

⑫

BREVET D'INVENTION

B1

⑤④ Cellule de batterie comprenant des mousses d'électrolytes solides poreuses particulières.

②② Date de dépôt : 19.05.20.

③③ Priorité :

⑥⑥ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

☐ Demande(s) d'extension :

⑦① Demandeur(s) : *RENAULT s.a.s Société par actions
simplifiée (SAS)* — FR.

④③ Date de mise à la disposition du public
de la demande : 26.11.21 Bulletin 21/47.

④⑤ Date de la mise à disposition du public du
brevet d'invention : 05.08.22 Bulletin 22/31.

⑦② Inventeur(s) : BESNARD Nicolas et CHAUDOY
Victor.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche :

Se reporter à la fin du présent fascicule

⑦③ Titulaire(s) : *RENAULT s.a.s Société par actions
simplifiée (SAS)*.

⑦④ Mandataire(s) : Casalunga.

FR 3 110 775 - B1



Description

Titre de l'invention : Cellule de batterie comprenant des mousses d'électrolytes solides poreuses particulières

Domaine technique

- [0001] La présente invention concerne le domaine des batteries tout solide. Plus particulièrement, la présente invention concerne une cellule de batterie tout solide comprenant au moins une électrode positive et au moins une électrode négative, chacune des deux électrodes comprenant une mousse polymère d'électrolyte solide poreuse.
- [0002] La présente invention concerne également un procédé de fabrication d'une telle cellule de batterie

Techniques antérieures

- [0003] De manière classique, les batteries comprennent une ou plusieurs électrodes positives, une ou plusieurs électrodes négatives, un séparateur, un collecteur de courant anodique et un collecteur de courant cathodique.
- [0004] Les performances d'une batterie sont tributaires des propriétés de transports ionique et électronique. Dans le cas d'une batterie tout solide, le transport ionique à l'échelle de l'électrode se fait à travers le réseau formé par l'électrolyte solide (polymère, polymère + sel de lithium, inorganique, hybride polymère + inorganique). Pour qu'une telle batterie soit en état de fonctionner, ce réseau est percolé, formant des chemins de conduction ionique à travers tout le volume de l'électrode, pour assurer le transport des ions vers ou depuis l'ensemble des particules de matériau actif.
- [0005] De plus, une grande densité d'énergie est visée à l'échelle de la cellule, nécessitant des électrodes épaisses comportant une plus grande quantité de matériaux.
- [0006] Une des difficultés rencontrées est d'assurer une bonne distribution de l'électrolyte solide dans le mélange d'électrode. La qualité de cette distribution est d'autant plus difficile que l'électrode est épaisse.
- [0007] Par ailleurs, l'application batterie tout solide complexifie la dispersion des constituants car l'électrolyte est ajouté directement dans le process de mise en forme des électrodes. Dans l'électrode positive (appelée cathode), l'électrolyte solide est appelé matériau conducteur ionique pour cathode. Dans l'électrode négative (appelée anode), l'électrolyte solide est appelé matériau conducteur ionique pour anode.
- [0008] Une mauvaise distribution de l'électrolyte entraîne une diminution de l'énergie disponible et des performances en puissance, liées au transport ionique dans tout le volume d'électrode (approvisionnement et collecte des espèces ioniques) et au processus de transfert de charge (insertion/désinsertion des ions dans les matériaux actifs des électrodes positive et négative).

- [0009] Enfin, à l'interface entre les deux électrodes se trouve un séparateur isolant électrique mais conducteur ionique. Dans le cas d'une batterie à électrolyte solide, il s'agit d'un film préférentiellement non poreux. Il apparaît que les interfaces matériau conducteur ionique pour cathode/séparateur et matériau conducteur ionique pour anode/séparateur sont critiques. En effet, une résistance peut être constatée au niveau de ces interfaces. La résistance de ces interfaces peut limiter le transport ionique et donc les performances de la batterie, mais également représenter une zone de faiblesse mécanique critique pour la durabilité.
- [0010] Le brevet EP 2 099 087 décrit une méthode de remplissage d'un électrolyte solide poreux par un précurseur de matériaux actifs d'une électrode via un procédé d'immersion.
- [0011] La solution de matériaux actifs d'électrode comprend des dérivés phosphates ou oxydes, dispersés dans un solvant. Une fois la structure imbibée, un séchage en température permet d'évaporer le solvant, laissant les matériaux dans la structure d'électrolyte. L'électrolyte solide poreux est ainsi constitué d'oxydes ou de phosphates. Cette méthode permet de réaliser des cellules tout solide.
- [0012] Le brevet EP 2 099 087 se concentre sur la méthode de remplissage d'une structure poreuse d'électrolyte solide, c'est-à-dire la fabrication d'une électrode seule.
- [0013] En revanche, il ne prend pas en compte l'environnement de l'électrode, une fois la batterie assemblée. L'intérêt d'une telle structure d'électrolyte est d'assurer la percolation du réseau de transport ionique afin d'assurer une distribution tridimensionnelle des espèces ioniques lors des processus de charge et de décharge, et ce dans toute la structure de la batterie.
- [0014] Cependant, le brevet se restreint à l'échelle de l'électrode avec le processus de transfert de charge et la distribution des ions dans le volume de cette même électrode.
- [0015] Ainsi, le brevet EP 2 099 087 ne prend pas en compte l'interface entre la structure tridimensionnelle de l'électrode et le film séparateur. Cette interface, si elle est trop résistive, va représenter une barrière au transport des espèces ioniques. Cette résistance d'interface dépend notamment des matériaux utilisés comme matériau conducteur ionique pour cathode, matériau conducteur ionique pour anode et film séparateur. La nature des matériaux et le procédé d'assemblage peuvent influencer sur cette interface.
- [0016] Aucune mention de ces aspects n'apparaît dans le brevet EP 2 099 087. Or une solution, si elle peut être valable à l'échelle de l'électrode, peut ne pas être compatible avec une cellule de batterie complète, et une batterie complète.
- [0017] Par ailleurs, dans le brevet EP 2 099 087 et comme indiqué ci-dessus, seuls des oxydes et des phosphates sont mentionnés dans les matériaux actifs d'électrode compatibles.
- [0018] De plus, le brevet EP 2 099 087 décrit des électrolytes solides céramiques. Les

électrodes citées sont notamment choisies parmi les électrodes dites « LLT » ($\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$, avec $0 \leq x \leq 2/3$), ou « LAMP » ($\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{M}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$, avec $0 \leq x \leq 1$, M étant un métal de transition tétravalent comme Ge, Ti, Zr). Lesdites électrodes peuvent être également une structure à base d'aluminium garnet ou de type garnet contenant du lithium, du lanthane, de la zircone et de l'oxygène.

[0019] Ces différentes électrodes citées dans le brevet EP 2 099 087 ne sont pas complètement satisfaisantes, notamment parce que le réseau de transport ionique comporte des interfaces solide/solide pouvant représenter des résistances importantes. De plus, les céramiques demandent des méthodes de mise en forme beaucoup plus longues que les matériaux polymères.

[0020] Il existe donc un besoin de développer de nouvelles cellules de batterie comprenant des électrolytes solides permettant de surmonter les inconvénients mentionnés ci-dessus.

Exposé de l'invention

[0021] Il a été découvert qu'une cellule de batterie, comprenant une électrode positive particulière, une électrode négative particulière et un séparateur, permet de ne pas présenter de résistance aux interfaces tout en assurant un bon transport ionique dans toute la batterie.

[0022] L'invention a donc pour objet une cellule de batterie comprenant au moins une électrode positive, au moins une électrode négative et au moins un séparateur, ladite électrode positive comprenant :

- une mousse polymère d'électrolyte solide poreuse pour électrode positive, ladite mousse pour électrode positive comprenant au moins un sel de lithium, et
- un matériau pour électrode positive, étant situé dans les pores de ladite mousse pour électrode positive,

ladite électrode négative comprenant :

- une mousse polymère d'électrolyte solide poreuse pour électrode négative, ladite mousse pour électrode négative comprenant au moins un sel de lithium, et
- un matériau pour électrode négative, étant situé dans les pores de ladite mousse pour électrode négative.

[0023] Un autre objet de l'invention est une batterie comprenant au moins une cellule de batterie selon l'invention.

[0024] L'invention porte également sur un procédé de fabrication d'une cellule de batterie selon l'invention.

[0025] Il est précisé que l'expression « de... à... » utilisée dans la présente description de l'invention doit s'entendre comme incluant chacune des bornes mentionnées.

[0026] Il est précisé également que, dans la suite, les expressions telles que « mousse pour

- électrode positive », « mousse polymère pour électrode positive » sont équivalentes à l'expression « mousse polymère d'électrolyte solide poreuse pour électrode positive ».
- [0027] De même, dans la suite, les expressions telles que « mousse pour électrode négative », « mousse polymère pour électrode négative » sont équivalentes à l'expression « mousse polymère d'électrolyte solide poreuse pour électrode négative ».
- [0028] Par ailleurs, il est entendu par « séchage en température », au sens de la présente invention, un chauffage (qui a donc une fonction de séchage) à une température supérieure à la température ambiante (et à pression atmosphérique), en particulier un chauffage à une température supérieure à 25°C.
- [0029] Comme indiqué ci-avant, la cellule de batterie selon l'invention comprend au moins une électrode positive, au moins une électrode négative et au moins un séparateur.
- [0030] Le séparateur est, de manière générale, un film polymère.
- [0031] De manière préférée, l'ensemble formé par ladite électrode positive, ladite électrode négative et ledit séparateur, se présente sous la forme d'une structure monobloc.
- [0032] On entend par « structure monobloc », au sens de la présente invention, une structure unique, c'est-à-dire une structure dans laquelle il n'y a pas d'interface physique électrode positive/séparateur et électrode négative/séparateur.
- [0033] La caractérisation d'une telle structure peut se faire par microscopie électronique à balayage sur une coupe de l'échantillon, par mesure de conductivité/résistivité. Par exemple, une structure monobloc peut être observée en cas d'absence de démarcation entre les trois couches. Dans ce cas, il n'y a pas de résistance liée à cette interface et pas de phénomène capacitif.
- [0034] Comme indiqué précédemment, l'électrode positive comprend une mousse polymère d'électrolyte solide poreuse pour électrode positive, et l'électrode négative comprend une mousse polymère d'électrolyte solide poreuse pour électrode négative.
- [0035] Avantagement, ladite mousse pour électrode positive et ladite mousse pour électrode négative sont de même nature chimique, c'est-à-dire que ledit polymère employé dans la mousse pour électrode positive, et ledit polymère employé dans la mousse pour électrode négative appartiennent à la même famille de matériaux.
- [0036] De manière préférée, la mousse pour électrode positive comprend du poly(oxyde d'éthylène).
- [0037] Avantagement, la mousse pour électrode positive comprend en outre du poly(fluorure de vinylidène-co-hexafluoropropylène).
- [0038] Préférentiellement, la mousse pour électrode négative comprend du poly(oxyde d'éthylène).
- [0039] Selon un mode de réalisation particulier, la mousse pour électrode négative comprend en outre du poly(fluorure de vinylidène-co-hexafluoropropylène).
- [0040] De manière particulièrement préférée, la mousse pour électrode positive et la mousse

pour électrode négative sont identiques et comprennent toutes deux du poly(oxyde d'éthylène).

[0041] De manière tout à fait particulière, la mousse pour électrode positive et la mousse pour électrode négative sont identiques et comprennent toutes deux du poly(oxyde d'éthylène) et du poly(fluorure de vinylidène-co-hexafluoropropylène).

[0042] Comme indiqué précédemment, la mousse polymère pour électrode positive et la mousse polymère pour électrode négative comprennent chacune au moins un sel de lithium.

[0043] Avantageusement, le sel de lithium est choisi parmi le (bis(trifluoromethanesulfonyl)imide de lithium (LiTFSI), le bis(fluorosulfonyl)imide de lithium (LiFSI), l'hexafluorophosphate de lithium (LiPF₆) et leurs mélanges.

[0044] De manière préférée, le sel de lithium compris dans la mousse polymère pour électrode positive et le sel de lithium compris dans la mousse polymère pour électrode négative sont identiques.

[0045] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, le séparateur est un film polymère comprenant du poly(oxyde d'éthylène).

[0046] Avantageusement, le séparateur comprend en outre un liant polymère choisi parmi le poly(fluorure de vinylidène-co-hexafluoropropylène).

[0047] De manière préférée, le séparateur comprend en outre au moins un sel de lithium, de préférence choisi parmi le (bis(trifluoromethanesulfonyl)imide de lithium (LiTFSI), le bis(fluorosulfonyl)imide de lithium (LiFSI), l'hexafluorophosphate de lithium (LiPF₆) et leurs mélanges.

[0048] De manière préférée, ladite mousse polymère pour électrode positive, ladite mousse polymère pour électrode négative et le séparateur sont de même nature chimique, c'est-à-dire que ledit polymère employé dans la mousse polymère pour électrode positive, ledit polymère employé dans la mousse polymère pour électrode négative et le polymère employé dans le séparateur appartiennent à la même famille de matériaux.

[0049] De manière particulièrement préférée, la mousse pour électrode positive, la mousse pour électrode négative et le film polymère du séparateur comprennent tous les trois du poly(oxyde d'éthylène) et du poly(fluorure de vinylidène-co-hexafluoropropylène).

[0050] Comme indiqué ci-avant, l'électrode positive comprend une mousse polymère d'électrolyte solide poreuse pour électrode positive, et un matériau pour électrode positive, étant situé dans les pores de ladite mousse pour électrode positive, et l'électrode négative comprend une mousse polymère d'électrolyte solide poreuse pour électrode négative, et un matériau pour électrode négative, étant situé dans les pores de ladite mousse pour électrode négative.

[0051] Lesdites mousses sont donc des structures poreuses, et servent de structures hôtes dans lesquelles les matériaux pour électrode sont incorporés.

- [0052] Lesdites mousses sont des structures tridimensionnelles.
- [0053] Le design des mousses peut être choisi en fonction de l'application envisagée ou de la nature des matériaux actifs pour électrode.
- [0054] Ainsi, une distribution homogène de pores peut être préférée, c'est-dire une distribution dans laquelle les pores présentent tous un diamètre similaire, lesdits pores pouvant être plus ou moins gros en fonction de la taille du matériau actif.
- [0055] Pour un matériau micrométrique, des pores présentant un diamètre supérieur à 10 μm peuvent être choisis. Pour un matériau nanométrique, des pores présentant un diamètre plus petit (sub-micrométriques) peuvent être choisis pour assurer une bonne connexion des différents éléments entre eux.
- [0056] Une distribution en taille de pores dans l'électrode peut être également envisageable.
- [0057] Un premier mode de réalisation peut être un mode dans lequel des pores présentent un diamètre similaire dans tout le volume des électrodes, à la fois dans tout le volume de l'électrode positive et dans tout le volume de l'électrode négative.
- [0058] Un deuxième mode de réalisation peut être un mode dans lequel des pores, situés du côté du séparateur, présentent un petit diamètre, et des pores, situés du côté du collecteur de courant, présentent un diamètre plus élevé. Dans ce mode de réalisation, les pores présentent un diamètre croissant depuis le séparateur vers le collecteur de courant.
- [0059] Un troisième mode de réalisation peut être un mode dans lequel des pores, situés du côté du collecteur de courant, présentent un petit diamètre et des pores, situés du côté du séparateur, présentent un diamètre plus élevé. Dans ce mode de réalisation, les pores présentent un diamètre croissant depuis le collecteur de courant vers le séparateur.
- [0060] Dans la cellule de batterie selon l'invention, les pores sont interconnectés entre eux, formant ainsi un réseau permettant d'assurer un bon transport ionique, ledit réseau traversant l'ensemble du volume des électrodes.
- [0061] De manière préférée, la mousse polymère pour électrode positive ou pour électrode négative présente une porosité allant de 40 à 90%.
- [0062] La quantification de la porosité peut se faire par mesure des propriétés physiques de l'échantillons (mesure d'épaisseur et pesée) associée à la densité volumique du matériau considéré, par pycnométrie, ou par d'autres méthodes, telles que la tomographie des rayons X ou la tomographie par microscopie électronique à balayage et faisceau d'ions focalisé.
- [0063] Avantageusement, la mousse polymère pour électrode positive ou pour électrode négative présente une épaisseur allant de 50 à 1000 micromètres.
- [0064] Selon un mode de réalisation particulier, le diamètre des pores de la mousse polymère pour électrode positive ou pour électrode négative va de 10 à 100 μm .

cromètres.

- [0065] De manière préférée, le matériau pour électrode négative comprend au moins un matériau actif.
- [0066] Selon un mode de réalisation particulier, le matériau pour électrode négative est choisi parmi les graphites, les siliciums purs, les oxydes et composites, et les titanates.
- [0067] Avantageusement, ledit matériau pour électrode négative comprend en outre au moins un composé conducteur électronique.
- [0068] Selon un mode de réalisation particulier, le composé conducteur électronique est choisi parmi le noir de carbone, le noir d'acétylène, les nanotubes de carbone, les graphènes, les plaquettes de graphite, et leurs mélanges.
- [0069] De manière préférée, le matériau pour électrode positive comprend au moins un matériau actif.
- [0070] Selon un mode de réalisation particulier, le matériau pour électrode positive est choisi parmi les oxydes de métaux de transition et les phosphates. Préférentiellement, le matériau LiFePO_4 est utilisé.
- [0071] Avantageusement, ledit matériau pour électrode positive comprend en outre au moins un composé conducteur électronique.
- [0072] Selon un mode de réalisation particulier, le composé conducteur électronique est choisi parmi le noir de carbone, le noir d'acétylène, les nanotubes de carbone, les graphènes, les plaquettes de graphite, et leurs mélanges.
- [0073] Selon un mode de réalisation particulier, le collecteur de courant pour l'électrode positive est composé d'aluminium et le collecteur de courant pour l'électrode négative est composé de cuivre.
- [0074] Une couche de protection à la corrosion et de réduction de la résistance électrique peut être appliquée sur le collecteur de courant. Cette couche est constituée d'au moins un liant polymère et d'au moins un composé conducteur électronique. Les matériaux de cette couche sont préférentiellement identiques à ceux utilisés dans les électrodes.
- [0075] Préférentiellement, l'électrode négative présente une épaisseur allant de 50 à 1000 micromètres.
- [0076] Avantageusement, l'électrode négative présente une porosité inférieure à 20%, de préférence inférieure à 10%.
- [0077] De manière préférée, l'électrode négative comprend de 40 à 75% en volume (ou de 50 à 85% en masse) de matériau actif pour électrode négative, de préférence de 50 à 70% en volume (ou de 60 à 80% en masse), plus préférentiellement de 55 à 65% en volume (ou de 65 à 75% en masse) par rapport au volume total (à la masse totale) de l'électrode.
- [0078] Avantageusement, l'électrode négative comprend de 20 à 55% en volume (ou de 15 à 40% en masse) de mousse polymère pour électrode négative, de préférence de 25 à

45% en volume (ou de 15 à 30% en masse), plus préférentiellement de 30 à 40% en volume (ou de 20 à 30% en masse) par rapport au volume total (à la masse totale) de l'électrode.

[0079] Selon un mode de réalisation particulier, l'électrode négative comprend de 0 à 5% en volume (ou de 0 à 5% en masse) de liant polymère, de préférence de 1 à 4% en volume (ou de 1 à 4% en masse), plus préférentiellement de 2 à 4% en volume (ou de 2 à 4% en masse) par rapport au volume total (à la masse totale) de l'électrode.

[0080] Selon un mode de réalisation particulier, l'électrode négative comprend de 0 à 5% en volume (ou de 0 à 5% en masse) de composé conducteur électronique, de préférence de 1 à 4% en volume (ou de 1 à 4% en masse), plus préférentiellement de 2 à 4% en volume (ou de 2 à 4% en masse) par rapport au volume total (à la masse totale) de l'électrode.

[0081] Les différents modes de réalisation pour l'électrode négative sont également valables pour l'électrode positive, sauf indications contraires.

[0082] Un autre objet de l'invention est une batterie comprenant au moins une cellule selon l'invention.

[0083] L'invention a également pour objet un procédé de fabrication d'une cellule de batterie selon l'invention, comprenant les étapes suivantes :

- a) fabriquer le séparateur ;
- b) réaliser un premier mélange comprenant au moins un agent créateur de porosité, au moins un polymère, au moins un sel de lithium et au moins un solvant ;
- c) enduire ledit premier mélange sur une première face dudit séparateur, ladite enduction étant suivie d'un séchage en température pour obtenir une première mousse pour électrode, étant la mousse pour électrode négative ou pour électrode positive, formant avec le séparateur une structure unique ;
- d) réaliser un deuxième mélange comprenant au moins un agent créateur de porosité, au moins un polymère, au moins un sel de lithium et au moins un solvant ;
- e) enduire ledit second mélange sur une deuxième face du séparateur, ladite enduction étant suivie d'un séchage en température pour obtenir une deuxième mousse pour électrode, étant la mousse pour électrode négative si la mousse pour électrode positive a été fabriquée lors de l'étape c) ou la mousse pour électrode positive si la mousse pour électrode négative a été fabriquée lors de l'étape c) ;
- les étapes a) à e) étant successives,
- f) imprégner la mousse pour électrode négative d'un mélange comprenant un matériau pour électrode négative, ladite imprégnation étant suivie d'un séchage en température ;
- g) imprégner la mousse pour électrode positive d'un mélange comprenant un matériau pour électrode positive, ladite imprégnation étant suivie d'un séchage en tem-

pérature ;

étant entendu que l'étape f) peut se dérouler avant l'étape g), ou après l'étape g), ou en même temps que l'étape g) ; puis

h) sécher en température l'ensemble.

[0084] De manière préférée, le premier mélange et le deuxième mélange sont identiques.

[0085] Avantageusement, l'agent créateur de porosité est choisi parmi la glycérine, l'isopropanol, le dibutylphtalate et leurs mélanges.

[0086] Le polymère dudit premier mélange et/ou dudit second mélange peut (peuvent) comprendre du poly(oxyde d'éthylène).

[0087] Le premier mélange et/ou le second mélange peut (peuvent) comprendre en outre du poly(fluorure de vinylidène-co-hexafluoropropylène).

[0088] De manière particulièrement préférée, le (ou les) même(s) polymère(s) et le (ou les) même(s) sel(s) de lithium sont employés dans le séparateur, le premier mélange et le deuxième mélange.

[0089] Préférentiellement, lors de l'étape c) et/ou e), le séchage en température est effectué à une température allant de 105 à 135°C, de préférence allant de 110 à 130°C, éventuellement sous vide.

[0090] Selon un mode de réalisation particulier, lors des étapes f), g) et h), le séchage en température est effectué à une température allant de 90 à 110°C.

[0091] Selon un mode de réalisation particulier, après l'étape h), le collecteur de courant pour l'électrode négative et le collecteur de courant pour l'électrode positive sont installés.

[0092] D'autres avantages et caractéristiques de l'invention apparaîtront plus clairement à l'examen de la description détaillée, donnée uniquement à titre d'exemples non limitatifs, et faite en référence aux dessins annexés sur lesquels :

[0093] [Fig.1] est une vue schématique d'un mode de réalisation d'une cellule de batterie selon l'invention ;

[0094] [Fig.2] est une vue schématique d'un autre mode de réalisation d'une cellule de batterie selon l'invention ;

[0095] [Fig.3] est une vue schématique d'un autre mode de réalisation d'une cellule de batterie selon l'invention ;

[0096] [Fig.4] est une vue schématique d'une structure comprenant notamment des mousses polymères poreuses.

Exemples

[0097] Dans ce qui suit, on se réfèrera aux figures 1 à 3 qui illustrent plusieurs modes de réalisation d'une cellule de batterie selon l'invention. On se réfèrera également à la [Fig.4] qui représente une structure comprenant notamment une mousse polymère pour électrode positive et une mousse polymère pour électrode négative.

- [0098] Comme on le voit sur la [Fig.1], la cellule de batterie selon l'invention 1 comprend une électrode positive 2, une électrode négative 3 et un séparateur 4.
- [0099] L'électrode positive 2 comprend une mousse polymère d'électrolyte solide poreuse pour électrode positive 5, et un matériau pour électrode positive 6, ledit matériau 6 étant situé dans les pores 7 de ladite mousse pour électrode positive.
- [0100] L'électrode négative 3 comprend une mousse polymère d'électrolyte solide poreuse pour électrode négative 8, et un matériau pour électrode négative 9, étant situé dans les pores 10 de ladite mousse pour électrode négative.
- [0101] La mousse 5 est reliée au collecteur de courant 11, qui est un collecteur de courant en aluminium. La mousse 8 est reliée au collecteur de courant 12, qui est un collecteur de courant en cuivre.
- [0102] Sur cette [Fig.1], les pores 7 et 10 présentent un diamètre similaire dans tout le volume de l'électrode positive et dans tout le volume de l'électrode négative, respectivement.
- [0103] Cependant, comme indiqué précédemment, une distribution des pores différente est possible.
- [0104] Selon un autre mode de réalisation, comme cela est illustré sur la [Fig.2], la distribution des pores est telle que les pores 7 et 10, situés du côté du collecteur de courant, présentent un petit diamètre et les pores 7 et 10, situés du côté du séparateur, présentent un diamètre plus élevé. Sur cette [Fig.2], les pores 7 et 10 présentent un diamètre croissant depuis le collecteur de courant vers le séparateur.
- [0105] Selon encore un autre mode de réalisation, comme cela est illustré sur la [Fig.3], la distribution des pores est telle que les pores 7 et 10, situés du côté du séparateur, présentent un petit diamètre, et les pores 7 et 10, situés du côté du collecteur de courant, présentent un diamètre plus élevé. Sur cette [Fig.3], les pores 7 et 10 présentent un diamètre croissant depuis le séparateur vers le collecteur de courant.
- [0106] La cellule de batterie selon l'invention 1 peut être préparé selon un exemple de procédé de fabrication tel que décrit dans la suite.

Séparateur

- [0107] Le séparateur 4 est tout d'abord fabriqué. Il s'agit préférentiellement d'un film polymère non poreux 4.
- [0108] Du poly(oxyde d'éthylène) (PEO), un liant polymère, du poly(fluorure de vinylidène-co-hexafluoropropylène) (PVdF-HFP), et au moins un sel de lithium (choisi parmi LiTFSI, LiFSI, LiPF₆ et leurs mélanges) sont dissous dans un solvant, étant choisi parmi le diméthylformamide (DMF), l'acétonitrile et leur mélange.
- [0109] La teneur en PVdF-HFP peut aller de 5 à 50 % en masse par rapport à la masse du PEO.
- [0110] La teneur en sel de lithium peut aller de 5 à 20% en masse par rapport au PEO.

- [0111] Le ratio massique polymères (PEO + PVdF-HFP)/solvant est fixé préférentiellement à 1:4.
- [0112] Un dégazage de la solution est ensuite effectué par agitation magnétique sous vide.
- [0113] L'enduction du film est ensuite effectuée avec un système de râcle ou de buse. Puis, un séchage en température est effectué à une température pouvant aller de 60 à 130°C, éventuellement sous vide, pour évaporer le solvant.
- [0114] L'épaisseur du film est ensuite affinée par calandrage.
- [0115] Ainsi, un film préférentiellement non poreux 4 est obtenu. Il est utilisé comme séparateur entre les deux électrodes 2 et 3, avec sa fonction d'isolant électrique et de conducteur ionique.
- [0116] Mousse pour électrode négative ou pour électrode positive
- [0117] Une mousse 5 ou une mousse 8 est ensuite fabriquée sur le séparateur 4 fabriqué à l'étape précédente.
- [0118] Un agent créateur de porosité, tel qu'indiqué précédemment, peut être utilisé. Il s'agit d'un liquide appelé non-solvant qui, une fois enlevé, laisse un réseau de porosité dans l'échantillon. Un PEO dit « star polymer » est utilisé. Ce polymère est de la même famille de matériaux que le PEO du film séparateur 4.
- [0119] Ainsi, la compatibilité entre les couches est favorisée et donc le transport ionique est favorisé.
- [0120] Une teneur massique de 40% en masse de PEO « star polymer » peut être utilisé. Cette teneur peut permettre d'atteindre une porosité proche de 80%. Puis, du PVdF-HFP est utilisé. Son emploi permet de favoriser la tenue mécanique.
- [0121] La poudre de PVdF-HFP, le PEO et au moins un sel de lithium (choisi parmi LiTFSI, LiFSI, LiPF₆ et leurs mélanges) sont dissous dans un mélange de DMF (solvant) et de glycérine (non-solvant). Le mélange se fait par agitation magnétique à 80°C pendant 10h. Une étape de dégazage par agitation magnétique sous vide est ensuite effectuée.
- [0122] Puis, une étape d'enduction classique effectuée avec un système de râcle ou de buse est effectuée sur une première surface du séparateur 4 obtenu à l'étape précédente.
- [0123] La présence de DMF à l'interface entre le film et la solution permet de redissoudre le PVdF-HFP à la surface du film 4.
- [0124] Un séchage en température à 120°C pendant 12h est ensuite effectué, permettant l'évaporation du solvant et du non-solvant.
- [0125] La structure est alors figée, et la première mousse d'électrolyte pour électrode négative ou d'électrode positive est formée. Il peut donc s'agir de la mousse 5 ou de la mousse 8.
- [0126] De plus, l'interface entre la mousse 5 (ou 8) et le séparateur 4 est fusionnée, il n'y a alors plus d'interface physique entre la mousse 5 (ou 8) et le séparateur 4. Cette observation peut être effectuée par microscopie électronique à balayage sur une coupe de

l'échantillon, par mesure de conductivité/résistivité. Dans le cas d'espèce, une absence de démarcation entre les deux couches est observée.

- [0127] A ce stade, une structure unique formée par le séparateur et une première mousse pour électrode négative ou pour électrode positive (mousse 5 ou mousse 8) est obtenue.
- [0128] Mousse pour électrode négative ou pour électrode positive
- [0129] Une mousse polymère pour électrode négative ou pour électrode positive est ensuite fabriquée (mousse 5 ou mousse 8) sur la structure unique obtenue à l'issue de l'étape précédente.
- [0130] Ainsi, si la mousse 5 a été fabriquée à l'étape précédente, alors la mousse 8 est fabriquée. Si la mousse 8 a été fabriquée à l'étape précédente, alors la mousse 5 est fabriquée.
- [0131] Dans cette étape, l'ensemble du protocole utilisé à l'étape précédente est répété, mais l'étape d'enduction du second mélange comprenant au moins un agent créateur de porosité, au moins un polymère, au moins un sel de lithium et au moins un solvant, est réalisée sur la deuxième face du séparateur 4.
- [0132] Ainsi, l'ensemble formé par la mousse 5, la mousse 8 et le séparateur 4 forme une structure monobloc.
- [0133] A ce stade, les pores 7 et 10 des mousses 5 et 8 sont vides, comme cela est illustré sur la [Fig.4] qui représente alors une structure 1a.
- [0134] Le remplissage des pores 7 et 10 est effectué par imprégnation d'un mélange comprenant un matériau pour électrode positive, le matériau 6, en ce qui concerne la mousse 5, et par imprégnation d'un mélange comprenant un matériau pour électrode négative, le matériau 9, en ce qui concerne la mousse 8.
- [0135] Lesdits mélanges comprenant les matériaux 6 et 9 peuvent se présenter sous la forme d'une encre.
- [0136] Par exemple, les mousses 5 et 8 peuvent être trempées dans un bain desdites encres. L'encre s'infiltre dans les pores 7 et 10 des mousses 5 et 8.
- [0137] L'imprégnation peut également être réalisée par enduction avec un système de râcle ou de buse.
- [0138] Cette imprégnation est suivie d'un séchage en température à une température allant de 90 à 110°C, éventuellement sous vide, qui permet de sécher le mélange et le figer dans la mousse.
- [0139] Puis, de manière classique, le collecteur de courant pour l'électrode négative et le collecteur de courant pour l'électrode positive sont installés. Ainsi, dans le présent mode de réalisation, le collecteur de courant en aluminium 11 est relié à la mousse 5. Le collecteur de courant en cuivre 12 est relié à la mousse 8.
- [0140] Les collecteurs de courant de l'anode et de la cathode peuvent avoir un revêtement en carbone ou en carbone mélange avec du PEO/ poly(fluorure de vinylidène-

co-hexafluoropropylène) pour améliorer l'interface avec la matière active et la mousse de polymère.

[0141] Ainsi, une cellule de batterie selon l'invention est obtenue.

Revendications

- [Revendication 1] Cellule de batterie (1) comprenant au moins une électrode positive (2), au moins une électrode négative (3) et au moins un séparateur (4), ladite électrode positive (2) comprenant :
- une mousse polymère d'électrolyte solide poreuse pour électrode positive (5), selon une teneur allant de 15 à 40% en masse par rapport à la masse totale de l'électrode, ladite mousse pour électrode positive (5) comprenant au moins un sel de lithium, et
 - un matériau pour électrode positive (6), étant situé dans les pores (7) de ladite mousse pour électrode positive (5),
- ladite électrode négative (3) comprenant :
- une mousse polymère d'électrolyte solide poreuse pour électrode négative (8), selon une teneur allant de 15 à 40% en masse par rapport à la masse totale de l'électrode, ladite mousse pour électrode négative (8) comprenant au moins un sel de lithium, et
 - un matériau pour électrode négative (9), étant situé dans les pores (10) de ladite mousse pour électrode négative (8).
- [Revendication 2] Cellule selon la revendication 1, caractérisée en ce que ladite mousse pour électrode positive (5) et ladite mousse pour électrode négative (8) sont de même nature chimique.
- [Revendication 3] Cellule selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que ladite mousse pour électrode positive (5) comprend du poly(oxyde d'éthylène).
- [Revendication 4] Cellule selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la mousse pour électrode négative (8) comprend du poly(oxyde d'éthylène).
- [Revendication 5] Cellule selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que ledit sel de lithium est choisi parmi le bis(trifluoromethanesulfonyl)imide de lithium, le bis(fluorosulfonyl)imide de lithium, l'hexafluorophosphate de lithium (LiPF_6) et leurs mélanges.
- [Revendication 6] Cellule selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le séparateur (4) est un film polymère comprenant du poly(oxyde d'éthylène).
- [Revendication 7] Batterie comprenant au moins une cellule (1) telle que définie à l'une quelconque des revendications précédentes.
- [Revendication 8] Procédé de fabrication d'une cellule de batterie (1) telle que définie à

l'une quelconque des revendications 1 à 6, comprenant les étapes suivantes :

- a) fabriquer le séparateur (4) ;
- b) réaliser un premier mélange comprenant au moins un agent créateur de porosité, au moins un polymère, au moins un sel de lithium et au moins un solvant ;
- c) enduire ledit premier mélange sur une première face dudit séparateur (4), ladite enduction étant suivie d'un séchage en température pour obtenir une première mousse pour électrode, étant la mousse pour électrode négative (8) ou pour électrode positive (5), formant avec le séparateur (4) une structure unique ;
- d) réaliser un deuxième mélange comprenant au moins un agent créateur de porosité, au moins un polymère, au moins un sel de lithium et au moins un solvant ;
- e) enduire ledit second mélange sur une deuxième face du séparateur (4), ladite enduction étant suivie d'un séchage en température pour obtenir une deuxième mousse pour électrode, étant la mousse pour électrode négative (8) si la mousse pour électrode positive (5) a été fabriquée lors de l'étape c) ou la mousse pour électrode positive (5) si la mousse pour électrode négative (8) a été fabriquée lors de l'étape c) ; les étapes a) à e) étant successives,
- f) imprégner la mousse pour électrode négative (8) d'un mélange comprenant un matériau pour électrode négative (9), ladite imprégnation étant suivie d'un séchage en température ;
- g) imprégner la mousse pour électrode positive (5) d'un mélange comprenant un matériau pour électrode positive (6), ladite imprégnation étant suivie d'un séchage en température ;
étant entendu que l'étape f) peut se dérouler avant l'étape g), ou après l'étape g), ou en même temps que l'étape g) ; puis
- h) sécher en température l'ensemble.

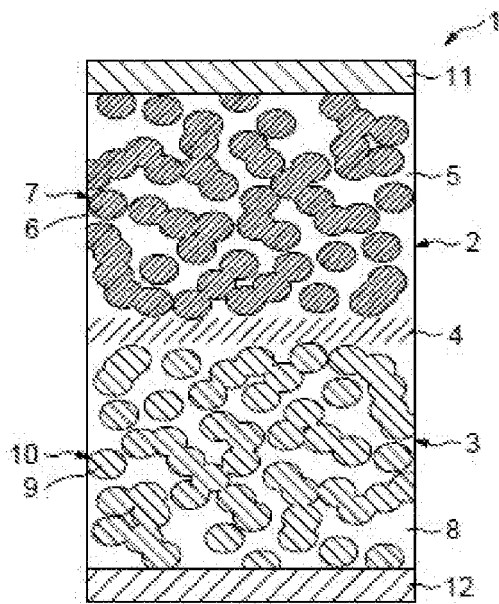
[Revendication 9] Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que le premier mélange et le deuxième mélange sont identiques.

[Revendication 10] Procédé selon la revendication 8 ou 9, caractérisé en ce que l'agent créateur de porosité est choisi parmi la glycérine, l'isopropanol, le dibutylphtalate et leurs mélanges.

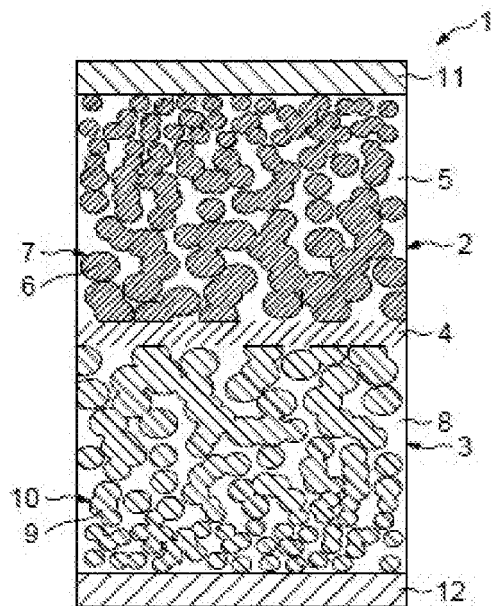
[Revendication 11] Procédé selon l'une quelconque des revendications 8 à 10, caractérisé en ce que le polymère dudit premier mélange et/ou dudit second mélange comprend du poly(oxyde d'éthylène).

- [Revendication 12] Procédé selon l'une quelconque des revendications 8 à 11, caractérisé en ce que, lors de l'étape c) et/ou e), le séchage en température est effectué à une température allant de 105 à 135°C, de préférence allant de 110 à 130°C, éventuellement sous vide.
- [Revendication 13] Procédé selon l'une quelconque des revendications 8 à 12, caractérisé en ce que, lors des étapes f), g) et h), le séchage en température est effectué à une température allant de 90 à 110°C.

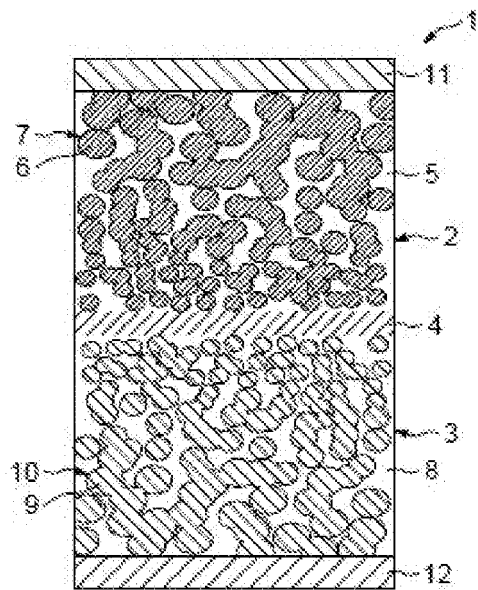
[Fig. 1]



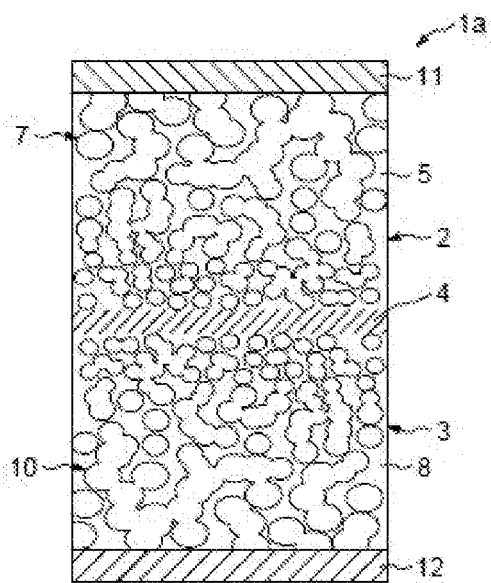
[Fig. 2]



[Fig. 3]



[Fig. 4]



RAPPORT DE RECHERCHE

articles L.612-14, L.612-53 à 69 du code de la propriété intellectuelle

OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

L'I.N.P.I. annexe à chaque brevet un "RAPPORT DE RECHERCHE" citant les éléments de l'état de la technique qui peuvent être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention, au sens des articles L. 611-11 (nouveau) et L. 611-14 (activité inventive) du code de la propriété intellectuelle. Ce rapport porte sur les revendications du brevet qui définissent l'objet de l'invention et délimitent l'étendue de la protection.

Après délivrance, l'I.N.P.I. peut, à la requête de toute personne intéressée, formuler un "AVIS DOCUMENTAIRE" sur la base des documents cités dans ce rapport de recherche et de tout autre document que le requérant souhaite voir prendre en considération.

CONDITIONS D'ETABLISSEMENT DU PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

☒ Le demandeur a présenté des observations en réponse au rapport de recherche préliminaire.

☐ Le demandeur a maintenu les revendications.

☒ Le demandeur a modifié les revendications.

☐ Le demandeur a modifié la description pour en éliminer les éléments qui n'étaient plus en concordance avec les nouvelles revendications.

☐ Les tiers ont présenté des observations après publication du rapport de recherche préliminaire.

☐ Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

DOCUMENTS CITES DANS LE PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

La répartition des documents entre les rubriques 1, 2 et 3 tient compte, le cas échéant, des revendications déposées en dernier lieu et/ou des observations présentées.

☒ Les documents énumérés à la rubrique 1 ci-après sont susceptibles d'être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention.

☐ Les documents énumérés à la rubrique 2 ci-après illustrent l'arrière-plan technologique général.

☐ Les documents énumérés à la rubrique 3 ci-après ont été cités en cours de procédure, mais leur pertinence dépend de la validité des priorités revendiquées.

☐ Aucun document n'a été cité en cours de procédure.

1. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE SUSCEPTIBLES D'ETRE PRIS EN CONSIDERATION POUR APPRECIER LA BREVETABILITE DE L'INVENTION

DE 10 2016 216555 A1 (BAYERISCHE MOTOREN
WERKE AG [DE]) 1 mars 2018 (2018-03-01)

US 2015/111110 A1 (WATANABE NAGISA [JP] ET
AL) 23 avril 2015 (2015-04-23)

CN 1 851 957 A (UNIV BEIJING [CN])
25 octobre 2006 (2006-10-25)

US 2010/330418 A1 (LIANG SHISHUO [CN] ET
AL) 30 décembre 2010 (2010-12-30)

CA 2 268 316 A1 (HYDRO QUEBEC [CA])
7 octobre 2000 (2000-10-07)

US 2012/308887 A1 (HUCKER MARTYN JOHN [GB]
ET AL) 6 décembre 2012 (2012-12-06)

2. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE ILLUSTRANT L'ARRIERE-PLAN TECHNOLOGIQUE GENERAL

NEANT

3. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE DONT LA PERTINENCE DEPEND DE LA VALIDITE DES PRIORITES

NEANT