

12

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 18.05.20.

30 Priorité :

43 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 19.11.21 Bulletin 21/46.

56 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

60 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

71 Demandeur(s) : *RENAULT SAS Société par Actions
Simplifiée — FR.*

72 Inventeur(s) : PETRISSANS Xavier.

73 Titulaire(s) : *RENAULT SAS Société par Actions Sim-
plifiée.*

74 Mandataire(s) : NOVAGRAAF TECHNOLOGIES.

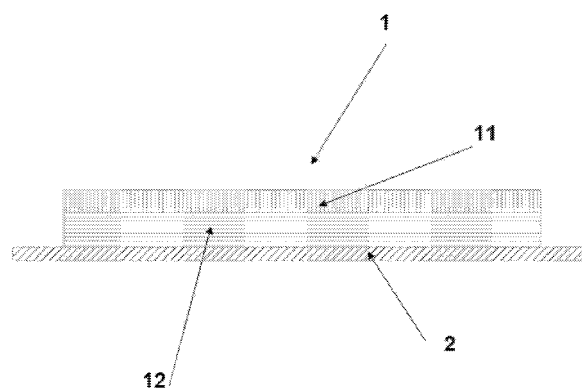
54 Electrode positive poreuse multicouche à sécurité et durée de vie élevées.

57 La présente invention concerne une Electrode positive
poreuse multicouche (1) comprenant :

■ une première couche poreuse (11) comprenant un
matériau électroactif sous forme de microparticules disper-
sées dans un premier liant polymère (111) et un premier ad-
ditif carboné, conducteur électronique, et

■ une deuxième couche (12) disposée sur ladite pre-
mière couche (11) et comprenant un composé à faible
conductivité électronique apte à libérer des cations d'un mé-
tal alcalin ou alcalino-terreux parmi le lithium, le sodium, le
magnésium, le calcium et leurs mélanges, ledit composé
(120) se présentant sous forme de microparticules disper-
sées dans un deuxième liant polymère.

Figure pour l'abrégé : Fig1



Description

Titre de l'invention : Electrode positive poreuse multicouche à sécurité et durée de vie élevées.

Domaine technique

[0001] La présente invention concerne de manière générale une électrode positive multicouche, dont la couche supérieure poreuse comprend un composé à faible conductivité électronique apte à libérer des cations d'un métal alcalin ou alcalino-terreux tel que le lithium.

État de la technique

[0002] À l'heure actuelle, la sécurité des batteries secondaires au lithium est un problème récurrent. De plus, la charge rapide a tendance à réduire la durée de vie de ces accumulateurs.

[0003] La demande de brevet américain US 2014/0272594 décrit une structure d'électrode négative comprenant une couche de lithium métallique déposée sur un collecteur en cuivre, une couche tampon sensiblement continue non poreuse disposée sur la couche de lithium métallique, cette couche tampon étant conductrice pour les ions lithium, et une couche protectrice de nitrure de lithium sensiblement continue et sensiblement non poreuse disposée sur la couche tampon. La combinaison de la couche tampon et de la couche protectrice a pour effet de protéger la première couche de lithium métallique contre toute réaction non désirée avec le milieu électrolytique dans lequel se trouve l'électrode.

[0004] L'objectif de la présente invention est de réaliser une électrode positive multicouche dans laquelle la couche protectrice sert également de réserve à ions Lithium ou plus généralement de cations d'un métal alcalin ou alcalino-terreux.

Description de l'invention

[0005] A cette fin, le demandeur a mis au point une électrode positive multicouches comprenant :

- une première couche poreuse comprenant un matériau électroactif sous forme de microparticules dispersées dans un premier liant polymère et un premier additif carboné, conducteur électronique,
- une deuxième couche poreuse disposée sur la première couche et comprenant un composé à faible conductivité électronique apte à libérer des cations d'un métal alcalin ou alcalino-terreux choisi parmi le lithium, le sodium, le magnésium, le calcium et leurs mélanges, le composé se présentant sous forme de microparticules dispersées dans un deuxième liant polymère.

[0006] Par microparticules de matériau électroactif, on entend, au sens de la présente

invention, des particules de diamètre compris entre 10 nm à 1 mm.

[0007] Le premier additif carboné peut se présenter sous forme de particules de carboné de diamètre compris entre 10 nm et 1 mm.

[0008] Par microparticules de composé à faible conductivité électrique, on entend, au sens de la présente invention, des particules de diamètre compris entre 0,1 micron à 1 mm.

[0009] Selon un premier mode de réalisation de l'invention, le matériau électroactif de la première couche peut comprendre du nickel associé à du cobalt et de l'aluminium, de manière à ce que la cathode constitue une électrode positive de type NCA (acronyme désignant les oxydes constitués des éléments Nickel, Cobalt, et Aluminium en des proportions pouvant varier).

[0010] Selon un deuxième mode de réalisation de l'invention, le matériau électroactif de la première couche peut comprendre du LiFePO_4 , de manière à ce que la cathode constitue une électrode positive LFP (acronyme désignant les phosphates constitués des éléments Lithium, Fer et Phosphate).

[0011] Selon un troisième mode de réalisation de l'invention, le matériau électroactif de la première couche peut comprendre $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ avec $0,3 < x < 1$; $0 < y < 0,3$; $0 < z < 0,3$, de manière à ce que ladite cathode constitue une électrode positive NMC (acronyme désignant les oxydes constitués des éléments Nickel, Manganèse et Cobalt).

[0012] De manière avantageuse, le composé à faible conductivité électronique peut être apte à libérer des cations d'un métal parmi le lithium, le sodium, le magnésium, le calcium et leurs mélanges.

[0013] De préférence, le composé à faible conductivité électronique peut être choisi parmi les silicates (et de manière davantage préférée $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$), les silicates vitreux, les alumines beta de type $\text{NaAl}_{11}\text{O}_7$ chargées en lithium, et/ou sodium, et/ou magnésium, et/ou calcium), les alumines (préférentiellement $\text{Li}_{3,4}\text{Al}_2\text{O}_3$), les aluminosilicates (préférentiellement LiAlSiO_4), et les aluminosilicates intégrant des borates.

[0014] De manière avantageuse, la deuxième couche peut en outre comporter un deuxième additif carboné, identique ou différent du premier additif carboné.

[0015] Lorsque la formulation de la deuxième couche intègre un additif carboné, ce réservoir de cations peut servir à la pré-lithiation (in-situ) de l'anode (ex : silicium) afin de prévenir une forte dégradation de la capacité de la cellule lors de sa formation. D'autre part, ce matériau contenu dans la seconde couche, peut servir à "absorber" l'énergie en cas de surcharge. Alors, par réaction avec l'électrolyte, il y a génération de gaz dans la porosité de la couche supérieure pouvant permettre d'isoler la matière active de la couche inférieure d'un apport continu d'électrolyte. De plus, ce matériau présent dans la couche supérieure peut aussi présenter une forte expansion volumique permettant de réduire la porosité de la couche supérieure et ainsi prévenir un apport continu d'électrolyte dans la couche inférieure. Enfin, lors de cette oxydation, le

matériau de la seconde couche peut perdre ses propriétés de conduction électronique voire oxyder à son tour l'additif conducteur pouvant mener à la perte de la percolation électronique. Une ou la combinaison de ces actions permet la formation d'une couche isolante permettant de prévenir un risque de court-circuit interne lors d'une forte surcharge de l'accumulateur.

- [0016] Le deuxième additif carboné peut également se présenter sous forme de particules de carbone de diamètre compris entre 10 nm et 1 mm.
- [0017] Lorsque la formulation de la deuxième couche n'intègre pas d'additif conducteur mais toujours un matériau servant de réservoir de cations, la protection contre les court-circuits internes est intégrée dès la fabrication de la cellule électrolytique. Lors de la vie de la batterie, par équilibre de potentiel chimique, le matériau va relarguer progressivement les cations qu'il contient dans l'électrolyte pendant la vie de la batterie. Ceci permet de contrer toute immobilisation des cations contenu dans l'électrolyte, par exemple en cas de charge à forte densité de puissance.
- [0018] De manière avantageuse, la première couche peut être disposée sur un substrat collecteur de courant.
- [0019] De manière avantageuse, la deuxième couche peut comporter en outre une porosité, identique ou différente de la première couche permettant d'ajuster la conductivité ionique entre ces deux couches poreuses.
- [0020] De manière avantageuse, la deuxième couche peut posséder une épaisseur après séchage identique ou différente de la première couche.

Brève description de la figure unique

- [0021] D'autres caractéristiques et avantages de l'invention ressortiront clairement de la description détaillée qui en est faite ci-après, à titre indicatif et nullement limitatif, en référence à la figure unique annexée [fig.1] qui représente schématiquement une électrode positive poreuse multicouche selon l'invention.
- [0022] La figure 1 montre en particulier :
 - un substrat collecteur de courant 2,
 - une première couche poreuse 11 disposée sur le substrat collecteur de courant 2 comprenant un matériau électroactif sous forme de microparticules dispersées dans un premier liant polymère et un premier additif carboné, conducteur électronique;
 - une deuxième couche poreuse 12 disposée sur la première couche 11 et comprenant un composé à faible conductivité électronique apte à libérer des cations d'un métal alcalin ou alcalino-terreux parmi le lithium, le sodium, le magnésium, le calcium et leurs mélanges, le composé se présentant sous forme de microparticules dispersées dans un deuxième liant polymère.
- [0023] La réalisation de l'électrode poreuse illustrée sur la figure 1 comprend les étapes suivantes :

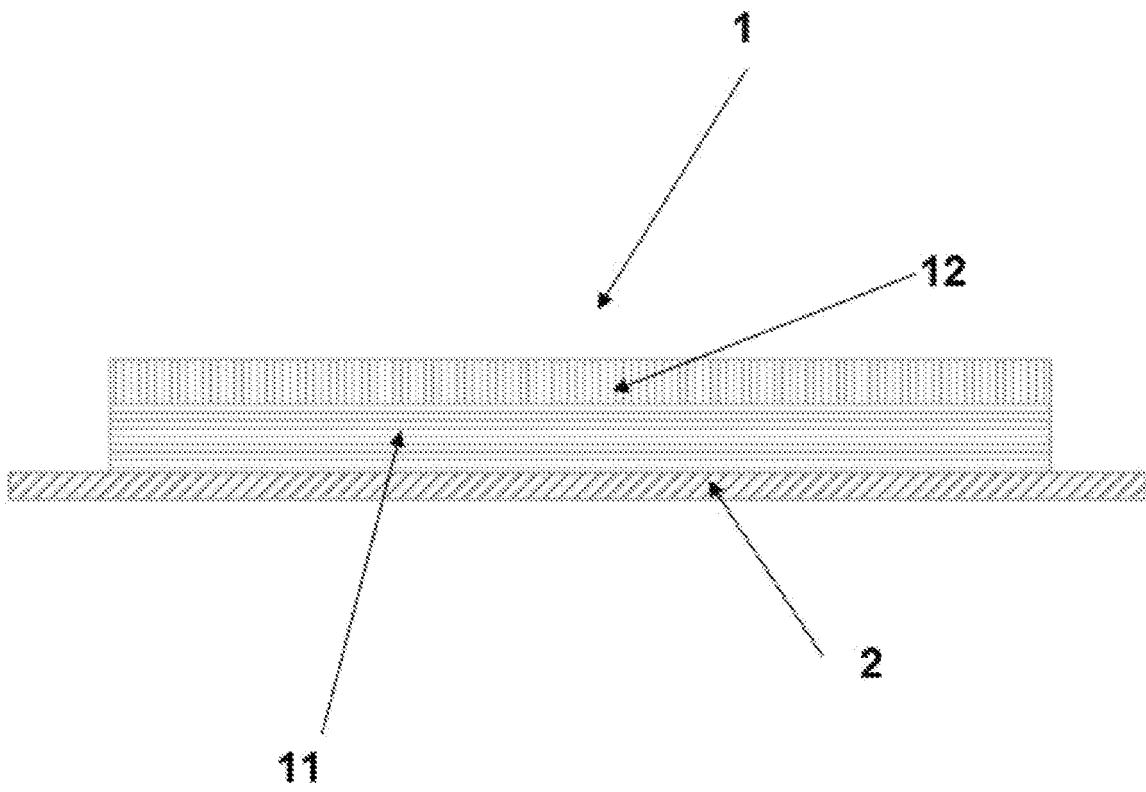
- [0024] Enduction de la première couche poreuse 11 sur le collecteur de courant 2 : pour cela, on procède en premier lieu à la réalisation d'une première encre où la matière active, le liant et l'additif carboné sont parfaitement dispersés dans un solvant organique anhydre (de type NMP) ou un solvant aqueux ; puis, cette première encre est ensuite enduite sur le collecteur de courant 2, puis séchée afin d'obtenir la première couche poreuse 11 électrochimiquement active ;
- [0025] Enduction de la seconde couche poreuse 12 sur la première couche poreuse 11 : pour cela, on procède ensuite à la réalisation d'une deuxième encre où le composé à faible conduction électronique, le liant et l'additif carboné (facultatif dépendant de la nature du composé à faible conduction électronique) sont parfaitement dispersés dans un solvant organique anhydre (de type NMP) ou un solvant aqueux ; cette deuxième encre est ensuite enduite sur la première couche poreuse 11, puis séchée afin d'obtenir la seconde couche poreuse 12 où se trouve le réservoir d'ions alcalin et/ou alcalino-terreux.
- [0026] L'électrode positive poreuse multicouche ainsi obtenue peut alors être utilisée en lieu et place d'une électrode positive poreuse classique afin de fabriquer une cellule électrochimique.

Revendications

- [Revendication 1] Electrode positive poreuse multicouches (1), comprenant :
- une première couche poreuse (11) comprenant un matériau électroactif sous forme de microparticules dispersées dans un premier liant polymère et un premier additif carboné, conducteur électronique, et
 - une deuxième couche poreuse (12) disposée sur ladite première couche (11) et comprenant un composé à faible conductivité électronique apte à former des cations d'un métal alcalin ou alcalino-terreux parmi le lithium, le sodium, le magnésium, le calcium et leurs mélanges, ledit composé (120) se présentant sous forme de microparticules dispersées dans un deuxième liant polymère (121).
- [Revendication 2] Electrode positive poreuse selon la revendication 1, selon laquelle le matériau électroactif de ladite première couche poreuse (11) comprend du nickel associé à du cobalt et de l'aluminium, de manière à ce que ladite électrode (1) constitue une électrode positive de type NCA.
- [Revendication 3] Electrode positive poreuse selon la revendication 1, selon laquelle le matériau électroactif de ladite première couche poreuse (11) comporte du LiFePO_4 , de manière à ce que ladite électrode (1) constitue une électrode positive LFP.
- [Revendication 4] Electrode positive poreuse selon la revendication 1, selon laquelle le matériau électroactif de ladite première couche poreuse (11) comporte du $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ avec $0,3 < x < 1$; $0 < y < 0,3$; $0 < z < 0,3$, de manière à ce que ladite électrode (1) constitue une électrode positive NMC.
- [Revendication 5] Electrode positive poreuse selon l'une quelconque de revendications 1 à 4, selon laquelle ledit composé à faible conductivité électronique est apte à libérer des cations d'un métal parmi le lithium, le sodium, le magnésium, le calcium et leurs mélanges.
- [Revendication 6] Electrode positive poreuse selon la revendication 5, selon laquelle ledit composé (120) à faible conductivité électronique est choisi parmi les silicates, les silicates vitreux, les alumines beta de type $\text{NaAl}_{11}\text{O}_7$ chargées en lithium, et/ou sodium, et/ou magnésium, et/ou calcium), les alumines, les aluminosilicates, et les aluminosilicates intégrant des borates.
- [Revendication 7] Electrode positive poreuse selon l'une quelconque des revendications précédentes, selon laquelle ladite deuxième couche (12) comporte en outre un deuxième additif carboné, identique ou différent du premier additif carboné (112).

- [Revendication 8] Electrode positive poreuse selon l'une quelconque des revendications précédentes, selon laquelle ladite première couche (11) est disposée sur un substrat collecteur de courant (2)
- [Revendication 9] Electrode positive poreuse selon l'une quelconque des revendications précédentes, selon laquelle ladite deuxième couche (12) comporte en outre une porosité, identique ou différente de la première couche (11) permettant d'ajuster la conductivité ionique entre ces deux couches poreuses.
- [Revendication 10] Electrode positive poreuse selon l'une quelconque des revendications précédentes, selon laquelle ladite deuxième couche (12) possède une épaisseur après séchage identique ou différente de la première couche (11))

[Fig. 1]



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 881657
FR 2004937

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	US 2019/341652 A1 (LAUGHMAN DAVID MICHAEL [GB] ET AL) 7 novembre 2019 (2019-11-07) * alinéas [0007] - [0013], [0032] - [0049], [0109] - [0113] * * alinéas [0146] - [0152], [0157], [0171] - [0198], [0202], [0203]; revendications 1,8,9,11,12,65-67 * -----	1-10	H01M4/13 H01M4/36 H01M4/62
X	US 2014/162113 A1 (OHTA SHINGO [JP] ET AL) 12 juin 2014 (2014-06-12) * alinéas [0009] - [0019], [0032], [0033], [0038] * -----	1-10	
X	CHEN WANG ET AL: "Differentiated Lithium Salt Design for Multilayered PEO Electrolyte Enables a High-Voltage Solid-State Lithium Metal Battery", ADVANCED SCIENCE, vol. 6, no. 22, 19 septembre 2019 (2019-09-19), page 1901036, XP055768451, ISSN: 2198-3844, DOI: 10.1002/advs.201901036 * Sections 1, 3, 4; figure 1 * -----	1-10	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			H01M
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
25 janvier 2021		Mugnaini, Veronica	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 2004937 FA 881657

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
 Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **25-01-2021**
 Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2019341652 A1	07-11-2019	CN 109643784 A	16-04-2019
		EP 3472881 A1	24-04-2019
		JP 2019518311 A	27-06-2019
		KR 20190018653 A	25-02-2019
		US 2019341652 A1	07-11-2019
		WO 2017216532 A1	21-12-2017

US 2014162113 A1	12-06-2014	JP 5854045 B2	09-02-2016
		JP W02012176808 A1	23-02-2015
		US 2014162113 A1	12-06-2014
		WO 2012176808 A1	27-12-2012
