

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
COURBEVOIE

①① N° de publication :

3 133 709

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

②① N° d'enregistrement national :

23 02588

⑤① Int Cl⁸ : H 01 M 4/139 (2023.01), H 01 M 10/052

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 20.03.23.

③③ Priorité : 21.03.22 US 63/322,074.

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 22.09.23 Bulletin 23/38.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Ce dernier n'a pas été
établi à la date de publication de la demande.*

⑥③ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

⑦① Demandeur(s) : Cabot Corporation Société régie selon
les lois des États-Unis d'Amérique — US.

⑦② Inventeur(s) : MASHTALIR Olha, AURORA Peter,
KODAS Toivo T. et MARCHESANO Jeffrey.

⑦③ Titulaire(s) : Cabot Corporation Société régie selon
les lois des États-Unis d'Amérique.

⑦④ Mandataire(s) : CABINET WEINSTEIN.

⑤④ Procédé sans solvant pour préparer des batteries au lithium-ion.

⑤⑦ Un procédé sans solvant emploie un noir de carbone multifonctionnel pour préparer des compositions et des électrodes pour batteries au lithium-ion. Le noir de carbone multifonctionnel fournit deux caractéristiques souhaitables ou plus, agissant, par exemple, en tant qu'additif carboné conducteur, en tant qu'agent de fibrillation et/ou en tant que renforcement mécanique. Dans un exemple, un matériau électroactif, par exemple, du graphite ou un composé de lithium et de métal de transition, un liant et un noir de carbone multifonctionnel sont combinés en un ou plusieurs étapes. Un mélange à cisaillement élevé est utilisé pour traiter le liant en présence du noir de carbone multifonctionnel. La composition résultante peut être mise sous la forme d'un film qui peut être appliqué sur un substrat approprié pour produire une électrode.

FR 3 133 709 - A1



Description

Titre de l'invention : Procédé sans solvant pour préparer des batteries au lithium-ion

[0001] SOUTIEN GOUVERNEMENTAL

[0002] Cette invention a été menée avec un soutien gouvernemental suivant la subvention numéro DE-EE0009109.0000, accordée par le Bureau de l'efficacité énergétique et de l'énergie renouvelable (EERE) du Département de l'Énergie des États-Unis. Le Gouvernement détient certains droits dans l'invention.

[0003] DEMANDES APPARENTÉES

[0004] Cette demande revendique le bénéfice selon le 35 USC 119(e) de la demande provisoire U.S. N° 63/322.074, déposée le 21 mars 2022, qui est incorporée ici à titre de référence dans son intégralité.

[0005] CONTEXTE DE L'INVENTION

[0006] Les batteries au lithium-ion (BLI) sont des sources d'énergie électrique couramment utilisées pour de nombreuses applications allant des dispositifs électroniques aux véhicules électriques. Une batterie au lithium-ion inclut typiquement une électrode négative et une électrode positive dans un agencement qui permet aux ions de lithium et aux électrons de se déplacer vers et à partir des électrodes pendant la charge et la décharge. Une solution d'électrolyte en contact avec les électrodes fournit un milieu conducteur dans lequel les ions peuvent se déplacer. Pour empêcher une réaction directe entre les électrodes, un séparateur perméable aux ions est utilisé pour isoler physiquement et électriquement les électrodes. Pendant l'opération, un contact électrique est créé vers les électrodes, permettant aux électrons de circuler à travers le dispositif pour fournir de l'énergie électrique, et aux ions de lithium de se déplacer à travers l'électrolyte d'une électrode à l'autre.

[0007] La plupart des batteries au lithium-ion disponibles dans le commerce ont des anodes qui contiennent du graphite, un matériau capable d'incorporer du lithium par le biais d'un mécanisme d'intercalation. Typiquement, du lithium est ajouté à l'anode en graphite pendant le cycle de charge et supprimé à mesure que la batterie est utilisée. Les autres matériaux d'anode utilisés en plus ou en variante du graphite incluent le titanate de lithium, l'oxyde d'étain, le silicium (Si) et le SiO_x (avec x étant typiquement 1,04, 1,06, etc.).

[0008] Les cathodes incluent typiquement un substrat conducteur supportant un mélange contenant au moins un matériau électrochimiquement actif et un liant. Le matériau électroactif, tel qu'un oxyde de lithium et de métal de transition, est capable de recevoir et de libérer des ions de lithium. Comme avec l'anode, le liant est utilisé pour

fournir une intégrité mécanique et une stabilité à l'électrode.

- [0009] Puisque le matériau électroactif et le liant affichent souvent des propriétés électroconductrices médiocres ou même isolantes, les cathodes incluent souvent un composant additif qui augmente la conductivité électrique de l'électrode. Des additifs conducteurs, des additifs conducteurs carbonés, par exemple, peuvent également être trouvés dans les compositions pour anode de BLI.
- [0010] Pour fabriquer l'électrode, le matériau actif d'électrode, du graphite par exemple, est mélangé avec un liant, typiquement un polymère ou un matériau en résine. De nombreuses méthodes de fabrication existantes emploient des techniques de moulage basées sur des suspensions épaisses humides qui contiennent non seulement le liant mais également des solvants, des plastifiants, des additifs conducteurs, et ainsi de suite. Pendant la fabrication, la suspension épaisse est revêtue ou extrudée sur un substrat conducteur. Puisque le solvant est néfaste pour le produit final, il est supprimé par séchage. Toutefois, les opérations de séchage, en particulier celles visant à la suppression du solvant, sont chronophages, ralentissant le procédé de production global. De plus, elles peuvent induire des coûts ainsi que des préoccupations environnementales, typiquement en raison de la toxicité du solvant, par exemple de la NMP. En termes du produit final, la suppression du solvant pendant le procédé de séchage conduit souvent à la migration du liant vers la surface de l'électrode. Bien qu'une migration minimale puisse être acceptable dans certains cas, elle est problématique dans d'autres. Pour les électrodes à charges élevées (épaisses, $> 4,5 \text{ mAh/cm}^2$), par exemple, la migration est exacerbée, conduisant à une délamination et à une performance médiocre des électrodes.
- [0011] En résultat, des variantes « par voie sèche », visant à réduire ou éliminer l'étape de séchage associée aux techniques de suspension épaisse, sont mises au point. Alors que les procédés par voie sèche produisent également des électrodes qui contiennent typiquement un matériau électroactif, un liant et un composant additif conducteur, elles ne requièrent pas l'utilisation d'un solvant.
- [0012] Les approches par voie sèche qui ont été proposées incluent un mélange à cisaillement élevé impliquant un liant pouvant être fibrillé, l'utilisation de liants sacrificiels devant être supprimés lors du traitement de l'électrode, la pulvérisation d'une poudre sèche, le dépôt par pulvérisation électrostatique, le dépôt par plasma froid, le dépôt par projection, l'impression à la poudre, pour n'en citer que quelques-unes. Dans certaines, un promoteur de fibrillation est incorporé dans le liant et la formulation résultante est soumise à un mélange à cisaillement élevé pour fibriller le liant, en générant ainsi une structure réticulée qui peut mieux maintenir les matériaux ensemble et supporter le matériau actif.
- [0013] À ce jour, l'additif le plus courant utilisé pour favoriser la fibrillation du liant a été le

charbon actif (CA). Généralement, le CA est dérivé de matériaux sources carbonés tels que le bambou, l'enveloppe de noix de coco, la tourbe de saule, le bois, le coir, la lignite, le charbon et le bitume de pétrole. Une activation est atteinte par des approches physiques ou chimiques, comme cela est connu dans l'art. Pour de nombreuses applications, des poudres de CA sont broyées jusqu'à des dimensions de particule de dizaines de micron (μm) avant activation.

Résumé de l'invention

- [0014] Alors que les procédés de fabrication par voie sèche ont le potentiel d'éliminer bien des problèmes posés par l'ajout et/ou la suppression de solvants (souvent délétères), des problèmes demeurent.
- [0015] Par exemple, les techniques de fabrication « par voie sèche » courantes utilisent non seulement le matériau actif d'électrode mais de nombreux autres ingrédients tels que des promoteurs de fibrillation, des additifs conducteurs et des liants. Puisque nombre de ces composants ne sont pas impliqués dans les réactions électrochimiques qui génèrent de l'énergie électrique, ils peuvent affecter négativement certaines caractéristiques de performance (par exemple, capacité et densité énergétique) de la batterie, étant donné qu'ils abaissent de manière efficace la quantité de matériau actif qui peut être contenue dans un volume donné.
- [0016] Les agents de fibrillation de l'état de l'art tels que les CA contiennent souvent des niveaux d'impuretés élevés. De plus, les surfaces élevées et les groupes contenant de l'oxygène de surface qui sont typiques pour les CA tendent à favoriser une absorption d'eau importante. Ces particularités peuvent contribuer à des pertes de capacité irréversibles, diminuant la performance de la batterie. De plus, les CA n'ajoutent pas de conductivité suffisante, augmentant le besoin en quantités accrues d'additifs conducteurs dans la formulation globale. Même en tant que simple promoteur de fibrillation, le CA requiert souvent des charges relativement élevées (5 à 10 % en poids, dans de nombreux cas) et ceci, en soi, limite également la quantité de matériaux actifs qui peut être incluse.
- [0017] Il existe un besoin, par conséquent, en compositions et procédés qui répondent au moins à certains des problèmes associés aux approches existantes.
- [0018] De manière générale, l'invention porte sur l'utilisation de certains noirs de carbone pour entraîner les améliorations nécessaires dans la méthode de fabrication, l'électrode de produit et/ou la batterie assemblée. Plus spécifiquement, l'invention porte sur l'utilisation de ces matériaux dans le contexte de procédés de fabrication d'électrode par voie sèche ou sans solvant.
- [0019] Les noirs de carbone ont des morphologies et/ou des propriétés chimiques de surface sélectionnées et peuvent fournir deux fonctions ou plus dans le contexte des méthodes

de fabrication d'électrode par voie sèche (sans solvant). Par exemple, les noirs de carbone multifonctionnels décrits ici peuvent agir comme un agent de fibrillation, servant de produit de substitution de CA ; comme additif carboné conducteur ; et/ou comme renforcement mécanique (ou, autrement dit, comme auxiliaire de liaison, ajoutant une résistance mécanique et une flexibilité à une électrode de produit).

- [0020] En général, un noir de carbone (NC) « multifonctionnel » peut être défini comme étant un NC qui déforme ou fibrille de manière efficace un liant employé dans un procédé sans solvant ; contribue à la conductivité électronique/ionique de l'électrode ; et/ou fournit des bénéfices mécaniques. Dans des mises en œuvre spécifiques, un NC multifonctionnel peut être considéré comme étant capable de fibriller un liant pouvant être fibrillé à une charge non supérieure à 5 pour cent en poids (% en poids). À cette charge, le NC multifonctionnel agit également comme un additif conducteur carboné, réduisant la résistivité dans le plan de l'électrode. Dans de nombreux cas, des bénéfices mécaniques sont également obtenus.
- [0021] Pour nombre de procédés par voie sèche, le NC multifonctionnel a une BET qui est non supérieure à environ 1 600 m²/g, par exemple, d'environ 35 à environ 1 600 m²/g, et un IAH qui est non supérieur à environ 650 ml/100 g, par exemple, dans une plage de 120 à environ 650 ml/100 g.
- [0022] Les autres attributs souhaitables des NC peuvent inclure une rugosité de surface élevée (avec une macroporosité à proximité de la surface des particules), une bonne conductivité électronique (avec une résistivité de la poudre d'environ 1,0 Ohm•cm ou moins, mesurée à une masse volumique compressée de 0,5 g/cm³).
- [0023] Outre les propriétés BET et IAH mentionnées ci-dessus, de nombreux NC multifonctionnels qui peuvent être utilisés sont caractérisés par un ou plusieurs des suivants : une énergie de surface d'environ 15 mJ/m² ou moins, une taille planaire microcristalline Raman (La) d'au moins environ 17 Å, un volume de mésopores d'au moins environ 0,1 cm³/g et un volume de macropores d'au moins environ 0,2 cm³/g. Un volume total de mésopores et de macropores peut être au moins d'environ 1 cm³/g.
- [0024] Pour certaines applications d'anode, le procédé sans solvant emploie un NC ayant une BET d'environ 35 à environ 1 600 m²/g, tel que dans une plage d'environ 55 à environ 200 m²/g, et un IAH d'environ 120 à environ 650 ml/100 g, tel que dans une plage d'environ 130 à environ 240 ml/100 g. Dans des exemples supplémentaires, le NC a une ou plusieurs des propriétés suivantes : une énergie de surface d'environ 15 mJ/m² ou moins, une taille planaire microcristalline Raman (La) d'au moins environ 17 Å, un volume de mésopores d'au moins environ 0,1 cm³/g (par exemple, d'environ 0,1 à environ 0,25 cm³/g) et un volume de macropores d'au moins environ 0,1 cm³/g (par exemple, d'environ 0,1 à environ 0,4 cm³/g). Un volume total de mésopores et de macropores peut être d'au moins environ 0,2 cm³/g (par exemple, d'environ 0,2 à

environ 0,8 cm³/g).

- [0025] Pour certaines applications de cathode, le procédé sans solvant emploie un noir de carbone ayant une BET d'environ 35 à environ 1 600 m²/g, telle que dans une plage d'environ 500 à environ 1 600, et un IAH d'environ 120 à environ 650 ml/100 g, tel que dans une plage d'environ 250 à environ 650 ml/100 g. Dans des exemples supplémentaires, le NC a une ou plusieurs des propriétés suivantes : une énergie de surface d'environ 15 mJ/m² ou moins, une taille planaire microcristalline Raman (La) d'au moins environ 17 Å, un volume de mésopores d'au moins environ 0,1 cm³/g (par exemple, au moins environ 0,35 cm³/g) et un volume de macropores d'au moins environ 0,2 cm³/g (par exemple, au moins environ 0,4 cm³/g). Un volume total de mésopores et de macropores peut être d'au moins environ 1 cm³/g.
- [0026] Dans de nombreux modes de réalisation, la méthode décrite ici est conduite sans ajouter de liquide (typiquement de solvant). Les ingrédients sont fournis sous la forme de matériaux particuliers libres tels que des poudres pouvant s'écouler ou être versées, des paillettes, des perles, des granules, des boulettes et ainsi de suite.
- [0027] Toutefois, il est possible, dans certains cas, d'utiliser des petites quantités de liquide (solvant, par exemple) pour réaliser la méthode décrite ici, typiquement une étape autre que l'étape de fibrillation. Généralement, si un liquide est ajouté, les quantités employées sont non supérieures à environ 10 % en poids de la quantité totale des ingrédients utilisés. Dans de nombreuses situations, un liquide, par exemple, un solvant, est ajouté en une quantité qui est non supérieure à 1 % en poids.
- [0028] Un aspect de l'invention présente une méthode pour préparer une composition d'électrode. La méthode inclut la combinaison d'un matériau actif d'électrode, d'un liant et d'un noir de carbone multifonctionnel, par exemple, du noir de carbone multifonctionnel décrit ici, et le traitement du liant en présence du noir de carbone multifonctionnel. De nombreuses mises en œuvre de cette méthode sont conduites sans ajout de liquide (typiquement un solvant).
- [0029] En général, le liant peut être tout polymère semi-cristallin. En conséquence, la méthode peut être conduite avec des liants conventionnellement considérés comme « pouvant être fibrillés » ainsi qu'avec ceux conventionnellement considérés comme des liants « ne pouvant pas être fibrillés » ; des combinaisons de ceux-ci peuvent également être utilisées.
- [0030] Dans une illustration, une méthode pour préparer une composition d'électrode comprend : la combinaison d'un matériau actif d'électrode, d'un liant pouvant être fibrillé et d'un noir de carbone multifonctionnel, par exemple, un ayant une BET non supérieure à environ 1 600 m²/g et un IAH non supérieur à environ 650 ml/100 g, et la soumission du liant à une opération de fibrillation en présence du noir de carbone multifonctionnel.

- [0031] Un autre aspect de l'invention présente une méthode pour préparer une composition d'électrode. La méthode comprend le traitement d'un liant (soumission du liant à des conditions de cisaillement élevé, par exemple) en présence d'un noir de carbone multifonctionnel, ayant des propriétés telles que décrites ci-dessus, et l'ajout d'un matériau actif d'électrode avant, pendant ou après le traitement du liant. Le liant peut être un liant pouvant être fibrillé, un liant ne pouvant pas être fibrillé ou toute combinaison de ceux-ci.
- [0032] Dans des modes de réalisation spécifiques, la méthode décrite ici est conduite sans ajouter d'auxiliaire de fibrillation autre que le carbone multifonctionnel. Dans un tel cas, le noir de carbone employé fournit la fonctionnalité entière de traitement du liant (par exemple, fibrillation), en remplaçant complètement les agents de fibrillation conventionnels tels que les charbons actifs, par exemple. Outre l'emploi d'un composant de traitement du liant (par exemple, fibrillation) qui est constitué d'un noir de carbone multifonctionnel tel que décrit ici, il est également possible d'utiliser un composant de traitement du liant qui est essentiellement constitué de ou qui comprend le noir de carbone multifonctionnel. Ainsi, dans certains exemples, le noir de carbone multifonctionnel est utilisé en combinaison avec diverses quantités d'un auxiliaire de fibrillation conventionnel, d'un charbon actif, par exemple. Il est également possible de combiner un NC multifonctionnel avec un autre NC multifonctionnel, et/ou avec un additif carboné conducteur (ACC) conventionnel.
- [0033] Le matériau électroactif, le liant, par exemple, un liant pouvant être fibrillé, et le NC multifonctionnel peuvent être combinés en une seule étape, le traitement du liant, une opération de fibrillation, par exemple, étant conduite ensuite. Dans d'autres modes de réalisation, les constituants sont combinés séquentiellement. Par exemple, le liant, en présence de l'additif multifonctionnel, est traité, par exemple, fibrillé, tout d'abord, cette étape étant suivie d'un mélange avec le matériau électroactif. D'autres séquences sont possibles. Des distributions uniformes des constituants peuvent être obtenues en utilisant des conditions autres (souvent plus douces) que celles utilisées dans le traitement du liant, par exemple, une fibrillation. Les techniques de mélange à faible cisaillement peuvent également empêcher les fragmentations de particule et conserver la taille de particule.
- [0034] La composition d'électrode résultante, typiquement un matériau particulière libre tel qu'une poudre s'écoulant, contenant un matériau électroactif, un liant traité (par exemple, fibrillé), un NC multifonctionnel et, optionnellement, d'autres ingrédients, peut être davantage traitée. Par exemple, la composition peut être mise sous la forme d'un film autoportant qui peut être appliqué sur un substrat électriquement conducteur ou un support pour former une électrode. Dans une approche, la composition est calandree et stratifiée sur un substrat de feuille conductrice. L'opération de calandrage

peut être conduite à la température ambiante ou au-dessus, par exemple, à une température similaire ou proche de la température de transition vitreuse du polymère. L'étape de stratification peut être effectuée pendant ou après que la composition est calandree. L'électrode de produit résultante peut être assemblée en une batterie BLI dans laquelle une ou les deux électrodes est/sont préparée(s) par un procédé sans solvant. Dans un exemple, les deux électrodes sont préparées selon les techniques décrites ici.

- [0035] Dans un aspect supplémentaire, l'invention présente un film traité par voie sèche qui inclut un matériau actif d'électrode ; un liant, typiquement traité, par exemple, fibrillé ; et un noir de carbone multifonctionnel. Avant toute opération de séchage, le film traité par voie sèche a un poids qui est identique à 1 % en poids près de son poids théorique. Le noir de carbone multifonctionnel a une BET non supérieure à environ 1 600 m²/g et un IAH non supérieur à environ 650 ml/100 g. Dans certains exemples, le noir de carbone multifonctionnel a également au moins l'une des propriétés suivantes : une énergie de surface de 15 mJ/m² ou moins, une taille planaire microcristalline Raman (La) d'au moins 17 Å, un volume de mésopores d'au moins 0,35 cm³/g, et un volume de macropores d'au moins 0,2 cm³/g. Un volume mésoporeux et microporeux total peut être d'au moins environ 1 cm³/g.
- [0036] Dans une mise en œuvre, l'électrode préparée par les techniques décrites ici a une résistivité dans le plan qui est non supérieure à celle caractérisant une électrode de référence préparée en utilisant du CA.
- [0037] La mise en pratique des modes de réalisation de l'invention a de nombreux avantages. L'utilisation d'un NC multifonctionnel, par exemple, peut réduire la quantité de liant et/ou d'additifs de traitement conventionnels requis dans le procédé de fabrication, augmentant la charge potentielle avec les matériaux actifs et conduisant à des électrodes et donc à des batteries de densité énergétique supérieure. Les approches décrites ici peuvent réduire ou éliminer le besoin en CA. Dans de nombreux cas, des quantités inférieures d'additif sont nécessaires, augmentant la teneur disponible permise pour les matériaux actifs d'électrode, donnant des batteries ayant des densités énergétiques supérieures et des durées de vie plus longues. L'additif multifonctionnel de NC peut améliorer la fibrillation du liant et la distribution du matériau à travers l'électrode. L'adhérence et la stabilité mécanique accrues représentent encore d'autres bénéfices potentiels. Les électrodes traitées par voie sèche préparées en utilisant les noirs de carbone décrits ici présentent un bon transfert de charges. La réduction de l'impédance d'électrode attendue avec un additif multifonctionnel de NC peut améliorer la capacité de taux des piles et la performance de charge, ouvrant la voie à des électrodes plus épaisses et des batteries à densité énergétique supérieure ayant des capacités de charge rapide.

- [0038] Tandis que des phénomènes de migration du liant sont souvent observés avec les électrodes préparées à l'aide d'une suspension épaisse, le procédé et la composition décrits ici semblent donner des distributions uniformes à travers l'électrode. Le liant fibrillé maintient les particules électroactives (conjointement avec les additifs conducteurs) ensemble (cohésion), tout en maintenant également la couche de film d'électrode fixée au substrat de métal (adhérence).
- [0039] Les techniques sans solvant décrites ici réduisent ou éliminent l'utilisation de solvants délétères tels que la N-méthyl-2-pyrrolidone (NMP) et autres. Pouvoir passer l'étape de séchage associée à une suspension épaisse (ou à d'autres procédés « par voie humide ») peut simplifier, accélérer la fabrication et réduire l'empreinte de la ligne de production d'électrodes. Ces bénéfices, ainsi que la réduction ou l'élimination du besoin en recyclage du solvant ou en mesures de réduction des émissions peuvent contribuer à des réductions de coût globales.
- [0040] Dans certains modes de réalisation, le procédé par voie sèche peut être réalisé en utilisant un liant qui n'est pas conventionnellement considéré comme un liant pouvant être fibrillé, étendant ainsi les options de production.
- [0041] [0039] Les particularités de l'invention ci-dessus et d'autres particularités de l'invention, y compris divers détails de construction et des combinaisons de parties, et d'autres avantages, vont à présent être décrits plus particulièrement en référence aux dessins joints et soulignés dans les revendications. Il est entendu que la méthode et le dispositif particuliers incarnant l'invention sont montrés à titre d'illustration et non comme une limitation de l'invention. Les principes et particularités de cette invention peuvent être employés dans des modes de réalisation divers et nombreux sans s'éloigner de la portée de l'invention.

Brève description des dessins

- [0042] Sur les dessins joints, les caractères de référence font référence aux mêmes parties tout au long des différentes vues. Les dessins ne sont pas nécessairement à l'échelle ; l'accent a plutôt été placé sur l'illustration des principes de l'invention. Parmi les dessins :
- [0043] Les [FIG. 1A] et [FIG. 1B] sont des images MEB (faible et fort grossissement) d'une section transversale d'une électrode de référence (comparative) préparée par un procédé par voie sèche utilisant du charbon actif (CA) ;
- [0044] La [FIG. 1C] est une carte du fluor élémentaire à travers l'électrode de la [FIG. 1A] ;
- [0045] Les [FIG. 1D] et [FIG. 1E] sont des images MEB (faible et fort grossissement) de sections transversales d'une électrode préparée par un procédé par voie sèche utilisant un additif de NC non modifié ;
- [0046] La [FIG. 1F] est une carte du fluor élémentaire à travers l'électrode de la [FIG. 1D] ;

- [0047] Les [FIG. 1G] et [FIG. 1H] sont des images MEB (faible et fort grossissement) de sections transversales d'une électrode préparée par un procédé par voie sèche dans laquelle le NC utilisé était une version traitée thermiquement du NC des [FIG. 1C] et [FIG. 1D] ;
- [0048] La [FIG. 1I] est une carte du fluor élémentaire à travers l'électrode de la [FIG. 1G] ;
- [0049] La [Fig.2] présente la résistivité dans le plan des électrodes des [FIG. 1A] et [FIG. 1B] (référence) ; des [FIG. 1D] et [FIG. 1E] (NC non modifié) ; et des [FIG. 1G] et [FIG. 1H] (NC traité thermiquement) ;
- [0050] La [Fig.3] compare la résistance à la traction pour le film d'électrode de graphite autoportant et la résistivité dans le plan pour une électrode de graphite de référence préparée par un procédé par voie sèche utilisant du charbon actif et des d'électrodes de graphite préparées par un procédé par voie sèche utilisant plusieurs spécifications de NC triées par paramètre de surface BET ;
- [0051] La [Fig.4] compare la résistance à la traction et le module élastique pour un film d'électrode NCM autoportant de référence préparé par un procédé par voie sèche utilisant du charbon actif et des films d'électrode NCM préparés par un procédé par voie sèche utilisant plusieurs spécifications de NC à une charge de 5 % en poids dans la formulation ;
- [0052] [La [Fig.5]] compare la résistance à la traction et le module élastique pour des films d'électrode NCM autoportants préparés par un procédé par voie sèche utilisant plusieurs spécifications de NC à une charge de 2 % en poids dans la formulation ;
- [0053] La [Fig.6] compare la résistivité dans le plan pour une électrode NCM de référence préparée par un procédé par voie sèche utilisant du charbon actif et une électrode NCM préparée par un procédé par voie sèche utilisant des NC sélectionnés.
- [0054] [0052] La [Fig.7] compare la résistance à la traction et le module élastique pour des films d'électrode NCM autoportants préparés par un procédé par voie sèche utilisant des spécifications de NC à une charge de 1 % en poids dans la formulation où le matériau de NC est dans des formes floconneuses et bouletées.
- [0055] La [Fig.8] est une représentation montrant une capacité de décharge de 0,2C, 0,5C, 1C, 2C et 3C de piles boutons pleines ayant des cathodes NCM622 utilisant des additifs conducteurs divulgués ici.
- [0056] La [Fig.9] est une représentation montrant une capacité de décharge C/20 de piles boutons pleines ayant des cathodes NCM622 utilisant des additifs conducteurs divulgués ici.
- [0057] La [Fig.10] est une représentation montrant la capacité irréversible de premier cycle de piles boutons pleines ayant des cathodes NCM622 utilisant des additifs conducteurs divulgués ici.
- [0058] La [Fig.11] est une représentation montrant le cycle de capacité de décharge de demi-

piles boutons ayant une cathode NCM622 utilisant un additif conducteur divulgué ici.

[0059] DESCRIPTION DÉTAILLÉE DES MODES DE RÉALISATION PRÉFÉRÉS

[0060] L'invention va à présent être décrite plus complètement ci-après en référence aux dessins joints, dans lesquels des modes de réalisation illustratifs de l'invention sont montrés. Cette invention peut, toutefois, être incarnée dans de nombreuses formes différentes et ne doit pas être interprétée comme étant limitée aux modes de réalisation exposés ici ; au lieu de cela, ces modes de réalisation sont fournis de sorte que cette divulgation sera minutieuse et complète, et traduira entièrement la portée de l'invention à l'homme du métier.

[0061] Tel qu'utilisé ici, le terme « et/ou » inclut l'un quelconque et toute combinaison d'un ou plusieurs des points répertoriés associés. De plus, toutes les conjonctions utilisées doivent être entendues dans le sens le plus inclusif possible. Ainsi, le mot « ou » doit être entendu comme ayant la définition d'un « ou » logique plutôt que celui d'un « ou exclusif » logique, sauf si le contexte nécessite clairement le contraire. De plus, les formes singulières et les articles « un », « une », « le » et « la » sont destinés à inclure les formes plurielles également, sauf indication contraire expresse. Il est en outre entendu que les termes : inclut, comprend, incluant et/ou comprenant, lorsqu'ils sont utilisés dans ce mémoire descriptif, spécifient la présence des particularités, nombres entiers, étapes, opérations, éléments et/ou composants indiqués, mais n'excluent pas la présence ou l'ajout d'un ou plusieurs autres particularités, nombres entiers, étapes, opérations, éléments, composants et/ou groupes de ceux-ci. De plus, il est entendu que lorsqu'un élément, y compris un composant ou un sous-système, est appelé et/ou montré comme étant connecté ou couplé à un autre élément, il peut être directement connecté ou couplé à l'autre élément ou des éléments intermédiaires peuvent être présents.

[0062] Il est entendu que bien que des termes tels que « premier » et « second » soient utilisés ici pour décrire divers éléments, ces éléments ne doivent pas être limités par ces termes. Ces termes sont seulement utilisés pour distinguer un élément d'un autre élément. Ainsi, un élément évoqué ci-dessous pourrait être appelé second élément, et de même, un second élément peut être appelé premier élément sans s'éloigner des enseignements de la présente invention.

[0063] Sauf définition contraire, tous les termes (y compris les termes techniques et scientifiques) utilisés ici ont la même signification que celle couramment entendue par l'homme du métier à qui cette invention appartient. Il est en outre entendu que les termes, tels que ceux définis dans les dictionnaires couramment utilisés, doivent être interprétés comme ayant une signification qui est compatible dans leur signification dans le contexte de l'art pertinent et ne seront pas interprétés dans un sens formel idéalisé ou excessivement formel sauf ainsi défini expressément ici.

- [0064] L'invention porte généralement sur la fabrication d'électrodes pour piles électrochimiques, dans de nombreux cas pour des batteries telles que, par exemple, des BLI. Dans un exemple, les batteries d'intérêt sont des BLI rechargeables.
- [0065] Typiquement, les batteries BLI sont nommées selon les acronymes pour le matériau électroactif employé pour former la cathode, souvent un composé d'intercalation. Les modes de réalisation décrits ici peuvent être mis en pratique avec ou adaptés à divers types de batteries au lithium-ion couramment connus dans l'art (tels que LCO, LMO, NCM, NCA, LCP, LFP, LFMP, LFSF ou LTS, pour n'en citer que quelques-uns) ou de BLI mises au point dans le futur.
- [0066] De nombreuses techniques de fabrication d'électrodes pour applications de pile électrochimique incluent la formation d'une composition d'électrode (anode ou cathode) qui peut être appliquée (revêtue, extrudée, stratifiée, etc.) sur un substrat conducteur. Dans la composition, le matériau actif d'électrode est mélangé (mélangé de manière homogène) avec un liant (par exemple, polymères, résines, etc.), qui sert à associer et maintenir ensemble les matériaux actifs. Les liquides utilisés pour dissoudre ou porter le matériau liant, les plastifiants et/ou autres additifs sont souvent inclus.
- [0067] Généralement, dans un procédé à base de solvant conventionnel, le liant polymère et autres composants sont mélangés avec un liquide approprié pour former une suspension épaisse qui peut alors être appliquée sur le substrat. Les quantités types de liquide employées sont d'au moins environ 40 % sur la base du poids total des ingrédients utilisés ; de nombreux procédés par voie humide requièrent des quantités de solvant encore supérieures. À mesure que le solvant est supprimé (par exemple, pendant le séchage), le liant devient de plus en plus collant et adhère aux particules présentes et/ou au substrat.
- [0068] Par contraste avec les techniques à base de suspension épaisse, les modes de réalisation décrits ici impliquent un procédé « sans solvant » également appelé procédé « par voie sèche ». Dans cette approche sans solvant, certains et typiquement tous les constituants (par exemple, matériau actif, liant, additifs, etc.) nécessaires pour préparer la composition d'électrode sont fournis sous la forme de matériaux particuliers libres, par exemple, de poudres s'écoulant librement, de paillettes, de boulettes, de perles, et ainsi de suite. Les mises en œuvre décrites ici peuvent inclure une ou plusieurs opérations conçues pour mélanger ces constituants (en utilisant, par exemple, un équipement conçu pour mélanger de manière homogène les matériaux particuliers libres) ainsi qu'au moins une opération conçue pour traiter le liant. La soumission du liant à certaines conditions de cisaillement, par exemple, peut résulter en des déformations du liant, par exemple, des allongements du liant, la formation de brins de liant, des enchevêtrements, et ainsi de suite. Avec certains types de liants, ceci est appelé « fibrillation » du liant.

- [0069] Dans de nombreux aspects de l'invention, les ingrédients sont combinés, et le liant est traité, par exemple, fibrillé, sans ajouter de liquide, par exemple, de solvant.
- [0070] Alors que la plupart des modes de réalisation impliquent un procédé qui est conduit sans ajout de liquide et est complètement sans solvant, des petites quantités de liquide, par exemple, de solvant, peuvent être utilisées dans certains cas, pour hydrater, par exemple, au moins certaines des particules étant mélangées. Ceci peut se produire, par exemple, lors de la formation d'un prémélange homogène qui est alors complètement séché avant de conduire des opérations subséquentes. Dans une mise en œuvre, tout solvant utilisé pour former un tel prémélange homogène est supprimé, par exemple, par séchage, par exemple, avant que le liant soit déformé. Un traitement (par exemple, fibrillation) du liant est alors conduit avec des particules libres, s'écoulant librement ou pouvant être versées, dans des conditions entièrement sans solvant.
- [0071] Les solvants appropriés peuvent être sélectionnés parmi les solvants typiquement rencontrés dans la production de BLI et incluent, mais sans s'y limiter, la N-méthylpyrrolidone (NMP), l'acétone, les alcools et l'eau. Le solvant peut être supprimé par des techniques de séchage standard. On s'attend à ce que de tels faibles niveaux de solvant puissent être supprimés complètement ou presque.
- [0072] Pour de nombreuses applications, la quantité de solvant employée est non supérieure à environ et souvent inférieure à 1 % en poids de la composition d'électrode de produit entière (une composition contenant un matériau électroactif, traité, par exemple, fibrillé, un liant et autres ingrédients, un composant additif, par exemple). Dans des exemples illustratifs, la quantité de solvant employée est dans une plage d'environ 0 à au plus 1 % en poids, telle que d'environ 0 à environ 0,2, à environ 0,4, à environ 0,6, à environ 0,8 % en poids ; ou d'environ 0,2, à environ 0,4, à environ 0,6, à environ 0,8, à environ 1 % en poids ; ou d'environ 0,2 à environ 0,4, à environ 0,6, à environ 0,8, à environ 1 % en poids ; ou d'environ 0,4 à environ 0,6, à environ 0,8, à environ 1 % en poids ; ou d'environ 0,6 à environ 0,8, à environ 1,0 % en poids ; ou d'environ 0,8 à environ 1 % en poids, sur la base du poids total des ingrédients étant utilisés.
- [0073] Dans d'autres situations, un solvant peut être ajouté en des quantités dans une plage d'environ 0 à environ 10 % en poids, tel que dans une plage d'environ 0 à environ 2, à environ 4, à environ 6 à environ 8 % en poids ; ou d'environ 2 à environ 4, à environ 6, à environ 8, à environ 10 % en poids ; ou d'environ 4 à environ 6, à environ 8 à environ 10 % en poids ; ou d'environ 6 à environ 8, à environ 10 % en poids ; ou d'environ 8 à environ 10 % en poids.
- [0074] Alors que les ingrédients peuvent être mélangés et le liant traité, par exemple, fibrillé, entièrement en l'absence de solvant, certains schémas de production d'électrodes emploient une petite quantité de solvant, dans une post-opération (une opération qui a lieu après que la composition d'électrode sèche a été formée), pour

« humidifier » un film de produit pendant le calandrage, par exemple. Un tel procédé est également appelé ici procédé « par voie sèche ».

[0075] Les produits finis, par exemple, des électrodes, des films autoportants ou des films stratifiés sur le collecteur de courant, préparés par le procédé sans solvant ou par voie sèche décrit ici, peuvent être reconnus par l'absence de solvants de traitement ou de résidus de solvants de traitement détectables. Par contraste, un produit obtenu par des techniques par voie humide (suspension épaisse) contiendra typiquement des solvants de traitement et/ou des résidus de solvants de traitement détectables. Dans une approche différente, on s'attend à ce que les produits d'électrode ou les films préparés selon les modes de réalisation de l'invention affichent une distribution de liant uniforme ou sensiblement uniforme à travers l'épaisseur de l'électrode ou du film ; en général, une uniformité inférieure est observée avec les techniques par voie humide, qui conduisent souvent à des migrations de liant vers une surface de film.

[0076] Comme pour les constituants employés, le procédé sans solvant décrit ici implique : un composant électroactif (un matériau ou une combinaison de matériaux qui participe aux réactions de charge/décharge électrochimique d'une pile électrochimique comme par absorption ou désorption de lithium) ; un liant, qui peut être un liant pouvant être fibrillé ou un liant ne pouvant pas être fibrillé ; et un noir de carbone multifonctionnel (NC). Des ingrédients additionnels peuvent être inclus dans certains cas.

[0077] Pour nombre d'anodes de BLI, le matériau électroactif (également appelé ici « matériau actif d'électrode » ou simplement « matériau actif » ou « MA ») est du graphite, par exemple, du graphite naturel, du graphite artificiel (par exemple, graphite artificiel massif (GAM)) ou des mélanges homogènes des deux. Une microperle de mésocarbène (MPMC), une fibre de carbone à base de mésophase de brai (FCM), une fibre de carbone développée en phase vapeur (FCDV) peuvent également être employées. Dans d'autres mises en œuvre, le composé actif d'anode comprend, est essentiellement constitué de ou est constitué de silicium, tel que, par exemple, des composites de silicium-graphite, du graphite contenant des particules de nanosilicium (Si) ou de SiO_x .

[0078] Les principes décrits ici peuvent également être utilisés avec d'autres matériaux actifs d'anode tels que, par exemple, ceux connus ou couramment explorés, ou ceux devant être mis au point dans le futur. Les exemples incluent, mais sans s'y limiter : (a) les matériaux d'intercalation/désintercalation (par exemple, matériaux à base de carbone, carbone poreux, graphène, TiO_2 , $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, et ainsi de suite) ; (b) les matériaux d'alliage/désalliage (par exemple, Si, SiO_x , Si dopé, Ge, Sn, Al, Bi, SnO_2 , etc.) ; et (c) les matériaux de conversion (par exemple, oxydes de métal de transition (Mn_xO_y , NiO , Fe_xO_y , CuO , Cu_2O , MoO_2 , etc.), sulfures de métal, phosphures de métal et nitrures de métal représentés par la formule M_xX_y , où $X = \text{S, P, N}$)).

- [0079] La quantité du matériau actif d'anode peut varier, en fonction du type particulier du dispositif de stockage d'énergie. Dans des exemples illustratifs, la quantité de matériau actif d'anode (graphite, par exemple) est d'au moins 80 % en poids, par exemple, au moins 85, au moins 90, au moins 95, ou au moins 99 % en poids, par rapport au poids total de la composition d'électrode (sèche). Le matériau actif d'anode, par exemple, graphite, peut être fourni en une quantité d'environ 80 à environ : 85, 90, 93, 96, 99 % en poids ; ou d'environ 85 à environ : 90, 93, 96, 99 % en poids ; ou d'environ 90 à environ : 93, 96, 99 % en poids ; ou d'environ 93 à environ : 96, 99 % en poids ; ou d'environ 96 à environ 99 % en poids. Le procédé par voie sèche pour préparer des cathodes de BLI peut employer du LCO (oxyde de lithium et de cobalt), du LMO (oxyde de lithium et de manganèse), du NCM (oxyde de lithium, de nickel, de cobalt et de manganèse), du NCA (oxyde de lithium, de nickel, de cobalt et d'aluminium), du LCP (phosphate de lithium et de cobalt), du LFP (phosphate de lithium et de fer), du LMFP (phosphate de lithium, de manganèse et de fer), du LFSF (fluorosulfate de lithium et de fer), du LTS (sulfure de lithium et de titane). Les matériaux tels que ceux-ci sont généralement appelés ici « composés de lithium et de métal de transition », par exemple, « oxydes de lithium et de métal de transition ». Outre les matériaux de cathode basés sur la chimie d'intercalation, par exemple, impliquant typiquement des réactions chimiques qui transfèrent un seul électron, d'autres types de matériaux de cathode (ayant des ions de lithium insérés dans le FeF_3 , par exemple) peuvent transférer de multiples électrons par le biais de mécanismes réactionnels plus complexes, appelés réactions de conversion. D'autres matériaux actifs de cathode connus dans l'art ou mis au point dans le futur peuvent être utilisés.
- [0080] Dans certains modes de réalisation, le procédé par voie sèche décrit ici utilise des compositions de cathode NCM (également appelées « NMC ») ou NCA. Ces matériaux sont généralement connus de l'homme du métier. De plus, de nombreuses formulations de qualité batterie sous forme de poudre (telles que, par exemple, NCM 622) peuvent être obtenues dans le commerce.
- [0081] De manière plus détaillée, le NCM peut être représenté par la formule $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_y\text{Co}_{1-y-z}\text{Mn}_z)_{1-x}\text{O}_2$, dans laquelle x se situe dans une plage de 0 à 1, y se situe dans une plage de 0 à 1 (par exemple, 0,3-0,8), et z se situe dans une plage de 0 à 1 (par exemple, 0,1-0,3). Les exemples de NCM incluent le $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{Mn}_{0,33})_{1-x}\text{O}_2$, $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_{0,4}\text{Co}_{0,3}\text{Mn}_{0,3})_{1-x}\text{O}_2$, $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{0,4})_{1-x}\text{O}_2$, $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_{0,4}\text{Co}_{0,1}\text{Mn}_{0,5})_{1-x}\text{O}_2$, $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_{0,5}\text{Co}_{0,1}\text{Mn}_{0,4})_{1-x}\text{O}_2$, $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_{0,5}\text{Co}_{0,3}\text{Mn}_{0,2})_{1-x}\text{O}_2$, $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_{0,5}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{0,3})_{1-x}\text{O}_2$, $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_{0,6}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{0,2})_{1-x}\text{O}_2$, $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,1}\text{Mn}_{0,1})_{1-x}\text{O}_2$ et $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_{0,9}\text{Co}_{0,05}\text{Mn}_{0,05})_{1-x}\text{O}_2$.
- [0082] Le NCA peut être représenté par la formule $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_y\text{Co}_{1-y-z}\text{Al}_z)_{1-x}\text{O}_2$, dans laquelle x se situe dans une plage de 0 à 1, y se situe dans une plage de 0 à 1, et z se situe dans une plage de 0 à 1. Un exemple d'un NCA est $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05})_{1-x}\text{O}_2$.

- [0083] La quantité de matériau électroactif de cathode employé peut varier, en fonction du type particulier de dispositif de stockage d'énergie. Dans des exemples illustratifs, la quantité de NCM ou de NCA est d'au moins 90 % en poids, par exemple, au moins 93 %, au moins 96, au moins 98, ou au moins 99 % en poids, par rapport au poids total de la composition d'électrode (sèche). Le NCM ou le NCA peut être fourni en une quantité d'environ 90 à environ : 93, 96, 99 % en poids ; ou d'environ 93 à environ : 96, 99 % en poids ; ou d'environ 96 à environ 99 % en poids.
- [0084] Outre le matériau actif, le procédé par voie sèche décrit ici emploie un liant. En général, le liant peut être tout polymère semi-cristallin.
- [0085] [0083] Dans certains modes de réalisation, le liant est un liant pouvant être fibrillé. Le liant pouvant être fibrillé peut être fourni dans un composant de liant qui est constitué de, est essentiellement constitué de, ou comprend le liant pouvant être fibrillé.
- [0086] Dans certaines conditions de traitement, par exemple, un mélange à cisaillement élevé en présence d'un agent de fibrillation, un liant pouvant être fibrillé est capable de produire des fibrilles, formant un réseau qui peut connecter et supporter d'autres particules présentes dans la formulation. De manière plus détaillée, on pense que la fibrillation du liant génère une matrice, un maillage ou une structure réticulée de fibrilles qui confère une structure mécanique à l'électrode. Dans une électrode de produit, un liant fibrillé peut être détecté sur des images MEB qui montreront la présence de fibrilles enroulées autour d'au moins une portion d'au moins certaines des particules présentes, par exemple, des particules de matériau actif. D'autres techniques indirectes qui peuvent être employées pour évaluer le degré relatif de fibrillation du liant incluent, par exemple, la spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDX), la rhéologie de poudre, la résistance à la traction. L'EDX permet de cartographier la distribution du fluor élémentaire dans l'ensemble de l'électrode obtenue par voie sèche et d'évaluer l'efficacité de la fibrillation du liant. La rhéologie de poudre mesure l'interaction cohésive entre les particules dans le mélange de poudres pour électrode s'écoulant librement, alors que les tests de résistance à la traction mesurent la résistance du film d'électrode autoportant, tous deux étant représentatifs du degré de fibrillation du liant. Dans certains cas, une fibrillation médiocre ou nulle peut être déduite pour les films d'électrode de produit obtenue par voie sèche qui se désagrègent ou se décolle du substrat.
- [0087] Dans certaines mises en œuvre, le liant pouvant être fibrillé est un fluoropolymère pouvant être fibrillé, tel que, par exemple, du polytétrafluoroéthylène ou du PTFE. Les autres liants qui peuvent être considérés pouvant être fibrillés incluent, mais sans s'y limiter, le polypropylène de poids moléculaire très élevé, le polyéthylène, et les copolymères et toute combinaison de ceux-ci.

- [0088] Le liant pouvant être fibrillé (seul ou en tant que constituant dans un composant de liant (par exemple, dans un mélange homogène de polymères)) peut être fourni en une quantité d'environ 1 à environ 10 % en poids, par exemple, environ 1-2, 2-3, 3-4, 4-5, 5-6, 6-7, 7-8, 8-9, 9-10 % en poids. Dans un exemple, le liant pouvant être fibrillé est fourni en une quantité d'environ 5 % en poids. Dans d'autres exemples le liant pouvant être fibrillé est fourni en une quantité dans une plage d'environ 1 à : environ 2, environ 3, environ 4, environ 5, environ 6, environ 7, environ 8, environ 9 % en poids ; ou d'environ 2 à : environ 3, environ 4, environ 5, environ 6, environ 7, environ 8, environ 9, environ 10 % en poids ; ou d'environ 3 à : environ 4, environ 5, environ 6, environ 7, environ 8, environ 9, environ 10 % en poids ; ou d'environ 4 à : environ 5, environ 6, environ 7, environ 8, environ 9, environ 10 % en poids ; ou d'environ 5 à : environ 6, environ 7, environ 8, environ 9, environ 10 ; ou d'environ 6 à : environ 7, environ 8, environ 9, environ 10 % en poids ; ou d'environ 7 à : environ 8, environ 9, environ 10 % en poids ; ou d'environ 8 à : environ 9, environ 10 % en poids.
- [0089] Toutes les situations, toutefois, n'emploieront pas un liant qui peut être fibrillé. Ainsi, certains modes de réalisation de l'invention emploient un composant de liant qui est constitué de, est essentiellement constitué de, ou comprend un ou plusieurs liants ne pouvant pas être fibrillés. Tel qu'utilisé ici, le terme liant « ne pouvant pas être fibrillé » fait référence à un liant qui est difficile à fibriller aux mêmes conditions qui sont suffisantes pour fibriller un liant « pouvant être fibrillé ». Néanmoins, même sans atteindre une fibrillation complète, la mise en pratique d'aspects de l'invention (dans les mêmes ou sensiblement dans les mêmes conditions de traitement que celles utilisées pour un équivalent pouvant être fibrillé) peut toujours déformer, par exemple, étirer, allonger, enchevêtrer, etc. un liant ne pouvant pas être fibrillé, souvent dans une mesure importante.
- [0090] Sans vouloir être liés par une interprétation ou un mécanisme particuliers, on pense que la fibrillation peut être considérée comme un phénomène extrême, où le liant polymère (qui peut se présenter initialement sous la forme d'une particule colloïdale) devient étiré très finement, formant des brins (rubans) très longs (rapport longueur/diamètre élevé) qui peuvent former un pont entre plus de deux particules électroactives, les maintenant ainsi ensemble. La mise en pratique des modes de réalisation décrits ici peut également conduire à l'étirement (allongement) et/ou l'enchevêtrement d'un liant ne pouvant pas être fibrillé, formant des composites NC-liant et/ou devenant revêtu de NC. Même s'il n'est pas entièrement fibrillé, un tel liant ne pouvant pas être fibrillé « traité » peut toujours servir de colle, connectant, reliant et fournissant une connectivité pour les particules électroactives et une adhérence au collecteur de courant. Les déformations d'un liant ne pouvant pas être fibrillé peuvent être observées par au moins certaines des techniques notées ci-dessus.

- [0091] Dans un exemple, le liant ne pouvant pas être fibrillé est un fluoropolymère tel que du fluorure de polyvinylidène (PVDF). D'autres exemples de liants qui peuvent être considérés ne pouvant pas être fibrillés incluent le poly(vinyldifluoroéthylène-co-hexafluoropropylène) (PVDF-HFP), les polyimides, et les liants solubles dans l'eau, tels que l'oxyde de poly(éthylène), l'alcool polyvinylique (PVA), la polyvinyl pyrrolidone (PVP), le poly(acétate de vinyle), le polyéthylène-co-acétate de vinyle, certaines polyoléfinés, la cellulose, les dérivés de cellulose, pour n'en citer que quelques-uns. D'autres liants ne pouvant pas être fibrillés possibles incluent le polyéthylène et le polypropylène autre que le terpolymère d'éthylène-propylène-diène (EPDM) de poids moléculaire très élevé, l'EPDM sulfoné, le caoutchouc de styrène-butadiène (SBR), et le caoutchouc fluoré, et les copolymères et les mélanges de ceux-ci. Dans un exemple, le liant ne pouvant pas être fibrillé est un ester de cellulose, un éther de cellulose, un nitrate de cellulose, une carboxyalkyl-cellulose, un sel de cellulose et un dérivé de sel de cellulose. Dans certains modes de réalisation, le liant microparticulaire ne pouvant pas être fibrillé est sélectionné parmi au moins l'un de la cellulose, de l'acétate de cellulose, de la méthylcellulose, de l'éthylcellulose, de l'hydroxylpropylcellulose (HPC), de l'hydroxyéthylcellulose (HEC), du nitrate de cellulose, de la carboxyméthylcellulose (CMC), de la carboxyéthylcellulose, de la carboxypropylcellulose, de la carboxyisopropylcellulose, de la cellulose sodique, du nitrate de cellulose sodique, et de la carboxyalkylcellulose sodique. D'autres exemples emploient des combinaisons d'un liant ne pouvant pas être fibrillé, de PVDF, par exemple, et de liant ne pouvant pas être fibrillé, PTFE, par exemple.
- [0092] Les quantités de liants ne pouvant pas être fibrillés qui peuvent être utilisées sont identiques ou similaires à celles utilisées pour les liants pouvant être fibrillés. D'autres quantités appropriées peuvent être déterminées par des expériences ordinaires, par exemple.
- [0093] Des liants pouvant être fibrillés en combinaison avec des liants ne pouvant pas être fibrillés peuvent également être employés.
- [0094] Les compositions d'électrode incluent à l'ordinaire des ingrédients tels que des additifs conducteurs (par exemple, additifs carbonés conducteurs ou ACC), des plastifiants et ainsi de suite. Dans le cas de procédés sans solvant, des techniques courantes nécessitent également un agent ou auxiliaire de fibrillation du liant (également connu sous le nom de « fibrillation »), typiquement du CA.
- [0095] Il a été découvert que les additifs de fibrillation conventionnels (CA, par exemple) peuvent être complétés et souvent entièrement remplacés par un matériau de NC qui fournit de multiples bénéfices. Certains noirs de carbone, par exemple, peuvent servir d'agents de fibrillation de liant (ou, dans certains cas, de déformation de liant),

d'additifs conducteurs (généralant des réseaux conducteurs, par exemple, la conductivité de grande étendue de l'électrode), et d'auxiliaires de renforcement mécanique (conférant un support mécanique, une stabilité et/ou une flexibilité au produit d'électrode, souvent le revêtement, la couche ou le film typiquement appliqué sur le substrat conducteur pour former une électrode de batterie).

- [0096] Généralement, les NC sont des matériaux qui existent sous la forme d'agrégats, qui, à leur tour, sont formés de particules primaires de NC. Dans la plupart des cas, les particules primaires n'existent pas indépendamment de l'agrégat de NC. Alors que les particules primaires peuvent avoir un diamètre moyen de particule primaire dans la plage d'environ 10 nanomètres (nm) à environ 50 nm, par exemple, d'environ 10 nm à environ 15 nm ; d'environ 10 nm à environ 20 nm ; d'environ 10 nm à environ 25 nm ; d'environ 10 nm à environ 30 nm ; ou d'environ 10 nm à environ 40 nm, les agrégats peuvent être considérablement plus grands. Les agrégats de NC ont des géométries fractales et sont souvent appelés dans l'art « particules » de NC (à ne pas confondre avec les « particules primaires » évoquées ci-dessus).
- [0097] De nombreux types de NC sont produits dans un réacteur de type fourneau par pyrolyse d'un produit de départ hydrocarboné (PDH) avec un gaz de combustion chaud pour produire des produits de combustion contenant du NC particulaire. Les caractéristiques d'un NC donné dépendent souvent des conditions de fabrication et peuvent être altérées ou modifiées, par exemple, par des changements de température, de pression, de PDH, de temps de séjour, de température de trempe, de débit, et/ou autres paramètres.
- [0098] Comme cela est connu dans l'art, les NC peuvent être décrits par certaines propriétés déterminées selon des procédures, souvent des protocoles normalisés, bien connus dans l'art. Par exemple, les NC peuvent être caractérisés par leur surface Brunauer-Emmett-Teller (BET), mesurée, par exemple, selon l'ASTM D6556-10 ; par leur indice d'adsorption d'huile (IAH), déterminé, par exemple, selon l'ASTM D 2414-16 ; par leurs surfaces d'épaisseur statistique (SET), une propriété qui peut être déterminée par l'ASTM D 6556-10.
- [0099] Pour un NC donné, il peut également être intéressant, dans certains cas, de spécifier le rapport de sa SET à sa surface BET (rapport SET:BET).
- [0100] Les domaines cristallins des NC peuvent être caractérisés par une taille de cristallite L_a , telle que déterminée par spectroscopie Raman. L_a est définie comme étant $43,5 \times$ (aire de la bande G/aire de la bande D). La taille de cristallite peut donner une indication du degré de graphitisation, où une valeur L_a supérieure est corrélée à un degré de graphitisation supérieur. Les mesures Raman de L_a étaient basées sur Gruber et al., « Raman studies of heat-treated carbon blacks, » Carbon Vol. 32 (7), pages 1377-1382, 1994, qui est incorporé ici à titre de référence. Le spectre Raman du carbone inclut

deux bandes de « résonance » majeures à environ $1\,340\text{ cm}^{-1}$ et $1\,580\text{ cm}^{-1}$, désignées comme étant les bandes « D » et « G », respectivement. Il est généralement considéré que la bande D est attribuée au carbone sp^2 désordonné, et la bande G au carbone sp^2 graphitique ou « ordonné ». En utilisant une approche empirique, le rapport des bandes G/D et une L_a mesurée par diffraction des rayons X (XRD) sont hautement corrélés, et une analyse par régression donne la relation empirique :

[0101] $L_a = 43,5 \times (\text{aire de la bande G} / \text{aire de la bande D})$,

[0102] dans laquelle L_a est calculée en Angströms. Ainsi, une valeur L_a supérieure correspond à une structure cristalline plus ordonnée.

[0103] Les domaines cristallins peuvent être caractérisés par une taille de cristallite L_c . La taille de cristallite L_c a été déterminée par diffraction des rayons X en utilisant un diffractomètre à rayons X (PANalytical X'Pert Pro, PANalytical B.V.), présentant un tube de cuivre, une tension du tube de 45 kV, et un courant du tube de 40 mA. Un échantillon de particules de noir de carbone a été conditionné dans un porte-échantillon (un accessoire du diffractomètre), et une mesure a été effectuée sur une plage d'angle (2θ) de 10° à 80° , à une vitesse de $0,14^\circ/\text{min}$. Les positions de pic et la pleine largeur à mi-valeurs maximales ont été calculées au moyen du logiciel du diffractomètre. Pour l'étalonnage de l'angle de mesure, de l'hexaborure de lanthane (LaB_6) a été utilisé en tant qu'étalon de rayons X. À partir des mesures obtenues, la taille de cristallite L_c a été déterminée en utilisant l'équation de Scherrer : $L_c (\text{\AA}) = K \cdot \lambda / (\beta \cdot \cos\theta)$, où K est la constante de facteur de forme (0,9) ; λ est la longueur d'onde de la raie X caractéristique du Cu $K_{\alpha 1}$ ($1,54056\text{ \AA}$) ; β est la largeur de pic au demi-maximum en radians ; et θ est déterminé en prenant la moitié de position du pic d'angle de mesure (2θ).

[0104] La propreté de surface peut être décrite par l'énergie de surface (SEP) du NC, une propriété qui peut être déterminée par sorption de vapeur (eau) dynamique (SVD) ou pression d'étalement de l'eau (décrit, par exemple dans le brevet US N° 10 886 535 B2, délivré le 5 janvier 2021 à Korchev et al. et incorporé ici par sa référence.

[0105] Les diamètres moyens de pore et les volumes de pore peuvent être déterminés conformément aux techniques décrites dans E.P. Barrett, L.G. Joyner, P. P. Halenda, J. Am. Chem. Soc. 1951, 73, 373-380 (méthode BJH).

[0106] Les autres techniques qui peuvent être utilisées pour étudier les NC incluent la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), l'analyse thermogravimétrique (ATG), la spectrométrie photoélectronique à rayons X (XPS), la microscopie électronique à balayage (MEB), et la microscopie électronique à transmission (MET). La spectroscopie IRTF est particulièrement utile pour déterminer la nature des groupes de surface fonctionnels, alors que les techniques MEB/MET aident à visualiser la taille et la morphologie des particules. La XPS est souvent utilisée pour déterminer la composition élémentaire d'un matériau et l'ATG peut fournir des informations sur la dé-

composition et l'oxydation caractéristiques des carbones.

[0107] Les Tableaux 1A et 1B ci-dessous présentent les propriétés physiques caractérisant des NC illustratifs, à savoir NC1 à NC17.

[0108] Tableau 1A

Échantillon	Surface BET, m ² /g	SET, m ² /g	IAH, ml/100 g	SEP mJ/m ²	La Raman, Å	(IG/(IG+I D)), % Cr Raman	Lc XRD, Å
NC1	36	35	125	NA	NA	NA	NA
NC2	59	59	220	4	26,1	37,5	19,7
NC3	100	100	231	2,6	27,1	39,6	20,1
NC4	131	97	230	28	13	23	NA
NC5	134	136	311	3,3	43,5	44,2	22,4
NC6	169	144	155	10,2	26,4	37,7	18,8
NC7	541	254	225	25,9	NA	NA	NA
NC8	717	182	249	15	NA	NA	NA
NC9	855	NA	280	6,7	25,5	37	N/A
NC10	1055	317	278	11	17,2	28,3	N/A
NC11	1389	423	328	14,7	17	28,1	N/A
NC12	1491	507	NA	12,5	NA	NA	NA
NC13	1388	1330	490	6,7	22,8	34,4	N/A
NC14	1420	585	330	13,4	17,7	28,7	13,5
NC15	1430	1415	605	2,5	20,9	32,4	12,8
NC16	1420	389	181	13	NA	NA	12,5
NC17	60	60	230	10	19	NA	NA

Tableau 1B

Échantillon	Volume de pore (cm ³ /g) par BJH (taille de pore < 2 nm)	Volume de pore (cm ³ /g) par BJH (taille de pore 2 nm-50 nm)	Volume de pore (cm ³ /g) par BJH (taille de pore > 50 nm)	Volume de pore total (cm ³ /g)
NC1	NA	NA	NA	NA
NC2	NA	NA	NA	NA

NC3	0,003	0,15	0,21	0,36
NC4	NA	0,1	0,15	0,26
NC5	NA	NA	NA	NA
NC6	0,004	0,21	0,36	0,57
NC7	0,008	0,32	0,56	0,89
NC8	0,005	0,25	0,35	0,61
NC9	0,015	0,66	1,54	2,21
NC10	0,013	0,43	1,2	1,6
NC11	0,02	1,07	0,93	2,02
NC12	0,028	0,49	0,64	1,15
NC13	0,03	1,48	1,4	2,91
NC14	0,024	0,85	1,61	2,48
NC15	NA	1,47	0,4	2,22
NC16	0,01	0,94	0,17	1,12
NC17	NA	NA	NA	NA

- [0109] Divers NC ont été et continuent à être mis au point pour les applications d'additif conducteur carboné (ACC). Une électroconductivité intéressante est souvent combinée à une surface spécifique élevée et à une structure amplement développée (l'agencement de particules de NC primaires à l'intérieur d'un agrégat) et à une porosité. Des NC qui peuvent être ajoutés aux compositions d'anode et/ou de cathode pour une BLI préparée par un procédé de suspension épaisse sont décrits, par exemple, dans les Publications Internationales Nos. WO 2020/197670, délivrée à Cabot Corp., publiée le 1^{er} octobre 2020, et WO 2020/197673, délivrée à Cabot Corp., publiée le 1^{er} octobre 2020. Toutes deux sont incorporées ici par cette référence dans leur intégralité.
- [0110] Les exemples de NC disponibles dans le commerce qui peuvent être des ACC efficaces incluent les particules de noir de carbone LITX® 50, LITX® 63, LITX® 66, LITX® 200, LITX® 300, LITX® HP et LITX® MAX 90 disponibles auprès de Cabot Corporation ; les produits C-ENERGY™ C45, CENERGY™ C65 et SUPER P® de Imerys ; les produits Li-400, Li-250, Li-100 et Li-435 de Denka ; et le produit EC300 et EC600 de Ketjen.
- [0111] En plus d'afficher l'électroconductivité souhaitée pour les applications de BLI, d'autres propriétés qui peuvent contribuer à la multifonctionnalité d'un NC impliquent un, plusieurs ou tous les suivants : rugosité de surface ; chimie de surface (énergie de surface) ; résistance des particules ; et taille de particule.

- [0112] Typiquement, la rugosité de surface des NC est liée à la porosité des particules, décrite, par exemple, par une distribution de taille de pore et un volume de pore. La rugosité de surface VMQ (calculée comme étant la valeur moyenne quadratique de pics et de vallées microscopiques mesurés en surface), par exemple, est connue pour être corrélée à la taille de pore de surface (par exemple, ordre de grandeur similaire). Par exemple, des pores de 2 nm peuvent indiquer une rugosité de surface VMQ approximative de 1 nm.
- [0113] En gros, la porosité du NC peut se situer dans une ou plusieurs des catégories suivantes : microporosité, définie par des pores ayant un diamètre inférieur à 2 nm ; mésoporosité, définie par des pores d'un diamètre se situant dans une plage de 2 à 50 nm ; et macroporosité, définie par des pores ayant un diamètre supérieur à 50 nm.
- [0114] La distribution de la taille de pore et le volume de pore dans le noir de carbone peuvent être déterminés par des techniques de physisorption de gaz telles qu'une porosimétrie d'adsorption d'azote en mesurant l'adsorption de gaz d'azote en utilisant une analyse BET suivie d'un ajustement des isothermes d'adsorption avec différents modèles, par exemple, la DFT (théorie de la fonction de masse volumique) et le modèle BJH (Barrett-Joyner-Halenda), en fonction de la région de taille de pore d'intérêt. Le modèle d'adsorption BJH a été utilisé pour ajuster l'isotherme d'adsorption de N₂ et calculer les volumes de mésopores et de macropores présentés ici.
- [0115] Sans vouloir être liés par une interprétation particulière, on pense que les propriétés de fibrillation dans les NC multifonctionnels peuvent être dictées, au moins en partie, par la macroporosité de la particule, avec les macropores agissant comme des points d'ancrage pour l'entrelacement du liant sur la surface du NC et l'étirement du liant en fibrilles lorsque des forces de cisaillement élevées sont appliquées.
- [0116] Alors que certains noirs de carbone sont principalement des matériaux microporeux, des techniques existent pour augmenter les niveaux de porosité et/ou produire des NC présentant des types porosité adaptés.
- [0117] La mise en contact d'un matériau de départ de NC avec un courant d'oxydant, par exemple, peut augmenter la porosité, en particulier le caractère mésoporeux du produit de NC. L'augmentation de la porosité des noirs de fourneau peut être atteinte par allongement du temps de séjour dans le réacteur de noir de carbone, permettant au temps additionnel de gaz résiduaire d'attaquer et de décaper la surface du carbone. Une autre méthode utilise l'ajout d'ions de métal alcalino-terreux au produit de départ de noir de carbone, étant donné que ces ions sont connus pour catalyser le décapage du noir de carbone par l'intermédiaire du gaz résiduaire. Ces deux techniques impliquent le décapage du NC « in situ », à savoir, dans le réacteur du fourneau pendant la production, afin de créer des noirs de carbone présentant une porosité interne.

Certaines approches qui peuvent être employées pour modifier les noirs de carbone sont décrites, par exemple, dans les brevets U.S. Nos. 8 895 142 B2, délivré à Kyrlidis et al. et 10 087 330 B2, délivré à Green et al., tous deux étant incorporés ici par cette référence. Dans le commerce, les noirs de carbone modifiés qui peuvent être utilisés sont disponibles auprès de Cabot Corporation. Dans les Tableaux 1A et 1B ci-dessus, NC 15 est la version décapée à la vapeur de NC4.

[0118] Les propriétés fibrillation se sont également avérées dépendre de la chimie de surface ou de l'activité de surface, une fonction qui est souvent liée au procédé de fabrication et/ou de chauffage employé dans la préparation d'un NC particulier. Dans de nombreux cas, la chimie de surface ou l'activité de surface est associée aux groupes contenant de l'oxygène se trouvant sur la surface des NC. Dans certains modes de réalisation, de bons candidats de NC fibrillation ne présentent pas ou sont appauvris en groupes de surface contenant de l'oxygène, tendant à être moins hydrophiles (plus hydrophobes).

[0119] Par exemple, on pense qu'une fibrillation efficace est dictée, au moins en partie, par l'affinité (adhérence) du NC au liant, par exemple, à un liant pouvant être fibrillé. Ainsi, dans une mise en œuvre, les NC multifonctionnels préférés pour une fibrillation réussie d'un liant tel que le PTFE sont des NC hydrophobes (à savoir des NC qui ne présentent pas de groupes de surface contenant de l'oxygène) et/ou des NC à faible énergie de surface. La teneur en oxygène peut être mesurée par fusion de gaz inerte. Les NC à faible chimie de surface ont une teneur en oxygène dans une plage d'environ 10 ppm à environ 5 000 ppm, par exemple, d'environ 100 ppm à environ 1 000 ppm.

[0120] La présence de groupes de surface contenant de l'oxygène peut être réduite ou réduite au maximum par des techniques telles qu'un traitement thermique, ou d'autres approches de modification de surface, comme cela est connu dans l'art ou tel que mis au point dans le futur. Les NC modifiés en surface, par exemple, traités thermiquement, peuvent être comparés à et distingués des noirs de carbone classiques par diffusion de rayons X, spectroscopie Raman, mesures d'énergie de surface par adsorption de gaz, ou d'autres techniques, comme cela est connu dans l'art. Dans certains cas, les NC traités thermiquement et autres NC modifiés en surface tendent également à afficher une absorption d'humidité réduite pendant le traitement. Dans les Tableaux 1A et 1B, le NC9 est une version traitée thermiquement du NC11, alors que le NC3 est une version traitée thermiquement du NC4.

[0121] D'autres propriétés de NC à considérer dans les NC multifonctionnels candidats portent sur leur forme physique. La taille de particule des NC, par exemple, est une propriété qui peut être déterminée par des techniques de distribution de taille de particule (DTP) et/ou une microscopie électronique à balayage (MEB). Un rôle joué dans le caractère multifonctionnel des NC sélectionnés porterait sur la résistance des

particules de NC (représentée par la dureté des particules et/ou la cohésion des particules). La résistance des particules permet au NC d'étirer de manière efficace le liant polymère ; ceci, conjointement avec la rugosité des particules, peut représenter des propriétés mécaniques très importantes pour atteindre une fibrillation souhaitable du liant. La résistance des particules peut être mesurée par un test d'écrasement de boulettes individuelles, des mesures viscoélastiques oscillatoires, ou d'autres techniques, comme cela est connu dans l'art.

- [0122] Initialement (avant que le NC a été soumis à un mélange (en particulier un mélange à cisaillement élevé)), la taille de particule D50 du NC multifonctionnel utilisé peut être dans une plage d'environ 0,5 à environ 20 μm , par exemple, dans la plage d'environ 1 à environ 10, par exemple, d'environ 2 à environ 5 μm . En résultat du traitement du liant, par exemple, une fibrillation (typiquement dans des conditions de cisaillement élevé), les particules de NC multifonctionnel de départ peuvent se dissocier en plus petites particules ayant, par exemple, une taille de particule dans une plage d'environ 0,05 à environ 1 μm , par exemple, d'environ 0,1 à environ 0,3 μm .
- [0123] Un NC multifonctionnel peut être combiné avec un second NC (qui peut ou peut ne pas être multifonctionnel), dans un mélange homogène de NC, par exemple.
- [0124] Le matériau particulaire de NC peut être fourni sous tout nombre de formes. Des poudres contenant du NC véritablement floconneuses, par exemple, se sont avérées présenter une performance particulièrement bonne dans certains des procédés par voie sèche testés. De tels matériaux en poudre peuvent être caractérisés par leur taille de particule, BET, et/ou autres propriétés. Dans de nombreux cas, les poudres employées ont une masse volumique non supérieure à environ 100 g/cm^3 .
- [0125] Des particules de NC moins floconneuses, sous la forme de boulettes broyées par jet, par exemple, peuvent également être utilisées. Les NC en poudre peuvent être bouletés en utilisant des techniques et un équipement connus dans l'art. Dans un exemple, le NC est bouleté avec une solution en émulsion du liant utilisée pour former la composition d'électrode décrite ici. D'autres approches emploient une solution en émulsion d'un liant différent, par exemple, un liant qui appartient à la famille chimique ou a des groupes fonctionnellement actifs similaires qui peuvent se lier ou bien interagir avec le liant employé pour réaliser le procédé par voie sèche. On pense que, en résultat, l'interaction énergétique du NC bouleté avec le liant utilisé pour préparer la composition d'électrode augmente.
- [0126] La taille de boulette, qui s'applique au NC pur, peut être dans une plage d'environ 0,1 mm à environ 5 mm. Dans un exemple, la taille de boulette est d'environ 0,1 à environ : 0,5, 1, 1,5, 2, 2,5, 3, 3,5, 4, 4,5 mm : ou d'environ 0,5 à environ : 1, 1,5, 2, 2,5, 3, 3,5, 4, 4,5, 5 mm ; ou d'environ 1 à environ : 1,5, 2, 2,5, 3, 3,5, 4, 4,5, 5 mm ; ou d'environ 1,5 à environ : 2, 2,5, 3, 3,5, 4, 4,5, 5 mm ; ou d'environ 2 à environ : 2,5,

3, 3,5, 4, 4,5, 5 mm ; ou d'environ 2,5 à environ : 3, 3,5, 4, 4,5, 5 mm ; ou d'environ 3 à environ 3,5, 4, 4,5, 5 mm ; ou d'environ 3,5 à environ : 4, 4,5, 5 mm ; ou d'environ 4 à environ : 4,5, 5 mm ; ou d'environ 4,5 à environ 5 mm.

- [0127] Des granules de noir de carbone peuvent également être utiles dans certaines situations. Dans de nombreux cas, les granules de NC sont une forme densifiée de NC, sans polymère étant présent dans le produit final. Généralement, les granules de NC peuvent être formés par l'intermédiaire d'un procédé de bouletage conventionnel associé à la production de NC. Il est également possible de former des granules de NC par dispersion de NC floconneux dans l'eau, suivie d'un séchage par pulvérisation.
- [0128] Dans certains modes de réalisation, les granules employés changent leur forme et/ou leur fonction pendant les techniques sans solvant décrites ici. Ainsi, un matériau granulaire de NC initial peut être utilisé pour traiter, par exemple, fibriller, un liant polymère. La réduction de la taille se produisant pendant cette opération peut libérer des unités de NC plus petites. En présence d'un matériau électroactif, la fragmentation des granules peut améliorer la distribution des unités de NC plus petites sur l'ensemble de la composition d'électrode, résultant en des films d'électrode de conductivité électrique et/ou résistance mécanique améliorée.
- [0129] La rugosité de surface et/ou l'énergie de surface des granules est souvent contrôlée en choisissant les particules composant les granules. Par exemple, la rugosité de surface peut être sélectionnée sur la base de la texture de surface créée par les particules primaires et/ou les agrégats qui composent le granule secondaire. Une telle surface est rugueuse sur une échelle dimensionnelle où la rugosité est fournie par une échelle nanométrique/micrométrique de pics et de vallées sur la surface du granule de NC.
- [0130] Un NC multifonctionnel sous forme granulaire peut avoir une taille de particule dans la plage micronique, par exemple, de 1-10 μm , telle que, par exemple : d'environ 1 à environ : 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 μm ; ou d'environ 2 à environ : 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 μm ; ou d'environ 3 à environ : 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 μm ; ou d'environ 4 à environ : 5, 6, 7, 8, 9, 10 μm ; ou d'environ 5 à environ 6, 7, 8, 9, 10 μm ; ou d'environ 6 à environ : 7, 8, 9, 10 μm ; ou d'environ 7 à environ : 8, 9, 10 μm ; ou d'environ 8 à environ : 9, 10 μm ; ou d'environ 9 à environ 10 μm . Avec certains granules, une taille initiale peut être réduite par broyage jusqu'à divers degrés, par exemple de grossièrement 10 microns jusqu'à moins de 1 micron. Certaines mises en œuvre utilisent une combinaison de tailles.
- [0131] La résistance des granules peut également être considérée. Elle peut être réduite au maximum en formant le granule en l'absence (ou avec une teneur minimale) de liant pendant la formation des granules ; une résistance accrue des granules peut être atteinte en utilisant des concentrations variables de liants et/ou différents types de liants. Dans

certaines mises en œuvre, le liant employé pour former les granules de NC est un liant identique ou similaire au liant employé dans le procédé par voie sèche, par exemple, un liant pouvant être fibrillé.

- [0132] Certains modes de réalisation emploient des granules qui sont friables, dans les conditions de traitement, par exemple, de fibrillation. Dans certains cas, la résistance des granules peut être contrôlée de sorte que la résistance est suffisamment élevée pour fibriller ou déformer le liant polymère et suffisamment faible pour que les granules se dissocient et libèrent des unités de carbone conductrices et renforçantes, telles que des agrégats.
- [0133] [00128] Le NC granulaire peut être utilisé en tant qu'additif multifonctionnel seul ou en combinaison avec une autre forme de NC, qui lui aussi peut être multifonctionnel, dans certains cas.
- [0134] Le NC employé dans les procédés par voie sèche décrits ici est sélectionné ou adapté pour effectuer deux fonctions ou plus. Dans des modes de réalisation spécifiques, divers attributs de NC sont équilibrés pour atteindre une combinaison de conductivité électrique, de fibrillation du liant et/ou de caractéristiques mécaniques aussi bonne que possible. Un NC considéré comme étant un excellent additif ACC, par exemple, peut ne pas nécessairement s'avérer être un bon auxiliaire de fibrillation ou même un auxiliaire de fibrillation adéquat. Ainsi, un procédé de sélection et parfois un compromis peuvent être nécessaires dans l'utilisation d'un NC qui conduit à une bonne conductivité électrique conjointement avec de bons attributs de fibrillation. Atteindre ou optimiser le caractère multifonctionnel d'un NC peut utiliser des évaluations expérimentales qui testent la performance de films et/ou d'électrodes produits par un procédé sans solvant. Les NC appropriés peuvent également être sélectionnés en considérant leurs propriétés, par exemple, en relation avec un protocole ou des conditions spécifiques de procédé par voie sèche.
- [0135] Dans une illustration, le NC est sélectionné pour combiner une surface suffisante (mesurée par adsorption de N₂ BET, par exemple) pour un traitement optimal du liant, par exemple, une fibrillation, tout en assurant que les agglomérats particuliers de NC employés (par exemple, boulettes de NC ou particules de NC par broyeur à jet) peuvent se dissocier en particules suffisamment petites, par exemple, inférieures à 2 microns (µm), pour augmenter au maximum les interactions de surface entre la particule de NC et le liant et ainsi traiter de manière efficace, par exemple, fibriller, le liant.
- [0136] Le NC employé dans le procédé par voie sèche décrit ici peut avoir une BET qui est non supérieure à environ 1 600 m²/g, par exemple, non supérieure à environ : 1 500, 1 400, 1 300, 1 200, 1 100, 1 000, 900, 800, 700, 600, 500, 400, 300, 200, 100 ou 35 m²/g. La BET peut être dans une plage d'environ 35 à environ 1 600, telle que, par

exemple, dans une plage d'environ 35 à environ : 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900, 1 000, 1 100, 1 200, 1 300, 1 400, 1 500 ; ou d'environ 100 à environ : 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900, 1 000, 1 100, 1 200, 1 300, 1 400, 1 500, 1 600 ; ou d'environ 200 à environ : 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900, 1 000, 1 100, 1 200, 1 300, 1 400, 1 500, 1 600 ; ou d'environ 300 à environ : 400, 500, 600, 700, 800, 900, 1 000, 1 100, 1 200, 1 300, 1 400, 1 500, 1 600 ; ou d'environ 400 à environ : 500, 600, 700, 800, 900, 1 000, 1 100, 1 200, 1 300, 1 400, 1 500, 1 600 ; ou d'environ 500 à environ : 600, 700, 800, 900, 1 000, 1 100, 1 200, 1 300, 1 400, 1 500, 1 600 ; ou d'environ 600 à environ : 700, 800, 900, 1 000, 1 100, 1 200, 1 300, 1 400, 1 500, 1 600 ; ou d'environ 700 à environ 800, 900, 1 000, 1 100, 1 200, 1 300, 1 400, 1 500, 1 600 ; ou d'environ 800 à environ : 900, 1 000, 1 100, 1 200, 1 300, 1 400, 1 500, 1 600 ; ou d'environ 900 à environ : 1 000, 1 100, 1 200, 1 300, 1 400, 1 500, 1 600 ; ou d'environ 1 000 à environ : 1 100, 1 200, 1 300, 1 400, 1 500, 1 600 ; ou d'environ 1 100 à environ : 1 200, 1 300, 1 400, 1 500, 1 600 ; ou d'environ 1 200 à environ : 1 300, 1 400, 1 500, 1 600 ; ou d'environ 1 300 à environ 1 400, 1 500, 1 600 ; ou d'environ 1 400 à environ : 1 500 m²/g, 1 600 ; ou d'environ 1 500 à environ 1 600.

[0137] Le NC employé dans le procédé par voie sèche décrit ici peut avoir un IAH qui est non supérieur à environ 650 ml/100 g, par exemple, non supérieur à environ 600, non supérieur à environ 500, non supérieur à environ 400, non supérieur à environ 300, non supérieur à environ 250, non supérieur à environ 200, non supérieur à environ 150, non supérieur à environ 120 ml/100 g. Le NC multifonctionnel peut avoir un IAH dans la plage d'environ 120 à environ 650 ml/100 g, par exemple, d'environ 120 à environ 200, à environ 300, à environ 400, à environ 500, à environ 600, à environ 650 ml/100 g ; ou d'environ 200 à environ 300, à environ 400, à environ 500, à environ 600, à environ 650 ml/100 g ; ou d'environ 300 à environ 400, à environ 500, à environ 600, à environ 650 ml/100 g ; ou d'environ 400 à environ 500, ou à environ 600, à environ 650 ml/100 g ; ou d'environ 500 à environ 600, à environ 650 ml/100 g ; ou d'environ 600 à environ 650 ml/100 g.

[0138] Des anodes de BLI peuvent être préparées par un procédé par voie sèche qui utilise un NC ayant une BET qui est non supérieure à environ 1 600 m²/g, telle que non supérieure à environ 1 500, non supérieure à environ 1 200, non supérieure à environ 1000, non supérieure à environ 700, non supérieure à environ 500, non supérieure à environ 200, non supérieure à environ 100, ou non supérieure à environ 35 m²/g. La BET peut être dans une plage d'environ 35 à environ 1 600 m²/g. Par exemple, la BET peut être dans une plage d'environ 35 à environ 50, à environ 75, à environ 100, à environ 150, à environ 200 ; ou d'environ 50 à environ 75, à environ 100, à environ 150, à environ 200 ; ou d'environ 75 à environ 100, à environ 150, à environ 200 ; ou d'environ 100 à environ 150, à environ 200 ; ou d'environ 150 à environ 200 m²/g.

Dans un exemple, le NC sélectionné a une BET dans une plage d'environ 55 à environ 200 m²/g.

[0139] Pour les applications d'anode, le NC utilisé dans la méthode sans solvant décrite ici peut avoir un IAH qui est non supérieur à environ 650 ml/100 g, par exemple, non supérieur à environ 500, non supérieur à environ 400, non supérieur à environ 300, non supérieur à environ 240, non supérieur à environ 200, non supérieur à environ 150, non supérieur à environ 120 ml/100 g. Dans une mise en œuvre, le NC sélectionné pour préparer une anode de BLI par un procédé par voie sèche a un IAH dans une plage d'environ 120 à environ 650 ml/100 g tel que dans une plage d'environ 120 à environ 150, à environ 200, à environ 240, à environ 300 ml/100 g ; ou d'environ 120 à environ 150, à environ 200, à environ 240, à environ 300 ml/100 g ; ou d'environ 120 à environ 150, à environ 200, à environ 240, à environ 300 ml/100 g ; ou d'environ 150 à environ 200, à environ 240, à environ 300 ml/100 g ; ou d'environ 200 à environ 240, à environ 300 ml/100 g ; ou d'environ 240 à environ 300 ml/100 g. Dans un exemple, le NC sélectionné a un IAH dans une plage d'environ 130 à environ 240 ml/100 g.

[0140] Des cathodes de BLI peuvent être préparées par un procédé par voie sèche qui utilise un NC ayant une BET qui est d'au moins environ 90 m²/g, telle que d'au moins environ au moins : 90, 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900, 1 000, 1 100, 1 200, 1 300, 1 400, 1 500, jusqu'à environ 1 600 m²/g. La BET peut être dans une plage d'environ 500 à environ 1 600 m²/g, tel que dans une plage d'environ 800 à environ : 900, 1 000, 1 100, 1 200, 1 300, 1 400, 1 500 ; ou d'environ 900 à environ : 1 000, 1 100, 1 200, 1 300, 1 400, 1 500, 1 600 ; ou d'environ 1 000 à environ 1 100, 1 200, 1 300, 1 400, 1 500, 1 600 ; ou d'environ 1 100 à environ : 1 200, 1 300, 1 400, 1 500, 1 600 ; ou d'environ 1 200 à environ 1 300, 1 400, 1 500, 1 600 ; ou d'environ 1 300 à environ : 1 400, 1 500, 1 600 ; ou d'environ 1 400 à environ 1 500, 1 600 m²/g, ou d'environ 1 500 à environ 1 600 m²/g. Dans un exemple, le NC sélectionné a une BET dans une plage d'environ 1 350 à environ 1 600 m²/g. Dans un autre exemple, le NC sélectionné a une BET dans une plage d'environ 50 à environ 190, telle que dans une plage d'environ 90 à environ 100 m²/g. Dans un exemple supplémentaire, le NC a une BET entre 500 et 650 m²/g.

[0141] Pour les applications de cathode, le NC utilisé dans la méthode sans solvant décrite ici peut avoir un IAH non supérieur à environ 650 ml/100 g, par exemple, inférieur à environ 600, inférieur à environ 500, inférieur à environ 500, inférieur à environ 400, inférieur à environ 300, inférieur à environ 250, inférieur à environ 200, jusqu'à environ 120 ml/100 g. Le NC peut avoir un IAH dans la plage d'environ 120 à environ 250, à environ 350, à environ 450, à environ 550 ; ou d'environ 250 à environ 350, à environ 450, à environ 550, à environ 650 ; ou d'environ 350, à environ 450, à environ

550, à environ 650 ; ou d'environ 450 à environ 550, à environ 650 ml/100 g ; ou d'environ 550 à environ 650 ml/100 g. Dans un exemple, le NC sélectionné a un IAH dans une plage d'environ 250 à environ 650 ml/100 g.

- [0142] Dans de nombreux cas, les NC qui peuvent être utilisés pour préparer des cathodes de BLI par le procédé par voie sèche décrit ici ont une BET dans une plage d'environ 80 à environ 1 600 m²/g et un IAH dans une plage d'environ 120 à environ 650 ml/100 g. Un NC illustratif qui peut être utilisé pour préparer une cathode de BLI a une surface BET relativement élevée (par exemple, dans une plage d'environ 1 350 à environ 1 600 m²/g), couplée à un IAH relativement faible (par exemple, dans une plage d'environ 120 à environ 220 ml/100 g). Un autre NC illustratif qui peut être utilisé pour préparer une cathode de BLI a une surface BET dans une plage d'environ 80 à environ 200 m²/g et un IAH dans une plage d'environ 140 à environ 280 m²/g, tel que d'environ 240 ou moins, dans une plage d'environ 140 à environ 180 ml/100 g, par exemple. Un NC illustratif supplémentaire a une BET dans une plage d'environ 500 à environ 1 600 m²/g et un IAH dans une plage d'environ 180 à environ 650 ml/100 g. Encore un autre NC illustratif qui peut être utilisé pour préparer une cathode de BLI a une surface BET inférieure à 650 m²/g (par exemple, dans une plage d'environ 500 à environ 650 m²/g) et un IAH dans une plage d'environ 180 à environ 260 ml/100 g.
- [0143] Dans de nombreux cas, les NC qui peuvent être utilisés pour préparer des anodes de BLI par le procédé par voie sèche décrit ici ont une BET dans une plage d'environ 35 à environ 1 600 m²/g et un IAH dans une plage d'environ 120 à environ 650 ml/100 g. Un NC illustratif qui peut être utilisé pour préparer une anode de BLI a une surface BET relativement faible (par exemple, dans une plage d'environ 50 à environ 200 m² / g) couplée à un IAH dans une plage d'environ 130 à environ 240 ml/100 g.
- [0144] Dans de nombreuses mises en œuvre, le NC multifonctionnel a une taille de cristallite L_a d'au moins 17 Å, par exemple, de 17 Å à 50 Å. Par exemple, le NC peut avoir une taille de cristallite L_a d'environ 17 Å à : environ 20, environ 30, environ 40 Å ; ou d'environ 20 Å à environ 30, à environ 40, à environ 50 Å ; ou d'environ 30 Å à : environ 40, environ 50 Å ; ou d'environ 40 à environ 50 Å.
- [0145] Le NC multifonctionnel décrit ici peut avoir une énergie de surface (SEP) inférieure ou égale à 15 mJ/m², par exemple, d'environ 1 à environ 10 mJ/m², telle que d'environ 1 à : environ 3, environ 5, environ 7, environ 9 mJ/m² ; ou d'environ 3 à : environ 5, environ 7, environ 9, environ 10 mJ/m² ; ou d'environ 5 à : environ 7, environ 9, environ 10 mJ/m² ; ou d'environ 7 à : environ 9, environ 10 mJ/m² ; ou d'environ 9 à environ 10 mJ/m².
- [0146] En ce qui concerne la porosité, le NC multifonctionnel peut avoir un volume de mésopores d'au moins 0,35 cm³/g, par exemple, d'environ 0,35 à environ 2 cm³/g, et un volume total de mésopores et de macropores d'au moins 1 cm³/g, par exemple,

d'environ 1 à environ 3 cm³/g. Dans certaines mises en œuvre, pour les NC de surface élevée (par exemple, BET supérieure à environ 800 m²/g), par exemple, le volume de mésopores est d'environ 0,35 à : environ 0,5, environ 1, environ 1,5 ; d'environ 0,5 à : environ 1, environ 1,5 cm³/g, environ 2 ; ou d'environ 1 à : environ 1,5, environ 2 ; ou d'environ 1,5 à environ 2 cm³/g.

[0147] Les volumes totaux de mésopores et de macropores caractérisant les NC multifonctionnels peuvent être d'au moins 0,2 cm³/g, typiquement supérieurs. Dans un exemple, le NC multifonctionnel utilisé pour préparer une composition d'anode a un volume total de mésopores et de macropores dans une plage d'environ 0,2 à environ 0,8 cm³/g. Les NC multifonctionnels appropriés pour préparer une composition de cathode ont souvent une mésoporosité et une macroporosité totale qui est d'au moins 1 cm³/g.

[0148] Le volume total de mésopores et de macropores peut être d'environ 1 à : environ 1,5, environ 2, environ 2,5 cm³/g ; ou d'environ 1,5 à : environ 2,0, environ 2,5, environ 3 cm³/g ; ou d'environ 2 à : environ 2,5, environ 3 cm³/g ; ou d'environ 2,5 à environ 3 cm³/g.

[0149] Dans de nombreuses mises en œuvre, le NC multifonctionnel a un % de cristallinité d'au moins 22 %, par exemple, de 23 % à 50 %, tel que dans une plage d'environ 23 à environ : 30, 35, 40, 45 % ; ou d'environ 30 à environ : 35, 40, 45, 50 % ; ou d'environ 35 à environ : 40, 45, 50 % ; ou d'environ 40 à environ : 45, 50 % ; d'environ 45 à environ 50 %.

[0150] Les exemples de matériaux de NC appropriés qui peuvent être utilisés incluent les spécifications disponibles dans le commerce telles que : les NC de la série Vulcan® tels que Vulcan® XCmax 22, un NC de la série Black Pearl® tel que le noir de carbone BP 2000, les NC de la série PBX® tels que PBX 51, les NC de la série LITX® tels que LITX HP, de Cabot Corporation.

[0151] Les compositions d'électrode préparées par un procédé sans solvant tel que décrit ici incluront typiquement un NC multifonctionnel (tel que décrit ici), un matériau actif d'électrode, et un liant « traité ». Certaines compositions d'électrode de produit, en particulier celles préparées avec un liant pouvant être fibrillé, incluront un liant post-fibrillation (également appelé ici « liant fibrillé »), présentant souvent des fibrilles de rapports longueur/diamètre élevés. Les compositions préparées avec des liants ne pouvant pas être fibrillés présenteront toujours un liant « traité », à savoir un liant qui est « déformé » (allongé, enchevêtré, etc.) mais peut-être dans une moindre mesure que celui observé avec les liants pouvant être fibrillés dans les mêmes ou sensiblement dans les mêmes conditions de fibrillation. Un liant traité, par exemple, fibrillé, peut être détecté par les techniques décrites ci-dessus. Un traitement réussi du liant, par exemple, une fibrillation, est souvent reflété par la qualité du produit résultant, un film d'électrode, par exemple. Dans certains cas, les compositions d'électrode préparées

avec des liants ne pouvant pas être fibrillés incluront un liant qui est « non déformé » (de forme globulaire, arrondie, sphérique, etc.). Même dans de telles situations, un NC multifonctionnel peut agir comme un liant et un renforcement mécanique de l'électrode, tout en conférant également des propriétés électriques souhaitables.

- [0152] Les compositions d'électrode peuvent être employées pour former une anode, une cathode ou à la fois une anode et une cathode, par exemple, pour l'assemblage dans un dispositif tel qu'une BLI. Une, plusieurs, ou toutes les propriétés caractérisant les NC multifonctionnels peuvent être évaluées dans la composition d'électrode de produit, (dans laquelle le liant a été traité, par exemple, fibrillé), dans les électrodes de produit (par exemple, films), typiquement obtenues par traitement supplémentaires de la composition d'électrode de produit, les électrodes assemblées (dans lesquelles l'électrode de produit, par exemple, un film, a été appliqué sur le substrat approprié) et/ou les batteries décrites ici. Par exemple, l'électrode peut être testée pour l'adhérence (évaluation de la fixation du film d'électrode sur un substrat), la cohésion (évaluation de la manière dont les particules sont liées ensemble), la résistivité de l'électrode et/ou autres propriétés, par des techniques connues dans l'art.
- [0153] [00148] Sur la base du poids total de la composition d'électrode, le NC multifonctionnel peut être fourni en une quantité dans une plage d'environ 0,1 à environ 10 % en poids, par exemple, d'environ 0,3 à environ 5,0 % en poids, par exemple, d'environ 0,3 à environ 3 % en poids. Ainsi, dans une mise en œuvre, le NC multifonctionnel est présent dans la composition en une quantité dans une plage d'environ 0,3 à : environ 0,5, environ 1,0, environ 1,5, environ 2,0, environ 2,5 ; ou d'environ 0,5 à : environ 1,0, environ 1,5, environ 2,0, environ 2,5, environ 3 ; ou d'environ 1,0 à : environ 1,5, environ 2,0, environ 2,5, environ 3,0 ; ou d'environ 1,5 à : environ 2,0, environ 2,5, environ 3,0 ; ou d'environ 2,0 à : environ 2,5, environ 3,0 ; ou d'environ 2,5 à environ 3,0. Certaines mises en œuvre utilisent des quantités de NC supérieures à environ 3 % en poids, telles que, par exemple, entre 3 et 5 % en poids de la composition d'électrode de produit, par exemple, entre 3 et : 3,5, 4 ou 4,5 % en poids ; entre 3,5 et : 4, 4,5 ou 5 % en poids ; entre 4 et : 4,5 ou 5 % en poids ; ou entre 4,5 et 5 % en poids. Des quantités spécifiques à l'intérieur, ainsi qu'en dehors de ces plages peuvent être sélectionnées.
- [0154] [00149] Dans de nombreux cas, cette quantité est égale à, de préférence, inférieure à la quantité de CA requise pour obtenir la même performance d'électrode ou sensiblement la même performance d'électrode. Dans une variante d'approche, l'atteinte d'un niveau de performance établi avec un CA devrait requérir des quantités inférieures du NC multifonctionnel, libérant un volume supplémentaire pour le matériau électroactif.
- [0155] Pour une composition illustrative d'anode en graphite de BLI, la charge du NC multi-

fonctionnel est non supérieure à environ 5 % en poids et souvent non supérieure à environ 3 % en poids, par exemple non supérieure à 1 % en poids. Dans des exemples spécifiques, la charge du NC multifonctionnel est dans la plage d'environ 0,1 % en poids à environ 1,0 % en poids, telle que, dans la plage d'environ 0,1 à environ 0,5, ou d'environ 0,5 à environ 1 % en poids. D'autres exemples emploient des charges supérieures, par exemple, dans une plage d'environ 1 à environ 5 % en poids, telle qu'une charge d'au moins environ 4,5, 4,0, 3,5, 3,0, 2,5, 2,0 ou 1,5.

[0156] Pour une composition de cathode NCM illustrative, la charge du NC multifonctionnel est non supérieure à environ 5 % en poids et souvent non supérieure à environ 3 % en poids, par exemple non supérieure à 1 % en poids. Dans des exemples spécifiques, la charge du NC multifonctionnel est dans la plage d'environ 0,1 % en poids à environ 1,0 % en poids, telle que, dans la plage d'environ 0,1 à environ 0,5, ou d'environ 0,5 à environ 1 % en poids. D'autres exemples emploient des charges supérieures, par exemple, dans la plage d'environ 1 à environ 5 % en poids, telle qu'une charge d'au moins environ 4,5, 4,0, 3,5, 3,0, 2,5, 2,0 ou 1,5.

[0157] Il a été découvert que, au moins dans certains cas, un NC multifonctionnel qui présente une bonne performance lorsqu'il est ajouté à une composition d'anode aura des propriétés différentes des propriétés affichées par un NC multifonctionnel présentant une bonne performance dans les compositions de cathode.

[0158] Ainsi, dans certains modes de réalisation, des anodes en graphite sont préparées en utilisant des NC qui ont une surface relativement propre (telle qu'obtenue par traitement thermique, par exemple), une surface et une structure relativement faibles et une méso- et macro-porosité sous-développées.

[0159] Dans d'autres modes de réalisation, des cathodes NCM sont préparées en utilisant des NC qui ont une surface et une structure relativement élevée, une méso- et macro-porosité développées (telles qu'obtenues par décapage à la vapeur, par exemple).

[0160] Les quantités relatives de l'additif multifonctionnel de NC au liant pouvant être fibrillé peuvent être dans un rapport de 5:1 à 0,1:10, par exemple, d'environ 1:1 à 0,1:10, de 0,5:1 à 0,1:10 ; de 5:1 à 0,5:10, de 5:1 à 1:5 ; de 5:1 à 5:10 en poids. Dans des cas spécifiques, le rapport pondéral de l'additif multifonctionnel de NC au liant pouvant être fibrillé est de 1:1.

[0161] Dans un mode de réalisation, la composition d'électrode contient un matériau actif en une quantité d'environ 90 % en poids à environ 99 % en poids, par exemple, à 98,0 % en poids, un liant pouvant être fibrillé en une quantité d'environ 1 % en poids à environ 5 % en poids et un additif multifonctionnel de NC en une quantité d'environ 0,3 % en poids à environ 5 % en poids.

[0162] [00157] Dans de nombreux cas, le procédé sans solvant décrit ici est conduit en l'absence de tout auxiliaire de fibrillation autre qu'un additif multifonctionnel de NC.

Dans d'autres, un NC multifonctionnel peut être combiné avec un autre, par exemple, un agent de fibrillation conventionnel, tel qu'un CA.

[0163] Tel qu'utilisé ici, le terme « auxiliaire de fibrillation » ou « agent de fibrillation » fait référence à un matériau qui est autre que le liant ou le matériau actif d'électrode et qui favorise fibrillation d'un liant pouvant être fibrillé. Un auxiliaire de fibrillation « additionnel » ou « autre » ou un agent de fibrillation « additionnel » ou « autre » fait référence à un matériau autre que (à savoir, un matériau qui exclut ou n'est pas) le NC multifonctionnel décrit ci-dessus.

[0164] Des mises en œuvre supplémentaires utilisent un NC multifonctionnel en combinaison avec un additif conducteur sensiblement sans fibrillation, un ACC conventionnel, par exemple. Tel qu'utilisé ici, le terme « additif conducteur additionnel » fait référence à un matériau autre (à savoir, un matériau qui exclut ou n'est pas) qu'un NC multifonctionnel tel que décrit ci-dessus. Typiquement, les additifs conducteurs additionnels ne présentent pas ou ne présentent sensiblement pas de fonctionnalité de fibrillation.

[0165] Des plastifiants et/ou autres matériaux conventionnellement utilisés dans les compositions d'électrode peuvent être inclus également.

[0166] Certains exemples illustratifs emploient un NC multifonctionnel conjointement avec un autre matériau (additionnel), par exemple, un fibrillateur conventionnel tel qu'un CA, un carbone dur, du graphite, des graphènes, d'autres additifs conducteurs sans fibrillation, des plastifiants, ou des combinaisons de ceux-ci. Dans certaines applications, un NC multifonctionnel est combiné avec un CA en un rapport dans une plage d'environ 95:5 à environ 50:50.

[0167] D'autres exemples utilisent un additif à base de carbone contenant au moins deux noirs de carbone ayant une ou plusieurs caractéristiques qui sont différentes les uns des autres, par exemple, par rapport à leur BET. Sont également possibles des mélanges homogènes de noirs de carbone ayant une structure-IAH qui sont différents les uns des autres et/ou des mélanges homogènes de différentes morphologies de carbone, à savoir, charbon actif ou graphite avec un ou plusieurs NC. Au moins un composant dans le mélange homogène est un NC multifonctionnel.

[0168] Tel que noté précédemment, de nombreux aspects de l'invention portent sur des méthodes de production de compositions d'électrode, de produits d'électrode (par exemple, films), d'électrodes (dans lesquelles un produit d'électrode tel qu'un film a été appliqué sur un substrat conducteur), et/ou de batteries.

[0169] Pour commencer par le procédé par voie sèche employé pour préparer la composition d'électrode décrite ci-dessus, effectuer ce procédé cible au moins deux objectifs : le mélange homogène de certains et typiquement de tous les constituants, constituants qui, dans la plupart des cas, sont fournis sous la forme de particules libres (par

exemple, s'écoulant ou pouvant être versées) ; et le traitement du liant en présence d'un NC multifonctionnel. Dans certains modes de réalisation, chacun de ces deux objectifs est rempli par une ou plusieurs opérations de mélange conduites dans des conditions de cisaillement spécifiques, en utilisant un équipement approprié.

- [0170] Un mélange à faible cisaillement, par exemple, peut être sélectionné pour distribuer des ingrédients, aussi uniformément que possible, par exemple en utilisant un broyeur à cylindres. Tel qu'utilisé ici, le terme « mélange à faible cisaillement » fait référence à un mélange conduit dans des conditions qui ne sont pas suffisantes ou pas sensiblement suffisantes pour fibriller un liant pouvant être fibrillé. Utiliser des conditions de mélange à faible cisaillement peut également permettre d'éviter des fragmentations excessives des particules, souvent une considération pour certains matériaux électroactifs.
- [0171] Dans de nombreux modes de réalisation, le traitement du liant en présence d'un NC multifonctionnel est conduit sous un mélange à cisaillement élevé. Tel qu'utilisé ici, le terme « mélange à cisaillement élevé » fait référence à des conditions de cisaillement qui sont suffisamment vigoureuses pour déformer (par exemple, allonger, enchevêtrer) un liant à un degré suffisant pour préparer une électrode à film par une technique sans solvant. Dans le cas de liants pouvant être fibrillés, un mélange à cisaillement élevé fait référence à un mélange dans des conditions de cisaillement qui sont suffisantes pour fibriller le liant.
- [0172] Sans vouloir être liés par une interprétation particulière, on pense que, en présence d'un additif multifonctionnel de NC et dans des conditions de cisaillement élevé, un liant polymère est déformé, devenant étiré, allongé et enchevêtré. Les attributs d'énergie de surface et/ou de rugosité de surface caractérisant le NC peuvent faciliter le maintien du liant polymère et les deux (NC et polymère) peuvent devenir comprimés entre les particules électroactives, résultant en le liant polymère étant étiré. Avec des particules de NC dispersées dans le liant ou sur la surface du liant, on pense que les particules de NC peuvent maintenir ensemble de domaines polymères voisins. D'autres facteurs contributifs incluent les interactions polymère-polymère (qui devraient augmenter avec l'augmentation des allongements des polymères et/ou avec les forces de cisaillement multi-directionnelles), les interactions particules électroactives-liant polymère (qui peuvent porter sur l'énergie de surface, et/ou d'autres facteurs).
- [0173] Aux mêmes conditions de cisaillement élevé ou sensiblement aux mêmes conditions de cisaillement élevé, ces manifestations tendent à devenir plus prononcées lorsque le liant employé est un liant pouvant être fibrillé. Les propriétés de surface et autres propriétés des NC favorisent l'accrochage du polymère ici et là. Avec toutes les particules se déplaçant sous un mélange à cisaillement élevé, le polymère devient allongé, formant des brins très longs et très fins (ayant un rapport longueur/diamètre

élevé). Typiquement, ces effets seront moins prononcés avec un liant ne pouvant pas être fibrillé traité aux mêmes conditions de cisaillement élevé ou sensiblement aux mêmes conditions de cisaillement élevé. Or, dit différemment, un liant ne pouvant pas être fibrillé peut requérir des conditions de cisaillement élevé accrues pour obtenir des résultats approchant une fibrillation complète.

- [0174] Outre les contributions de traitement décrites ci-dessus, le NC multifonctionnel peut augmenter la conductivité électrique et, dans de nombreux cas, peut agir comme un renforcement mécanique en maintenant ensemble les liants polymères pouvant être fibrillés ainsi que ne pouvant pas être fibrillés qui sont « déformés » (allongés, enchevêtrés, etc.) dans une pleine mesure ou une moindre mesure ou « non déformés » (de forme globulaire, arrondie, sphérique, etc.).
- [0175] Dans certaines situations, un mélange à cisaillement élevé peut également être utilisé pour rompre les particules en plus petits fragments. Les particules ou granules de NC plus gros tels que les boulettes de NC, par exemple, peuvent être réduits en particules plus petites qui deviennent uniformément réparties dans la composition d'électrode, augmentant ainsi la conductivité électrique et/ou les propriétés mécaniques.
- [0176] Les valeurs de cisaillement spécifiques peuvent dépendre de l'échelle de l'opération, des matériaux impliqués, du type de l'équipement de mélange et/ou d'autres facteurs. Des réglages de mélange faible ou élevé peuvent être déterminés ou optimisés sur la base de l'expérience antérieure, des expériences ordinaires, et ainsi de suite.
- [0177] Les constituants peuvent être combinés dans n'importe quel ordre conçu pour obtenir un mélange, de préférence un mélange qui est bien dispersé, par exemple, avec une distribution uniforme des constituants, autrement dit un mélange qui est homogène. Dans un exemple, le NC est dispersé de manière homogène sur la surface du matériau électroactif et du liant.
- [0178] Le traitement du liant (par exemple, fibrillation) peut être effectué sur tout mélange ou prémélange (prémélange homogène) qui mêle l'additif multifonctionnel de NC et le liant.
- [0179] Les techniques appropriées qui peuvent être utilisées ou adaptées pour conduire les étapes de mélange et/ou de traitement du liant, par exemple, de fibrillation, incluent une agitation mécanique, un secouage, une agitation, etc., et peuvent utiliser un équipement tel que des broyeurs à jet, des broyeurs cylindriques, des mélangeurs acoustiques, des extrudeuses, des mélangeurs planétaires, d'autres dispositifs de mélange, par exemple, des mélangeurs à l'échelle du laboratoire, un équipement approprié pour des évaluations à l'échelle pilote, pour une fabrication industrielle à grande échelle et ainsi de suite.
- [0180] Des séquences par étapes peuvent employer un type d'appareil pour conduire la première opération (par exemple, préparation d'un prémélange homogène), et un autre

type d'appareil dans l'opération subséquente (fibrillation, par exemple). Il en est de même pour les paramètres de cisaillement et/ou autre mélange.

- [0181] Dans un mode de réalisation, l'additif multifonctionnel de NC est tout d'abord combiné avec le liant en utilisant un équipement de cisaillement élevé pour traiter, par exemple, fibriller, le liant. Dans certains cas, cette opération de cisaillement élevé rompt également les particules de NC (granules bouletés ou autres matières particulaires susceptibles de subir une réduction dans des conditions de cisaillement élevé) en plus petits fragments. Le mélange résultant est alors combiné avec le matériau électroactif (graphite dans un exemple) ; l'utilisation de conditions de faible cisaillement pendant cette étape favorise la conservation de la taille de particule (du matériau électroactif, par exemple).
- [0182] Dans un autre mode de réalisation, le NC multifonctionnel est tout d'abord combiné avec le matériau électroactif dans une étape de prémélange homogène conduite sous faible cisaillement, par exemple, pour obtenir une distribution uniforme de ces deux constituants. Le liant est alors ajouté à ce prémélange homogène et traité, par exemple, fibrillé, en utilisant des conditions de cisaillement élevé.
- [0183] Dans un mode de réalisation supplémentaire, le matériau actif électrochimique, le liant et le NC multifonctionnel sont tous mélangés (par exemple, dans des conditions de faible cisaillement) ; le mélange est alors soumis à des conditions de cisaillement élevé pour traiter, par exemple, fibriller, le liant.
- [0184] [00179] D'autres séquences sont possibles. Par exemple, le matériau électroactif peut être tout d'abord mélangé avec le liant, suivi tout d'abord de l'ajout de l'additif multifonctionnel de NC et ensuite d'un traitement (par exemple, fibrillation) du liant dans des conditions de cisaillement élevé.
- [0185] Le mélange à faible cisaillement et/ou le traitement à cisaillement élevé (fibrillation, par exemple) peut être conduit en un ou plusieurs (deux, trois, quatre, cinq, six, etc.) stades ou impulsion(s) qui peuvent durer pendant une période appropriée, par exemple, dans une plage d'environ 10 secondes à environ 5 minutes, par exemple, dans une plage d'environ 30 secondes à environ une minute, à environ 90 secondes, à environ 2 minutes, à environ 2,5 minutes, à environ 3 minutes, à environ 4 minutes, à environ 5 minutes ; d'environ 1 minute à environ 90 secondes, à environ 2 minutes, à environ 3 minutes, à environ 4 minutes, à environ 5 minutes ; d'environ 90 secondes à environ 3 minutes, à environ 4 minutes, à environ 5 minutes ; d'environ 2 minutes à environ 3 minutes, à environ 4 minutes, à environ 5 minutes ; d'environ 3 minutes à environ 4 minutes, à environ 5 minutes ; d'environ 4 minutes à environ 5 minutes. Différents intervalles de temps peuvent également être employés. La durée de deux, plusieurs ou toutes les impulsions peut être identique ou différente.
- [0186] Une impulsion peut être suivie d'une période de repos ou de refroidissement. Les

périodes de repos peuvent être à température ambiante, par exemple, à température de la pièce. Le refroidissement peut être à une température inférieure à la température ambiante, par exemple, inférieure à la température de la pièce, souvent à 0 °C ou en dessous, par exemple à une température dans une plage d'environ -5 à environ 5 °C.

- [0187] La période de repos ou de refroidissement peut dépendre des températures atteintes pendant le mélange, des quantités manipulées, et ainsi de suite. Dans de nombreux cas, le refroidissement durera quelques minutes, par exemple, 10 minutes à une demi-heure ou plus. Les périodes de refroidissement peuvent différer en durée et/ou conditions de température.
- [0188] À titre d'illustration, une composition contenant un liant peut être soumise à un mélange homogène à cisaillement élevé à environ 25 000 tr/min à environ 10 000 tr/min, optionnellement à environ 18 000 tr/min pendant une demi-minute, puis refroidie à une température de congélation ou inférieure, pendant 10 minutes, par exemple, à environ -10 °C. Un mélange à faible cisaillement peut être conduit à environ 2 000 tr/min à environ 4 000 tr/min, pendant 1 minute suivi d'un refroidissement pendant 10 minutes à environ 0 °C.
- [0189] Dans un exemple, un prémélange homogène d'un additif multifonctionnel de NC et d'un matériau électroactif est préparé en utilisant un mélangeur acoustique par exemple, pendant plusieurs minutes à une force de 100 G. Le mélange résultant homogène est combiné avec le liant à des paramètres de fibrillation, par exemple, en utilisant un broyeur à jet à l'échelle du laboratoire au taux de pression de 100-90-90-10 psi.
- [0190] Dans un autre exemple, tous les composants sont mélangés dans un broyeur cylindrique (tel qu'un IKA TubeMill 100) à 25 000 tr/min dans une approche pulsée dans laquelle un mélange homogène est alterné avec des périodes de repos, suivi d'une opération de mélange d'une durée plus longue.
- [0191] Les étapes de mélange et/ou de traitement, par exemple, de fibrillation, peuvent être surveillées par inspection visuelle, calandrage manuel, rhéologie de poudre, ou une autre technique appropriée. Par exemple, une petite quantité peut être manipulée manuellement et cisailée ou passée à travers une calandre manuelle. Les points de consigne peuvent être établis sur la base de l'expérience, d'expériences ordinaires, d'une inspection visuelle, et ainsi de suite. Savoir si ces opérations ont réussi peut également être déterminé par MEB, par des techniques de performance et/ou autres techniques typiquement conduites sur le produit d'électrode, par exemple, un film d'électrode.
- [0192] La composition d'électrode résultante (contenant, au minimum, un matériau actif d'électrode, un NC multifonctionnel et un liant déformé, par exemple, fibrillé) peut être sous la forme de boulettes, de poudres (souvent poudre floconneuses), ou d'autres

formes de matériaux particuliers s'écoulant librement ou libres.

- [0193] Dans une étape optionnelle, la composition d'électrode peut être tamisée pour supprimer les amas indésirables.
- [0194] Après mélange et traitement, par exemple, fibrillation, la composition, optionnellement tamisée, peut être mise sous la forme d'une électrode de produit par toute technique appropriée connue dans l'art ou mise au point dans le futur. Dans une mise en œuvre, la composition est mise sous la forme d'un film par calandrage, une opération qui peut être conduite à la température ambiante ou au-dessus, par exemple, à une température similaire ou proche de la température de transition vitreuse du polymère. Dans une opération de calandrage type, la composition d'électrode est soumise à une chaleur et une pression en utilisant une extrudeuse. Le matériau assoupli est passé à travers des cylindres de calandrage (verticaux, par exemple) pour préparer une feuille ou un film électrode de produit. Dans de nombreux modes de réalisation, le film est autoportant, une propriété qui peut être décrite en utilisant un film de 150 μm d'épaisseur qui tient par lui-même, aucune partie du film n'étant en contact avec un quelconque type de support, par exemple, un substrat.
- [0195] Une épaisseur de film souhaitée peut être obtenue en ajustant l'espace entre les cylindres, et, dans certaines situations, d'autres paramètres de procédé.
- [0196] La température de cylindre peut être, par exemple, d'environ la température ambiante (20 °C) à environ 200 °C. Des températures de cylindre élevées peuvent résulter en un film autoportant plus fin à la première passe, tandis que c'est l'opposé à une température inférieure. La vitesse de cylindre peut varier. Dans des exemples illustratifs, la vitesse de cylindre est réglée d'environ 0,17 mètre par minute (m/min) à environ 1,3 m/min. Une vitesse de cylindre plus lente tend à produire un film autoportant plus mince à la première passe comparativement à une vitesse de cylindre plus rapide. La pression hydraulique employée peut être dans une plage d'environ 1 000 psi à environ 7 000. Là encore, une pression supérieure peut résulter en un film autoportant plus mince à la première passe comparativement aux films plus épais obtenus à une pression inférieure.
- [0197] Des passes additionnelles à travers le broyeur à cylindres peuvent être employées, réduisant l'épaisseur de film jusqu'à ce que l'épaisseur et la charge souhaitées soient atteintes. Dans des mises en œuvre spécifiques, l'épaisseur de film est dans une plage d'environ 40 μm à environ 300 μm , par exemple, d'environ 50 à environ 200 μm , d'environ 100 μm à environ 150 μm . Sont également possibles des épaisseurs de film dans une plage de 50 to 100, 50 à 150, 50 à 200, 50 à 250 ; ou de 100 à 150, 100 à 200, 100 à 250, 100 à 300 ; ou de 150 à 200, 150 à 250, 150 à 300 ; ou de 200 à 250, de 200 à 300 ; ou de 250 à 300 μm . Les charges souhaitées peuvent être d'environ 10 mg/cm² à environ 50 mg/cm².

- [0198] Les films autoportants préparés en utilisant un NC multifonctionnel dans un procédé sans solvant devraient avoir de bonnes propriétés mécaniques. Une technique d'évaluation mécanique qui peut être utilisée porte sur des tests de résistance à la traction. Par exemple, une anode en graphite devrait avoir une résistance à la traction d'au moins 100 kPa, alors que la résistance à la traction d'un film de cathode NCM devrait être d'au moins 500 kPa. Dans un exemple illustratif, le film autoportant a une résistance à la traction d'au moins 0,1 MPa et une épaisseur se situant dans une plage de 80 μm à 500 μm . Dans de nombreux cas, la performance mécanique du film était au moins aussi bonne que celle d'un film comparatif fabriqué en utilisant du CA.
- [0199] Dans une opération optionnelle, le film est activé thermiquement, par exemple, pour assouplir le liant et préparer le produit d'électrode à être appliqué sur un substrat. Dans le laboratoire, cette opération peut être conduite en utilisant une plaque chauffante, à 100° centigrade (C), par exemple. Les approches pour les procédés à plus grande échelle incluent des calendres cylindre contre cylindre contrôlés en température, des séchoirs convectifs et/ou à micro-ondes, et ainsi de suite.
- [0200] Le film (typiquement autoportant et contenant un matériau actif d'électrode, un NC multifonctionnel et un liant traité, par exemple, fibrillé) peut être appliqué sur un substrat conducteur ou un support (par exemple, un collecteur de courant en aluminium ou en cuivre). Dans un mode de réalisation, le film est stratifié sur une feuille de cuivre revêtue de carbone par calandrage des deux ensembles, en utilisant, par exemple un rouleau chaud horizontal à une température de cylindre, une vitesse de cylindre et une pression hydraulique appropriées.
- [0201] La température de cylindre peut être dans la plage d'environ 80 à environ 100 °C. Les températures qui sont trop élevées peuvent augmenter la formation de cloques et une adhérence médiocre, alors que les températures qui sont trop faibles peuvent entraver l'adhérence.
- [0202] La vitesse de cylindre peut être d'environ 0,17 m/min à environ 1,3 m/min, par exemple, d'environ 0,5 m/min, alors que la pression hydraulique peut être réglée d'environ 500 psi à environ 2 000 psi. D'autres réglages peuvent être employés. La pression peut être optimisée pour être suffisamment élevée pour favoriser l'adhérence au substrat sans altérer la charge, la porosité ou autres propriétés. Dans certaines mises en œuvre, une stratification est effectuée avant le réglage de l'épaisseur finale et/ou de la porosité de l'électrode à film.
- [0203] La formation du film et son application sur le substrat peuvent être conduits en une seule étape dans certains cas. Par exemple, une composition d'électrode en poudre et une feuille de substrat peuvent être alimentées conjointement à travers les cylindres de calandrage dans des conditions appropriées pour produire un stratifié dans lequel la composition est pressée sur un film sur l'épaisseur et amenée à adhérer à la feuille.

Dans cette approche, la formation d'un film autoportant est évitée.

- [0204] [00199] La structure stratifiée peut être formée et/ou dimensionnée pour des applications spécifiques telles que des piles électrochimiques, par exemple, de BLI, par exemple, de BLI rechargeable, et ainsi de suite.
- [0205] Les électrodes préparées tel que décrit ici peuvent être incorporées dans une batterie au lithium-ion selon des méthodes connues dans l'art, telles que, par exemple, celles décrites dans « Lithium Ion Batteries Fundamentals and Applications », par Yuping Wu, CRC press, (2015). Dans des mises en œuvre spécifiques, les batteries sont des piles de type bouton telles que, par exemple, des piles boutons 2032, des piles cylindriques 18650, des piles de poche, et autres.
- [0206] Dans un exemple illustratif, une BLI inclut une anode préparée par un procédé par voie sèche. L'anode contient un NC multifonctionnel, par exemple, en une quantité non supérieure à 5 % en poids, un graphite (par exemple, graphite naturel, graphite artificiel ou mélanges homogènes des deux, des types de graphite disponibles dans le commerce tels que MPMC, FCM, FCDV, GAM, etc.) un matériau actif d'anode et un liant fibrillé. Tel que décrit ci-dessus, le matériau actif de graphite et le liant fibrillé peuvent être présents dans l'anode en une quantité d'au moins 80 % en poids et de pas plus de 5 % en poids, respectivement.
- [0207] La seconde électrode (opposée) dans la batterie peut également être préparée en utilisant un procédé sans solvant. Dans une mise en œuvre, les deux électrodes dans la batterie contiennent un NC multifonctionnel tel que décrit ci-dessus.
- [0208] Il est également possible de préparer la seconde électrode par un procédé par voie sèche conventionnel (utilisant du CA, par exemple), par une suspension épaisse ou par une autre technique non par voie sèche.
- [0209] Outre les deux électrodes, la BLI type comprend un électrolyte approprié. Les exemples incluent, par exemple, le carbonate d'éthylène-carbonate de diméthyle-carbonate d'éthylméthyle (EC-DMC-EMC), le carbonate de vinylène (VC), le LiPF_6 ; le carbonate d'éthylène-carbonate de diéthyle (EC-DEC, LiPF_6 ; ou (EC-DMC), LiPF_6 . De plus, la composition d'électrolyte peut contenir des additifs spéciaux connus pour augmenter la performance des anodes comprenant du SiO_x ou du silicone, par exemple les carbonates fluorés, tels que le carbonate de fluoroéthylène et autres. Dans le laboratoire, un séparateur qui absorbe l'électrolyte et empêche le contact électrique entre les électrodes, tout en permettant la diffusion des ions Li, peut être un micro filtre approprié de fibres de verres (par exemple, Whatman GF/A). Des séparateurs à membrane faits de polypropylène/polyéthylène (par exemple, Celgard 2300) peuvent également être utilisés dans certains cas.
- [0210] La composition ou la morphologie des électrodes et/ou des batteries décrites ici peut être caractérisée par diverses techniques. Les exemples incluent, mais sans s'y limiter,

la microscopie électronique, par exemple, la MET, la MEB, la tomographie à rayons X, la spectrométrie Raman, et autres méthodes analytiques qualitatives ou quantitatives appropriées. Dans un exemple, des données MEB pour des électrodes de graphite préparées par un procédé par voie sèche utilisant l'additif multifonctionnel décrit ici ont révélé la présence de fibrilles de liant en ruban, indiquant une fibrillation efficace.

- [0211] Les quantités de solvant ou l'absence de ceux-ci peut être évaluée en testant le poids. Ceci implique le séchage de l'électrode moulée par voie humide jusqu'à ce que le poids de l'électrode atteigne la valeur théoriquement calculée sur la base de la charge de solides connus de la suspension épaisse, ou jusqu'à ce que le poids de l'électrode se stabilise et ne change plus pendant un minimum de 3 min. Dans le cas d'une électrode produite entièrement en l'absence de solvant, le poids reste le même sur la période d'évaluation. Ou, dit différemment, le poids de l'électrode venant d'être préparée (avant toute opération de séchage) est le même que ou dans les 1 % en poids du poids théorique (à savoir, le poids obtenu par ajout du poids des ingrédients individuels fournis dans le procédé).
- [0212] Une autre approche qui pourrait être employée pour détecter un solvant (par exemple, NMP) utilise une spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier à réflectance totale atténuée (ATR-IRTF) (IRTF-ATR), conjointement avec une chromatographie gazeuse (CG). Dans de nombreux cas, les films d'électrode traités par voie sèche peuvent être distingués des produits à base de suspension épaisse par des niveaux de résidu de solvant très faibles ou indétectables. Une distribution de liant sensiblement uniforme, sans migration de liant vers une surface de film, est encore une autre particularité qui caractérise souvent un produit d'électrode préparé par un procédé sans solvant.
- [0213] Les propriétés de flexibilité caractérisant l'électrode, (sa capacité à résister à la fissuration) peuvent être mesurées par inspection visuelle lors du pliage d'un film à la main ou en utilisant un testeur de pliures au mandrin. Dans des mises en œuvre spécifiques, l'électrode est évaluée et devrait réussir un test à une barre porte-mandrin de 10 mm de diamètre sans fissuration visible à l'œil nu. Dans une illustration, l'électrode s'est avérée réussir un test de pliures en utilisant un crayon de 8 mm de diamètre en tant que tige.
- [0214] La performance d'électrode peut être testée par des procédures connues dans l'art, ou des techniques adaptées ou mises au point. Les techniques appropriées incluent, par exemple, la conductivité de l'électrode dans le plan et à travers le plan, la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE), la charge-décharge à courant constant, les cycles de capacité de puissance en impulsions hybrides (HPPC).
- [0215] Dans de nombreux cas, les électrodes préparées par un procédé sans solvant, utilisant un NC multifonctionnel, présentent une performance au moins aussi bonne et souvent meilleure (telle que mesurée par résistivité dans le plan, une capacité initiale, ou une

efficacité de premier cycle, par exemple) par rapport une électrode comparative (également appelée ici « référence ») contenant les mêmes quantités de matériau actif d'électrode (par exemple, graphite), de liant, et d'agent de fibrillation conventionnel tel que le CA. Or, les quantités d'additif multifonctionnel requises pour atteindre la performance obtenue avec le CA seront typiquement inférieures pour les électrodes fabriquées selon les modes de réalisation décrits ici.

- [0216] Dans une illustration, une anode en graphite obtenue par un procédé par voie sèche préparée en utilisant un NC multifonctionnel à des charges non supérieures à environ 1 % en poids, affichait une performance au moins aussi bonne (mesurée par résistivité dans le plan, capacité de taux, efficacité de 1er cycle) qu'une électrode comparative contenant des quantités supérieures (par exemple, 5 % en poids) de CA.
- [0217] Les électrodes préparées en utilisant un NC multifonctionnel dans un procédé sans solvant devraient également avoir de bonnes propriétés mécaniques. Les techniques d'évaluation mécanique qui peuvent être utilisées incluent les tests de décollement (par exemple, 90°, 180°, décollement en T, divers accessoires), les tests de traction, et les tests de flexion (expériences au mandrin), pour n'en citer que quelques-uns. Dans de nombreux cas, l'électrode préparée avec un NC multifonctionnel présentait une performance au moins aussi bonne qu'une électrode comparative fabriquée en utilisant un CA.
- [0218] Sans vouloir être liés par une interprétation spécifique, on pense que l'utilisation d'un NC multifonctionnel tel que décrit ici peut produire des brins ou fibrilles de liant en ruban qui peuvent être suffisamment longs pour s'enrouler autour et maintenir ensemble les particules du matériau électroactif.
- [0219] Ainsi, même à des niveaux relativement faibles, le NC multifonctionnel semblait capable de traiter, par exemple, fibriller, le liant, générant des réseaux conducteurs efficaces dans les électrodes, tout en contribuant également aux propriétés mécaniques souhaitables.
- [0220] Les compositions et méthodes décrits ici peuvent également être utilisés (par exemple, incorporés) et/ou adaptés à la fabrication d'autres dispositifs de stockage d'énergie, tels que, des batteries alcalines primaires, des batteries au lithium primaires, des batteries hydrides nickel métal, des batteries au sodium, des batteries au lithium soufre, des batteries au lithium air, et des supercondensateurs. Les méthodes de fabrication de tels dispositifs sont connues dans l'art et sont décrites, par exemple, dans « Battery Reference Book », par TR Crompton, Newness (2000).
- [0221] [00216] Les principes décrits ici peuvent également être mis en œuvre ou adaptés aux procédés par voie semi-sèche. De tels procédés incluent souvent une étape qui est une étape humide (ou suspension épaisse). D'autres étapes sont conduites sans ajouter de liquide (par exemple, solvant).

- [0222] Une illustration d'un procédé par voie semi-sèche implique les situations dans lesquelles deux ingrédients d'électrode ou plus, par exemple, le matériau électroactif et un NC multifonctionnel, par exemple, peuvent tout d'abord être mélangés ensemble en présence d'un liquide (par exemple, solvant), suivi d'une étape de séchage pour supprimer le solvant. Les opérations restantes peuvent alors être conduites sans ajouter de liquide (par exemple, solvant). Par exemple, le prémélange homogène séché (contenant un matériau électroactif et un NC) peut être combiné avec le liant, et le liant traité (par exemple, fibrillé), en l'absence de liquide, par exemple, de solvant.
- [0223] Certains modes de réalisation spécifiques de l'invention sont présentés ci-dessous.
- [0224] 1. Une méthode pour préparer une composition d'électrode, la méthode comprenant :
- a. la combinaison d'un matériau actif d'électrode, d'un liant et d'un noir de carbone multifonctionnel ; et
 - b. le traitement du liant en présence du noir de carbone, dans laquelle :
 - la méthode est conduite sans ajout de solvant ; et
 - le noir de carbone multifonctionnel a une BET qui est non supérieure à environ 1 600 m²/g et un IAH qui est non supérieur à environ 650 ml/100 g.
- [0225] 2. La méthode selon le mode de réalisation 1, dans laquelle le matériau actif d'électrode est du graphite et le noir de carbone multifonctionnel a une BET dans une plage d'environ 35 à environ 1 600 m²/g et un IAH dans une plage d'environ 120 à environ 650 ml/100 g.
- [0226] 3. La méthode selon le mode de réalisation 1, dans laquelle le matériau actif d'électrode est du graphite et le noir de carbone multifonctionnel a une BET dans une plage d'environ 50 à environ 200 m²/g et un IAH dans une plage d'environ 130 à environ 240 ml/100 g.
- [0227] 4. La méthode selon le mode de réalisation 1, dans laquelle le matériau actif d'électrode est un composé de lithium et de métal de transition et le noir de carbone a une BET dans une plage d'environ 80 à environ 1 600 m²/g et un IAH dans une plage d'environ 120 à environ 650 ml/100 g.
- [0228] 5. La méthode selon le mode de réalisation 1, dans laquelle le matériau actif d'électrode est un composé de lithium et de métal de transition et le noir de carbone a une BET dans une plage d'environ 500 à environ 1 600 m²/g et un IAH dans une plage d'environ 180 à environ 650 ml/100 g.
- [0229] 6. La méthode selon le mode de réalisation 1, dans laquelle le matériau actif d'électrode est un composé de lithium et de métal de transition et le noir de carbone a une BET dans une plage d'environ 80 à environ 200 m²/g et un IAH dans une plage d'environ 140 à environ 280 ml/100 g.
- [0230] 7. La méthode selon le mode de réalisation 1, dans laquelle le matériau actif d'électrode est un composé de lithium et de métal de transition et le noir de carbone a

- une BET dans une plage d'environ 1 350 à environ 1 600 m²/g et un IAH dans une plage d'environ 120 à environ 220 ml/100 g.
- [0231] 8. La méthode selon le mode de réalisation 1, dans laquelle le matériau actif d'électrode est un composé de lithium et de métal de transition et le noir de carbone a une BET dans une plage d'environ 500 à environ 650 m²/g et un IAH dans une plage d'environ 180 à environ 260 ml/100 g.
- [0232] 9. La méthode selon l'un quelconque des modes de réalisation précédents, dans laquelle le noir de carbone multifonctionnel a une ou plusieurs des propriétés suivantes : une énergie de surface d'environ 15 mJ/m² ou moins, une taille planaire microcristalline Raman (La) d'au moins environ 17 Å, un volume de mésopores d'au moins environ 0,35 cm³/g, un volume total de mésopores et de macropores d'au moins 1,0 cm³/g et un % de cristallinité d'au moins 22 %.
- [0233] 10. La méthode selon l'un quelconque des modes de réalisation précédents, dans laquelle le matériau actif d'électrode, le liant, le noir de carbone multifonctionnel et la composition d'électrode sont des matériaux particuliers libres.
- [0234] 11. La méthode selon l'un quelconque des modes de réalisation précédents, dans laquelle le liant peut être fibrillé, ne peut pas être fibrillé ou toute combinaison de ceux-ci.
- [0235] 12. La méthode selon le mode de réalisation 11, dans laquelle le liant est du PTFE, du PVDF ou une combinaison de ceux-ci.
- [0236] 13. La méthode selon l'un quelconque des modes de réalisation précédents, dans laquelle le noir de carbone multifonctionnel est fourni sous la forme d'une poudre floconneuse, de boulettes ou de granules.
- [0237] 14. La méthode selon l'un quelconque des modes de réalisation précédents, dans laquelle le traitement du liant en présence du noir de carbone multifonctionnel inclut une opération de cisaillement élevé suffisante pour fibriller un liant pouvant être fibrillé.
- [0238] 15. La méthode selon le mode de réalisation 15, dans laquelle l'opération de cisaillement élevé déforme un liant ne pouvant pas être fibrillé.
- [0239] 16. La méthode selon l'un quelconque des modes de réalisation précédents, dans laquelle la combinaison du matériau actif d'électrode, du liant et de l'additif de noir de carbone est conduite dans des conditions de cisaillement qui sont inférieures aux conditions de cisaillement employées dans le traitement du liant en présence de l'additif de noir de carbone.
- [0240] 17. La méthode selon l'un quelconque des modes de réalisation précédents, dans laquelle la méthode est conduite en présence du noir de carbone multifonctionnel en tant que seul auxiliaire de fibrillation.
- [0241] 18. La méthode selon l'un quelconque des modes de réalisation 1 à 16, dans laquelle

la méthode est conduite en présence du noir de carbone multifonctionnel et d'au moins un autre matériau sélectionné dans le groupe constitué d'un charbon actif, d'un autre noir de carbone multifonctionnel et d'un additif carboné conducteur.

- [0242] 19. Une méthode comprenant en outre l'application de la composition d'électrode préparée selon l'un quelconque des modes de réalisation précédents sur un substrat conducteur, pour former une électrode de batterie.
- [0243] 20. La méthode selon l'un quelconque des modes de réalisation 1 à 18, comprenant en outre le traitement de la composition d'électrode pour former un film autoportant.
- [0244] 21. La méthode selon le mode de réalisation 20, dans laquelle le film autoportant est produit par calandrage de la composition d'électrode.
- [0245] 22. La méthode selon le mode de réalisation 20, dans laquelle le film autoportant a une résistance à la traction d'au moins 0,1 MPa et une épaisseur dans une plage d'environ 80 et 500 μm .
- [0246] 23. Une méthode pour préparer une composition d'électrode, la méthode comprenant :
 - a. la combinaison d'un matériau actif d'électrode, d'un liant pouvant être fibrillé et d'un noir de carbone multifonctionnel ; et
 - b. la soumission du liant pouvant être fibrillé à une opération de fibrillation en présence du noir de carbone multifonctionnel, dans laquelle :
 - la méthode est conduite en l'absence de solvant, et
 - le noir de carbone multifonctionnel a une BET qui est non supérieure à environ 1 600 m^2/g et un IAH qui est non supérieur à environ 650 ml/100 g.
- [0247] 24. La méthode selon le mode de réalisation 23, dans laquelle le matériau actif d'électrode est du graphite et le noir de carbone multifonctionnel a une BET dans une plage d'environ 35 à environ 1 600 m^2/g et un IAH dans une plage d'environ 120 à environ 650 ml/100 g.
- [0248] 24. La méthode selon le mode de réalisation 23, dans laquelle le matériau actif d'électrode est du graphite et le noir de carbone multifonctionnel a une BET dans une plage d'environ 50 à environ 200 m^2/g et un IAH dans une plage d'environ 130 à environ 240 ml/100 g.
- [0249] 25. La méthode selon le mode de réalisation 23, dans laquelle le matériau actif d'électrode est un composé de lithium et de métal de transition et le noir de carbone a une BET dans une plage d'environ 80 à environ 1 600 m^2/g et un IAH dans une plage d'environ 120 à environ 650 ml/100 g.
- [0250] 26. La méthode selon le mode de réalisation 23, dans laquelle le matériau actif d'électrode est un composé de lithium et de métal de transition et le noir de carbone a une BET dans une plage d'environ 500 à environ 1 600 m^2/g et un IAH dans une plage d'environ 180 à environ 650 ml/100 g.

- [0251] 27. La méthode selon le mode de réalisation 23, dans laquelle le matériau actif d'électrode est un composé de lithium et de métal de transition et le noir de carbone a une BET dans une plage d'environ 80 à environ 200 m²/g et un IAH dans une plage d'environ 140 à environ 280 ml/100 g.
- [0252] 28. La méthode selon le mode de réalisation 23, dans laquelle le matériau actif d'électrode est un composé de lithium et de métal de transition et le noir de carbone a une BET dans une plage d'environ 1 350 à environ 1 600 m²/g et un IAH dans une plage d'environ 120 à environ 220 ml/100 g.
- [0253] 29. La méthode selon le mode de réalisation 23, dans laquelle le matériau actif d'électrode est un composé de lithium et de métal de transition et le noir de carbone a une BET dans une plage d'environ 500 à environ 650 m²/g et un IAH dans une plage d'environ 180 à environ 260 ml/100 g.
- [0254] 30. La méthode selon l'un quelconque des modes de réalisation 23 à 29, dans laquelle le noir de carbone multifonctionnel a une ou plusieurs des propriétés suivantes : une énergie de surface d'environ 15 mJ/m² ou moins, une taille planaire microcristalline Raman (La) d'au moins environ 17 Å, un volume de mésopores d'au moins environ 0,35 cm³/g, un volume total de mésopores et de macropores d'au moins 1,0 cm³/g et un % de cristallinité d'au moins 22 %.
- [0255] 31. La méthode selon l'un quelconque des modes de réalisation 23 à 30, dans laquelle la méthode est conduite en présence du noir de carbone multifonctionnel en tant que seul auxiliaire de fibrillation.
- [0256] 32. La méthode selon l'un quelconque des modes de réalisation 23 à 30, dans laquelle la méthode est conduite en présence du noir de carbone multifonctionnel et d'au moins un autre matériau sélectionné dans le groupe constitué d'un charbon actif, d'un autre noir de carbone multifonctionnel et d'un additif carboné conducteur.
- [0257] 33. La méthode selon l'un quelconque des modes de réalisation 23 à 32, comprenant en outre une opération de mélange conduite dans des conditions de cisaillement qui sont inférieures aux conditions de cisaillement employées dans l'opération de fibrillation.
- [0258] 34. La méthode selon l'un quelconque des modes de réalisation 23 à 33, comprenant en outre le prémélange du matériau actif d'électrode et du noir de carbone multifonctionnel.
- [0259] 35. La méthode selon l'un quelconque des modes de réalisation 23 à 33, dans laquelle le matériau actif d'électrode est ajouté avant, pendant ou après l'opération de fibrillation du liant.
- [0260] 36. La méthode selon l'un quelconque des modes de réalisation 23 à 35, dans laquelle le liant pouvant être fibrillé est du PTFE.
- [0261] 37. La méthode selon l'un quelconque des modes de réalisation 23 à 36, dans

laquelle la composition d'électrode contient un matériau actif d'électrode en une quantité d'environ 90 % en poids à environ 98 % en poids, un liant pouvant être fibrillé en une quantité d'environ 1 % en poids à environ 5 % en poids et du noir de carbone multifonctionnel en une quantité d'environ 0,3 % en poids à environ 5 % en poids.

- [0262] 38. La méthode selon l'un quelconque des modes de réalisation 23 à 37, dans laquelle le noir de carbone multifonctionnel est traité thermiquement ou décapé à la vapeur.
- [0263] 39. La méthode selon l'un quelconque des modes de réalisation 23 à 38, dans laquelle le noir de carbone multifonctionnel est fourni sous la forme d'une poudre floconneuse, sous forme de boulettes ou sous la forme d'un matériau granulaire.
- [0264] 40. La méthode selon l'un quelconque des modes de réalisation 23 à 39, dans laquelle le matériau actif d'électrode, le liant pouvant être fibrillé, le noir de carbone multifonctionnel et la composition d'électrode sont des matériaux particuliers libres.
- [0265] 41. Une électrode à film traité par voie sèche comprenant : un matériau actif d'électrode, un liant traité et un noir de carbone multifonctionnel, dans laquelle avant toute opération de séchage, l'électrode à film contient un résidu de solvant en une quantité non supérieure à 1 % en poids par rapport au poids théorique de l'électrode à film, dans laquelle le noir de carbone multifonctionnel a une BET qui est non supérieure à environ 1 600 m²/g et un IAH qui est non supérieur à environ 650 ml/100 g.
- [0266] 42. Le film traité par voie sèche selon le mode de réalisation 41, dans lequel le matériau actif d'électrode est du graphite et le noir de carbone multifonctionnel a une BET dans une plage d'environ 35 à environ 1 600 m²/g et un IAH dans une plage d'environ 120 à environ 650 ml/100 g.
- [0267] 43. Le film traité par voie sèche selon le mode de réalisation 41, dans lequel le matériau actif d'électrode est du graphite et le noir de carbone multifonctionnel a une BET dans une plage d'environ 50 à environ 200 m²/g et un IAH dans une plage d'environ 130 à environ 240 ml/100 g.
- [0268] 44. Le film traité par voie sèche selon le mode de réalisation 41, dans lequel le matériau actif d'électrode est un composé de lithium et de métal de transition et le noir de carbone a une BET dans une plage d'environ 80 à environ 1 600 m²/g et un IAH dans une plage d'environ 120 à environ 650 ml/100 g.
- [0269] 45. Le film traité par voie sèche selon le mode de réalisation 41, dans lequel le matériau actif d'électrode est un composé de lithium et de métal de transition et le noir de carbone a une BET dans une plage d'environ 500 à environ 1 600 m²/g et un IAH dans une plage d'environ 180 à environ 650 ml/100 g.
- [0270] 46. Le film traité par voie sèche selon le mode de réalisation 41, dans lequel le matériau actif d'électrode est un composé de lithium et de métal de transition et le noir de carbone a une BET dans une plage d'environ 80 à environ 200 m²/g et un IAH dans

une plage d'environ 140 à environ 280 ml/100 g.

- [0271] 47. Le film traité par voie sèche selon le mode de réalisation 41, dans lequel le matériau actif d'électrode est un composé de lithium et de métal de transition et le noir de carbone a une BET dans une plage d'environ 1 350 à environ 1 600 m²/g et un IAH dans une plage d'environ 120 à environ 220 ml/100 g.
- [0272] 48. Le film traité par voie sèche selon le mode de réalisation 41, dans lequel le matériau actif d'électrode est un composé de lithium et de métal de transition et le noir de carbone a une BET dans une plage d'environ 500 à environ 650 m²/g et un IAH dans une plage d'environ 180 à environ 260 ml/100 g.
- [0273] 49. Le film traité par voie sèche selon l'un quelconque des modes de réalisation 41 à 48, dans lequel le noir de carbone multifonctionnel a une ou plusieurs des propriétés suivantes : une énergie de surface d'environ 15 mJ/m² ou moins, une taille planaire microcristalline Raman (La) d'au moins environ 17 Å, un volume de mésopores d'au moins environ 0,35 cm³/g, un volume total de mésopores et de macropores d'au moins 1,0 cm³/g et un % de cristallinité d'au moins 22 %.
- [0274] 50. L'électrode à film traité par voie sèche selon l'un quelconque des modes de réalisation 41 à 49, dans laquelle le noir de carbone multifonctionnel est le seul auxiliaire de fibrillation dans l'électrode à film.
- [0275] 51. L'électrode à film traité par voie sèche selon l'un quelconque des modes de réalisation 41 à 49, comprenant en outre au moins un matériau additionnel sélectionné dans le groupe constitué d'un charbon actif, d'un autre noir de carbone multifonctionnel et d'un additif carboné conducteur.
- [0276] 52. L'électrode à film traité par voie sèche selon l'un quelconque des modes de réalisation 41 à 51, dans laquelle l'électrode à film traité par voie sèche est autoportante ou est stratifiée sur un substrat.
- [0277] 53. Une méthode pour préparer une composition d'électrode, la méthode comprenant :
- a. la soumission d'un liant à des conditions de cisaillement élevé en présence d'un noir de carbone multifonctionnel pour traiter le liant ; et
 - b. l'ajout d'un matériau actif d'électrode avant, pendant ou après l'étape (a), dans laquelle :
le noir de carbone multifonctionnel a une BET qui est non supérieure à environ 1 500 m²/g et un IAH qui est non supérieur à environ 650 ml/100 g, et la méthode est conduite sans ajouter de solvant.
- [0278] 54. La méthode selon le mode de réalisation 53, dans laquelle le matériau actif d'électrode est du graphite et le noir de carbone multifonctionnel a une BET dans une plage d'environ 35 à environ 1 600 m²/g et un IAH dans une plage d'environ 120 à environ 650 ml/100 g.

- [0279] 55. La méthode selon le mode de réalisation 53, dans laquelle le matériau actif d'électrode est du graphite et le noir de carbone a une BET dans une plage d'environ 50 à environ 200 m²/g et un IAH dans une plage d'environ 130 à environ 240 ml/100 g.
- [0280] 56. La méthode selon le mode de réalisation 53, dans laquelle le matériau actif d'électrode est un composé de lithium et de métal de transition et le noir de carbone a une BET dans une plage d'environ 80 à environ 1 600 m²/g et un IAH dans une plage d'environ 120 à environ 650 ml/100 g.
- [0281] 57. La méthode selon le mode de réalisation 53, dans laquelle le matériau actif d'électrode est un composé de lithium et de métal de transition et le noir de carbone a une BET dans une plage d'environ 500 à environ 1 600 m²/g et un IAH dans une plage d'environ 180 à environ 650 ml/100 g.
- [0282] 58. La méthode selon le mode de réalisation 53, dans laquelle le matériau actif d'électrode est un composé de lithium et de métal de transition et le noir de carbone a une BET dans une plage d'environ 80 à environ 200 m²/g et un IAH dans une plage d'environ 140 à environ 280 ml/100 g.
- [0283] 59. La méthode selon le mode de réalisation 53, dans laquelle le matériau actif d'électrode est un composé de lithium et de métal de transition et le noir de carbone a une BET dans une plage d'environ 1 350 à environ 1 600 m²/g et un IAH dans une plage d'environ 120 à environ 220 ml/100 g.
- [0284] 60. La méthode selon le mode de réalisation 53, dans laquelle le matériau actif d'électrode est un composé de lithium et de métal de transition et le noir de carbone a une BET dans une plage d'environ 500 à environ 650 m²/g et un IAH dans une plage d'environ 180 à environ 260 ml/100 g.
- [0285] 61. La méthode selon l'un quelconque des modes de réalisation 53 à 60, dans laquelle le noir de carbone multifonctionnel a une ou plusieurs des propriétés suivantes : une énergie de surface d'environ 15 mJ/m² ou moins, une taille planaire microcristalline Raman (La) d'au moins environ 17 Å, un volume de mésopores d'au moins environ 0,35 cm³/g, un volume total de mésopores et de macropores d'au moins 1,0 cm³/g et un % de cristallinité d'au moins 22 %.
- [0286] 62. La méthode selon l'un quelconque des modes de réalisation 53 à 61, dans laquelle la méthode est conduite en présence du noir de carbone multifonctionnel en tant que seul auxiliaire de fibrillation.
- [0287] [00219] L'invention est en outre illustrée par les exemples non limités suivants.
- [0288] EXEMPLIFICATION
- [0289] Matériaux et méthodes
- [0290] Les matériaux utilisés pour le procédé et la formulation d'électrodes sans solvant incluaient du Graphite BTR 918-2A de Targray ; de l'oxyde de lithium, de nickel, de

manganèse et de cobalt NCM622 (SNCM03006) de Targrey ; du charbon actif standard d'une surface de 1 500 cm²/g ; du NC électroconducteur Ketjenblack EC-600J de Lion Co. ; du noir de carbone C-ENERGY™ SUPER C65) de Imerys, et du noir d'acétylène Li-435 de Denka. Toutes les autres spécifications de NC étaient de Cabot Corporation. Le liant pouvant être fibrillé était du polytétrafluoréthylène (PTFE). Les propriétés physiques des noirs de carbone employés dans les exemples suivants peuvent être trouvées dans les Tableaux 1A et 1B ci-dessous.

- [0291] Généralement, les électrodes de graphite ont été préparées en plusieurs stades. Dans une première étape (S1) les composants d'électrode ont été combinés et mélangés dans des conditions appropriées pour fibriller le liant (par exemple, par mélange à cisaillement élevé). La deuxième étape (S2) impliquait le passage du mélange homogène en poudre de S1 à travers une calandre verticale pré réglée à l'espace approprié sur la base de l'épaisseur de film souhaitée. Les films autoportants obtenus à partir de S2 ont été stratifiés sur un collecteur de courant dans une troisième étape (S3).
- [0292] Une séquence d'étapes similaire a été suivie pour préparer des électrodes de cathode.
- [0293] L'épaisseur des électrodes sans solvant a été mesurée en utilisant une jauge de chute manuelle présentant la tête de contact de jaugeage plate de 7,14 mm de diamètre.
- [0294] La résistance et le module (élastique) de Young des films secs ont été mesurés en utilisant le testeur de force motorisé Mecmesin MultiTest-dV avec une charge de 10 N.
- [0295] La résistance des feuilles des électrodes sans solvant a été mesurée avec un système commercial Signatone Pro4-4400 (tête de sonde SP4 connectée à l'arrière d'un source mètre Keithley 2410-C). Les valeurs rapportées ont été normalisées par l'épaisseur de l'électrode et rapportées en tant que résistivité de l'électrode en Ohm•cm.
- [0296] Exemple 1
- [0297] Dans cet exemple, des films d'anode en graphite autoportants ont été préparés en 2 étapes (S1 et S2) avec un broyeur à jet étant utilisé en tant qu'équipement de mélange à cisaillement élevé dans S1 et ensuite stratifiés sur un collecteur de courant pour former des électrodes (S3).
- [0298] Dans S1, les composants d'électrode ont été prémélangés de manière homogène en utilisant un mélangeur acoustique Resodyn (S1-1) et ensuite mélangés en utilisant un broyeur à jet de 4 pouces (S1-2). De manière plus détaillée, l'étape de prémélange homogène S1-1 a été effectuée pour préparer une distribution uniforme de composants en poudre dans le mélange homogène et incluait un prémélange homogène de 5 minutes d'un additif carboné et d'un matériau actif d'électrode (graphite) dans le mélangeur acoustique à une intensité de 100 % et une auto-fréquence, suivi de l'ajout du polymère et du mélange homogène aux mêmes réglages pendant 1 minute supplémentaire. L'étape de mélange S1-2 suivante impliquait la fibrillation du liant et incluait le passage d'un matériau prémélangé de manière homogène à travers le broyeur à jet à

l'échelle du laboratoire au taux de pression de 100-90-90-10 psi.

[0299] Dans S2, le mélange homogène de poudres obtenu dans S1 a été passé à travers une calandre verticale à température ambiante pour obtenir des films autoportants ayant une épaisseur entre 110 et 190 μm .

[0300] Dans S3, les films d'électrode autoportants obtenus dans S2 ont été activés thermiquement sur une plaque chauffante réglée à 100 °C, ensuite stratifiés sur la feuille de cuivre revêtue de carbone de 9 μm d'épaisseur (MTI Corporation) en les calandrant ensemble en utilisant une calandre à rouleaux chauds horizontaux préchauffée à 80 °C.

[0301] La composition des formulations d'électrode utilisées (A1 et A2 employaient du NC, alors que A3 employait du charbon actif et servait de référence) est présentée dans le Tableau A :

[0302] Tableau A

ID de la formulation	Matériau actif	Additif carboné	Liant
A1	90 % Graphite	5 % NC11	5 % PTFE
A2	90 % Graphite	5 % NC9	5 % PTFE
A3	90 % Graphite	5 % CA	5 % PTFE

[0303] Des photographies MEB (faible et fort grossissement) et une cartographie du fluor élémentaire de sections en coupe des films d'électrode A1, A2 et A3 en tant que référence (90 % graphite, 5 % PTFE, et 5 % additif) sont présentées sur les [FIG. 1A] à 1I.

[0304] Des fibrilles de liant peuvent être facilement visualisées dans les formulations avec du charbon actif (CA), photographies MEB 1A et 1B. Des fibrilles sont également facilement observées dans l'électrode A2 (voir photographies MEB 1G et 1H). Cela donne à penser que certains NC peuvent fonctionner comme des additifs de fibrillation seuls, de même que les CA traditionnellement utilisés, et ainsi peuvent remplacer le CA dans la formulation.

[0305] Certaines fibrilles peuvent également être visualisées sur les photographies MEB 1D et 1E de l'électrode A1, mais dans une moindre mesure que dans le cas de A2. Cela appuie l'idée que la chimie de surface a une importance, et que le PTFE est davantage susceptible d'interagir avec la surface plus propre du matériau traité thermiquement.

[0306] Les [FIG. 1C], 1F et 1I présentent des cartographies du fluor élémentaire, confirmant une distribution uniforme à travers l'électrode. Aucun phénomène de migration n'a été détecté (comme cela est très souvent le cas pour les électrodes préparées à l'aide d'une suspension épaisse).

[0307] Exemple 2

- [0308] Les compositions A1 à A3 dans le Tableau A ont été davantage testées par rapport aux propriétés électriques du produit. Des films d'électrode ont été préparés comme dans l'Exemple 1, à l'exception qu'outre la combinaison du mélangeur acoustique et du broyeur à jet dans (S1), le mélange homogène a été davantage traité en utilisant un broyeur cylindrique IKA 100 pendant 15 s à 25 000 tr/min.
- [0309] Alors que la capacité de fibrillation du CA et de la particule de carbone NC9 est similaire, comme on le voit dans l'Exemple 1, le NC9 fournit le bénéfice supplémentaire d'une résistivité d'électrode inférieure lorsqu'il est testé à la même charge. Comme le montre la [Fig.2], les deux électrodes contenant du NC, à savoir A1 et A2, montraient une résistivité dans le plan améliorée comparativement à l'électrode de référence contenant du CA, à savoir A3.
- [0310] De plus, puisque la résistivité dans le plan de A2 était presque aussi faible que celle de A1, la fibrillation améliorée observée avec A2 peut conduire à une préférence globale pour le NC9 (la version traitée thermiquement de NC11), au moins dans certaines applications de traitement par voie sèche.
- [0311] Exemple 3
- [0312] Les électrodes de graphite dans cet exemple ont été préparées par la même méthode que dans l'Exemple 1 à l'exception du fait que le broyeur à jet dans (S1) a été remplacé par un broyeur cylindrique IKA 100, où les composants d'électrode ont été traités à 25 000 tr/min, 6 x impulsions de mélange homogène de 15 secondes avec des repos de 45 secondes entre celles-ci, suivis de 2 minutes de mélange homogène continu à 25 000 tr/min.
- [0313] Dans S2, le mélange homogène de poudres obtenu dans S1 a été passé à travers une calandre verticale à température ambiante pour obtenir des films autoportants ayant une épaisseur entre 120 et 135 μm .
- [0314] Les formulations d'électrode employées (intitulées B1 à B7, avec B8 servant de référence) sont répertoriées dans le Tableau B, ci-dessous.
- [0315] Tableau B

ID de la formulation	Matériau actif	Additif carboné	Liant
B1	90 % Graphite	5 % NC1	5 % PTFE
B2	90 % Graphite	5 % NC3	5 % PTFE
B3	90 % Graphite	5 % NC4	5 % PTFE
B4	90 % Graphite	5 % NC9	5 % PTFE
B5	90 % Graphite	5 % NC11	5 % PTFE
B6	90 % Graphite	5 % NC14	5 % PTFE

B7	90 % Graphite	5 % NC15	5 % PTFE
B8	90 % Graphite	5 % CA	5 % PTFE

- [0316] La [Fig.3] compare la résistance à la traction d'un film de graphite et la résistivité dans le plan d'une électrode de graphite contenant du CA (voir composition d'électrode de référence B8 dans le Tableau B) avec des électrodes formulées en utilisant divers NC, à savoir additifs NC1, NC3, NC4, NC9, NC11, NC14 et NC15 (des Tableaux 1A et 1B). Toutes les électrodes ont été préparées par un procédé par voie sèche et contenaient l'additif de NC à une charge de 5 % en poids, du graphite (90 % en poids) et du PTFE (5 % en poids). Comme on le voit sur la [Fig.3], les électrodes préparées par un procédé par voie sèche qui employaient des NC qui étaient considérées comme fournissant de bonnes propriétés de fibrillation du liant (voir, par exemple, noirs de carbone NC9, NC11, NC14 et NC15) affichaient également de faibles résistivités dans le plan, très comparables ou meilleures que les valeurs observées avec un bon additif ACC tel que le noir de carbone NC4 (du Tableau 1). De plus, l'utilisation de NC qui étaient considérés comme étant potentiellement de bons fibrillateurs (par exemple, noirs de carbone NC1, NC3, NC4, NC9, NC11, NC14 et NC15 du Tableau 1) a produit des électrodes qui affichaient des résistivités dans le plan inférieures à celles observées avec du CA.
- [0317] Dans un exemple, un film de graphite autoportant contenant du NC3 affichait une amélioration modérée de la résistance à la traction et de la résistivité dans le plan comparativement aux données observées avec le NC4 (non traité thermiquement). Cela appuie l'idée que la chimie est importante, et que le PTFE est davantage susceptible d'interagir avec la surface plus propre du matériau traité thermiquement NC3.
- [0318] Dans un autre exemple, un film de graphite autoportant contenant du NC15 (décapé à la vapeur) affichait une amélioration significative de la résistance à la traction et de la résistivité dans le plan comparativement à celles observées avec le NC4 (non décapé à la vapeur). Cela appuie l'idée que la chimie et la morphologie sont importantes, et que le PTFE est davantage susceptible d'être fibrillé et plus uniformément distribué à l'intérieur de l'électrode avec NC15, qui a la surface plus propre, une surface supérieure, une structure supérieure, et a développé une méso- et macro-porosité du matériau décapé à la vapeur.
- [0319] De plus, puisque les NC de surface relativement faible (par exemple, noirs de carbone NC1 et NC3) peuvent entraîner moins de formation d'interphase d'électrolyte solide (IES) (la croissance d'IES étant considérée comme un facteur significatif dans la réduction de la capacité des BLI) comparativement à celle d'une surface relativement élevée (par exemple, noirs de carbone NC9, NC11, NC14, NC15), la performance améliorée de la batterie attendue avec les particules de NC de surface inférieure peut

conduire à une préférence globale pour ce type d'additif de performance, au moins dans certaines applications de procédé par voie sèche.

[0320] Exemple 4

[0321] Dans cet exemple, des films de cathode NCM622 autoportants ont été préparés en 2 étapes (S1 et S2) avec un broyeur cylindrique IKA 100 étant utilisé en tant qu'équipement de mélange à cisaillement élevé dans S1 et ensuite stratifiés sur un collecteur de courant pour fabriquer des électrodes (S3).

[0322] Dans S1, les composants d'électrode ont été prémélangés de manière homogène en utilisant un mélangeur acoustique Resodyn (S1-1) et ensuite mélangés en utilisant un broyeur cylindrique IKA 100 (S1-2). De manière plus détaillée, l'étape de prémélange homogène S1-1 a été effectuée pour préparer une distribution uniforme de composants en poudre dans le mélange homogène et incluait un prémélange homogène de 5 minutes d'un additif carboné et d'un matériau actif d'électrode (NCM622) dans le mélangeur acoustique à une intensité de 100 % et une auto-fréquence, suivi de l'ajout du polymère et d'un mélange homogène aux mêmes réglages pendant 1 minute supplémentaire. L'étape de mélange suivante S1-2 impliquait la fibrillation du liant et incluait le passage d'un matériau prémélangé de manière homogène à travers le broyeur cylindrique IKA 100 à 25 000 tr/min, 6 x impulsions de mélange homogène de 15 secondes avec des repos de 45 secondes entre celles-ci, suivi de 3 minutes de mélange homogène continu à 5 000 tr/min.

[0323] Dans S2, le mélange homogène de poudres obtenu dans S1 a été passé à travers une calandre verticale à 100 °C pour obtenir des films autoportants ayant une épaisseur entre 110 et 170 μm .

[0324] Dans S3, les films d'électrode autoportants obtenus dans S2 ont été stratifiés sur la feuille d'aluminium revêtue de carbone collecteur de courant en les calandrant ensemble en utilisant une calandre à cylindres chauds verticaux préchauffée à 100 °C.

[0325] Les formulations d'électrode employées (intitulées C1 à C6 et D1 à D6) sont répertoriées dans le Tableau C et D, respectivement :

[0326] Tableau C

ID de la formulation	Matériau actif	Additif carboné	Liant	Film d'électrode autoportant
C1	90 % NCM622	5 % NC1	5 % PTFE	Échec
C2	90 % NCM622	5 % NC3	5 % PTFE	Échec
C3	90 % NCM622	5 % NC5	5 % PTFE	Échec
C4	90 % NCM622	5 % NC9	5 % PTFE	Réussite
C5	90 % NCM622	5 % NC15	5 % PTFE	Réussite

C6	90 % NCM622	5 % CA	5 % PTFE	Échec
----	-------------	--------	----------	-------

Tableau D

ID de la formulation	Matériau actif	Additif carboné	Liant	Film d'électrode autoportant
D1	94 % NCM622	2 % NC7	4 % PTFE	Échec
D2	94 % NCM622	2 % NC8	4 % PTFE	Échec
D3	94 % NCM622	2 % NC10	4 % PTFE	Réussite
D4	94 % NCM622	2 % NC12	4 % PTFE	Réussite
D5	94 % NCM622	2 % NC13	4 % PTFE	Réussite
D6	94 % NCM622	2 % NC15	4 % PTFE	Réussite

[0327] La [Fig.4] compare la résistance à la traction et le module élastique d'un film d'électrode NCM autoportant contenant du CA (voir composition d'électrode de référence C6 dans le Tableau C) avec des électrodes formulées en utilisant divers NC, à savoir additifs NC1, NC3, NC5, NC9 et NC15 (des Tableaux 1A et 1B). Toutes les électrodes ont été préparées par un procédé par voie sèche et contenaient l'additif de NC à une charge de 5 % en poids, du NCM622 (90 % en poids) et du PTFE (5 % en poids). Comme on le voit sur la [Fig.4], les films d'électrode préparés par un procédé par voie sèche qui employaient des NC montraient résistance améliorée comparativement à la référence contenant du CA. Dans certains cas, les formulations contenant certains NC, à savoir NC1, NC3 et NC5, présentaient un module élastique relativement élevé (supérieur à 400 N/mm²) et semblaient rigides et difficiles à traiter davantage. Dans d'autres cas, des formulations contenant des NC de certaines morphologie, à savoir NC9 et NC15, montraient un bon équilibre de résistance à la traction (supérieure à 1 000 kPa) et de module élastique (inférieure à 400 N/mm²) et formaient des films de cathode autoportants, souples qui réussissaient au contrôle qualité et étaient capables d'être stratifiés sur un collecteur de courant.

[0328] La [Fig.5] compare la résistance à la traction et le module élastique de films d'électrode NCM (voir compositions d'électrode dans le Tableau D) formulés en utilisant divers NC, à savoir NC7, NC8, NC10, NC12, NC13 et NC15 (des Tableaux 1A et 1B). Toutes les électrodes ont été préparées par un procédé par voie sèche et contenaient l'additif de NC à une charge de 2 % en poids, du NCM622 (94 % en poids) et du PTFE (4 % en poids). Comme pour les données sur la [Fig.4], rapportées pour la formulation de 5 % en poids de NC, 90 % en poids de NCM622 et 5 % en poids de PTFE, les NC de morphologie développée, à savoir NC10, NC12, NC13 et NC15, ont permis la formation de films d'électrode autoportants, souples, comparativement aux

films obtenus avec des NC à morphologie moins développée, à savoir NC7 et NC8. Les résultats indiquent une préférence globale pour la BET relativement élevée, l'IAH, et le type de volume de pore de l'additif carboné, à savoir NC9, NC10, NC12, NC13 et NC15, dans l'utilisation comme particule de traitement, au moins dans certaines applications de procédé par voie sèche.

- [0329] Comme on le voit sur la [Fig.6], la formulation d'électrode avec du noir de carbone (formulation C4 sur la [Fig.6]) montrait également une résistivité d'électrode inférieure comparativement à la référence contenant du CA (à savoir formulation C6) ; la résistivité inférieure est connue pour bénéficier à la performance de la batterie.
- [0330] Exemple 5
- [0331] Les électrodes de cathode NCM dans cet exemple ont été préparées en 3 étapes par l'intermédiaire de la formation d'un film traité par voie sèche autoportant (S1 et S2) avec une extrudeuse à double vis étant utilisée comme équipement de mélange à cisaillement élevé suivi de sa stratification sur un collecteur de courant (S3).
- [0332] Dans S1, le mélange homogène de poudres d'électrode sèches a été préparé suivant un protocole d'opération à trois stades. De manière plus détaillée, dans S1-1, trois composants d'électrode (NCM622, PTFE, et carbone) ont tout d'abord été prémélangés sous forme de poudre dans un tambour rotatif pendant 30 min pour une distribution plus uniforme. Dans S1-2, les poudres prémélangées de manière homogène ont été traitées dans une extrudeuse à double vis à une température de 100 °C, un débit de 3 kg/h, et une vitesse de vis de 400 tr/min pour disperser le carbone et fibriller le liant. Enfin, le mélange homogène de poudres d'électrode résultant était sous forme de paillettes. Dans S1-3, le matériau sous forme de paillettes obtenu dans S1-2 a été post-traité à faible cisaillement dans un broyeur IKA à 5 000 tr/min pendant 20 secondes pour récupérer sa forme de poudre.
- [0333] Dans S2, le mélange homogène d'électrode en poudre obtenu dans S1 a été passé à travers une calandre verticale à 100 °C pour obtenir un film autoportant. L'épaisseur finale du film d'électrode sec était dans une plage de 110 à 120 µm.
- [0334] Dans S3, les films d'électrode autoportants obtenus dans S2 ont été stratifiés sur le collecteur de courant de feuille d'aluminium revêtue de carbone en les calandrant ensemble en utilisant une calandre à cylindres chauds verticaux préchauffée à 100 °C.
- [0335] Les formulations d'électrode employées (intitulées E1 et E2) sont répertoriées dans le Tableau F, ci-dessous.
- [0336] Tableau E

ID de la formulation	Matériau actif	Additif carboné	Liant	Film d'électrode autoportant
E1	97 % NCM622	1 % NC2	2 % PTFE	Échec

E2	97 % NCM622	1 % NC12 (forme flo- conneuse)	2 % PTFE	Réussite
E3	97 % NCM622	1 % NC12 (forme bouletée)	2 % PTFE	Réussite

[0337] Les formulations, à savoir E1, E2 et E3, ont produit des paillettes d'aspect similaire dans S1-2. Lors du calandrage (S2), seules les formulations E2 et E3 ont produit un film de cathode autoportant. La résistance à la traction et le module élastique pour ces films sont montrés sur la [Fig.7]. La formulation E1 a échoué à créer un film autoportant ; au lieu de cela, elle se désagrégeait avant d'atteindre l'épaisseur ciblée de 110 μm . Par conséquent, aucune électrode obtenue par un procédé par voie sèche n'a pu être préparée avec la formulation E1. Cela peut indiquer une préférence globale pour un additif carboné tel que NC 12, sous forme floconneuse ou bouletée, dans l'utilisation comme particule de traitement, au moins dans certaines applications de procédé par voie sèche.

[0338] Exemple 6

[0339] Les électrodes de graphite dans cet exemple ont été préparées par la même méthode que dans l'Exemple 3 à l'exception du fait que dans les étapes (S2), le calandrage a été effectué à différentes températures en 2 étapes. Dans un cas, pour fabriquer des films autoportants pour les essais en traction, le mélange homogène de poudres obtenu dans S1 a été passé à travers une calandre verticale à température ambiante tout d'abord, suivie d'une seconde passe à travers la calandre préchauffée à 80 °C pour obtenir des films autoportants ayant une épaisseur entre 250 et 280 μm . Dans un autre cas, pour préparer des électrodes par procédé par voie sèche pour le test de résistance au décollement (adhérence), le mélange homogène de poudres obtenu dans S1 a été passé à travers une calandre verticale préchauffée à 100 °C comme première étape et ensuite à 80 °C comme deuxième étape, suivie d'une stratification du film sec sur un collecteur de courant en passant ceux-ci ensemble à travers une calandre verticale préchauffée à 80 °C.

[0340] Les formulations d'électrode employées (intitulées F1 à F4) sont répertoriées dans le Tableau F, ci-dessous.

[0341] Tableau F

ID de la formulation	Matériau actif	Additif carboné	Liant	Résistance à la traction	Résistance au décollement
F1	90 %	5 % Carbone	5 % PTFE	237 kPa	0,035 N

	Graphite				
F2	90 % Graphite	5 % Carbone	3,75 % PTFE, 1,25 % PVDF	187 kPa	Non disponible
F3	90 % Graphite	5 % Carbone	2,5 % PTFE, 2,5 % PVDF	107 kPa	0,089 N
F4	90 % Graphite	5 % Carbone	2,5 % PVDF	Échec	Échec

[0342] Toutes les électrodes ont été préparées par un procédé par voie sèche et contenaient l'additif carboné à une charge de 5 % en poids, du graphite (90 % en poids) et un liant (5 % en poids). Comme on le voit dans le Tableau F, un film d'électrode autoportant préparé par un procédé par voie sèche qui employait un liant pouvant être fibrillé censé s'étirer et former des fibrilles facilement (voir, par exemple, PTFE) affichait également une résistance à la traction supérieure à celles ayant un liant PTFE pouvant être fibrillé étant partiellement substitué par un liant ne pouvant pas être fibrillé, à savoir PVDF (voir, par exemple, PTFE/PVDF aux rapports de 75:25 et 50:50 dans les formulations F2 et F3, respectivement). De plus, une formulation contenant un liant ne pouvant pas être fibrillé seul (voir, par exemple, PVDF) n'a pas produit de film autoportant et a échoué à la première passe de calandre. D'autre part, la substitution partielle de PTFE par du PVDF dans la formulation a amélioré l'adhérence du film autoportant au collecteur de courant (se référer aux formulations F3 et F1 dans le Tableau F pour une comparaison). Ceci appuie l'idée que, alors que la présence d'un liant pouvant être fibrillé permet la formation d'électrode par un procédé par voie sèche, des liants ne pouvant pas être fibrillés peuvent être utilisés pour augmenter les autres caractéristiques des électrodes telles que, par exemple, l'adhérence de l'électrode au collecteur de courant, l'irréversibilité du premier cycle dictée par la performance du PTFE du côté de l'anode de la batterie pour n'en nommer que quelques-unes.

[0343] Exemple 6

[0344] Des électrodes NCM de deux différentes formulations ont été préparées par des procédés par voie sèche et humide (moulage de suspension épaisse) et testées dans des demi-piles boutons 2032.

[0345] Des cathodes NCM traitées par voie sèche, à savoir G1, ont été préparées par la même méthode que dans l'Exemple 4.

[0346] Des cathodes NCM traitées par voie humide, à savoir G2, ont été préparées suivant un procédé de mélange à deux étapes avec un mélangeur centrifuge planétaire Thinky

ARE310. La première étape incluait un mélange de 20 minutes (douze minutes de mélange actif) d'une base de broyeur additif conducteur carboné (ACC)/PVDF/NMP avec deux petits milieux de carbure de tungstène (WC) de broyage. Après ajout d'une poudre NCM622 dans la base de broyeur, la deuxième étape incluait un mélange pendant 20 minutes supplémentaires (douze minutes de mélange actif) sans milieu. Les poudres NCM et ACC ont toutes deux été pré-séchées à 130 °C pendant 20 minutes. La suspension épaisse d'électrode a été revêtue sur une feuille d'aluminium de 15 µm d'épaisseur en utilisant une enrobeuse à racle automatisée (Modèle MSK-AFA-III de MTI Corp.). La NMP a été évaporée pendant 20 minutes dans un four à convection réglé à 80 °C, et enfin séchée dans un four à vide à ~100 °C. Les charges d'électrode sèche étaient de 24,4 mg/cm² sur des feuilles d'Al, calandrées à une masse volumique de 3,4 g/cm³ avec une presse à cylindres manuelle.

[0347] Les formulations d'électrode employées (intitulées G1 et G2, la formulation G2 ayant été préparée par un procédé en suspension épaisse (par voie humide)) et leurs caractéristiques sont répertoriées dans le Tableau F, ci-dessous. L'électrode G2 employait une formulation d'électrode et affichait des caractéristiques d'électrode qui sont standard pour une cathode NCM dans une application EV et, ainsi, a servi de référence.

[0348] Tableau G

ID de l'électrode	Type de procédé	Formulation	Charge de matériau actif [mg/cm ²]	Masse volumique de l'électrode [g/cm ³]	Capacité de l'électrode [mAh/cm ²]
G1	Par voie sèche	95 % NCM, 2 % NC15, 3 % PTFE	33,1	3,7	5,6
G2	Par voie humide	97 % NCM, 1,5 % NC3, 1,5 % PVDF	24,4	3,4	3,9

[0349] Les cathodes G1 et G2 (du Tableau G) ont été testées dans des demi-piles boutons 2032. Des disques de quinze millimètres de diamètre ont été poinçonnés pour la préparation des piles boutons et séchées à 100 °C sous un vide pendant un minimum de 4 heures. Les disques ont été calandrés à une masse volumique souhaitée (tel que montré dans le Tableau G) avec une presse à cylindres manuels et assemblés en piles boutons 2032 dans une boîte à gants remplie d'argon (M-Braun) pour effectuer des tests par rapport à une feuille de lithium. Des micro filtres en fibre de verre (Whatman

GF/A) ont été utilisés en tant que séparateurs. L'électrolyte était constitué de 100 microlitres de carbonate d'éthylène-carbonate de diméthyle-carbonate d'éthylméthyle (EC-DMC-EMC), carbonate de vinylène (VC) 1 %, LiPF₆ 1 M (BASF).

[0350] Les capacités rapportées ont été normalisées en mAh/g de masse de cathode active. La performance à température ambiante (25 °C) des demi-piles boutons a été mesurée tout d'abord en les formant en utilisant deux cycles de charge-décharge C/5-D/5, puis en les chargeant à un taux 1C et en les déchargeant à des taux de décharge de C/5, 1C, 2C et 3C. Les résultats ([Fig.8]) indiquaient que la formulation traitée par voie sèche G1 avait une capacité meilleure ou comparable aux taux C à 1C (0,2C, 0,5C, et 1,0C) comparativement à la formulation de référence traitée en suspension épaisse G2.

[0351] Exemple 7

[0352] Deux ensembles de cathodes ont été préparés par les mêmes procédés par voie sèche et humide (moulage en suspension épaisse) que dans l'Exemple 6. Les formulations d'électrode employées (intitulées H1 à H4, avec H3 et H4 servant de référence de procédé par voie humide pour H1 et H2 traitées par voie sèche, respectivement) et les caractéristiques des cathodes résultantes sont répertoriées dans le Tableau H, ci-dessous. Toutes les cathodes contenaient l'additif carboné à une charge de 1 % en poids, du NCM622 (96 % en poids) et un liant (3 % en poids) préparé avec deux différents carbones, à savoir C12 et NC15, et calandrés à $3,9 \pm 0,2$ mg/cm² et $3,8 \pm 0,1$ mg/cm², respectivement.

[0353] Tableau H

ID de l'électrode	Type de procédé	Formulation	Charge de matériau actif [mg/cm ²]	Masse volumique de l'électrode [g/cm ³]	Capacité de l'électrode [mAh/cm ²]
H1	Par voie sèche	96 % NCM, 1 % NC12, 3 % PTFE	26,5	3,9	4,5
H2	Par voie sèche	96 % NCM, 1 % NC15, 3 % PTFE	26,2	3,8	4,5
H3	Par voie humide	96 % NCM, 1 % NC12, 3 % PVDF	26,5	3,9	4,5
H4	Par voie humide	6 % NCM, 1 % NC15,	26,2	3,8	4,5

		3 % PVDF			
--	--	----------	--	--	--

- [0354] Les cathodes, à savoir H1, H2, H3, et H4, ont été testées dans des piles boutons pleines 2032. Des disques de quinze millimètres de diamètre ont été poinçonnés pour la préparation des piles boutons et séchés à 100 °C sous un vide pendant un minimum de 4 heures. Les disques ont été calandrés à la masse volumique souhaitée de l'électrode avec une presse à cylindres manuelle et assemblés en piles boutons 2032 dans une boîte à gants remplie d'argon (M-Braun) pour effectuer des tests par rapport à des anodes en graphite qui contenaient 3 % de NC, 5 % de PVDF, 92 % de graphite naturel. Des filtres Celgard ont été utilisés en tant que séparateurs. L'électrolyte était constitué de 200 microlitres de carbonate d'éthylène-carbonate de diméthyle-carbonate d'éthylméthyle (EC-DMC-EMC), carbonate de vinylène (VC) 1 %, LiPF₆ 1M (BASF).
- [0355] Des piles de chaque formulation ont été préparées et mesurées pour leur capacité C/20 initiale et leur perte irréversible de premier cycle ([Fig.9] et [Fig.10], respectivement). Le groupe de piles pour lesquelles la formulation de cathode contenait du NC12 (des Tableaux 1A et 1B) et a été fabriquée par le procédé par voie sèche montraient une capacité de décharge comparable et une perte d'irréversibilité de 1^{er} cycle améliorée (inférieure) comparativement à celles comportant des cathodes traitées par voie humide. Le groupe de piles pour lesquelles la formulation de cathode contenait du NC15 (des Tableaux 1A et 1B) et était fabriquée par un procédé par voie sèche montraient une capacité de décharge et une irréversibilité de 1^{er} cycle, comparables dans les deux cas aux cathodes traitées par voie humide. Dans les deux cas, la performance des cathodes traitées par voie sèche est restée comparable ou meilleure à celles des équivalents traités par voie humide, indiquant que le procédé par voie sèche peut remplacer le procédé conventionnel en suspension épaisse sans affecter la performance électrochimique de la batterie.
- [0356] Exemple 8
- [0357] Des cathodes NCM traitées par voie sèche contenant 2 % en poids de NC, à savoir NC15 (des Tableaux 1A et 1B), du NCM622 (94 % en poids) et du PTFE (4 % en poids) ont été préparées par la même méthode que dans l'Exemple 4 et testées dans des demi-piles boutons 2032 telles que décrites dans l'Exemple 6. Les cathodes obtenues par voie sèche ont été fabriquées à une charge de matériau actif de 33,5 mg/cm² et une capacité de 5,6 mAh/cm² et calandrées à 3,6 g/cm³.
- [0358] La performance de cycle des demi-piles boutons a été mesurée en les chargeant à +25 °C en utilisant un taux de charge 1C et en les déchargeant à +25 °C, en utilisant un taux de décharge C/20 pendant les 5 premiers cycles, suivi d'un taux de décharge C/10 pendant les 2 cycles suivants et des cycles à long terme à C/5. La capacité de décharge mesurée pendant les cycles était proche de la capacité théorique de NCM622, tel que

montré sur la [Fig.11].

[0359] Alors que cette invention a été particulièrement montrée et décrite en référence aux modes de réalisation préférés de celle-ci, l'homme du métier comprendra que divers changements de forme et de détails peuvent être apportés à celle-ci sans s'éloigner de la portée de l'invention englobés par les revendications jointes.

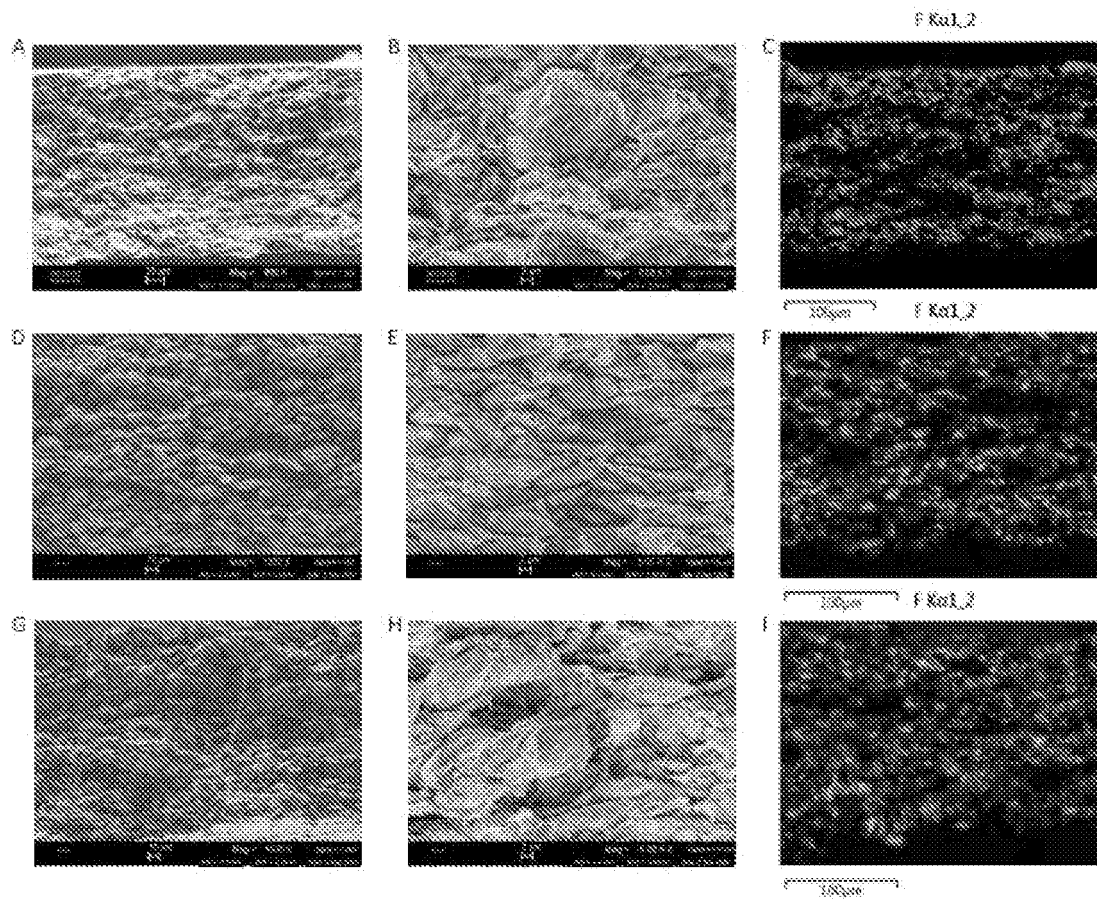
Revendications

- [Revendication 1] Méthode pour préparer une composition d'électrode, la méthode comprenant :
- a. la combinaison d'un matériau actif d'électrode, d'un liant et d'un noir de carbone multifonctionnel ; et
 - b. le traitement du liant en présence du noir de carbone, dans laquelle :
 - la méthode est conduite sans ajout de solvant ; et
 - le noir de carbone multifonctionnel a une BET qui est non supérieure à environ 1 600 m²/g et un IAH qui est non supérieur à environ 650 ml/100 g.
- [Revendication 2] Méthode selon la revendication 1, dans laquelle le matériau actif d'électrode est du graphite et le noir de carbone multifonctionnel a une BET dans une plage d'environ 35 à environ 1 600 m²/g et un IAH dans une plage d'environ 120 à environ 650 ml/100 g.
- [Revendication 3] Méthode selon la revendication 1, dans laquelle le matériau actif d'électrode est du graphite et le noir de carbone multifonctionnel a une BET dans une plage d'environ 50 à environ 200 m²/g et un IAH dans une plage d'environ 130 à environ 240 ml/100 g.
- [Revendication 4] Méthode selon la revendication 1, dans laquelle le matériau actif d'électrode est un composé de lithium et de métal de transition et le noir de carbone a une BET dans une plage d'environ 80 à environ 1 600 m²/g et un IAH dans une plage d'environ 120 à environ 650 ml/100 g.
- [Revendication 5] Méthode selon la revendication 1, dans laquelle le matériau actif d'électrode est un composé de lithium et de métal de transition et le noir de carbone a une BET dans une plage d'environ 500 à environ 1 600 m²/g et un IAH dans une plage d'environ 180 à environ 650 ml/100 g.
- [Revendication 6] Méthode selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le noir de carbone multifonctionnel a une ou plusieurs des propriétés suivantes : une énergie de surface d'environ 15 mJ/m² ou moins, une taille planaire microcristalline Raman (La) d'au moins environ 17 Å, un volume de mésopores d'au moins environ 0,35 cm³/g, un volume total de mésopores et de macropores d'au moins 1,0 cm³/g et un % de cristallinité d'au moins 22 %.

- [Revendication 7] Méthode selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le matériau actif d'électrode, le liant, le noir de carbone multifonctionnel et la composition d'électrode sont des matériaux particuliers libres.
- [Revendication 8] Méthode selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le liant peut être fibrillé, ne peut pas être fibrillé ou toute combinaison de ceux-ci.
- [Revendication 9] Méthode selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle la combinaison du matériau actif d'électrode, du liant et de l'additif de noir de carbone est conduite dans des conditions de cisaillement qui sont inférieures aux conditions de cisaillement employées dans le traitement du liant en présence de l'additif de noir de carbone.
- [Revendication 10] Méthode selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle la méthode est conduite en présence du noir de carbone multifonctionnel en tant que seul auxiliaire de fibrillation.
- [Revendication 11] Méthode comprenant en outre l'application de la composition d'électrode préparée selon l'une quelconque des revendications précédentes sur un substrat conducteur, pour former une électrode de batterie.
- [Revendication 12] Méthode selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, comprenant en outre le traitement de la composition d'électrode pour former un film autoportant.
- [Revendication 13] Méthode pour préparer une composition d'électrode, la méthode comprenant :
- a. la combinaison d'un matériau actif d'électrode, d'un liant pouvant être fibrillé et d'un noir de carbone multifonctionnel ;
et
 - b. la soumission du liant pouvant être fibrillé à une opération de fibrillation en présence du noir de carbone multifonctionnel, dans laquelle :
 - la méthode est conduite en l'absence de solvant, et
 - le noir de carbone multifonctionnel a une BET qui est non supérieure à environ 1 600 m²/g et un IAH qui est non supérieur à environ 650 ml/100 g.

- [Revendication 14] Électrode à film traité par voie sèche comprenant : un matériau actif d'électrode, un liant traité et un noir de carbone multifonctionnel, dans laquelle avant toute opération de séchage, l'électrode à film contient un résidu de solvant en une quantité non supérieure à 1 % en poids par rapport au poids théorique de l'électrode à film, dans laquelle le noir de carbone multifonctionnel a une BET qui est non supérieure à environ 1 600 m²/g et un IAH qui est non supérieur à environ 650 ml/100 g.
- [Revendication 15] Méthode pour préparer une composition d'électrode, la méthode comprenant :
- a. la soumission d'un liant à des conditions de cisaillement élevé en présence d'un noir de carbone multifonctionnel pour traiter le liant ; et
 - b. l'ajout d'un matériau actif d'électrode avant, pendant ou après l'étape (a), dans laquelle :
 - le noir de carbone multifonctionnel a une BET qui est non supérieure à environ 1 500 m²/g et un IAH qui est non supérieur à environ 650 ml/100 g, et
 - la méthode est conduite sans ajouter de solvant.

[Fig. 1]



FIGS. 1A – 1I

[Fig. 2]

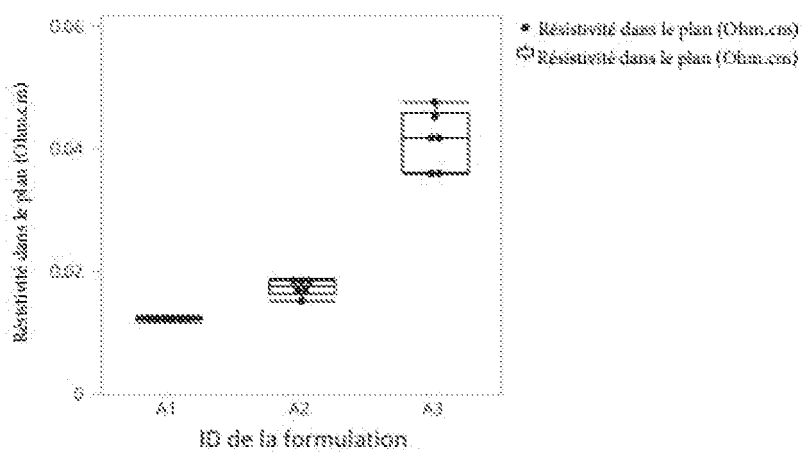


FIG. 2

[Fig. 3]

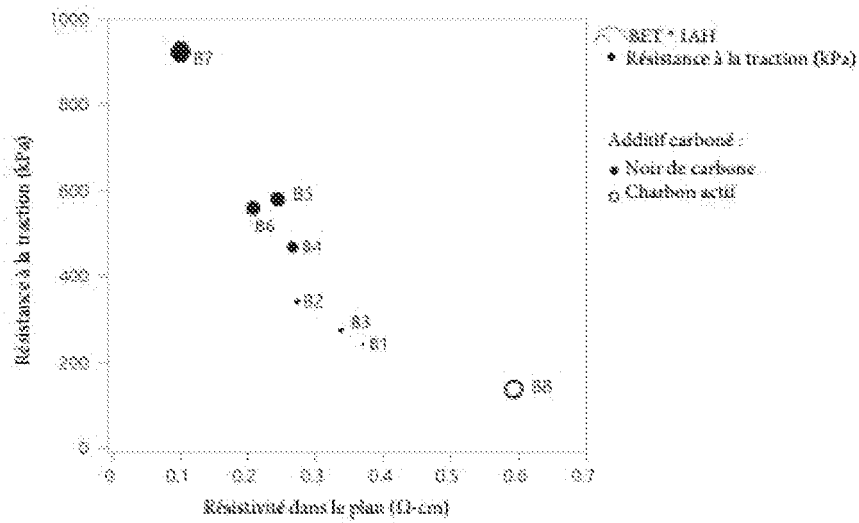


FIG. 3

[Fig. 4]

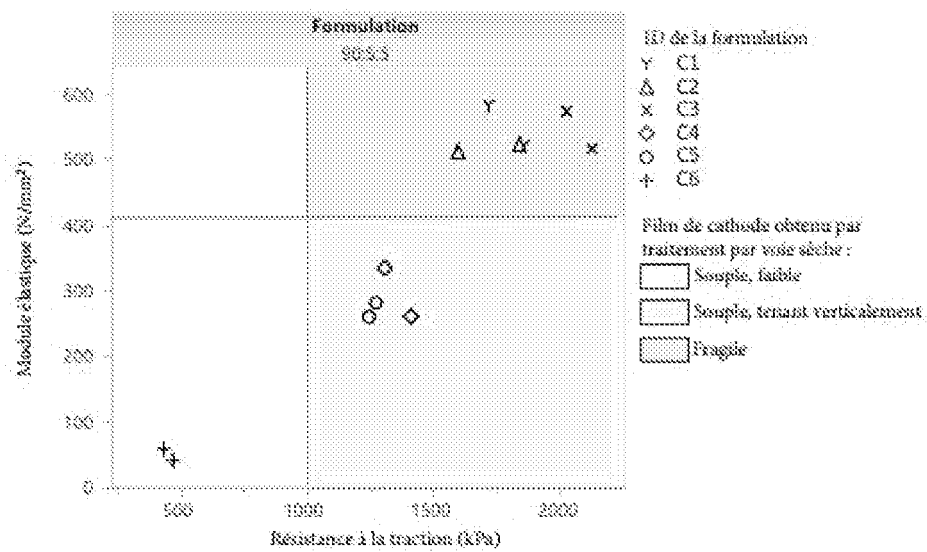


FIG. 4

[Fig. 5]

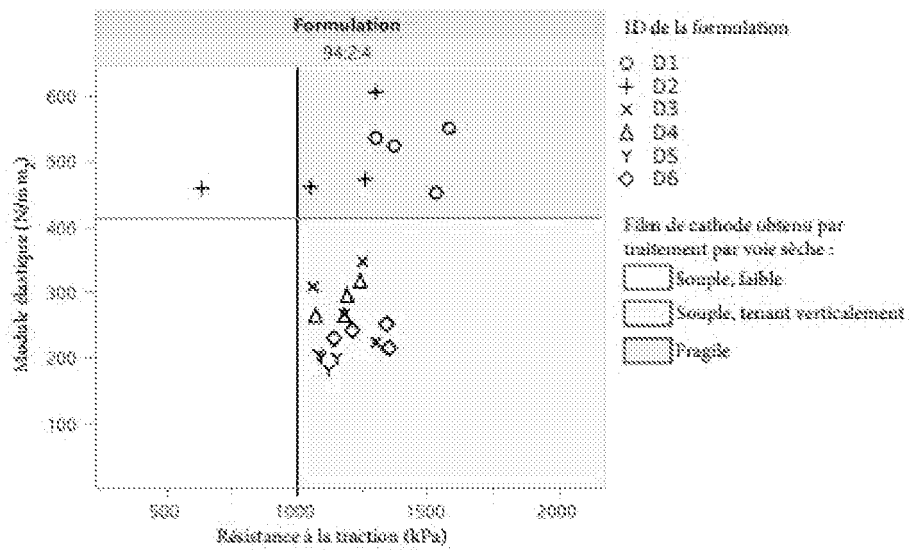


FIG. 5

[Fig. 6]

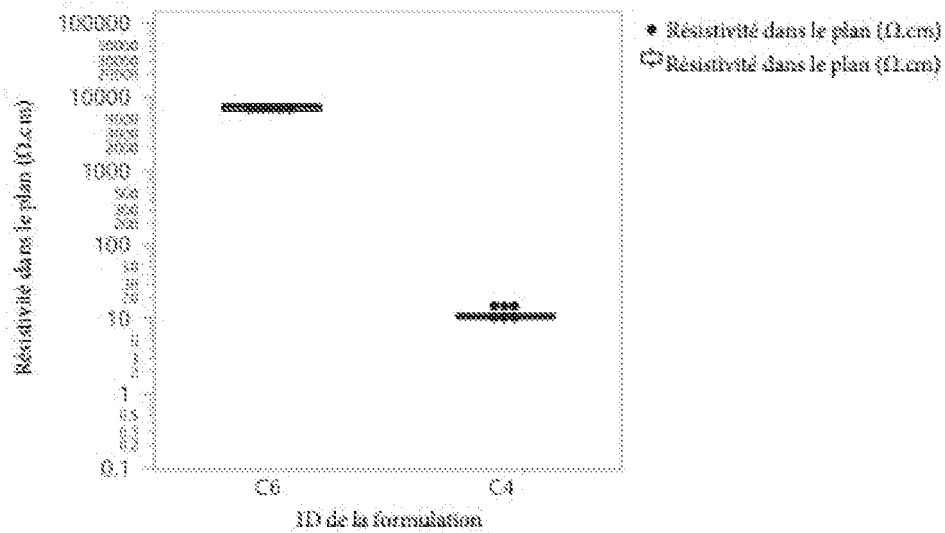


FIG. 6

[Fig. 7]

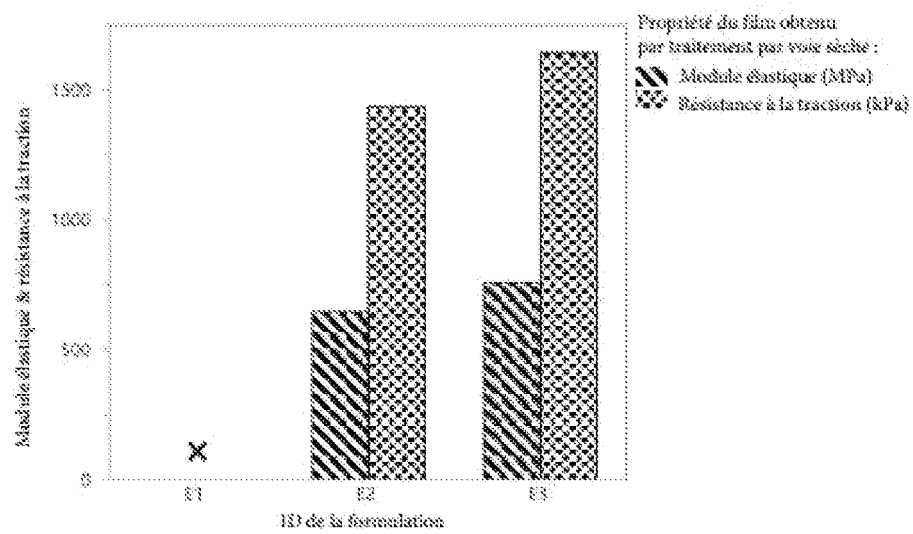


FIG. 7

[Fig. 8]

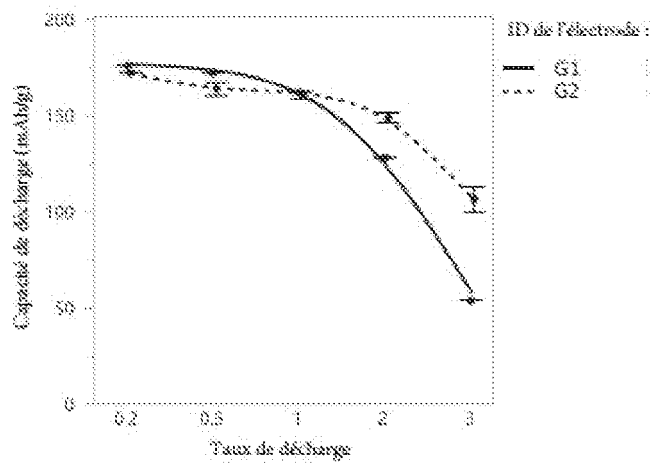


FIG. 8

[Fig. 9]

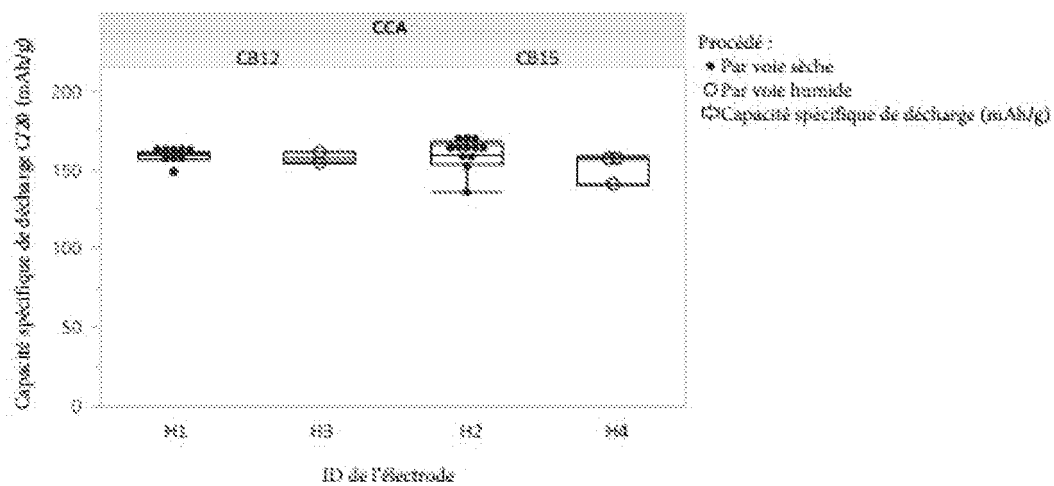


FIG. 9

[Fig. 10]

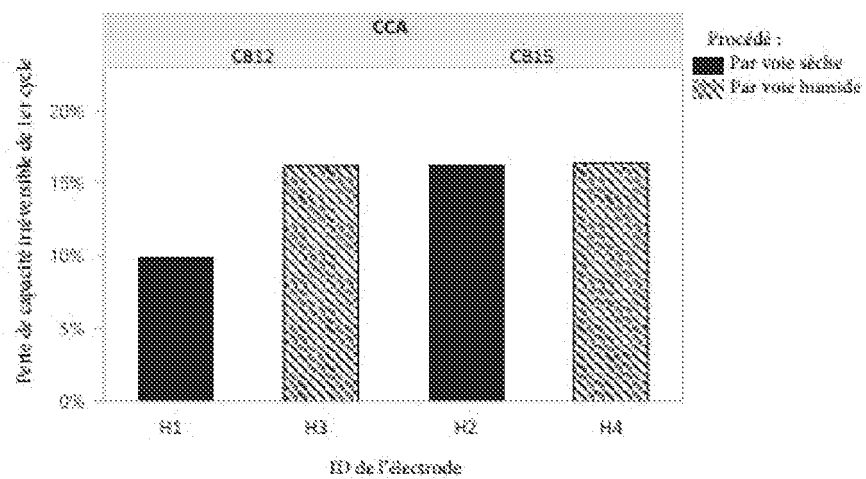


FIG. 10

[Fig. 11]

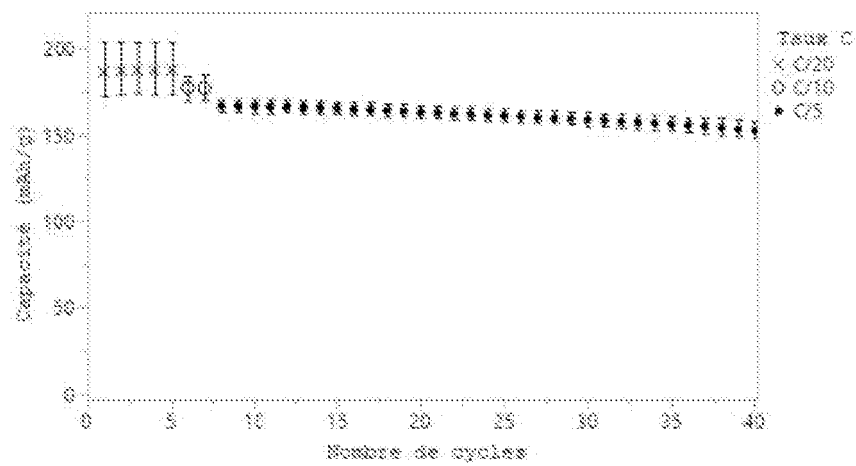


FIG. 11