



Office de la Propriété
Intellectuelle
du Canada

Un organisme
d'Industrie Canada

Canadian
Intellectual Property
Office

An agency of
Industry Canada

CA 2312213 A1 2001/12/15

(21) **2 312 213**

(12) **DEMANDE DE BREVET CANADIEN
CANADIAN PATENT APPLICATION**

(13) **A1**

(22) Date de dépôt/Filing Date: 2000/06/15

(41) Mise à la disp. pub./Open to Public Insp.: 2001/12/15

(51) Cl.Int.⁷/Int.Cl.⁷ H01M 10/02, H01M 4/36

(71) Demandeur/Applicant:
HYDRO-QUEBEC, CA

(72) Inventeurs/Inventors:
BROCHU, Fernand, CA;
GUERFI, ABDELBAST, CA;
ZAGHIB, KARIM, CA

(74) Agent: SWABEY OGILVY RENAULT

(54) Titre : NOUVEAU PROCEDE POUR PREPARATION DES ELECTRODES ET ELECTROLYTES POUR LES
BATTERIES LI-ION

(54) Title: NEW PROCESS FOR PREPARING ELECTRODES AND ELECTROLYTES FOR LI-ION BATTERIES



Nouveau procédé pour préparation des électrodes et électrolytes pour les batteries Li-ion

Domaine de l'invention

La présente invention concerne la mise en œuvre d'un nouveau
5 procédé de fabrication d'électrodes ou d'électrolyte pour les batteries Li-
ion. L'objectif de cette invention est de développer un solvant ou un
mélange qui à la fois peut solubiliser le liant utilisé dans la composition
des électrodes et a une température d'évaporation moins élevée.

Un mélange de solvant à composition ternaire a été développé.
10 Un solvant faible ainsi qu'un diluant est ajouté au solvant fort. Le
solvant faible a une température d'évaporation autour de 65°C comme
l'acétone. Ce dernier a la propriété d'entraîner le solvant fort durant
l'évaporation à des températures inférieures à celle du solvant fort. Le
diluant est le solvant qui augmente d'une part la solubilité du liant et
15 d'autre part la force d'évaporation du solvant fort. Le séchage de
l'électrode ou l'électrolyte se fait à l'aide des lampes infra rouges
directement sur la ligne d'épandage

Art de l'invention

20 Le solvant utilisé pour la préparation des électrodes dans les
batteries lithium ions est le NMP, N-méthyl pyrrolidone (brevets 11-
283612, 11-283626, 11-273680). Le NMP est un solvant fort, il a un
point d'ébullition élevé de 202°C. Pour cela, le séchage des électrodes
nécessite des températures élevées afin d'évaporer ce solvant fort et
25 lourd. Le séchage des électrodes peut se faire en chauffant sous vide
afin d'augmenter la tension de vapeur du solvant. Dans ce dernier cas,
le coût de préparation des électrodes est augmenté. Le temps et la
température de séchage sont deux éléments critiques pour le contrôle de
l'épandage des électrodes ainsi que leur porosité.

Description de l'invention

L'objectif de cette invention est de développer un solvant ou mélange qui à la fois peut solubiliser le liant utilisé dans la composition des électrodes et a une température d'évaporation moins élevée.

5 Un mélange de solvant à composition ternaire a été développé. Un solvant faible ainsi qu'un diluant est ajouté au solvant fort (NMP). Le solvant faible a une température d'évaporation autour de 65°C comme l'acétone. Ce dernier a la propriété d'entraîner le solvant fort durant l'évaporation à des températures inférieures à celle du solvant
10 fort. Le diluant est le solvant qui augmente d'une part la solubilité du liant et d'autre part la force d'évaporation du solvant fort.

Le liant est solubilisé dans le solvant fort à sa concentration maximale (mélange A). Un mélange (B) de solvant faible et du diluant est préparé. Le mélange (B) est ajouté au mélange (A) pour former le
15 solvant d'épandage (C).

Le pourcentage de chaque solvant dans le mélange est important afin d'avoir les nouvelles performances du nouveau mélange d'une part et garde d'autre part la caractéristique solubilisation du solvant fort. Dans un triangle où le solvant fort ne dépasse pas les 20%, le solvant
20 faible varie entre 40 et 60% et le diluant peut varier entre 15 et 25% dans un rapport liant mélange (C) qui varie entre 0.015g/CC à 0.04g/CC.

Le séchage de l'électrode se fait à l'aide d'un nouveau procédé qui utilise une lampe infrarouge. Ce procédé a été inventé afin d'augmenter l'efficacité du séchage. Ce nouveau procédé nous permet
25 d'évaporer le solvant dans un temps plus court.

Exemple 1

Le liant PVDF polyvinylidène fluoré est solubilisé dans le NMP n-méthyl pyrrolidone. Un mélange des solvants acétone / toluène à 80/20
30 est ajouté à la pâte PVDF-NMP pour former la composition

d'épandage. La poudre du graphite est dispersée dans la composition d'épandage dans un ratio massique de 90 :10. Ce mélange est appliqué sur un collecteur de cuivre par la méthode Doctor BladeTM. L'électrode est séchée par lampe infrarouge à 65°C.

5 La dite électrode est montée dans une pile bouton de type 2035. Un séparateur CelgardTM 2300 imbibé d'électrolyte 1M LiPF₆ + EC/DMC : 50/50 (carbonate d'éthylène + diméthylcarbonate) est utilisé.

Les tests électrochimiques ont été conduits à la température ambiante. Les courbes de décharge – charge ont été obtenues entre 0V
10 et 2.5V en C/24. L'efficacité coulombique du premier cycle est de 88%. Ce résultat est comparable à celui obtenu par des électrodes préparées par la composite (graphite-PVDF-NMP) avec séchage à 140°C sous vide.

15 Exemple 2

Dans la même composition d'épandage utilisé dans l'exemple 1, on disperse en premier le noir de carbone puis on disperse la poudre de l'oxyde de cobalt dans un ratio massique; oxyde/noir de carbone/PVDF de 80/10/10. Ce mélange est appliqué sur un collecteur d'aluminium par
20 la méthode Doctor BladeTM. L'électrode est séchée parallèlement par lampe infrarouge 65° C.

La dite électrode est montée dans une pile bouton de type 2035. Un séparateur CelgardTM 2300 imbibé d'électrolyte 1M LiPF₆ + EC/DMC : 50/50 (carbonate d'éthylène + diméthylcarbonate) est utilisé.

25 Les tests électrochimiques ont été conduits à la température ambiante. Les courbes de décharge – charge ont été obtenues entre 2.5V et 4.2V en C/24.

REVENDICATIONS

1. Un mélange de solvant dans lequel il y a un solvant fort, un solvant faible et un diluant pour faciliter et diminuer le coût de procédé de préparation des électrodes et électrolytes pour générateurs rechargeables ;
2. Un mélange de solvant selon la revendication 1 dans lequel le solvant fort est de type NMP ou Cyclopentanone ou équivalent ;
3. Un mélange de solvant selon la revendication 1 dans lequel le solvant faible est de type acétone, cétone, ethyl acétate ou équivalent ;
4. Un mélange de solvant selon la revendication 1 dans lequel le diluant est de type toluène, benzène ou équivalent ;
5. Un mélange de solvant selon la revendication 1 dans lequel le rapport de mélange de solvant faible/diluant varie entre 80/20 à 65/35 % volumique ;
6. Procédé de préparation d'une électrode pour générateur rechargeable, le procédé comprenant au moins les étapes suivantes :
 - a) solubiliser le liant dans le solvant fort à une concentration la plus élevée possible (A) ;
 - b) préparer un mélange comprenant un solvant faible et un diluant (B) ;
 - c) ajouter le mélange (B) au mélange (A) pour former la composition (C) pour épandage ;
 - d) disperser la poudre du matériau actif dans la composition (C) ;

- e) disperser l'additif dans la composition (C), ensuite disperser la poudre du matériau actif pour le mélange du matériau actif avec additif;
- f) épandre le mélange poudre- liant-composition (C) ou poudre-additif-liant-composition (C) sur un collecteur métallique ;
- g) sécher l'électrode avec l'aide d'une lampe infrarouge afin d'obtenir un séchage graduel et rapide.

7. Procédé de préparation d'une électrode pour générateur rechargeable, le procédé comprenant toutes les étapes citées dans la revendication 6 à l'exception de l'étape (g) où on utilise un élément chauffant pour le séchage de l'électrode.

8. Procédé de préparation d'une électrode pour générateur rechargeable, le procédé comprenant toutes les étapes citées dans la revendication 6 à l'exception de l'étape (g) où on utilise parallèlement les deux moyens de séchages par lampe infrarouge et l'élément chauffant pour le séchage de l'électrode.

9. Procédé de préparation d'un électrolyte polymère utilisé comme séparateur dans les générateurs rechargeables, le procédé comprenant au moins les étapes de (a) à (c) citées dans la revendication 6 suivi par les étapes suivantes :

- a) épandre de la composition (C) sur un support de type polypropylène ou polyester
- b) sécher le film d'électrolyte à l'aide d'une lampe infrarouge selon la limite de stabilité du support afin d'obtenir un séchage graduel et rapide.

10. Procédé de préparation d'un électrolyte polymère utilisé comme séparateur pour générateur rechargeable, le procédé comprenant toutes les étapes citées dans la revendication 6 à l'exception de l'étape (b) où on utilise un élément chauffant pour le séchage de l'électrolyte, selon la limite de stabilité du support.

11. Procédé de préparation d'un électrolyte polymère utilisé comme séparateur pour générateur rechargeable, le procédé comprenant toutes les étapes citées dans la revendication 6 à l'exception de l'étape (b) où on utilise parallèlement les deux moyens de séchages par lampe infrarouge et élément chauffant pour le séchage de l'électrolyte, selon la limite de stabilité du support.