



(22) Date de dépôt/Filing Date: 2013/01/07  
(41) Mise à la disp. pub./Open to Public Insp.: 2013/07/17  
(30) Priorité/Priority: 2012/01/17 (FR12 50 457)

(51) Cl.Int./Int.Cl. *H01M 4/62* (2006.01),  
*H01M 10/0525* (2010.01), *H01M 4/13* (2010.01),  
*H01M 4/136* (2010.01), *H01M 4/139* (2010.01),  
*H01M 4/1397* (2010.01)

(71) Demandeur/Applicant:  
HUTCHINSON, FR

(72) Inventeurs/Inventors:  
VOILLEQUIN, BAPTISTE, FR;  
AYME-PERROT, DAVID, FR;  
DUFOUR, BRUNO, FR;  
SONNTAG, PHILIPPE, FR

(74) Agent: ROBIC

(54) Titre : CATHODE POUR CELLULE DE BATTERIE LITHIUM-ION, SON PROCEDE DE FABRICATION ET CETTE  
BATTERIE L'INCORPORANT

(54) Title: CATHODE FOR LITHIUM-ION BATTERY CELL, ITS FABRICATION PROCESS AND BATTERY THEREIN

(57) **Abrégé/Abstract:**

L'invention concerne une cathode utilisable dans une cellule de batterie lithium-ion à électrolyte à base d'un sel de lithium et d'un solvant non aqueux, un procédé de fabrication de cette cathode et une batterie lithium-ion dont la ou les cellules incorporent cette cathode. Cette cathode est à base d'une composition polymérique obtenue par voie fondue et sans évaporation de solvant qui est le produit d'une réaction de mélangeage à chaud d'une matière active et d'additifs comprenant un liant polymérique et une charge électriquement conductrice. Selon l'invention, ce liant est à base d'au moins un élastomère réticulé et ces additifs comprennent en outre au moins un composé organique non volatil utilisable dans le solvant d'électrolyte, la composition comprenant avantageusement ladite matière active selon une fraction massique égale ou supérieure à 90 %.



### ABREGE DESCRIPTIF

L'invention concerne une cathode utilisable dans une cellule de batterie lithium-ion à électrolyte à base d'un sel de lithium et d'un solvant non aqueux, un procédé de fabrication de cette cathode et une batterie lithium-ion dont la ou les cellules incorporent cette cathode.

Cette cathode est à base d'une composition polymérique obtenue par voie fondue et sans évaporation de solvant qui est le produit d'une réaction de mélangeage à chaud d'une matière active et d'additifs comprenant un liant polymérique et une charge électriquement conductrice.

Selon l'invention, ce liant est à base d'au moins un élastomère réticulé et ces additifs comprennent en outre au moins un composé organique non volatil utilisable dans le solvant d'électrolyte, la composition comprenant avantageusement ladite matière active selon une fraction massique égale ou supérieure à 90 %.

## CATHODE POUR CELLULE DE BATTERIE LITHIUM-ION, SON PROCÉDE DE FABRICATION ET CETTE BATTERIE L'INCORPORANT.

La présente invention concerne une cathode utilisable dans  
5 une cellule de batterie lithium-ion, un procédé de fabrication de cette cathode  
et une batterie lithium-ion dont la ou les cellules incorporent cette cathode.

Il existe deux sortes principales de batteries d'accumulateurs  
au lithium : les batteries lithium métal, où l'électrode négative est composée  
10 de lithium métallique (matériau qui pose des problèmes de sécurité lorsqu'en  
présence d'un électrolyte liquide), et les batteries lithium-ion, où le lithium  
reste à l'état ionique.

Les batteries lithium-ion sont constituées d'au moins deux  
électrodes faradiques conductrices de polarités différentes, l'électrode  
15 négative ou anode (généralement en graphite) et l'électrode positive ou  
cathode (généralement en un oxyde d'un métal de transition tel qu'un oxyde  
de vanadium ou de cobalt, ou en un phosphate de fer lithié comme par  
exemple décrit dans les documents US-B1-6 514 640 ou WO-A1-  
2011/092283), électrodes entre lesquelles se trouve un séparateur qui est  
20 constitué d'un isolant électrique imbibé d'un électrolyte aprotique à base de  
cations  $\text{Li}^+$  assurant la conductivité ionique. Les électrolytes utilisés dans ces  
batteries lithium-ion sont usuellement constitués d'un sel de lithium par  
exemple de formule  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  ou  $\text{LiClO}_4$  qui est dissous dans  
un mélange de solvants non aqueux tels que l'acétonitrile, le  
25 tétrahydrofurane ou le plus souvent un carbonate par exemple d'éthylène ou  
de propylène.

La matière active de la cathode d'une batterie lithium-ion  
permet une insertion/désinsertion réversible de lithium dans cette cathode, et  
plus la fraction massique de cette matière active y est élevée, plus la capacité  
30 de la cathode est grande. La cathode doit également contenir un composé  
conducteur électrique, tel que du noir de carbone et, pour lui conférer une  
cohésion mécanique suffisante, un liant polymérique. Une batterie lithium-ion

est ainsi basée sur l'échange réversible de l'ion lithium entre l'anode et la cathode lors de la charge et la décharge de la batterie, et elle possède une haute densité d'énergie pour une masse très faible grâce aux propriétés physiques du lithium.

5 Les cathodes de batteries lithium-ion sont le plus souvent fabriquées par un procédé comprenant successivement une étape de dissolution ou de dispersion des différents ingrédients de la cathode dans un solvant, une étape d'étalement de la solution ou dispersion obtenue sur un collecteur métallique de courant, puis enfin une étape d'évaporation de ce  
10 solvant. De nombreux types de liants polymériques sont utilisables, parmi lesquels on peut citer en premier lieu le PVDF (polyfluorure de vinylidène) plus facilement compatible avec la cathode fonctionnant à haute tension de fonctionnement (plus de 4 V) à cause de la présence du fluor, mais aussi par exemple des polyacrylonitriles (PAN) avec des latex polybutylacrylates.

15 Les procédés de fabrication de cathodes de batteries lithium-ion qui utilisent un solvant organique présentent de nombreux inconvénients dans les domaines de l'environnement et de la sécurité. En particulier, il est dans ce cas nécessaire d'évaporer des quantités importantes de tels solvants qui sont toxiques ou inflammables.

20 Quant aux procédés qui utilisent un solvant aqueux pour fabriquer ces cathodes, leur inconvénient majeur est que la cathode doit être séchée de manière très poussée avant de pouvoir être utilisée, les traces d'eau étant connues pour limiter la durée de vie utile des accumulateurs au lithium.

25 Il est donc hautement souhaitable de préparer des cathodes pour batteries lithium-ion qui soient fabriquées sans utilisation de solvants. C'est dans ce contexte que des procédés de fabrication de cathodes pour batterie lithium-ion par des techniques de mise en œuvre en voie fondue (par exemple par extrusion) ont été décrits dans la littérature.

30 Malheureusement, ces procédés par voie fondue génèrent des difficultés majeures dans le cas des batteries lithium-ion, qui requièrent de manière connue une fraction massique de matière active dans le mélange

polymérique de la cathode d'au moins 90 % pour que celle-ci présente une capacité suffisante au sein de la batterie lithium-ion. Or, à de tels taux de matière active, la viscosité du mélange polymérique de cathode devient très élevée et entraîne des risques de sur-échauffement du mélange et de perte  
5 de cohésion mécanique après sa mise en œuvre.

Le document US-B2-6 939 383 décrit l'extrusion d'une composition polymérique comprenant un copolymère poly(éthylène oxyde)-poly(propylène oxyde)-poly(glycidyl éther) à titre de polymère conducteur ionique, pour la mise en œuvre sans solvant d'une cathode de batterie lithium-  
10 polymère. Cependant, la fraction massique de matière active dans l'unique composition polymérique de cathode fabriquée dans ce document est seulement de 64,5 %.

Le document US-A-5 749 927 présente un procédé de préparation en continu par extrusion de batteries lithium-polymère, qui  
15 comprend un mélangeage de la matière active avec un conducteur électrique et une composition d'électrolyte solide comprenant un polymère, un sel de lithium et un mélange carbonate de propylène / carbonate d'éthylène en large excès par rapport à ce polymère. Dans ce document, la fraction massique de matière active présente dans la composition polymérique de cathode est  
20 également inférieure à 70 %.

Ainsi, un inconvénient majeur de ces procédés connus de fabrication par voie fondue de cathodes pour accumulateurs lithium est que les fractions massiques de matière active dans la composition polymérique de cathode demeurent insuffisantes pour l'obtention d'une cathode de haute  
25 performance spécifiquement pour batterie lithium-ion.

Un but de la présente invention est donc de concevoir un procédé de fabrication d'une cathode qui remédie à l'ensemble des inconvénients précités, et ce but est atteint en ce que la Demanderesse vient  
30 de découvrir d'une manière surprenante que si l'on mélange à chaud par voie fondue et sans évaporation de solvant une matière active et des additifs comprenant une matrice élastomère réticulée, une charge électriquement

conductrice et un composé organique non volatil (i.e. présentant un point d'ébullition supérieur à 150° C à la pression atmosphérique de 1,013 10<sup>5</sup> Pa), alors on obtient une composition polymérique de cathode qui est utilisable dans une batterie lithium-ion à électrolyte à base d'un sel de lithium et d'un solvant non aqueux avec une fraction de cette matière active dans la composition nettement supérieure à celles obtenues à ce jour par voie fondue et avantageusement égale ou supérieure à 90 % et avec ce(s) composé(s) organique(s) qui est(sont) avantageusement utilisé(s) comme solvant de cet électrolyte.

10 Une cathode selon l'invention, utilisable dans une cellule de batterie lithium-ion à électrolyte à base d'un sel de lithium et d'un solvant non aqueux, est ainsi à base d'une composition polymérique obtenue par voie fondue et sans évaporation de solvant qui est le produit d'une réaction de mélangeage à chaud d'une matière active et d'additifs comprenant un liant polymérique et une charge électriquement conductrice, et la cathode est telle que ce liant est à base d'au moins un élastomère réticulé et que ces additifs comprennent en outre au moins un composé organique non volatil utilisable dans ce solvant d'électrolyte, la composition comprenant la matière active selon une fraction massique avantageusement égale ou supérieure à 90 %.

20 On notera que cette fraction massique très élevée de la matière active dans la cathode selon l'invention permet de conférer une performance élevée à la ou à chaque cellule ainsi obtenue et donc à la batterie lithium-ion l'incorporant.

25 On notera également que la répartition homogène dans la composition dudit au moins un élastomère réticulé permet d'assurer la tenue mécanique de la cathode.

Avantageusement, ladite matière active peut comprendre au moins un composé ou complexe polyanionique lithié ayant une tension de fonctionnement inférieure à 4 V et préférentiellement revêtu de carbone, tel qu'un phosphate d'un métal M lithié de formule LiMPO<sub>4</sub> (également connu

30

sous le nom de phospho-olivine) , tel qu'un phosphate de lithium et de fer revêtu de carbone répondant à la formule  $C-LiFePO_4$ .

On notera en effet que la matière active utilisée dans la composition de la présente invention peut être constituée de particules  
5 élémentaires revêtues de carbone, ou d'agglomérats de particules élémentaires comportant un revêtement ou dépôt de carbone.

De préférence, ledit au moins un élastomère est un élastomère diénique réticulé au peroxyde et, à titre encore plus préférentiel, un caoutchouc nitrile hydrogéné (HNBR). Egalement à titre préférentiel, ledit  
10 au moins un élastomère peut être présent dans ladite composition selon une fraction massique comprise entre 1 % et 5 %.

Avantageusement, ledit au moins un composé organique non volatil peut comprendre un carbonate, de préférence un carbonate d'au moins une oléfine telle que l'éthylène qui est préférentiellement utilisé dans la  
15 composition de l'électrolyte.

On notera que l'utilisation d'un tel carbonate, tel qu'un carbonate d'éthylène, permet avantageusement :

- d'accroître le taux de charges de la composition,
- d'éviter les risques inhérents à la toxicité des composés  
20 organiques volatils (COV) utilisés dans les procédés classiques de fabrication de cathodes, du fait que ce carbonate est un produit solide à température ambiante beaucoup moins toxique à manipuler, et
- d'utiliser cette composition polymérique de cathode sans évaporation préalable du carbonate et de faciliter l'intégration de l'électrolyte  
25 au sein de la cathode, du fait que ce carbonate est l'un des constituants principaux des électrolytes utilisés à ce jour au sein des batteries lithium-ion.

Egalement avantageusement, ledit au moins un composé organique peut être présent dans ladite composition selon une fraction massique comprise entre 0,1 % et 5 %.

30 On notera que l'invention peut permettre d'incorporer les sels nécessaires à l'utilisation de la cathode au cours de son procédé de fabrication.

Selon une autre caractéristique de l'invention, lesdits additifs peuvent comprendre en outre un système de réticulation qui est présent dans la composition selon une fraction massique comprise entre 0,05 % et 0,20 %, et qui comprend de préférence un peroxyde organique et un co-agent de réticulation dans le cas où ledit au moins un élastomère est un élastomère diénique tel qu'un caoutchouc nitrile hydrogéné (HNBR).

Selon une autre caractéristique de l'invention, ladite charge électriquement conductrice peut être choisie dans le groupe constitué par le noir de carbone, le graphite, le graphite expansé, les fibres de carbones, les nanotubes de carbone, le graphène et leurs mélanges, et est présente dans la composition selon une fraction massique comprise entre 1 % et 5 %.

Un procédé de fabrication selon l'invention d'une cathode telle que définie ci-dessus est caractérisé en ce qu'il comprend :

a) un mélangeage par voie fondue et sans aucune évaporation de solvant, dans un mélangeur interne ou une extrudeuse, de ladite matière active et desdits additifs comprenant ledit liant et ledit composé organique à l'état solide pour l'obtention de ladite composition à l'état réticulable, cette matière active comprenant de préférence au moins un composé ou complexe polyanionique lithié tel qu'un phosphate de fer lithié revêtu de carbone de formule  $C-LiFePO_4$ , et

b) une réticulation et éventuellement une mise en forme à chaud de cette composition, pour l'obtention de ladite composition réticulée.

Selon une autre caractéristique de l'invention, l'on peut mettre en œuvre l'étape a) en mélangeant ledit liant à un pré-mélange à l'état de poudre des autres ingrédients de la composition, par exemple à une température comprise entre 60° C et 80° C dans un mélangeur interne.

Selon une autre caractéristique de l'invention, l'on peut mettre en œuvre l'étape b) par une compression à chaud de la composition réticulable.

Avantageusement, ce procédé de l'invention peut comprendre ensuite une étape c) de calandrage de ladite composition réticulée pour la déposer sur un collecteur métallique de courant qui équipe ladite cathode.

Une batterie lithium-ion selon l'invention comprend au moins  
 5 une cellule à anode par exemple à base de graphite, à cathode telle que définie ci-dessus et à électrolyte à base d'un sel de lithium et d'un solvant non aqueux.

Selon une autre caractéristique avantageuse de l'invention, ledit solvant d'électrolyte peut comprendre ledit au moins un composé  
 10 organique non volatil de la cathode.

Selon un autre aspect de l'invention, ladite cathode comprend un collecteur métallique de courant mis en contact avec au moins un film constitué de ladite composition polymérique.

D'autres caractéristiques, avantages et détails de la présente  
 15 invention ressortiront à la lecture de la description suivante d'un exemple de réalisation de l'invention, donné à titre illustratif et non limitatif.

### Exemple 1 :

20 On a préparé dans un mélangeur interne Haacke, à 70° C, une composition polymérique de cathode ayant la composition suivante, exprimée en fractions massiques (%):

	Liant HNBR (« Therban 4307 »)	2,68
25	Noir de carbone	2,68
	Carbonate d'éthylène	0,54
	Matière active C-LiFePO <sub>4</sub>	<b>93,97</b>
	Système de réticulation :	
	Dicumyl peroxyde	0,08
30	Triallyl cyanurate (TAC)	0,05

On a introduit successivement dans ce mélangeur interne les différents composés, d'abord le caoutchouc nitrile hydrogéné à titre d'élastomère diénique réticulable (liant HNBR) puis un pré-mélange sous forme de poudre des autres ingrédients ci-dessus. Après ce mélangeage puis  
5 une compression à chaud à 170° C pendant 10 minutes permettant simultanément la réticulation du liant, on a directement obtenu une électrode de 1 mm d'épaisseur apte à former une cathode à l'intérieur d'une cellule de batterie lithium-ion, après dépôt sur un collecteur de courant équipant cette cathode.

10 On notera que la fraction massique très élevée (supérieure à 93 %) de la matière active dans cette cathode permet de conférer une performance élevée à la ou à chaque cellule ainsi obtenue et donc à la batterie lithium-ion l'incorporant.

15 **Exemple « témoin » non conforme à l'invention :**

On a préparé par dispersion/ dissolution dans un solvant constitué de MIBK (méthyl isobutyl cétone) - i.e. suivant un procédé non conforme au procédé par voie fondue de l'invention - une composition  
20 « témoin » caractérisée par la même formulation (i.e. mêmes ingrédients et quantités) que celle de l'exemple 1, cette composition « témoin » étant déposée par enduction sur un collecteur de courant.

On constate que la cathode « témoin » obtenue par dispersion/ dissolution présente des caractéristiques physiques intrinsèques  
25 qui sont très différentes de celles de la cathode de l'exemple 1, notamment en termes de morphologie (clichés au « MEB » : microscope électronique à balayage), de densité apparente et de conductivité électrique, comme visible au tableau 1 ci-après.

En particulier, on peut noter que la densité apparente de cette  
30 cathode obtenue par voie fondue (exemple 1 sans solvant) est nettement supérieure à 1 - étant comprise entre 1,5 et 2 - soit plus de deux fois

supérieure à la densité apparente de la cathode « témoin » obtenue avec solvant.

Tableau 1 :

5

	Cathode de l'exemple 1	Cathode « témoin »
Densité apparente	1,854	0,777
Conductivité électrique (S/cm)	0,0392	0,0065

## REVENDICATIONS

1) Cathode utilisable dans une cellule de batterie lithium-ion à électrolyte à base d'un sel de lithium et d'un solvant non aqueux, la cathode  
5 étant à base d'une composition polymérique obtenue par voie fondue et sans évaporation de solvant qui est le produit d'une réaction de mélangeage à chaud d'une matière active et d'additifs comprenant un liant polymérique et une charge électriquement conductrice, caractérisée en ce que ledit liant est à base d'au moins un élastomère réticulé et en ce que lesdits additifs  
10 comprennent en outre au moins un composé organique non volatil utilisable dans ledit solvant d'électrolyte, la composition comprenant ladite matière active selon une fraction massique égale ou supérieure à 90 %.

2) Cathode selon la revendication 1, caractérisée en ce que  
15 ladite matière active comprend au moins un composé ou complexe polyanionique lithié ayant une tension de fonctionnement inférieure à 4 V et de préférence revêtu de carbone, tel qu'un phosphate d'un métal M lithié de formule  $\text{LiMPO}_4$  où M est par exemple un atome de fer.

20 3) Cathode selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que ledit au moins un élastomère est un élastomère diénique réticulé au peroxyde, de préférence un caoutchouc nitrile hydrogéné (HNBR).

4) Cathode selon une des revendications précédentes,  
25 caractérisée en ce que ledit au moins un élastomère est présent dans ladite composition selon une fraction massique comprise entre 1 % et 5 %.

5) Cathode selon une des revendications précédentes,  
30 caractérisée en ce que ledit au moins un composé organique comprend un carbonate, de préférence un carbonate d'au moins une oléfine telle que l'éthylène.

6) Cathode selon une des revendications précédentes, caractérisée en ce que ledit au moins un composé organique est présent dans ladite composition selon une fraction massique comprise entre 0,1 % et 5 %.

5 7) Cathode selon une des revendications précédentes, caractérisée en ce que lesdits additifs comprennent en outre un système de réticulation qui est présent dans ladite composition selon une fraction massique comprise entre 0,05 % et 0,20 %, et qui comprend de préférence un peroxyde organique et un co-agent de réticulation dans le cas où ledit au  
10 moins un élastomère est un élastomère diénique tel qu'un caoutchouc nitrile hydrogéné (HNBR).

8) Cathode selon une des revendications précédentes, caractérisée en ce que ladite charge électriquement conductrice est choisie  
15 dans le groupe constitué par le noir de carbone, le graphite, le graphite expansé, les fibres de carbonées, les nanotubes de carbone, le graphène et leurs mélanges, et est présente dans ladite composition selon une fraction massique comprise entre 1 % et 5 %.

20 9) Procédé de fabrication d'une cathode selon une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend :

a) un mélangeage par voie fondue et sans aucune évaporation de solvant, dans un mélangeur interne ou une extrudeuse, de ladite matière active et desdits additifs comprenant ledit liant et ledit composé  
25 organique à l'état solide pour l'obtention de ladite composition à l'état réticulable, cette matière active comprenant de préférence au moins un composé ou complexe polyanionique lithié tel qu'un phosphate de fer lithié revêtu de carbone de formule  $C-LiFePO_4$ , et

b) une réticulation et éventuellement une mise en forme à  
30 chaud de cette composition, pour l'obtention de ladite composition réticulée.

10) Procédé de fabrication selon la revendication 9, caractérisé en ce que l'on met en œuvre l'étape a) en mélangeant ledit liant à un pré-mélange à l'état de poudre des autres ingrédients de la composition, par exemple à une température comprise entre 60° C et 80° C dans un mélangeur interne.

11) Procédé de fabrication selon la revendication 9 ou 10, caractérisé en ce que l'on met en œuvre l'étape b) par une compression à chaud de ladite composition réticulable.

12) Procédé de fabrication selon une des revendications 9 à 11, caractérisé en ce qu'il comprend ensuite une étape c) de calandrage de ladite composition réticulée pour la déposer sur un collecteur métallique de courant qui équipe ladite cathode.

13) Batterie lithium-ion comprenant au moins une cellule à anode par exemple à base de graphite, à cathode et à électrolyte à base d'un sel de lithium et d'un solvant non aqueux, caractérisée en ce que ladite cathode est telle que définie à l'une des revendications 1 à 8.

14) Batterie lithium-ion selon la revendication 13, caractérisée en ce que ledit solvant d'électrolyte comprend ledit au moins un composé organique non volatil de la cathode.

15) Batterie lithium-ion selon la revendication 13 ou 14, caractérisée en ce que ladite cathode comprend un collecteur métallique de courant mis en contact avec au moins un film constitué de ladite composition polymérique.

30