

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

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
6 août 2015 (06.08.2015)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2015/114257 A1

(51) Classification internationale des brevets :
H01M 4/13 (2010.01) H01M 4/36 (2006.01)
H01M 4/139 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2015/050203

(22) Date de dépôt international :
29 janvier 2015 (29.01.2015)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1450797 31 janvier 2014 (31.01.2014) FR

(71) Déposant : COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE ET AUX ENERGIES ALTERNATIVES [FR/FR]; 25 Rue Leblanc, Bâtiment "Le Ponant D", F-75015 Paris (FR).

(72) Inventeurs : GUTEL, Elise; 46 Lotissement Les Cordées, F-38113 Veurey Voroize (FR). PICARD, Lionel; 13 ter Rue Jean-Jacques Rousseau, F-38170 Seyssinet-pariset (FR).

(74) Mandataires : VUILLERMOZ, Bruno et al.; Cabinet Laurent & Charras, Le Contemporain, 50 Chemin de la Bruyère, 69574 DARDILLY Cédex (FR).

(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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, 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), eurasien (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))

(54) Title : ELECTRODE MATERIAL, PREPARATION PROCESS AND USE IN A LITHIUM SECONDARY BATTERY

(54) Titre : MATERIAU D'ELECTRODE, PROCEDE DE PREPARATION ET UTILISATION DANS UN ACCUMULATEUR AU LITHIUM

(57) Abstract : This crosslinked electrode material, of three-dimensional structure, consists of particles of inorganic electrode material connected together by an organic compound, characterized in that it comprises covalent bonds between the inorganic particles and the organic compound.

(57) Abrégé : Ce matériau d'électrode réticulé, de structure tridimensionnelle, est constitué de particules de matériau inorganique d'électrode connectées entre elles par un composé organique, caractérisé en ce qu'il comprend des liaisons covalentes entre les particules inorganiques et le composé organique.



WO 2015/114257 A1

**MATERIAU D'ELECTRODE, PROCEDE DE PREPARATION ET UTILISATION DANS UN
ACCUMULATEUR AU LITHIUM**

DOMAINE DE L'INVENTION

5

L'invention concerne un matériau d'électrode réticulé et son procédé de préparation. L'électrode contenant ce matériau est destinée à être principalement utilisée dans un accumulateur au lithium.

- 10 Le domaine d'utilisation de la présente invention se rapporte particulièrement à la conversion d'énergie chimique en énergie électrique et sous forme de chaleur.

ETAT ANTERIEUR DE LA TECHNIQUE

- 15 L'utilisation d'accumulateurs au lithium (Li-ion) en tant que sources d'énergie autonome, est de plus en plus courante. C'est notamment le cas dans le domaine des équipements portables, où ils remplacent progressivement les accumulateurs nickel-cadmium (Ni-Cd) et nickel-hydrure métallique (Ni-MH).

- 20 A cet égard, et depuis quelques années, les ventes d'accumulateurs Li-ion dépassent celles des accumulateurs Ni-MH et Ni-Cd. Ce renversement du marché est la conséquence directe de l'amélioration continue des performances des accumulateurs au lithium, qui ont permis d'atteindre des densités d'énergie massique et volumique nettement supérieures à celles des accumulateurs Ni-Cd et Ni-MH.

25

En effet, alors que les premiers accumulateurs Li-ion présentaient une densité d'énergie d'environ 85 Wh/kg, près de 200 Wh/kg peuvent désormais être obtenus, la densité d'énergie étant rapportée à la masse de la cellule Li-ion complète.

- 30 A titre de comparaison, les performances des accumulateurs Ni-MH et Ni-Cd sont respectivement plafonnées à 100 Wh/kg et 50 Wh/kg.

- Les progrès concernant les accumulateurs au lithium ont ainsi permis de diversifier leur utilisation (automobile hybride ou tout électrique, stockage de l'énergie de cellules photovoltaïques, ...).
- 35

Les demandes en énergie toujours plus importantes (par unité de masse et/ou de volume), ont conduit au développement de nouveaux matériaux d'électrodes d'accumulateurs Li-ion.

- 5 Par exemple, les principaux matériaux actifs d'électrodes utilisés dans les accumulateurs commerciaux sont :
- pour l'électrode positive, (1) des composés lamellaires tels que LiCoO_2 (capacités spécifiques théorique et expérimentale respectivement de 275 mAh/g et 140 mAh/g), LiNiO_2 (capacités spécifiques théorique et expérimentale respectivement de 148 mAh/g et 120 mAh/g), et les oxydes lithiés mixtes (Ni, Co, Mn, Mg, Al),
10 ou (2) des composés de structure spinelle de composition proche de LiMn_2O_4 . Ces matériaux permettent d'obtenir un potentiel de fonctionnement par rapport au lithium métallique voisin de 4 volts ;
 - pour l'électrode négative, du carbone (graphite, coke,...) ou éventuellement le
15 spinelle $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ou un métal formant un alliage avec le lithium (Sn, Si, Sb ...).

De manière générale, les matériaux d'électrode nécessitent d'être formulés avec d'autres composants (polymères, conducteurs électroniques...) afin d'assurer la solidité de l'électrode et son bon comportement électrochimique.

20

Quoi qu'il en soit, quand bien même les encres d'électrodes de l'art antérieur permettent de préparer des électrodes présentant des propriétés satisfaisantes, celles-ci ne sont pas nécessairement adaptées aux matériaux d'électrode à haute surface spécifique pour les raisons suivantes :

- 25 - la surface spécifique élevée de ces matériaux nécessite de travailler avec des compositions présentant un extrait sec très faible afin d'obtenir des encres dont la viscosité permet une bonne dispersion des composants lors du mélange, ainsi que l'obtention de propriétés rhéologiques satisfaisantes pour le procédé de dépôt ;
- la surface développée par le matériau actif étant très importante, il est nécessaire
30 d'utiliser de fort taux de liants afin d'assurer la continuité du réseau de particules et ainsi obtenir une bonne adhésion et des propriétés mécaniques satisfaisantes pour l'électrode. Cependant, cette solution est rédhibitoire du point de vue de la conductivité électronique (formation d'une couche isolante due au polymère) et du point de vue des densités d'énergie massique (forte proportion de masse inactive).

35

Il existe donc un besoin de modifier ces matériaux d'électrode à haute surface spécifique afin de faciliter leur mise en œuvre. C'est le principal problème technique résolu par la présente invention.

5 EXPOSE DE L'INVENTION

La présente invention concerne un matériau d'électrode et son utilisation dans une composition aqueuse pouvant être utilisée en tant qu'encre d'électrode.

10 Ce matériau d'électrode comprend un matériau actif mais aussi un composé formant un réseau tridimensionnel entre les particules de ce matériau actif, en créant des pontages chimiques. Cette modification structurelle du matériau actif d'électrode permet de diminuer les quantités de liant et de solvant nécessaires, par rapport aux encres d'électrodes de l'art antérieur.

15

Plus précisément, la présente invention concerne un matériau d'électrode réticulé, de structure tridimensionnelle, constitué de particules de matériau inorganique d'électrode connectées entre elles par un composé organique. Ce composé organique est un réticulant.

20

Ce matériau réticulé comprend des liaisons covalentes entre les particules inorganiques et le composé organique.

25

Ce matériau d'électrode comprend donc des particules d'un même matériau inorganique, qui sont connectées entre elles.

30

Dans ce matériau d'électrode réticulé, les particules de matériau inorganique d'électrode représentent avantageusement 50 à 99 % en poids par rapport au poids du matériau d'électrode réticulé. D'autre part, le composé organique représente avantageusement 1 à 50 % ; en poids par rapport au poids du matériau d'électrode réticulé. Il contient préférentiellement de 80 à 99% en poids de particules de matériau inorganique d'électrode par rapport au poids du matériau d'électrode réticulé, et encore plus préférentiellement de 85 à 95% en poids de particules de matériau inorganique d'électrode.

35

Le procédé de préparation de ce matériau d'électrode réticulé, comprend les étapes suivantes :

- a) préparation d'une composition aqueuse comprenant, en poids par rapport au poids de ladite composition :
 - 5 - 10 à 90 % d'au moins un matériau inorganique d'électrode dont la surface présente des fonctions hydroxyles et/ou des hydrures métalliques ;
 - 0.1 à 45 % d'au moins un réticulant organique comprenant au moins deux fonctions apte à réagir avec les fonctions hydroxyles et/ou des hydrures métalliques du matériau d'électrode ;
- 10 b) réticulation du matériau inorganique d'électrode, par séchage de la composition aqueuse ainsi obtenue, avantageusement à une température comprise entre 25 et 160°C, et encore plus avantageusement à une température comprise entre 25 et 120°C ;
- c) obtention d'une poudre par broyage du matériau inorganique d'électrode réticulé.

15

La composition aqueuse préparée lors de l'étape a) peut se présenter sous la forme d'une pâte. Elle peut être broyée, avantageusement manuellement dans un mortier, et ce préalablement à l'étape b) de séchage/réticulation. Elle peut également être laissée au repos entre 5 minutes et 48 heures dans un récipient fermé afin de favoriser la

20 réaction de réticulation.

Ainsi, ce matériau d'électrode réticulé résulte de la réaction entre :

- 50 à 99 parts en poids d'au moins un matériau inorganique d'électrode, dont la surface présente des fonctions hydroxyles et/ou des hydrures métalliques ; et
- 25 - 1 à 5 parts en poids d'au moins un réticulant organique comprenant au moins deux fonctions apte à réagir avec les fonctions hydroxyles et/ou des hydrures métalliques du matériau d'électrode.

De manière avantageuse, la température de réticulation du matériau actif d'électrode

30 est comprise entre 25 et 100 °C, plus avantageusement entre 25 et 70 °C.

La durée de l'étape b) est avantageusement comprise entre 1 et 24 heures, plus avantageusement entre 4 et 12 heures.

A l'issue de l'étape b) de réticulation, le matériau d'électrode réticulé peut se présenter

35 sous la forme d'un agglomérat de particules. Il est broyé lors de l'étape c), selon les techniques faisant partie des connaissances de l'homme du métier et notamment, par broyage manuel au mortier, ball mill, attriteur ou jet d'air.

De manière générale, et après l'étape c) de broyage, les particules de matériau actif d'électrode présentent une taille avantageusement inférieure à 60 micromètres, et plus avantageusement comprise entre 1 et 60 micromètres.

- 5 La taille correspond à la dimension la plus importante de ces particules de matériau. Il s'agit du diamètre pour des particules sphériques.

10 Cette étape de broyage permet notamment de s'assurer que les particules de matériau d'électrode présentent une taille adéquate pour leur utilisation dans une encre d'électrode.

La présente invention concerne également le procédé de préparation d'une électrode contenant ce matériau d'électrode réticulé, comprenant les étapes suivantes :

- 15 a) préparation d'une composition aqueuse comprenant, en poids par rapport au poids de ladite composition :
- 10 à 90 % d'au moins un matériau inorganique d'électrode dont la surface présente des fonctions hydroxyles et/ou des hydrures métalliques ;
 - 0.1 à 45 % d'au moins un réticulant organique comprenant au moins deux fonctions apte à réagir avec les fonctions hydroxyles et/ou des hydrures
- 20 métalliques du matériau d'électrode ;
- b) réticulation du matériau inorganique d'électrode, par séchage de la composition aqueuse ainsi obtenue, avantageusement à une température comprise entre 25 et 160°C, et encore plus avantageusement à une température comprise entre 25 et 120°C ;
- 25 c) obtention d'une poudre par broyage du matériau inorganique d'électrode réticulé ;
- d) formation d'une dispersion aqueuse contenant la poudre ainsi obtenue, au moins un conducteur électronique, et au moins un liant ;
- e) dépôt de la dispersion aqueuse sur un substrat ;
- f) séchage du dépôt ;
- 30 g) obtention d'une électrode sous la forme d'un film.

La surface spécifique du matériau d'électrode mis en œuvre est avantageusement, avant réticulation, comprise entre 10 et 1200 m²/g, plus avantageusement entre 10 et 250 m²/g, et encore plus avantageusement encore entre 50 et 150 m²/g.

- Typiquement, le matériau inorganique d'électrode présentant des fonctions hydroxyles et/ou des hydrures métalliques, est un matériau choisi dans le groupe comprenant les oxydes de titane ; les alliages à base d'oxyde de titane (par exemple $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) ; le carbone activé (charbon actif) ; le carbone graphite (G) ; le silicium (Si) ; l'étain (Sn) ;
- 5 l'antimoine (Sb) ; les phosphates (par exemple LiMPO_4 avec $\text{M}=\text{Fe}, \text{Co}, \text{Mn}, \text{Ni}$) ; les silicates (par exemple LiMSiO_4 avec $\text{M}=\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$) ; les oxydes lamellaires (par exemple LiMO_2 ($\text{M}=\text{Mg}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Al}$)) ; les oxydes spinelles (par exemple LiMO_4 avec $\text{M}=\text{Mg}, \text{Mn}, \text{Ni}$) ; et leurs mélanges.
- 10 Ces matériaux comprennent des fonctions hydroxyles et/ou des hydrures métalliques. Dans le cas du LTO, les hydroxyles de surface existent naturellement, par réaction avec l'humidité.
- Le cas échéant, les matériaux d'électrode mentionnés ci-avant peuvent subir un
- 15 prétraitement dans le but de posséder lesdites fonctions hydroxyles et/ou des hydrures métalliques. Par exemple, le matériau à base de carbone peut être traité par traitement acido basique, ou hydrogénation.
- Il peut s'agir d'un matériau dit « à charpente polyanionique » tel que les phosphates,
- 20 ou les silicates par exemple.
- Le réticulant organique comprend des fonctions aptes à réagir avec les fonctions hydroxyles et/ou des hydrures métalliques du matériau d'électrode. Ces fonctions réactives peuvent notamment être choisies dans le groupe comprenant les fonctions
- 25 aldéhyde ; isocyanate ; silane ; acide carboxylique ; alcène ; alcyne ; et leurs mélanges.
- Le réticulant organique peut ainsi comprendre des fonctions réactives identiques ou distinctes. De manière avantageuse, il comprend au moins deux fonctions réactives. A titre d'exemple, il peut comprendre au moins une fonction alcyne et au moins une
- 30 fonction acide carboxylique.
- Comme déjà indiqué, le réticulant organique permet de réticuler les particules de matériau inorganique d'électrode entre elles. En d'autres termes, cette réticulation permet la liaison entre particules inorganiques au moyen d'une molécule organique.

Selon un mode de réalisation avantageux, le réticulant organique peut être choisi dans le groupe comprenant :

- les dialdéhydes aliphatiques ou aromatiques de formule HC(=O)-A-CH(=O) ;
- les diisocyanates de formule O=C=N-A-N=C=O ;
- 5 - les disilanes de formule $(\text{R-O})_3\text{Si-A-Si(RO-R)}_3$;
- les diacides carboxyliques de formule $\text{HO-C(=O)-A-C(=O)-OH}$;
- les dialcènes de formule $\text{H}_2\text{C=C-A-C=CH}_2$;
- les dialcynes de formule $\text{HC}\equiv\text{C-A-C}\equiv\text{CH}$;

avec $\text{R} = \text{H}$, ou un groupement alkyle linéaire ou ramifié comprenant 1 à 6 atomes de

10 carbone ;

et $\text{A} = (\text{CH}_2)_n$, n étant un nombre entier entre 0 et 20, ou un groupement aromatique pouvant optionnellement comprendre au moins un hétéroatome (O, N, Si, P...).

Un groupement aromatique est un groupe divalent correspondant à un hydrocarbure

15 auquel deux atomes d'hydrogène ont été enlevés, et dont la valence libre n'est pas engagée dans une double liaison. A titre d'exemple, il peut s'agir du 1,4-phénylène. Dans ce cas, le réticulant, peut notamment être le 1,4-phénylène diisocyanate.

De manière avantageuse, le réticulant organique peut être choisi dans le groupe des

20 dialdéhydes. Il peut notamment s'agir du glyoxal (dialdéhyde avec $\text{A} = (\text{CH}_2)_n$ et $n=0$) ; du succinaldéhyde (dialdéhyde avec $\text{A} = (\text{CH}_2)_n$ et $n=2$) ; ou du glutaraldéhyde (dialdéhyde avec $\text{A} = (\text{CH}_2)_n$ et $n=3$).

Selon un mode de réalisation particulier, l'étape d) du procédé de préparation d'une

25 électrode, peut également comprendre l'addition d'au moins un additif pouvant notamment être choisi dans le groupe comprenant les liants et les conducteurs électroniques...

A titre d'exemple, le liant peut être choisi dans le groupe comprenant la

30 carboxyméthylcellulose (CMC) ; les polyacides acryliques (PAA) ; les alginates (alginate de sodium E401) ; les latex de styrène butadiène (SBR) ; le latex acrylonitriles butadiène (NBR) ; et leur mélanges.

Le conducteur électronique, avantageusement sous forme de particules, peut être choisi

35 dans le groupe comprenant le noir de carbone, nanotubes de carbone, les fibres de carbone et leur mélange.

Par « dispersion aqueuse » (étape d)), on entend une composition liquide dont la phase liquide est majoritairement de l'eau, ou un mélange eau/alcool et avantageusement uniquement de l'eau.

5 De manière avantageuse, l'encre d'électrode présente un extrait sec supérieur à 20% en poids, par rapport au poids de l'encre d'électrode, plus avantageusement entre 20 et 50%. En d'autres termes, l'encre d'électrode comprend au moins 20% en poids de solide après élimination des composés volatiles.

10 De manière avantageuse, la dispersion aqueuse mise en œuvre dans l'étape d) pour préparer l'électrode selon l'invention, peut comprendre, en poids par rapport au poids de la dispersion aqueuse :

- 0.1 à 10 % d'au moins un conducteur électronique, avantageusement 0.2 à 7.5% ;
- 0.1 à 5 % d'au moins un liant, avantageusement 0.2 à 2.5%.

15

En outre, elle comprend avantageusement 16 à 47.5% de matériau d'électrode réticulé, en poids par rapport au poids de la dispersion aqueuse.

20 Selon un mode de réalisation particulier, le substrat sur lequel est déposée la composition aqueuse, est un collecteur de courant en métal (par exemple en cuivre, aluminium, nickel et leurs alliages ou du non tissé de carbone).

Le séchage de ce dépôt lors de l'étape f) est avantageusement réalisé dans une étuve ou dans un four en ligne.

25

La durée de séchage est avantageusement comprise entre 1 minutes et 24 heures, plus avantageusement entre 1 et 60 minutes.

30 La température de séchage est avantageusement comprise entre 30 et 80 °C, plus avantageusement entre 30 et 70 °C, et encore plus avantageusement de l'ordre de 50°C.

35 De manière avantageuse, le film (électrode) obtenu à l'issue du séchage adhère au substrat, et présente des propriétés de cohésion facilitant la réalisation d'un accumulateur, notamment un accumulateur au lithium.

La présente invention concerne également l'électrode susceptible d'être obtenue par le procédé décrit ci-avant, mais aussi l'accumulateur contenant cette électrode, de préférence un accumulateur au lithium.

- 5 En raison de la réticulation du matériau d'électrode, la dispersion aqueuse (encre d'électrode) mise en œuvre dans l'étape d) ci-avant, permet d'obtenir une dispersion homogène des particules de matériau actif d'électrode, et ce sans nécessiter une dilution excessive de ce dernier.
- 10 En outre, la viscosité de la dispersion aqueuse (présentant un extrait sec avantageusement supérieur à 20% en poids) est compatible avec les différents procédés de dépôt faisant partie des connaissances générales de l'homme du métier.

- A l'issue du dépôt (par exemple par enduction) et du séchage de la composition, il est
15 ainsi possible d'obtenir des grammages supérieurs à 1.5 mg/cm^2 de matériau actif.

L'invention et les avantages qui en découlent ressortiront mieux des figures et exemples suivants donnés afin d'illustrer l'invention et non de manière limitative.

20 DESCRIPTION DES FIGURES

La figure 1 illustre la courbe représentant la capacité de charge (en mAh/g) en fonction du régime de courant de charge.

- La figure 2 illustre la courbe représentant la capacité de décharge (en mAh/g) en
25 fonction du régime de courant de décharge.

EXEMPLES DE REALISATION DE L'INVENTION

- Dans tous les exemples suivants, le matériau d'électrode utilisé est un titanate
30 ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, ou LTO) présentant une surface spécifique de $150 \text{ m}^2/\text{g}$, et fourni par Jonhson Matthey.

Exemple 1 : Réalisation d'une électrode (art antérieur)

Une dispersion aqueuse est préparée à partir du mélange contenant :

- 4.5 g de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$,
- 5 - 3.4 g d'une solution aqueuse à 3% massique de CMC (carboxyméthylcellulose, liant),
- 0.3 g de noir de carbone (conducteur électronique), et
- 16.86 g d'eau déminéralisée.

- 10 Ce mélange est ensuite dispersé mécaniquement afin de désagglomérer les particules de noir de carbone et de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, la taille des particules maximum est étant de 40 micromètres.

- 15 Un second liant est ensuite introduit dans la dispersion aqueuse afin d'ajuster la viscosité de l'encre aqueuse finale avant l'étape d'enduction, dans le but d'optimiser la qualité de l'enduction. 0.4 g de SBR (copolymère du butadiène et du styrène (LD417 BASF) sont ainsi ajoutés à la dispersion aqueuse.

- 20 L'encre aqueuse ainsi formée est ensuite enduite (par épandage de l'encre) sur tout ou partie d'un collecteur de courant en aluminium, de manière à former une couche d'encre aqueuse uniforme et homogène.

- 25 L'eau est ensuite éliminée de la couche d'encre aqueuse par séchage dans une étuve à une température 12 heures à 55°C.

- 25 Cette électrode est donc préparée selon les étapes principales suivantes :

- préparation d'une composition aqueuse comprenant un matériau d'électrode inorganique, un liant (CMC), et des particules électroniquement conductrices ;
- formation d'une dispersion aqueuse ;
- 30 - addition d'un deuxième liant (SBR) ;
- dépôt de la dispersion aqueuse sur un substrat ;
- séchage du dépôt.

Exemple 2 : Réalisation d'une électrode (art antérieur)

Une dispersion aqueuse est préparée à partir du mélange contenant :

- 2 g de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$,
- 5 - 9.5 g d'une solution aqueuse à 3% massique de CMC,
- 0.1 g de noir de carbone (conducteur électronique).

10 Ce mélange est dispersé mécaniquement (sans ajout d'eau supplémentaire, l'eau provenant de la solution de CMC), afin de désagglomérer les particules de noir de carbone et de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, la taille des particules maximum étant de 40 micromètres.

Un second liant est ensuite introduit dans la dispersion aqueuse afin d'ajuster la viscosité de l'encre finale avant l'étape d'enduction, dans le but d'optimiser la qualité de l'enduction. 0.8 g de SBR sont ajoutés à la dispersion aqueuse.

15

L'encre aqueuse ainsi formée est ensuite enduite (par épandage de l'encre) sur tout ou partie d'un collecteur de courant en aluminium, de manière à former une couche d'encre aqueuse uniforme et homogène.

20 L'eau est ensuite éliminée de la couche d'encre aqueuse par séchage dans une étuve 12 heures à 55°C.

Cette électrode est donc préparée selon les étapes principales suivantes :

- préparation d'une composition aqueuse comprenant un matériau d'électrode
- 25 - inorganique, un liant (CMC), et des particules électroniquement conductrices ;
- formation d'une dispersion aqueuse ;
- addition d'un deuxième liant (SBR) ;
- dépôt de la dispersion aqueuse sur un substrat ;
- séchage du dépôt.

30

Exemple 3 : Réalisation d'une électrode (contre-exemple)

Une dispersion aqueuse est préparée à partir du mélange contenant :

- 3 g de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$,
- 35 - 7.16 g d'eau,
- 0.2 g d'une solution de Glyoxal à 20% massique.

Le mélange est dispersé mécaniquement, afin de désagglomérer les particules de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$.

5 On introduit alors 1.1 g de CMC, 0.2 g de noir de carbone, et 2.76 g d'eau dans ce mélange. Ces composés sont aussitôt dispersés mécaniquement, la taille des particules maximum étant de 50 micromètres.

10 L'encre aqueuse ainsi formée est ensuite enduite (par épandage de l'encre) sur tout ou partie d'un collecteur de courant en aluminium, de manière à former une couche d'encre aqueuse uniforme et homogène.

L'eau est ensuite éliminée de la couche d'encre aqueuse par séchage dans une étuve 12 heures à 55°C.

15 Cette électrode est donc préparée selon les étapes principales suivantes :

- préparation d'une composition aqueuse comprenant un matériau d'électrode inorganique, un réticulant (glyoxal), et des particules électroniquement conductrices ;
- formation d'une dispersion aqueuse ;
- 20 - addition d'un liant (CMC) ;
- dépôt de la dispersion aqueuse sur un substrat ;
- séchage du dépôt.

Exemple 4 : Réalisation d'une électrode selon l'invention

25

Le matériau actif est préparé en mélangeant au moyen d'un mortier 3 g de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, 1g de glyoxal à 40% massique dans l'eau, et 10 g d'eau. Le mélange est ensuite mis à séché pendant au moins 12 heures dans une étuve à une température contrôlée de 55°C. Cette étape permet de réticuler les particules inorganiques de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ entre
30 elles.

Le matériau obtenu est ensuite broyé mécaniquement au bol milling avec 9 billes d'agate de diamètre 1cm afin de réduire la taille des particules jusqu'à au moins 40 micromètres.

35

Une dispersion aqueuse est ensuite réalisée en mélangeant 2.82 g du broyat de matériau, 0.9 g d'une solution aqueuse à 3% massique de CMC, 0.24 g de noir de carbone (conducteur électronique), et 5.6 g d'eau déminéralisée.

- 5 Le mélange est dispersé mécaniquement afin de désagglomérer les particules de noir de carbone et de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, la taille des particules maximum étant de 40 micromètres.

10 L'encre aqueuse ainsi formée est ensuite enduite (par épandage de l'encre) sur tout ou partie d'un collecteur de courant en cuivre, de manière à former une couche d'encre aqueuse uniforme et homogène.

L'eau est ensuite éliminée de la couche d'encre aqueuse par séchage dans une étuve 12 heures à 55°C

15 Cette électrode est donc préparée selon les étapes principales suivantes :

- préparation d'une composition aqueuse comprenant un matériau d'électrode inorganique, un réticulant (glyoxal), et des particules électroniquement conductrices ;
- réticulation des particules de matériau d'électrode inorganique par séchage de la
- 20 composition ;
- obtention d'une poudre ;
- formation d'une dispersion aqueuse comprenant cette poudre et un liant (CMC) ;
- dépôt de la dispersion aqueuse sur un substrat ;
- séchage du dépôt.

25

Comparaison des exemples 1-4

L'apparence de chacune des électrodes est contrôlée visuellement une fois l'encre séchée. L'électrode obtenue doit former un film continu pour pouvoir être utilisée dans

30 un accumulateur au lithium.

L'électrode est ensuite testée électrochimiquement en pile bouton.

L'accumulateur au lithium de type « pile bouton » consiste en un empilement constitué par une électrode négative au lithium, une électrode positive à base du matériau composite silicium/carbone à tester et d'un séparateur de type Celgard en polymère. La

35 face de l'électrode comportant le matériau inorganique d'électrode à tester étant en regard de la négative au lithium métallique.

L'électrode négative est formée par un film circulaire de 16 millimètres de diamètre et 100 micromètres d'épaisseur, déposé sur un disque d'inox. Le séparateur est imbibé par un électrolyte liquide à base de LiPF_6 à une concentration de 1 mol/L dans un mélange de carbonates.

5

	Exemple 1 (art antérieur)	Exemple 2 (art antérieur)	Exemple 3 (contre-exemple)	Exemple 4 (invention)
Noir de Carbone	0.3	0.1	0.2	0.27
Solution de CMC à 3%	3.4	9.5	1.1	0.9
LTO	4.5	2	3	2.14
SBR	0.4	0.8		
Glyoxal (agent réticulant)			0.2	0.68
Extrait sec (en poids)	19.9	24.1	16	27.7

Tableau 1 : Composition des encres selon les exemples 1-4 (en grammes).

Ces résultats montrent l'importance de l'étape de réticulation avant l'addition d'un
 10 liant et donc avant le dépôt de l'encre pour former l'électrode.

	Exemple 1 (art antérieur)	Exemple 2 (art antérieur)	Exemple 3 (contre-exemple)	Exemple 4 (invention)
Film continu	NON	OUI	NON	OUI
Adhésion	NON	OUI	NON	OUI
Test électrochimique	NON	OUI (figures 1 et 2)	NON	OUI (figures 1 et 2)

Tableau 2 : Observations relatives aux électrodes selon les exemples 1-4.

15

LTO initial	LTO ayant réagi avec le Glyoxal (exemple 4)
156	72.6

Tableau 3 : Mesure de surface spécifique des différents matériaux $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (m^2/g).

- 5 Eu égard à la réticulation des particules de matériau d'électrode, la présente invention permet de diminuer la surface spécifique du matériau d'électrode. Par conséquent, le matériau d'électrode selon l'invention ne nécessite pas de quantité importante de liant, et permet de préparer des encres d'électrode comprenant un extrait sec conventionnel, un taux de matière active plus important, et ce même si le matériau d'électrode initial
- 10 (c'est-à-dire avant réticulation) ne permettait pas ces conditions eu égard à son importante surface spécifique.

Le matériau modifié selon l'invention restitue beaucoup plus de capacité que le matériau formulé suivant l'état de l'art que cela soit en charge (figure 1) ou en

15 décharge (figure 2).

La comparaison des capacités restituées lors des différents régimes de courant (figures 1 et 2) montre que les performances du système selon l'invention améliorées, et ce en mettant en œuvre une quantité inférieure de polymère.

20

REVENDICATIONS

1. Matériau d'électrode réticulé, de structure tridimensionnelle, constitué de particules de matériau inorganique d'électrode connectées entre elles par un composé organique, *caractérisé* en ce qu'il comprend des liaisons covalentes entre les particules inorganiques et le composé organique.
5
2. Matériau d'électrode réticulé selon la revendication 1, *caractérisé* en ce que les particules de matériau inorganique d'électrode représentent 50 à 99 % en poids, et en ce que le composé organique représente 1 à 50 % en poids par rapport au poids du matériau d'électrode réticulé.
10
3. Matériau d'électrode réticulé selon la revendication 1 ou 2, *caractérisé* en ce que les particules de matériau inorganique d'électrode représentent 80 à 99 % en poids par rapport au poids du matériau d'électrode réticulé, avantageusement 85 à 95% en poids.
15
4. Procédé de préparation du matériau d'électrode réticulé objet de l'une des revendications 1 à 3, comprenant les étapes suivantes :
 - a) préparation d'une composition aqueuse comprenant, en poids par rapport au poids de ladite composition :
20
 - 10 à 90 % d'au moins un matériau inorganique d'électrode dont la surface présente des fonctions hydroxyles et/ou des hydrures métalliques ;
 - 0.1 à 45 % d'au moins un réticulant organique comprenant au moins deux fonctions apte à réagir avec les fonctions hydroxyles et/ou des hydrures métalliques du matériau d'électrode ;
25
 - b) réticulation du matériau inorganique d'électrode, par séchage de la composition aqueuse ainsi obtenue ;
 - c) obtention d'une poudre par broyage du matériau inorganique d'électrode réticulé.
30
5. Procédé de préparation d'une électrode, comprenant les étapes suivantes :
 - a) préparation d'une composition aqueuse comprenant, en poids par rapport au poids de ladite composition :
35
 - 10 à 90 % d'au moins un matériau inorganique d'électrode dont la surface présente des fonctions hydroxyles et/ou des hydrures métalliques ;

- 0.1 à 45 % d'au moins un réticulant organique comprenant au moins deux fonctions apte à réagir avec les fonctions hydroxyles et/ou des hydrures métalliques du matériau d'électrode ;
 - b) réticulation du matériau inorganique d'électrode, par séchage de la composition aqueuse ainsi obtenue ;
 - c) obtention d'une poudre par broyage du matériau inorganique d'électrode réticulé ;
 - d) formation d'une dispersion aqueuse contenant la poudre ainsi obtenue, au moins un conducteur électronique et au moins un liant ;
 - e) dépôt de la dispersion aqueuse sur un substrat ;
 - f) séchage du dépôt ;
 - g) obtention d'une électrode sous la forme d'un film.
6. Procédé selon la revendication 4 ou 5, *caractérisé* en ce que le matériau inorganique d'électrode présentant des fonctions hydroxyles et/ou des hydrures métalliques, est un matériau choisi dans le groupe comprenant les oxydes de titane ; les alliages à base d'oxyde de titane ; le carbone activé ; le carbone graphite ; le silicium ; l'étain ; l'antimoine ; les phosphates ; les silicates ; les oxydes lamellaires ; les oxydes spinelles ; et leurs mélanges.
7. Procédé selon la revendication 4 ou 5, *caractérisé* en ce que le réticulant organique est choisi dans le groupe comprenant :
- les dialdéhydes aliphatiques ou aromatiques de formule HC(=O)-A-CH(=O) ;
 - les diisocyanates de formule O=C=N-A-N=C=O ;
 - les disilanes de formule $(\text{R-O})_3\text{Si-A-Si(O-R)}_3$;
 - les diacides de formule $\text{HO-C(=O)-A-C(=O)-OH}$;
 - les dialcènes de formule $\text{H}_2\text{C=C-A-C=CH}_2$;
 - les dialcynes de formule $\text{HC}\equiv\text{C-A-C}\equiv\text{CH}$;
- avec $\text{R} = \text{H}$, ou un groupement alkyle linéaire ou ramifié comprenant 1 à 6 atomes de carbone ;
- et $\text{A} = (\text{CH}_2)_n$, n étant un nombre entier compris entre 0 et 20, ou un groupement aromatique.

8. Procédé selon la revendication 4 ou 5, *caractérisé* en ce que le réticulant organique est choisi dans le groupe des dialdéhyde comprenant le glyoxal ; le succinaldéhyde ; et le glutaraldéhyde.
- 5 9. Procédé selon la revendication 5, *caractérisé* en ce que l'étape f) de séchage est réalisée à une température comprise entre 30 et 80°C, pendant une durée comprise entre 1 minute et 24 heures.
- 10 10. Procédé selon la revendication 5, *caractérisé* en ce que la dispersion aqueuse est déposée par enduction, et en ce que le substrat est un collecteur de courant en métal.
11. Electrode susceptible d'être obtenue selon le procédé objet de l'une des revendications 5 à 10.

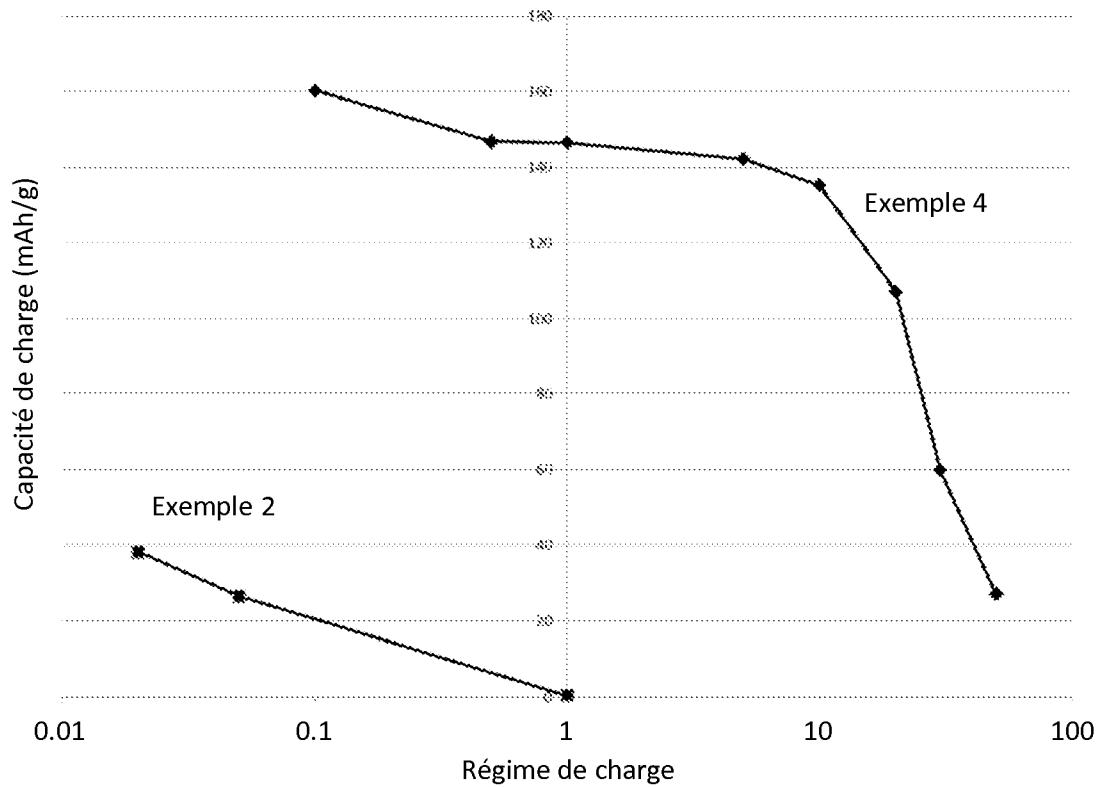


Fig. 1

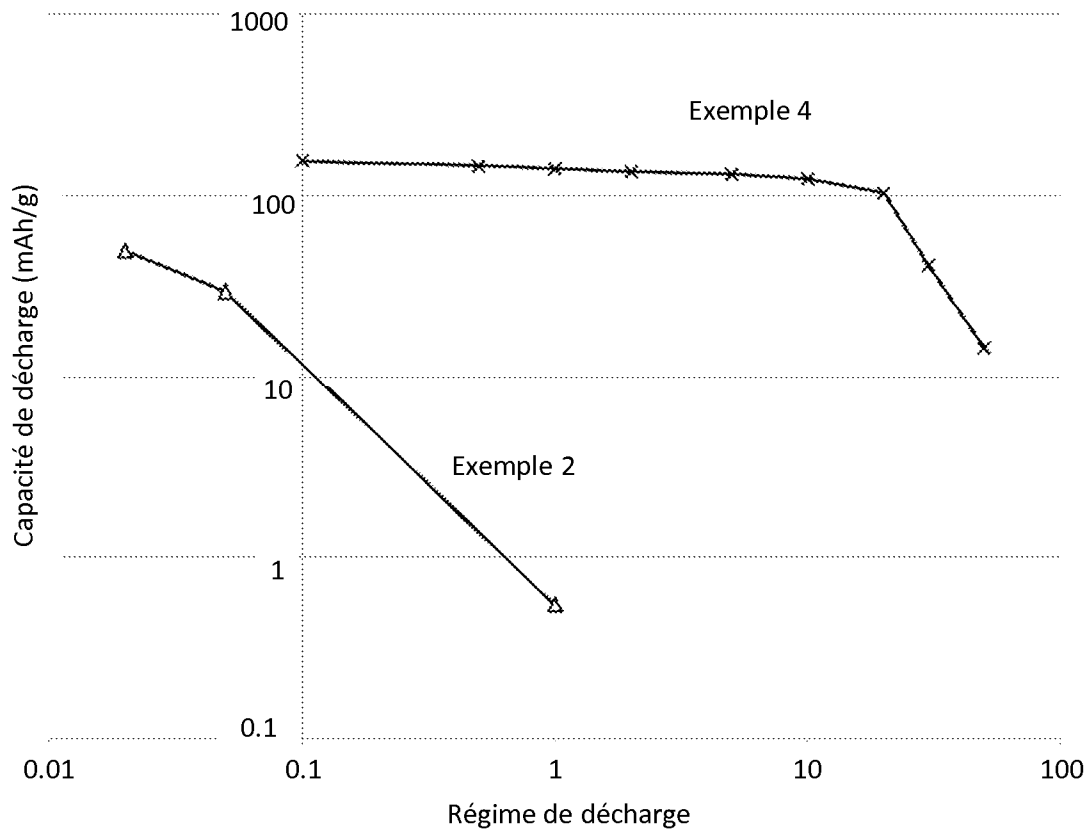


Fig. 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2015/050203

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. H01M4/13 H01M4/139 H01M4/36
ADD. H01M10/052

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
H01M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2007/099085 A1 (CHOI NAM-SOON [KR] ET AL) 3 May 2007 (2007-05-03) the whole document -----	1-11
X	US 2008/118834 A1 (YEW KYOUNG-HAN [KR] ET AL) 22 May 2008 (2008-05-22) the whole document -----	1-11
X	US 2004/197653 A1 (INATOMI YUU [JP] ET AL) 7 October 2004 (2004-10-07) the whole document -----	1-10



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

23 April 2015

Date of mailing of the international search report

19/05/2015

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Koessler, Jean-Luc

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2015/050203

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2007099085 A1	03-05-2007	US 2007099085 A1	03-05-2007
		US 2012104312 A1	03-05-2012

US 2008118834 A1	22-05-2008	CN 101188287 A	28-05-2008
		EP 1926163 A1	28-05-2008
		JP 4965412 B2	04-07-2012
		JP 2008130570 A	05-06-2008
		US 2008118834 A1	22-05-2008

US 2004197653 A1	07-10-2004	CN 1536689 A	13-10-2004
		EP 1465269 A2	06-10-2004
		US 2004197653 A1	07-10-2004

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2015/050203

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
INV. H01M4/13 H01M4/139 H01M4/36
ADD. H01M10/052

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
H01M

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 2007/099085 A1 (CHOI NAM-SOON [KR] ET AL) 3 mai 2007 (2007-05-03) le document en entier -----	1-11
X	US 2008/118834 A1 (YEW KYOUNG-HAN [KR] ET AL) 22 mai 2008 (2008-05-22) le document en entier -----	1-11
X	US 2004/197653 A1 (INATOMI YUU [JP] ET AL) 7 octobre 2004 (2004-10-07) le document en entier -----	1-10



Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents



Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

23 avril 2015

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

19/05/2015

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Koessler, Jean-Luc

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2015/050203

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2007099085 A1	03-05-2007	US 2007099085 A1	03-05-2007
		US 2012104312 A1	03-05-2012

US 2008118834 A1	22-05-2008	CN 101188287 A	28-05-2008
		EP 1926163 A1	28-05-2008
		JP 4965412 B2	04-07-2012
		JP 2008130570 A	05-06-2008
		US 2008118834 A1	22-05-2008

US 2004197653 A1	07-10-2004	CN 1536689 A	13-10-2004
		EP 1465269 A2	06-10-2004
		US 2004197653 A1	07-10-2004
