

19 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
COURBEVOIE

11 N° de publication : 3 155 641
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)
21 N° d'enregistrement national : 23 12806
51 Int Cl⁸ : H 01 M 4/58 (2024.01), H 01 M 4/62, 4/48, 4/583,
10/052, 10/058

12 DEMANDE DE BREVET D'INVENTION A1

22 Date de dépôt : 21.11.23. 30 Priorité : 43 Date de mise à la disposition du public de la demande : 23.05.25 Bulletin 25/21. 56 Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : Se reporter à la fin du présent fascicule 60 Références à d'autres documents nationaux apparentés : Demande(s) d'extension :	71 Demandeur(s) : SAFT Société par actions simplifiée à associé unique — FR. 72 Inventeur(s) : GAL Lucille, BIDOIS Jill, VIAUD PATRICK, HEILLEUR Christian et HUMEZ Jérémy. 73 Titulaire(s) : SAFT Société par actions simplifiée à associé unique. 74 Mandataire(s) : Lavoix.
---	---

54 ELECTRODE POSITIVE A BASE DE PHOSPHATE LITHIE ET ELEMENTS LA COMPRENANT.

57 ELECTRODE POSITIVE A BASE DE PHOSPHATE LITHIE ET ELEMENTS LA COMPRENANT

La présente invention concerne une électrode positive comprenant un feuillard métallique recouvert sur au moins une de ses faces par une composition de matière active comprenant:

a) à titre de matières électrochimiquement actives, au moins un composé phosphate lithié de manganèse et de fer de formule $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y-z}\text{Fe}_y\text{MzPO}_4$ avec $0,8 \leq x \leq 1,2$; $0,5 \leq \alpha \leq 1-y-z < 1$; $0 < y \leq \alpha \leq 0,5$; $0 \leq \alpha \leq z \leq \alpha \leq 0,2$ et M est choisi dans le groupe constitué de B, Mg, Al, Si, Ca, Ti, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, S, W, K, Pb, V, Mo, W et leurs mélanges; et

b) à titre de liant, un mélange comprenant:

- au moins un premier liant choisi parmi le polyfluorure de vinylidène (PVDF), le polytétrafluoroéthylène (PTFE) et ses copolymères, le polyacrylonitrile (PAN), le poly(méthyl)- ou (butyl)méthacrylate, le polychlorure de vinyle (PVC), le poly(vinyl formale), les polyesters, les polyétheramides séquencés, les polymères d'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acrylamide, l'acide itaconique, l'acide sulfonique, les élastomères, les composés cellulosiques et l'un quelconque de leurs mélanges, et
- au moins un second liant choisi parmi les copoly-

mères de fluorure de vinylidène (VDF) et d'hexafluoropropylène (HFP) non fonctionnalisés.
Figure pour l'abrégé: Néant

FR 3 155 641 - A1



Description

Titre de l'invention : ELECTRODE POSITIVE A BASE DE PHOSPHATE LITHIE ET ELEMENTS LA COMPRENANT

- [0001] La présente invention concerne le domaine du stockage de l'énergie, en particulier des batteries au lithium. Plus précisément, la présente demande se rapporte à une électrode, notamment positive, comprenant une matière active de type phosphate lithié de manganèse et de fer.
- [0002] L'invention est particulièrement utile dans le domaine des éléments électrochimiques rechargeables de type lithium-ion (Li-ion).
- [0003] Des éléments électrochimiques rechargeables de type lithium-ion sont connus de l'état de la technique. En raison de leur densité d'énergie massique et volumique élevées, ils constituent une source d'énergie électrique prometteuse. Ils comportent au moins une électrode positive et au moins une électrode négative, et un électrolyte
- [0004] Les électrodes sont constituées d'un collecteur de courant en métal sur lequel est enduite une composition de matière active et d'additifs tels que liant(s), dispersant(s), élément(s) conducteur(s), etc...
- [0005] Les électrodes sont préparées à partir d'une encre comprenant la composition, généralement formulée en milieu solvant organique, enduite sur un collecteur de courant, dont le solvant est évaporé, avant calandrage de façon à ajuster l'épaisseur de la couche d'encre sur le collecteur.
- [0006] Les phosphates lithiés de manganèse et de fer de formule $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y-z}\text{Fe}_y\text{M}_z\text{PO}_4$ (LMFP) avec $0,8 \leq x \leq 1,2$; $0 \leq 1-y-z < 1$; $0 < y \leq 1$; $0 \leq z \leq 0,6$ sont connus pour leur utilisation comme matière active cathodique d'éléments lithium-ion. Ces phosphates lithiés contiennent du manganèse, du fer et un ou plusieurs éléments substituants symbolisés par le symbole M. Ces composés sont connus pour offrir une sécurité d'utilisation supérieure en raison du fait que les phosphates lithiés de métaux de transition sont stables à température élevée.
- [0007] Le mélange d'un phosphate lithié avec un oxyde lithié de nickel a été proposé. Le nickel de l'oxyde lithié peut être associé à du manganèse, du cobalt, et éventuellement un ou plusieurs éléments chimiques (oxyde de type NMC), ou peut être associé à du cobalt, de l'aluminium et éventuellement un ou plusieurs éléments chimiques (oxyde de type NCA). Le mélange d'un phosphate lithié et d'un oxyde lithié de nickel permet un meilleur contrôle de charge ainsi qu'un gain d'énergie sans détériorer significativement la sécurité.

- [0008] Ainsi, des électrodes positives à base de matière active constituée de composés de type phosphate lithié de manganèse et de fer (LMFP), seuls ou mélange avec des oxydes de nickel lithié type NMC et/ou NCA ont été décrites.
- [0009] Les électrodes à base de phosphates lithiés de manganèse et de fer sont cependant difficilement maniables en raison de leur importante rigidité après calandrage. Cette rigidité est principalement due à la faible dimension des particules de matière active mais aussi à la présence d'une couche carbonée à la surface des particules de matière active. Ainsi, l'intégration de ces électrodes dans un élément électrochimique s'avère parfois difficile, voire impossible.
- [0010] Ce problème de maniabilité est d'autant plus important dans le contexte d'applications nécessitant une énergie élevée, comme par exemple pour un système de stockage de puissance électrique embarqué dans un véhicule tel qu'un aéronef, en particulier pour l'aviation 100% électrique, un véhicule de transport ferroviaire, un véhicule de transport routier ou un véhicule de transport maritime ou fluvial.
- [0011] En effet, le gain d'énergie passe généralement par l'utilisation d'électrodes de plus en plus épaisses. Or, plus l'électrode est épaisse et plus elle est difficile à intégrer dans un élément.
- [0012] Il reste donc à fournir des électrodes, notamment positives, à base d'une matière active positive de type phosphate lithié de manganèse et de fer, présentant une maniabilité améliorée, notamment une flexibilité et/ou une souplesse plus importante. En particulier, il subsiste le besoin d'électrodes, notamment positives, à base d'une matière active positive de type phosphate lithié de manganèse et de fer présentant une densité d'énergie élevée, typiquement supérieure ou égale à 250 Wh/Kg, et facilement intégrables dans un élément électrochimique. Plus particulièrement, il subsiste le besoin d'électrodes, notamment positives, à base d'une matière active positive de type phosphate lithié de manganèse et de fer présentant à la fois une densité d'énergie élevée, typiquement supérieure ou égale à 250 Wh/Kg, et une puissance élevée, typiquement supérieure ou égale à 1800 W/Kg, et facilement intégrables dans un élément électrochimique.
- [0013] DE 10 2014 218 144 A1 enseigne des électrodes dont le liant est composé d'un mélange de polyfluorure de vinylidène (PVDF) et d'un copolymère de fluorure de vinylidène (VDF) et d'hexafluoropropylène (HFP). Il explique que l'utilisation de ce liant permet d'augmenter la durée de vie des électrodes en améliorant leur stabilité mécanique. Le taux de greffage du copolymère de fluorure de vinylidène (VDF) et d'hexafluoropropylène (HFP) n'est pas précisé.
- [0014] WO 2022/234227 A1 enseigne des compositions de liant sous la forme d'un mélange de polytétrafluoroéthylène (PTFE) et d'un polymère de fluorure de vinylidène (VDF), afin d'améliorer la cohésion de la composition active.

- [0015] US 2023/0084563 A1 enseigne une électrode sans solvant comprenant un liant constitué d'un mélange d'un copolymère de fluorure de vinylidène (VDF) et d'hexafluoropropylène (HFP) et d'un polymère de fluorure de vinylidène (VDF), les deux polymères présentant une cristallinité différente.
- [0016] Cependant, aucun de ces documents ne s'intéresse spécifiquement aux électrodes à base d'une matière active positive de type phosphate lithié de manganèse et de fer. En particulier, aucun de ces documents ne s'intéresse aux problèmes de maniabilité et d'intégration de ce type d'électrode.
- [0017] Un but de l'invention est alors de proposer une électrode positive à base d'une matière active positive de type phosphate lithié de manganèse et de fer, présentant une maniabilité améliorée.
- [0018] En particulier, un but de l'invention est de proposer des électrodes positives à base d'une matière active positive de type phosphate lithié de manganèse et de fer présentant une densité d'énergie élevée, typiquement supérieure ou égale à 250 Wh/Kg, et facilement intégrables dans un élément électrochimique.
- [0019] Plus particulièrement, un but de l'invention est de proposer des électrodes positives à base d'une matière active positive de type phosphate lithié de manganèse et de fer présentant à la fois une densité d'énergie élevée, typiquement supérieure ou égale à 250 Wh/Kg, et une puissance élevée, typiquement supérieure ou égale à 1800 W/Kg, et facilement intégrables dans un élément électrochimique.

Résumé de l'invention

- [0020] L'invention concerne tout d'abord une électrode positive comprenant un feuillard métallique recouvert sur au moins une de ses faces par une composition de matière active comprenant :
- [0021] a) à titre de matières électrochimiquement actives, au moins un composé phosphate lithié de manganèse et de fer de formule $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y-z}\text{Fe}_y\text{M}_z\text{PO}_4$ avec $0,8 \leq x \leq 1,2$; $0,5 \leq 1-y-z < 1$; $0 < y \leq 0,5$; $0 \leq z \leq 0,2$ et M est choisi dans le groupe constitué de B, Mg, Al, Si, Ca, Ti, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, S, W, K, Pb, V, Mo, W et leurs mélanges ; et
- [0022] b) à titre de liant, un mélange comprenant :
- [0023] - au moins un premier liant choisi parmi le polyfluorure de vinylidène (PVDF), le polytétrafluoroéthylène (PTFE) et ses copolymères, le polyacrylonitrile (PAN), le poly(méthyl)- ou (butyl)méthacrylate, le polychlorure de vinyle (PVC), le poly(vinyl formale), les polyesters, les polyétheramides séquencés, les polymères d'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acrylamide, l'acide itaconique, l'acide sulfonique, les élastomères, les composés cellulosiques et l'un quelconque de leurs mélanges, et
- [0024] - au moins un second liant choisi parmi les copolymères de fluorure de vinylidène (VDF) et d'hexafluoropropylène (HFP) non fonctionnalisés.

- [0025] De préférence, le premier liant est choisi parmi les homopolymères de fluorure de vinylidène, fonctionnalisés ou non fonctionnalisés.
- [0026] De préférence, le premier liant présente une masse moléculaire moyenne en masse supérieure à 650 000 g.mol⁻¹.
- [0027] Avantageusement, le second liant est choisi parmi les copolymères de polyfluorure de vinylidène (PVDF) et d'hexafluoropropylène (HFP) non fonctionnalisés présentant un taux de greffage supérieur ou égal à 5% en masse, par rapport à la masse totale du copolymère.
- [0028] Selon un mode de réalisation, l'électrode positive de l'invention comprend en outre, à titre de matières électrochimiquement actives, un ou plusieurs composés lithiés supplémentaires choisis parmi :
- [0029] i) les composés de type oxyde lithié de nickel, de manganèse et de cobalt (NMC) de formule $\text{Li}_w(\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{M}_t)\text{O}_2$ avec $0,9 \leq w \leq 1,1$; $0 < x$; $0 < y$; $0 < z$; $0 \leq t$; et M choisi dans le groupe constitué de Al, B, Mg, Si, Ca, Ti, V, Cr, Fe, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, W, Mo, S, Sr, Ce, Ta, Ga, Nd, Pr, La et leurs mélanges,
- [0030] ii) les composés de type oxyde lithié de nickel, cobalt et aluminium (NCA) de formule $\text{Li}_w(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{M}_t)\text{O}_2$ avec $0,9 \leq w \leq 1,1$; $0 < x$; $0 < y$; $0 < z$; $0 \leq t$; et M choisi dans le groupe constitué de B, Mg, Si, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, W, Mo, Sr, Ce, Ga, Ta, Nd, Pr, La et leurs mélanges,
- [0031] iii) les composés de formule $\text{Li}_{1+x}\text{M}_{1-x}\text{O}_{2-y}\text{F}_y$ 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, Sm et leurs mélanges ; où $0 \leq x \leq 0,5$ et $0 \leq y \leq 1$;
- [0032] iv) les composés de type oxyde lithié de nickel et de manganèse (NMX) de formule
- [0033] $\text{Li}_a(\text{Ni}_{1-x-y-z}\text{Mn}_x\text{Co}_y\text{M}_z)\text{O}_2$ avec $0,9 \leq a \leq 1,1$; $0,60 \leq 1-x-y-z < 0,80$; $0 < x$; $0 \leq y \leq 0,02$; $0 \leq z$; et M choisi dans le groupe consistant en Al, B, Mg, Si, Ca, Ti, V, Cr, Fe, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, W, Mo, S, Sr, Ce, Ga, Ta, Nd, Pr, La et leurs mélanges ; et
- [0034] v) les composés de type oxyde lithié de nickel et de manganèse de formule $\text{Li}_w(\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{M}_t)\text{O}_2$ avec $1,1 < w \leq 1,60$; $0 < x$; $0,50 \leq y < 0,80$; $0 \leq z \leq 0,02$; $0 \leq t$ et M choisi dans le groupe consistant en Al, B, Mg, Si, Ca, Ti, V, Cr, Fe, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, W, Mo, S, Sr, Ce, Ta, Ga, Nd, Pr, La et leurs mélanges ;
- [0035] vi) les mélanges de ceux-ci.
- [0036] Avantageusement, la composition de matière active comprend en outre au moins un conducteur électronique, de préférence choisi parmi : le graphite, le noir de carbone, le noir d'acétylène, la suie, le graphène, les nanotubes de carbone, le silicium et l'un quelconque de leurs mélanges.

- [0037] De préférence, la composition de matière active présente, après calandrage, une épaisseur de 50 μm à 500 μm , de préférence de 100 μm à 250 μm , plus préférentiellement de 150 μm à 200 μm .
- [0038] Avantageusement, la composition de matière active présente un grammage supérieur à 20 mg/cm^2 par face de l'électrode, de préférence supérieur à 22 mg/cm^2 par face, plus préférentiellement allant de 20 à 30 mg/cm^2 par face, encore plus préférentiellement de 22 à 28 mg/cm^2 par face.
- [0039] De préférence, le second liant représente de 10% à 40% en masse, par rapport à la masse totale de liant, de préférence de 20% à 35% en masse, plus préférentiellement, de 25% à 35% en masse.
- [0040] L'invention a également pour objet un élément électrochimique comprenant une électrode positive selon l'invention, une électrode négative, un séparateur et au moins un électrolyte.
- [0041] De préférence, l'électrode négative comprend, à titre de matière active négative, du graphite ou un mélange de graphite et de silicium, ou du lithium métal.
- [0042] Selon un mode de réalisation, l'élément électrochimique est tel que ledit séparateur, et optionnellement ladite électrode négative, comprennent du second liant diffusé de l'électrode positive.
- [0043] De préférence, selon ce mode de réalisation, l'électrode positive présente une porosité inférieure à 50%, plus préférentiellement inférieure ou égale à 45%, encore plus préférentiellement allant de 32% à 40%.
- [0044] L'invention concerne encore un procédé de fabrication d'un élément électrochimique selon l'invention, ledit procédé comprenant les étapes successives suivantes :
- [0045] a) la superposition d'une électrode positive selon l'invention, d'un séparateur, et d'une électrode négative, et
- [0046] b) l'imprégnation de la superposition obtenue en a) avec un électrolyte.
- [0047] Selon un mode de réalisation, le procédé comprend une étape supplémentaire d'imprégnation thermique dudit élément électrochimique par chauffage de l'élément électrochimique à une température supérieure ou égale à 40°C, pendant une durée supérieure ou égale à 3600 secondes.
- [0048] L'utilisation, à titre de liant, d'un mélange comprenant au moins un premier liant et au moins un second liant choisi parmi les copolymères de fluorure de vinylidène (VDF) et d'hexafluoropropylène (HFP) non fonctionnalisés permet l'obtention d'une électrode présentant une maniabilité améliorée.
- [0049] Plus particulièrement, le premier liant garantit l'intégrité mécanique de l'électrode tandis que l'ajout du second liant permet d'en améliorer la maniabilité.
- [0050] Une fois l'électrode intégrée dans un élément électrochimique, une étape d'imprégnation thermique permet de fluidifier au moins partiellement le second liant,

provoquant ainsi une migration au moins partielle du second liant de l'électrode positive dans le séparateur, et éventuellement dans l'électrode négative. La migration d'au moins une partie du second liant s'accompagne de la création dans l'électrode positive d'une porosité se traduisant à l'échelle de l'élément électrochimique par un gain de puissance.

Description détaillée de l'invention

- [0051] L'invention concerne tout d'abord une électrode positive comprenant un feuillard métallique recouvert sur au moins de ses faces par une composition de matières actives comprenant :
- [0052] - au moins une matière électrochimiquement active, et
- [0053] - au moins un liant.
- [0054] Les électrodes sont typiquement constituées d'un collecteur de courant en métal sur lequel est enduite une composition de matière(s) active(s) et d'additif(s) tels que des liant(s), dispersant(s), élément(s) conducteur(s), etc...
- [0055] La composition de matières actives est enduite sur le collecteur de courant.
- [0056] Le collecteur de courant peut donc être recouvert sur une ou chacune de ses faces par ladite composition de matières actives.
- [0057] On entend par « composition de matières actives » la composition comprenant l'ensemble des composés, y compris les matières électrochimiquement actives, qui recouvrent le collecteur de courant sur au moins une de ses faces. Généralement cette composition comprend outre les matières électrochimiquement actives, des matériaux conducteurs électroniques, et des additifs éventuels, tels que les liants, etc.
- [0058] **ELECTRODE POSITIVE**
- [0059] *Le collecteur de courant (électrode positive)*
- [0060] Le collecteur de courant de l'électrode de l'invention se présente généralement sous la forme d'un feuillard métallique plein ou perforé. Le feuillard peut être fabriqué à partir de différents matériaux. On peut citer le cuivre ou les alliages de cuivre, l'aluminium ou les alliages d'aluminium, le nickel ou les alliages de nickel, l'acier et l'inox.
- [0061] Le collecteur de courant de l'électrode positive de l'invention est généralement un feuillard en aluminium ou un alliage comprenant majoritairement de l'aluminium. Le feuillard de l'électrode positive présente typiquement une épaisseur de 6 µm à 30 µm.
- [0062] Selon un mode de réalisation, le collecteur en aluminium de l'électrode positive est recouvert d'un revêtement conducteur, comme par exemple le noir de carbone, le graphite et leurs mélanges.
- [0063] *Matière active positive*

- [0064] L'électrode positive comprend, à titre de matière active positive, au moins un composé de type phosphate lithié de manganèse et de fer de formule $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y-z}\text{Fe}_y\text{M}_z\text{PO}_4$ avec $0,8 \leq x \leq 1,2$; $0,5 \leq 1-y-z < 1$; $0 < y \leq 0,5$; $0 \leq z \leq 0,2$; et M choisi dans le groupe constitué de : B, Mg, Al, Si, Ca, Ti, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, S, W, K, Pb, V, Mo, W et leurs mélanges.
- [0065] De préférence, ledit au moins un composé de type phosphate lithié est choisi parmi les composés de type phosphate lithié de manganèse et de fer (LMFP) répondant à la formule $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y-z}\text{Fe}_y\text{M}_z\text{PO}_4$ dans laquelle :
- [0066] M est choisi dans le groupe consistant en B, Mg, Al, Si, Ca, Ti, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, S, W, K, Pb, V, Mo, W et leurs mélanges,
- [0067] $0,8 \leq x \leq 1,2$;
- [0068] $0,5 \leq 1-y-z < 1$;
- [0069] $0,05 \leq y \leq 0,5$;
- [0070] $0 \leq z \leq 0,2$.
- [0071] Avantageusement, $0,6 \leq 1-y-z \leq 0,9$.
- [0072] Encore plus avantageusement, $0,6 \leq 1-y-z \leq 0,85$.
- [0073] A titre de matière active de type LMFP, on peut citer par exemple les composés de formule $\text{LiMn}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{PO}_4$, $\text{LiMn}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{PO}_4$, $\text{LiMn}_{2/3}\text{Fe}_{1/3}\text{PO}_4$ et $\text{LiMn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{PO}_4$.
- [0074] Avantageusement, le ou les composé(s) de type phosphate lithié de manganèse et de fer (LMFP) sont revêtus d'une couche de carbone et/ou de nanotubes de carbone, notamment afin d'accroître leur conductivité et/ou leur diffusivité ionique.
- [0075] Selon un mode de réalisation, l'intégralité de la matière active positive est constituée de composés de type phosphate lithié de manganèse et de fer (LMFP).
- [0076] Selon un mode de réalisation alternatif, l'électrode positive comprend, outre le(s) composé(s) de type phosphate lithié de manganèse et de fer (LMFP), au moins un composé lithié supplémentaire choisi dans les groupes suivants :
- les composés de type oxyde de nickel lithié,
 - les composé de formule $\text{Li}_{1+x}\text{M}_{1-x}\text{O}_{2-y}\text{F}_y$ 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, Sm et leurs mélanges ; où $0 \leq x \leq 0,5$ et $0 \leq y \leq 1$;
 - les mélanges de composés a) et b).
- [0077] Les composés de type oxyde de nickel lithié sont préférentiellement choisis parmi les oxydes de nickel lithié riches en nickel, de préférence comprenant plus de 60% (rapporté au ratio atomique) de nickel.
- [0078] Ainsi, ils sont de préférence choisis parmi :

- [0079] i) les composés de type oxyde lithié de nickel, de manganèse et de cobalt (NMC) de formule $\text{Li}_w(\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{M}_t)\text{O}_2$ avec $0,9 \leq w \leq 1,1$; $0 < x$; $0 < y$; $0 < z$; $0 \leq t$; et M choisi dans le groupe constitué de Al, B, Mg, Si, Ca, Ti, V, Cr, Fe, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, W, Mo, S, Sr, Ce, Ta, Ga, Nd, Pr, La et leurs mélanges,
- [0080] ii) les composés de type oxyde lithié de nickel, cobalt et aluminium (NCA) de formule $\text{Li}_w(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{M}_t)\text{O}_2$ avec $0,9 \leq w \leq 1,1$; $0 < x$; $0 < y$; $0 < z$; $0 \leq t$; et M choisi dans le groupe constitué de B, Mg, Si, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, W, Mo, Sr, Ce, Ga, Ta, Nd, Pr, La et leurs mélanges,
- [0081] iii) les composés de type oxyde lithié de nickel et de manganèse (NMX) de formule $\text{Li}_a(\text{Ni}_{1-x-y-z}\text{Mn}_x\text{Co}_y\text{M}_z)\text{O}_2$ avec $0,9 \leq a \leq 1,1$; $0,60 \leq 1-x-y-z < 0,80$; $0 < x$; $0 \leq y \leq 0,02$; $0 \leq z$; et M choisi dans le groupe consistant en Al, B, Mg, Si, Ca, Ti, V, Cr, Fe, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, W, Mo, S, Sr, Ce, Ga, Ta, Nd, Pr, La et leurs mélanges ;
- [0082] iv) les composés de type oxyde lithié de nickel et de manganèse de formule $\text{Li}_w(\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{M}_t)\text{O}_2$ avec $1,1 < w \leq 1,60$; $0 < x$; $0,50 \leq y < 0,80$; $0 \leq z \leq 0,02$; $0 \leq t$ et M choisi dans le groupe consistant en Al, B, Mg, Si, Ca, Ti, V, Cr, Fe, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, W, Mo, S, Sr, Ce, Ta, Ga, Nd, Pr, La et leurs mélanges ;
- [0083] v) les mélanges de ceux-ci.
- [0084] Les composés de type NMC riches en nickel répondent à la formule :
- [0085] $\text{Li}_w(\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{M}_t)\text{O}_2$
- [0086] Dans laquelle
- [0087] $0,9 \leq w \leq 1,1$;
- [0088] $0,60 \leq x$;
- [0089] $0 < y$;
- [0090] $0 < z$;
- [0091] $0 \leq t$;
- [0092] M étant au moins un élément choisi dans le groupe constitué de Al, B, Mg, Si, Ca, Ti, V, Cr, Fe, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, W, Mo, Sr, Ce, Ta, Ga, Nd, Pr, La et leurs mélanges.
- [0093] M peut être notamment choisi dans le groupe constitué de Al, B, Mg et leurs mélanges. De préférence, M est Al et $t \leq 0,05$. L'élément de transition majoritaire est de préférence le nickel, préférentiellement $x \geq 0,6$. Une quantité élevée de nickel dans l'oxyde lithié de nickel est préférable car elle fournit une énergie élevée à l'oxyde lithié de nickel.
- [0094] A titre de composé de type oxyde lithié de nickel, de manganèse et de cobalt (NMC), riches en nickel on peut notamment citer les composés suivants :
- [0095] $\text{LiNi}_{0,6}\text{Mn}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$ (NMC 622),
- [0096] $\text{LiNi}_{0,8}\text{Mn}_{0,1}\text{Co}_{0,1}\text{O}_2$ (NMC 811).

- [0097] Les composés de type oxyde lithié de nickel, de cobalt et d'aluminium (NCA) riches en nickel répondent à la formule :
- [0098] $\text{Li}_w(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{M}_t)\text{O}_2$
- [0099] dans laquelle
- [0100] $0,9 \leq w \leq 1,1$;
- [0101] $0,8 \leq x$;
- [0102] $0 < y$;
- [0103] $0 < z$;
- [0104] $0 \leq t$;
- [0105] M étant au moins un élément choisi dans le groupe constitué de B, Mg, Si, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, W, Mo, Sr, Ce, Ga, Ta, Nd, Pr, La et leurs mélanges.
- [0106] De préférence M peut être choisi dans le groupe constitué de B, Mg et leurs mélanges. On peut citer par exemple : $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$.
- [0107] De préférence, le ou les composé(s) de type phosphate lithié de manganèse et de fer (LMFP) représente(nt) au moins 30% en masse de la matière active positive de l'électrode, plus préférentiellement au moins 50% en masse, encore plus préférentiellement au moins 70% en masse, avantageusement au moins 80% en masse, par rapport à la masse totale de la matière active positive.
- [0108] Plus préférentiellement, la matière active positive comprend, de préférence est constituée de :
- [0109] - de 30% à 100% en masse de composé(s) de type phosphate lithié de manganèse et de fer (LMFP), et
- [0110] - de 0% à 70% en masse de composé actif supplémentaire, de préférence choisi parmi les composés NMC, les composés NCA, les composés NMX et leurs mélanges, plus préférentiellement choisi parmi les composés NMC.
- [0111] Avantageusement, la matière active positive comprend, de préférence est constituée de :
- [0112] - de 70% à 100% en masse de composé(s) de type phosphate lithié de manganèse et de fer (LMFP), et
- [0113] - de 0% à 30% en masse de composé actif supplémentaire, de préférence choisi parmi les composés NMC, les composés NCA, les composés NMX et leurs mélanges, plus préférentiellement choisi parmi les composés NMC.
- [0114] *Liant de l'électrode positive*
- [0115] La matière active positive de l'électrode positive est mélangée à un ou plusieurs liant(s), dont la fonction est de lier les particules de matière active entre elles ainsi que de les lier au collecteur de courant sur lequel elle est déposée.
- [0116] Plus particulièrement, l'électrode de l'invention comprend, à titre de liant, un mélange comprenant :

- au moins premier liant, et
 - au moins un second liant.
- [0117] Le premier liant est typiquement choisi parmi le polyfluorure de vinylidène (PVDF), le polytétrafluoroéthylène (PTFE) et ses copolymères, le polyacrylonitrile (PAN), le poly(méthyl)- ou (butyl)méthacrylate, le polychlorure de vinyle (PVC), le poly(vinyl formal), les polyesters, les polyétheramides séquencés, les polymères d'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acrylamide, l'acide itaconique, l'acide sulfonique, les élastomères, les composés cellulosiques et l'un quelconque de leurs mélanges.
- [0118] De préférence, le premier liant est choisi parmi les polyfluorure de vinylidène (PVDF), également appelés les homopolymères de fluorure de vinylidène (VDF).
- [0119] Le polyfluorure de vinylidène (PVDF) peut être fonctionnalisé ou non fonctionnalisé. De préférence, il est non fonctionnalisé.
- [0120] Le second liant est typiquement choisi parmi les copolymères de fluorure de vinylidène (VDF) et d'hexafluoropropylène (HFP) non fonctionnalisés.
- [0121] De préférence, le copolymère de fluorure de vinylidène (VDF) et d'hexafluoropropylène (HFP) présente une teneur en unités monomères hexafluoropropylène allant de 2% à 23% en masse, par rapport à la masse totale du copolymère, plus préférentiellement de 4 % à 15 % en masse.
- [0122] Selon un mode de réalisation, le ou les copolymère(s) de fluorure de vinylidène (VDF) et d'hexafluoropropylène (HFP) non fonctionnalisés sont choisis parmi les copolymère(s) greffés.
- [0123] De préférence, selon ce mode de réalisation, le ou les copolymère(s) de fluorure de vinylidène (VDF) et d'hexafluoropropylène (HFP) non fonctionnalisés sont choisis parmi les polymères de fluorure de vinylidène (PVDF) sur lesquels sont greffés des chaînes de polyhexafluoropropylène (HFP).
- [0124] Plus préférentiellement, le copolymère de fluorure de vinylidène (VDF) et d'hexafluoropropylène (HFP) présente un taux de greffage supérieur ou égal à 5% en masse, encore plus préférentiellement supérieur ou égal à 10% en masse, typiquement allant de 10% à 20% en masse, par rapport à la masse totale du copolymère.
- [0125] Par « taux de greffage », on entend au sens de l'invention le pourcentage massique que représentent les groupements fonctionnels greffés sur la masse totale du copolymère. En particulier, le taux de greffage est calculé en faisant le rapport entre la masse des chaînes greffées et la masse totale du copolymère greffé, exprimé en pourcentage.
- [0126] De préférence, le premier liant et le second liant sont présents selon un ratio massique allant de 5:1 à 1:5, plus préférentiellement de 1 :5 à 1 :1, encore plus préférentiellement de 3 :1 à 1 :1.

- [0127] Avantageusement, le second liant représente de 10% à 40% en masse, par rapport à la masse totale de liant, de préférence de 20% à 35% en masse, plus préférentiellement, de 25% à 35% en masse.
- [0128] *Additif(s) optionnel(s)*
- [0129] La composition de matières actives peut comprendre en outre un ou plusieurs ingrédients choisis parmi les matériaux conducteurs électroniques, les dispersants, et/ou les tampons pH.
- [0130] Le matériau conducteur électronique peut être généralement choisi parmi le graphite, le noir de carbone, le noir d'acétylène, la suie, le graphène, les nanotubes de carbone ou un mélange de ceux-ci.
- [0131] La composition de matières actives peut également comprendre un ou plusieurs dispersants. On peut ainsi citer la polyvinylpyrrolidone (PVP) à titre de dispersant convenant à l'invention.
- [0132] *Fabrication de l'électrode positive*
- [0133] De façon générale, une électrode peut être fabriquée en préparant une encre comprenant une ou plusieurs matières actives mélangées au liant, à un ou plusieurs matériaux conducteurs électroniques, et à un solvant, typiquement à de la N-méthyl -2-pyrrolidone (NMP).
- [0134] Typiquement, l'encre se présente sous forme de dispersion et comprend typiquement de 40 à 90%, de préférence de 60 à 70% de ladite composition de matières actives, les pourcentages étant exprimés en poids de matière sèche et rapportés au volume de ladite encre.
- [0135] Cette encre peut être ensuite enduite sur au moins une des faces d'un collecteur de courant.
- [0136] L'encre peut être séchée dans une étuve, un four et/ou par infra-rouge, pour évaporer le solvant. Selon un mode de réalisation, le séchage comprend un séchage par infra-rouge.
- [0137] L'épaisseur de la composition ainsi enduite peut ensuite être ajustée dans une étape de calandrage, par passage de l'électrode entre deux rouleaux exerçant une pression à la surface de l'électrode.
- [0138] *L'électrode positive (avant imprégnation thermique)*
- [0139] Comme cela est expliqué de manière détaillée ci-après, la mise en œuvre d'une étape d'imprégnation thermique d'un élément électrochimique intégrant une électrode positive selon l'invention conduit à des modifications de la composition et de certaines propriétés physiques de l'électrode en tant que telle. Les caractéristiques suivantes se rapportent à l'électrode positive de l'invention, avant la mise en œuvre d'une étape d'imprégnation thermique, typiquement avant son intégration dans un élément électrochimique.

[0140] ELEMENT ELECTROCHIMIQUE

[0141] L'invention concerne également un élément électrochimique comprenant :

[0142] - au moins une électrode positive telle que définie ci-dessus,

[0143] - au moins une électrode négative,

[0144] - au moins un séparateur, et

[0145] - au moins un électrolyte.

Electrode négative

[0146] L'électrode négative est typiquement constituée d'un collecteur de courant en métal sur lequel est enduite une composition de matière(s) active(s) négative(s) et d'additif(s) tels que des liant(s), dispersant(s), élément(s) conducteur(s), etc...

[0147] Le collecteur de courant de l'électrode négative se présente généralement sous la forme d'un feuillard métallique plein ou perforé. Le feuillard peut être fabriqué à partir de différents matériaux. Le collecteur de courant de l'électrode négative est généralement un feuillard de cuivre ou un alliage comprenant majoritairement du cuivre.

[0148] *Matière active négative*

[0149] Dans le cadre de la présente invention, l'électrode négative peut être de tout type connu. L'anode consiste typiquement en un support conducteur utilisé comme collecteur de courant sur lequel est déposé la matière active anodique et un matériau électronique carboné. Un liant peut également être incorporé au mélange.

[0150] La matière active anodique n'est pas particulièrement limitée. Elle peut être choisie dans les groupes suivants et leurs mélanges :

[0151] - Lithium métallique ou un alliage de lithium métallique

[0152] - Graphite

[0153] - Silicium

[0154] - un oxyde de titane et de niobium TNO ayant pour formule :

[0155] $\text{Li}_x\text{Ti}_{a-y}\text{M}_y\text{Nb}_{b-z}\text{M}'_z\text{O}_{((x+4a+5b)/2)-c-d}\text{X}_c$

[0156] où :

[0157] $0 \leq x \leq 5$; $0 \leq y \leq 1$; $0 \leq z \leq 2$; $1 \leq a \leq 5$; $1 \leq b \leq 25$; $0,25 \leq a/b \leq 2$; $0 \leq c \leq 2$ et $0 \leq d \leq 2$; $a-y > 0$; $b-z > 0$;

[0158] M et M' représentent chacun au moins un élément choisi dans le groupe constitué de Li, 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 ;

[0159] X représente au moins un élément choisi dans le groupe constitué de S, F, Cl et Br.

[0160] L'indice d représente une lacune en oxygène. L'indice d peut être inférieur ou égal à 0,5.

- [0161] Ledit au moins un oxyde de titane et de niobium peut être choisi parmi TiNb_2O_7 , $\text{Ti}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$, $\text{Ti}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ et $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$.
- [0162] - un oxyde de titane lithié ou un oxyde de titane capable d'être lithié. L'oxyde de titane lithié est choisi parmi les oxydes suivants :
- [0163] i) $\text{Li}_{x-a}\text{M}_a\text{Ti}_{y-b}\text{M}'_b\text{O}_{4-c-d}\text{X}_c$ dans lequel $0 < x \leq 3$; $1 \leq y \leq 2,5$; $0 \leq a \leq 1$; $0 \leq b \leq 1$; $0 \leq c \leq 2$ et $-2,5 \leq d \leq 2,5$; M représente au moins un élément choisi dans le groupe constitué de Na, K, Mg, Ca, B, Mn, Fe, Co, Cr, Ni, Al, Cu, Ag, Pr, Y et La ;
- [0164] M' représente au moins un élément choisi dans le groupe constitué de B, Mo, Mn, Ce, Sn, Zr, Si, W, V, Ta, Sb, Nb, Ru, Ag, Fe, Co, Ni, Zn, Al, Cr, La, Pr, Bi, Sc, Eu, Sm, Gd, Ti, Ce, Y et Eu ;
- [0165] X représente au moins un élément choisi dans le groupe constitué de S, F, Cl et Br ;
- [0166] L'indice d représente une lacune en oxygène. L'indice d peut être inférieur ou égal à 0,5.
- [0167] ii) $\text{H}_x\text{Ti}_y\text{O}_4$ dans lequel $0 \leq x \leq 1$; $0 \leq y \leq 2$, et
- [0168] iii) un mélange des composés i) à ii).
- [0169] Des exemples d'oxydes lithiés de titane appartenant au groupe i) sont la spinelle $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, Li_2TiO_3 , l'aramsdellite $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, LiTi_2O_4 , $\text{Li}_x\text{Ti}_2\text{O}_4$, avec $0 < x \leq 2$ et $\text{Li}_2\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{14}$.
- [0170] Un composé LTO préféré a pour formule $\text{Li}_{4-a}\text{M}_a\text{Ti}_{5-b}\text{M}'_b\text{O}_4$, par exemple $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ qui s'écrit encore $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$.
- [0171] Selon un mode de réalisation préféré, la matière active négative est le graphite ou un mélange de graphite et de silicium.
- [0172] *Liant de l'électrode négative*
- [0173] La matière active négative de l'élément électrochimique est généralement mélangée à un ou plusieurs liant(s), dont la fonction est de lier les particules de matière active entre elles ainsi que de les lier au collecteur de courant sur lequel elles sont déposées.
- [0174] Le liant de l'électrode négative peut être choisi parmi la carboxyméthylcellulose (CMC), un copolymère de butadiène-styrène (SBR), le polytétrafluoroéthylène (PTFE), le polyamideimide (PAI), l'acide polyacrylique (PAA), le polyimide (PI), le caoutchouc styrène-butadiène (SBR), l'alcool polyvinylique, le polyfluorure de vinylidène (PVDF) et un mélange de ceux-ci. Ces liants peuvent typiquement être utilisés dans la cathode et/ou dans l'anode.
- [0175] *Additif(s) optionnel(s)*
- [0176] Par analogie avec la matière active positive, la composition de matières actives négatives peut comprendre en outre un ou plusieurs ingrédients choisis parmi les matériaux conducteurs électroniques, les dispersants, et/ou les tampons pH.
- [0177] *Fabrication de l'électrode*

- [0178] L'électrode négative est typiquement préparée selon un procédé similaire à celui décrit ci-dessus dans le contexte de l'électrode positive.

Séparateur

- [0179] Le séparateur peut être constitué d'une couche de polypropylène (PP), de polyéthylène (PE), de polytétrafluoroéthylène (PTFE), de polyacrylonitrile (PAN), de polyester tel que le polyéthylène téréphtalate (PET), le poly(butylène) téréphtalate (PBT), de cellulose, de polyimide, de fibres de verre ou d'un mélange de couches de natures différentes. Les polymères cités peuvent être revêtus d'une couche céramique et/ou de difluorure de polyvinylidène (PVdF) ou de poly(fluorure de vinylidène-hexafluoropropylène (PVdF-HFP) ou d'acrylates.

Electrolyte

- [0180] L'électrolyte sous forme liquide est obtenu par dissolution d'un ou de plusieurs sels de lithium dans un ou plusieurs solvants organiques.
- [0181] Le solvant peut être choisi parmi les carbonates cycliques saturés, les carbonates cycliques insaturés, les carbonates non cycliques, les esters alkyliques, les éthers, les solvants de type nitrile et le dioxyde de tétrahydrothiophène (sulfolane), le sulfate d'éthylène (ESA).
- [0182] Les carbonates cycliques saturés comprennent le carbonate d'éthylène (EC), le carbonate de fluoroéthylène (FEC), le carbonate de propylène (PC), le carbonate de butylène (BC), et leurs mélanges.
- [0183] Les carbonates cycliques insaturés comprennent le carbonate de vinylène (VC). Les carbonates non cycliques englobent le carbonate de diméthyle (DMC), le carbonate de diéthyle (DEC), le carbonate de méthyle éthyle (EMC), le carbonate de dipropyle (DPC), et leurs mélanges.
- [0184] Les esters alkyliques comprennent l'acétate de méthyle, l'acétate d'éthyle, le propionate de méthyle, le propionate d'éthyle, le propionate de butyle, le butyrate de méthyle, le butyrate d'éthyle, le butyrate de propyle, et leurs mélanges.
- [0185] Les éthers comprennent le diméthyléther (DME), le diéthyléther (DEE) et leurs mélanges.
- [0186] Le sel de lithium peut être choisi parmi le perchlorate de lithium LiClO_4 , l'hexafluorophosphate de lithium LiPF_6 , le tétrafluoroborate de lithium LiBF_4 , l'hexafluoroarséniate de lithium LiAsF_6 , l'hexafluorantimonate de lithium LiSbF_6 , le trifluorométhanesulfonate de lithium LiCF_3SO_3 , le bis(fluorosulfonyl)imidure de lithium $\text{Li}(\text{FSO}_2)_2\text{N}$ (LiFSI), le bis(trifluorométhanesulfonyl)imidure de lithium $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ (LiT-FSI), le tris(fluorométhanesulfonyl)méthylure de lithium $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ (LiTFSM), le bis(pentafluoroéthylsulfonyl)imidure de lithium $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ (LiBeTI), le lithium-4,5-dicyano-2-(trifluorométhyl)imidazolidine (LiTDI),

le bis(oxalato)borate de lithium (LiBOB), le difluoro(oxalato)borate de lithium (LIDFOB), le tris(pentafluoroéthyl)trifluorophosphate de lithium $\text{LiPF}_3(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3$ (LiFAP), le difluorophosphate de lithium LiPO_2F_2 , et leurs mélanges.

- [0187] La concentration dudit au moins un sel de lithium peut être située dans la plage allant de 0,75 mol/L à 1,5 mol/L. Elle est de préférence située dans la plage allant de 1 mol/L à 1,5 mol/L. Elle est mieux encore située dans la plage allant de 1 à 1,2 mol/L.
- [0188] Selon un mode de réalisation, l'électrolyte (avant imprégnation) est exempt de liant, notamment exempt de copolymères de fluorure de vinylidène (VDF) et d'hexafluoropropylène (HFP).
- [0189] Selon un mode de réalisation, l'élément électrochimique est de type lithium-ion.
- [0190] PROCEDE DE FABRICATION D'UN ELEMENT ELECTROCHIMIQUE
- [0191] L'invention concerne également un procédé de fabrication d'un élément électrochimique tel que défini ci-dessus. L'élément lithium-ion peut être fabriqué de manière conventionnelle.
- [0192] Le procédé selon l'invention comprend typiquement les étapes successives suivantes :
- [0193] a) la superposition d'une électrode positive, d'un séparateur, et d'une électrode négative telles que définis ci-dessus, et
- [0194] b) l'imprégnation de la superposition obtenue en a) avec une composition d'électrolyte.
- [0195] Plus particulièrement, au moins une cathode, au moins un séparateur et au moins une anode sont superposés. L'ensemble peut être enroulé pour former un faisceau électrochimique cylindrique, puis inséré dans un conteneur. L'invention ne se limite pas à la fabrication d'éléments de format cylindrique. Le format de l'élément peut aussi être prismatique ou de type pochette (« *pouch* »). Les électrodes peuvent aussi être empilées pour former un faisceau électrochimique plan. Une pièce de connexion est fixée sur un bord de la cathode non recouvert de matériau actif. Elle est reliée à une borne de sortie de courant.
- [0196] L'anode peut être connectée électriquement au conteneur de l'élément. Inversement, la cathode peut être connectée au conteneur de l'élément et l'anode à une borne de sortie de courant. Après avoir été inséré dans le conteneur de l'élément, le faisceau électrochimique est imprégné d'électrolyte. L'élément est ensuite fermé de manière étanche. L'élément peut également être équipé de manière conventionnelle d'une soupape de sécurité provoquant l'ouverture du conteneur de l'élément au cas où la pression interne de l'élément dépasserait une valeur prédéterminée.
- [0197] Selon un mode de réalisation, le procédé de fabrication selon l'invention comprend en outre une étape supplémentaire d'imprégnation thermique dudit élément

électrochimique. Cette étape supplémentaire est typiquement réalisée après l'étape b) définie ci-dessus, notamment après la fermeture de l'élément.

[0198] Par « imprégnation thermique », on entend au sens de l'invention une étape au cours de laquelle l'élément électrochimique subit un traitement thermique, notamment par chauffage à une ou plusieurs températures et sur des durées de temps précises. Cette étape d'imprégnation a pour but de mouiller l'électrode, notamment d'imprégner l'électrode avec l'électrolyte.

[0199] De préférence, l'étape d'imprégnation thermique est réalisée par chauffage de l'élément électrochimique à une température supérieure ou égale à 40°C et inférieure ou égale à 80 °C, pendant une durée supérieure ou égale à 1 heure et inférieure ou égale à 48 heures.

[0200] La mise en œuvre d'une étape d'imprégnation thermique telle que décrite ci-dessus conduit à la migration d'au moins une partie du second liant présent dans l'électrode positive vers les autres constituants de l'élément électrochimique, notamment vers le séparateur et éventuellement vers l'électrode négative. En particulier, le chauffage de l'élément électrochimique a pour effet de fluidifier au moins partiellement le second liant présent dans l'électrode positive, permettant ainsi sa migration (au moins partielle) vers le séparateur, et éventuellement jusqu'à l'électrode négative.

[0201] ELEMENT ELECTROCHIMIQUE (APRES IMPREGNATION THERMIQUE)

[0202] L'invention concerne donc un élément électrochimique obtenu par la mise en œuvre d'un procédé de fabrication tel que décrit ci-dessus, sans la mise en œuvre d'une étape d'imprégnation thermique telle que définie.

[0203] Dans ce cas, l'élément électrochimique comprend :

[0204] - au moins une électrode positive telle que définie ci-dessus,

[0205] - au moins une électrode négative,

[0206] - au moins un séparateur, et

[0207] - au moins un électrolyte.

[0208] L'invention a également pour objet un élément électrochimique selon l'invention obtenu par la mise en œuvre d'un procédé de fabrication tel que décrit ci-dessus comprenant la mise en œuvre d'une étape d'imprégnation thermique telle que décrite ci-dessus.

[0209] En particulier, l'invention a pour objet un élément électrochimique dans lequel une partie du second liant initialement présent dans l'électrode positive a diffusé dans les autres parties de l'élément électrochimique, notamment dans le séparateur et éventuellement dans l'électrode négative.

[0210] Plus particulièrement, l'invention a pour objet un élément électrochimique comprenant :

[0211] - au moins une électrode positive telle que définie ci-dessus,

- [0212] - au moins une électrode négative,
- [0213] - au moins un séparateur, et
- [0214] - au moins un électrolyte,
- [0215] dans lequel le séparateur, et optionnellement l'électrode négative, comprennent du second liant ayant diffusé de l'électrode positive.
- [0216] Par « liant ayant diffusé de l'électrode positive », on entend au sens de l'invention du liant initialement présent dans l'électrode positive et ayant migré et/ou diffusé, notamment sous l'effet de la chaleur, vers d'autres parties de l'élément électrochimique, notamment vers le séparateur et éventuellement vers l'électrode négative.
- [0217] La mise en œuvre d'une étape d'imprégnation conduit typiquement à une diminution de la teneur en second liant dans l'électrode positive.
- [0218] Cette diminution de la concentration en second liant dans l'électrode positive s'accompagne par l'introduction dans le séparateur, et éventuellement dans l'électrode négative, de second liant, notamment de copolymère(s) de vinylidène (VDF) et d'hexafluoropropylène (HFP) non fonctionnalisés(s).
- [0219] Avantagusement, la teneur en second liant, notamment en copolymère(s) de vinylidène (VDF) et d'hexafluoropropylène (HFP) non fonctionnalisés(s), dans le séparateur et/ou dans l'électrode négative, après imprégnation, est inférieure à la concentration en second liant, notamment en copolymère(s) de vinylidène (VDF) et d'hexafluoropropylène (HFP) non fonctionnalisés(s), dans l'électrode positive après imprégnation.
- [0220] Ainsi, la composition de matière active de l'électrode positive présente typiquement, après calandrage, une épaisseur de 50 μm à 500 μm , de préférence de 100 μm à 250 μm , plus préférentiellement de 150 μm à 200 μm .
- [0221] La composition de matière active de l'électrode positive présente typiquement, avant imprégnation thermique, un grammage supérieur à 20 mg/cm^2 par face de l'électrode, de préférence supérieur à 22 mg/cm^2 par face, plus préférentiellement allant de 20 à 30 mg/cm^2 par face, encore plus préférentiellement de 22 à 28 mg/cm^2 par face.
- [0222] De préférence, l'électrode positive de l'invention présente une porosité inférieure à 50%, plus préférentiellement inférieure ou égale à 45%, encore plus préférentiellement allant de 32% à 40%.
- [0223] L'étape d'imprégnation thermique peut également avoir un effet sur au moins une partie des propriétés suivantes de l'électrode positive : son épaisseur, son grammage.
- [0224] METHODES DE MESURE :
- [0225] Epaisseur et grammage :
- [0226] L'épaisseur et le grammage se font par mesure ou pesée et calcul.

- [0227] Le grammage correspond à la masse de composition de matière sèche déposée par unité de surface et par face du feillard.
- [0228] Porosité :
- [0229] La porosité de l'électrode est définie comme le pourcentage du volume des pores au volume géométrique de l'électrode. Le volume des pores englobe le volume du vide présent entre les particules des composés dans la couche déposée sur le collecteur de courant et le volume des pores à l'intérieur des particules des composés dans la couche déposée sur le collecteur de courant. Les pores à l'intérieur des particules englobent les pores accessibles et les pores inaccessibles. La porosité de l'électrode peut être obtenue par la méthode suivante :
- [0230] la densité théorique $d_{réelle}$ est calculée à partir de la densité de chaque composé dans la couche déposée sur le collecteur de courant. La masse volumique apparente $d_{apparente}$ est calculée en connaissant la masse et le volume de la couche déposée sur le collecteur de courant. La relation qui relie la porosité avec la densité réelle et avec la densité apparente est:
- [0231] [MATH 1]
- [0232] $Porosité = 1 - (d_{apparente} / d_{réelle})$.
- [0233] APPLICATIONS
- [0234] L'invention concerne également un module électrochimique comprenant l'empilement d'au moins deux éléments électrochimiques selon l'invention, avant ou après imprégnation thermique, chaque élément étant connecté électriquement avec un ou plusieurs autre(s) élément(s), notamment via leurs collecteurs de courant.
- [0235] L'invention concerne également une batterie comprenant un ou plusieurs modules selon l'invention.
- [0236] On entend par « batterie » au sens de l'invention, l'assemblage de plusieurs modules.
- [0237] Lesdits assemblages peuvent être en série et/ou parallèle.
- [0238] L'élément selon l'invention trouve des applications dans le domaine marin, le domaine des dispositifs portatifs, des véhicules électriques et hybrides, le domaine spatial, le domaine aéronautique, des télécommunications et les équipements d'éclairage de secours.
- [0239] La batterie selon l'invention est notamment destinée à être utilisée au sein d'un système de stockage de puissance électrique embarqué dans un véhicule tel qu'un aéronef, un véhicule de transport ferroviaire, un véhicule de transport routier ou un véhicule de transport maritime ou fluvial.
- [0240] En variante, l'élément peut être destiné au stockage statique d'énergie électrique, par exemple sous forme d'au moins une baie de stockage électrique dans laquelle plusieurs modules de batterie sont empilés.

[0241] L'invention peut également avoir pour objet un aéronef, notamment un aéronef entièrement électrique, par exemple à décollage et atterrissage vertical (en anglais « *vertical take-off and landing* » ou VTOL), à décollage et atterrissage conventionnels (en anglais « *conventional take-off and landing* » ou CTOL), et à décollage et atterrissage court (en anglais « *short take-off and landing* » ou STOL), comprenant une batterie selon l'invention.

FIGURES

[0242] [Fig.1] la [Fig.1] est une représentation schématique d'un élément électrochimique selon l'invention avant (partie A) et après (partie B) imprégnation thermique.

[0243] [Fig.2] la [Fig.2] montre le profil de charge à froid des éléments E_a et E_b .

[0244] [Fig.3] la [Fig.3] montre le profil de décharge à C des éléments E_a et E_b .

[0245] [Fig.4] la [Fig.4] montre le profil de charge/décharge par impulsions puis décharge continue (charge à C/10 à température ambiante, 3 pulsations à 2C à température ambiante et décharge continue à C/5 à -20°C) des éléments E_a et E_b .

[0246] La [Fig.1] représente un élément électrochimique 10 selon l'invention. L'élément électrochimique 10 comprend une électrode positive 12 et une électrode négative 16, représentées chacune par des hachures obliques séparées par un séparateur 15, le tout immergé dans un électrolyte 14. L'électrode positive 12 selon l'invention est constituée d'un feuillard métallique (non représenté) recouvert sur une de ses faces d'une composition de matière active (non représentée) comprenant au moins un composé phosphate lithié de manganèse et de fer et, à titre de liant, un mélange d'un premier liant et d'un second liant tels que définis ci-dessus.

[0247] Avant imprégnation thermique (configuration A), l'intégralité du second liant est situé dans l'électrode positive 12. En particulier, l'électrode négative 16 et l'électrolyte 14 sont, dans cette configuration A, exempts de second liant.

[0248] Au cours de l'étape d'imprégnation thermique, une partie du second liant migre de l'électrode positive 12 dans l'électrolyte et éventuellement dans l'électrode négative 16.

[0249] Ainsi, après imprégnation thermique (configuration B), la quantité de second liant présent dans l'électrode positive a significativement réduit. De plus, une quantité non négligeable de second liant (correspondant à la quantité de second liant manquante dans l'électrode positive 12) est présente dans l'électrolyte 14, et éventuellement dans l'électrode négative 16.

[0250] L'invention est illustrée par les exemples suivants donnés à titre non limitatif.

Exemples

[0251] Différents éléments électrochimiques ont été fabriqués. Ils diffèrent par la composition de leur cathode, plus particulièrement par la présence ou non d'un second

liant selon l'invention. Dans les données ci-après, et sauf indication contraire explicite, les teneurs sont exprimées en masse.

1. Préparation des éléments électrochimiques

- [0252] Les éléments électrochimiques E_a et E_b au format bouton ont été fabriqués. Ils comprennent tous une électrode négative dont la matière active est du lithium métal et une électrode positive dont la composition de la couche de matière active est précisée dans le tableau 1 ci-dessous. L'électrolyte comprend un mélange de carbonates cycliques et de carbonates linéaires auquel on a ajouté LiPF_6 à la concentration d' 1 mol.L^{-1} . Le séparateur intercalé entre l'électrode positive et l'électrode négative est de type polyoléfine.
- [0253] Dans les deux cas, la matière active de l'électrode positive est composée d'un mélange d'un composé LMFP et de $\text{LiNi}_{8/10}\text{Mn}_{1/10}\text{Co}_{1/10}\text{O}_2$ (NMC).
- [0254] Le premier liant est du polyfluorure de vinylidène (PVDF) non fonctionnalisé de haut poids moléculaire, typiquement supérieur à $650\,000 \text{ g.mol}^{-1}$.
- [0255] Le second liant est un copolymère de fluorure de vinylidène (VDF) sur lequel est greffé des chaînes de polyhexafluoropropylène (HFP). Le taux de greffage est supérieur ou égal à 5% en masse, par rapport à la masse totale du copolymère.
- [0256] [Tableaux 1]

	Elément E_a	Elément E_b
Matière active	90% à 98%	90% à 98%
1 ^{er} liant	0,1 % à 5%	0,1% à 5%
2 ^{ème} liant	— #	0.03% à 5%
Dispersant (la polyvinylpyrrolidone, PVP)	0 à 1 %	0 à 1 %
Conducteur électronique (Noir de carbone + Nanotubes de carbone)	0 à 5%	0 à 5%

- [0257] L'élément électrochimique E_a est comparatif en ce qu'il ne comprend pas de second liant. L'élément électrochimique E_b est selon l'invention.
- [0258] Les mesures d'adhésion et de résistivité réalisées ci-après ont été effectuées avant imprégnation thermique des électrodes positives. Les mesures de gonflement et les tests électrochimiques réalisés ci-après ont été effectués après imprégnation thermique des électrodes positives, notamment après chauffage des éléments électrochimiques E_a et E_b .

2. Evaluation des éléments électrochimiques

[0259] a) Protocoles de mesures

[0260] Les performances des éléments électrochimiques E_a et E_b ont été évaluées selon les protocoles suivants :

[0261] Adhésion : un banc de traction a été utilisé pour réaliser la méthode dite par arrachement. Cette méthode consiste à utiliser un ruban adhésif double face afin de coller l'échantillon au support fixe du banc de traction. Le deuxième support mobile possède lui aussi un ruban adhésif, va appliquer une certaine pression à l'échantillon afin que tous les échantillons soient collés de la même manière ; le but étant d'avoir une reproductibilité entre les échantillons. Après cette étape, l'appareil va réaliser un test de traction et mesurer la force maximum pour avoir une rupture du composite. La mesure de la force d'adhésion est mesurée en newton (N).

[0262] Résistivité transversale (R_{trans}) : un carré d'électrode est découpé et positionné entre deux supports en cuivre. Le support en cuivre inférieur est placé sur un plot fixe tandis qu'un piston exerce une force sur le support en cuivre supérieur. Un ohmmètre relié aux deux supports en cuivre permet de mesurer la résistance de l'électrode. Au cours de l'expérience, la force exercée par le piston varie de 0 à 15-20 bars, pression exercée au sein d'un accumulateur en fonctionnement. La résistance en fonction de la pression exercée est relevée. La résistivité est ensuite calculée par la formule suivante :

[0263] [Math.2]

$$\rho = \frac{R \cdot S}{e}$$

[0264] avec :

- ρ : résistivité transversale ($\Omega \cdot \text{cm}^2 / \mu\text{m}$) ;
- R : résistance mesurée (Ω) ;
- S : surface sur laquelle est mesurée la résistance (surface des supports en cuivre) ;
- e : épaisseur de matière active de l'électrode (μm).

[0265] Grammage :

[0266] Le grammage (G , mg/cm^2) correspond à la masse de composition de matière sèche (m , mg) déposée par unité de surface (S , cm^2) et par face du feuillard, calculé selon la formule suivante :

[0267] [Math.3]

$$G = \frac{m}{S}$$

[0268] Gonflement :

[0269] La procédure pour déterminer le taux de gonflement est la suivante : un échantillon de chaque électrode d'une épaisseur E_i (μm) est introduit dans un électrolyte en excès pendant au moins 7 jours à une température de 60°C afin d'atteindre leur équilibre de

gonflement. Les échantillons gonflés sont nettoyés puis séchés à la même température pendant au moins 1 jour. Leur épaisseur E_f (μm) est de nouveau mesurée.

[0270] Le gonflement (Q , μm) est alors estimé à l'aide de la formule suivante :

[0271] $Q = E_f - E_i$

[0272] Test à froid : on réalise une charge à C/10 jusqu'à 4,3V avec « floating » C/100 à température ambiante puis mis à -20°C du bouton, décharge à 2C pendant 30s trois fois de suite puis décharge C/5 jusqu'à 2,5V pas de « floating » en fin de décharge

[0273] Décharge à C : on réalise une charge à C/10 jusqu'à 4,3V avec « floating » C/100 à température Ambiante puis décharge à C jusqu'à 2,5V pas de « floating » en fin de décharge

[0274] b) Résultats

[0275] Une partie des résultats est donnée dans le tableau 2 ci-après.

[0276] [Tableaux2]

	Adhésion (en N)	R_{trans} (en $\Omega \cdot \text{cm}^2/\mu\text{m}$)	Grammage (en $\text{mg}/\text{cm}^2/\text{face}$)	Gonflement (en μm)
Élément E_a	109	0,488	27	9
Élément E_b	160	0,339	28	4

[0277] On observe que l'élément E_b selon l'invention présente une adhésion améliorée par rapport à l'élément E_a comparatif : l'électrode selon l'invention est moins fragile et plus facile à mettre en œuvre, notamment à intégrer dans un élément. Cette propriété est très importante pour des applications qui requièrent des épaisseurs élevées.

[0278] De plus, l'élément E_b selon l'invention présente une résistivité transversale significativement réduite par rapport à l'élément E_a comparatif, ce qui se traduit par une puissance plus importante.

[0279] Le grammage des éléments est équivalent.

[0280] Enfin, le gonflement associé à l'élément E_b selon l'invention est significativement réduit par rapport à celui associé à l'élément E_a comparatif. Cette diminution du gonflement se traduit par un gain de puissance pour l'élément selon l'invention et donc à des performances améliorées.

[0281] Les performances électrochimiques des éléments ont ensuite été évaluées en les soumettant à différents cycles de charges et décharges. Les résultats obtenus sont reportés sur les figures 2 à 4. Sur toutes les figures, La courbe A en trait continu se rapporte à l'élément E_a comparatif tandis que la courbe B en trait discontinu se rapporte à l'élément E_b selon l'invention.

- [0282] Sur la [Fig.2], on observe, à capacité égale, que l'écart de tension entre la ligne de charge et la ligne de décharge est plus faible dans le cas de l'élément électrochimique E_b selon l'invention, par rapport à l'élément électrochimique E_a . Il y a donc moins de polarisation dans le contexte de l'élément électrochimique E_b selon l'invention, par rapport à l'élément électrochimique E_a .
- [0283] Sur la [Fig.3], on observe que la capacité en décharge de l'élément électrochimique E_b est significativement accrue, par rapport à celle de l'élément électrochimique E_a : à régime faible les deux électrodes montrent des propriétés similaires alors qu'en augmentant le régime, E_b montre une capacité de décharge accrue.
- [0284] Sur la [Fig.4], on observe que l'élément électrochimique E_b selon l'invention est capable de délivrer une puissance élevée avec une forte densité d'énergie, même à basse température. En particulier, on constate qu'à tension équivalente l'élément E_b est capable de fournir une densité d'énergie en décharge plus importante par rapport à l'élément E_a selon l'invention.

Revendications

[Revendication 1]

Electrode positive comprenant un feillard métallique recouvert sur au moins une de ses faces par une composition de matière active comprenant :

- a. à titre de matières électrochimiquement actives, au moins un composé phosphate lithié de manganèse et de fer de formule $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y-z}\text{Fe}_y\text{M}_z\text{PO}_4$ avec $0,8 \leq x \leq 1,2$; $0,5 \leq 1-y-z < 1$; $0 < y \leq 0,5$; $0 \leq z \leq 0,2$ et M est choisi dans le groupe constitué de B, Mg, Al, Si, Ca, Ti, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, S, W, K, Pb, V, Mo, W et leurs mélanges ; et
- b) à titre de liant, un mélange comprenant :
 - au moins un premier liant choisi parmi les homopolymères de fluorure de vinylidène, fonctionnalisés ou non fonctionnalisés, le polytétrafluoroéthylène (PTFE) et ses copolymères, le polyacrylonitrile (PAN), le poly(méthyl)- ou (butyl)méthacrylate, le polychlorure de vinyle (PVC), le poly(vinyl formal), les polyesters, les polyétheramides séquencés, les polymères d'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acrylamide, l'acide itaconique, l'acide sulfonique, les élastomères, les composés cellulosiques et l'un quelconque de leurs mélanges, et
 - au moins un second liant choisi parmi les copolymères de fluorure de vinylidène (VDF) et d'hexafluoropropylène (HFP) non fonctionnalisés.

[Revendication 2]

Electrode positive selon la revendication 1, dans laquelle le premier liant est choisi parmi les homopolymères de fluorure de vinylidène, fonctionnalisés ou non fonctionnalisés.

[Revendication 3]

Electrode positive selon la revendication 1 ou selon la revendication 2, dans laquelle le premier liant présente une masse moléculaire moyenne en masse supérieure à $650\,000\text{ g.mol}^{-1}$.

[Revendication 4]

Electrode selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans laquelle le second liant est choisi parmi les copolymères de polyfluorure de vinylidène (PVDF) et d'hexafluoropropylène (HFP) non fonctionnalisés présentant un taux de greffage supérieur ou égal à 5% en masse, par rapport à la masse totale du copolymère.

[Revendication 5]

Electrode positive selon l'une quelconque des revendications précédentes, comprenant en outre, à titre de matières électrochimiquement actives, un ou plusieurs composés lithiés supplémentaires choisis parmi :

- i) les composés de type oxyde lithié de nickel, de manganèse et de cobalt (NMC) de formule $\text{Li}_w(\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{M}_t)\text{O}_2$ avec $0,9 \leq w \leq 1,1$; $0 < x$; $0 < y$; $0 < z$; $0 \leq t$; et M choisi dans le groupe constitué de Al, B, Mg, Si, Ca, Ti, V, Cr, Fe, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, W, Mo, S, Sr, Ce, Ta, Ga, Nd, Pr, La et leurs mélanges,
- ii) les composés de type oxyde lithié de nickel, cobalt et aluminium (NCA) de formule $\text{Li}_w(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{M}_t)\text{O}_2$ avec $0,9 \leq w \leq 1,1$; $0 < x$; $0 < y$; $0 < z$; $0 \leq t$; et M choisi dans le groupe constitué de B, Mg, Si, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, W, Mo, Sr, Ce, Ga, Ta, Nd, Pr, La et leurs mélanges,
- iii) les composés de type oxyde lithié de nickel et de manganèse (NMX) de formule $\text{Li}_a(\text{Ni}_{1-x-y-z}\text{Mn}_x\text{Co}_y\text{M}_z)\text{O}_2$ avec $0,9 \leq a \leq 1,1$; $0,60 \leq 1-x-y-z < 0,80$; $0 < x$; $0 \leq y \leq 0,02$; $0 \leq z$; et M choisi dans le groupe consistant en Al, B, Mg, Si, Ca, Ti, V, Cr, Fe, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, W, Mo, S, Sr, Ce, Ga, Ta, Nd, Pr, La et leurs mélanges ; et
- iv) les composés de type oxyde lithié de nickel et de manganèse de formule $\text{Li}_w(\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{M}_t)\text{O}_2$ avec $1,1 < w \leq 1,60$; $0 < x$; $0,50 \leq y < 0,80$; $0 \leq z \leq 0,02$; $0 \leq t$ et M choisi dans le groupe consistant en Al, B, Mg, Si, Ca, Ti, V, Cr, Fe, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, W, Mo, S, Sr, Ce, Ta, Ga, Nd, Pr, La et leurs mélanges ;
- v) les mélanges de ceux-ci.

[Revendication 6]

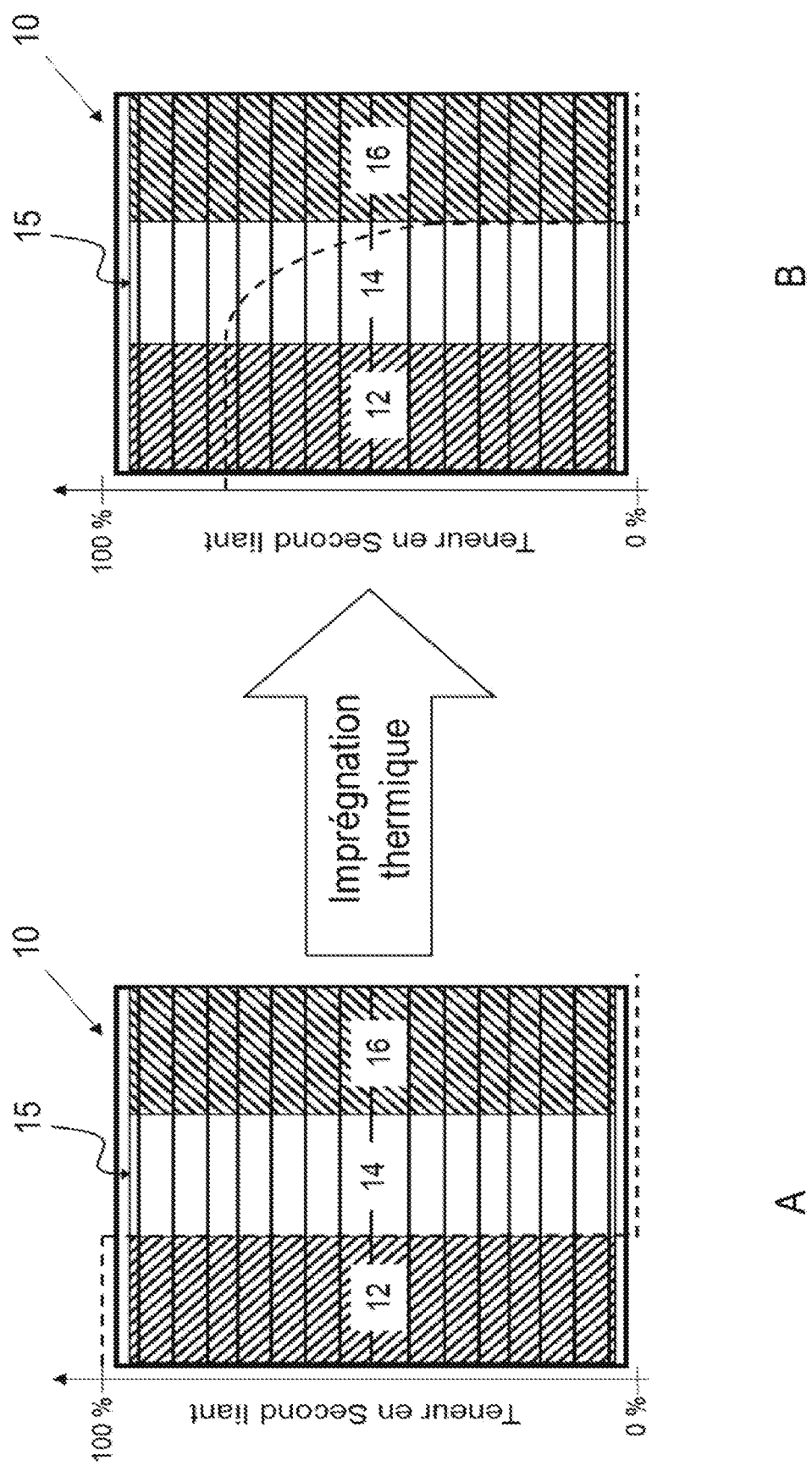
Electrode positive selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle la composition de matière active comprend en outre au moins un conducteur électronique, de préférence choisi parmi : le graphite, le noir de carbone, le noir d'acétylène, la suie, le graphène, les nanotubes de carbone, le silicium et l'un quelconque de leurs mélanges.

[Revendication 7]

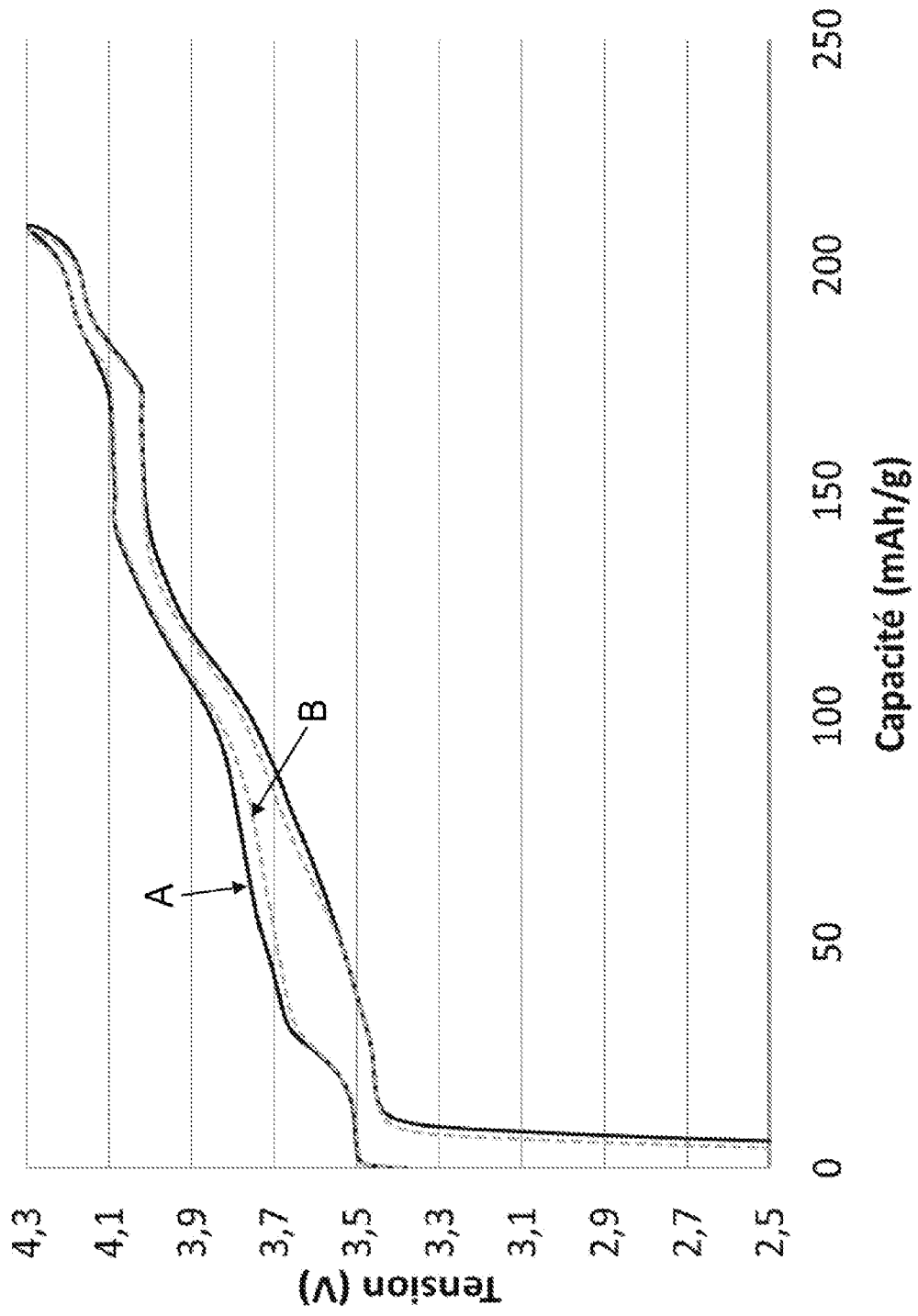
Electrode positive selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle ladite composition de matière active présente, après calandrage, une épaisseur de 50 μm à 500 μm , de préférence de 100 μm à 250 μm , plus préférentiellement de 150 μm à 200 μm .

- [Revendication 8] Electrode positive selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle ladite composition de matière active présente un grammage supérieur à 20 mg/cm² par face de l'électrode, de préférence allant de 20 à 30 mg/cm² par face, plus préférentiellement de 22 à 28 mg/cm² par face.
- [Revendication 9] Electrode positive selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le second liant représente de 10% à 40% en masse, par rapport à la masse totale de liant, de préférence de 20% à 35% en masse, plus préférentiellement, de 25% à 35% en masse.
- [Revendication 10] Élément électrochimique comprenant une électrode positive selon quelconque des revendications 1 à 9, une électrode négative, un séparateur et au moins un électrolyte.
- [Revendication 11] Élément électrochimique selon la revendication 10, dans laquelle ledit séparateur, et optionnellement ladite électrode négative, comprennent du second liant diffusé de l'électrode positive.
- [Revendication 12] Élément électrochimique selon la revendication 10 ou 11, dans laquelle l'électrode négative comprend à titre de matière active négative, du graphite ou un mélange de graphite et de silicium, ou du lithium métal.
- [Revendication 13] Élément électrochimique selon l'une quelconque des revendications 11 et 12, dans lequel l'électrode positive présente une porosité inférieure à 50%, plus préférentiellement inférieure ou égale à 45%, encore plus préférentiellement allant de 32% à 40%.
- [Revendication 14] Procédé de fabrication d'un élément électrochimique selon l'une quelconque des revendications 10 à 13, ledit procédé comprenant les étapes successives suivantes :
- a) la superposition d'une électrode positive selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, d'un séparateur, et d'une électrode négative, et
 - b) l'imprégnation de la superposition obtenue en a) avec un électrolyte.
- [Revendication 15] Procédé selon la revendication 14, comprenant en outre une étape supplémentaire d'imprégnation thermique dudit élément électrochimique par chauffage de l'élément électrochimique à une température supérieure ou égale à 40°C, pendant une durée supérieure ou égale à 3600 secondes.

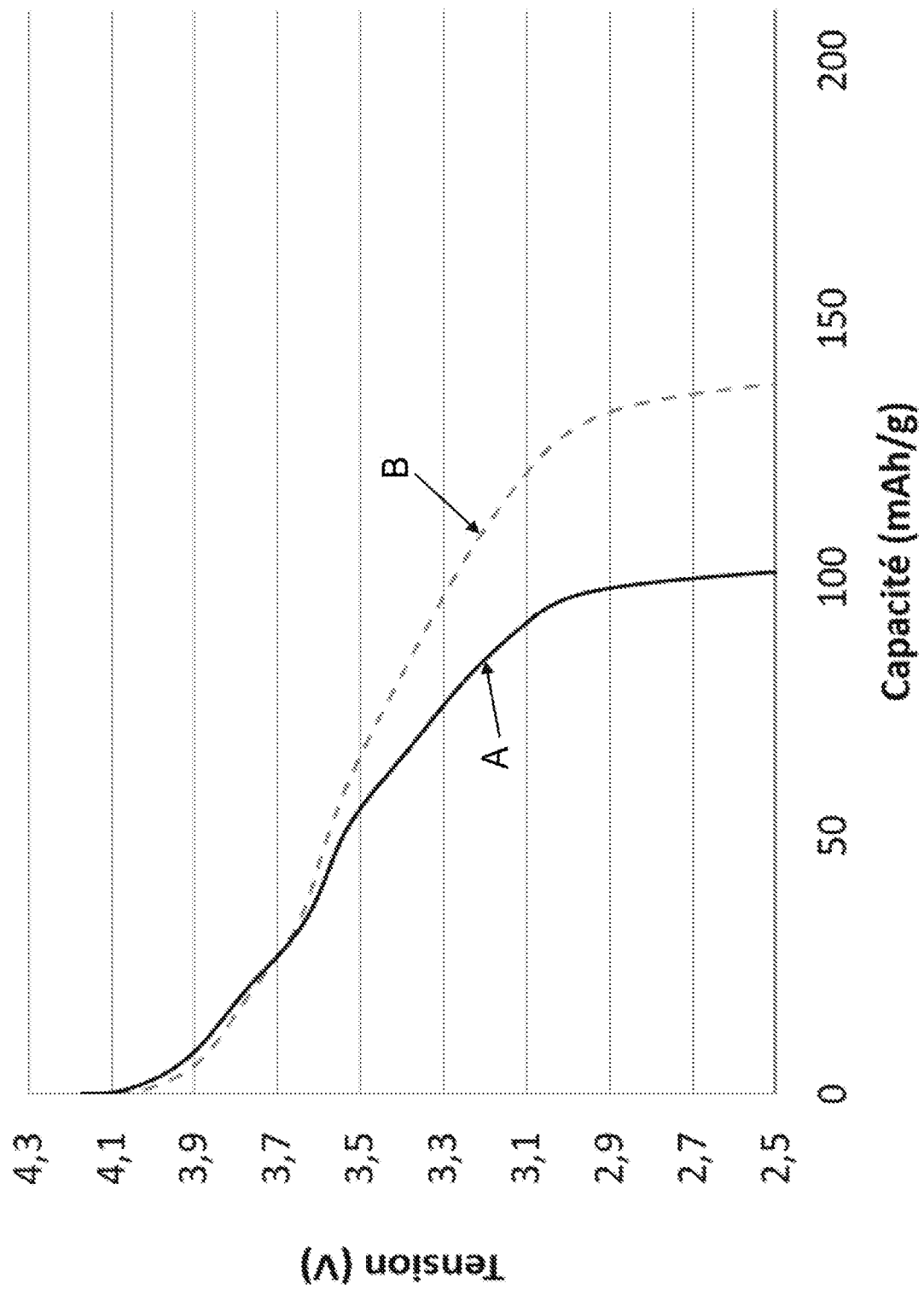
[Fig. 1]



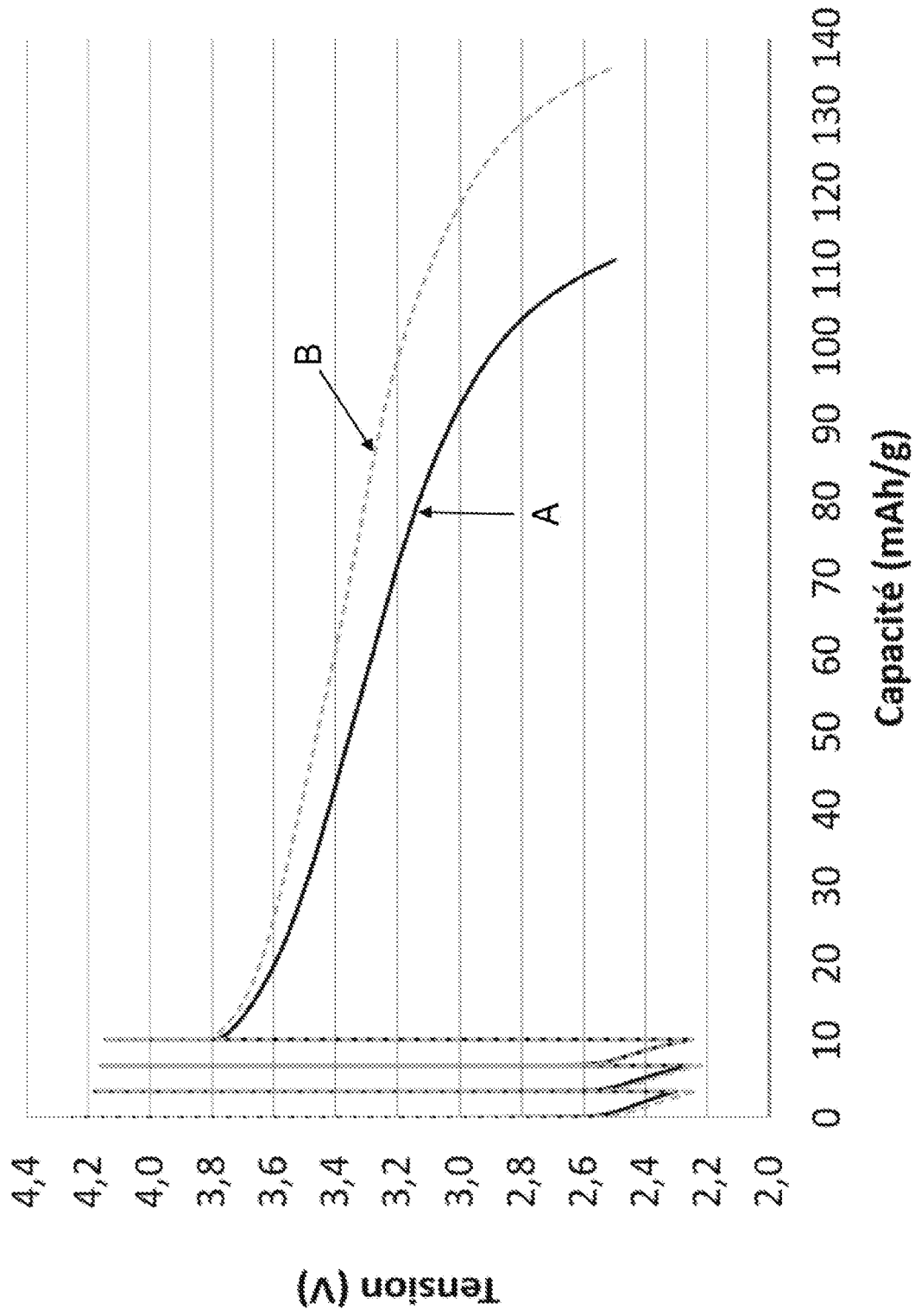
[Fig. 2]



[Fig. 3]



[Fig. 4]



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 928783
FR 2312806

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
Y, D	DE 10 2014 218144 A1 (BAYERISCHE MOTOREN WERKE AG [DE]) 10 mars 2016 (2016-03-10) * alinéas 5-18 *	1 - 15	H01M 10/0525 H01M 10/058 H01M 4/48 H01M 4/58 H01M 4/583 H01M 4/62 DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) H01M
Y	CN 106 571 456 A (ZHEJIANG XINGHAI ENERGY TECH CO LTD) 19 avril 2017 (2017-04-19) * Exemple 5; revendication 3 *	5	
Y	CN 116 143 098 A (ZHEJIANG NARADA POWER SOURCE; HANGZHOU NANDU POWER TECH CO LTD) 23 mai 2023 (2023-05-23) * alinéa 2 *	1 - 15	
Y	KR 2016 0127473 A (SAMSUNG SDI CO LTD [KR]) 4 novembre 2016 (2016-11-04) * Alinéa 35 *	3	
Y	JP 2023 086518 A (NISSAN MOTOR; RENAULT SAS) 22 juin 2023 (2023-06-22) * alinéa 91 *	15	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
8 juillet 2024		Bettio, Andrea	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 2312806 FA 928783

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **08 - 07 - 2024**
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
DE 102014218144 A1	10 - 03 - 2016	AUCUN	

CN 106571456 A	19 - 04 - 2017	AUCUN	

CN 116143098 A	23 - 05 - 2023	AUCUN	

KR 20160127473 A	04 - 11 - 2016	AUCUN	

JP 2023086518 A	22 - 06 - 2023	AUCUN	
