

⑫ **BREVET D'INVENTION** **B1**

⑤④ COMPOSITION DE MATIERES ACTIVES D'ELECTRODE A BASE DE PHOSPHATE LITHIE.

②② Date de dépôt : 23.05.23.

③③ Priorité :

⑥③ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

⑦① Demandeur(s) : *SAFT Société par actions simplifiée
à associé unique* — FR.

④③ Date de mise à la disposition du public
de la demande : 29.11.24 Bulletin 24/48.

④⑤ Date de la mise à disposition du public du
brevet d'invention : 02.05.25 Bulletin 25/18.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche :

Se reporter à la fin du présent fascicule

⑦② Inventeur(s) : MARBAIX Julien, LAVAUD Céline,
JAMMET Rodolphe et SIMON Bernard.

⑦③ Titulaire(s) : *SAFT Société par actions simplifiée à
associé unique.*

⑦④ Mandataire(s) : Lavoix.



Description

Titre de l'invention : COMPOSITION DE MATIERES ACTIVES D'ELECTRODE A BASE DE PHOSPHATE LITHIE

- [0001] La présente invention concerne le domaine du stockage de l'énergie et les batteries au lithium en particulier. Plus précisément, la présente demande concerne les compositions de matière active destinées aux électrodes positives, et les formulations d'encre les contenant que l'on enduit sur les collecteurs de courant pour fabriquer ces cathodes.
- [0002] L'invention est particulièrement utile dans le domaine des éléments électrochimiques rechargeables de type lithium-ion (Li-ion).
- [0003] Les électrodes, notamment positives sont constituées d'un collecteur de courant en métal sur lequel est enduite une composition de matière active et d'additifs tels que liant(s), dispersant(s), élément(s) conducteur(s), etc...
- [0004] Les électrodes sont préparées à partir d'une encre comprenant la composition, généralement formulée en milieu solvant organique, enduite sur un collecteur de courant, dont le solvant est évaporé, avant calandrage de façon à ajuster l'épaisseur de la couche d'encre sur le collecteur.
- [0005] Les phosphates lithiés de manganèse et de fer de formule $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y-z}\text{Fe}_y\text{M}_z\text{PO}_4$ (LMFP) avec $0,8 \leq x \leq 1,2$; $1-y-z > 0,5$; $0,05 \leq y < 0,5$ et $0 \leq z \leq 0,2$ sont connus pour leur utilisation comme matière active cathodique d'éléments lithium-ion. Ces phosphates contiennent du manganèse, du fer et un ou plusieurs éléments substituants symbolisés par le symbole M. Ces composés sont connus pour offrir une sécurité d'utilisation supérieure en raison du fait que les phosphates lithiés de métaux de transition sont stables à température élevée.
- [0006] Le mélange d'un phosphate lithié avec un oxyde lithié de nickel a été proposée.
- [0007] Le nickel de l'oxyde lithié peut être associé à du manganèse, du cobalt, et éventuellement un ou plusieurs éléments chimiques (oxyde de type NMC), ou peut être associé à du cobalt, de l'aluminium et éventuellement un ou plusieurs éléments chimiques (oxyde de type NCA). Le mélange d'un phosphate lithié et d'un oxyde lithié de nickel permet un meilleur contrôle de charge ainsi qu'un gain d'énergie sans détériorer significativement la sécurité.
- [0008] Ainsi, des électrodes positives à base de matière active constituée d'un mélange de phosphate lithié de manganèse et de fer (LMFP) et d'oxyde de nickel lithié type NMC et/ou NCA ont été décrites.
- [0009] FR 3 115 633 décrit de telles compositions d'encre, présentant cependant de faibles teneurs en oxyde lamellaire. De plus, la nature des liants n'est pas précisée. Les

- électrodes décrites comportent un collecteur de courant dont la surface a été décapée.
- [0010] FR 3 122 286 décrit une formulation d'encre. Cependant celle-ci est constituée d'un solvant organique. De fait, la composition effectivement décrite ne peut contenir de liant de type aqueux exclusivement.
- [0011] Ainsi, les encres sont typiquement formulées dans un solvant organique tel que la N-méthyl-2-pyrrolidone (NMP), avec un ou plusieurs liants convenant à des milieux solvants organiques, tels que le polyfluorure de vinylidène (PVDF) sous forme de poudre qui se dissout dans un solvant organique.
- [0012] Cependant, pour des raisons de sécurité et de santé, on cherche à éviter l'emploi de solvants organiques. A ce titre, des réglementations telles que le règlement de l'Union Européenne relatif à l'enregistrement, l'évaluation et l'autorisation des substances chimiques (REACH), sont susceptibles de restreindre l'utilisation de certaines substances (comme le solvant N-méthyl-2-pyrrolidone par exemple). La maîtrise des coûts incite également à remplacer ces solvants.
- [0013] Des formulations d'encre aqueuses ont donc ainsi été proposées.
- [0014] WO 2015/036882 concerne les encres formulées en milieu aqueux, pour les électrodes positives et adresse le problème de la corrosion de la cathode par l'eau. L'enrobage de particules de matière active par un polymère est proposé.
- [0015] Toutefois, cette technologie d'enrobage de particules peut induire une diminution des conductivités électronique et ionique de l'électrode, pénalisant de ce fait les performances de la cellule. De plus, ce document ne concerne pas la problématique liée à la corrosion qui apparaît pour les mélanges de matière actives avec des oxydes lithiés à fort taux de nickel. En tout état de cause, il ne décrit pas un mélange de matières actives incluant un phosphate lithié de fer ou de manganèse et de fer en formulation aqueuse.
- [0016] Il reste donc à fournir des formulations d'encre aqueuses alternatives dénuées de ces inconvénients.
- [0017] Un but de l'invention est alors de proposer une composition de matière active compatible avec une formulation aqueuse d'encre, selon un procédé sans solvant organique.
- [0018] Un autre but est également de prévenir la corrosion du collecteur dans le cas d'une formulation aqueuse d'une composition de matière active cathodique comprenant un oxyde lithié de nickel à fort taux de nickel.
- [0019] Plus particulièrement, l'invention propose une électrode positive pour générateur électrochimique de type lithium-ion qui présente à la fois une sécurité accrue lors de l'utilisation et une capacité massique élevée, en utilisant une matière active cathodique avec une formulation n'impliquant pas l'utilisation de solvant organique pour sa préparation, en particulier n'impliquant pas l'utilisation de N-méthyl-2-pyrrolidone

(NMP).

- [0020] A cet effet, l'invention a pour objet une électrode comprenant :
- [0021] - un feuillard métallique recouvert sur au moins une de ses faces par un revêtement anti-corrosion; et
- [0022] - une composition de matières actives comprenant :
- [0023] à titre de matières électrochimiquement actives, un mélange de :
- [0024] • au moins un composé de type phosphate lithié de manganèse et de fer (LMFP) répondant à la formule $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y-z}\text{Fe}_y\text{M}_z\text{PO}_4$
- [0025] dans laquelle
- [0026] M est choisi dans le groupe consistant en B, Mg, Al, Si, Ca, Ti, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb et Mo,
- [0027] $0,8 \leq x \leq 1,2$;
- [0028] $0,5 \leq 1-y-z < 1$;
- [0029] $0,05 \leq y \leq 0,5$;
- [0030] $0 \leq z \leq 0,2$; et
- [0031] • au moins un composé de type oxyde de nickel lithié choisi parmi :
- [0032] i) les oxydes lithiés de nickel, de manganèse et de cobalt (NMC) de formule $\text{Li}_w(\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{M}_t)\text{O}_2$ où $0,9 \leq w \leq 1,1$; $0,4 \leq x$; $0 < y$; $0 < z$; $0 \leq t$; M étant au moins un élément choisi dans le groupe constitué de Al, B, Mg, Si, Ca, Ti, V, Cr, Fe, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, W, Mo, Sr, Ce, Ta, Ga, Nd, Pr et La ; et
- [0033] ii) les oxydes lithiés de nickel, de cobalt et d'aluminium (NCA) de formule $\text{Li}_w(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{M}_t)\text{O}_2$ où $0,9 \leq w \leq 1,1$; $0,6 \leq x$; $0 < y$; $0 < z$; $0 \leq t$; M étant au moins un élément choisi dans le groupe constitué de B, Mg, Si, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, W, Mo, Sr, Ce, Ga, Ta, Nd, Pr et La ; et
- [0034] iii) les mélanges des composés i) et ii) ;
- [0035] et
- [0036] à titre de liant : un ou plusieurs liants choisis parmi les liants polymériques solubles dans l'eau ou les liants dispersables dans l'eau;
- [0037] ladite composition étant enduite sur ledit revêtement anti-corrosion.
- [0038] Selon l'invention, la préparation de la composition de matières actives n'induit pas l'utilisation de solvant organique, notamment de type NMP (N-méthyl-2-pyrrolidone ou 1-méthyl-2-pyrrolidone) classiquement utilisé pour la préparation d'encre. Le N-méthyl-2-pyrrolidone ou 1-méthyl-2-pyrrolidone est un composé faisant partie, d'une part, de la liste des substances soumises à restriction et d'autre part, de la liste des substances extrêmement préoccupantes dans le règlement de l'Union Européenne relatif à l'enregistrement, l'évaluation et l'autorisation des substances chimiques (REACH). D'autre part, pour le composé N-méthyl-2-pyrrolidone, des valeurs limites d'exposition professionnelle ont été établies pour la France et l'Union Européenne

imposant aux entreprises qui utilisent ce composé dans leurs procédés de surveiller en permanence les niveaux d'exposition de leurs employés. Avantageusement, la composition selon l'invention peut être préparée en voie aqueuse, sans avoir recours à de tels solvants, en particulier sans avoir recours à la N-méthyl-2-pyrrolidone.

[0039] Selon un mode de réalisation, l'électrode ne contient pas de NMP.

[0040] L'électrode selon l'invention permet de répondre au problème de corrosion du collecteur de courant, liée principalement à l'augmentation du pH due au taux de nickel contenu dans les matériaux d'oxyde de nickel lithié.

[0041] Elle permet également d'améliorer les performances électrochimiques en réduisant la résistance de contact interfaciale entre les matériaux de type phosphate lithié de manganèse et de fer (LMFP) et le collecteur de courant, entraînant ainsi une diminution de la résistance interne et une augmentation du taux de C. Ainsi, de manière surprenante, la demanderesse a constaté que la formulation aqueuse d'une électrode comprenant à titre de matière active cathodique un oxyde lithié de nickel permettait de diminuer la résistance interne de la cellule. La diminution de résistance interne se traduit d'une part par une augmentation des performances électriques de l'élément lorsque celui-ci est utilisé en charge ou en décharge à un courant (ou régime) élevé, et d'autre part, par un échauffement moins important en cyclage.

[0042] L'électrode selon l'invention favorise en outre une bonne adhésion de la composition de matières actives sur le collecteur de courant en aluminium.

[0043] Le feuillard métallique fait office de collecteur de courant. Ledit feuillard métallique peut être constitué d'aluminium ou d'un alliage comprenant majoritairement de l'aluminium. De façon avantageuse, le feuillard métallique est en aluminium.

[0044] Selon l'invention, ledit feuillard est recouvert sur au moins une de ses faces par un revêtement anti-corrosion.

[0045] On entend par revêtement anti-corrosion, une couche de matériau limitant ou réduisant l'attaque du feuillard par un pH trop acide ou basique susceptible d'affecter l'état de surface, l'intégrité ou les performances du feuillard, telle que la corrosion par piqûres.

[0046] Ledit revêtement anti-corrosion peut également améliorer la conductivité électronique et l'adhésion entre la couche de matières actives enduite et le feuillard.

[0047] Typiquement, ledit revêtement peut être constitué de carbone, graphite, noir de carbone ou titane par exemple. De préférence, ledit revêtement est peu ou pas poreux.

[0048] Selon un mode de réalisation, ledit feuillard est un feuillard d'aluminium revêtu par du carbone. Avantageusement, le revêtement de carbone peut être appliqué sur le collecteur en milieu solvant N-méthyl-2-pyrrolidone/polyfluorure de vinylidène (NMP/PVDF).

[0049] Ledit feuillard peut être recouvert dudit revêtement sur une seule ou chacune de ses

deux faces.

[0050] Typiquement, la composition de matières actives est enduite sur ledit revêtement.

[0051] Le collecteur de courant revêtu peut donc être recouvert sur une ou chacune de ses faces par ladite composition de matières actives.

[0052] On entend par « composition de matières actives » la composition comprenant l'ensemble des composés, y compris les matières électrochimiquement actives qui recouvrent le collecteur de courant sur au moins une de ses faces. Généralement cette composition comprend outre les matières électrochimiquement actives, des matériaux conducteurs électroniques, et des additifs éventuels, tels que liants, etc.

[0053] Ladite composition de matières actives comprend à titre de matières électrochimiquement actives :

[0054] • au moins un composé de type phosphate lithié de manganèse et de fer (LMFP) et

[0055] • au moins un composé de type oxyde de nickel lithié.

[0056] Les composés de type LMFP répondent à la formule

[0057] $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y-z}\text{Fe}_y\text{M}_z\text{PO}_4$

[0058] dans laquelle :

[0059] M est choisi dans le groupe consistant en B, Mg, Al, Si, Ca, Ti, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb et Mo et leurs mélanges,

[0060] $0,8 \leq x \leq 1,2$;

[0061] $0,5 \leq 1-y-z < 1$;

[0062] $0,05 \leq y \leq 0,5$;

[0063] $0 \leq z \leq 0,2$.

[0064] Selon un mode de réalisation, $0,7 \leq 1-y-z \leq 0,9$.

[0065] Selon un autre mode de réalisation, $0,7 \leq 1-y-z \leq 0,85$.

[0066] A titre de matière active de type LMFP, on peut citer par exemple les composés de formule $\text{LiMn}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{PO}_4$, $\text{LiMn}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{PO}_4$, $\text{LiMn}_{2/3}\text{Fe}_{1/3}\text{PO}_4$ et $\text{LiMn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{PO}_4$.

[0067] Les composés de type de type oxyde de nickel lithié sont préférentiellement choisis parmi les oxydes de nickel lithié riches en nickel, de préférence comprenant plus de 60% (rapporté au ratio atomique) de nickel.

[0068] Ainsi, ils sont choisis parmi

[0069] i) les oxydes lithiés de nickel, de manganèse et de cobalt (NMC) ;

[0070] ii) les oxydes lithiés de nickel, de cobalt et d'aluminium (NCA); et

[0071] iii) les mélanges de NMC et de NCA.

[0072] Les composés de type NMC riches en nickel répondent à la formule :

[0073] $\text{Li}_w(\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{M}_t)\text{O}_2$

[0074] Dans laquelle

[0075] $0,9 \leq w \leq 1,1$;

[0076] $0,60 \leq x$;

- [0077] $0 < y$;
- [0078] $0 < z$;
- [0079] $0 \leq t$;
- [0080] M étant au moins un élément choisi dans le groupe constitué de Al, B, Mg, Si, Ca, Ti, V, Cr, Fe, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, W, Mo, Sr, Ce, Ta, Ga, Nd, Pr et La et leurs mélanges.
- [0081] M peut être notamment choisi dans le groupe constitué de Al, B, Mg et leurs mélanges. De préférence, M est Al et $t \leq 0,05$. L'élément de transition majoritaire est de préférence le nickel, préférentiellement $x \geq 0,6$. Une quantité élevée de nickel dans l'oxyde lithié de nickel est préférable car elle fournit une énergie élevée à l'oxyde lithié de nickel.
- [0082] A titre de composé de type oxyde lithié de nickel, de manganèse et de cobalt (NMC), riches en nickel on peut notamment citer les composés suivants :
- [0083] $\text{LiNi}_{0,6}\text{Mn}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$ (NMC 622),
- [0084] $\text{LiNi}_{0,8}\text{Mn}_{0,1}\text{Co}_{0,1}\text{O}_2$ (NMC 811).
- [0085] Les composés de type oxyde lithié de nickel, de cobalt et d'aluminium (NCA) riches en nickel répondent à la formule:
- [0086] $\text{Li}_w(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{M}_t)\text{O}_2$
- [0087] Dans laquelle
- [0088] $0,9 \leq w \leq 1,1$;
- [0089] $0,8 \leq x$;
- [0090] $0 < y$;
- [0091] $0 < z$;
- [0092] $0 \leq t$;
- [0093] M étant au moins un élément choisi dans le groupe constitué de B, Mg, Si, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, W, Mo, Sr, Ce, Ga, Ta, Nd, Pr et La et leurs mélanges.
- [0094] De préférence M peut être choisi dans le groupe constitué de B, Mg et leurs mélanges. On peut citer par exemple : $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$.
- [0095] Selon un mode de réalisation, le mélange de matières électrochimiquement actives comprend typiquement:
- [0096] - de 30 à 90%, de préférence de 60 à 80% de composé(s) de type phosphate lithié de manganèse et de fer (LMFP) ;
- [0097] - de 10 à 70%, de préférence de 20 à 40% de composé de type oxyde de nickel lithié de nickel, de manganèse et de cobalt (NMC), et/ou dudit composé(s) de type oxyde lithié de nickel, de cobalt et d'aluminium (NCA);
- [0098] les pourcentages étant en poids, rapportés au poids total de matières électrochimiquement actives dans ladite composition de matières actives.
- [0099] Selon un mode de réalisation plus particulier, le mélange de matières électrochi-

miquement actives peut comprendre:

[0100] - de 60 à 80% dudit composé(s) de type phosphate lithié de manganèse et de fer (LMFP) ; et

[0101] - de 20 à 40% dudit composé(s) de type oxyde lithié de nickel, de manganèse et de cobalt (NMC), et/ou dudit composé(s) de type oxyde lithié de nickel, de cobalt et d'aluminium (NCA),

[0102] les pourcentages étant exprimés en poids et rapportés au poids total de matières électrochimiquement actives dans ladite composition de matières actives.

[0103] Ladite composition de matières actives comprend également un ou plusieurs liants polymériques solubles dans l'eau ou dispersables dans l'eau.

[0104] On entend par « liant » un composé permettant de renforcer la cohésion entre les particules de matières actives ainsi que d'améliorer la viscosité et/ou l'adhérence de la composition de matières actives au collecteur de courant.

[0105] Selon l'invention le liant est un liant polymérique soluble dans l'eau, c'est-à-dire hydrosoluble, ou bien dispersables dans l'eau comme par exemple les dispersions de type latex. Typiquement, le liant polymérique soluble dans l'eau ou dispersable dans l'eau peut être mis en œuvre en milieu aqueux pour la préparation de la composition de matières actives.

[0106] Ledit liant peut donc être choisi parmi les liants solubles dans l'eau ou insolubles dans l'eau sous forme de dispersion aqueuse (latex).

[0107] Le liant peut être un ou plusieurs des composés suivants et leurs copolymères:

[0108] les polymères solubles dans l'eau comme la cellulose et ses dérivés tels que la carboxyméthylcellulose (CMC), l'hydroxypropylcellulose (HPC), l'hydroxyméthylcellulose (HMC), l'hydroxyéthylcellulose (HEC), l'hydroxypropylméthylcellulose (HPMC), la diacétylcellulose, les polymères d'acide acrylique et leurs sels alcalins, l'alginate de sodium ou de lithium, les gommés guar ou xanthane, les polyethers comme le polyéthylène glycol ou le polyéthylèneoxyde, les polyuréthanes ;

[0109] les polymères dispersables dans l'eau, c'est-à-dire aptes à former une dispersion aqueuse tels que les dispersions de type latex, comme le caoutchouc styrène-butadiène (SBR), le caoutchouc butadiène-acrylonitrile (NBR), le caoutchouc butadiène-acrylonitrile hydrogéné (HNBR), le caoutchouc styrène acrylonitrile (SAN), le polypyrrole, la polyaniline, la résine époxy, le polydiméthylsiloxane (PDMS), le polyacrylonitrile (PAN), P(AN-MA): (Poly acrylonitrile-co-méthyl-acrylate), le polytétrafluoroéthylène (PTFE), le polyméthylméthacrylate (PMMA), le polyfluorure de vinylidène (PVDF).

[0110] Les polymères dispersables dans l'eau sont généralement insolubles dans l'eau mais peuvent être dispersés de façon stable dans l'eau. Ainsi le PVDF dispersable en voie aqueuse se présente typiquement sous forme de poudre de particules nanométriques de

PVDF, qui peut former des dispersions aqueuses stables.

- [0111] Selon un mode de réalisation, le ou lesdits liants polymériques solubles dans l'eau ou dispersables dans l'eau peuvent être choisis parmi les élastomères et les composés cellulose, tels que la carboxyméthylcellulose (CMC), le styrène-butadiène (SBR), le caoutchouc butadiène-acrylonitrile (NBR), le caoutchouc butadiène-acrylonitrile hydrogéné (HNBR) et leurs mélanges. On peut ainsi citer plus particulièrement la composition de liants CMC/SBR.
- [0112] Ladite composition peut comprendre en outre un ou plusieurs ingrédients choisis parmi les matériaux conducteurs électroniques, les dispersants, et/ou les tampons pH.
- [0113] Le matériau conducteur électronique peut être généralement choisi parmi le graphite, le noir de carbone, le noir d'acétylène, la suie, le graphène, les nanotubes de carbone ou un mélange de ceux-ci.
- [0114] La composition peut également comprendre un ou plusieurs dispersants. On peut ainsi citer la polyvinylpyrrolidone (PVP) à titre de dispersant convenant à l'invention.
- [0115] Un ou plusieurs composés de type tampon pH (traduction de « pH buffer ») peuvent être également présents dans la composition de matières actives. Typiquement, l'encre donnant lieu à la composition présente un pH très basique, notamment supérieur à 11. Il peut donc être souhaitable de neutraliser le pH, en ajoutant à l'encre une solution tampon pH, tel qu'une solution aqueuse de Na_2SiO_3 . Ainsi, du tampon, tel que Na_2SiO_3 résiduel, typiquement à hauteur inférieure à 2% en masse, peut être présent dans la composition de matières actives.
- [0116] Selon un mode de réalisation, ladite composition de matières actives peut comprendre:
 - [0117] - de 80 à 98% de matières électrochimiquement actives ;
 - [0118] - de 0.5 à 10% d'un ou plusieurs matériaux conducteurs électroniques ;
 - [0119] - de 0.5 à 10% d'un ou plusieurs liants solubles dans l'eau ou dispersables dans l'eau;
 - [0120] - de 0 à 1% d'un ou plusieurs dispersants ; et
 - [0121] - de 0 à 2 % d'un tampon pH ;
 - [0122] les pourcentages étant en poids, par rapport au poids total de la composition de matières actives.
- [0123] Selon un mode de réalisation particulier, ladite composition de matières actives peut comprendre:
 - [0124] - de 90 à 98% de matières électrochimiquement actives :
 - [0125] - 1 à 5 % de noir de carbone ;
 - [0126] - 1 à 5% d'un ou plusieurs liants solubles dans l'eau ou dispersables dans l'eau;
 - [0127] - de 0 à 0.5% de dispersants ;
 - [0128] les pourcentages étant exprimés en poids et rapportés au poids total de la composition.

- [0129] Selon un mode de réalisation particulier, ladite composition de matières actives peut comprendre:
- [0130] - de 90 à 98% de matières électrochimiquement actives comprenant :
- [0131] de 60 à 80% dudit composé(s) de type phosphate lithié de manganèse et de fer (LMFP); et
- [0132] de 20 à 40% dudit composé(s) de type oxyde lithié de nickel, de manganèse et de cobalt (NMC), tels que $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ (NMC 111), $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ (NMC 622), $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ (NMC 811), et/ou dudit composé(s) de type oxyde lithié de nickel, de cobalt et d'aluminium (NCA),
- [0133] les pourcentages étant exprimés en poids et rapportés au poids total de matières électrochimiquement actives ;
- [0134] - 1 à 5 % de noir de carbone ;
- [0135] - 1 à 5% d'un ou plusieurs liants choisis parmi carboxyméthylcellulose (CMC), caoutchouc styrène-butadiène (SBR) et leurs mélanges ;
- [0136] - de 0 à 0.5% de polyvinylpyrrolidone (PVP) ;
- [0137] les pourcentages étant exprimés en poids et rapportés au poids total de la composition.
- [0138] Selon un autre objet, la présente invention concerne également un procédé de préparation d'une électrode comprenant :
- [0139] - la préparation d'une encre comprenant l'ajout des ingrédients de la composition selon l'invention et le mélange de la dispersion obtenue dans un solvant ;
- [0140] - le dépôt de ladite encre sur le revêtement dudit feuillard métallique ;
- [0141] - le séchage ; et
- [0142] - le calandrage.
- [0143] Selon un mode de réalisation, ladite étape de préparation est caractérisée par l'utilisation à titre de solvant d'aucune substance identifiée comme substances extrêmement préoccupantes et figurant sur la liste prévue à l'article 59 du règlement (CE) n°1907/2006, ni d'aucune substance soumise à restriction et figurant sur la liste prévue à l'annexe VII du règlement (CE) n°1907/2006.
- [0144] Plus particulièrement, le procédé de préparation d'une électrode selon l'invention est caractérisé en ce que ladite étape de préparation d'une encre est réalisée en voie aqueuse et n'utilise pas de N-méthyl-2-pyrrolidone (NMP).
- [0145] De façon générale, une électrode peut être fabriquée en préparant une encre comprenant une ou plusieurs matières actives mélangées à un ou plusieurs liants, à un ou plusieurs matériaux conducteurs électroniques, à de l'eau.
- [0146] Typiquement l'encre se présente sous forme de dispersion aqueuse et comprend typiquement de 40 à 90%, de préférence de 50 à 60% de ladite composition de matières actives, les pourcentages étant exprimés en poids de matière sèche et rapportés au

volume de ladite encre.

- [0147] Cette encre peut être ensuite enduite sur au moins une des faces d'un collecteur de courant revêtu par un revêtement anti-corrosion.
- [0148] L'encre peut être séchée dans une étuve, un four et/ou par infra-rouge, pour évaporer l'eau. Selon un mode de réalisation, le séchage comprend un séchage par infra-rouge.
- [0149] Typiquement, la composition de matières actives comprenant moins de 300 ppm d'eau résiduelle, notamment moins de 150 ppm, voire moins de 100 ppm d'eau résiduelle.
- [0150] L'épaisseur de la composition ainsi enduite peut ensuite être ajustée dans une étape de calandrage, par passage de l'électrode entre deux rouleaux exerçant une pression à la surface de l'électrode.
- [0151] L'invention a pour autre objet un élément électrochimique comprenant au moins une électrode telle que définie ci-dessus.
- [0152] Selon un mode de réalisation, ladite électrode est une électrode positive (cathode) au sein dudit élément.
- [0153] Selon un mode de réalisation, l'élément électrochimique est de type lithium-ion.
- [0154] L'élément lithium-ion peut être fabriqué de manière conventionnelle. Au moins une cathode, au moins un séparateur et au moins une anode sont superposés. L'ensemble peut être enroulé pour former un faisceau électrochimique cylindrique. L'invention ne se limite pas à la fabrication d'éléments de format cylindrique. Le format de l'élément peut aussi être prismatique ou de type pochette (pouch). Les électrodes peuvent aussi être empilées pour former un faisceau électrochimique plan. Une pièce de connexion est fixée sur un bord de la cathode non recouvert de matériau actif. Elle est reliée à une borne de sortie de courant.
- [0155] L'anode peut être connectée électriquement au conteneur de l'élément. Inversement, la cathode peut être connectée au conteneur de l'élément et l'anode à une borne de sortie de courant. Après avoir été inséré dans le conteneur de l'élément, le faisceau électrochimique est imprégné d'électrolyte. L'élément est ensuite fermé de manière étanche. L'élément peut également être équipé de manière conventionnelle d'une soupape de sécurité provoquant l'ouverture du conteneur de l'élément au cas où la pression interne de l'élément dépasserait une valeur prédéterminée.
- [0156] L'électrolyte peut être liquide et comprendre un sel de lithium dissous dans un solvant organique. Ce sel de lithium peut être choisi parmi le perchlorate de lithium LiClO_4 , l'hexa- fluorophosphate de lithium LiPF_6 , le tétrafluoroborate de lithium LiBF_4 , l'hexafluoroarsé- nate de lithium LiAsF_6 , l'hexafluoroantimonate de lithium LiSbF_6 , le trifluorométhanesulfo- nate de lithium LiCF_3SO_3 , le bis(fluorosulfonyl)imide de lithium $\text{Li}(\text{FSO}_2)_2\text{N}$ (LiFSI), le tri- fluorométhanesulfonimide de lithium $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ (LiTFSI), le trifluorométhanesulfone- méthide de lithium $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ (LiTFSM), le

bisperfluoroéthylsulfonimide de lithium $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ (LiBETI), le 4,5-dicyano-2-(trifluorométhyl) imidazolid de lithium (LiTDI), le bis(oxalatoborate) de lithium (LiBOB), le difluoro(oxalato)borate de lithium (LIDFOB), le tris(pentafluoroéthyl)trifluorophosphate de lithium $\text{LiPF}_3(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3$ (LiFAP), le difluorophosphate de lithium LiPO_2F_2 et les mélanges de ceux-ci.

- [0157] Le solvant de l'électrolyte peut être choisi parmi les carbonates cycliques saturés, les carbonates cycliques insaturés, les carbonates linéaires, les esters d'alkyles, les éthers, les esters cycliques, tels que les lactones.
- [0158] Comme alternative, l'électrolyte peut être solide. Il peut être un composé conducteur des ions lithium, choisi par exemple parmi des oxydes conducteurs d'ions lithium et des sulfures conducteurs d'ions lithium. L'électrolyte peut aussi être un polymère conducteur d'ions lithium, tel que le polyéthylène oxyde (PEO), le sulfure de polyphénylène (PPS) et le polycarbonate.
- [0159] L'électrolyte peut aussi être sous la forme d'un gel obtenu en imprégnant un polymère d'un mélange liquide comprenant au moins un sel de lithium et un solvant organique.
- [0160] Le séparateur peut être constitué d'une couche de polypropylène (PP), de polyéthylène (PE), de polytétrafluoroéthylène (PTFE), de polyacrylonitrile (PAN), de polyester tel que le polyéthylène téréphtalate (PET), le poly(butylène) téréphtalate (PBT), de cellulose, de polyimide, de fibres de verre ou d'un mélange de couches de natures différentes. Les polymères cités peuvent être revêtus d'une couche céramique et/ou de difluorure de polyvinylidène (PVdF) ou de poly(fluorure de vinylidène-hexafluoropropylène (PVdF-HFP) ou d'acrylates.

Figures

- [0161] [Fig.1] La [Fig.1] représente schématiquement la structure d'une électrode selon l'invention, comprenant un collecteur de courant (1), tel qu'un feuillard d'aluminium, recouvert sur une de ses faces par un revêtement anti-corrosion (2), tel qu'un revêtement de carbone, constituant un collecteur revêtu (3).
- [0162] Sur cette face revêtue du collecteur de courant est présente une couche (10) de la composition de matières actives comprenant notamment des particules d'oxyde lamellaire (8) tel qu'un oxyde lithié de nickel, de manganèse et de cobalt (type NMC) et des particules d'un phosphate lithié de manganèse et de fer (LMFP) (7), constituant le mélange de matières électrochimiquement actives (9). La couche (10) comprend en outre des liants (4) et (5) pouvant notamment être la carboxyméthylcellulose et le caoutchouc styrène-butadiène, respectivement, ainsi qu'un élément conducteur (6), tel que le noir de carbone.
- [0163] [Fig.2] La [Fig.2] représente les courbes d'évolution de la capacité réversible à

différents régimes de décharge comparant la performance d'une formulation aqueuse et d'une formulation avec solvant (NMP) pour des éléments électrochimiques avec des électrodes positives comprenant un oxyde lithié de nickel, de manganèse et de cobalt.

[0164] [Fig.3] La [Fig.3] représente des clichés par microscopie électronique à balayage (MEB) d'un collecteur de courant en aluminium sans coating (A), avec un coating carbone (B) ou un coating graphite (C), après retrait de la couche de composition de matières actives aqueuse.

EXEMPLES

[0165] La composition de matières actives suivante est préparée :

[0166] 94.4% de matières électrochimiquement actives constituées de:

[0167] 70% de LMFP, et

[0168] 30% de NMC811

[0169] 3% de noir de carbone,

[0170] 0.1% de PVP,

[0171] 1.25% de CMC

[0172] 1.25% de SBR,

[0173] les pourcentages étant rapportés en poids.

[0174] Un mode opératoire typique de préparation est le suivant:

[0175] A 50% d'extrait sec, la CMC est dispersée dans l'intégralité de l'eau (typiquement 1h, 45°C, 600rpm, défloculeuse) puis sont ajoutés la PVP, un tampon éventuel, du noir de carbone, le NMC, et le LMFP (pendant environ 30min, à température ambiante et 600rpm). Puis le SBR est ajouté (5 min, température ambiante, 300rpm).

[0176] Un tampon pH éventuel peut être ajouté (en ajustant le pourcentage de matières actives).

[0177] Cette composition est préparée en milieu aqueux par mélange des ingrédients à de l'eau. L'encre ainsi formée est appliquée à un collecteur d'aluminium revêtu de carbone, puis séchée et calandree.

[0178] Une représentation de l'électrode ainsi formée est illustrée en [Fig.1].

[0179] Afin de tester le bon fonctionnement et les performances d'un élément comprenant une électrode positive comprenant un oxyde lithié de nickel à fort taux de nickel formulée en voie aqueuse, des éléments au format bouton (« coin cell ») ont été réalisés avec des électrodes positives formulées par voie aqueuse et comprenant un oxyde lithié de nickel, de manganèse et de cobalt (NMC) et du lithium métal en électrode négative. Des éléments comparatifs ont été réalisés, au même format, avec la même matière active cathodique mais formulée en voie organique (NMP).

[0180] La résistance interne de chaque élément a été mesurée. Pour réaliser cette mesure, on a effectué un cycle de référence constitué d'une charge puis d'une décharge au régime de C/5, où C est la capacité nominale de l'élément. Au cours de la décharge, on a

effectué, pour un état de charge de l'élément voisin de 50%, une impulsion de décharge d'une durée de 10 secondes à un régime de 2C. Cette impulsion a permis de calculer la résistance interne Ri en appliquant la formule : $R_i = (U_{C/5} - U_{2C}) / (I_{2C} - I_{C/5})$ où $U_{C/5}$ et $I_{C/5}$ désignent respectivement la tension et le courant de l'élément en décharge au régime de C/5 avant l'application de l'impulsion de décharge ; U_{2C} désigne la tension de l'élément à l'issue des 10 secondes d'application de l'impulsion de décharge au régime de décharge I_{2C} . La résistance interne est ensuite multipliée par la surface de cathode enduite sur le feuillard pour obtenir une résistance exprimée en ohms par cm² ($\Omega \times \text{cm}^2$).

- [0181] Pour les éléments testés, il en résulte que la résistance interne issue de cette mesure est de 19 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ pour les éléments dont la composition de matières actives de la cathode a été formulée en voie aqueuse et de 52 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ pour les éléments dont la composition de matières actives de la cathode a été formulée en voie organique. Cette résistance interne moindre pour les éléments avec la matière active cathodique formulée en voie aqueuse conduit à une meilleure cyclabilité de ces éléments et un échauffement moindre en cyclage.
- [0182] D'autre part, il ressort des courbes d'évolution de la [Fig.2] que la rétention de capacité à fort régime de décharge (C ainsi que 1,3C) est meilleure pour les éléments dont la matière active cathodique comprend un oxyde lithié de nickel formulé en voie aqueuse par rapport aux éléments avec la même matière active cathodique formulée en voie organique.
- [0183] Les clichés MEB démontrent que le collecteur (A) a subi une corrosion et que les collecteurs (B) et (C) n'ont pas subi de corrosion.
- [0184] Les propriétés des formulations de type LMFP/NMC (70/30) voie aqueuse selon l'invention peuvent être comparées avec les formulations voie solvant (NMP), comme suit:

[0185] [Tableaux1]

		NMP	Voie aqueuse
Performances électrochimiques	Formation	=	=
	Cycle de caracté- risation (régime de charge/ décharge à C/5)	=	=
	Résistance interne	-	+
	Cyclage	=	=
	Déchargeabilité	-	+
Propriétés mécaniques	Adhesion	=	=
	cohésion	=	=
Inocuité		-	+
Règlementation	REACH	-	+
	Coûts	-	+

[0186] Ainsi, les électrodes selon l'invention présentent des performances électrochimiques au moins équivalentes voire supérieures aux électrodes de même composition formulée avec solvant organique. De plus, de par leur formulation aqueuse, les électrodes selon l'invention permettent de limiter les risques pour la santé lors de leur fabrication tout en réduisant les coûts associés et n'emploie pas dans le procédé de préparation, à titre de solvant, de substance faisant partie de la liste de substances soumises à restriction ni faisant partie de la liste des substances extrêmement préoccupantes selon le règlement de l'Union Européenne sur l'enregistrement, l'évaluation, l'autorisation et la restriction des substances chimiques REACH.

Revendications

[Revendication 1]

Electrode comprenant :

- un feuillard métallique recouvert sur au moins une de ses faces par un revêtement anti-corrosion; et
- une composition de matières actives comprenant :

à titre de matières électrochimiquement actives, un mélange de :

- au moins un composé de type phosphate lithié de manganèse et de fer (LMFP) répondant à la formule $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y-z}\text{Fe}_y\text{M}_z\text{PO}_4$

dans laquelle

M est choisi dans le groupe consistant en B, Mg, Al, Si, Ca, Ti, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb et Mo,

$$0,8 \leq x \leq 1,2;$$

$$0,5 \leq 1-y-z < 1;$$

$$0,05 \leq y \leq 0,5;$$

$$0 \leq z \leq 0,2 ;$$

- au moins un composé de type oxyde de nickel lithié choisi parmi :

i) les oxydes lithiés de nickel, de manganèse et de cobalt (NMC) de formule $\text{Li}_w(\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{M}_t)\text{O}_2$ où $0,9 \leq w \leq 1,1$; $0,40 \leq x$; $0 < y$; $0 < z$; $0 \leq t$; M étant au moins un élément choisi dans le groupe constitué de Al, B, Mg, Si, Ca, Ti, V, Cr, Fe, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, W, Mo, Sr, Ce, Ta, Ga, Nd, Pr et La ;

ii) les oxydes lithiés de nickel, de cobalt et d'aluminium (NCA) de formule $\text{Li}_w(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{M}_t)\text{O}_2$ où $0,9 \leq w \leq 1,1$; $0,6 \leq x$; $0 < y$; $0 < z$; $0 \leq t$; M étant au moins un élément choisi dans le groupe constitué de B, Mg, Si, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, W, Mo, Sr, Ce, Ga, Ta, Nd, Pr et La ; et

iii) les mélanges de NMC et de NCA ;

et

à titre de liant : un ou plusieurs liants choisis parmi les liants polymériques solubles dans l'eau et les liants polymériques dispersables dans l'eau;

- ladite composition étant enduite sur ledit revêtement anti-corrosion.
- [Revendication 2] Electrode selon la revendication 1 telle que le feuillard est un feuillard d'aluminium revêtu par du carbone.
- [Revendication 3] Electrode selon la revendication 1 ou 2 telle que les liants polymériques solubles dans l'eau ou dispersables dans l'eau sont choisis parmi les élastomères et les composés celluloses, tels que la carboxyméthyl-cellulose (CMC), le styrène-butadiène (SBR), le caoutchouc butadiène-acrylonitrile (NBR), le caoutchouc butadiène-acrylonitrile hydrogéné (HNBR).
- [Revendication 4] Electrode selon l'une quelconque des revendications précédentes telle que ladite composition comprend en outre un ou plusieurs ingrédients choisis parmi les matériaux conducteurs électroniques, les dispersants, et/ou les tampons pH.
- [Revendication 5] Electrode selon l'une quelconque des revendications précédentes telle que ladite composition comprend:
- de 80 à 98% de matières électrochimiquement actives ;
 - de 0.5 à 10% d'un ou plusieurs matériaux conducteurs électroniques ;
 - de 0.5 à 10% d'un ou plusieurs liants solubles dans l'eau ou dispersables dans l'eau;
 - de 0 à 1% d'un ou plusieurs dispersants ; et
 - de 0 à 2 % d'un tampon pH ;
- les pourcentages étant en poids.
- [Revendication 6] Electrode selon l'une quelconque des revendications précédentes, telle que le mélange de matières électrochimiquement actives comprend:
- de 30 à 90%, de préférence de 60 à 80% de composé(s) de type phosphate lithié de manganèse et de fer (LMFP) ;
 - de 10 à 70%, de préférence de 20 à 40% de composé de type oxyde de nickel lithié ;
- les pourcentages étant en poids, rapportés au poids total de matières électrochimiquement actives.
- [Revendication 7] Electrode selon l'une quelconque des revendications précédentes telle que ladite composition comprend:
- de 90 à 98% de matières électrochimiquement actives comprenant : de 60 à 80% dudit composé(s) de type phosphate lithié de manganèse et de fer (LMFP) ; et
 - de 20 à 40% dudit composé(s) de type oxyde lithié de nickel, de manganèse et de cobalt (NMC), tels que $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ (NMC 622), $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ (NMC 811), et/ou dudit composé(s) de type

oxyde lithié de nickel, de cobalt et d'aluminium (NCA) ,
les pourcentages étant exprimés en poids et rapportés au poids total de
matières électrochimiquement actives ;

- 1 à 5 % de noir de carbone ;

- 1 à 5% d'un ou plusieurs liants solubles dans l'eau ou dispersables
dans l'eau choisis parmi carboxyméthylcellulose (CMC), caoutchouc
styrène-butadiène (SBR) et leurs mélanges ;

- 0 à 0.5% de polyvinylpyrrolidone (PVP) ;

les pourcentages étant exprimés en poids et rapportés au poids total de la
composition.

[Revendication 8] Procédé de préparation d'une électrode selon l'une quelconque des re-
vendications 1 à 7 comprenant :

- La préparation d'une encre comprenant l'ajout des ingrédients de la
composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 et le
mélange de la dispersion obtenue dans un solvant;

- le dépôt de ladite encre sur le revêtement dudit feuillard métallique ;

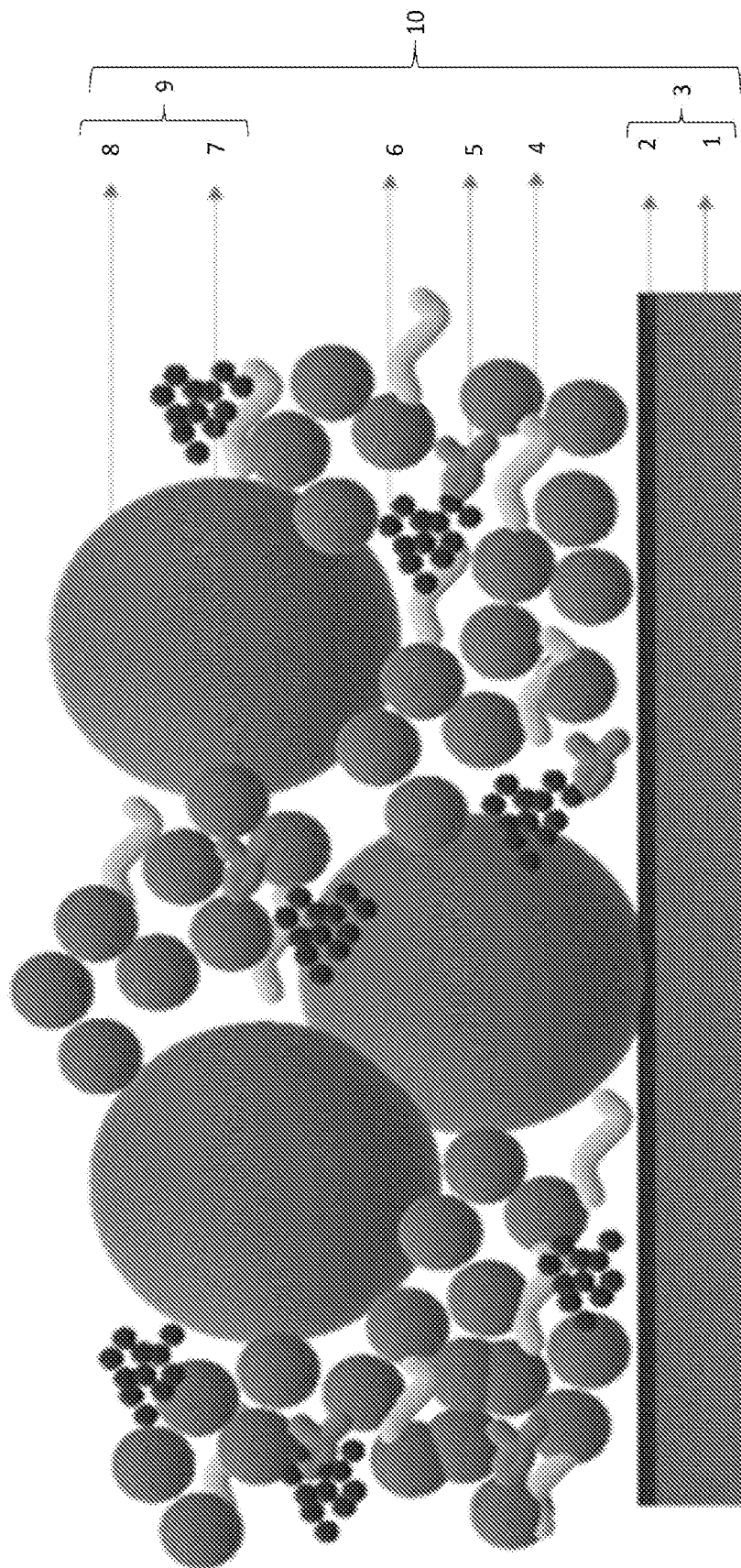
- le séchage ; et

- le calandrage ;

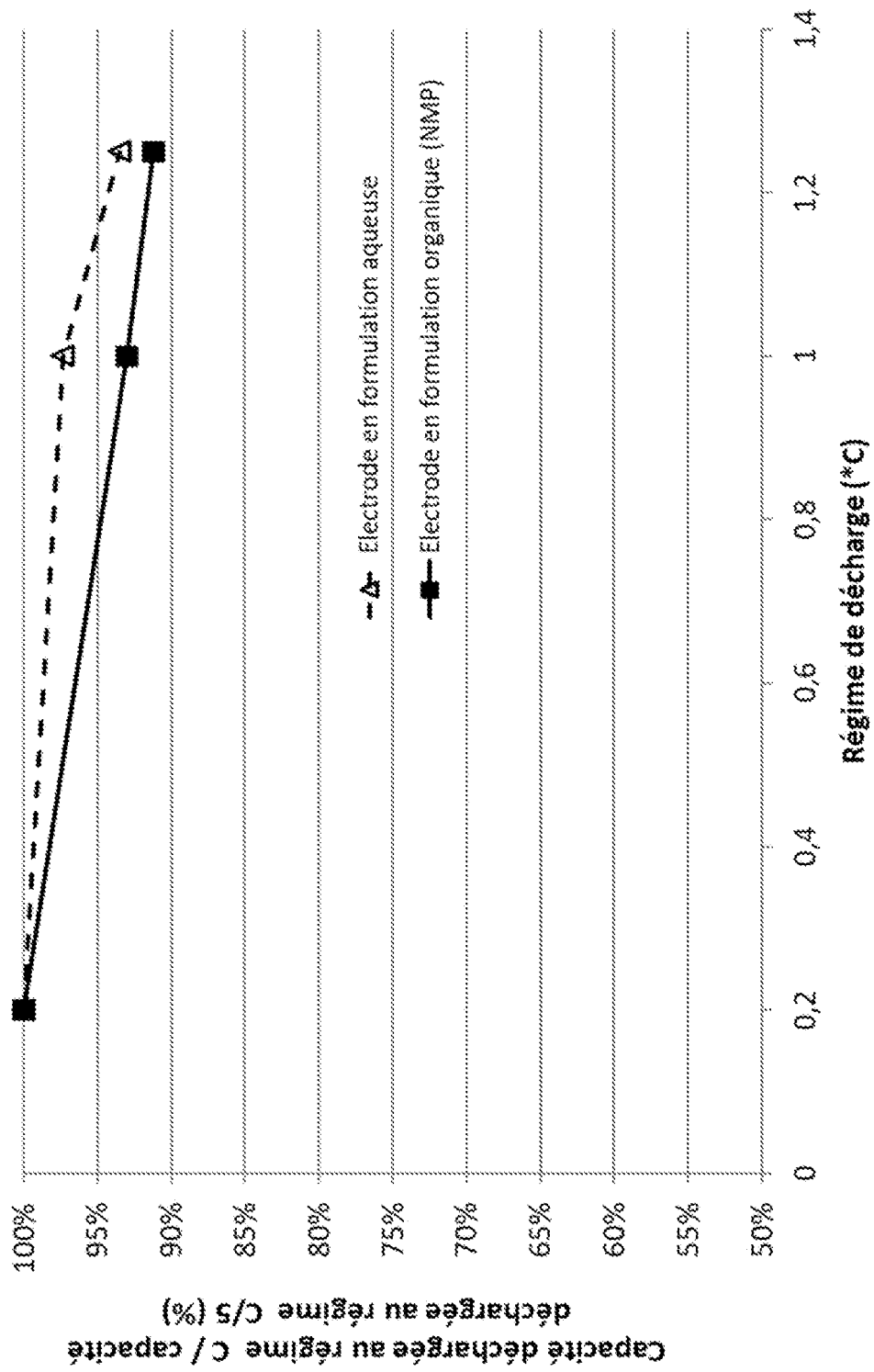
ladite étape de préparation étant caractérisée en ce que ladite étape de
préparation d'une encre est réalisée en voie aqueuse et n'utilise pas le
solvant N-méthyl-2-pyrrolidone (NMP).

[Revendication 9] Élément électrochimique comprenant au moins une électrode positive
selon l'une quelconque des revendications 1 à 7.

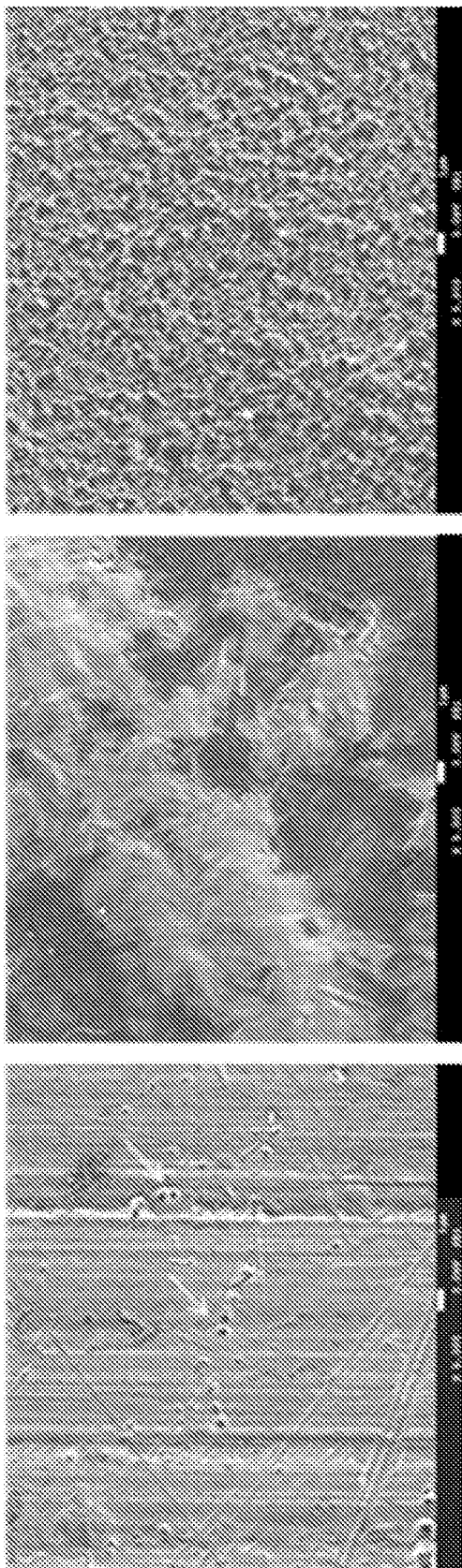
[Fig. 1]



[Fig. 2]



[Fig. 3]



RAPPORT DE RECHERCHE

articles L.612-14, L.612-53 à 69 du code de la propriété intellectuelle

OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

L'I.N.P.I. annexe à chaque brevet un "RAPPORT DE RECHERCHE" citant les éléments de l'état de la technique qui peuvent être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention, au sens des articles L. 611-11 (nouveau) et L. 611-14 (activité inventive) du code de la propriété intellectuelle. Ce rapport porte sur les revendications du brevet qui définissent l'objet de l'invention et délimitent l'étendue de la protection.

Après délivrance, l'I.N.P.I. peut, à la requête de toute personne intéressée, formuler un "AVIS DOCUMENTAIRE" sur la base des documents cités dans ce rapport de recherche et de tout autre document que le requérant souhaite voir prendre en considération.

CONDITIONS D'ETABLISSEMENT DU PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

☐ Le demandeur a présenté des observations en réponse au rapport de recherche préliminaire.

☒ Le demandeur a maintenu les revendications.

☐ Le demandeur a modifié les revendications.

☐ Le demandeur a modifié la description pour en éliminer les éléments qui n'étaient plus en concordance avec les nouvelles revendications.

☐ Les tiers ont présenté des observations après publication du rapport de recherche préliminaire.

☐ Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

DOCUMENTS CITES DANS LE PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

La répartition des documents entre les rubriques 1, 2 et 3 tient compte, le cas échéant, des revendications déposées en dernier lieu et/ou des observations présentées.

☐ Les documents énumérés à la rubrique 1 ci-après sont susceptibles d'être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention.

☒ Les documents énumérés à la rubrique 2 ci-après illustrent l'arrière-plan technologique général.

☐ Les documents énumérés à la rubrique 3 ci-après ont été cités en cours de procédure, mais leur pertinence dépend de la validité des priorités revendiquées.

☐ Aucun document n'a été cité en cours de procédure.

**1. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE SUSCEPTIBLES D'ETRE PRIS EN
CONSIDERATION POUR APPRECIER LA BREVETABILITE DE L'INVENTION**

NEANT

**2. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE ILLUSTRANT L'ARRIERE-PLAN
TECHNOLOGIQUE GENERAL**

JP 2014 154360 A (TOYOTA MOTOR CORP)
25 août 2014 (2014-08-25)

US 2016/149205 A1 (THEIVANAYAGAM MURALI G
[US] ET AL) 26 mai 2016 (2016-05-26)

**3. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE DONT LA PERTINENCE DEPEND
DE LA VALIDITE DES PRIORITES**

NEANT