Office de la Propriété Intellectuelle du Canada
Un organisme d'Industrie Canada

Canadian Intellectual Property Office
An agency of Industry Canada

CA 2637761 C 2014/09/30

(11)(21) 2 637 761

(12) BREVET CANADIEN
CANADIAN PATENT

(13) C

(86) Date de dépôt PCT/PCT Filing Date: 2007/01/25
(87) Date publication PCT/PCT Publication Date: 2007/08/02
(45) Date de délivrance/Issue Date: 2014/09/30
(85) Entrée phase nationale/National Entry: 2008/07/18
(86) N° demande PCT/PCT Application No.: CA 2007/000096
(87) N° publication PCT/PCT Publication No.: 2007/085082
(30) Priorité/Priority: 2006/01/26 (CA2,534,276)

(51) Cl.Int./Int.Cl. *H01M 4/36* (2006.01), *B05D 5/12* (2006.01), *C09D 5/00* (2006.01), *G11B 5/706* (2006.01), *G11B 5/708* (2006.01), *H01B 1/00* (2006.01), *H01B 1/14* (2006.01), *H01B 1/18* (2006.01), *H01M 4/86* (2006.01)

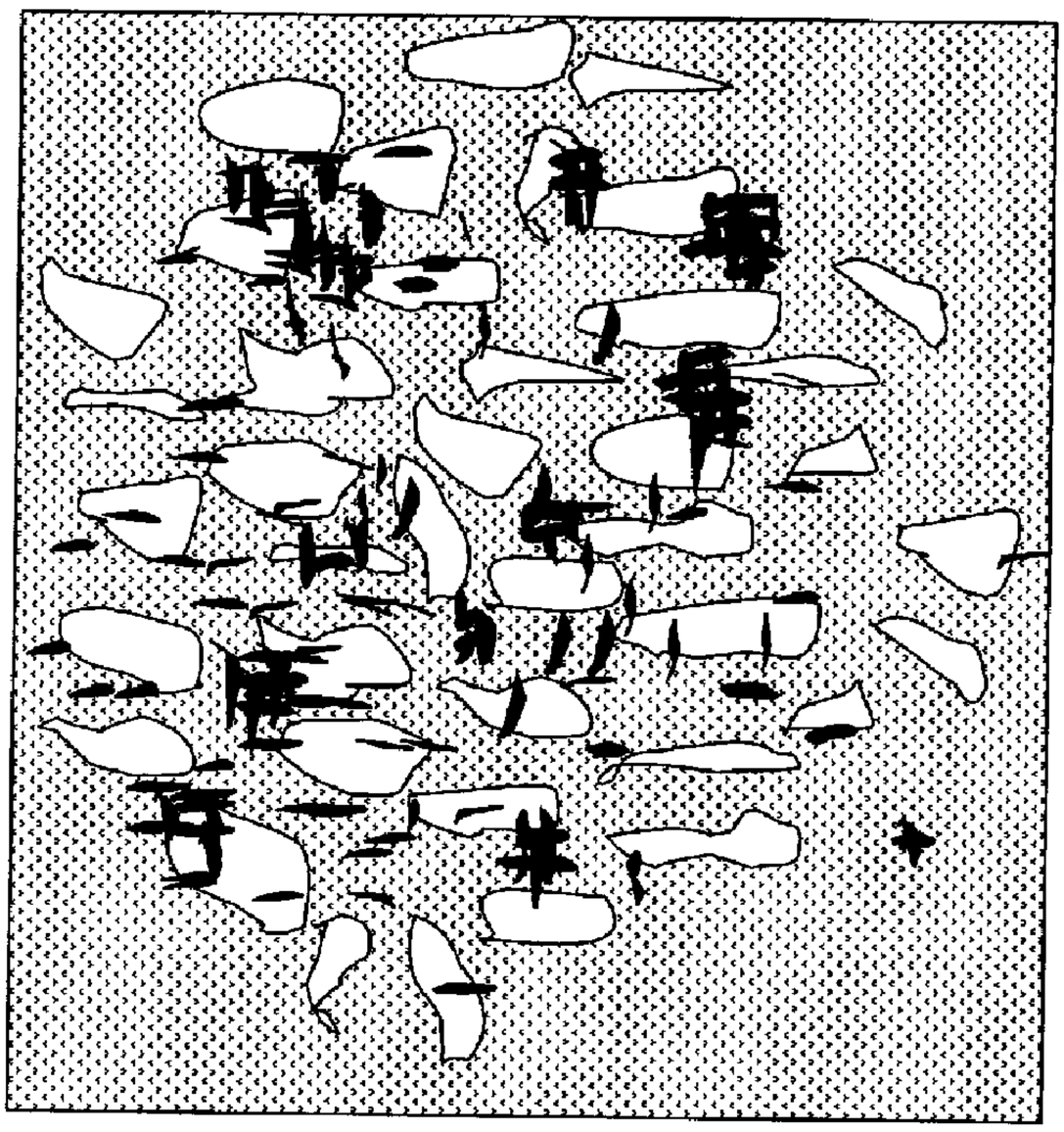
(72) Inventeurs/Inventors:
ZAGHIB, KARIM, CA;
PETITCLERC, MICHEL, CA;
CHAREST, PATRICK, CA;
GUERFI, ABDELFAST, CA;
DONTIGNY, MARTIN, CA

(73) Propriétaire/Owner:
HYDRO-QUEBEC, CA

(74) Agent: ROBIC

(54) Titre : MELANGE COBROYE D'UN MATERIAU ACTIF ET D'UN MATERIAU DE CONDUCTION, SES PROCEDES DE PREPARATION ET SES APPLICATIONS

(54) Title: CO-CRUSHED MIXTURE OF AN ACTIVE MATERIAL AND OF A CONDUCTIVE MATERIAL, PREPARATION METHODS AND USES THEREOF




(57) Abrégé/Abstract:
L'invention concerne un mélange de particules de distribution granulométrique d50 comprise entre 0,1 et 50 µm dispersées dans au moins un polymère. Ces particules sont constituées par un support à base de matériau actif $M_1$ de taille moyenne $T_1$ et de

CA 2637761 C 2014/09/30

(11)(21) 2 637 761

(13) C

(57) Abrégé(suite)/Abstract(continued):
surface spécifique $S_1$ sur lequel sont attachées, par des liaisons physiques et/ou chimiques, des particules de matériau conducteur électronique $M_2$ de taille moyenne $T_2$ et de surface spécifique $S_2$. Le mélange de particules est tel que : le rapport $T_1/T_2$ est compris entre 5 et 10000; le rapport $S_1/S_2$ est compris entre 1/300 et 1/2; et les quantités respectives de $M_1$ et de $M_2$ sont telles que $1\% \leq M_2/(M_1 + M_2) \leq 15\%$. La quantité de polymère dans le mélange représente entre 10 et 50% de la quantité totale de $M_1$ et de $M_2$. L'incorporation de ces mélanges dans les éléments constitutifs de systèmes électrochimiques améliore sensiblement les performances de ces derniers.

# ABRÉGÉ

L'invention concerne un mélange de particules de distribution granulométrique d50 comprise entre 0,1 et 50 µm dispersées dans au moins un polymère. Ces particules sont constituées par un support à base de matériau actif $M_1$ de taille moyenne $T_1$ et de surface spécifique $S_1$ sur lequel sont attachées, par des liaisons physiques et/ou chimiques, des particules de matériau conducteur électronique $M_2$ de taille moyenne $T_2$ et de surface spécifique $S_2$. Le mélange de particules est tel que : le rapport $T_1/T_2$ est compris entre 5 et 10000; le rapport $S_1/S_2$ est compris entre 1/300 et 1/2; et les quantités respectives de $M_1$ et de $M_2$ sont telles que $1\% \leq M_2/(M_1 + M_2) \leq 15\%$. La quantité de polymère dans le mélange représente entre 10 et 50% de la quantité totale de $M_1$ et de $M_2$. L'incorporation de ces mélanges dans les éléments constitutifs de systèmes électrochimiques améliore sensiblement les performances de ces derniers.

# MÉLANGE COBROYÉ D'UN MATÉRIAU ACTIF ET D'UN MATÉRIAU DE CONDUCTION, SES PROCÉDÉS DE PRÉPARATION ET SES APPLICATIONS

## DOMAINE DE L'INVENTION

La présente invention est relative à un mélange de particules constitué de particules d'un matériau actif qui font office de support et sur lesquelles sont attachées des particules d'un matériau de conduction. Les particules du matériau actif, de même que celles du matériau de condition sont choisies de façon à présenter des surfaces spécifiques comprises dans des domaines particuliers, et de façon à ce que le rapport (surface spécifique du matériau de conduction/surface spécifique du matériau actif) soit lui aussi compris dans un domaine particulier de valeurs.

La présente invention est également relative aux mélanges polymères correspondant à la dissolution du mélange de particules de l'invention dans une matrice polymère.

La présente invention porte aussi sur les procédés permettant la préparation des mélanges de particules de l'invention, notamment par cobroyage de particules d'un matériau actif et de particules d'un matériau de conduction, ainsi que par ceux permettant la préparation des mélanges polymères de l'invention.

La présente invention porte également sur l'utilisation des mélanges de particules et des mélanges polymères de l'invention, notamment dans les systèmes électrochimiques.

La présente invention porte également sur les systèmes électrochimiques intégrant au moins un mélange de l'invention, et plus particulièrement ceux présentant un contenu énergétique élevé, comme élément constitutif.

## ÉTAT DE LA TECHNIQUE

Les additifs électroconducteurs sont généralement employés dans la préparation des cathodes pour les batteries lithium polymère et lithium-ion afin de compenser la faible conductivité du matériau de charge tel que : $LiCoO_2$, $LiMn_2O_4$, $LiNiO_2$, $LiV_3O_8$, $LiV_6O_{13}$, $Li_4Ti_5O_{12}$, $LiFePO_4$, $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$, et ce, afin de permettre à ces matériaux d'avoir de meilleures performances. Les additifs à base de matériau de conduction contribuent à augmenter la capacité et la cyclabilité, ainsi qu'à réduire la résistance interne de la batterie.

La préparation d'un mélange cobroyé par voie liquide est décrite dans le brevet d'Hydro-Québec CA-A-2,140,456, délivré le 18 janvier 1995. Le mélange cobroyé par voie liquide y est préparé à partir d'un prè-cobroyé d'une solution contenant un pourcentage élevé de particules (oxyde plus additif de conduction ayant une grande surface spécifique et une absorption d'huile élevée) mélangé dans un solvant ou dans un mélange de solvant, à l'aide d'un "ball mill" ou "jar-mill", en présence de billes en acier. Le mélange cobroyé est évaporé et séché à 95°C, pendant 48 heures sous air. Le prè-cobroyé ainsi obtenu est constitué de poudre sèche de particules agglomérées. Cette poudre séchée est ensuite dispersée dans une solution comportant du polymère salé ou non salé. Le mélange obtenu forme le mélange cobroyé pour enduction. Ce procédé est coûteux et non environnemental, de plus les cathodes préparées contiennent des impuretés provenant des billes d'acier.

Une reproduction du procédé de l'art antérieur a révélé, en particulier dans la préparation d'électrodes polymères, qu'une faible partie seulement des agglomérats présents dans les noirs de carbone, utilisés comme matériau de conduction, sont dispersés durant la préparation des mélanges de cobroyage.

Il existait donc un besoin pour un procédé de préparation de mélanges de particules d'un matériau de conduction et de particules d'un matériau actif, dépourvu des inconvénients des procédés connus et résultant notamment dans la

production de mélanges de ces particules ayant une très faible teneur en agglomérats résiduels.

Il existait également un besoin pour de nouvelles électrodes à capacité accrue, et ce à épaisseur égale.

**SOMMAIRE**

Un premier objet de l'invention est constitué par un matériau comprenant au moins un mélange de particules dispersé dans au moins un polymère, caractérisé en ce que :

a) le mélange de particules est constitué par des particules ayant une distribution granulométrique d50 comprise entre 0,1 et 50 µm, lesdites particules étant constituées par un support à base d'au moins un matériau actif $M_1$ de taille moyenne $T_1$ et de surface spécifique $S_1$ sur lequel sont attachées, par des liaisons physiques et/ou chimiques, des particules d'au moins un matériau conducteur électronique $M_2$ de taille moyenne $T_2$ et de surface spécifique $S_2$, ledit mélange de particules étant tel que :

- le rapport des tailles moyennes $T_1/T_2$ est compris entre 5 et 10000;
- le rapport des surfaces spécifiques $S_1/S_2$ est compris entre 1/300 et 1/2; et
- les quantités respectives de matériau actif $M_1$ et de matériau conducteur $M_2$ sont telles que $1\% \leq M_2/(M_1 + M_2) \leq 15\%$;

b) la quantité de polymère représente de 10 à 50% de la quantité totale de matériau conducteur et de matériau actif.

Un objet de la présente invention est constitué par les mélanges de particules, de préférence de particules ayant une distribution granulométrique d50 comprise entre 0,1 et 50 µm, plus préférentiellement encore une d50 comprise entre 1 et 20 µm, lesdites particules étant constituées par un support à base d'au moins un matériau actif $M_1$ de taille moyenne $T_1$ et de surface spécifique $S_1$ sur lequel sont attachées,

par des liaisons physiques et/ou chimiques, des particules d'au moins un matériau conducteur électronique $M_2$ de taille moyenne $T_2$ et de surface spécifique $S_2$.

Chaque mélange est caractérisé en ce que :

- le rapport des tailles moyennes $T_1/T_2$ est compris entre 5 et 10000, plus préférentiellement entre 10 et 1000;
- le rapport des surfaces spécifiques $S_1/S_2$ est compris entre 1/300 et 1/2, plus préférentiellement entre 1/150 et 1/10; et
- la quantité de matériau actif présent dans le mélange représente de préférence plus de 80 %, plus préférentiellement encore entre 90 et 97 % de la quantité du matériau de conduction.

Selon un mode avantageux de réalisation de l'invention, les mélanges de particules de l'invention peuvent être obtenus par cobroyage.

Selon un autre mode avantageux, les particules du matériau actif $M_1$ peuvent être recouvertes pour 1 à 50 %, de préférence pour 5 à 20 %, de leur surface par le matériau conducteur électronique $M_2$.

Avantageusement, le matériau de conduction qui est de préférence un carbone, peut présenter au moins une des caractéristiques suivantes:

- une surface spécifique qui est inférieure à 200 $m^2/g$;
- une très faible nanoporosité, mesurée selon la méthode MET (Microscope à Transmission Électronique);
- une absorption d'huile, mesurée selon la méthode "Iodine Absorption", qui est inférieure à 200 mg/g, et de préférence comprise entre 100 mg/g et 20 mg/g; et
- une résistivité inférieure à 0,2 Ω.cm.

De préférence, le matériau de conduction utilisé présente au moins une des propriétés suivantes :

- une résistivité comprise entre 0,03 et 0,2 Ω.cm;
- le matériau de conduction présente une surface spécifique qui est comprise entre 20 et 100 $m^2/g$;
- un degré de fluidité, mesuré selon la méthode de mesure de l'angle de repos et de la compressibilité ("Powder tester", Hosokawa) qui est supérieur à 65, ledit matériau étant obtenu de préférence en surpoudrant la surface des particules ($M_1$) avec du carbone, de préférence avec du carbone choisi dans le groupe constitué par les noirs d'acétylène, dans lequel le matériau de conduction est caractérisé par une faible absorption d'huile, qui est, mesurée selon la méthode ASTM D-2414, de préférence inférieure à 400 mg/g et plus préférentiellement encore comprise entre 10 et 100 mg/g; et
- les particules du matériau de conduction présentes constituent un mélange homogène caractérisé par une distribution monodispersée dont le pic est compris entre 1 nm et 100 nm, de préférence le pic de monodistribution est compris entre 20 et 80 nm.

Avantageusement, le matériau de conduction peut être du noir de carbone de type Denka Black™.

Selon un autre mode avantageux de réalisation de l'invention, le matériau actif peut présenter une surface spécifique supérieure à 0,1 $m^2/g$, de préférence la surface spécifique est comprise entre 1 et 10 $m^2/g$.

De préférence, le matériau actif présent dans le mélange est choisi dans le groupe constitué par :

a) les oxydes de métaux de transition, de préférence ceux choisis dans le groupe constitué par $LiV_3O_8$, $LiV_6O_{13}$, $V_6O_{13}$, $LiV_2O_5$, $V_2O_5$, $V_2O_5$ lithié, $LiMn_2O_4$, et $LiCoO_2$;

b) les phosphates de transition, de préférence ceux choisis dans le groupe constitué par $LiFePO_4$ et $LiMn_xFe_{(1-x)}PO_4$ ($x \leq 1$);

c) les silicates des métaux de transition, de préférence les silicates de fer, et plus préférentiellement ceux choisis dans le groupe constitué par $Li_2FeSiO_4$ et $Li_2GeSiO_4$; et

d) un mélange d'au moins deux entités chimiques définies dans les points a) à c) précédents.

Une sous-famille préférentielle de mélanges de l'invention peut comprendre plus qu'un matériau de conduction, et de préférence au moins un des matériaux de conduction est choisi dans le groupe constitué par les noirs de carbone, les graphites, les fibres de carbone, et les mélanges d'au moins deux de ces derniers.

Un second objet de la présente invention est constitué par les procédés de préparation d'un mélange tel que défini dans le premier objet de la présente invention, de préférence par cobroyage, dans un rapport massique $1 \leq M_2/M_1 \leq 15$ % :

- d'un matériau actif ($M_1$), ayant une surface spécifique $S_1$; et
- d'un matériau de conduction électronique ($M_2$), ayant une surface spécifique $S_2$ avec $1 \leq S_2/S_1 \leq 200$.

Le mélange est homogène, avec un nombre d'agglomérats très faible, de préférence la masse des agglomérats représente moins de 20 % de la masse

totale du mélange, et le rapport de la taille des particules $T_2/T_1$ varie entre 1 et 0,001.

Selon un mode avantageux de réalisation de l'invention, le cobroyage peut s'effectuer à sec.

De préférence, le cobroyage peut être réalisé à une température comprise entre 0 et 60°C, et avec un apport énergétique qui est, de préférence, compris entre 0,1 kWh et 1,5 kWh par kg de poudre.

Avantageusement, le cobroyage peut s'effectuer en présence d'un gaz choisi de préférence dans le groupe des gaz inertes, et notamment dans le groupe constitué par l'argon, l'azote et les mélanges de ces derniers.

De préférence, le cobroyage peut s'effectuer pendant un période de temps variant de 5 à 180 minutes, plus avantageusement encore, pendant une période comprise entre 15 et 90 minutes.

Selon une variante préférentielle, le cobroyé peut être préparé en deux étapes qui sont une étape de désagglomération et d'homogénéisation du matériau actif et une étape d'ajout du conducteur électronique et d'homogénéisation du mélange cobroyé.

Un troisième objet de la présente demande est constitué par les mélanges de particules susceptibles d'être obtenus par mise en œuvre d'un procédé tel que défini dans le deuxième objet de la présente invention.

Un quatrième objet de la présente invention est constitué par l'utilisation d'un mélange de particules tel que défini dans le premier objet ou tel qu'obtenu par un procédé tel que défini dans le deuxième objet de la présente invention, dans la préparation d'électrodes dans des batteries, notamment dans des batteries

liquides cathodes ou dans les peintures, ou comme revêtement de bandes magnétiques.

Un cinquième objet de la présente invention est constitué par les mélanges polymères constitués d'au moins un mélange de particules tel que défini dans le premier objet de l'invention ou tel qu'obtenu par mise en œuvre d'un procédé tel que défini dans le second objet de l'invention, ledit mélange de particules étant dispersé dans au moins un polymère (matrice polymère), de préférence sous forme de solution polymère. La quantité de polymère utilisé pour réaliser la dispersion représente, de préférence, entre 50 et 10 %, plus préférentiellement encore de 40 à 15 % de la quantité totale de matériau(x) de conduction et de matériau(x) actif(s) présent(s) dans le mélange initial.

Une sous-famille préférentielle de mélanges polymères de l'invention peut être obtenue avec des polymères choisis dans le groupe constitué par les polymères à 3 branches, plus particulièrement dans le groupe des polymères de type P70, des polymères à 4 branches de type Elexcel® commercialisé par la société DKS-Japon, plus préférentiellement encore ceux choisis dans le groupe constitué par les polymères de type EG et/ou leurs mélanges, ainsi que dans le groupe des polymères salés correspondants.

Un cinquième objet de la présente invention est constitué par les procédés de préparation d'un des mélanges polymères définis dans le quatrième objet de la présente invention, par :

- mélange, obtenu de préférence par cobroyage,
- d'un matériau de charge ($M_1$) ayant une surface spécifique $S_1$; et
- d'un matériau de conduction ($M_2$), ayant une surface spécifique $S_2$ où $1 \leq S_2/S_1 \leq 200$, le rapport de la taille des particules $M_2/M_1$ variant entre 1 et 1000;

ledit mélange étant homogène et avec très peu d'agglomérats, de préférence le pourcentage massique des agglomérats représentant moins de 15 %, et

plus préférentiellement moins de 10 % de la masse totale du mélange polymère, voire même sans agglomérats; et

- par dispersion du cobroyé dispersé dans une solution de polymère, ladite solution polymère comprenant un ou plusieurs polymères, de préférence 5 à 35 %, ainsi que de 65 à 95 %, plus préférentiellement de 70 à 95 % d'un solvant choisi dans le groupe des solvants organiques et des mélanges d'au moins deux solvants organiques, notamment ceux choisis dans le groupe constitué par les solvants non polaires de type aliphatique ou cycloaliphatique, plus préférentiellement encore l'acétonitrile, le toluène et les mélanges de ces derniers;
- ou encore par dispersion du cobroyé dispersé dans une solution de polymère, ladite solution polymère comprenant environ 50 % d'un ou de plusieurs polymères ainsi qu'environ 50 % d'un solvant choisi dans le groupe des solvants organiques et des mélanges d'au moins deux solvants organiques, notamment ceux choisis dans le groupe constitué par les solvants non polaires de type aliphatique ou cycloaliphatique, plus préférentiellement encore l'acétonitrile, le toluène et les mélanges de ces derniers.

Selon une variante avantageuse, le mélange cobroyé peut être mélangé avec une solution de polymère pour aboutir à un mélange d'épandage ayant une viscosité comprise entre 0,3 et 3,5 Pa/sec.

Un septième objet de la présente invention est constitué par les mélanges polymères obtenus par mise en œuvre d'un procédé défini dans le cinquième objet de la présente invention.

Un huitième objet de la présente invention est constitué par l'utilisation du mélange polymère défini dans le cinquième objet ou tel qu'obtenu par le sixième objet de l'invention.

De préférence, l'utilisation du mélange polymère peut se faire dans une batterie liquide et/ou dans une batterie polymère, ou gel ou tout polymère, de préférence

comme matériau constitutif (de préférence pour au moins 15 %) du revêtement d'électrode, ou dans les peintures ou comme revêtement de bandes magnétiques.

Un neuvième objet de la présente invention est constitué par les systèmes électrochimiques, notamment les batteries, incorporant dans au moins un de ses éléments constitutifs, un mélange de particules défini dans le premier objet de l'invention ou tel qu'obtenu par un procédé tel que défini dans le deuxième objet de l'invention.

De préférence, le système électrochimique est de type batterie liquide.

Un dixième objet de la présente invention est constitué par les systèmes électrochimiques, notamment les piles à combustibles, incorporant, dans au moins un de ses éléments constitutifs, un mélange polymère tel que défini dans le quatrième objet de l'invention ou tel qu'obtenu par le cinquième objet de l'invention.

De préférence, le système électrochimique est de type batterie polymère ou de type ACEP pour un mélange polymère sec.

Un onzième objet de la présente invention est constitué par les électrodes, de préférence les cathodes, comportant au moins un mélange tel que défini dans le premier objet de l'invention et/ou au moins un mélange polymère défini dans le quatrième objet de la présente invention, et au moins une des caractéristiques suivantes :

- nombre d'agglomérats par $cm^2$ réduit, de préférence réduit d'au moins 25 %, plus préférentiellement réduit d'au moins 50 %, par rapport notamment aux électrodes à base de noir de Ketjen™ de l'art antérieur;
- une capacité variable entre 1 $mAh/cm^2$ à 10 $mAh/cm^2$;

- une porosité inférieure à 20 %; et
- une résistance ohmique comprise entre 5 et 50 ohm/cm$^2$.

## DESCRIPTION BRÈVE DES DESSINS

Les Figures 1A et 1B illustrent de façon schématique un mélange cobroyé de matériau actif ($M_1$) et d'un conducteur électronique ($M_2$) sans et avec agglomérats, respectivement.

Les Figures 2A et 2B illustrent de façon schématique un schéma d'un mélange cobroyé de matériau actif ($M_1$) et d'un conducteur électronique ($M_2$) dispersé dans une solution polymère sans et avec agglomérats, respectivement.

Les Figures 3A et 3B sont des vues au microscope électronique à balayage (MEB) du conducteur électronique ($M_2$), le carbone Denka™, utilisé dans les exemples 2-6.

Les Figures 4A et 4B sont des vues au microscope électronique à balayage (MEB) de particules du conducteur électronique ($M_2$) avec détermination de la taille des particules.

Les Figures 5A et 5B sont des vues de la surface des particules du conducteur électronique obtenue par microscope électronique à transmission (TEM).

La Figure 6 est un diagramme de distribution granulométrique de carbone Denka™ pressé à 100%.

La Figure 7 est une vue au microscope électronique à balayage d'un mélange, selon l'exemple 2, d'un cobroyé à sec de $LiV_3O_8$ avec du carbone Denka™ obtenu à sec par mécanofusion.

## DESCRIPTION DÉTAILLÉE DES RÉALISATIONS PRÉFÉRÉES

Dans le cadre de cette divulgation, la notion de "mélange homogène" sert à qualifier un mélange de particules de matériaux actifs et/ou de matériaux de conduction, caractérisé par un spectre, obtenu par microscope électronique à

balayage, dans lequel la distribution des espèces électroniques, par rapport à celle des particules de matériau actif, est réalisée de façon homogène. Un tel mélange comporte une teneur minimale en agglomérats de l'une ou l'autre des espèces.

L'homogénéité d'un mélange de particules de l'invention est ainsi caractérisée, pour les particules de matériau actif qui le constituent, par un monopic de dispersion compris entre 0,10 et 20 µm, de préférence entre 0,5 et 10 µm.

La mesure de la résistance du mélange dispersé dans un liant reflète, quant à elle, l'homogénéité du mélange (méthode de spectroscopie d'impédance). Dans le cas d'un liant de type polymère polyéther avec un MW de 70000 (P70), le seuil de résistivité, mesuré à 25°C, au-delà duquel le mélange sera considéré comme homogène, se situe entre environ 5 et 50 ohm/cm$^2$.

Dans le cadre de cette divulgation, on considère comme "matériau actif" un matériau électrochimiquement actif dans une batterie et plus particulièrement électrochimiquement actif dans une électrode.

Ces matériaux sont choisis de préférence dans le groupe constitué par :

a) les oxydes de métaux de transition, notamment ceux du groupe constitué par $LiV_3O_8$, $LiV_6O_{13}$, $V_6O_{13}$, $LiV_2O_5$, $V_2O_5$, $V_2O_5$ lithié, $LiMn_2O_4$, $LiCoO_2$, et les mélanges d'au moins deux de ces derniers;

b) les phosphates de transition, notamment ceux choisis dans le groupe constitué par $LiFePO_4$, $LiMn_xFe_{(1-x)}PO_4$ avec ($x \leq 1$), et les mélanges d'au moins deux de ces derniers;

c) les silicates des métaux de transition, plus préférentiellement ceux choisis dans le groupe constitué par les silicates de fer et par les mélanges d'au moins deux silicates de fer différents, et à titre d'exemple $Li_2FeSiO_4$ et $Li_2GeSiO_4$; et

d) les mélanges d'au moins deux des espèces chimiques définies dans a), b) et/ou c).

Dans le cadre de cette divulgation, les matériaux actifs avantageusement utilisés présentent une surface spécifique mesurée selon la méthode BET qui est comprise entre 0,5 et 10 $m^2/g$, plus préférentiellement encore leur surface spécifique est comprise entre 1 et 3 $m^2/g$.

Dans le cadre de cette divulgation, en ce qui a trait à un "matériau de conduction", le critère de conductivité et/ou de non conductivité d'un matériau qui suit est retenu.

La conductivité électrique d'une substance, aussi appelée aptitude d'une surface à conduire un courant électrique, est définie comme étant l'inverse de la résistivité : $\sigma = 1/\rho$. Comme l'intensité du champ électrique dans le matériau s'exprime par la relation $E = V/L$, la loi d'Ohm peut s'écrire en termes de densité de courant par la formule $J = \sigma E$. On considère comme métaux conducteurs ceux dont le $\sigma > 10^5$ $(\Omega.m)^{-1}$. On considère comme matériaux semi-conducteurs ceux qui vérifient la relation : $10^{-6} < \sigma < 10^5$ $(\Omega.m)^{-1}$. On considère comme matériaux isolants ceux vérifiant la relation $\sigma < 10^{-6}$ $(\Omega .m)^{-1}$.

Dans le cadre de cette divulgation, on classifie comme matériaux, notamment comme polymères, conducteurs ceux qui ont une conductivité supérieure à $10^{-5}$ $(\Omega.m)^{-1}$ et comme matériaux (notamment comme polymères) non conducteur ceux qui ont une conductivité inférieure ou égale à $10^{-6}$ $(\Omega.m)^{-1}$.

Dans le cadre de cette divulgation, les différentes méthodes de référence utilisées pour la mesure du paramètre physique appelé "surface spécifique" mettent en oeuvre l'adsorption physique d'un gaz à basse température. Ces méthodes sont fondées sur les travaux de Brunauer, Emmett et Teller, plus connus généralement sous les initiales BET, datant de 1938. Le calcul de surface spécifique se base sur le traitement analytique de l'isotherme d'adsorption déterminé expérimentalement. Il est ainsi possible de définir la quantité de gaz adsorbé en une monocouche complète, puis de calculer l'aire de cette couche, donc la surface spécifique de la poudre ou du solide.

L'équation pour l'adsorption physique d'un gaz sur un solide – dite équation BET – permet de déterminer le volume adsorbé en monocouche: Vm. Une fois ce volume connu, la surface spécifique de l'échantillon est obtenue par l'équation: S = n.Sm, dans laquelle S représente la surface totale de l'échantillon et n le nombre de molécules de gaz adsorbées en monocouche. Sm correspond à la surface d'une molécule de gaz.

$S = [(6.10^{23}.Vm / 22214)Sm] /$ masse de l'échantillon = Surface spécifique en $m^2/g$

Les valeurs de surface spécifique d'une molécule donnée de gaz sont connues. La molécule d'azote est caractérisée par une surface spécifique de 16,2 Å, celle du Krypton de 20,2 Å et celle de l'argon de 16,6 Å, pour ne citer que les plus courantes. Ces valeurs sont données pour une température de 77 K.

Dans le cadre de cette divulgation, l' "absorption d'huile" est mesurée selon la méthode ASTM D-2414. C'est le degré auquel les particules du matériau de conduction ont fusionné ensemble pour former des agrégats.

Tel qu'utilisé dans le cadre de cette divulgation, l'expression "polymères à 3 branches" est apparentée, comme illustré dans le document "Relationship between Structural Factor of Gel Electrolyte and Characteristics of Electrolyte and Lithium-ion Polymer Battery Performances", par Hiroe Nakagawa et al., The 44th Symposium in Japan, Nov 4-6, 2003, abstract 3D26, à des polymères à trois branches ont la forme d'un peigne à 3 branches. Les 3 branches sensiblement parallèles de ces polymères sont fixées de préférence au centre et aux deux extrémités d'un squelette de petite taille, comportant de préférence 3 atomes, de préférence 3 atomes de carbone, dans la chaîne.

Dans le cas d'une chaîne à 3 atomes de carbones, chacun de ces atomes est relié à une branche.

Parmi ces polymères à 3 branches, et dans le cadre de la présente invention, on préfère ceux qui présentent un poids moléculaire moyen (MW) variant de 1000 à 1000000, plus préférentiellement encore ceux dont le poids moléculaire moyen varie de 5000 à 100000.

Tel qu'utilisé dans le cadre de cette divulgation, l'expression "polymères à quatre branches" est apparentée à la demande internationale WO 03/063287 (Hydro-Québec), qui décrit une famille préférentielle de polymères à quatre branches.

De tels polymères ont la forme d'un peigne à 4 branches. Les 4 branches sensiblement parallèles de ces polymères sont fixées respectivement entre les deux extrémités (de préférence fixées sur la chaîne de façon symétrique) et aux deux extrémités d'une chaîne de petite taille, constitué de préférence d'une chaîne comportant 4 atomes qui sont de préférence 4 atomes de carbone.

Dans le cas d'une chaîne à 4 atomes de carbones, chaque atome est relié à une branche.

De tels polymères possèdent de préférence des terminaisons hybrides, plus préférentiellement encore des terminaisons hybrides acrylates (de préférence méthacrylate) et alkoxy (de préférence alkoxy avec de 1 à 8 atomes de carbone, plus préférentiellement encore méthoxy ou éthoxy), ou encore vinyl, une branche au moins dudit polymère à quatre branches (et de préférence au moins deux branches) étant susceptible (s) de donner lieu à une réticulation.

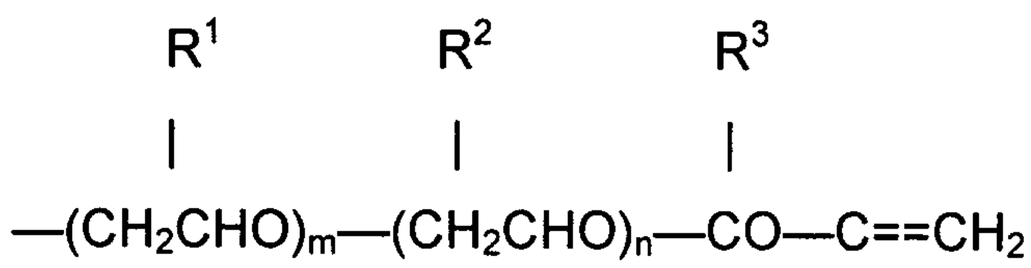
De préférence, le polymère à quatre branches est un de ceux définis dans les colonnes 1 et 2 du brevet américain US-A-6, 190,804 (DKS).

Ce polymère est préférentiellement un polymère en étoile de type polyéther qui possède au moins quatre branches ayant des terminaisons contenant les

fonctions suivantes : acrylate ou méthacrylate et alkoxy, allyloxy et/ou vinyloxy, dont au moins une, et de préférence dont au moins deux de ces fonctions sont actives pour permettre une réticulation.

D'autres familles de polyéthers dont la masse moléculaire est supérieure ou égale à 30.000 sont avantageusement utilisées dans le cadre de la présente invention.

Selon un autre mode préférentiel de réalisation de la présente invention, le polymère à 4 branches est un polymère tétrafonctionnel de préférence à haut point moléculaire répondant à la formule (I) :



dans laquelle $R^1$ et $R^2$ représentent chacun un atome d'hydrogène ou un alkyl inférieur (de préférence de 1 à 7 atomes de carbones); $R^3$ représente un atome d'hydrogène ou un groupe méthyl; m et n représentent chacun un entier supérieur ou égal à 0; dans chaque chaîne à haut point moléculaire, m+n > 35; et chacun des groupes $R^1$, $R^2$, $R^3$ et chacun des paramètres m et n peuvent être identiques ou différents dans les 4 chaînes à haut point moléculaire.

Parmi ces polymères à quatre branches, ceux qui possèdent un poids moléculaire moyen compris entre 1000 et 1000000, plus préférentiellement encore ceux qui ont un poids moléculaire moyen variant de 5000 à 100000 sont particulièrement intéressants.

Selon un autre mode préférentiel, on retient les polyéthers de type étoile d'au moins quatre branches avec une terminaison hybride (acrylate ou méthacrylate et alkoxy, allyloxy, vinyloxy). Son voltage de stabilité est nettement supérieur à 4.

Également, les polymères vinyliques de type EG et plus particulièrement ceux décrits dans la demande de brevet EP-A-1249461 (DKS), sont d'un intérêt particulier comme matériau de protection. Particulièrement avantageux parmi ces polymères sont ceux dont le poids moléculaire moyen varie de 600 à 2500.

Des polymères de cette famille peuvent avantageusement être obtenus en faisant réagir l'oxyde d'éthylène et le propanol-1-époxy-2,3 avec le matériau de départ, ou en faisant réagir le propanol-1-époxy-2,3 avec l'éthylène glycol comme matériau de départ pour produire un composé polymère. Cette étape est suivie par l'introduction de groupes fonctionnels polymérisables et/ou non-polymérisables à chaque extrémité d'un squelette et des chaînes latérales dans le composé polymère résultant.

Les composés ayant un ou plusieurs résidus hydrogènes actifs et alkoxydes peuvent aussi être utilisés comme matériaux de départ.

Des exemples de résidus hydrogènes actifs pour le composé ayant un ou plusieurs résidus hydrogènes actifs, incluent le groupe des hydroxyles, ayant de préférence de 1 à 5 résidus hydrogènes actifs. Des exemples spécifiques des composés ayant un ou plusieurs résidus hydrogènes actifs incluent le monométhyléther de triéthylèneglycol, l'éthylèneglycol, la glycérine, la diglycérine, le pentaérythritol et leurs dérivés.

Des exemples spécifiques d'alkoxydes incluent aussi $CH_3ONa$, t-BuOK et leurs dérivés.

Les composés polymères polyéthers de l'invention ont l'unité de structure représentée par la formule (1) ainsi que l'unité de structure représentée par la formule (2) et/ou l'unité de structure représentée par la formule (3) ci-dessous. Le nombre d'unités de structure représentées par la formule (1) dans une molécule est de 1 à 22800, plus avantageusement de 5 à 11400, et plus avantageusement

encore de 10 à 5700. Le nombre d'unités de structure de la formule (2) ou (3) (mais quand les deux sont incluses, c'est le nombre total) est de 1 à 13600, plus avantageusement de 5 à 6800, et plus avantageusement encore de 10 à 3400.

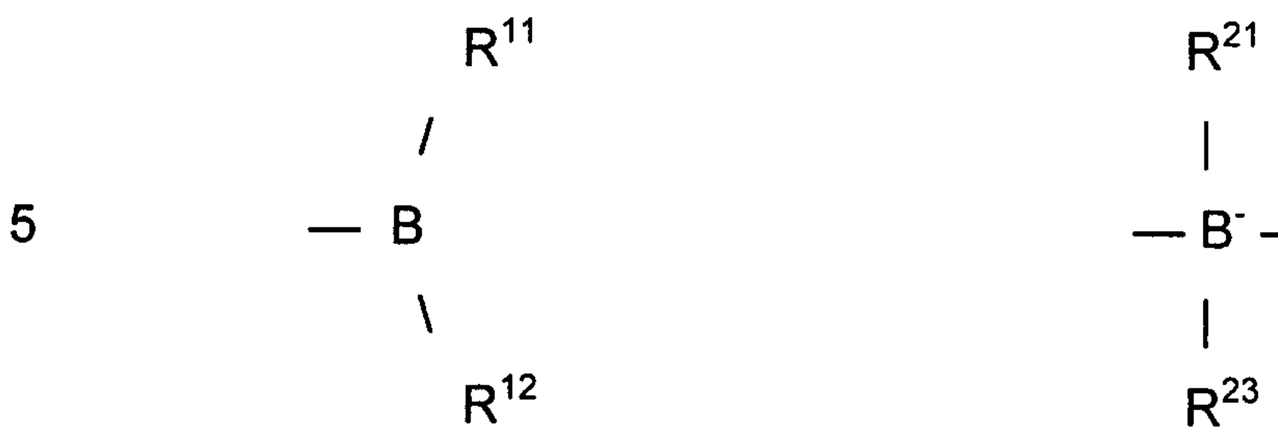
| (1) | (2) | (3) |
|---|---|---|
| $-CH_2CH_2O-$ | $-CH_2-\underset{\displaystyle O-}{\overset{\displaystyle CH_2O-}{\underset{\displaystyle |}{CH}}}$ | $-\underset{\displaystyle CH_2O-}{\overset{\displaystyle CH_2O-}{\underset{\displaystyle |}{CH}}}$ |

Des exemples de groupes fonctionnels polymérisables introduits à chaque extrémité moléculaire incluent les résidus (méth)acrylates, les groupes allyls et les groupes vinyls, et des exemples de groupes fonctionnels non-polymérisables incluent les groupes alkyls ou les groupes fonctionnels comprenant des atomes de bore.

Comme les groupes alkyls ci-dessus, les groupes alkyls ayant de 1 à 6 atomes de carbones sont avantageux, ceux ayant de 1 à 4 atomes de carbones sont plus avantageux, et les groupes méthyles sont spécialement avantageux.

Des exemples de groupes fonctionnels comprenant des atomes de bore incluent ceux représentés par les formules suivantes (4) ou (5) :

(4) (5)



$R^{11}$ et $R^{12}$ dans la formule (4) et $R^{21}$, $R^{22}$, $R^{23}$ dans la formule (5) peuvent être identiques ou différents, et chacun représente un hydrogène, halogène, alkyle, alkoxy, aryle, alkenyle, alkynyle, aralkyle, cycloalkyle, cyano, hydroxyle, formyle, aryloxy, alkylthio, arylthio, acyloxy, sulfonyloxy, amino, alkylamino, arylamino, carbonamino, oxysulfonylamino, sulfonamide, oxycarbonylamino, ureide, acyle, oxycarbonyle, carbamoyle, sulfonyle, sulfinyle, oxysulfonyle, sulfamoyle, carboxylate, sulfonate, phosphonate, hétérocyclique, $-B(R^a)(R^b)$, $-OB(R^a)(R^b)$ ou $OSi(R^a)(R^b)(R^c)$. $(R^a)$, $(R^b)$ et $(R^c)$ représentent chacun un hydrogène, halogène, alkyle, alkoxy, aryle, alkenyle, alkynyle, aralkyle, cycloalkyle, cyano, hydroxyle, formyle, aryloxy, alkylthio, arylthio, acyloxy, sulfonyloxy, amino, alkylamino, arylamino, carbonamino, oxysulfonylamino, sulfonamide, oxycarbonylamino, ureide, acyle, oxycarbonyle, carbamoyle, sulfonyle, sulfinyle, oxysulfonyle, sulfamoyle, carboxylate, sulfonate, phosphonate, hétérocyclique ou dérivés de ceux-ci. $R^{11}$ et $R^{12}$ dans la formule (4) et $R^{21}$, $R^{22}$, $R^{23}$ dans la formule (5) peuvent être liés ensemble pour former un anneau, et l'anneau peut avoir des substituants. Chaque groupe peut aussi être substitué par des groupes substituables. De plus, $X^+$ dans la formule (5) représente un ion métallique alcalin, et est avantageusement un ion lithium.

Les extrémités des chaînes moléculaires dans le polymère polyéther peuvent toutes être des groupes fonctionnels polymérisables, des groupes fonctionnels non-polymérisables, ou peuvent inclure les deux.

Le poids moléculaire moyen (MW) de ce type de composé polymère polyéther n'est pas spécialement limité, mais il est habituellement d'environ 500 à 2 millions, et avantageusement d'environ 1000 à 1,5 millions.

Les polymères de ces familles préférentielles sont par ailleurs avantageusement choisis parmi les polymères qui sont réticulables par ultraviolet, infrarouge, traitement thermique et/ou faisceau d'électron ("EBeam").

La finalité d'un procédé de cobroyage est réalisée lorsque les agglomérats notamment de noir de carbone, sont dissous et que le conducteur électronique est dispersé de façon homogène avec le matériau actif, et qu'il arrive ainsi à un mélange intime.

La dispersion est considérée complète ou comme quasi complète lorsque la majorité des agglomérats sont séparés et mouillés, dans le cas où le milieu est liquide.

Il est apparu difficile de disperser de façon homogène les noirs de carbone dans une matrice d'un second matériau, à cause de la légèreté du matériau et de sa forme poudreuse (pulvérulente).

Contrairement à l'enseignement de l'art antérieur, il a été découvert de façon surprenante qu'une surface spécifique et qu'une absorption d'huile élevée rendent la dispersion des particules du mélange très difficile, et ce, en particulier lorsque des noirs sont mélangés avec des matériaux denses et/ou très visqueux.

Il a également été découvert que lorsque les noirs sont dispersés de façon hétérogène dans la cathode, non seulement les performances de la batterie sont détériorées, mais aussi la vitesse de production (de fabrication des électrodes) est également altérée.

De plus, dans ce type de mélange, les charges en matériau actif et en noir de carbone doivent être élevées, ce qui rend la tache d'épandre des électrodes uniformes encore plus laborieuse.

La bonne distribution de ces particules de noir de carbone dans le mélange pour épandage permet d'avoir une bonne conductivité volumique de la cathode.

La présente invention est relative notamment à de nouveaux mélanges de particules et à de nouveaux mélanges polymères qui améliorent sensiblement les performances des systèmes électrochimiques dans lesquels ils sont incorporés.

La présente invention est plus particulièrement relative à des mélanges homogènes de particules. Il a été en effet découvert qu'il est particulièrement avantageux, dans un mélange de particules actives et de conduction, que le matériau actif soit le plus proche possible des espèces de conduction afin que le parcours électronique soit assuré pour le maximum de particules de charge de la cathode (Figures 1A, 1B et 2A, 2B).

La présente invention est aussi relative, notamment, à un procédé de préparation d'un mélange de particules cobroyées à sec pour la production des films d'électrode utilisable dans les accumulateurs à électrolyte polymère de type ACEP (Accumulateur à Électrolyte Polymère). Ce procédé est particulièrement avantageux du point de vue économique pour la préparation des électrodes.

Selon un mode avantageux de réalisation de la présente invention, le cobroyé est préparé à partir d'un mélange d'oxydes et d'un carbone conducteur présentant une faible absorption d'huile, une faible surface spécifique et une bonne conductivité électronique.

Ce type de carbones s'est révélé présenter des propriétés très avantageuses pour la préparation de solutions de polymères utilisables pour l'enduction.

La présente invention permet également de résoudre les problèmes rencontrés pendant la dispersion de particules de noir de carbone et d'oxyde dans une solution de polymères, et ce, en assurant une bonne conduction de l'électrode, une faible porosité et une bonne performance électrochimique.

Une des caractéristiques de la présente invention réside dans la mise à disposition d'un procédé de préparation d'un mélange cobroyé en présence d'un additif de conduction électronique particulier qui s'avère favorable à la dispersion dans un milieu liquide ou sec, dont les caractéristiques sont :

- une faible absorption d'huile;
- une faible surface spécifique; et
- une taille de particules monodispersées déterminée (Figure 6).

Il s'est avéré, de façon surprenante, que l'utilisation de ce type d'additif de conduction dans la préparation d'un cobroyé dans une solution polymère (Figures 2A, 2B), résulte en un mélange ayant des propriétés rhéologiques adéquates. La viscosité du mélange est plus contrôlable, de plus la quantité du solvant utilisé pour préparer le mélange du cobroyé est réduite et la mouillabilité des particules du cobroyé est beaucoup améliorée. De plus, le rapport massique matériau actif /polymère est augmenté.

Un aspect de la présente invention réside, selon un mode avantageux, dans un procédé de préparation d'un cobroyé à sec pour enduction, à base de mélange de particules solides de préférence d'un oxyde et d'au moins un additif de conduction. Le cobroyage à sec permet de réduire le temps de préparation des solutions pour enduction, de réduire la quantité de solvant utilisé ainsi que le coût de production. Les résultats obtenus ont montré que la préparation du cobroyé en présence du solvant augmente le problème de la solubilité de l'oxyde. Ce problème génère également des problèmes de perte de capacité de la batterie et limite sa vie calendaire.

L'oxyde est de préférence mélangé avec le noir de carbone dans un rapport massique variant entre 85/15 et 97/3, à l'aide de la mécanofusion (Hosokawa). Le temps de broyage varie entre 15 minutes et 3 heures. La puissance de rotation dépend du poids du matériau à mélanger. Le procédé est avantageusement réalisé avec une énergie constante. La puissance doit être ajustée en fonction du poids du cobroyé. À cette valeur de puissance, les précurseurs (oxyde et noir de carbone) se mélangent de façon homogène et défont les agglomérats, sans réduire la taille des particules. La température dans la chambre du mélange est contrôlée entre 20 et 30°C. En deuxième étape, le cobroyé obtenu est mélangé dans une solution d'un polymère salé ou non salé. Cette solution sert à enduire des films de cathode/anode sur des supports, par la méthode de Doctor Blade.

Le procédé à sec est avantageusement réalisé pour enrober des particules d'oxyde par l'additif de conduction, à sec, par mécanofusion. Les particules de l'oxyde ainsi que celles de l'additif seront désagglomérées par cette technique. Ensuite les particules légères "additif de conduction" sont attachées à la surface des particules de l'oxyde par attrition; la combinaison des deux forces centrifuge et de frottement dans les ensembles particules-particules et particules-paroi de la chambre permet d'obtenir des solutions solides intimes.

Selon un mode avantageux de réalisation de l'invention, l'additif de conduction utilisé pour la mise en œuvre du cobroyé à sec ou par voie liquide est à base d'un carbone de type Denka black de la compagnie DENKA™ (Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha, Japon). Ce carbone peut être sous forme non pressée ou pressée à différent taux de pressage 0%, 50%, 75% ou 100%.

Selon un autre mode avantageux de réalisation, l'additif de conduction peut être un mélange du carbone Denka black™ et du graphite ou d'une fibre de carbone ou d'un autre conducteur électronique.

Ce procédé présente un intérêt particulier dans la préparation des films minces d'électrodes positives pour la batterie ACEP (Accumulateur à Électrolyte Polymère).

Il a également été identifié que l'efficacité du procédé à sec ou par voie liquide réside dans le fait qu'il permet aux particules fines du carbone de s'enrober à la surface des grosses particules, rendant la mouillabilité du cobroyé plus facile et la conductivité électronique de l'électrode plus homogène.

De façon inattendue, il a également été découvert dans le cadre de la présente invention qu'un recouvrement total des particules support doit de préférence être évité; les explications qui peuvent être avancés à ce stade de connaissance du phénomène sont que:

i) dès qu'un chemin électronique est créé à la surface de la particule du matériau actif, toute quantité du matériau conducteur rajoutée est en excès; en fait, le taux de recouvrement de la surface des particules de l'oxyde ne doit avantageusement pas dépasser le 50 %; et
ii) il faut assurer un mouillage suffisant des particules du matériau actif avec le polymère (liant), qui peut ou non contenir du sel, pour en assurer la conduction ionique.

Le noir de carbone avantageusement utilisé dans le cadre de la présente invention pour être attaché à la surface des particules support à base d'un matériau actif, ne contient pas de nanopores, comme il apparaît sur les Figures 5A et 5B, en tenant compte de l'échelle de mesure par MET (Microscope Électronique par Transmission). Cela lui confère une bonne facilité de dispersion dans la matrice polymère et diminue son pouvoir d'absorption du solvant. Concrètement, lorsque l'on réalise la préparation d'électrodes, à l'aide d'un mélange cobroyé de particules de l'invention et que l'on incorpore ce type de carbone à surface spécifique élevée et à faible porosité, il faut ajuster d'avantage la concentration du polymère/solvant. Ceci se fait par la réduction de la quantité de solvant.

Selon un autre mode avantageux de réalisation de la présente invention, la bonne dispersion de ce carbone permet d'obtenir des électrodes à très faibles porosités (1-5 %), ce qui représente un paramètre essentiel dans la technologie lithium polymère, contrairement à la technologie Li-ion où la porosité doit être maintenue autour de 30 % pour avoir l'accès de l'électrolyte liquide aux particules du matériau actif. La bonne dispersion de ce carbone dans la solution polymère permet d'avoir des électrodes plus capacitives, par le biais de l'augmentation du rapport oxyde/polymère. Les cathodes à base du cobroyé $LiV_3O_8$/noir de carbone (Denka) et du polymère P70 présentent des capacités qui sont supérieures de 12 à 20 % à celles obtenues avec un mélange de particules cobroyées avec du noir de Ketjen, sans respect d'un rapport de surface spécifique particulier qui s'est avéré nuire à l'obtention d'électrodes plus capacitives, à faible porosité.

Les cathodes comparables, préparées avec le noir de Ketjen selon les techniques de l'art antérieur (CA-A-2,140,456), présentent en outre une faible tenue mécanique et sont très poreuses.

Selon un autre mode avantageux, on peut augmenter la barrière technologique limite pour obtenir une cathode plus capacitive, par l'utilisation du polymère à 4 branches (de préférence de type Elexcel®) à la place du P70. Le mélange cobroyé $LiV_3O_8$/noir de carbone (Denka™) est alors dispersé dans une solution du polymère 4 branches. La bonne mouillabilité du polymère à 4 branches, la bonne dispersion du noir de carbone (Denka™), ainsi que la faible absorption de solvant permet d'avoir des électrodes plus capacitives.

On retiendra que l'on utilise avantageusement pour la préparation des mélanges polymères de l'invention, des polymères non conducteur électronique ayant au moins 3 branches, et plus préférentiellement encore de type 4 branches tels ceux décrits dans la demande internationale WO 03/063287 (et plus particulièrement en pages 5, 8 et 9), déposée au nom d'Hydro-Québec, ainsi que dans les colonnes 1 et 2 du brevet américain US-A-6,190,804 et qui présentent des terminaisons hybrides acrylates (de préférence méthacrylates) et alkoxy (de préférence alkoxy

avec de 1 à 8 atomes de carbone, plus préférentiellement encore les groupements méthoxy ou éthoxy), ou encore vinyle.

Selon un autre mode avantageux, en utilisant un noir de carbone à faible absorption de solvant, dans la préparation électrodes, des taux de vanadium solubilisés réduits ont été obtenus, d'une part par la préparation du mélange cobroyé à sec et, d'autre part, par la réduction de la quantité du solvant.

EXEMPLES

Les exemples suivants sont donnés à titre d'exemple seulement et ne sauraient être considérés comme représentant une quelconque limitation de l'invention.

Exemple 1 – cobroyé avec carbone Ketjen™ et polymère polyéther avec un MW de 70.000 (P70)

7,2 grammes de particules de $LiV_3O_8$ d'une taille moyenne de 2 µm et 0,38 grammes de particules de carbone Ketjen™ d'une taille moyenne de 30 nm sont mélangés à sec par mécanofusion pendant 45 minutes. Le cobroyé $LiV_3O_8$-carbone ainsi obtenu est mélangé avec 3,25 grammes du polymère P70 et 0,71 grammes de particules de LiTFSI, auxquels on ajoute 29,4 ml d'acétonitrile; ce mélange est introduit dans un récipient métallique dont 1/3 en volume est occupé par la solution, 1/3 par des billes d'acier d'un diamètre de 6,34 mm et 1/3 du volume est libre. La dispersion est obtenue par HEBM, pendant 30 minutes, à 25°C.

La solution est épandue sur un collecteur de courant en aluminium par mise en œuvre de la méthode du Doctor Blade. L'électrode est séchée sous vide pendant 24 heures, L'électrode obtenue présente une épaisseur de 45 micromètres. La cathode contient à sa surface des grumeaux, signe de la non-homogénéité de la cathode. La porosité de la cathode est de 30 %. La cathode présente une capacité de 5,5 $mAh/cm^2$.

Exemple 2 – cobroyé avec carbone Denka™ et polymère P70

7,2 grammes de particules de $LiV_3O_8$ d'une taille moyenne de 2 µm et 0,38 grammes de particules de carbone Denka™ d'une taille moyenne de 35 nm sont mélangés à sec par mécanofusion pendant 45 minutes. Le cobroyé $LiV_3O_8$-carbone ainsi obtenu est mélangé avec 3,25 grammes de polymère P70 et 0,71 grammes de LiTFSI, auxquels on ajoute 29,4 ml d'acétonitrile; ce mélange est introduit dans un récipient métallique dont 1/3 en volume est occupé par la solution, 1/3 par des billes d'acier d'un diamètre de 6,34 mm et 1/3 du volume est libre. La dispersion est obtenue par HEBM, pendant 30 minutes, à 25°C.

La solution est épandue sur un collecteur de courant en aluminium par mise en oeuvre de la méthode du Doctor Blade. L'électrode est séchée sous vide pendant 24 heures, L'électrode obtenue présente une épaisseur de 44,5 micromètres. La cathode est lisse, ne contient aucun défaut, cependant elle est moins capacitive, sa capacité se situe à 2,6 $mAh/cm^2$.

Ceci s'explique par la concentration trop diluée du mélange cobroyé-solution polymère et par le fait d'utiliser ce carbone à faible absorption de solvant. Donc le mélange de cathode se trouve dilué. Un ajustement de la concentration s'impose.

Exemple 3 – cobroyé avec carbone Denka™ et graphite

14,15 grammes de particules de $LiV_3O_8$ d'une taille de 2 µm, 0,47 grammes de particules de carbone Denka™ d'une taille de 35 nm et 0,47 gramme de graphite naturel sont mélangés à sec par mécanofusion pendant 45 minutes. Le cobroyé $LiV_3O_8$-carbone-graphite ainsi obtenu est mélangé avec 5,0 grammes de polymère P70 et 1,0 gramme de LiTFSI, auxquels on ajoute 19,4 ml d'acétonitrile; ce mélange est introduit dans un récipient métallique dont 1/3 en volume est occupé par la solution, 1/3 par des billes d'acier d'un volume de 6,34 mm et 1/3 du volume est libre. La dispersion est obtenue par HEBM, pendant 30 minutes, à 25°C.

La solution est épandue sur un collecteur de courant en aluminium par mise en œuvre de la méthode du Doctor Blade. L'électrode est séchée sous vide pendant 24 heures. L'électrode obtenue présente une épaisseur de 44 micromètres. La cathode est lisse et ne contient aucun défaut. Elle présente en outre une très bonne capacité de 5,2 $mAh/cm^2$. Ces résultats mettent en évidence le gain technologique obtenu dans la production de beaux films minces homogènes, tout en réduisant la quantité de solvant nécessaire. La porosité de la cathode est réduite de 87 % comparativement à celle obtenue dans l'exemple 1 à l'aide du mélange cobroyé avec le carbone Ketjen.

Exemple 4 – cobroyé avec carbone Denka™ et polymère 4B – augmentation de la capacité de la cathode

59,2 grammes de particules de $LiV_3O_8$ d'une taille moyenne de 2 µm et 3,1 grammes de particules de carbone Denka™ d'une taille moyenne de 35 nm sont mélangés à sec par mécanofusion pendant 45 minutes. Le cobroyé $LiV_3O_8$-carbone ainsi obtenu est mélangé avec 5,0 grammes de polymère 4B et 1,0 gramme de particules de LiTFSI, auxquels on ajoute 19,4 ml d'acétonitrile; ce mélange est introduit dans un récipient métallique dont 1/3 en volume est occupé par la solution, 1/3 par des billes d'acier d'un diamètre de 6,34 mm et 1/3 du volume est libre. La dispersion est obtenue par HEBM, pendant 30 minutes, à 25°C.

La solution est épandue sur un collecteur de courant en aluminium par mise en œuvre de la méthode du Doctor Blade. L'électrode est séchée sous vide pendant 24 heures, L'électrode obtenue présente une épaisseur de 52 micromètres. La cathode est lisse, elle ne contient aucun défaut et elle a une très bonne capacité qui est de 5,6 $mAh/cm^2$. La porosité de la cathode est évaluée à 8 %. Ceci qui confirme le gain technologique par la production des belles cathodes plus capacitives, homogènes et en réduisant la quantité de solvant. Le pourcentage

d'oxyde dans la cathode est augmenté de 18 % grâce à la bonne dispersion du carbone Denka et à la bonne mouillabilité du polymère 4B (Elexcel® TA 210).

Exemple 5 – cobroyé avec carbone Denka™ et polymère EG 2500

7,3 grammes de particules de $LiV_3O_8$ d'une taille moyenne de 2 µm et 0,375 grammes de particules de carbone Denka™ d'une taille moyenne de 35 nanomètres sont mélangés à sec par mécanofusion pendant 45 minutes. Le cobroyé $LiV_3O_8$-carbon ainsi obtenu est mélangé avec 3,23 grammes de polymère EG2500 et 0,70 gramme de particules de LiTFSI, auxquels on ajoute 29,4 ml d'acétonitrile; ce mélange est introduit dans un récipient métallique dont 1/3 en volume est occupé par la solution, 1/3 par des billes d'acier d'un diamètre de 6,34 mm et 1/3 du volume est libre. La dispersion est obtenue par HEBM, pendant 30 minutes, à 25°C.

La solution est épandue sur un collecteur de courant en aluminium par mise en oeuvre de la méthode du Doctor Blade. L'électrode est séchée sous vide pendant 24 heures. L'électrode ainsi obtenue présente une épaisseur de 47,5 micromètres. La cathode est lisse, ne contient aucun défaut et présente cependant une bonne capacité de 5,35 $mAh/cm^2$. La porosité de la cathode est de 3 %.

Exemple 6 – cobroyé $LiFePO_4$ avec carbone Denka™ et polymère

78 grammes de particules de $LiFePO_4$ d'une taille moyenne de 2 µm et 0,45 grammes de particules de carbone Denka™ d'une taille moyenne de 35 nm sont mélangés à sec, par mécanofusion, pendant 45 minutes. Ce cobroyé $LiFePO_4$-carbone est mélangé avec 3,25 grammes du polymère 4B (Elexcel® TA210) et 0,9 gramme de particules de LiTFSI, auxquels on ajoute 45 ml d'acétonitrile; ce mélange est introduit dans un récipient métallique dont 1/3 en volume est rempli par la solution de ce mélange, 1/3 de billes d'acier d'un diamètre de 6,34 mm et 1/3 du volume reste libre. L'enrobage est obtenu par HEBM, pendant 30 minutes à 25°C.

La solution est épandue sur un collecteur de courant en aluminium, par mise en œuvre de la méthode du Doctor Blade, l'électrode $LiFePO_4$-4B est séchée sous vide pendant 24 heures, l'électrode a une épaisseur de 45 micromètres, avec une capacité de 4,57 $mAh/cm^2$. La porosité de la cathode est de 7 %.

Les Figures 3A et 3B sont des vues au microscope électronique à balayage (MEB) du conducteur électronique ($M_1$), le carbone Denka™, utilisé dans les exemples 2-6.

Les Figures 4A et 4B sont des vues au microscope électronique à balayage (MEB) de particules du conducteur électronique ($M_1$) avec détermination de la taille des particules.

La Figure 7 est une vue au microscope électronique à balayage d'un mélange, selon l'exemple 2, d'un cobroyé à sec de $LiV_3O_8$ avec du carbone Denka™ obtenu à sec par mécanofusion.

De manière conclusive, la préparation d'électrodes à partir de mélanges de particules de l'invention présente un gain économique et environnemental important. Ainsi à titre d'exemple, dans le cas de l'utilisation d'un carbone de type Denka black™ pressé à 50-100%, ce carbone est choisi dans la gamme des produits de noir d'acétylène, la quantité du solvant nécessaire pour faire des solutions pâteuses de "coating" est réduite par un facteur de 15%, comparativement à un carbone conducteur standard de type Ketjen™ de la compagnie (Akzo Nobel). De plus, il faut considérer les coûts de recyclage des solvants utilisés.

Par contre, lors de la préparation des électrodes à partir d'un mélange cobroyé et en utilisant le noir de Shawinigan, avec une conduction électronique acceptable, il faut augmenter le taux de ce dernier dans le mélange de l'invention et par rapport au matériau actif, à une valeur au moins double du carbone Denka™.

Un autre aspect économique consiste à augmenter le pourcentage du matériau actif dans la composition dans l'électrode jusqu'à 20 %, ce qui fait augmenter le contenu énergétique de la batterie polymère.

Grâce à la sélection d'un matériau de conduction, i.e. d'un noir de carbone, avec des caractéristiques de porosité et de surface spécifique particulière, ainsi que par la sélection d'un type particulier de polymères, i.e. de polymères à 4 branches, des épandages peuvent être réalisés avec un taux de matériau actif plus élevé. Et ainsi le contenu énergique peut augmenter jusqu'à 25-30 %.

Les électrodes des piles à combustion nécessitent des électrodes plus épaisses. L'utilisation des mélanges de particules, notamment ceux contenant des carbones ayant des caractéristiques particulières et des mélanges polymères de l'invention, dans les piles à combustion, améliore sensiblement les performances et réduit le coût de ces systèmes électrochimiques.

Bien que la présente invention ait été décrite à l'aide de mises en œuvre spécifiques, il est entendu que plusieurs variations et modifications peuvent se greffer auxdites mises en œuvre, et la présente invention vise à couvrir de telles modifications, usages ou adaptations de la présente invention suivant en général, les principes de l'invention et incluant toute variation de la présente divulgation qui deviendra connue ou conventionnelle dans le champ d'activité dans lequel se retrouve la présente invention, et qui peut s'appliquer aux éléments essentiels mentionnés ci-haut.

# REVENDICATIONS

1. Matériau constitué par au moins un mélange de particules dispersé dans au moins un polymère, caractérisé en ce que :

a) le mélange de particules est constitué par des particules ayant une distribution granulométrique d50 comprise entre 0,1 et 50 µm, lesdites particules étant constituées par un support à base d'au moins un matériau actif $M_1$ de taille moyenne $T_1$ et de surface spécifique $S_1$ sur lequel sont attachées, par des liaisons physiques et/ou chimiques, des particules d'au moins un matériau conducteur électronique $M_2$ de taille moyenne $T_2$ et de surface spécifique $S_2$, ledit mélange de particules étant tel que :

- le rapport des tailles moyennes $T_1/T_2$ est compris entre 5 et 10000;
- le rapport des surfaces spécifiques $S_1/S_2$ est compris entre 1/300 et 1/2; et
- les quantités respectives de matériau actif $M_1$ et de matériau conducteur $M_2$ sont telles que $1\% \leq M_2/(M_1 + M_2) \leq 15\%$;

b) la quantité de polymère représente de 10 à 50% de la quantité totale de matériau conducteur et de matériau actif.

2. Matériau selon la revendication 1, dans lequel les particules du matériau actif $M_1$ sont recouvertes pour 1 à 50% de leur surface par le matériau conducteur électronique $M_2$.

3. Matériau selon la revendication 1 ou 2, dans lequel le matériau de conduction est un carbone, présentant au moins une des caractéristiques suivantes :

- une surface spécifique qui est inférieure à 200 $m^2/g$;
- une très faible nanoporosité, mesurée selon la méthode MET (Microscope à Transmission Électronique);
- une absorption d'huile, mesurée selon la méthode Iodine Absorption, qui est inférieure à 200 mg/g; et
- une résistivité inférieure à 0,2 Ω.cm.

4. Matériau selon la revendication 3, dans lequel le matériau de conduction présente une résistivité comprise entre 0,03 et 0,2 Ω.cm.

5. Matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lequel le matériau de conduction présente une surface spécifique qui est comprise entre 20 et 100 $m^2/g$.

6. Matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans lequel le matériau de conduction est caractérisé par un degré de fluidité, mesuré selon la méthode de mesure de l'angle de repos et de la compressibilité (Powder tester, Hosokawa) qui est supérieure à 65, ledit matériau étant obtenu en surpoudrant la surface des particules ($M_1$) avec du carbone choisi dans le groupe constitué par les noirs d'acétylène.

7. Matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans lequel le matériau de conduction est caractérisé par une faible absorption d'huile, qui est mesurée selon la méthode ASTM D-2414.

8. Matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, qui est homogène et dans lequel les particules du matériau de conduction présentes constituent un mélange homogène et caractérisé par une distribution monodispersée dont le pic est compris entre 1 nm et 100 nm.

9. Matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, dans lequel le matériau actif présente une surface spécifique supérieure à 0,1 $m^2/g$.

10. Matériau selon la revendication 9, dans lequel le matériau actif présente une surface spécifique comprise entre 1 et 10 $m^2/g$.

11. Matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que le matériau de conduction est du noir de carbone de type Denka Black™.

12. Matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que le matériau actif présent dans le mélange est choisi dans le groupe constitué par :

a) les oxydes de métaux de transition ;

b) les phosphates de transition;

c) les silicates des métaux de transition; et

d) un mélange d'au moins deux entités chimiques définies dans les points a) à c) précédents.

13. Matériau selon la revendication 12, dans lequel les oxydes sont choisis dans le groupe constitué par $LiV_3O_8$, $LiV_6O_{13}$, $V_6O_{13}$, $LiV_2O_5$, $V_2O_5$, $V_2O_5$ lithié, $LiMn_2O_4$, et $LiCoO_2$.

14. Matériau selon la revendication 12, dans lequel les phosphates sont choisis dans le groupe constitué par $LiFePO_4$ et $LiMn_xFe_{(1-x)}PO_4$ ($x \leq 1$).

15. Matériau selon la revendication 12, dans lequel les silicates sont choisis dans le groupe constitué par $Li_2FeSiO_4$ et $Li_2GeSiO_4$.

16. Matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 15, comprenant plus d'un matériau de conduction.

17. Matériau selon la revendication 16, dans lequel au moins un des matériaux de conduction est choisi dans le groupe constitué par les noirs de carbone, les graphites, les fibres de carbone, et les mélanges d'au moins deux de ces derniers.

18. Matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 17, dans lequel le polymère est choisi parmi les polymères à 3 branches, les polymères de type P70, les polymères à 4 branches de type Elexcel® commercialisé par la société DKS-Japon, les polymères de type EG, et/ou leurs mélanges, ainsi que dans le groupe des polymères salés correspondants.

19. Procédé de préparation d'un matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 18, comprenant les étapes suivantes :

a) préparation d'un mélange par cobroyage dans un rapport massique $1 \leq M_2/(M_1 + M_2) \leq 15\%$ d'un matériau actif ($M_1$), ayant une surface spécifique $S_1$; et d'un matériau de conduction électronique ($M_2$), ayant une surface spécifique $S_2$ avec $1 \leq S_2/S_1 \leq 200$; ledit mélange étant homogène, avec un nombre d'agglomérats représentant moins de 20% de la masse totale du mélange, et le rapport de la taille des particules $T_2/T_1$ variant entre 1 et 0,001; et

b) dispersion du cobroyé dans une solution de polymère, ladite solution polymère comprenant un ou plusieurs polymères et au moins un solvant organique choisi parmi les solvants non polaires aliphatiques ou cycloaliphatiques.

20. Procédé de préparation selon la revendication 19, dans lequel la solution de polymère contient de 5 à 35% de polymère et de 65 à 95% de solvant ou 50% de polymère et 50% de solvant.

21. Procédé de préparation selon la revendication 19 ou 20, caractérisé en ce que le cobroyage s'effectue à sec.

22. Procédé selon l'une quelconque des revendications 19 à 21, dans lequel le cobroyage est réalisé à une température comprise entre 0 et 60°C, et avec un apport énergétique compris entre 0,1 kWh et 1,5 kWh par kg de poudre.

23. Procédé selon l'une quelconque des revendications 19 à 22, dans lequel le cobroyage s'effectue en présence d'un gaz choisi dans le groupe des gaz inertes.

24. Procédé selon la revendication 23, dans lequel le gaz inerte est choisi dans le groupe constitué par l'argon, l'azote et les mélanges de ces derniers.

25. Procédé selon l'une quelconque des revendications 19 à 24, dans lequel le cobroyage s'effectue pendant un période de temps variant de 5 à 180 minutes.

25. Procédé selon l'une quelconque des revendications 19 à 24, dans lequel le cobroyage s'effectue pendant un période de temps variant de 5 à 180 minutes.

26. Procédé selon la revendication 22, caractérisé en ce que le cobroyé est préparé en deux étapes qui sont une étape de désagglomération et d'homogénéisation du matériau actif et une étape d'ajout du conducteur électronique et d'homogénéisation du mélange cobroyé.

27. Procédé selon l'une quelconque des revendications 19 à 26, caractérisé en ce que le mélange cobroyé est mélangé avec la solution de polymère pour aboutir à un mélange d'épandage ayant une viscosité comprise entre 0,3 et 3,5 Pa/sec.

28. Matériau obtenu par la mise en œuvre d'un procédé défini dans l'une quelconque des revendications 19 à 27.

29. Utilisation du matériau défini dans l'une quelconque des revendications 1 à 18 et 28, comme mélange d'épandage dans la fabrication de cathodes ou dans les peintures, ou comme revêtement de bandes magnétiques.

30. Utilisation du matériau, selon la revendication 29, dans une batterie liquide et/ou dans une batterie polymère, ou gel ou tout polymère.

31. Utilisation du matériau défini dans l'une quelconque des revendications 1 à 18 et 28, comme matériau constitutif pour au moins 15% du revêtement d'électrode.

32. Système électrochimique incorporant dans au moins un de ses éléments constitutifs, un matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 18, ou tel qu'obtenu par mise en œuvre d'un procédé défini dans l'une quelconque des revendications 19 à 27.

33. Système électrochimique selon la revendication 32, de type batterie.

34. Système électrochimique selon la revendication 32, de type pile à combustible.

35. Système électrochimique selon la revendication 32, de type batterie liquide.

36. Système électrochimique selon la revendication 34, de type batterie polymère ou de type ACEP (Accumulateur à Électrolyte Polymère) pour un mélange polymère sec.

37. Électrode comportant au moins un matériau tel que défini dans l'une quelconque des revendications 1 à 18 et 28, et au moins une des caractéristiques suivantes :

- nombre d'agglomérats par $cm^2$ réduit d'au moins 25%, par rapport aux électrodes à base de noir de Ketjen™;
- une capacité variable entre 1 $mAh/cm^2$ à 10 $mAh/cm^2$;
- une porosité inférieure à 20%; et
- une résistance ohmique comprise entre 5 et 50 $ohm/cm^2$.

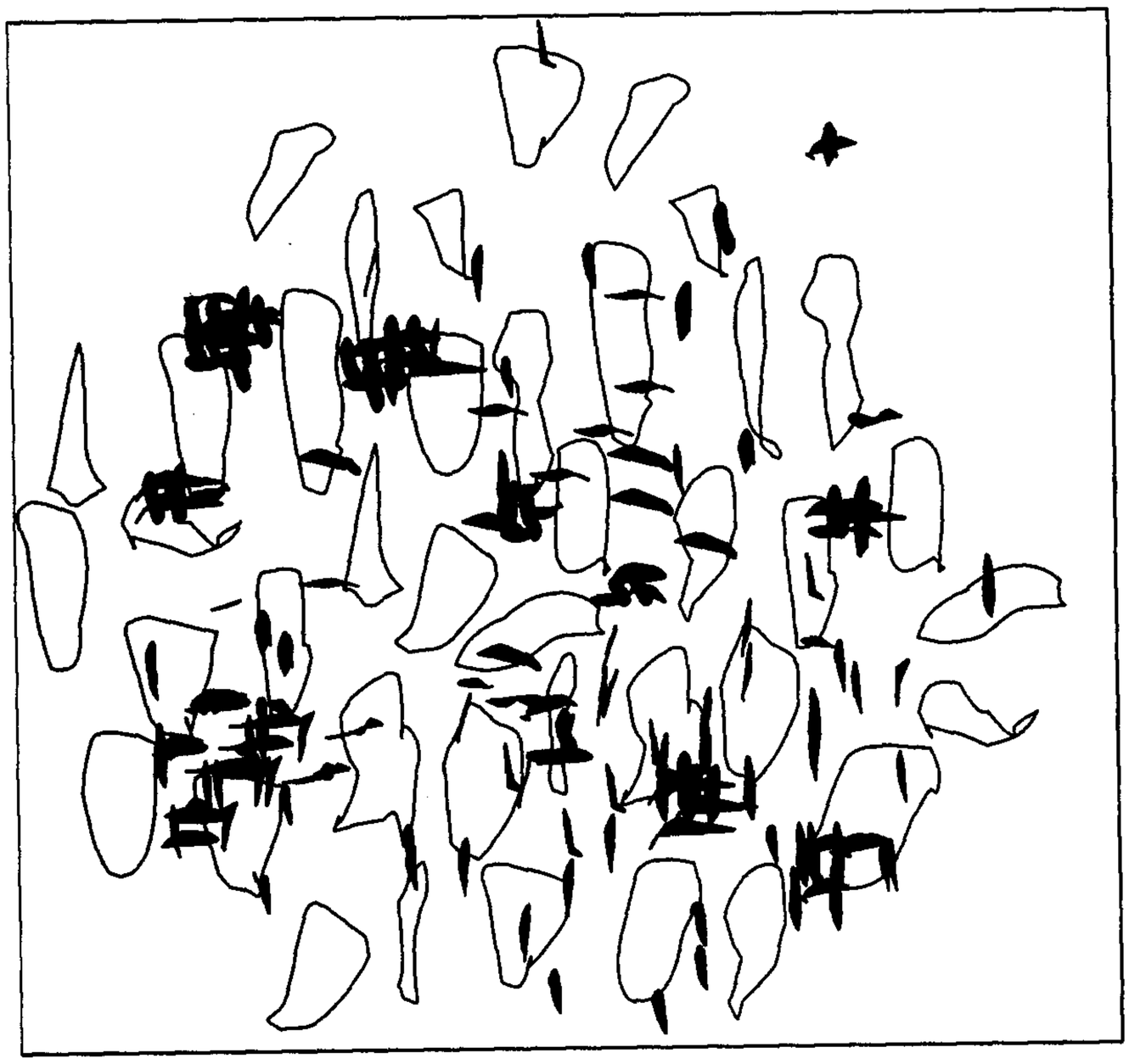



FIG. 1B

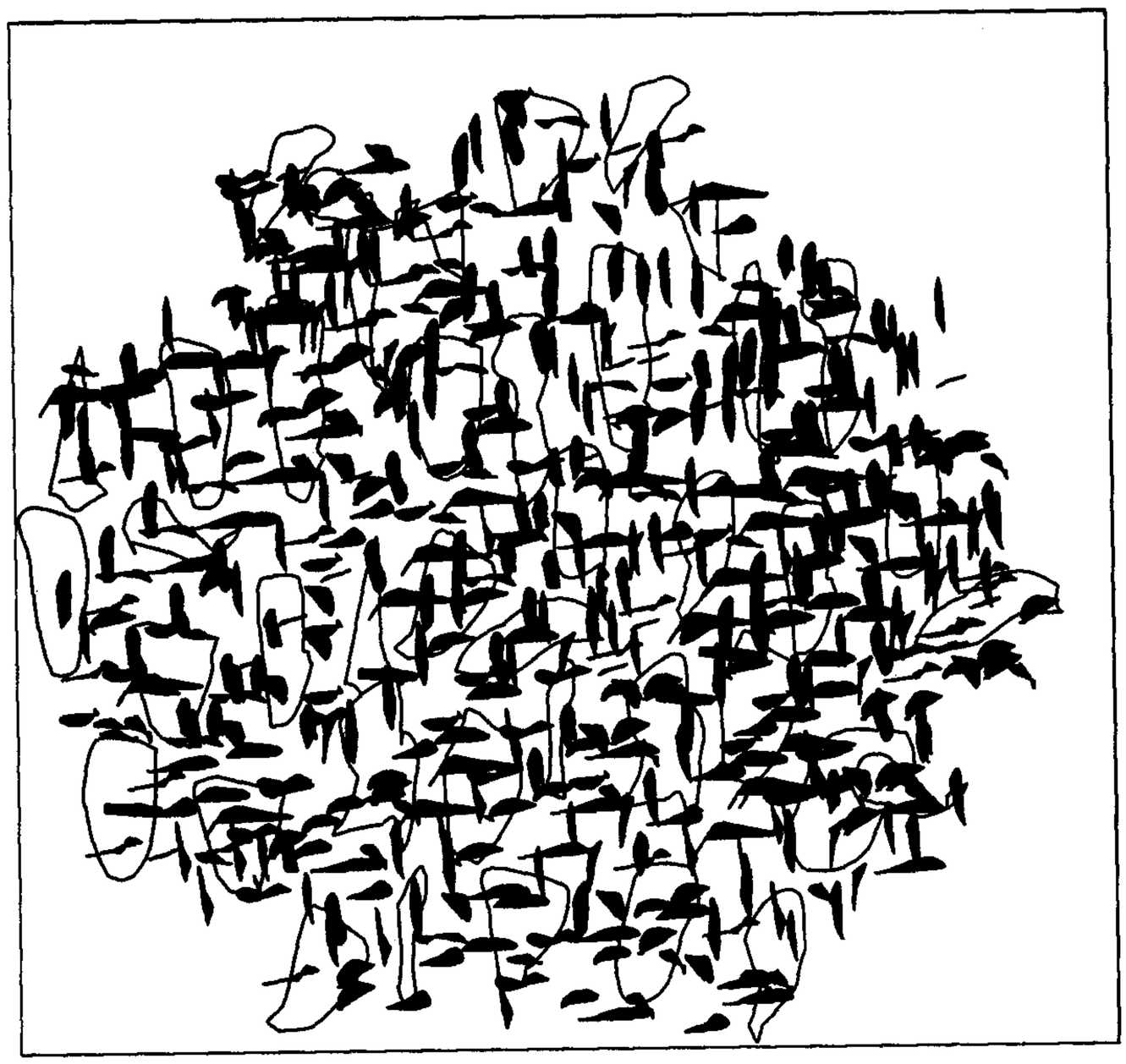



FIG. 1A

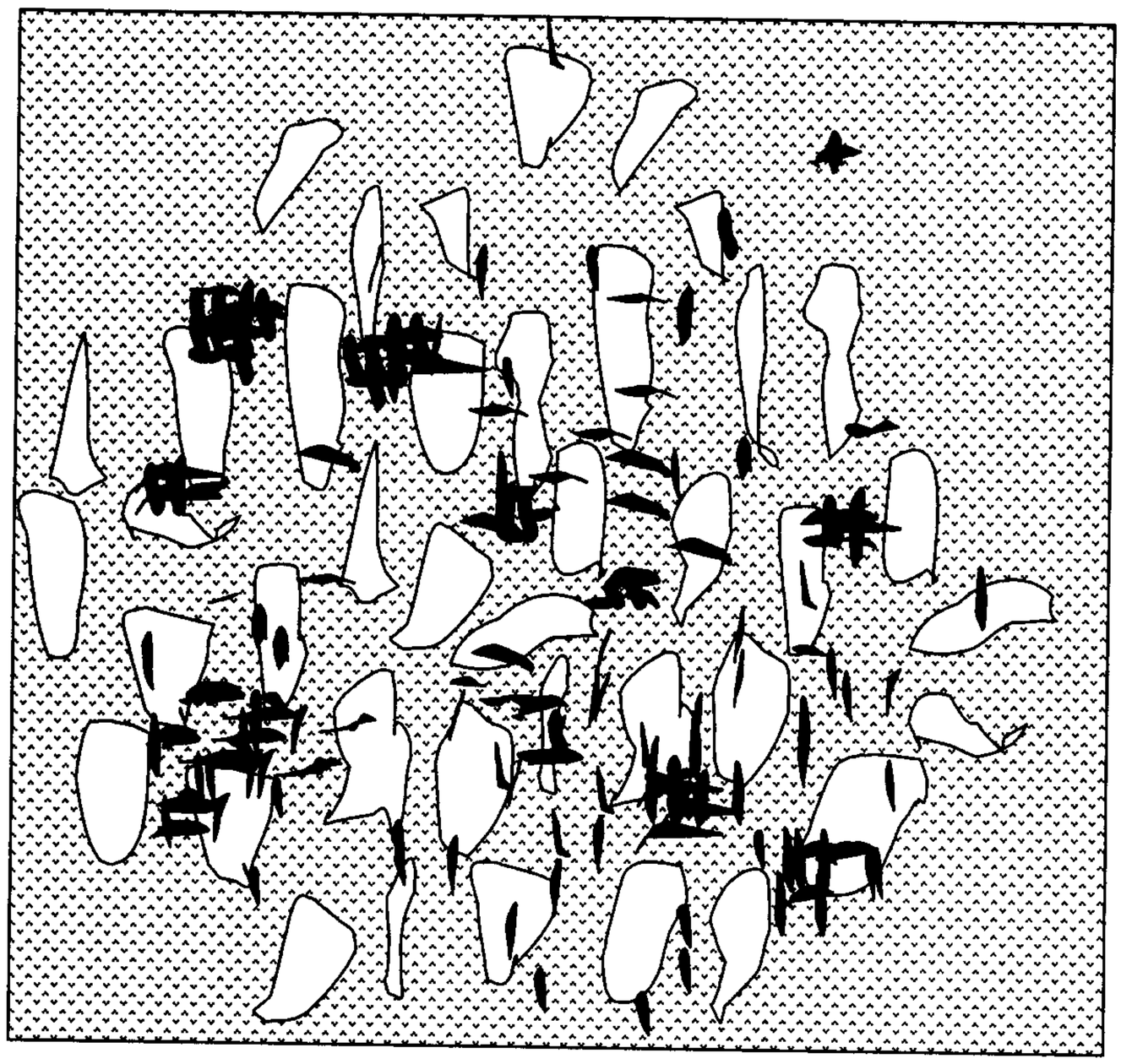

Agglomérat
Polymère

FIG. 2B


Matériau actif
Conducteur électronique

FIG. 2A

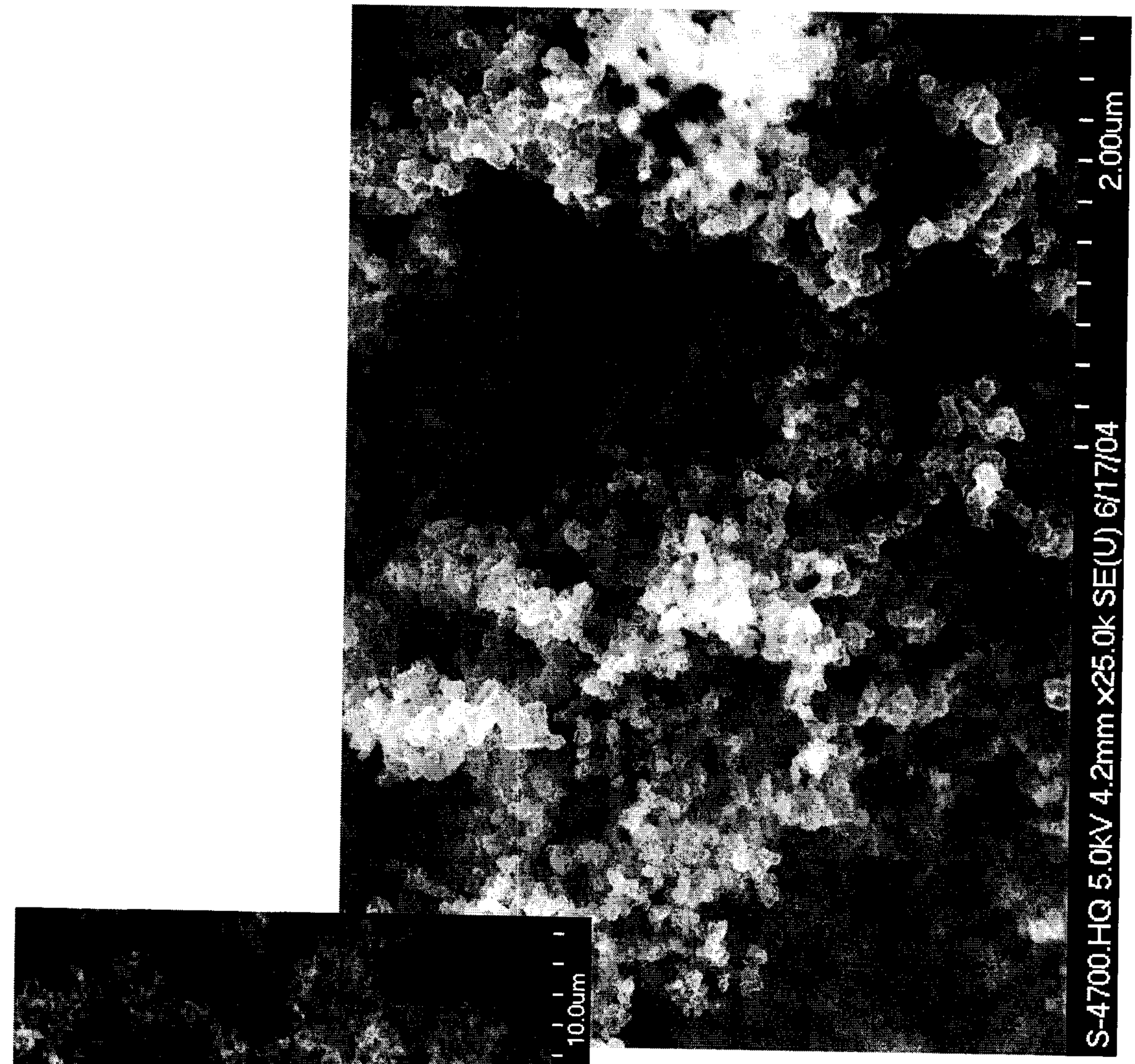

2.00um
S-4700.HQ 5.0kV 4.2mm x25.0k SE(U) 6/17/04
10.0um
S-4700.HQ 5.0kV 4.7mm x5.00k SE(U) 7/5/04

FIG. 3B

FIG. 3A

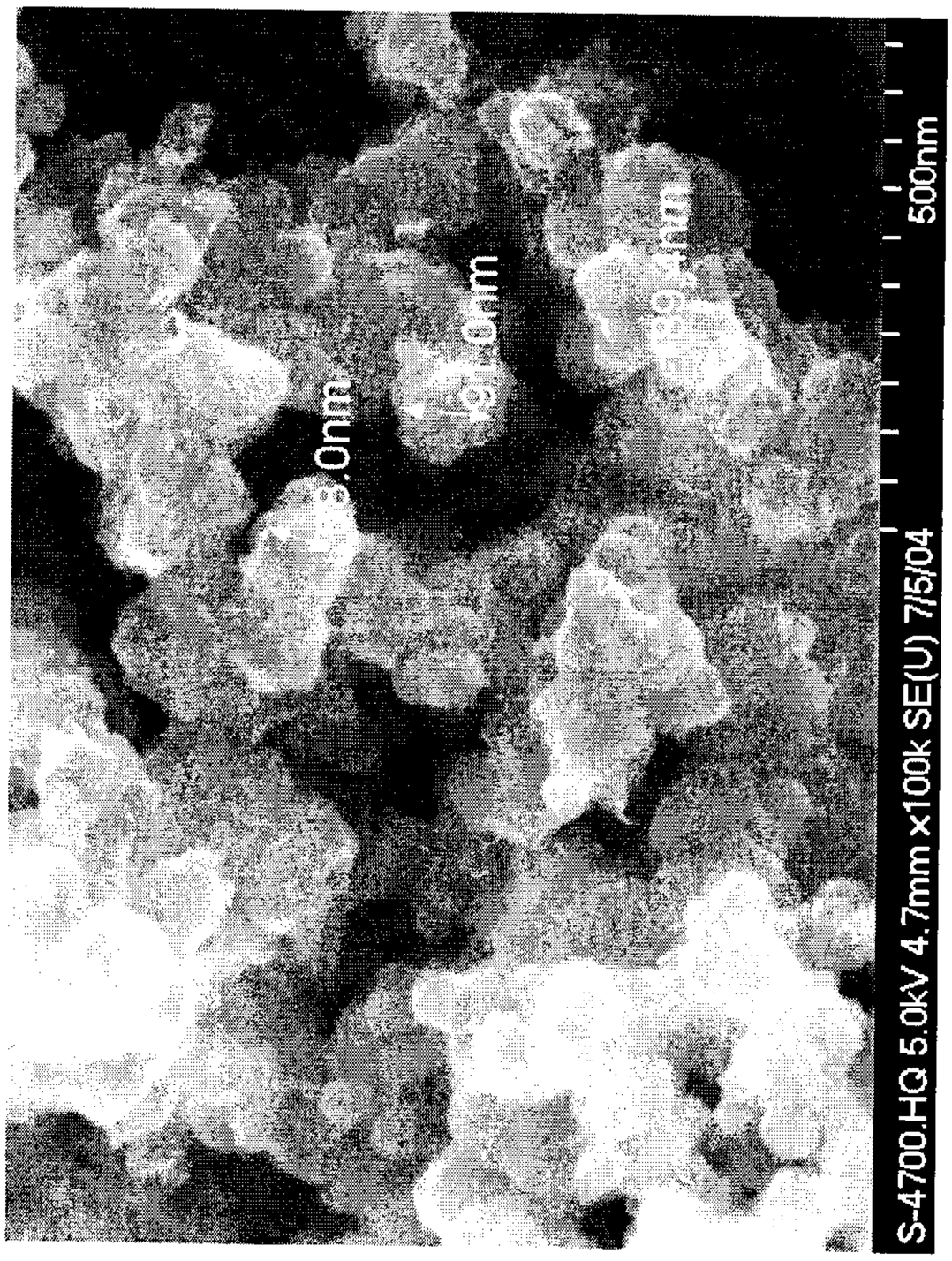

500nm
36.4nm
6.7nm
S-4700.HQ 5.0kV 4.7mm x100k SE(U) 7/5/04

FIG. 4B

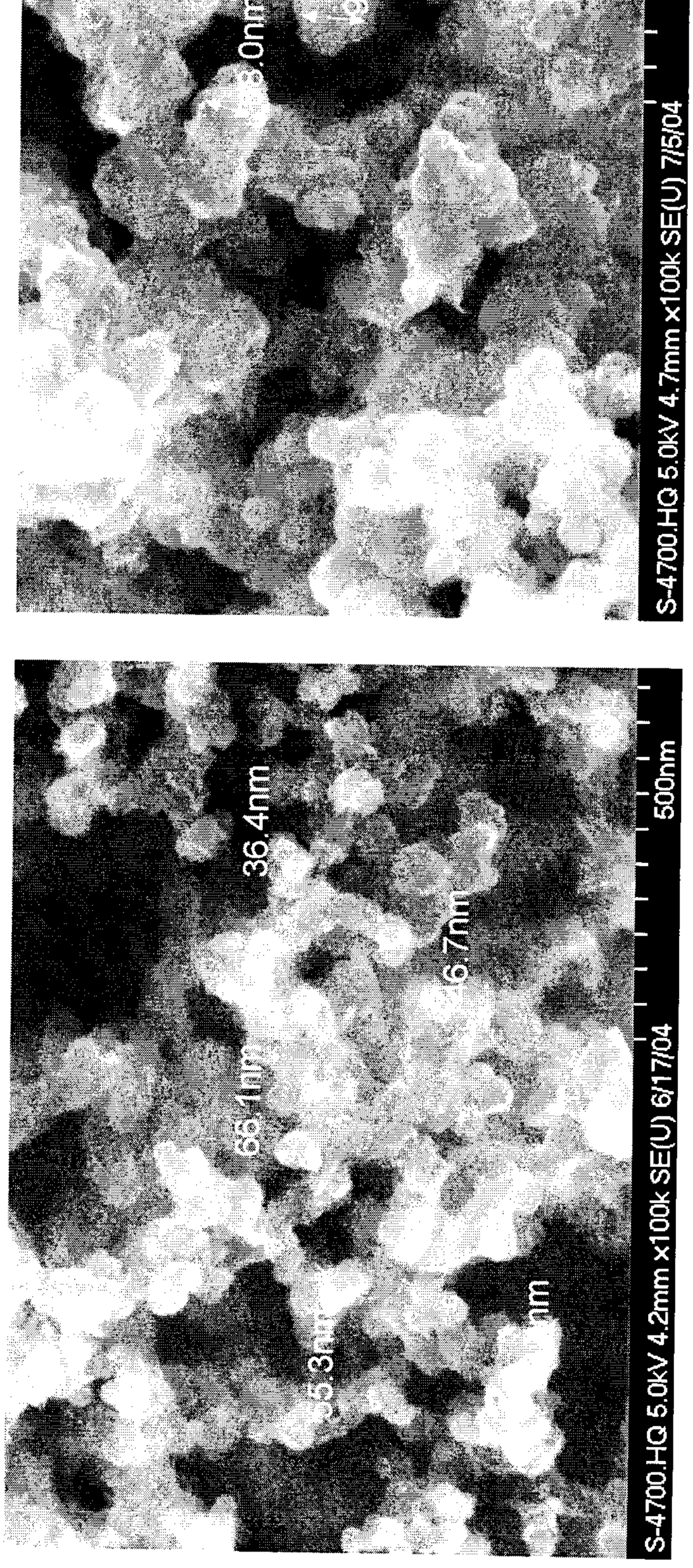

500nm
36.4nm
6.7nm
S-4700.HQ 5.0kV 4.2mm x100k SE(U) 6/17/04

FIG. 4A

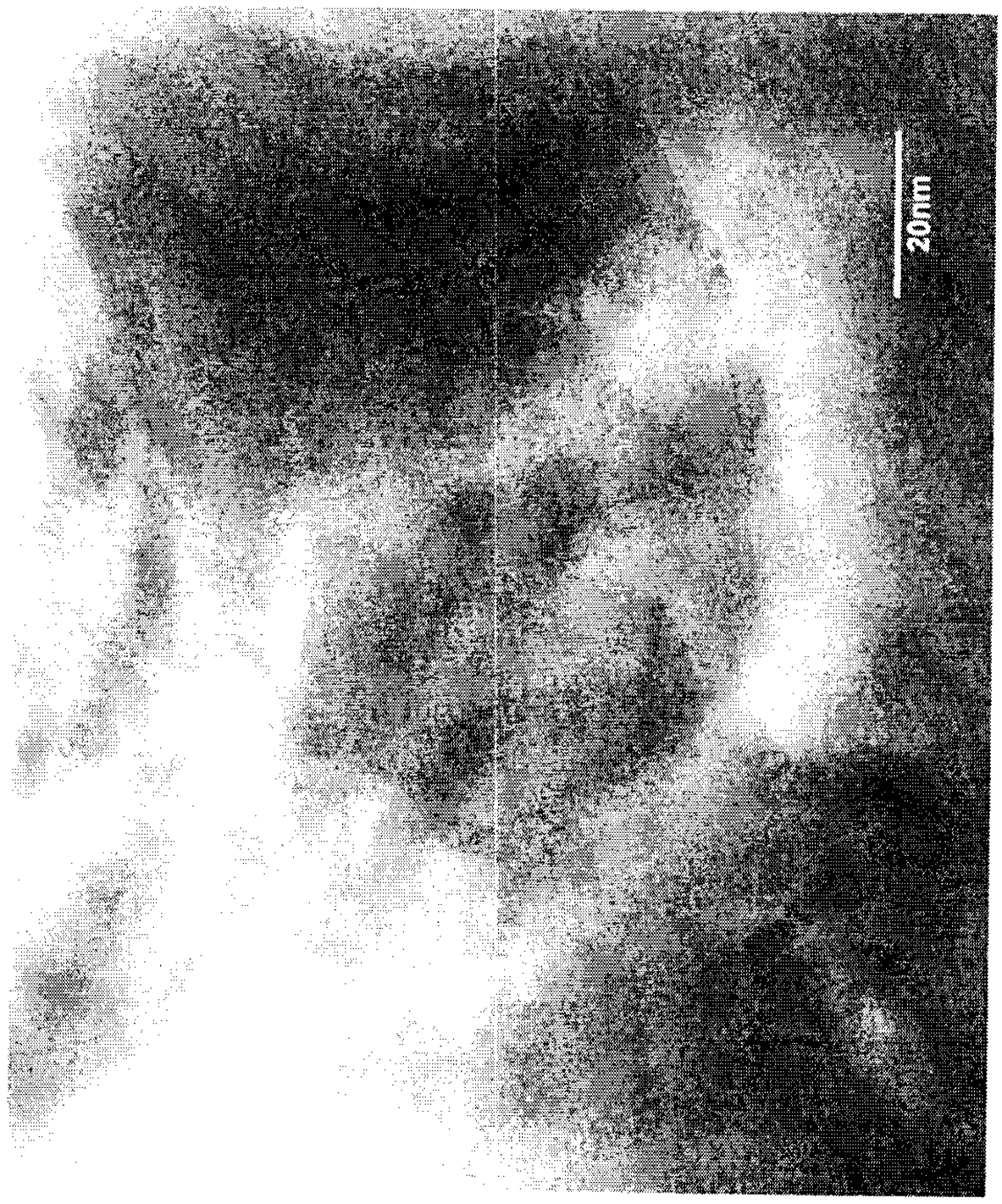



FIG. 5B

FIG. 5A

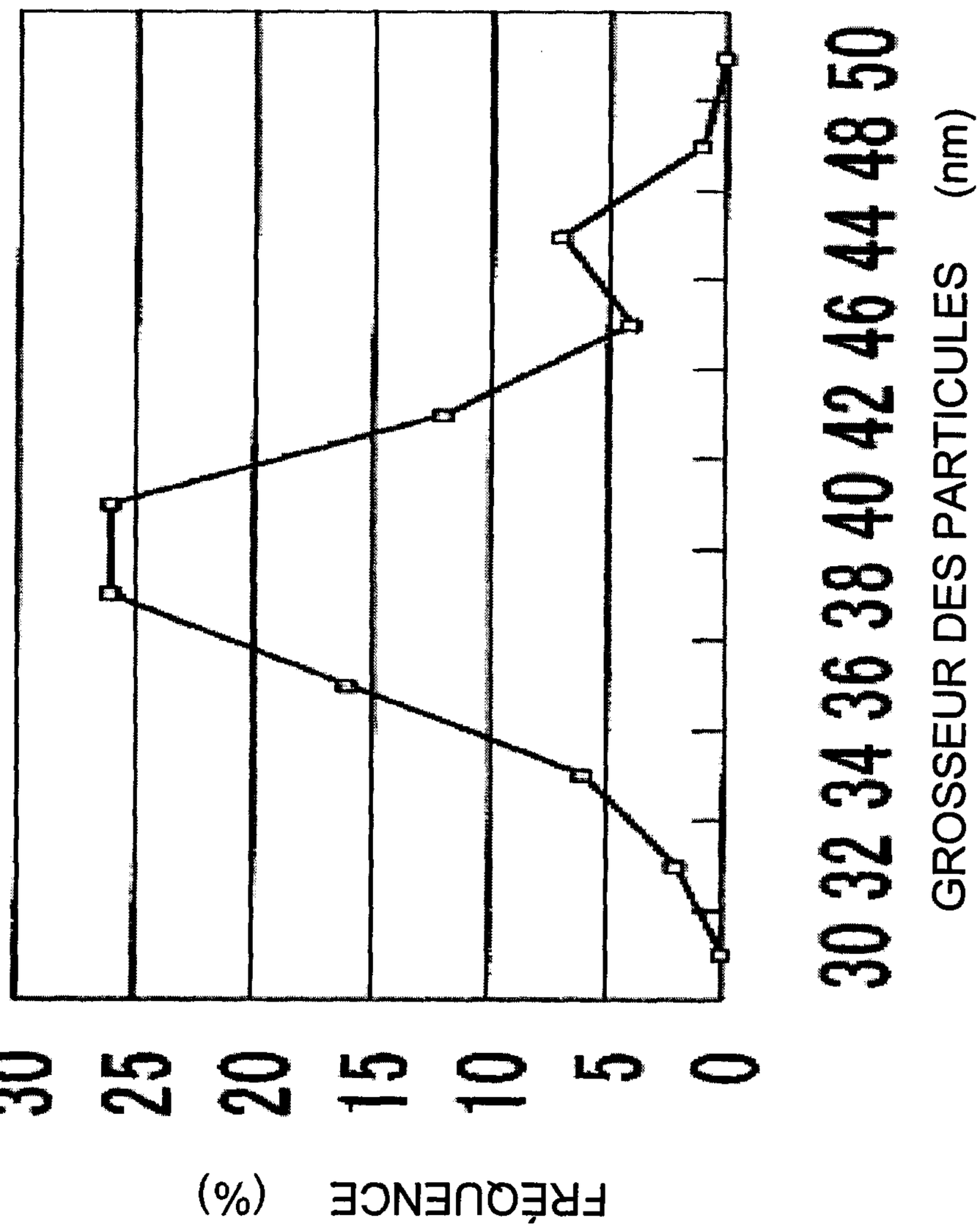
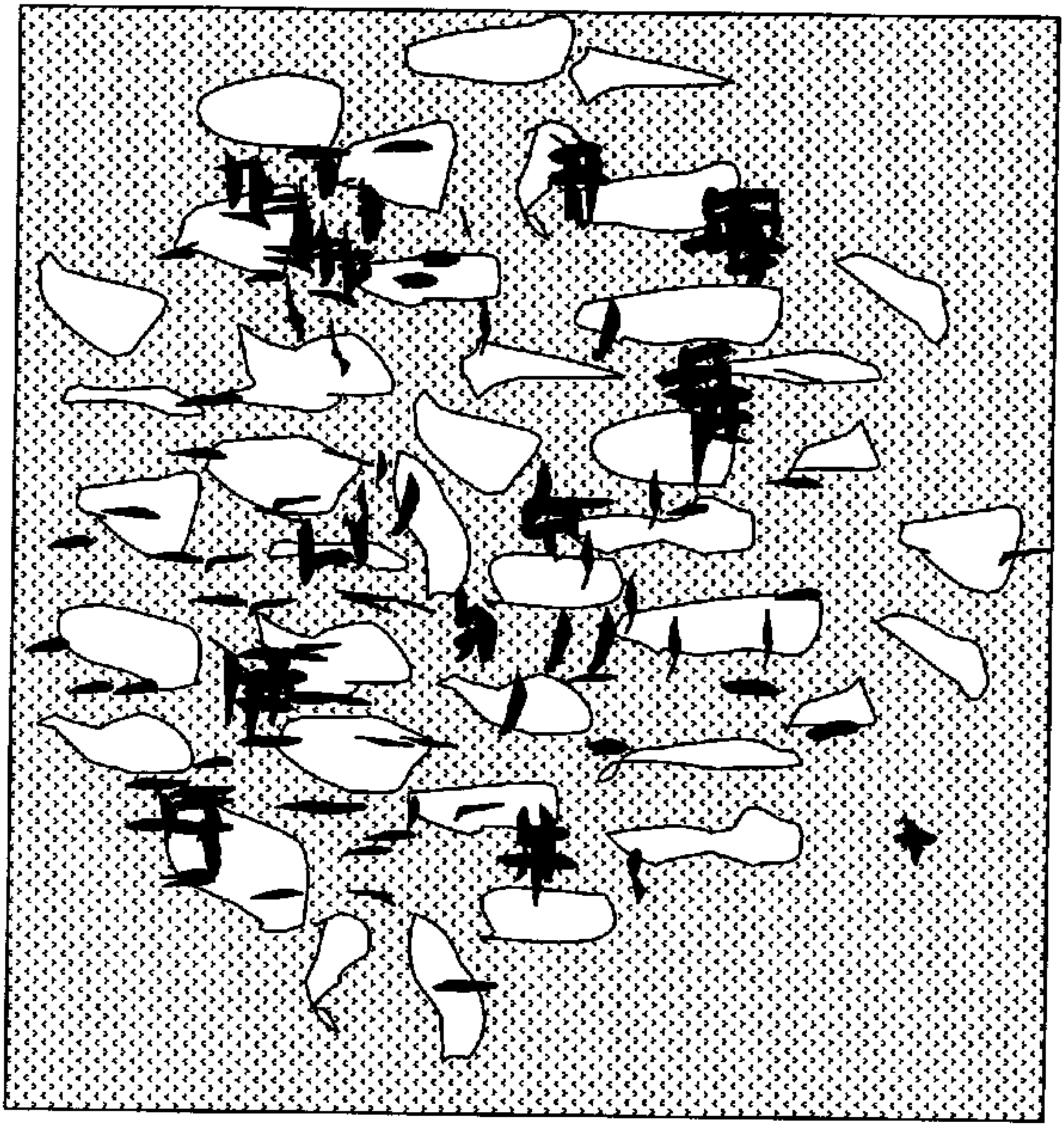

FRÉQUENCE (%)
30
25
20
15
10
5
0
GROSSEUR DES PARTICULES (nm)
30 32 34 36 38 40 42 46 44 48 50

FIG. 6

FIG. 7



Agglomérat

Polymère