



(86) Date de dépôt PCT/PCT Filing Date: 2018/08/15

(87) Date publication PCT/PCT Publication Date: 2019/02/21

(45) Date de délivrance/Issue Date: 2024/05/28

(85) Entrée phase nationale/National Entry: 2020/02/14

(86) N° demande PCT/PCT Application No.: CA 2018/050988

(87) N° publication PCT/PCT Publication No.: 2019/033211

(30) Priorité/Priority: 2017/08/15 (CA2976241)

(51) Cl.Int./Int.Cl. *H01M 4/134* (2010.01),
H01M 10/052 (2010.01), *H01M 4/1395* (2010.01)

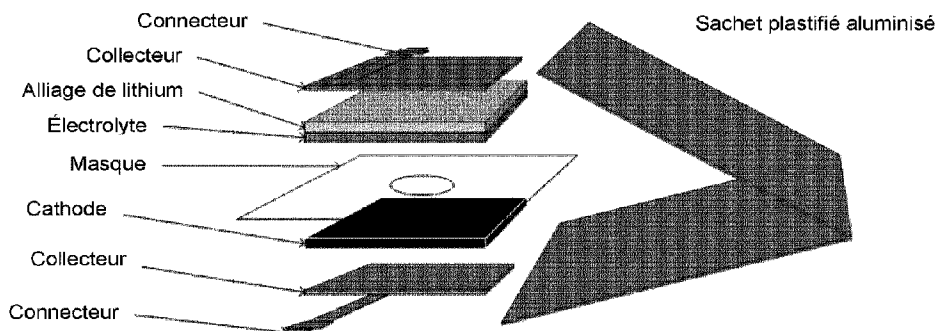
(72) Inventeurs/Inventors:
ZAGHIB, KARIM, CA;
ARMAND, MICHEL, FR;
BOUCHARD, PATRICK, CA;
VERREAULT, SERGE, CA;
TURCOTTE, NANCY, CA;
LEBLANC, DOMINIC, CA;
AMOUZEGAR, KAMYAB, CA

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

(74) Agent: ROBIC AGENCE PI S.E.C./ROBIC IP AGENCY
LP

(54) Titre : MATERIAUX D'ELECTRODE SOUS FORME D'ALLIAGE A BASE DE LITHIUM ET LEURS PROCEDES DE FABRICATION

(54) Title: ELECTRODE MATERIALS IN THE FORM OF LITHIUM-BASED ALLOY AND METHODS FOR MANUFACTURING SAME



(57) Abrégé/Abstract:

La technologie décrite concerne des matériaux d'électrode en alliage à base de lithium utilisé pour la production d'anode dans les accumulateurs au lithium et leurs procédés d'obtention. L'alliage comprend du lithium métallique, une composante métallique X¹ choisie parmi le magnésium et l'aluminium et une composante métallique X² choisie parmi les métaux alcalins, les métaux alcalino-terreux, les terres rares, le zirconium, le cuivre, l'argent, le bismuth, le cobalt, le zinc, l'aluminium, le silicium, l'étain, l'antimoine, le cadmium, le mercure, le plomb, le manganèse, le bore, l'indium, le thallium, le nickel, le germanium, le molybdène et le fer. Les procédés de préparation des matériaux d'électrode ainsi produits et leurs utilisations sont aussi décrits.

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international(10) Numéro de publication internationale
WO 2019/033211 A1(43) Date de la publication internationale
21 février 2019 (21.02.2019)

(51) Classification internationale des brevets :

H01M 4/134 (2010.01) *H01M 4/1395* (2010.01)
H01M 10/052 (2010.01)

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/CA2018/050988

(22) Date de dépôt international :

15 août 2018 (15.08.2018)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

2976241 15 août 2017 (15.08.2017) CA

(71) Déposant : HYDRO-QUÉBEC [CA/CA] ; 75, René-Lévesque Ouest, Montréal, Québec H2Z 1A4 (CA).

(72) Inventeurs : ZAGHIB, Karim ; 2006, rue Marcelle Fer-
ron, Longueuil, Québec J4N 1T8 (CA). ARMAND, Mi-
chel ; 8 rue Daguerre, 75014 Paris (FR). BOUCHARD, Pa-
trick ; 1184, rue des Érables, Shawinigan, Québec G9N 1B2
(CA). VERREAULT, Serge ; 130 rue Pierre, St-Tite, Qué-
bec G0X 3H0 (CA). TURCOTTE, Nancy ; 130 rue Pierre,
St-Tite, Québec G0X 3H0 (CA). LEBLANC, Dominic ;
2395 av. du Sagittaire, Bécancour, Québec G9H 4J4 (CA).
AMOUZEGAR, Kamyab ; 1290 chemin Lucerne, Mont-
Royal, Québec H3R 2H9 (CA).(74) Mandataire : ROBIC, S.E.N.C.R.L. ; 1001 Square-Victoria,
Bloc E, 8e étage, Montréal, Québec H2Z 2B7 (CA).(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de
protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO,
AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA,
CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ,

(54) Title: ELECTRODE MATERIALS IN THE FORM OF LITHIUM-BASED ALLOY AND METHODS FOR MANUFACTURING SAME

(54) Titre : MATÉRIAUX D'ÉLECTRODE SOUS FORME D'ALLIAGE À BASE DE LITHIUM ET LEURS PROCÉDÉS DE FABRICATION

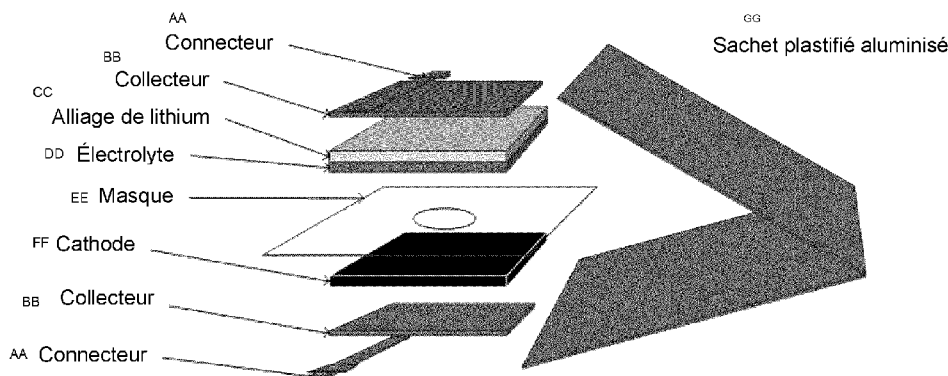


Figure 1

AA Connector
BB Collector
CC Lithium alloy
DD Electrolyte
EE Mask
FF Cathode
GG Aluminised plastic bag

(57) Abstract: The technology described concerns lithium-based alloy electrode materials used for the production of anodes in lithium storage batteries and methods for obtaining same. The alloy comprises metallic lithium, a metallic component X¹ chosen from among magnesium and aluminium and a metal component X² chosen from among the alkali metals, alkaline earth metals, rare earth metals, zirconium, copper, silver, bismuth, cobalt, zinc, aluminium, silicon, tin, antimony, cadmium, mercury, lead, manganese, boron, indium, thallium, nickel, germanium, molybdenum and iron. The methods for preparing electrode materials as well as products and their uses are also described.

[Suite sur la page suivante]

WO 2019/033211 A1



EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée:

- avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))
- en noir et blanc ; la demande internationale telle que déposée était en couleur ou en échelle de gris et est disponible sur PATENTSCOPE pour téléchargement.

(57) Abrégé : La technologie décrite concerne des matériaux d'électrode en alliage à base de lithium utilisé pour la production d'anode dans les accumulateurs au lithium et leurs procédés d'obtention. L'alliage comprend du lithium métallique, une composante métallique X^1 choisie parmi le magnésium et l'aluminium et une composante métallique X^2 choisie parmi les métaux alcalins, les métaux alcalino-terreux, les terres rares, le zirconium, le cuivre, l'argent, le bismuth, le cobalt, le zinc, l'aluminium, le silicium, l'étain, l'antimoine, le cadmium, le mercure, le plomb, le manganèse, le bore, l'indium, le thallium, le nickel, le germanium, le molybdène et le fer. Les procédés de préparation des matériaux d'électrode ainsi produits et leurs utilisations sont aussi décrits.

MATÉRIAUX D'ÉLECTRODE SOUS FORME D'ALLIAGE À BASE DE LITHIUM ET LEURS PROCÉDÉS DE FABRICATION

5 DOMAINE TECHNIQUE

La présente demande se réfère au domaine des cellules électrochimiques. La technologie se rapporte plus précisément à un procédé de fabrication de matériaux d'électrodes sous forme d'alliage de lithium, aux alliages et matériaux d'électrodes ainsi obtenus, et à leurs utilisations, par exemple, en tant qu'anode dans les piles
10 au lithium.

ÉTAT DE LA TECHNIQUE

Depuis les travaux pionniers de Armand (US 4,303,748) suggérant l'utilisation d'électrolytes polymères dans les batteries au lithium métallique, d'importants efforts ont été consacrés dans les années 1980 afin de développer des
15 accumulateurs au lithium à électrolyte solide à base de polyéthers. Le développement des sels de lithium tels que le Li^+TFSI^- et le Li^+FSI^- en combinaison avec un polymère amorphe hôte a permis d'obtenir de meilleures conductivités avec un électrolyte solide (Gauthier, M. *et al.*, *J. Power Sources* 54.1 (1995) : 163-169). Au début des années 1990, les batteries lithium-ion ont toutefois été
20 développées afin d'améliorer la sécurité du dispositif électrique. Cependant, en ce qui concerne la densité énergétique, l'accumulateur au lithium « tout solide » reste toujours très attrayant (Hovington, P. *et al.*, *Nano lett.* 15.4 (2015) : 2671-2678).

Le lithium métallique est décrit en tant que matériau d'anode idéal pour les batteries rechargeables en raison de sa très grande capacité spécifique théorique
25 (3860 mAh g^{-1}), de sa faible densité ($0,53 \text{ g cm}^{-3}$) et parce qu'il possède le plus

faible potentiel électrochimique (-3,04 vs. ENH) (Xu, W. *et al. Energy Environ. Sci.* 7.2 (2014) : 513-537). Les accumulateurs au lithium « tout solide » présentent de nombreux avantages par rapport aux batteries électrolytes liquides classiques. Ces avantages incluent généralement : un poids inférieur de même qu'une densité
5 de puissance et une énergie spécifique nettement supérieures. De plus, ces piles sont considérées comme étant plus respectueuses de l'environnement puisqu'avec celles-ci le risque d'écoulement de l'électrolyte liquide toxique dans l'environnement serait éliminé.

Cependant, le lithium est un métal qui, en plus de posséder une très grande
10 réactivité avec l'air humide, a de très faibles caractéristiques mécaniques et une forte tendance à adhérer à la plupart des matériaux (US 5,528,920 et US20170179491 A1). Ce sont là autant de facteurs qui rendent difficile l'obtention de feuilles minces de lithium par laminage, notamment lorsqu'il s'agit d'obtenir des épaisseurs inférieures à 200 µm. De plus, plusieurs problèmes critiques sont liés
15 à l'utilisation de la traditionnelle anode de lithium métallique; par exemple, des problèmes de sécurité et particulièrement des problèmes liés à la formation d'une structure dendritique lors de cycles répétitifs entraînant une perte d'efficacité coulombique affectant la rechargeabilité et les performances du système. Une autre problématique intrinsèque à l'utilisation d'une électrode négative de lithium
20 métallique est sa basse température de fusion (180,6°C) limitant l'utilisation de la cellule électrochimique à des températures inférieures à celle-ci (US 5,705,293).

L'anode est généralement constituée d'un feuillard métallique léger à base de métaux alcalins tels le lithium métallique, les alliages lithium-aluminium ou analogues. Le lithium solide pur, ou ayant un faible pourcentage de métaux alliés,
25 est si ductile qu'il peut facilement être coupé et travaillé à température ambiante. La production du film mince de lithium métallique est généralement réalisée par extrusion (voir Figure 1, US 7,194,884). Le lithium métallique s'écoule à travers la matrice, réduisant progressivement le flux métallique vers sa forme finale désirée. Dans le cas particulier d'une anode de lithium, on peut obtenir directement par
30 extrusion un feuillard mince d'une épaisseur de 150-300 µm. Le feuillard mince est

ensuite laminé pour obtenir un film ultramince de lithium (15-50 μm) (voir Figure 1, US 5,528,920).

L'addition d'aluminium ou de magnésium améliore la rhéologie du lithium durant la mise en forme (US 7,194,884). Les alliages contenant de l'aluminium ou du magnésium (US 5,102,475) adhèrent aussi moins à la surface des rouleaux de laminage. Ces alliages de lithium améliorent la rhéologie du lithium durant la mise en forme des feuillards ultramince. L'alliage Li-Mg peut aussi résulter en une augmentation du point de fusion permettant à l'anode de résister à des températures plus élevées, et donc, son utilisation de la batterie sur une plage de températures plus grande (US 5,705,293). Cependant, ceux-ci n'améliorent pas significativement la durée de vie en cyclage. Cette propriété est principalement contrôlée par la stabilité de l'interface du lithium avec l'électrolyte solide.

Le facteur principal limitant l'utilisation d'une anode de lithium métallique est la formation de dendrites à la surface de l'électrode (Xu, W. *et al.*, *Energy Environ. Sci.* 7 (2014): 513-537 ; Steiger, P. *et al.* *J. Power Sources* 261 (2014): 112-119; et Jana, A. *et al.* *J. Power Sources* 275 (2015) : 912-921). Typiquement, la présence de dendrites s'accroît progressivement au cours des cycles de charge-décharge, entraînant fréquemment un court-circuit électrique entre les électrodes ou encore une déconnexion et une isolation électrique du lithium. La formation de dendrites peut être minimisée par l'utilisation d'une vitesse de charge lente, d'un électrolyte solide et du maintien d'une force de compression sur la pile (Li, Z. *et al.* *J. Power Sources* 254 (2014): 168-182; Yang, H. *et al.* *J. Power Sources* 272 (2014): 900-908; et Devaux, D. *et al.* *J. Electrochem. Soc.* 162.7 (2015): A1301-A1309). Certains additifs ajoutés à l'électrolyte, par exemple, des ions alcalins (K^+ , Na^+ , Rb^+ , Cs^+) ont été écrits comme pouvant avoir un effet stabilisant sur l'électrodéposition et réduire la croissance dendritique du lithium (Watarai, A. *et al.* *J. Power Sources* 183 (2008) 724-729 ; Vega, J.A. *et al.* *J. Electrochem. Soc.* 156 (2009) A253-A259 ; Stark, J.K. *et al.* *J. Electrochem. Soc.* 158 (2011) A1100-A1105 ; Ding, F. *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* 135 (2013) 4450-4456 ; Stark, J.K. *et al.* *J. Electrochem. Soc.* 160 (2013) D337-D342 ; et Goodman, J.K.S. *et al.* *J.*

Electrochem. Soc. 161 (2014) D418-D424). Cependant, l'ajout de ces ions à l'électrolyte demande la préparation au préalable de sels les comprenant (tels que MTFSI), ce qui augmente les coûts de production de façon substantielle.

Par conséquent, il existe un besoin accru pour des matériaux d'électrode sous forme d'alliage qui apporteraient au moins l'un des avantages suivants en comparaison avec les anodes de lithium métallique, soit une amélioration de la conservation, de la rhéologie, des propriétés électrochimiques, de la taille des grains, de la diffusion du lithium, l'obtention d'une couche de passivation plus stable, la diminution de la croissance dendritique, une augmentation du point de fusion de l'anode, ou une amélioration de la sécurité intrinsèque des accumulateurs au lithium. Il existe également un besoin pour un procédé de fabrication de matériaux d'électrode qui apporterait au moins l'un des avantages suivants : le laminage direct en une seule étape, un meilleur fini de surface ou un coût plus faible de fabrication.

SOMMAIRE

Selon un premier aspect, la présente technologie concerne un matériau d'électrode comprenant, sous forme d'alliage :

- du lithium métallique;
- une composante métallique X^1 choisie parmi du magnésium et de l'aluminium; et
- une composante métallique X^2 choisie parmi des métaux alcalins, des métaux alcalino-terreux, des terres rares, du zirconium, du cuivre, de l'argent, du manganèse, du zinc, de l'aluminium, du silicium, de l'étain, du molybdène et du fer;

dans lequel la composante métallique X^2 est différente de la composante métallique X^1 et différente du lithium métallique; et

dans lequel le lithium métallique est présent à une concentration d'au moins 65% en poids, la composante métallique X^1 est présente à une concentration entre 0,1

et 30% en poids, la composante X^2 est présente à une concentration entre 0,1 et 5% en poids, et où la concentration dans le matériau des composantes $[X^1 + X^2]$ se situe entre 0,2% et 35%, où $[Li] > [X^1] > [X^2]$.

Selon un autre aspect, la présente technologie concerne un matériau d'électrode

5 comprenant, sous forme d'alliage :

- du lithium métallique;
 - une composante métallique X^1 choisie parmi du magnésium et de l'aluminium; et
 - une composante métallique X^2 choisie parmi des métaux alcalins, des
- 10 métaux alcalino-terreux, des terres rares, Zr, Cu, Ag, Bi, Co, Zn, Al, Si, Sn, Sb, Cd, Hg, Pb, Mn, B, In, Tl, Ni, Ge;

dans lequel la composante métallique X^2 est différente de la composante métallique X^1 et différente du lithium métallique; et

dans lequel le lithium métallique est présent à une concentration d'au moins 65%

15 en poids, la composante métallique X^1 est présente à une concentration entre 0,1 et 30% en poids, la composante X^2 est présente à une concentration entre 0,05 et 5% en poids, et où la concentration dans le matériau des composantes $[X^1 + X^2]$ se situe entre 0,15% et 35%.

Selon un mode de réalisation, la composante métallique X^1 est le magnésium.

20 Selon un autre mode de réalisation, la composante métallique X^1 est l'aluminium.

Dans un mode de réalisation, la composante métallique X^2 est choisie parmi Na, K, Zr et les terres rares. Dans un autre mode de réalisation, la composante métallique X^2 est un métal alcalin choisi parmi Na, K, Rb et Cs. Dans un mode de réalisation, la composante métallique X^2 est un métal alcalino-terreux choisi parmi

25 Mg, Ca, Sr et Ba. Dans un autre mode de réalisation, la composante métallique X^2 est un métal de la famille des terres rares choisi parmi Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu et leurs mélanges (comme un mischmétal).

Dans un autre mode de réalisation, la composante métallique X^2 est choisie parmi Zr, Cu, Ag, Bi, Co, Zn, Al, Si, Sn, Sb, Cd, Hg, Pb, Mn, B, In, Ti, Ni, ou Ge.

Selon un exemple, le matériau d'électrode est un feuillard ultramince d'une épaisseur de 15 à 300 μm . Par exemple, l'épaisseur est de 15 à 200 μm , ou de 15 à 100 μm , ou encore l'épaisseur est de 15 à 50 μm .

Selon un autre aspect, la présente technologie concerne un procédé de préparation d'un matériau d'électrode tel qu'ici défini, le procédé comprenant les étapes suivantes :

- a. alliage par fusion du lithium métallique avec la composante métallique X^1 dans un bain d'alliage fondu;
- b. ajout de la composante métallique X^2 au bain d'alliage fondu; et
- c. solidification de l'alliage obtenu en (b) dans un moule permanent sous une forme apte à l'extrusion tel que sous forme de billette.

Dans un mode de réalisation, le procédé comprend en outre les étapes suivantes :

- d. transformation de la billette solide en un feuillard mince (100-300 μm) apte au laminage; et
- e. transformation du feuillard mince en un feuillard ultramince (15-50 μm) par laminage.

Dans un autre mode de réalisation, l'étape de solidification de l'alliage s'effectue dans un moule permanent à vitesse contrôlée.

Selon un autre aspect, la présente technologie concerne une anode comprenant un matériau d'électrode tel qu'ici défini appliqué sur un collecteur de courant. Par exemple, la présente technologie concerne une anode comprenant le feuillard ultramince obtenu à l'étape (e) du procédé tel que défini ci-dessus appliqué sur un collecteur de courant.

Selon encore un autre aspect, la présente technologie concerne une cellule électrochimique comprenant une cathode, un électrolyte et une anode, dans lequel l'anode comprend un matériau d'électrode tel qu'ici défini. Par exemple, la cellule électrochimique comprend une cathode, un électrolyte et une anode telle que
5 définie au paragraphe précédent. Selon un autre exemple, la cellule électrochimique comprend une cathode, un électrolyte et une anode comprenant le matériau d'électrode obtenu par le procédé tel qu'ici défini.

Selon un dernier aspect, la présente technologie concerne un accumulateur au lithium comprenant une cellule électrochimique telle qu'ici définie.

10 BRÈVE DESCRIPTION DES FIGURES

La Figure 1 est une vue éclatée illustrant les différentes couches d'une pile de type sachet selon un mode de réalisation.

La Figure 2 est une vue éclatée illustrant les différentes couches d'une cellule symétrique de type sachet selon un mode de réalisation.

15 La Figure 3 représente une mesure d'impédance électrochimique sur la Cellule 1 de l'Exemple 5.

La Figure 4 représente la mesure du temps de court-circuit sur la Cellule 2 de l'Exemple 5 à une densité de courant de $0,8 \text{ mA/cm}^2$.

20 La Figure 5 représente les résultats de temps de court-circuit à des densités de courant de $0,6 \text{ mA/cm}^2$, $0,7 \text{ mA/cm}^2$ et $0,8 \text{ mA/cm}^2$ sur la Cellule 1 (ligne comprenant les cercles remplis), la Cellule 2 (ligne comprenant les cercles non remplis), la Cellule 3 (ligne comprenant les carrés remplis) et la Cellule 4 (ligne comprenant les carrés non remplis) de l'Exemple 5.

DESCRIPTION DÉTAILLÉE

25 Tous les termes et expressions techniques et scientifiques utilisés ici ont les mêmes définitions que celles généralement comprises par la personne versée

dans l'art de la technologie actuelle. La définition de certains termes et expressions utilisés est néanmoins fournie ci-dessous.

Le terme « environ » tel qu'utilisé dans le présent document signifie approximativement, dans la région de, et autour de. Lorsque le terme « environ »
5 est utilisé en lien avec une valeur numérique, il la modifie au-dessus et en dessous par une variation de 10% par rapport à la valeur nominale. Ce terme peut aussi tenir compte, par exemple, de l'erreur expérimentale d'un appareil de mesure ou de l'arrondissement.

Lorsqu'un intervalle de valeurs est mentionné dans la présente demande, les
10 bornes inférieures et supérieures de l'intervalle sont, à moins d'indications contraires, toujours incluses dans la définition.

Le terme « compatible avec le lithium » tel qu'utilisé dans le présent document signifie l'absence de réaction chimique avec le lithium ou une réaction chimique limitée conduisant à la formation d'un film de passivation qui n'est pas préjudiciable
15 aux échanges électrochimiques à l'interface lithium / électrolyte d'une cellule électrochimique. Lorsque le terme « compatible avec le lithium » est utilisé en référence à un matériau de cathode, celui-ci réfère à un matériau de cathode électrochimiquement compatible et de polarité inverse à celui de l'anode.

La présente demande décrit des matériaux d'électrodes comprenant du lithium
20 métallique et au moins deux composantes métalliques X^1 et X^2 additionnelles. La composante métallique X^1 est le magnésium ou l'aluminium (Mg ou Al). La composante métallique X^2 est choisie parmi les métaux alcalins ($X^2 = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$ ou Cs), les métaux alcalino-terreux ($X^2 = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}$ ou Ba), les terres rares ($X^2 = \text{Sc}, \text{Y}, \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$ ou leurs mélanges,
25 par exemple, le mischmétal), et des métaux de transition ($X^2 = \text{Zr}, \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Bi}, \text{Co}, \text{Zn}, \text{Al}, \text{Si}, \text{Sn}, \text{Sb}, \text{Cd}, \text{Hg}, \text{Pb}, \text{Mn}, \text{B}, \text{In}, \text{Tl}, \text{Ni}, \text{Ge}, \text{Mo}$ ou Fe), la composante métallique X^2 étant différente du lithium métallique et de la composante métallique X^1 . Par exemple, la composante X^1 est le magnésium et la composante X^2 est choisie parmi Na, K, Zr, Al, et les terres rares. Dans un autre exemple, la

composante X^1 est l'aluminium et la composante X^2 est choisie parmi Na, K, Mg, Zr, et les terres rares. Dans un autre exemple, la composante X^2 est choisie parmi Zr, Cu, Ag, Bi, Co, Zn, Al, Si, Sn, Sb, Cd, Hg, Pb, Mn, B, In, Tl, Ni et Ge.

Dans un mode de réalisation, le matériau est composé d'un alliage ternaire, c'est-à-dire qu'il ne comprend pas d'élément additionnel en concentration significative. Selon un exemple, l'alliage ternaire ne comprend pas d'élément additionnel à une concentration de 0,1% ou plus, préférablement, l'alliage ternaire ne comprend pas d'élément additionnel à une concentration de 0,05% ou plus.

La présente demande propose aussi un procédé de fabrication de matériaux d'électrode tels qu'ici définis et comprenant, sous forme d'alliage, du lithium métallique, une composante métallique X^1 (X^1 = Mg ou Al) et une composante métallique X^2 , différente du lithium métallique et de la composante métallique X^1 , choisie parmi les métaux alcalins (X^2 = Na, K, Rb ou Cs), les métaux alcalino-terreux (X^2 = Mg, Ca, Sr ou Ba), les terres rares (X^2 = Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu ou un mischmétal) et les métaux de transition (X^2 = Zr, Cu, Ag, Zn, Al, Si, Sn, Sb, Cd, Hg, Pb, Mn, B, In, Tl, Ni, Ge, Mo ou Fe) pour utilisation comme anode dans des cellules électrochimiques.

Selon un premier mode réalisation, la présente demande décrit un procédé pour la production de matériaux d'électrode sous forme d'alliage à base de lithium comprenant les étapes suivantes :

- a) combinaison par fusion du lithium métallique avec la composante métallique X^1 dans un bain fondu pour former un alliage ;
- b) ajout de composante métallique X^2 au bain d'alliage fondu;
- c) solidification contrôlée de l'alliage (afin d'éviter une ségrégation des éléments d'alliage) sous forme de billette dans un moule permanent;
- d) optionnellement, extrusion de la billette à température ambiante pour obtenir un feuillard mince (100-600 μm , ou 100-500 μm , ou 100-400 μm , ou encore 100-300 μm);

- e) optionnellement, laminage du feuillard mince à la température ambiante pour obtenir un feuillard ultramince d'une épaisseur entre 15 à 200 microns, ou 15 à 150 microns, ou 15 à 100 microns, ou encore 15 à 50 microns, par exemple en une seule étape; et
- 5 f) optionnellement, utilisation du feuillard ultramince comme anode dans un accumulateur au lithium.

I. Procédé de combinaison par voie fondue :

Selon un mode de réalisation, l'alliage comprenant du lithium métallique, du magnésium ou de l'aluminium et comprenant la composante métallique X² est
10 préparé par fusion à une température supérieure à 180°C et coulé en utilisant les méthodes métallurgiques conventionnelles et en respectant les précautions usuelles relatives à la fabrication du lithium. La composition est effectuée à partir de matériaux commercialement purs. Cette fusion peut s'effectuer en une ou plusieurs étapes. Par exemple, le lithium peut d'abord être fondu avant l'ajout des
15 autres composantes métalliques, celles-ci pouvant être ajoutées ensemble ou séparément. Par exemple, le lithium est d'abord fondu, puis la composante X¹ est ajoutée pour former un premier alliage binaire, la composante X² est ensuite ajoutée pour former un alliage ternaire fondu.

II. Procédé de solidification :

20 La solidification de l'alliage s'effectue en abaissant la température de façon contrôlée. La solidification est effectuée dans un moule permanent de façon à éviter le phénomène de ségrégation durant la solidification. Ainsi, la température du mélange métallique liquide est abaissée près de la température du liquidus et est ensuite abaissée rapidement sous la température du solidus (pour les calculs
25 de diagrammes de phase, voir Bale, C. W., *et al. Calphad* 33.2 (2009): 295-311) en ajustant le débit de coulée pour maintenir un minimum d'alliage liquide dans le moule permanent. La forme du moule permanent est sélectionnée afin d'obtenir une forme de billette convenable à l'extrusion. Selon un exemple, la forme du

le moule permet d'obtenir des billettes de matériau d'électrode cylindriques de 6 pouces de diamètre.

III. Composition des matériaux d'électrode :

Selon un aspect, l'alliage comprend du lithium métallique, une composante métallique X^1 ($X^1 = \text{Mg ou Al}$) ; et une composante métallique X^2 . Par exemple, la composante métallique X^2 est choisie parmi les métaux alcalins (tels que Na, K, Rb ou Cs), les métaux alcalino-terreux (tels que Mg, Ca, Sr ou Ba), les terres rares (tels que Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu ou leurs mélanges, par exemple, le mischmétal), et des métaux de transition (tels que Zr, Cu, Ag, Zn, Al, Si, Sn, Sb, Cd, Hg, Pb, Mn, B, In, Tl, Ni, Ge, Mo ou Fe). La composante métallique X^2 est différente du lithium métallique et de la composante métallique X^1 , c'est-à-dire que si X^1 est l'aluminium, alors X^2 est différente de l'aluminium, de même, si X^1 est le magnésium, alors X^2 est différente du magnésium. Par exemple, la composante X^1 est le magnésium et la composante X^2 est choisie parmi Na, K, Zr, Al, et les terres rares. Dans un autre exemple, la composante X^1 est l'aluminium et la composante X^2 est choisie parmi Na, K, Mg, Zr, et les terres rares. Le lithium métallique, la composante métallique X^1 et la composante métallique X^2 étant tous les trois commercialement purs ($\geq 99,9\%$).

L'alliage comprend le lithium métallique en concentration supérieure à celle de la composante métallique X^1 ($[\text{Li}] > [X^1]$ et X^2 ($[\text{Li}] > [X^2]$). Selon un exemple, l'alliage comprend le lithium métallique en concentration supérieure à celle de la composante métallique X^1 qui est, elle-même, supérieure à la concentration de la composante métallique X^2 ($[\text{Li}] > [X^1] > [X^2]$). Le lithium est présent dans l'alliage à une concentration située entre 65 et 99,8 % en poids, par exemple entre 65 et 98 % en poids, ou encore par exemple entre 70 et 98 % en poids, ou entre 65% et 80% en poids, entre 65 et 90% en poids, ou entre 75 et 98% en poids, ou entre 75 et 95% en poids, ou entre 80 et 98% en poids, etc. La composante métallique X^1 a une concentration située entre 0,1 et 30 % en poids, par exemple entre 1 et 30 % en poids, ou encore par exemple entre 1 et 25 % en poids, ou entre 1 et 15%

en poids, ou entre 5 et 20% en poids, ou entre 5 et 15 % en poids, ou entre 10 et 30% en poids, ou encore entre 10 et 20% en poids. La composante métallique X^2 (par exemple, $X^2 = \text{Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba, Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, un mischmétal, Zr, Cu, Ag, Zn, Al, Si, Sn, Sb, Cd, Hg, Pb, Mn, B, In, Tl, Ni, Ge, Mo ou Fe}$) est présente à une concentration située entre de 0,05 à 5 % en poids, par exemple entre 0,1 à 5 % en poids, entre 0,5 et 5 % en poids, ou encore par exemple entre 1 et 5 % en poids, ou entre 2 et 5% en poids, ou entre 0,05 et 3% en poids, ou entre 0,1 et 3% en poids, ou entre 0,5 et 3% en poids. La concentration en additifs dans le matériau de $[X^1 + X^2]$ est inférieure à la concentration en lithium, par exemple, se situant entre 0,15% et 35% en poids, par exemple entre 0,2% et 35% en poids, ou entre 2% et 35% en poids, ou entre 2 et 30% en poids, entre 10 et 35% en poids, entre 20 et 35% en poids, entre 2 et 25% en poids, entre 5 et 25% en poids, ou entre 2 et 20% en poids. Selon un exemple, le total de la composition de l'alliage est tel que $[\text{Li}] + [X^1] + [X^2] = 100\%$. Ce total de 100% peut aussi tenir compte de la pureté relative des trois éléments (chacun étant substantiellement, c'est-à-dire commercialement pur).

La concentration en composantes métalliques X^1 et X^2 est sélectionnée de façon à optimiser, soit le comportement rhéologique de l'alliage de lithium au laminage, soit les résultats en cyclage électrochimiques (stabilité de la couche de passivation et croissance de dendrites).

La composante métallique X^2 peut être choisie parmi les métaux alcalins incluant le sodium, le potassium, le rubidium, ou le césium et excluant le lithium métallique.

La composante métallique X^2 peut aussi être choisie parmi les métaux alcalino-terreux incluant le magnésium, le calcium, le strontium, ou le baryum, la composante métallique X^2 étant différente de la composante métallique X^1 .

La composante métallique X^2 peut être choisie parmi les terres rares incluant le scandium, l'yttrium, le lanthane, le cérium, le praséodyme, le néodyme, le

samarium, l'euporium, le gadolinium, le terbium, le dysprosium, l'holmium, l'erbium, le thulium, l'ytterbium, ou lutécium et le mischmétal.

Finalement, la composante métallique X^2 peut être choisie parmi le Zr, Cu, Ag, Bi, Co, Zn, Al, Si, Sn, Sb, Cd, Hg, Pb, Mn, B, In, Tl, Ni, Ge, Mo ou Fe. La composante
5 métallique X^2 est différente de la composante métallique X^1 .

IV. Procédé d'extrusion :

Selon un mode de réalisation, la billette composée du matériau d'électrode est extrudée de façon conventionnelle, par exemple, à l'aide d'une presse hydraulique pour obtenir un feuillard mince d'une épaisseur d'environ 100 à 300 microns. La
10 pression appliquée sur le lingot dépend évidemment de la plasticité de l'alliage, mais varie généralement entre 100 et 500 tonnes pour une billette de 6 pouces de diamètre (US 7,194,884). La forte déformation de la billette au cours de l'extrusion améliore l'homogénéité chimique de l'alliage.

V. Procédé de laminage :

15 L'épaisseur du feuillard est réduite par laminage afin d'obtenir le feuillard ultramince à température ambiante et sous air sec. Le laminage s'effectue par l'utilisation d'une méthode conventionnelle, par exemple, entre deux rouleaux de travail avec une pression, une vitesse et un angle suffisants pour réduire l'épaisseur du film afin d'obtenir un feuillard ultramince, par exemple, d'une
20 épaisseur entre environ 15 μm et 50 μm . Le laminage, selon ce mode de réalisation, peut être accompli en une seule étape continue, et ce, à une vitesse de laminage allant jusqu'à 50 m/min, préférablement jusqu'à 20 m/min (US 5,528,920). La forte réduction en épaisseur du feuillard chauffe l'alliage et permet une homogénéisation par écrouissage et une recristallisation de sa
25 structure. L'étape de laminage influence également de façon importante la finition de la surface du feuillard ainsi que la taille des grains de sa structure cristalline.

VI. Cellules symétriques et électrochimiques :

Les feuillets ultraminces d'alliages composés des matériaux d'électrode tels que reproduits ici sont utiles pour la fabrication de cellules électrochimiques. Par exemple, les cellules électrochimiques comprennent au moins une cathode, une anode comprenant un matériau d'électrode de la présente technologie (par exemple, sous forme de feuillet ultramince) et un électrolyte situé entre la cathode et l'anode.

a. Cathodes

La présente demande décrit l'utilisation de cellules symétriques afin d'évaluer les performances des différents alliages de lithium à la croissance dendritique; donc, une anode (et une cathode) en alliage de lithium. Alternativement, La présente demande décrit l'utilisation de feuillets ultra-minces d'alliage à base de lithium (anode) en association avec du phosphate de fer lithié (LFP) comme matériau électrochimiquement actif de cathode.

Cependant, l'anode décrite pourrait être utilisée en association dans une pile électrochimique ayant tous les matériaux actifs compatibles avec le lithium. Les exemples non limitatifs de matériaux électrochimiquement actifs de cathode comprennent les phosphates de métaux lithiés et les phosphates métalliques (par exemple $\text{LiM}'\text{PO}_4$ et $\text{M}'\text{PO}_4$ où M' est Fe, Ni, Mn, Co ou une combinaison de ceux-ci), les oxydes de vanadium (par exemple LiV_3O_8 , $\text{V}_2\text{O}_5\text{F}$, LiV_2O_5 et similaires) et d'autres oxydes de lithium et de métal tels que LiMn_2O_4 , $\text{LiM}''\text{O}_2$ (M'' étant Mn, Co, Ni, ou une combinaison de ceux-ci), $\text{Li}(\text{NiM}''')\text{O}_2$ (M''' étant Mn, Co, Al, Fe, Cr, Ti, Zr et similaires, ou une combinaison de ceux-ci), ou une combinaison de deux ou plus des matériaux ci-dessus lorsqu'ils sont compatibles entre eux et avec l'anode de lithium. Par exemple, le matériau de cathode actif est le phosphate de fer lithié (LFP). Le matériau actif de cathode peut aussi être sous forme de particules éventuellement enrobées de carbone, par exemple, produit par pyrolyse d'un précurseur organique.

Le matériau électrochimiquement actif de cathode peut également comprendre un matériau conducteur d'électrons, par exemple, une source de carbone telle que le noir de carbone, le Ketjen™ black, le noir d'acétylène, le graphite, le graphène, les fibres de carbone, les nanofibres de carbone (e.g. VGCF) ou les nanotubes de carbone. Par exemple, le matériau actif comprend le noir d'acétylène et des VGCF.

Les matériau électrochimiquement actif peut également comprendre un liant. Par exemple le liant est un polymère utilisé dans les électrolytes polymères.

b. Électrolyte

La présente demande décrit un film de lithium pouvant être utilisé avec un électrolyte polymère solide dans une cellule électrochimique ou pile au lithium, par exemple, un accumulateur au lithium « tout solide ». Cependant, il peut être utilisé avec tout électrolyte liquide ou polymère gel ou encore polymère solide pour autant qu'il soit compatible avec l'utilisation d'électrodes de lithium pur ou avec les alliages de lithium de la présente demande.

Des exemples non limitatifs d'électrolyte polymère solide peuvent comprendre un ou plusieurs polymères solides polaires, réticulés ou non, et au moins un sel, par exemple, un sel de lithium tel que LiTFSI, LiPF₆, LiDCTA, LiBETI, LiFSI, LiBF₄, LiBOB, etc. Des polymères de type polyéther tels que les polymères basés sur le poly(oxyde d'éthylène) (PEO) peuvent être utilisés, mais plusieurs autres polymères compatibles avec le lithium sont aussi connus pour la production d'électrolytes polymères solides.

Les électrolytes liquides compatibles incluent sans limitations les électrolytes liquides organiques comprenant un solvant polaire aprotique tel que le carbonate d'éthylène (EC), le carbonate de diéthyle (DEC), le carbonate de propylène (PC), le carbonate de diméthyle (DMC), le carbonate de méthyle et d'éthyle (EMC), la γ -butyrolactone (γ -BL), le carbonate de vinyle (VC), et leurs mélanges, et des sels de lithium. D'autres exemples d'électrolytes liquides compatibles incluent les

électrolytes de sels fondus comprenant des sels de lithium tels que LiCl, LiBr, LiF, et les compositions les comprenant, ou des sels organiques.

Les électrolytes polymères de type gel compatible peuvent comprendre, par exemple, des précurseurs de polymère et des sels de lithium, un solvant polaire aprotique et un initiateur de polymérisation/réticulation lorsque requis. Des exemples de tels électrolytes gels incluent, sans limitations, les électrolytes gels décrits dans WO2009111860A1 et WO2004068610A2. L'électrolyte gel, tout comme l'électrolyte liquide, peut imprégner un séparateur comme un séparateur en polymère.

- 10 Par exemple, l'électrolyte est un électrolyte polymère branché comprenant un copolymère d'oxyde d'éthylène dans lequel un sel de lithium LiTFSI est dissout.

c. Anode

Selon un autre aspect, l'anode comprend le matériau tel qu'ici défini, de préférence sous forme de feuillard mince ou ultramince, appliqué sur un collecteur de courant.

- 15 Un exemple de collecteur de courant inclut le cuivre ou le nickel, mais d'autres types collecteurs de courant compatibles avec le lithium métallique ou l'alliage de la présente demande pourraient aussi être utilisés.

Selon un exemple, les cellules électrochimiques de la présente demande sont de type pile sachet et comprennent les composantes suivantes : un sachet plastifié et aluminisé, deux connecteurs pour connexion, deux collecteurs de courant, une cathode, un masque de dimension définie, un électrolyte et une anode en alliage de lithium. Un schéma du montage d'une pile sachet est montré à la Figure 1. Alternativement, les cellules de la présente demande sont des cellules symétriques de type pile sachet selon la Figure 2 et comprennent les composantes suivantes : un sachet plastifié et aluminisé, deux connecteurs pour connexion, deux collecteurs de courant, un masque de dimension définie, un électrolyte et deux électrodes en alliage de lithium.

20

25

Tel que décrit dans la thèse de doctorat de Brissot (C. Brissot, *École Polytechnique, Palaiseau*, 1998), la croissance dendritique a été étudiée dans un système symétrique tel que présenté à la Figure 2 comprenant deux électrodes de lithium et un électrolyte polymère (POE+LiTFSI) afin de s'affranchir des problèmes
5 liés à la cathode.

Ces cellules reproduisent la géométrie des batteries industrielles sur une petite surface de l'ordre de quelques centimètres carrés. Les éléments, sous forme de feuilles, sont superposés à plat et intercalés d'un cache en polypropylène de 22,2 mm de diamètre qui délimite clairement la surface active des électrodes
10 exposées à l'électrolyte (3,8 cm²), et prévient d'éventuels courts-circuits internes entre les électrodes.

Le matériau d'électrode ici décrit pourrait aussi être utilisé dans des accumulateurs au lithium comme les batteries au lithium, lithium-air ou encore lithium-soufre.

Selon un autre aspect, les cellules électrochimiques de la présente demande sont
15 utilisées dans des véhicules électriques ou hybrides, ou dans des appareils électroniques portables.

EXEMPLES

Les exemples qui suivent sont à titre illustratif et ne doivent pas être interprétés comme limitant davantage la portée de l'invention telle que décrite.

20 **Exemple 1 – Préparation de matériaux d'électrode sous forme d'alliage binaire**

(a) Alliage binaire Li-Al_{0.2}

1.8 kg d'alliage de base Li-Al_{0.2} est d'abord préparé afin d'effectuer tous les lots de fusion d'alliage ternaire ainsi qu'une référence d'alliage binaire. Cet alliage à
25 base de lithium a été préparé en combinant du lithium métallique (99,8% en poids) avec la composante X¹ dans les cas où il y a de l'aluminium (0,2% en poids).

L'alliage est préparé dans un système de fusion composé d'un four à résistance basculant d'une puissance de 5,5 kW et équipé d'un couvercle possédant un orifice central, d'un creuset en acier inoxydable 316L et d'un agitateur mécanique amovible en acier inoxydable 316L. Le système de fusion est installé dans une
5 boîte à gants sous atmosphère inerte d'argon afin d'éviter toute réaction pouvant contaminer l'alliage de lithium. La solidification du mélange binaire liquide est effectuée dans un moule de type permanent de forme cylindrique possédant un diamètre interne de 6 pouces, également en acier inoxydable 316L.

1,8 kg de lithium pur (99.95% Li, FMC Lithium™) a premièrement été placé dans
10 le creuset et le couvercle du four a été abaissé. La charge de lithium solide est ensuite fusionnée en augmentant progressivement la puissance du four puis la température du lithium liquide est augmentée jusqu'à 300°C. L'agitateur mécanique est ensuite abaissé à travers l'orifice du couvercle et une agitation lente de la masse liquide est ensuite démarrée. Une quantité de 3,6 g d'aluminium en
15 granules (99,9% Al, Aldrich) est ajoutée au bain liquide à travers l'orifice du couvercle tout en conservant l'agitation mécanique. L'agitation est conservée pour une période de 30 minutes afin de dissoudre les granules d'aluminium et permettre l'homogénéisation du mélange liquide. L'agitateur mécanique est ensuite retiré afin de permettre le basculement du four à résistance. Le four à résistance est
20 basculé progressivement de façon à couler le métal liquide dans le moule à un débit constant pendant une période de 5 minutes. Un isolant thermique est ensuite disposé afin de couvrir l'ouverture supérieure du moule et ainsi laisser solidifier complètement l'alliage jusqu'à température de la pièce.

Une fois refroidie, la billette de 1,8 kg est retirée du moule et les deux extrémités
25 sont coupées à l'aide d'une scie à ruban. La billette est ensuite extrudée à l'aide d'une presse hydraulique de 500 tonnes, dans une salle anhydre à température ambiante, sous forme d'un feuillard mince d'environ 300 µm d'épaisseur (US 7,194,884) afin d'obtenir un alliage binaire homogène pouvant servir de base à la production d'alliages ternaires.

Une analyse chimique par spectrométrie ICP-OES a été effectuée sur le feuillard mince d'alliage binaire Li-Al_{0.2} et une teneur en aluminium de 0,206% en poids a été obtenue.

(b) Alliage binaire Li-Mg₁₀

- 5 Une quantité de 1,8 kg d'alliage de base Li-Mg₁₀ est préparée avec le même système de fusion qu'à l'Exemple 1(a). Cet alliage à base de lithium a été préparé en combinant du lithium métallique (90% en poids) avec la composante X¹ dans le cas échéant du magnésium (10% en poids).

- 1,62 kg de lithium pur (99.95% Li, FMC Lithium™) est premièrement placé dans
10 le creuset et le couvercle du four est abaissé. La charge de lithium solide est fusionnée en augmentant progressivement la puissance du four puis la température du lithium liquide est augmentée jusqu'à 300°C. L'agitateur mécanique est ensuite abaissé à travers l'orifice du couvercle et une agitation lente de la masse liquide est démarrée. Une quantité de 180 g de magnésium en
15 granules (99,9% Mg, Aldrich) est ajoutée au bain liquide à travers l'orifice du couvercle pendant une période de 30 minutes. Une fois l'addition de magnésium terminée, la température de l'alliage est remontée jusqu'à 300°C puis une période d'agitation est maintenue pour une période de 30 minutes afin de dissoudre complètement les granules de magnésium et de permettre l'homogénéisation du
20 mélange liquide. L'agitateur est ensuite retiré afin de permettre le basculement du four à résistance. Le four à résistance est basculé progressivement de façon à couler le métal liquide dans le moule à un débit constant pendant une période de 5 minutes. Un isolant thermique est ensuite disposé pour couvrir l'ouverture supérieure du moule et laisser solidifier complètement l'alliage jusqu'à la
25 température de la pièce.

Une fois refroidie, la billette de 1,8 kg est retirée du moule et les deux extrémités sont coupées à l'aide d'une scie à ruban. La billette est ensuite extrudée à l'aide d'une presse hydraulique de 500 tonnes, dans une salle anhydre à température ambiante, sous forme d'un feuillard mince d'environ 300 µm d'épaisseur (US

7,194,884) pour obtenir un alliage binaire homogène et pouvant servir de base à la production d'alliages ternaires.

Une analyse chimique par spectrométrie ICP-OES a été effectuée sur le feuillard mince d'alliage binaire Li-Mg10 et une teneur en magnésium de 10,8% en poids a
5 été obtenue.

Exemple 2 - Préparation de matériaux d'électrode sous forme d'alliage ternaire

(a) Alliage ternaire Li-Al_{0.2}-Na_{0.2}

L'alliage ternaire est fabriqué en combinant, par voie fondue, 44,8 g d'alliage
10 binaire préparé, selon l'Exemple 1(a) avec 0,095 g de la composante X², dans le cas échéant du sodium (0,2% en poids).

Le système de fusion pour cet alliage est composé d'un four à résistance d'une puissance de 20 kW dans lequel est placé un creuset cylindrique fermé en acier inoxydable 304. Le creuset cylindrique fermé est constitué de trois pièces : d'une
15 chemise creuse d'un diamètre interne de 2 pouces, d'un couvercle plat et d'un deuxième couvercle muni d'une tige en croix servant d'agitateur. Les couvercles sont scellés à chaque bout de la chemise à l'aide de joints d'étanchéité de cuivre. Un feuillard en acier inoxydable 302 de 13 µm d'épaisseur (Lyon Industries™) est placé sur le couvercle plat afin de limiter l'adhésion de l'alliage au couvercle durant
20 la solidification.

Le cylindre est chargé dans une boîte à gants à atmosphère inerte d'hélium afin d'éviter toute réaction pouvant contaminer l'alliage de lithium. Les joints d'étanchéités de cuivre sont serrés fermement pour assurer l'absence de fuites de lithium liquide. L'assemblage est déposé de façon à permettre le roulement du
25 creuset fermé dans le four à résistance et ainsi permettre l'agitation sporadique du métal liquide. Le creuset fermé reste au four à 300°C pendant 3 heures. Le creuset est ensuite retiré du four et déposé sur le côté du couvercle plat (le côté du feuillard

d'acier inoxydable vers le bas) afin de solidifier un lingot d'alliage ternaire de lithium cylindrique.

(b) Autres alliages ternaires

De façon similaire à l'Exemple 2(a), plusieurs autres exemples d'alliages ternaires

5 Li-X¹-X² ont été fabriqués. Le Tableau 1 résume les alliages fabriqués et testés.

Tableau 1 : Alliages de lithium fabriqués et testés

Alliages Li-X ¹ -X ²	Élément X ¹	[X ¹] (%)	Élément X ²	[X ²] (%)
A	Al	0,21	---	---
B	Al	0,21	Ca	0,23
C	Al	0,21	Ce	0,13
D	Al	0,21	Na	0,21
E	Al	0,21	Sr	0,22
F	Al	0,20	Zn	0,95
G	Mg	10,8	---	---
H	Mg	5,4	Al	0,10
I	Mg	10,2	Al	0,19
J	Mg	10,8	Na	0,26
K	Mg	10,8	Sr	0,20
L	Mg	10,7	Zn	1,2

Exemple 3 - Préparation de feuillets minces d'alliage à base de lithium par extrusion

10 Pour chaque alliage des Exemples 1 et 2, la chemise du creuset contenant le lingot est réassemblée dans un dispositif d'extrusion dans une salle anhydre (point de rosée : < -40°C). Le lingot est ensuite extrudé à l'aide d'une presse hydraulique de 100 tonnes, à température ambiante et sous air sec, sous forme d'un ruban mince (d'environ 600 µm d'épaisseur et de 40 mm de largeur).

15 **Exemple 4 - Préparation de feuillets minces et ultraminces d'alliage à base de lithium par laminage**

Les rubans extrudés de l'Exemple 3 sont ensuite laminés avec un laminoir de bijoutier dans une salle anhydre (point de rosée : < -40°C) à la température

ambiante afin d'obtenir un ruban mince d'une épaisseur de 200 μm en une seule étape. Par exemple, le laminage améliore significativement le fini de la surface du ruban de lithium (US 5,528,920).

Exemple 5 – Préparation de cellules

- 5 Selon un exemple, les feuillards d'alliages binaires (Li-X^1) et ternaires ($\text{Li-X}^1\text{-X}^2$) de l'Exemple 4 sont utilisés pour fabriquer des cellules symétriques de type pile sachet. Les cellules symétriques du présent Exemple comprennent les composantes suivantes : un sachet plastifié aluminisé, deux languettes pour connexion en nickel, deux collecteurs de courant en nickel, deux électrodes en
- 10 alliage de lithium, un masque de dimension définie et l'électrolyte polymère solide. Un schéma du montage d'une cellule symétrique de type pile sachet est montré à la Figure 2 (Rosso, M. et al., *Electrochim. Acta* 51.25 (2006): 5334-5340).

(a) Électrodes

- Les électrodes (positive et négative) sont composées du même alliage de lithium
- 15 selon le Tableau 1 supporté sur un collecteur de courant en nickel.

(b) Électrolyte

- L'électrolyte polymère solide, qui sert également de séparateur, consiste en un copolymère d'oxyde d'éthylène selon lequel un sel de lithium ($(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ (ou LiTFSI) est dissout dans un rapport O:Li de 30:1 (O étant le nombre d'atomes
- 20 d'oxygène dans le polymère). Les brevets (US 4,578,326 et US 4,758,483) décrivent des exemples non limitatifs de copolymères pouvant être utilisés. Ces copolymères peuvent être réticulés si nécessaire, par des moyens connus de l'art. L'électrolyte est également obtenu par enduction sur un support détachable suivi d'un transfert sur l'électrode.

- 25 (c) Masque (ou cache)

Un masque de polypropylène d'une épaisseur de 28 μm possède une ouverture circulaire de 7/8 de pouce de diamètre (22,23 mm). Le masque expose ainsi une surface effective d'électrode de 3,879 cm^2 .

(d) Cellules

5 Cellule 1

Le premier exemple de cellule symétrique, nommée Cellule 1 (référence : alliage binaire), comprend les éléments suivants:

Ni / Li-Al0.2 (200 μm) / Électrolyte (46 μm) / Li-Al0.2 (200 μm) / Ni

Cellule 2

- 10 La seconde cellule symétrique, nommée Cellule 2 (alliage ternaire), comprend les éléments suivants :

Ni / Li-Al0.2-Na0.2 (200 μm) / Électrolyte (46 μm) / Li-Al0.2-Na0.2 (200 μm) / Ni

Cellule 3

- 15 Le troisième exemple de cellule symétrique, nommée Cellule 3 (référence : alliage binaire), comprend les éléments suivants:

Ni / Li-Mg10 (200 μm) / Électrolyte (46 μm) / Li-Mg10 (200 μm) / Ni

Cellule 4

La quatrième cellule symétrique, nommée Cellule 4 (alliage ternaire), comprend les éléments suivants :

- 20 Ni / Li-Mg10-Na0.2 (200 μm) / Électrolyte (46 μm) / Li-Mg10-Na0.2 (200 μm) / Ni

Exemple 6 – Propriétés électrochimiques lithium des cellules symétriques

Les mesures électrochimiques ont été effectuées sur les cellules électrochimiques de l'Exemple 5 à une température de 80°C à l'aide d'un potentiostat VMP-3 (Biologics) équipé d'un analyseur de fréquences.

5 (a) Spectroscopie d'impédance électrochimique potentiostatique (PEIS)

La spectroscopie d'impédance électrochimique potentiostatique (PEIS) effectue des mesures d'impédance en mode potentiostatique en appliquant un sinus ($\Delta E = 5$ mV) autour d'un potentiel ($E = 0$) réglé relativement au potentiel à circuit ouvert de la cellule (E_{oc}).

- 10 Une manière simple de « mesurer la qualité » des contacts est de réaliser des mesures d'impédances sur les cellules symétriques. On applique au circuit une tension alternative de faible amplitude $E + \Delta E$ sur une gamme en fréquence (1 MHz à 1 mHz). La mesure du courant i qui passe dans la cellule permet de déterminer l'impédance Z de la cellule et en particulier de distinguer les contributions des
- 15 différents éléments de la cellule. La résistance de l'électrolyte (R_e) et de l'interface (R_i) sont mesurées à partir de la représentation de Nyquist (graphique de $-\text{Im}(Z)$ vs. $R_e(Z)$) (Figure 3).

- Les mesures d'impédance des cellules symétriques ont été effectuées par PEIS sur la gamme de fréquences 1 MHz à 1 mHz, avec un potentiel de $E = 0$ vs. E_{oc} et
- 20 une amplitude ΔE de 5 mV (Figure 3). Une résistance d'interface (R_i) de 8,6 Ohm a été obtenue pour la cellule symétrique à la Figure 3. La qualité de l'assemblage des cellules a été évaluée par reproductibilité des valeurs de résistance d'interface.

(b) Polarisation galvanostatique

- 25 La densité de courant durant l'électrodéposition du lithium a un impact significatif sur la formation et la croissance des dendrites. Généralement, une faible densité de courant se traduit par un cyclage relativement stable et, inversement, une

densité de courant élevée accélère le processus de détérioration des batteries Li-métal rechargeables. Ainsi, lorsque l'on polarise les cellules symétriques avec une densité de courant (j) constante, on peut observer deux types de comportements :

- si $j > J^*$, diverge au bout d'un certain temps (temps de Sand);
- 5 • ou si $j < J^*$, le potentiel se stabilise vers un état stationnaire.

Le croisement entre les deux régimes est la densité de courant limite (J^*) :

$$J^* = \frac{2nFDC}{(1 - t_c)L}$$

où n est le nombre de charge du lithium ($n=1$), F est la constante de Faraday, C est la concentration initiale du LiTFSI dans l'électrolyte, D est la constante de diffusion ambipolaire du LiTFSI, t_c est le nombre de transports cationiques du Li^+ et L est la distance inter électrode (Brissot, C., *et al. J. of Power Sources* 81-82 (1999): 925-929).

Puisqu'une densité de courant appliquée conduit à un gradient de concentration ionique; une densité de courant élevée se traduit par une concentration d'ions quasi nulle au niveau de l'électrode négative et par la formation de dendrites de lithium au temps de Sand (τ_s) :

$$\tau_s = \pi D \left[\frac{nFC}{2j(1 - t_c)} \right]^2$$

où n est le nombre de charge du lithium ($n=1$), F est la constante de Faraday, C est la concentration initiale du LiTFSI dans l'électrolyte, D est la constante de diffusion du LiTFSI, t_c est le nombre de transports cationiques du Li^+ et j la densité de courant appliquée à la cellule symétrique (Reddy, Linden's Handbook of Batteries, 4th Edition, McGraw-Hill Education, 2010).

Une faible densité de courant conduit à un gradient de concentration ionique minimal et stable, de sorte qu'aucune dendrite de lithium ne devrait se former sous cette condition. Cependant, les résultats expérimentaux indiquent clairement qu'il

existe encore des dendrites de lithium (Figure 4). Nous pouvons relever le temps au bout duquel le potentiel commence à chuter, que l'on appelle temps de court-circuit (t_{cc}) (Rosso, M., et *al.*, J. Power Sources 97–98 (2001): 804-806). Il est donc possible d'utiliser ce temps de court-circuit afin de mesurer les performances des nouveaux face à la croissance dendritique (Figure 5).

La Figure 4 présente les résultats d'une polarisation à densité de courant constante de $0,8 \text{ mA/cm}^2$ menant à une défaillance par court-circuit de la cellule symétrique (Cellule 2) durant 6,13 heures. La Figure 5 présente les résultats de temps de court-circuit à des densités de courant de $0,6 \text{ mA/cm}^2$, $0,7 \text{ mA/cm}^2$ et $0,8 \text{ mA/cm}^2$ pour les cellules de l'Exemple 5. Il est possible d'observer que l'ajout de 0.2% de sodium pour former des alliages ternaires se traduit par une augmentation du temps de court-circuit en comparaison des alliages binaires correspondants, ce qui indique une vitesse de formation plus faible des dendrites sur la surface de l'anode et par conséquent une meilleure stabilité.

Plusieurs modifications pourraient être effectuées à l'un ou l'autre des modes de réalisations décrits ci-dessus, et ce, sans sortir du cadre de la présente invention telle qu'envisagée.

Selon certains aspects, des modes de réalisation de la technologie telle qu'ici décrite comprennent les items suivants :

1. Matériau d'électrode comprenant, sous forme d'alliage :
 - du lithium métallique;
 - une composante métallique X^1 choisie parmi du magnésium et de l'aluminium; et
 - une composante métallique X^2 choisie parmi des métaux alcalins, des métaux alcalino-terreux, des terres rares, du zirconium, du cuivre, de

l'argent, du manganèse, du zinc, de l'aluminium, du silicium, de l'étain, du molybdène et du fer;

dans lequel la composante métallique X^2 est différente de la composante métallique X^1 et différente du lithium métallique;

- 5 dans lequel le lithium métallique est présent à une concentration d'au moins 65% en poids, la composante métallique X^1 est présente à une concentration entre 0,1 et 30% en poids, la composante X^2 est présente à une concentration entre 0,1 et 5% en poids, où la concentration dans le matériau des composantes [$X^1 + X^2$] se situe entre 0,2% et 35%, et où $[Li] > [X^1] > [X^2]$.
- 10 2. Matériau d'électrode selon l'item 1, dans lequel la composante métallique X^2 est choisie parmi Na, K, Zr et les terres rares.
3. Matériau d'électrode selon l'item 1, dans lequel la composante métallique X^2 est un métal alcalin choisi parmi Na, K, Rb et Cs.
4. Matériau d'électrode selon l'item 1, dans lequel la composante métallique
- 15 X^2 est un métal alcalino-terreux choisi parmi Mg, Ca, Sr et Ba.
5. Matériau d'électrode selon l'item 1, dans lequel la composante métallique X^2 est une terre rare choisie parmi Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Er, Tm, Yb, Lu et un de leurs mélanges.
6. Matériau d'électrode selon l'item 5, dans lequel le mélange est un
- 20 mischmétal.
7. Matériau d'électrode selon l'item 1, dans lequel la composante métallique X^2 est choisie parmi Zr, Cu, Ag, Mn, Zn, Al, Si, Sn, Mo et Fe.
8. Matériau d'électrode selon l'un quelconque des items 1 à 7, dans lequel la composante métallique X^1 est le magnésium.
- 25 9. Matériau d'électrode selon l'un quelconque des items 1 à 7, dans lequel la composante métallique X^1 est l'aluminium.

10. Matériau d'électrode selon l'un quelconque des items 1 à 9, dans lequel le matériau d'électrode est un feuillard mince d'une épaisseur de 15 à 300 μm .
11. Matériau d'électrode selon l'item 10, dans lequel l'épaisseur est de 15 à 200 μm .
- 5 12. Matériau d'électrode selon l'item 10, dans lequel l'épaisseur est de 15 à 100 μm .
13. Matériau d'électrode selon l'item 10, dans lequel l'épaisseur est de 15 à 50 μm .
- 10 14. Procédé de préparation d'un matériau d'électrode tel que défini à l'un quelconque des items 1 à 13, le procédé comprenant les étapes suivantes :
- a. alliage par fusion du lithium métallique avec la composante métallique X¹ dans un bain d'alliage fondu;
 - b. ajout de la composante métallique X² au bain d'alliage fondu; et
 - c. solidification de l'alliage obtenu en (b) dans un moule permanent sous une
- 15 forme apte à l'extrusion.
15. Procédé selon l'item 14, dans lequel la forme apte à l'extrusion à l'étape (c) est sous forme de billette.
16. Procédé selon l'item 14 ou 15, lequel comprend en outre les étapes suivantes :
- 20 d. transformation de la billette solide en un feuillard mince ayant une épaisseur de 100 à 600 μm apte au laminage; et
 - e. transformation du feuillard mince en un feuillard mince ayant une épaisseur de 15 à 200 μm par laminage.
17. Procédé selon l'item 14 ou 15, lequel comprend en outre les étapes
- 25 suivantes :

- a. transformation de la billette solide en un feuillard mince ayant une épaisseur de 100 à 300 μm apte au laminage; et
 - b. transformation du feuillard mince en un feuillard ultramince ayant une épaisseur de 15 à 50 μm par laminage en une seule étape.
- 5 18. Procédé selon l'un quelconque des items 14 à 17, dans lequel l'étape de solidification de l'alliage s'effectue dans un moule permanent à vitesse contrôlée.
19. Anode comprenant un matériau d'électrode selon l'un quelconque des items 1 à 13 appliqué sur un collecteur de courant ou comprenant le feuillard obtenu à l'étape (e) du procédé tel que défini à l'item 16 ou 17 appliqué sur un collecteur de
- 10 courant.
20. Cellule électrochimique comprenant une cathode, un électrolyte et une anode, dans lequel l'anode comprend un matériau d'électrode tel que défini à l'un quelconque des items 1 à 13 ou est telle que définie à l'item 19.
21. Cellule électrochimique comprenant une cathode, un électrolyte et une
- 15 anode comprenant le matériau d'électrode obtenu par le procédé tel que défini à l'un quelconque des items 14 à 18.
22. Accumulateur au lithium comprenant une cellule électrochimique telle que définie à l'item 20 ou 21.

REVENDEICATIONS

1. Matériau d'électrode comprenant, sous forme d'alliage :
 - du lithium métallique;
 - une composante métallique X^1 choisie parmi du magnésium et de l'aluminium; et
 - une composante métallique X^2 choisie parmi des métaux alcalins, des métaux alcalino-terreux, des terres rares, du zirconium, du cuivre, de l'argent, du manganèse, du zinc, de l'aluminium, du silicium, de l'étain, du molybdène et du fer;

dans lequel la composante métallique X^2 est différente de la composante métallique X^1 et différente du lithium métallique;

dans lequel le lithium métallique est présent à une concentration d'au moins 65% en poids, la composante métallique X^1 est présente à une concentration entre 0,1 et 30% en poids, la composante X^2 est présente à une concentration entre 0,1 et 5% en poids, où la concentration dans le matériau des composantes $[X^1 + X^2]$ se situe entre 0,2% et 35%, et où $[Li] > [X^1] > [X^2]$.

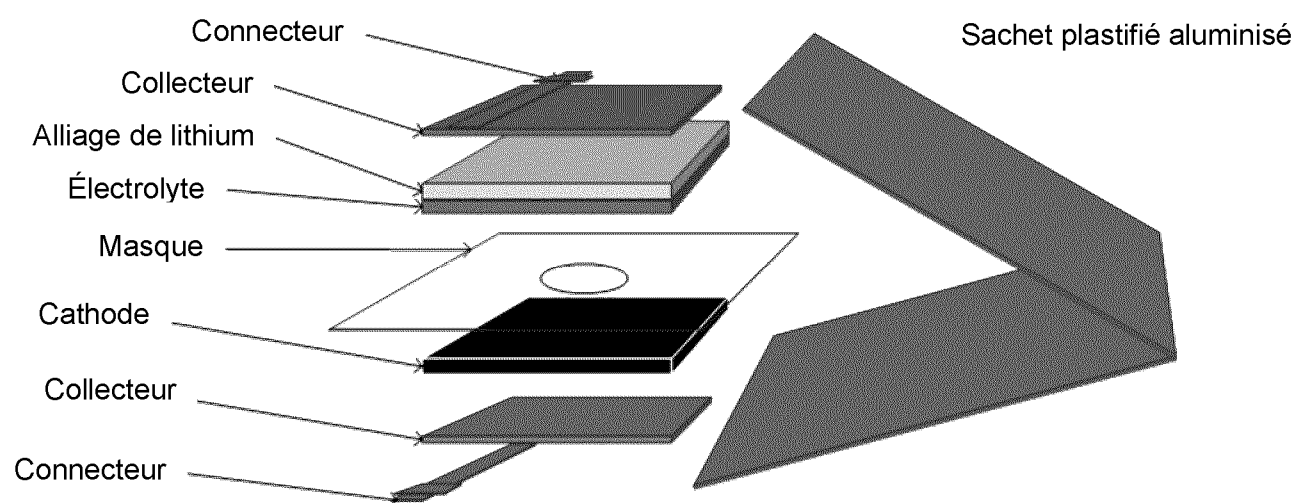
2. Matériau d'électrode selon la revendication 1, dans lequel la composante métallique X^2 est choisie parmi Na, K, Zr et les terres rares.
3. Matériau d'électrode selon la revendication 1, dans lequel la composante métallique X^2 est un métal alcalin choisi parmi Na, K, Rb et Cs.
4. Matériau d'électrode selon la revendication 1, dans lequel la composante métallique X^2 est un métal alcalino-terreux choisi parmi Mg, Ca, Sr et Ba.
5. Matériau d'électrode selon la revendication 1, dans lequel la composante métallique X^2 est une terre rare choisie parmi Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Er, Tm, Yb, Lu et un de leurs mélanges.

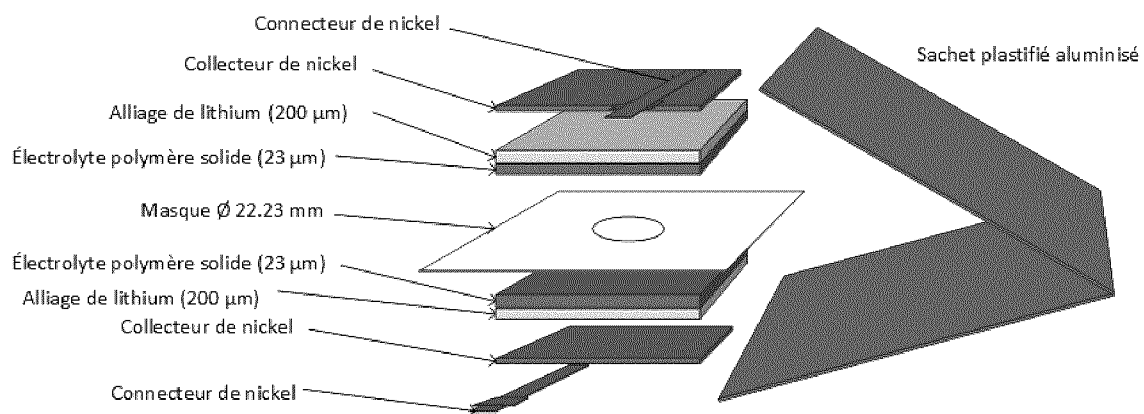
6. Matériau d'électrode selon la revendication 5, dans lequel le mélange est un mischmétal.
7. Matériau d'électrode selon la revendication 1, dans lequel la composante métallique X^2 est choisie parmi Zr, Cu, Ag, Mn, Zn, Al, Si, Sn, Mo et Fe.
8. Matériau d'électrode selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans lequel la composante métallique X^1 est le magnésium.
9. Matériau d'électrode selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans lequel la composante métallique X^1 est l'aluminium.
10. Matériau d'électrode selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, dans lequel le matériau d'électrode est un feuillard mince d'une épaisseur de 15 à 300 μm .
11. Matériau d'électrode selon la revendication 10, dans lequel l'épaisseur est de 15 à 200 μm .
12. Matériau d'électrode selon la revendication 10, dans lequel l'épaisseur est de 15 à 100 μm .
13. Matériau d'électrode selon la revendication 10, dans lequel l'épaisseur est de 15 à 50 μm .
14. Procédé de préparation d'un matériau d'électrode tel que défini à l'une quelconque des revendications 1 à 13, le procédé comprenant les étapes suivantes :
 - a. alliage par fusion du lithium métallique avec la composante métallique X^1 dans un bain d'alliage fondu;
 - b. ajout de la composante métallique X^2 au bain d'alliage fondu; et
 - c. solidification de l'alliage obtenu en (b) dans un moule permanent sous une forme apte à l'extrusion.

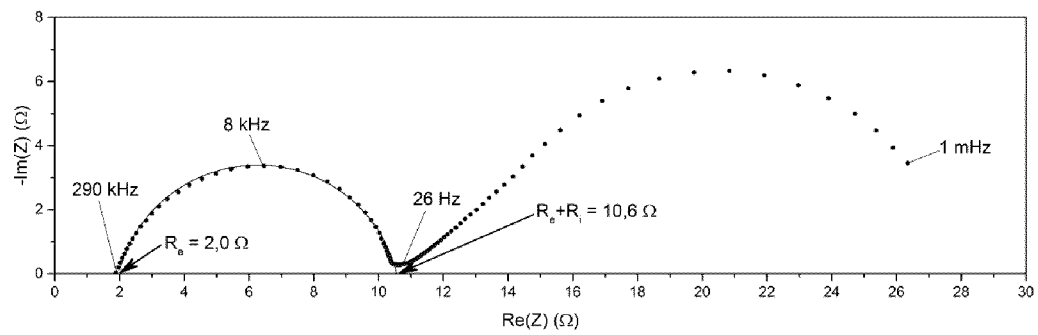
15. Procédé selon la revendication 14, dans lequel la forme apte à l'extrusion à l'étape (c) est sous forme de billette.
16. Procédé selon la revendication 14 ou 15, lequel comprend en outre les étapes suivantes :
- d. transformation de la billette solide en un feuillard mince ayant une épaisseur de 100 à 600 μm apte au laminage; et
 - e. transformation du feuillard mince en un feuillard mince ayant une épaisseur de 15 à 200 μm par laminage.
17. Procédé selon la revendication 14 ou 15, lequel comprend en outre les étapes suivantes :
- d. transformation de la billette solide en un feuillard mince ayant une épaisseur de 100 à 300 μm apte au laminage; et
 - e. transformation du feuillard mince en un feuillard ultramine ayant une épaisseur de 15 à 50 μm par laminage en une seule étape.
18. Procédé selon l'une quelconque des revendications 14 à 17, dans lequel l'étape de solidification de l'alliage s'effectue dans un moule permanent à vitesse contrôlée.
19. Anode comprenant un matériau d'électrode selon l'une quelconque des revendications 1 à 13 appliqué sur un collecteur de courant ou comprenant le feuillard obtenu à l'étape (e) du procédé tel que défini à la revendication 16 ou 17 appliqué sur un collecteur de courant.
20. Cellule électrochimique comprenant une cathode, un électrolyte et une anode, dans lequel l'anode comprend un matériau d'électrode tel que défini à l'une quelconque des revendications 1 à 13 ou est telle que définie à la revendication 19.

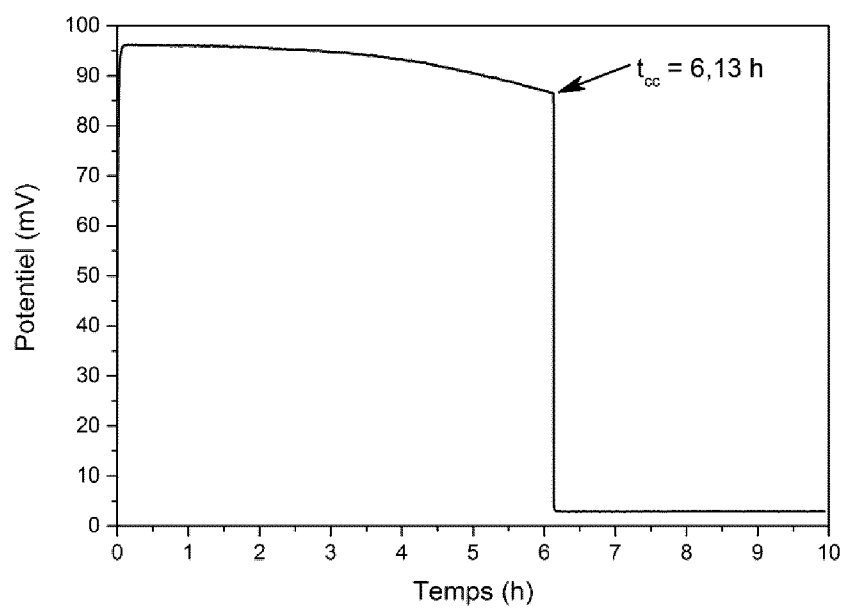
21. Cellule électrochimique comprenant une cathode, un électrolyte et une anode comprenant le matériau d'électrode obtenu par le procédé tel que défini à l'une quelconque des revendications 14 à 18.

22. Accumulateur au lithium comprenant une cellule électrochimique telle que définie à la revendication 20 ou 21.

**Figure 1**

**Figure 2**

**Figure 3**

**Figure 4**

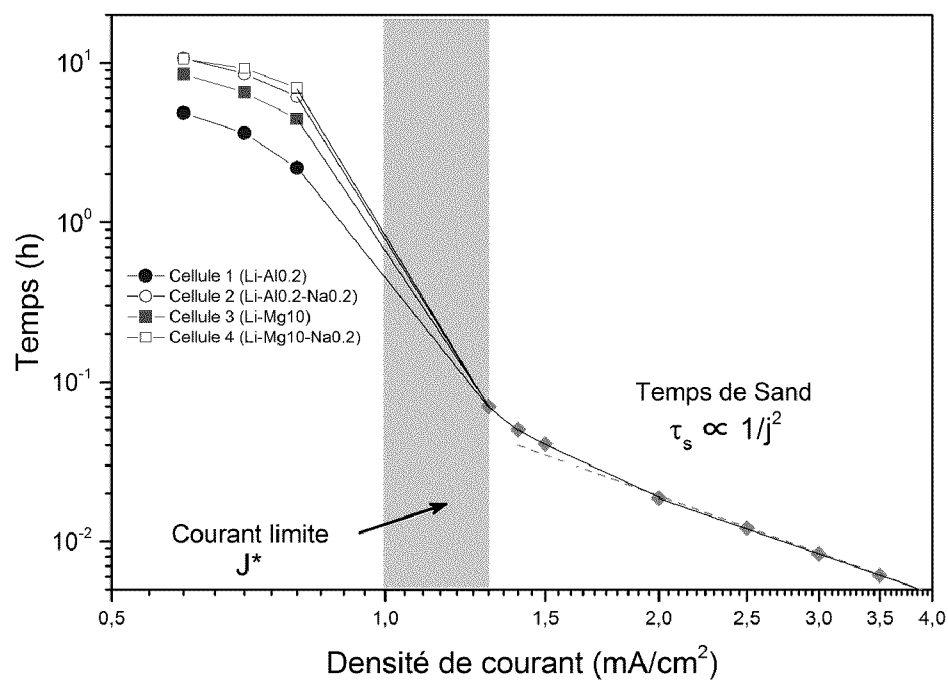


Figure 5

