

⑫

BREVET D'INVENTION

B1

⑤④ MEMBRANE POUR CELLULE ELECTROCHIMIQUE COMPRENANT UNE COUCHE LITHIO-PHILE.

②② Date de dépôt : 28.06.22.

③③ Priorité :

⑥⑥ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

⑦① Demandeur(s) : *SAFT Société par actions simplifiée
à associé unique* — FR.

④③ Date de mise à la disposition du public
de la demande : 29.12.23 Bulletin 23/52.

④⑤ Date de la mise à disposition du public du
brevet d'invention : 31.05.24 Bulletin 24/22.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche :

Se reporter à la fin du présent fascicule

⑦② Inventeur(s) : PAVLENKO Ekaterina, COUSTAN
Laura, JORDY Christian et CEREJA Lucien.

⑦③ Titulaire(s) : SAFT Société par actions simplifiée à
associé unique.

⑦④ Mandataire(s) : Lavoix.

FR 3 137 217 - B1



Description

Titre de l'invention : MEMBRANE POUR CELLULE ELECTRO-CHIMIQUE COMPRENANT UNE COUCHE LITHIOPHILE

- [0001] La présente invention concerne le domaine du stockage de l'énergie, et plus précisément les accumulateurs, appelés aussi éléments électrochimiques rechargeables, notamment de type lithium dont l'électrode négative contient du lithium métal ou un alliage de lithium.
- [0002] Les accumulateurs rechargeables à base de lithium métal offrent en effet d'excellentes densités énergétique et volumique et occupent aujourd'hui une place prépondérante sur le marché de l'électronique portable, des véhicules électriques et hybrides ou encore des systèmes stationnaires de stockage de l'énergie.
- [0003] Les électrolytes solides offrent de plus une amélioration notable en termes de sécurité dans la mesure où ils présentent un risque d'inflammabilité bien moindre que les électrolytes liquides.
- [0004] Le fonctionnement des accumulateurs au lithium est basé sur l'échange réversible de l'ion lithium entre une électrode positive et une électrode négative, séparées par un électrolyte, le lithium se déposant à l'électrode négative pendant le fonctionnement en charge. La maîtrise de l'homogénéité de fonctionnement de l'électrode négative de lithium métal est cependant très délicate (croissance de dendrites, dégradation des propriétés mécaniques liées aux variations de volume de l'électrode, instabilités aux interfaces).
- [0005] Il est donc désirable de favoriser le dépôt du lithium et d'en obtenir un dépôt le plus homogène possible.
- [0006] KR102348879 (KR20190083916) concerne des batteries au lithium, et cherche à améliorer leur sécurité en limitant la croissance dendritique du lithium métallique. Il décrit notamment un séparateur comprenant un substrat polymérique de haute porosité (supérieure à 10%) recouvert d'une couche de surface poreuse, ladite couche comprenant des particules inorganiques, un liant polymérique et un additif, tel qu'un métal, un sel de métal ou un oxyde métallique lithié par exemple. Cette technologie concerne cependant la technologie à électrolyte liquide.
- [0007] De plus, de par les caractéristiques de la membrane et de la porosité mentionnée, il ressort que le substrat est composé d'un séparateur qui n'est pas conducteur ionique du lithium. Pour assurer la conductivité ionique du lithium nécessaire au bon fonctionnement de l'accumulateur, il est nécessaire d'imprégner le séparateur par un électrolyte liquide dans la porosité introduite lors de l'assemblage de l'accumulateur.
- [0008] De fait, ce type de batterie liquide pose donc des problèmes de sécurité important lié

aux fuites notamment.

[0009] Il convient donc de mettre à disposition des membranes améliorées pour les batteries à électrolyte de type tout solide.

[0010] La présente invention concerne une membrane comprenant :

- Un substrat organique ou inorganique
- Une couche de surface sur la surface dudit substrat, telle que ladite couche de surface comprend
 - Un composé comprenant au moins un élément formant des alliages avec le lithium ; et
 - Un liant de type polymère ;

[0011] Ladite membrane étant caractérisée en ce que ledit substrat est conducteur ionique du lithium.

[0012] La membrane selon l'invention est avantageusement utilisée comme membrane de séparation au sein d'éléments électrochimiques.

[0013] Typiquement, la membrane comprend essentiellement deux faces, chacune étant destinée à être en regard des électrodes au sein d'un élément électrochimique. Selon un mode de réalisation, la couche de surface n'est présente que pour une face de la membrane, notamment pour la face destinée à être en regard de l'électrode négative.

[0014] Un élément formant des alliages avec le lithium peut être défini ci-après comme « lithiophile », c'est-à-dire présentant une affinité pour le lithium, et démontrant de fait une capacité à former des alliages avec le lithium.

[0015] Selon un mode de réalisation, l'élément lithiophile est choisi parmi le silicium, l'argent, le zinc et le magnésium, de préférence le silicium.

[0016] Ledit composé comprenant un tel élément peut être un élément pur tels que ceux mentionnés ci-dessus, ou une molécule ou alliage comprenant un tel élément.

[0017] Le composé comprenant un tel élément est donc également dit « lithiophile ».

[0018] Le composé comprenant au moins un élément formant des alliages avec le lithium peut être choisi parmi les métaux choisis parmi Mg, Si, Zn, Ag, Al, Sn, Bi, sous forme de corps pur, ou d'oxydes, sulfures, nitrures, oxysulfures, iodures, fluorures, ou sels de ces métaux tels que nitrates, sulfates, phosphates, et leurs mélanges.

[0019] Selon un mode de réalisation, ledit composé est sous forme de poudre, notamment de poudre nanométrique, c'est-à-dire de poudre dont les particules ont un diamètre nominal (ou équivalent) inférieur à 100 nm environ (Institut national de recherche et de sécurité (INRS), *Les nanomatériaux*, Paris, juin 2008).

[0020] On entend ici par « liant », les polymères permettant de conférer à la couche la cohésion des différents composants et sa tenue mécanique sur le substrat. On peut ainsi citer à titre de liants les liants polymériques tels que le polyéthylène oxyde (PEO), le polyfluorure de vinylidène (PVDF) et ses copolymères tels que le copolymère de poly-

fluorure de vinylidène et hexafluoropropylène (PVDF-HFP).

- [0021] La couche de surface peut comprendre outre le composé lithophile et le liant polymérique, d'autres ingrédients. Ainsi, selon un mode de réalisation, ladite couche de surface peut comprendre en outre du carbone, par exemple sous forme de poudre fine de carbone, ou nanofibre ou nanotubes de carbone.
- [0022] Selon un mode de réalisation, la couche de surface peut également comprendre des traces de solvants par exemple des traces de solvants résiduels du procédé de préparation.
- [0023] Le substrat est un support généralement solide, organique ou inorganique. Il est conducteur ionique du lithium. La conductivité ionique définit la capacité du substrat à laisser transiter les ions lithium.
- [0024] Elle peut être mesurée par spectroscopie d'impédance au moyen d'un potentiostat. Cette mesure peut être réalisée dans les conditions telles que celles décrites de façon détaillée dans les exemples.
- [0025] Selon un mode de réalisation, le substrat présente une conductivité ionique supérieure à 0.1 mS/cm ; elle est typiquement inférieure à 100 mS/cm.
- [0026] Selon un mode de réalisation le substrat présente une porosité strictement inférieure à 10%, notamment inférieure à 5%.
- [0027] La porosité représente le pourcentage des vides dans le volume total du substrat.
- [0028] Elle peut être définie comme le ratio de la différence entre le volume total du substrat et le volume effectif du matériau constituant le substrat, divisé par le volume total du substrat, exprimée en %.
- [0029] La porosité ainsi définie en volume peut être notamment mesurée par porosimétrie par intrusion de mercure. Elle peut être réalisée au moyen d'un porosimètre et permet de mesurer notamment la distribution des volumes de pores par l'intermédiaire du diamètre d'entrée de ces pores. Elle permet d'avoir accès à la distribution de taille des pores.
- [0030] Elle peut également être calculée à partir de l'épaisseur, la masse, et la densité du substrat et du matériau le constituant.
- [0031] La porosité correspond à la valeur résiduelle du substrat après réalisation et dépend du mode de fabrication. Il est préférable selon l'invention d'atteindre des porosités les plus faibles possibles afin d'optimiser la densité d'énergie volumique.
- [0032]
- [0033] La nature du substrat peut varier, notamment selon l'une des alternatives suivantes illustrées selon l'invention.
- [0034] Selon une première alternative, le substrat peut être constitué d'une seule phase polymérique. Ainsi, ledit substrat comprend :
 - au moins (co)polymère P1,

- au moins un solvant, et
 - au moins un sel de lithium.
- [0035] Selon cette alternative, le solvant peut être notamment choisi parmi
- [0036] les carbonates linéaires ou cycliques tels que l'éthylène carbonate, le propylène carbonate, le diméthyle carbonate, le diéthyle carbonate, l'éthylméthyle carbonate ;
- [0037] les carbonates fluorés tels que le fluoroéthylène carbonate ;
- [0038] les lactones tels que le gamma butyrolactone ;
- [0039] les polyéthers cycliques ou linéaires tels que le diméthoxyéthane, diéthoxyéthane, diméthylène glycol diméthyléther, triméthylène glycol diméthyléther, tétraéthylène glycol diméthyl éther, polyéthylène glycol diméthyléther ;
- [0040] les nitriles tels que l'acétonitrile, le succinonitrile ;
- [0041] les sulfones tels que le sulfolane, le diméthylsulfone, l'éthylméthylsulfone, le diéthylsulfone ;
- [0042] les polyéthers fluorés
- [0043] et leurs mélanges.
- [0044] Selon une deuxième alternative, ledit substrat peut être constitué de plusieurs phases polymériques. Selon un mode de réalisation, il peut comprendre au moins deux phases polymériques $\phi 1$ et $\phi 2$ comprenant ou non des ions lithium, respectivement. Ainsi, selon un mode de réalisation, ledit substrat comprend deux phases polymériques lithiées et non lithiées $\phi 1$ et $\phi 2$ respectivement, telles que :
- la phase $\phi 1$ lithiée (ie comprenant du lithium), comprend :
 - au moins un (co)polymère P1
 - au moins un solvant, et
 - au moins un sel de lithium ; et
 - la phase $\phi 2$ dénuée de lithium comprend un (co)polymère P2.
- [0045] Le (co)polymère P1 présent dans un substrat selon la première ou la deuxième alternative désigne un polymère P1 ou copolymère P1.
- [0046] Selon un mode de réalisation, le (co)polymère P1 peut être choisi parmi
- [0047] les poly -éther, -ester, -carbonate, -alcool, -nitrile, -amine, -imine, -uréthane, -cyanate, -phosphazène, -phosphate, -siloxane, -silsesquioxane, -sulfone, -acrylate,
- [0048] les polymères de liquides ioniques ;
- [0049] le polyfluorure de vinylidène, et
- [0050] les copolymères d'hexafluoropropène et de fluorure de vinylidène.
- [0051] Le sel de lithium présent dans le substrat selon la première ou la deuxième alternative n'est pas particulièrement limité. Il peut être choisi dans les groupes suivants LiClO_4 , LiBF_4 , LiPF_6 , LiCF_3SO_3 , LiCF_3CO_2 , LiCH_3SO_3 , lithium bis (fluorosulfonyl) imide (LiFSI , $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$), lithium bis trifluoromethanesulfonyl imide (LiTFSI , $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$), $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ (LiBOB Lithium Bis Oxalate Borate) et $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ lithium bisper-

fluoroethanesulfonimide (LiBETI), ou leurs mélanges.

[0052] La phase ϕ_2 dénuée de lithium peut se présenter sous forme de fibres de polymères.

[0053] .

[0054] Le (co)polymère P2 désigne un polymère ou un copolymère.

[0055] Selon un mode de réalisation, le (co)polymère P2 peut être choisi parmi le polyéthylène (PE), polypropylène (PP), polytéréphtalate d'éthylène (PET), les polyamides, l'aramide, le polytétrafluoroéthylène (PTFE) et les copolymères d'éthylène et de tétrafluoroéthylène

[0056] Selon, cette alternative, le solvant peut être notamment choisi parmi

[0057] les carbonates linéaires ou cycliques tels que l'éthylène carbonate, le propylène carbonate, le diméthyle carbonate, le diéthyle carbonate, l'éthylméthyle carbonate ;

[0058] les carbonates fluorés tels que le fluoroéthylène carbonate ;

[0059] les lactones tels que le gamma butyrolactone ;

[0060] les polyéthers cycliques ou linéaires tels que le diméthoxyéthane, diéthoxyéthane, diméthylène glycol diméthyléther, triméthylène glycol diméthyléther, tétraéthylène glycol diméthyl éther, polyéthylène glycol diméthyléther ;

[0061] les nitriles tels que l'acétonitrile, le succinonitrile ;

[0062] les sulfones tels que le sulfolane, le diméthylsulfone, l'éthylméthylsulfone, le diéthylsulfone ;

[0063] les polyéthers fluorés

[0064] et leurs mélanges

[0065] Selon une troisième alternative, le substrat comprend un électrolyte choisi parmi les électrolytes de type sulfure, oxysulfure, halogénure, ou leurs mélanges. Selon un mode de réalisation, le substrat consiste en un électrolyte de type sulfure, oxysulfure, halogénure, ou leurs mélanges.

[0066] A titre d'électrolyte convenant à cette alternative, on peut notamment citer les électrolytes solides, tels que les composés soufrés seuls ou en mélange avec d'autres constituants, tels que des polymères. On peut ainsi citer les sulfures partiellement ou complètement cristallisés ainsi que les amorphes. Des exemples de ces matériaux peuvent être sélectionnés parmi les sulfures de composition $A \text{ Li}_2\text{S} - B \text{ P}_2\text{S}_5$ (avec $0 < A < 1, 0 < B < 1$ et $A + B = 1$) et leurs dérivés (par exemple avec dopage LiI, LiBr, LiCl, ...) ; les sulfures de structure argyrodite ; ou ayant une structure cristallographique similaire au composé LGPS ($\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$), et ses dérivés. Des exemples de compositions électrolytiques sulfures sont décrits notamment dans Park, K. H., Bai, Q., Kim, D. H., Oh, D. Y., Zhu, Y., Mo, Y., & Jung, Y. S. (2018). Design Strategies, Practical Considerations, and New Solution Processes of Sulfide Solid Electrolytes for All-Solid-State Batteries. *Advanced Energy Materials*, 1800035.

[0067] Parmi les électrolytes de type halogénure, peuvent être cités par exemple :

- [0068] Li_3MX_6 , $\text{Li}_{3-y+z}(\text{M}_{1-y-z}\text{M}'_y\text{M}''_z)\text{X}_6$
- [0069] avec
- [0070] $\text{M}=\text{In, Er, Y, Sc}$ ou un mélange de ces métaux,
- [0071] $\text{M}'=\text{Zr, Ti}$,
- [0072] $\text{M}''=\text{Ca, Mg}$,
- [0073] $\text{X}=\text{Cl, I, Br}$ ou F ou un mélange d'ions halogénures ,
- [0074] $0\leq y<0,3$ et $0\leq z<0,3$.
- [0075] Selon un autre objet, la présente invention concerne également le procédé de préparation d'une membrane selon l'invention, ledit procédé comprenant :
- Une étape de dépôt d'une formulation de la couche de surface sur le substrat ;
 - Une étape de séchage ; et
 - Une étape de compression de la couche sur le substrat.
- [0076] La formulation de la couche de surface désigne le mélange du composé lithiophile et de liant dans un solvant, permettant l'application de la couche de surface à base dudit composé lithiophile et du liant.
- [0077] Typiquement, la formulation comprend le mélange du composé lithiophile sous forme de poudre, notamment de nanopoudre (ie) de poudre de taille nanométrique du composé lithiophile, et du liant, dans un solvant.
- [0078] Généralement, le solvant est choisi parmi les solvants du liant. On peut ainsi citer l'acétone, l'acétonitrile, le dioxolane, le diméthylformamide (DMF), ou les solvants de type carbonate.
- [0079] Typiquement, la formulation de la couche de surface comprend :
- [0080] De 5 à 30 % (en poids/volume) de composé lithiophile ;
- [0081] De 0.1 à 10 % (en poids/volume) de liant ; et
- [0082] De 60 à 94,9 % (en poids/volume) de solvant.
- [0083] La suspension obtenue est avantageusement agitée à l'aide d'un mélangeur à grande vitesse permettant de désagglomérer les agglomérats de nanoparticules, tel que l'Ultraturrax ou à l'aide d'un mélangeur ultrason.
- [0084] Le dépôt de la formulation ainsi formée sur le substrat peut être réalisé par exemple en étalant la suspension à l'aide d'une règle à enduction (« doctor blade »), par trempage (« dip coating »), par dépôt à la tournette (« spin coating »), par projection (« spray coating »), par procédé rouleau à rouleau (« roll to roll coating »).
- [0085] L'assemblage ainsi constitué du substrat et de la couche est ensuite séché : l'étape de séchage a typiquement pour objectif d'évaporer le solvant.
- [0086] Selon un mode de réalisation, l'étape de séchage peut être réalisée sous chauffage (dans une étuve) ou sous vide, par exemple sous vide à température ambiante. La durée de séchage dépend typiquement de la nature du solvant, et de l'épaisseur de la couche déposée.

- [0087] Puis l'assemblage est comprimé pour permettre l'obtention d'une cohésion mécanique de la poudre de matériau lithiophile de la couche de surface sur le substrat. Selon un mode de réalisation, cette étape peut être réalisée par lamination ou compression mécanique, sous presse par exemple.
- [0088] Un exemple de structure et d'assemblage d'une membrane de l'invention avec une électrode négative est illustrée à la [Fig.1]. Par référence à la [Fig.1], une membrane (4) selon l'invention est constituée d'une couche à base de poudre de composé lithiophile (2) revêtue sur un substrat (3). La membrane revêtue est ensuite appliquée sur une électrode négative (1), typiquement une électrode de lithium métal (Li^0) (1).
- [0089] Cette application peut être typiquement réalisée par lamination ou compression mécanique, sous presse par exemple.
- [0090] Selon un autre objet, la présente invention concerne encore un élément électrochimique intégrant une membrane selon l'invention.
- [0091] On entend par « élément électrochimique » une cellule électrochimique élémentaire, permettant d'emmagasiner l'énergie électrique fournie par une réaction chimique et de la restituer sous forme de courant.
- [0092] Typiquement, un tel élément électrochimique comprend une électrode positive et une électrode négative, séparées par une membrane selon l'invention.
- [0093] Selon un mode de réalisation, l'électrode négative est en regard de la couche de surface de la membrane.
- [0094] Selon un mode de réalisation, l'élément est assemblé par application préalable de la membrane selon l'invention sur l'électrode positive ou négative, préférentiellement positive. Typiquement, la membrane est appliquée de telle sorte que la couche de surface de la membrane fait face à l'électrode négative, tandis que le substrat fait face à l'électrode positive.
- [0095] Typiquement, l'électrode négative comprend du lithium métal (représenté par Li^0) ou un alliage de lithium par exemple contenant du magnésium, du zinc, de l'aluminium ou du silicium, plus particulièrement du lithium métal.
- [0096] Selon un mode de réalisation, l'élément électrochimique comprend un électrolyte de type tout solide.
- [0097] Le terme « électrode négative » désigne lorsque l'accumulateur est en décharge, l'électrode fonctionnant en anode et lorsque l'accumulateur est en charge, l'électrode fonctionnant en cathode, l'anode étant définie comme l'électrode où a lieu une réaction électrochimique d'oxydation (émission d'électrons), tandis que la cathode est le siège de la réduction.
- [0098] Le terme « électrode négative » désigne l'électrode d'où partent les électrons, et d'où sont libérés les cations (Li^+) en décharge.
- [0099] L'électrode négative consiste généralement en un support conducteur utilisé comme

collecteur de courant qui est revêtu de la formulation d'électrode négative.

[0100] Dans le cadre de la présente invention, l'électrode positive peut être de tout type connu.

[0101] Le terme « électrode positive » désigne l'électrode où entrent les électrons, et où arrivent les cations (Li+) en décharge.

[0102] L'électrode positive consiste généralement en un support conducteur utilisé comme collecteur de courant qui est revêtu de la formulation d'électrode positive, qui contient typiquement le matériau actif d'électrode positive, des particules d'électrolyte solide et un matériau conducteur électronique.

[0103] La matière active de l'électrode positive n'est pas particulièrement limitée. Elle peut être choisie dans les groupes suivants :

[0104] - un composé (a) de formule $\text{Li}_x\text{M}_{1-y-z-w}\text{M}'_y\text{M}''_z\text{M}'''_w\text{O}_2$ (LMO₂) où M, M', M'' et M''' sont choisis dans le groupe consistant en B, Mg, Al, Si, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, W et Mo à la condition qu'au moins M ou M' ou M'' ou M''' soit choisi parmi Mn, Co, Ni, ou Fe ; M, M', M'' et M''' étant différents les uns des autres; et $0,8 \leq x \leq 1,4$; $0 \leq y \leq 0,5$; $0 \leq z \leq 0,5$; $0 \leq w \leq 0,2$ et $x+y+z+w < 2,1$; - un composé (b) de formule $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y-z}\text{M}'_y\text{M}''_z\text{O}_4$ (LMO), où M' et M'' sont choisis dans le groupe consistant en B, Mg, Al, Si, Ca, Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb et Mo ; M' et M'' étant différents l'un de l'autre, et $1 \leq x \leq 1,4$; $0 \leq y \leq 0,6$; $0 \leq z \leq 0,2$;

- un composé (c) de formule $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-y}\text{M}_y\text{PO}_4$ (LFMP) où M est choisi dans le groupe consistant en B, Mg, Al, Si, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb et Mo; et $0,8 \leq x \leq 1,2$; $0 \leq y \leq 0,6$; - un composé (d) de formule $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y-z}\text{M}'_y\text{M}''_z\text{PO}_4$ (LMP), où M' et M'' sont différents l'un de l'autre et sont choisis dans le groupe consistant en B, Mg, Al, Si, Ca, Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb et Mo, avec $0,8 \leq x \leq 1,2$; $0 \leq y \leq 0,6$; $0 \leq z \leq 0,2$; - un composé (e) de formule $x\text{Li}_2\text{MnO}_3$; $(1-x)\text{LiMO}_2$ où M est au moins un élément choisi parmi Ni, Co et Mn et $x \leq 1$; - un composé (f) de formule $\text{Li}_{1+x}\text{MO}_{2-y}\text{F}_y$ de structure cubique où M représente au moins un élément choisi dans le groupe constitué de Na, K, Mg, Ca, B, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Al, Y, Zr, Nb, Mo, Ru, Ag, Sn, Sb, Ta, W, Bi, La, Pr, Eu, Nd et Sm et où $0 \leq x \leq 0,5$ et $0 \leq y \leq 1$, -un composé (g) de formule $\text{Li}_{1+x}\text{V}_{1-y}\text{M}_y\text{PO}_4\text{F}_z$ où $0 < x \leq 1$; $0 \leq y \leq 0,5$; $0,8 \leq z \leq 1,2$; et M représente au moins un élément choisi dans le groupe constitué de Ti, Al, Mg, Mn, Fe, Co, Y, Cr, Cu, Ni, or Zr,

[0105] et un mélange de a) à g).

[0106] Le matériau conducteur électronique d'électrode positive est généralement choisi parmi le graphite, le noir de carbone, le noir d'acétylène, la suie, le graphène, les nanotubes de carbones ou un mélange de ceux-ci.

[0107] On entend par collecteur de courant un élément tel que plot, plaque, feuille ou autre, en matériau conducteur, relié à l'électrode positive ou négative, et assurant la

conduction du flux d'électrons entre l'électrode et les bornes de la batterie.

- [0108] Le collecteur de courant est de préférence un support conducteur bidimensionnel tel qu'un feuillard plein ou perforé, à base de métal, par exemple en cuivre, en nickel, en acier, en acier inoxydable ou en aluminium. Ledit collecteur à l'électrode négative se présente généralement sous forme de feuillard de cuivre. Le collecteur de courant de la couche d'électrode positive est typiquement constitué d'aluminium.
- [0109] Selon un autre objet, la présente invention concerne également un module électrochimique comprenant l'empilement d'au moins deux éléments selon l'invention, chaque élément étant connecté électriquement avec un ou plusieurs autre(s) élément(s).
- [0110] Le terme « module » désigne donc ici l'assemblage de plusieurs éléments électrochimiques, lesdits assemblages pouvant être en série et/ou parallèle.
- [0111] Un autre objet de l'invention est encore une batterie comprenant un ou plusieurs modules selon l'invention.
- [0112] On entend par « batterie » ou accumulateur, l'assemblage de plusieurs modules selon l'invention.
- [0113] L'invention dans ses différentes alternatives ou modes de réalisation peut être illustrée au moyen des figures et exemples suivants.

Figures

- [0114] [Fig.1] La [Fig.1] représente la structure et l'assemblage d'une électrode négative avec une membrane selon l'invention.
- [0115] [Fig.2] La [Fig.2] représente un diagramme de Nyquist obtenu avec des cellules électrochimiques intégrant les substrats des membranes selon l'invention, dans lequel l'axe des abscisses représente Z' , la composante réelle de l'impédance, et l'axe des ordonnées représente $-Z''$, l'opposé de la composante imaginaire de l'impédance
- [0116] Les exemples suivants détaillent de façon purement illustrative une réalisation des membranes et éléments électrochimiques de l'invention.

Exemples

Exemple 1 : Préparation de substrats

- [0117] Exemple de préparation de substrats à base de polymère:
- [0118] - Du polymère PEO de masse molaire 100.000g/mole et du LiTFSI (0.33g par g de PEO) sont dissous dans de l'acétonitrile (quantité correspondant à 5 fois le volume de PEO/LiTFSI environ) et de l'eau (1 fois le volume de PEO/LiTFSI environ). L'ensemble est agité à l'aide d'un mélangeur à pales à 50°C pendant 1h. Puis on rajoute 0.4g de propylène carbonate (PC) par g de PEO, le tout étant mélangé pendant 5min. Le mélange est versé dans des boîtes de pétri en téflon et évaporé à température ambiante pendant une journée.
- [0119] Exemple de préparation de substrats polymères constitué de 2 phases, l'une

contenant un sel de lithium et la seconde phase exempte de lithium :

- [0120] La phase comprenant un sel de lithium est préparée selon la méthodologie décrite précédemment : du polymère PEO de masse molaire 100.000g/mole et du LiTFSI (0.33g par g de PEO) sont dissous dans de l'acétonitrile (quantité correspondant à 5 fois le volume de PEO/LiTFSI environ) et de l'eau (1 fois le volume de PEO/LiTFSI environ). L'ensemble est agité à l'aide d'un mélangeur à pales à 50°C pendant 1h. Puis on rajoute 0.4g de PC par g de PEO, le tout étant mélangé pendant 5min.
- [0121] La phase ne contenant pas de lithium est constituée de PTFE pur (poudre de 6µm de Merck). 20% de cette poudre par rapport à la masse totale de substrat est rajoutée dans le mélange précédent, l'ensemble étant homogénéisé dans le même mélangeur pendant 15min.
- [0122] Le mélange est ensuite versé dans des boîtes de pétri en téflon et évaporé à température ambiante pendant une journée.
- [0123] Exemple de préparation de substrats à base d'électrolyte inorganique:
- [0124] Le substrat est préparé à partir de poudre d'électrolyte sulfure de composition $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ selon le procédé décrit dans l'article suivant :
- [0125] *Slurry-Coated Sulfur/Sulfide Cathode with Li Metal Anode for All-Solid-State Lithium-Sulfur Pouch Cells*
- [0126] Dr. Hong Yuan, Dr. Hao-Xiong Nan, Chen-Zi Zhao, Dr. Gao-Long Zhu, Dr. Yang Lu, Dr. Xin-Bing Cheng, Prof. Quan-Bing Liu, Prof. Chuan-Xin He, Prof. Jia-Qi Huang, Prof. Qiang Zhang
- [0127] Batteries & Supercaps, Volume3, Issue7, July 2020, p. 596-603
- [0128] Exemple 2 : Préparation et dépôt de la couche de surface
- [0129] Une suspension de la formulation de la couche de surface est préparée en mélangeant 15% de nanosilicium (<100nm, Sigma Aldrich), 3% de PEO et 82% de dioxolane (en poids).
- [0130] La suspension est agitée au moyen d'un mélangeur à grande vitesse permettant de désagglomérer les agglomérats de nanoparticules de type Ultraturax, ou à l'aide d'un mélangeur ultrason.
- [0131] La suspension est alors déposée sur le substrat conducteur ionique, par exemple sur le substrat à base d'électrolyte sulfure décrit précédemment, en étalant la suspension à l'aide d'une règle à enduction (doctor blade) ou par dip coating, spin coating, spray coating, roll to roll coating.
- [0132] La quantité de suspension déposée est d'environ 0.3mg par cm^2 de substrat.
- [0133] Le substrat ainsi recouvert est ensuite séché sous vide pendant 30 minutes à température ambiante, puis comprimé sous presse sous une pression de 100 MPa pour permettre l'obtention d'une cohésion mécanique de la formulation de poudre de matériau lithiophile à la surface du substrat d'électrolyte sulfure.

[0134] Exemple 3 : Mesure de la conductivité ionique par spectroscopie d'impédance

[0135] La spectroscopie d'impédance électrochimique en pile bouton symétrique est utilisée pour mesurer la conductivité du substrat. Les substrats sont placés entre 2 cales en inox. Une pression mécanique de l'ordre de 2,5-3 bar pour un substrat à base d'électrolyte polymère et de 100MPa pour un substrat à base d'électrolyte inorganique est appliquée à l'ensemble formé par les cales inox et le substrat.

[0136] Les mesures d'impédance se font à l'aide d'un potentiostat VMP-300 de Biologic. Les mesures sont réalisées à la tension d'équilibre avec une amplitude de 10 mV et une fréquence allant de 7 MHz à 1Hz. Les piles boutons sont mises dans une étuve afin d'observer l'influence de la température avec un temps d'attente entre chaque point de 1h pour obtenir une température uniforme.

[0137] Les spectres sont ensuite affichés sur un diagramme de Nyquist (dont un profil typique est représenté sur la [Fig.2]) représentant l'évolution de l'opposé de la partie imaginaire de l'impédance en fonction de la partie réelle de l'impédance. La résistance du substrat R_{elec} est égale :

[0138] - soit à la valeur Z_R du point correspondant à la valeur minimale de Z_{lm} (point situé à la fin de la première boucle visible sur le diagramme de Nyquist)

[0139] - soit à la valeur Z_R du point d'intersection de la partie de la courbe à basse fréquence avec l'axe des abscisses

[0140] Z_R désignant la valeur de l'abscisse et Z_{lm} la valeur de l'ordonnée

[0141] Ceci permet de déterminer la résistance du substrat R_{elec} avec laquelle il est possible d'en déduire la conductivité :

[0142] [Math.1]

$$\sigma = \frac{L}{R_{elec} \times S}$$

[0143] avec L, épaisseur du substrat et S la surface du substrat.

[0144] Exemple de réalisation d'un accumulateur à partir de la membrane de l'invention :

[0145] Une électrode positive est préparée en mélangeant de la poudre de matériau actif de composition $LiNi_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2}O_2$ avec de la poudre d'électrolyte solide sulfure avec un ratio massique de 2:1. Le mélange est comprimé sur un feuillard en inox sous une pression de 300MPa.

[0146] La membrane constituée d'un substrat à base d'électrolyte inorganique sulfure revêtu d'une couche à base de nanosilicium et de PEO est ensuite déposée sur l'électrode positive, la face non revêtue de la membrane du côté de l'électrode positive. Une pression de 400MPa est ensuite appliquée.

[0147] Puis on dépose sur la membrane du côté de la couche de surface un feuillard de lithium métallique, puis un feuillard de cuivre. On applique ensuite une pression mécanique de 10 MPa sur tout l'ensemble.

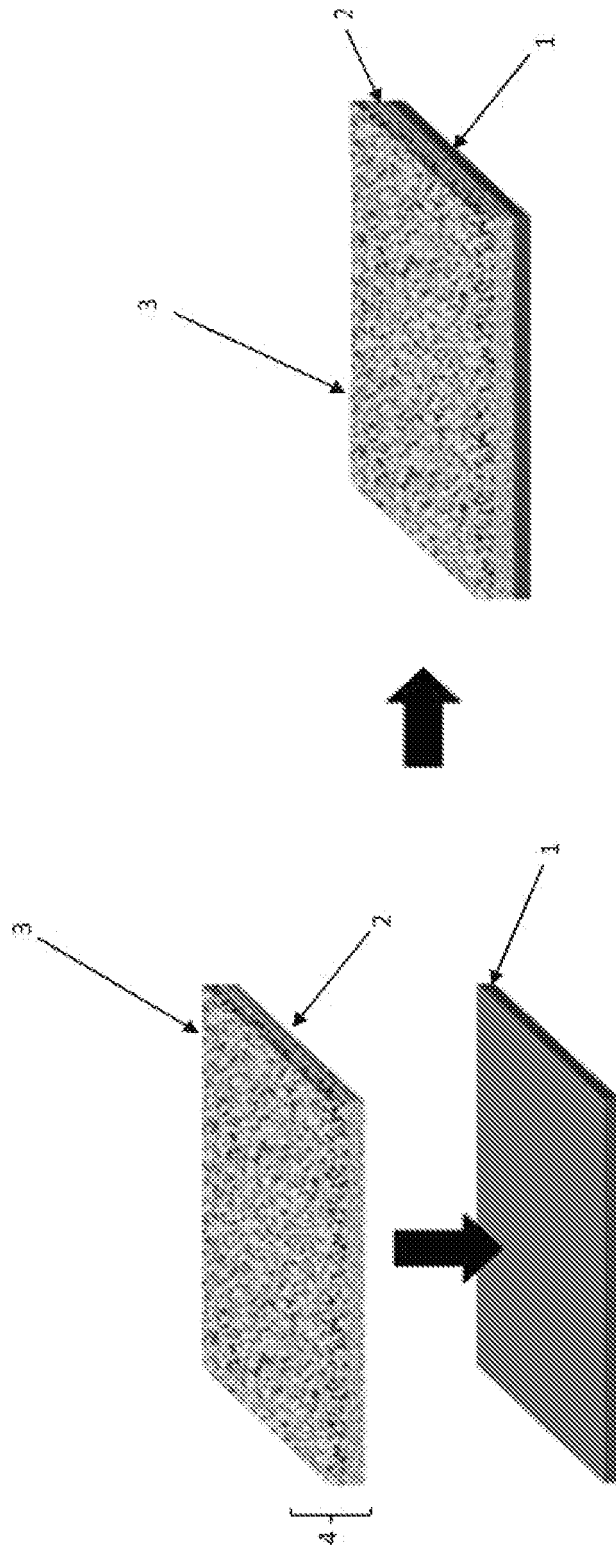
- [0148] En alternative au feuillard de lithium métallique, on peut également utiliser une feuille d'alliage de lithium par exemple contenant du magnésium, du zinc, de l'aluminium ou du silicium.
- [0149] Dans le cas d'une membrane contenant un substrat polymère, la pression exercée sur l'ensemble membrane/électrode positive puis sur l'ensemble feuillard de Cu/ feuillard de lithium/ membrane/ électrode positive doit être plus faible pour éviter la dégradation mécanique du substrat. Cette pression est de l'ordre de 1MPa.

Revendications

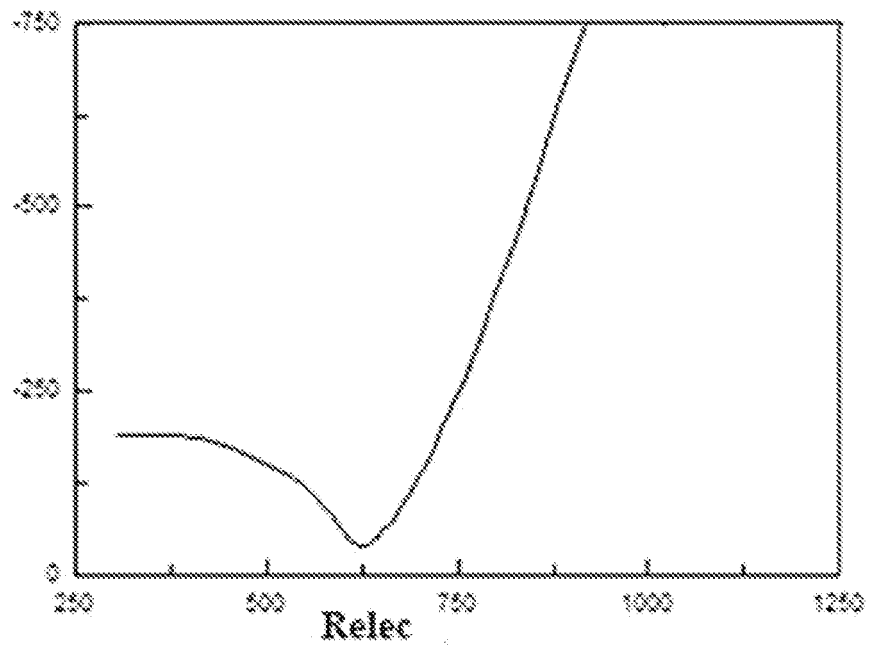
- [Revendication 1] Membrane comprenant :
- Un substrat organique ou inorganique
 - Une couche de surface sur la surface dudit substrat, telle que ladite couche de surface comprend
 - Un composé comprenant au moins un élément formant des alliages avec le lithium ; et
 - Un liant de type polymère ;
- Ladite membrane étant caractérisée en ce que ledit substrat est conducteur ionique du lithium, et en ce que ledit composé comprenant au moins un élément formant des alliages avec le lithium est sélectionné parmi les métaux choisis parmi Mg, Si, Zn, Ag, Al, Sn, Bi, sous forme de corps pur, et leurs mélanges.
- [Revendication 2] Membrane selon la revendication 1 telle que ledit substrat présente une conductivité ionique supérieure à 0.1 mS/cm.
- [Revendication 3] Membrane selon la revendication 1 ou 2 telle que ledit substrat présente une porosité strictement inférieure à 10%, notamment inférieure à 5%.
- [Revendication 4] Membrane selon l'une quelconque des revendications précédentes telle que ledit substrat comprend :
- au moins (co)polymère P1,
 - au moins un solvant, et
 - au moins un sel de lithium.
- [Revendication 5] Membrane selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 telle que ledit substrat comprend au moins deux phases $\phi 1$ et $\phi 2$, telles que :
- la phase $\phi 1$ lithiée comprend :
 - au moins un (co)polymère P1
 - au moins un solvant, et
 - au moins un sel de lithium ; et
 - la phase $\phi 2$ dénuée de lithium comprend un (co)polymère P2.
- [Revendication 6] Membrane selon la revendication 5 telle que le (co)polymère P2 est choisi parmi le polyéthylène (PE), polypropylène (PP), polytéraphthalate d'éthylène (PET), les polyamides, l'aramide, le polytétrafluoroéthylène

- (PTFE), les copolymères d'éthylène et de tétrafluoroéthylène
- [Revendication 7] Membrane selon l'une quelconque des revendications 4 à 6, telle que le (co)polymère P1 est choisi parmi les poly -éther, -ester, -carbonate, -alcool, -nitrile, -amine, -imine, -uréthane, -cyanate, -phosphazène, -phosphate, -siloxane, -silsesquioxane, -sulfone, -acrylate, les polymères de liquides ioniques ; le polyfluorure de vinylidène, et les copolymères d'hexafluoropropène et de fluorure de vinylidène.
- [Revendication 8] Membrane selon l'une des revendications 4 à 7, tel que le solvant est choisi parmi les carbonates linéaires ou cycliques tels que l'éthylène carbonate, le propylène carbonate, le diméthyle carbonate, le diéthyle carbonate, l'éthylméthyle carbonate ; les carbonates fluorés tels que le fluoroéthylène carbonate ; les lactones tels que le gamma butyrolactone ; les polyéthers cycliques ou linéaires tels que le diméthoxyéthane, diéthoxyéthane, diméthylène glycol diméthyléther, triméthylène glycol diméthyléther, tétraéthylène glycol diméthyl éther, polyéthylène glycol diméthyléther ; les nitriles tels que l'acétonitrile ou le succinonitrile ; les sulfones tels que le sulfolane, le diméthylsulfone, l'éthylméthylsulfone, le diéthylsulfone ; les polyéthers fluorés et leurs mélanges.
- [Revendication 9] Membrane selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 telle que le substrat comprend un électrolyte choisi parmi les électrolytes de type sulfure, oxysulfure, halogénure, ou leurs mélanges.
- [Revendication 10] Membrane selon l'une quelconque des revendications précédentes telles que ladite couche de surface comprend en outre du carbone.
- [Revendication 11] Procédé de préparation d'une membrane selon l'une quelconque des revendications précédentes comprenant :
- une étape de dépôt d'une formulation de la couche de surface sur le substrat ;
 - Une étape de séchage ; et
 - Une étape de compression de la couche sur le substrat.
- [Revendication 12] Élément électrochimique comprenant une électrode positive et une électrode négative, séparées par une membrane selon l'une quelconque des revendications 1 à 10.
- [Revendication 13] Élément électrochimique selon la revendication 12, tel que l'électrode négative est en regard de la couche de surface de la membrane.
- [Revendication 14] Élément selon la revendication 12 ou 13, tel qu'il s'agit d'un élément électrochimique comprenant un électrolyte de type tout solide et tel que l'électrode négative est constituée de Li métal ou un alliage Li.

[Fig. 1]



[Fig. 2]



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**

CN 114 361 711 A (BEIJING YILAN NEW ENERGY
SCIENCE AND TECH CO LTD)
15 avril 2022 (2022-04-15)

US 2021/320382 A1 (YANG SZU-NAN [TW])
14 octobre 2021 (2021-10-14)

CN 109 273 649 A (HEFEI XIANJIE NEW ENERGY
TECH CO LTD) 25 janvier 2019 (2019-01-25)

US 2016/133949 A1 (MADABUSI VENKATRAMANAN
K [US] ET AL) 12 mai 2016 (2016-05-12)

**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