathode 12. Avantageusement, l'élément de batterie 10 comprend en outre un couvercle de pile bouton 14, une base de pile bouton 15, un espaceur 16 et un ressort 17. L'espaceur 16 et le ressort 17 assurent un bon contact entre les autres composants 11, 12, 13, 14, 15 de l'élément de batterie 10.

[0045] Avantageusement, l'élément de batterie est un élément de batterie métal-ion, dans lequel le métal est un métal alcalin ou un métal alcalino-terreux. Avantageusement, le métal alcalin est le lithium (Li) ou le sodium (Na). Avantageusement, le métal alcalino-terreux est le magnésium (Mg).

[0046] Avantageusement, la cathode 12 ou l'anode 11 est une électrode selon l'invention et l'anode 11 ou la cathode 12, respectivement, est une électrode standard connue dans le domaine.

[0047] Avantageusement, lorsque l'élément de batterie est un élément de batterie métal-ion, l'électrode selon l'invention (c'est-à-dire la cathode 12 ou l'anode 11) est sensiblement exempte du métal et l'autre électrode (c'est-à-dire l'anode 11 ou la cathode 12, respectivement) comprend le métal. L'électrode comprenant le métal peut être un film, une feuille ou une plaque du métal.

[0048] L'électrolyte 13 peut être un électrolyte liquide. L'électrolyte liquide peut comprendre un liant. L'électrolyte peut être un liquide ionique, comprenant facultativement un composant organique, un mélange sel-solvant, de préférence un mélange sel-solvant sursaturé. Par exemple, un électrolyte liquide peut être un liquide ionique dans lequel est dissous un sel de lithium, ou un mélange d'un liquide ionique et d'un liquide organique avec un sel de lithium dissous. Des exemples de liquides qui peuvent être utilisés comportent l'éther diméthylque de polyéthylène glycol (PEG DME) ou un solvant organique tel que le dioxolane mélangé à de l'éther diméthylque. L'électrolyte liquide peut comprendre un composé d'éther diméthylque de tétraéthylène glycol (PEGDME) et de bis(trifluorosulfonyl)imidure de lithium (LiTFSI). En variante, l'électrolyte liquide peut comprendre un composé de 1,2-diméthoxyéthane et de LiTFSI. Un liquide ionique utile est le méthylbutyl pyridinium trifluorosulfonyl imide (PYR14TFSI). L'électrolyte peut également comporter du bis(trifluorométhanesulfonyl)imidure de lithium (LiTFMSI). Par exemple, l'électrolyte peut être du bis(trifluorosulfonyl)imidure de lithium (LiFSI) à 2,2M dans du 1,2-diméthoxyéthane.

[0049] En variante, l'électrolyte 13 peut être un électrolyte à l'état solide. L'électrolyte à l'état solide peut être un polymère solide ou une matière inorganique solide, telle qu'un verre inorganique solide ou une matière céramique, par exemple une matière de grenat. Par exemple, l'électrolyte à l'état solide peut être un électrolyte à l'état solide à base de sulfure de lithium, de préférence Li_3PS_4 ou $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Br}$, ou peut être un poly(oxyde d'éthylène) (PEO) avec des sels du métal de l'élément de batterie (en particulier le lithium, le sodium ou le magnésium) dispersés dans la matrice de polymère du PEO. En variante, l'électrolyte solide peut être une céramique de grenat, telle qu'une matière de grenat chargée de lithium, par exemple l'oxyde de lithium lanthane zirconium ($\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$, abrégé en LLZO).

[0050] En variante encore, l'électrolyte peut être un électrolyte en gel. Un électrolyte en gel peut être un milieu organique gélifié par polymère. Par exemple, l'électrolyte en gel peut être un mélange de poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA), d'un sel de lithium et d'une petite quantité de liquide.

[0051] Avantageusement, l'électrolyte 13 est un électrolyte non aqueux.

[0052] Avantageusement, lorsque l'électrolyte 13 est un électrolyte liquide ou un électrolyte en gel, l'élément de batterie 10 comprend un séparateur de batterie (non montré) entre l'anode 11 et la cathode 12. La membrane de séparateur de batterie peut être une membrane de séparateur poreuse. Des membranes de séparateur de batterie polymères connues

dans le domaine peuvent être utilisées, telles qu'une membrane poreuse en polypropylène (PP) ou une membrane poreuse en polyéthylène (PE). Par exemple, une membrane en polypropylène ayant une épaisseur de 25 µm et une porosité de 50 % peut être utilisée. Le PP et le PE sont des matières préférées en raison de leur caractère chimiquement inerte. Toutefois, ils ne sont pas facilement mouillables, alors qu'il est préférable que le séparateur poreux puisse absorber l'électrolyte liquide. À cette fin, du PP et du PE hydrophobes peuvent être traités par un traitement de surface ou un revêtement, tel qu'un revêtement par pulvérisation, un revêtement par immersion ou un revêtement par plasma - plasma à pression atmosphérique ou plasma à basse pression. En variante, la membrane de séparateur de batterie peut être une matière céramique.

[0053] Selon un troisième aspect de l'invention, il est proposé un procédé de production d'une matière active pour une électrode. Avantageusement, le procédé comprend une étape d'oxydation de $H_2V_3O_8$, permettant d'obtenir $H_{2-x}V_3O_8$ en tant que matière active, dans lequel x est compris entre 0,01 et 0,99, tel qu'entre 0,05 et 0,99, entre 0,10 et 0,99, de préférence entre 0,20 et 0,99, tel qu'entre 0,21 et 0,99, entre 0,22 et 0,98, ou entre 0,25 et 0,95.

[0054] Avantageusement, des atomes d'hydrogène sont éliminés de $H_2V_3O_8$ au cours de l'étape d'oxydation. Avantageusement, les atomes d'hydrogène sont éliminés de manière chimique.

[0055] Avantageusement, l'oxydation est réalisée à une température entre 50 °C et 200 °C, telle qu'entre 75 °C et 225 °C, de préférence entre 80 °C et 150 °C, de manière davantage préférée 100 °C et 130 °C.

[0056] Avantageusement, l'oxydation de $H_2V_3O_8$ est réalisée en présence d'un agent oxydant. En particulier, l'agent oxydant est mis en contact avec $H_2V_3O_8$.

[0057] De préférence, l'agent oxydant est un gaz ou une vapeur, c'est-à-dire un agent oxydant solide ou liquide amené en phase vapeur. Avantageusement, l'agent oxydant est de l'air sec. Avantageusement, l'air sec comprend au maximum 2000 ppm d'eau. Un autre exemple d'agent oxydant est l'oxygène pur (O_2), c'est-à-dire de l'oxygène ayant une pureté d'au moins 99 %, de préférence d'au moins 99,5 %, de manière davantage préférée d'au moins 99,9 %. D'autres exemples d'agents oxydants sont N_2O et un mélange de O_2 et N_2 , tel qu'un mélange 5/95 à 95/5 de O_2 et N_2 .

[0058] Facultativement, le procédé de l'invention peut être mis en oeuvre en présence d'un catalyseur, par exemple du noir de carbone, des nanotubes de carbone ou du graphène.

[0059] Les inventeurs ont constaté que les procédés de l'invention permettent d'éliminer une partie seulement des atomes d'hydrogène de $H_2V_3O_8$, pour ainsi maintenir la structure de réseau cristallin orthorhombique de $H_2V_3O_8$, ce qui permet d'obtenir une matière active présentant une réduction de dissolution de vanadium dans l'élément de batterie, aboutissant à une meilleure stabilité chimique (inertie chimique).

Exemples

Exemple 1

[0060] [2] Un mélange comprenant un rapport de 1:5 en poids de V_2O_5 et V_2O_3 et 6 litres d'eau désionisée a été maintenu sous agitation constante dans une cuve de réacteur fermée et a été chauffé à 200 °C pendant une durée de 30 minutes à 5 heures, de préférence entre 1 et 2 heures. Le mélange réactionnel a ensuite été refroidi jusqu'à température ambiante et l'excès d'eau a été éliminé par filtration. En outre, l'eau résiduelle dans le mélange réactionnel a été éliminée par séchage sous vide, pour ainsi donner $H_2V_3O_8$.

Exemple 2

[0061] Une cathode de référence comprenant $H_2V_3O_8$ de l'exemple 1 comme matière active a été produite. Un mélange comprenant 90 % en poids de $H_2V_3O_8$, 5 % en poids de nanotubes de carbone (fournisseur : Cnano Technology) en tant que matière électriquement conductrice, et 5 % en poids de polyvinylpyrrolidone (PVP) de poids moléculaire élevé en tant que liant (fournisseur : Ashland) a été préparé. Le mélange a été distribué sous la forme d'une suspension épaisse à 40 % en poids dans de l'eau désionisée en tant que solvant. Le composé comprenant le mélange dans l'eau désionisée a ensuite été appliqué sur une feuille d'aluminium de 20 µm d'épaisseur en tant que collecteur de courant, avant un séchage sous vide pour éliminer l'eau, et ainsi obtenir la cathode de référence.

[0062] Une cathode selon l'invention a été obtenue par exposition (mise en contact) de la cathode de référence, comprenant $H_2V_3O_8$ en tant que matière active, à un flux d'air sec pendant une durée entre 1 heure et 48 heures, de préférence environ 10 heures, à une température entre 80 °C et 150 °C, de préférence environ 120 °C. $H_2V_3O_8$ a été oxydé par l'oxygène de l'air sec selon l'équation (I) suivante

$$H_2V_3O_8 + 0.25x O_2 \rightarrow H_{2-x}V_3O_8 + 0.5x H_2O \quad (I)$$

[0063] [3] Des piles boutons CR2450 selon la figure 1 ont été préparées à l'aide de la cathode de l'exemple 2 (élément de batterie de référence) et de la cathode de l'exemple 3 (élément de batterie de l'invention), respectivement. Une feuille de lithium métallique de 200 µm d'épaisseur a été utilisée en tant qu'anode. Du bis(trifluorosulfonyl)imidure de lithium à 2,2 M (LiFSI, fourni par Nippon Shokubai) dans du 1,2-diméthoxyéthane (fournisseur : Merck) a été utilisé en tant qu'électrolyte liquide. Deux couches de Teijin MFS FZA1601 (fournisseur : Teijin Lielsort Korea) ont été utilisées en tant que séparateur

de batterie pour séparer la cathode de l'anode. Les éléments de batterie ont été scellés avec une presse pneumatique utilisant une pression de 80 MPa.

Exemple 3

[0064] L'élément de batterie obtenu selon l'invention et l'élément de batterie de référence ont été soumis à des charges/décharges répétées à 25 °C. La capacité de décharge spécifique a été mesurée pour chaque cycle de charge/décharge.

[0065] La figure 2 montre la tension par rapport à Li^+/Li par rapport à la capacité de décharge spécifique pour le premier cycle de décharge à un courant spécifique de 0,26 mA/g pour l'élément de batterie de référence (21) et l'élément de batterie de l'invention (20), correspondant à une durée de décharge de 10 heures. La tension en circuit ouvert, c'est-à-dire la tension par rapport à Li^+/Li mesurée à un état de charge de 100 % (SOC 100 %), de l'élément de batterie de référence était de 3,3 V par rapport à Li^+/Li , tandis que l'élément de batterie comprenant la cathode de l'invention avait une tension en circuit ouvert de 3,5 V par rapport à Li^+/Li . La figure 2 montre en outre clairement que, pour une certaine tension, l'élément de batterie de l'invention montre une capacité de décharge spécifique supérieure à celle de l'élément de batterie de référence. En d'autres termes, pour une certaine capacité de décharge spécifique, une tension plus élevée est mesurée pour l'élément de batterie de l'invention que pour l'élément de batterie de référence.

[0066] [4] La figure 3 montre les résultats de capacité de décharge spécifique en fonction du nombre de cycles de charge/décharge, jusqu'à 200 cycles, pour l'élément de batterie selon l'invention (30) et l'élément de batterie de référence (31). Un courant spécifique de 2,6 mA/g, où g représente la masse en grammes de la matière active de cathode, est appliqué à l'élément de batterie pendant une durée de décharge de 1 heure. Il ressort clairement de la figure 3 que la capacité de décharge spécifique de l'élément de batterie selon l'invention (30) est à tout moment supérieure à la capacité de l'élément de batterie de référence (31). En outre, alors que la capacité de décharge spécifique de l'élément de batterie de référence commence à diminuer après 150 cycles de charge/décharge, la capacité de décharge spécifique de l'élément de batterie de l'invention reste stable jusqu'à (au moins) 200 cycles.

Revendications

1. Matière active pour une électrode pour un élément de batterie, caractérisée en ce que la matière active comprend $\text{H}_{2-x}\text{V}_3\text{O}_8$, dans laquelle x est compris entre 0,01 et 0,99.
2. Matière active selon la revendication 1, dans laquelle x est compris entre 0,20 et 0,99.
3. Matière active selon la revendication 2, dans laquelle x est compris entre 0,21 et 0,99.
4. Matière active selon la revendication 2 ou la revendication 3, dans laquelle x est compris entre 0,25 et 0,95.
5. Électrode comprenant la matière active selon l'une quelconque des revendications 1 à 4.
6. Électrode selon la revendication 5, comprenant entre 50 % et 99 % en poids de la matière active sur la base du poids total de l'électrode, de préférence entre 75 % et 95 % en poids.
7. Électrode selon la revendication 5 ou la revendication 6, comprenant en outre une matière électroniquement conductrice à base de carbone.
8. Électrode selon la revendication 7, comprenant entre 0,5 % et 20 % en poids de la matière électroniquement conductrice à base de carbone sur la base du poids total de l'électrode, de préférence entre 2 % et 10 % en poids.
9. Électrode selon l'une quelconque des revendications 5 à 8, comprenant en outre un liant.
10. Électrode selon la revendication 9, comprenant entre 0,5 % et 20 % en poids du liant sur la base du poids total de l'électrode, de préférence entre 1 % et 10 % en poids.
11. Élément de batterie comprenant l'électrode selon l'une quelconque des revendications 5 à 10.
12. Élément de batterie selon la revendication 11, comprenant en outre un électrolyte non aqueux.
13. Procédé de production d'une matière active pour une électrode comprenant une étape d'oxydation de $\text{H}_2\text{V}_3\text{O}_8$, permettant d'obtenir $\text{H}_{2-x}\text{V}_3\text{O}_8$, dans lequel x est compris entre 0,01 et 0,99, en tant que matière active, caractérisé en ce que l'oxydation est réalisée à une température entre 80 °C et 150 °C, de préférence entre 100 °C et 130 °C.
14. Procédé selon la revendication 13, dans lequel l'oxydation de $\text{H}_2\text{V}_3\text{O}_8$ est réalisée en présence d'un agent oxydant.
15. Procédé selon la revendication 14, dans lequel l'agent oxydant est de l'air sec.

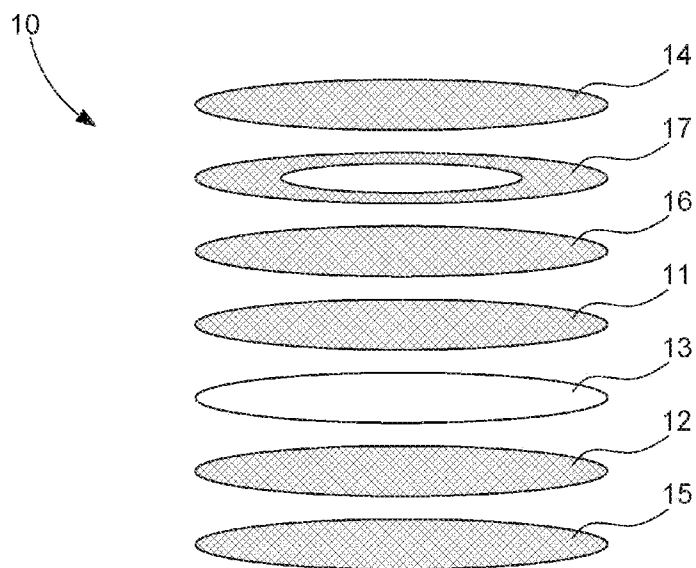


Fig. 1

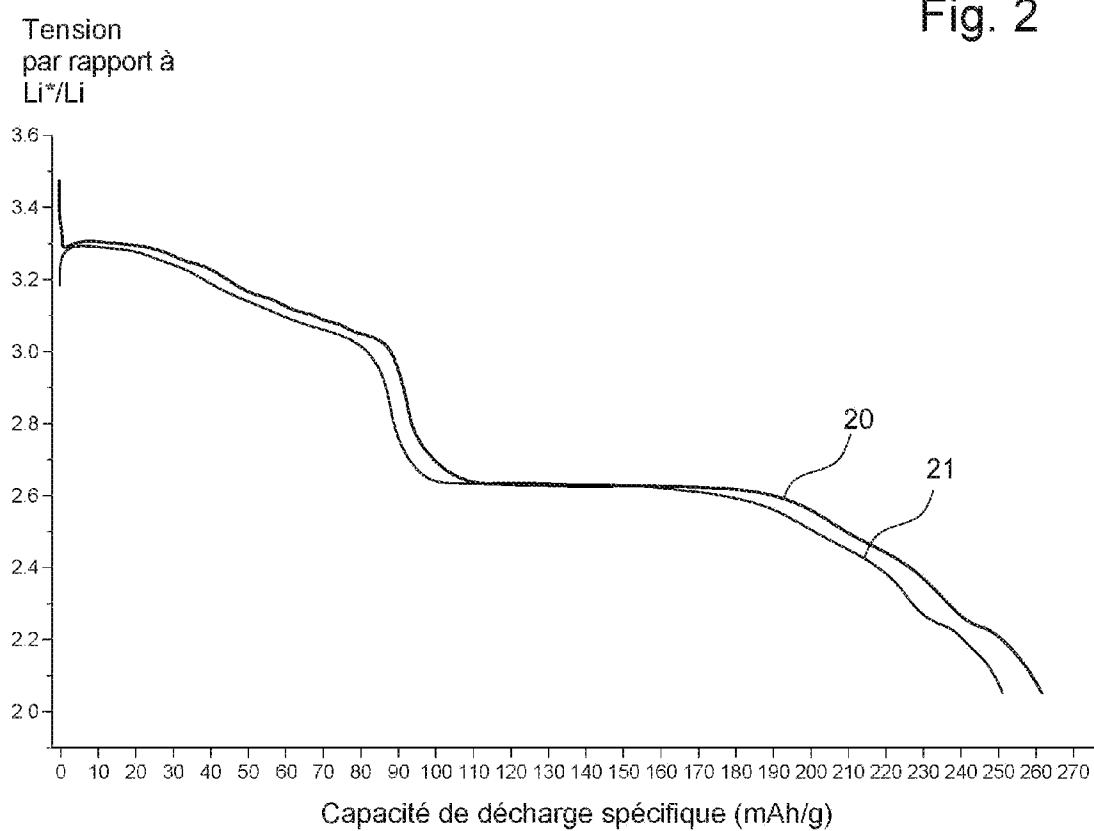


Fig. 2

Fig. 3

