

CONFÉDÉRATION SUISSE
INSTITUT FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

(11) CH 720 878 A2

(51) Int. Cl.: H01M 4/13 (2010.01)
H01M 4/62 (2006.01)

Demande de brevet pour la Suisse et le Liechtenstein

Traité sur les brevets, du 22 décembre 1978, entre la Suisse et le Liechtenstein

(12) **DEMANDE DE BREVET**

(21) Numéro de la demande: 000669/2023

(22) Date de dépôt: 21.06.2023

(43) Demande publiée: 30.12.2024

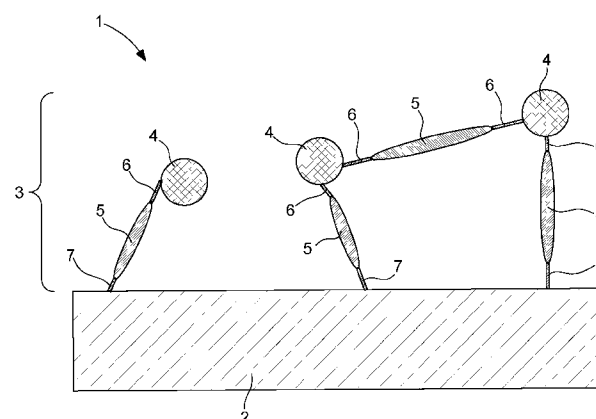
(71) Requéant:
Belenos Clean Power Holding AG, Seevorstadt 6
2502 Biel/Bienne (CH)

(72) Inventeur(s):
Stephan Buschor, 5620 Bremgarten AG (CH)

(74) Mandataire:
ICB Ingénieurs Conseils en Brevets SA,
Faubourg de l'Hôpital 3
2001 Neuchâtel (CH)

(54) **CATHODE COMPRENANT UN POLYMÈRE REDOX ÉLECTRONIQUEMENT CONDUCTEUR, ET
PROCÉDÉ DE FABRICATION D'UNE TELLE CATHODE**

(57) La présente invention concerne un procédé de production d'une cathode (1) pour une cellule de batterie, comprenant : le prétraitement d'un matériau actif de cathode (4) avec un premier lieu covalent ; la mise en réaction du matériau actif prétraité avec un monomère en présence d'un solvant, ce qui permet d'obtenir un mélange cathodique ; le prétraitement d'un collecteur de courant cathodique (2) avec un deuxième lieu covalent ; l'application du mélange cathodique sur le collecteur de courant cathodique prétraité ; le chauffage du courant cathodique prétraité à une température comprise entre 50 °C et 150 °C pour éliminer le solvant et polymériser le monomère en un polymère redox électriquement conducteur (5), ce qui permet d'obtenir la cathode (1) ; dans lequel le polymère (5) est lié de manière covalente au matériau actif de cathode (4) et au collecteur de courant cathodique (2) par l'intermédiaire du premier (6) et du deuxième (7) lieu covalent, respectivement. La présente invention concerne également une cathode (1) comprenant un collecteur de courant cathodique revêtu (2) et une cellule de batterie comprenant la cathode (1).



Description

Domaine technique de l'invention

[0001] La présente invention concerne un procédé de production d'une cathode comprenant un polymère redox électrochimiquement conducteur et un matériau actif. L'invention concerne également une telle cathode, par exemple obtenue par le procédé susmentionné, et une cellule de batterie comprenant la cathode.

Contexte de l'invention

[0002] Les cathodes disponibles dans le commerce pour les cellules de batterie et les batteries, en particulier pour les batteries secondaires, comprennent généralement un matériau actif, un matériau à base de carbone et un ou plusieurs liants pour maintenir le matériau actif et le matériau à base de carbone ensemble. Ce mélange ou cette suspension est appliqué sur un collecteur de courant cathodique, généralement une feuille d'aluminium. Le matériau actif assure la conductivité ionique, tandis que le matériau à base de carbone joue le rôle d'émetteur d'électrons.

[0003] L'une des difficultés rencontrées avec ce type de cathode est que le délai entre la production du mélange ou de la suspension et son application sur le collecteur de courant cathodique est essentiel. Une couche trop épaisse du mélange, c'est-à-dire un revêtement trop épais, a tendance à se fissurer. Une autre difficulté est que l'adhérence entre le revêtement (la suspension) et le collecteur de courant cathodique est souvent médiocre, malgré l'utilisation d'apprêts, par exemple la silanisation, pour améliorer l'adhérence.

[0004] Un autre inconvénient est que le matériau cathodique n'est stable que dans une certaine plage de potentiels (2 à 3 plateaux). Les décharges profondes peuvent entraîner des pertes de charge dues à une restructuration irréversible du matériau actif.

[0005] Il est donc nécessaire d'améliorer les cathodes. Il est particulièrement nécessaire d'améliorer les revêtements pour le collecteur de courant cathodique, notamment en ce qui concerne l'adhérence de ceux-ci au collecteur de courant cathodique.

[0006] Les polymères redox ont récemment suscité de l'intérêt pour leur utilisation en tant que matériau actif pour les cathodes. Plusieurs polymères redox présentent une bonne, parfois une excellente, conductivité sous leur forme oxydée. En outre, leur oxydation et leur réduction sont réversibles, ce qui permet la charge et la décharge d'une cellule de batterie. Un des avantages des cathodes à polymères redox organiques par rapport aux cathodes classiques à base de métaux de transition inorganiques est leur respect de l'environnement, puisque le système redox organique est biodégradable.

[0007] Le WO 2018/109150 divulgue un matériau d'électrode pour une cathode sous la forme d'une solution colloïdale d'un complexe moléculaire comprenant au moins un oligomère et/ou un polymère organiques redox actifs maximale-ment nanométriques et au moins un matériau graphitique nanométrique, tel que l'oxyde de graphène, dans un rapport pondéral de l'oligomère et/ou du polymère redox actif et du matériau graphitique de 0,5:1 à 20:1. L'oligomère et/ou le polymère organique de type redox, agissant en tant que matériau actif, forme un complexe avec le matériau graphitique. Des liants connus dans l'art sont utilisés. Le complexe est appliqué à un collecteur de courant nanométrique, et plusieurs de ces compositions peuvent être empilées pour obtenir une cathode.

[0008] L'un des inconvénients du matériau d'électrode susmentionné est que la densité d'énergie est limitée lorsqu'un tel polymère redox est utilisé comme matériau actif. En outre, les polymères redox sous leur forme réduite présentent généralement des résistances élevées. Par conséquent, leur utilisation en tant que matériau actif peut être remise en question, car ces résistances accrues constituent un inconvénient lors de la décharge de cellules de batterie.

Résumé de l'invention

[0009] La présente invention a pour but de surmonter un ou plusieurs des inconvénients susmentionnés. La présente invention vise à fournir un procédé de production d'une cathode pour une cellule de batterie, dans laquelle la cathode a une densité d'énergie suffisamment élevée. Un autre objectif est de fournir un procédé de production de cathodes souples. Un objectif est également de fournir un procédé de production de cathodes qui sont mécaniquement stables.

[0010] La présente invention a également pour but de fournir une cathode pour une cellule de batterie, dans laquelle la cathode présente une excellente densité d'énergie. Un autre objectif est de fournir des cathodes souples, qui sont également mécaniquement stables. Un autre objectif est de fournir une cathode ayant une durée de vie accrue, qui permet des charges et décharges répétées de la cellule de batterie dans laquelle la cathode est utilisée. La présente invention a également pour but de fournir une cellule de batterie comprenant la cathode de l'invention, dans laquelle la cellule de batterie peut résister à davantage de cycles de charge/décharge et à une durée de vie accrue.

[0011] Dans le cadre de la présente divulgation, les termes „matériau actif de cathode“ et „matériau actif“ sont utilisés de manière interchangeable.

[0012] À la lumière de la présente divulgation, les termes „collecteur de courant cathodique“ et „collecteur de courant“ sont utilisés de manière interchangeable.

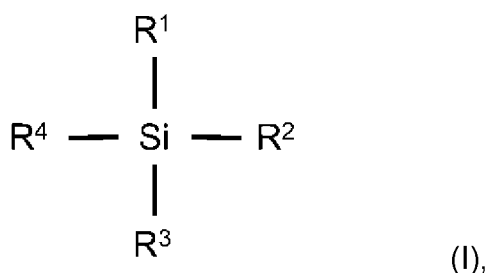
[0013] Selon un premier aspect de la présente divulgation, il est divulgué un procédé de production d'une cathode pour une cellule de batterie selon les revendications annexées.

[0014] Le procédé comprend une étape de prétraitement d'un matériau actif de cathode avec un premier lieu covalent, ce qui permet d'obtenir un matériau actif prétraité.

[0015] Le procédé comprend en outre la mise en réaction du matériau actif prétraité avec un monomère capable de former un polymère redox électriquement conducteur.

[0016] De façon avantageuse, le matériau actif de cathode est à base de vanadium, de nickel et/ou de phosphate. En d'autres termes, le matériau actif de cathode peut comprendre deux composés ou plus, chacun des composés étant à base de vanadium, de nickel ou de phosphate.

[0017] De façon avantageuse, le premier lieu covalent est un silane organofonctionnel. De façon avantageuse, le premier lieu covalent est un silane organofonctionnel selon la formule I:



dans laquelle

R^1 , R^2 et R^3 sont indépendamment un alcoxy en C_{1-6} , un alcoxyalcoxy en C_{1-6} , un alkyle en C_{1-6} , ou un halogène, dans laquelle au plus 2 des R^1 , R^2 et R^3 sont un alkyle en C_{1-6} , et

R^4 est un alcényle en C_{2-6} , un alcynyle en C_{2-6} , un acrylate d'alkyle en C_{1-6} , un méthacrylate d'alkyle en C_{1-6} ou du 3-glycidyloxypropyle.

[0018] De façon avantageuse, au moins l'un de R^1 , R^2 et R^3 est un alcoxy en C_{1-6} ou un alcoxyalcoxy en C_{1-6} . En d'autres termes, le premier lieu covalent est de façon avantageuse un alcoxyasilane organofonctionnel. Lorsqu'un, deux ou trois de R^1 , R^2 et R^3 est/sont un alcoxy en C_{1-6} ou un alcoxyalcoxy en C_{1-6} , le premier lieu covalent est un mono-, di- ou tri-alcoxyasilane organofonctionnel, respectivement.

[0019] De façon avantageuse, le premier lieu covalent est capable de former une liaison covalente entre le matériau actif de cathode et le monomère. De façon avantageuse, la liaison covalente par l'intermédiaire du premier lieu covalent est une liaison -Si-O-.

[0020] De façon avantageuse, le premier lieu covalent se lie au monomère par l'intermédiaire de R^4 , et au matériau actif de cathode par l'intermédiaire d'un ou de plusieurs de R^1 , R^2 et R^3 .

[0021] De façon avantageuse, le monomère est le 3,4-éthylènedioxythiophène (EDOT), le pyrrole, l'aniline ou l'acétylène.

[0022] Lors de la réaction du matériau actif prétraité avec le monomère, un mélange cathodique est obtenu. Le mélange cathodique comprend le monomère lié de manière covalente au matériau actif de cathode par l'intermédiaire du premier lieu covalent.

[0023] De façon avantageuse, le matériau actif prétraité est mis à réagir avec le monomère en présence d'un solvant. En d'autres termes, le mélange cathodique comprend de façon avantageuse un solvant. De façon avantageuse, le solvant comprend de l'eau et/ou un alcool ou se compose essentiellement de ceux-ci. Des exemples non limitatifs d'alcools incluent le méthanol, l'éthanol et l'isopropanol.

[0024] Le procédé comprend également le prétraitement d'un collecteur de courant cathodique avec un deuxième lieu covalent, ce qui permet d'obtenir un collecteur de courant cathodique prétraité.

[0025] Le collecteur de courant cathodique peut être un collecteur de courant cathodique quelconque connu dans l'art, par exemple le collecteur de courant cathodique peut comprendre de l'aluminium ou être essentiellement composé de celui-ci.

[0026] De façon avantageuse, le deuxième lieu covalent est un silane organofonctionnel. De façon avantageuse, le deuxième lieu covalent est un silane organofonctionnel selon la formule 1. Le premier lieu covalent et le deuxième lieu covalent peuvent être identiques ou différents.

[0027] De manière avantageuse, le deuxième lieu covalent est capable de former une liaison covalente entre le collecteur de courant et le monomère. De façon avantageuse, la liaison covalente par l'intermédiaire du deuxième lieu covalent est une liaison -Si-O-.

[0028] De manière avantageuse, le deuxième lieu covalent se lie au monomère par l'intermédiaire de R^4 , et au collecteur de courant par l'intermédiaire d'un ou de plusieurs de R^1 , R^2 et R^3 .

[0029] Le mélange cathodique est ensuite appliqué sur au moins une partie d'une surface du collecteur de courant cathodique prétraité. En d'autres termes, au moins une partie d'une surface du collecteur de courant cathodique prétraité est recouverte du mélange cathodique. Le mélange cathodique peut être appliqué par des moyens connus dans l'art.

[0030] Le collecteur de courant cathodique prétraité comprenant le mélange cathodique est ensuite chauffé de façon à polymériser le monomère en un polymère redox électroniquement conducteur, ce qui permet d'obtenir la cathode.

[0031] Le polymère redox électroniquement conducteur est lié de manière covalente au matériau actif de cathode par l'intermédiaire du premier lieu covalent et au collecteur de courant cathodique par l'intermédiaire du deuxième lieu covalent.

[0032] Lorsque le mélange cathodique comprend un solvant, celui-ci est éliminé de façon avantageuse lors du chauffage du collecteur de courant cathodique prétraité comprenant le mélange cathodique.

[0033] De façon avantageuse, l'étape de chauffage est effectuée à une température comprise entre 30 °C et 200 °C, de préférence entre 50 °C et 150 °C, de manière davantage préférée entre 60 °C et 100 °C. En d'autres termes, le collecteur de courant cathodique prétraité comprenant le mélange cathodique est chauffé à une température comprise entre 30 °C et 200 °C, de préférence entre 50 °C et 150 °C, de manière davantage préférée entre 60 °C et 100 °C.

[0034] De façon avantageuse, le polymère redox électroniquement conducteur comprend, un ou plusieurs d'un polythiophène, d'un polypyrrole, d'une polyaniline ou d'un polyacéthylène.

[0035] Des exemples préférés de polymères redox électroniquement conducteurs comprennent, sans s'y limiter, le poly(3,4-éthylènedioxythiophène) (PEDOT), le PEDOT:sulfonate de polystyrène, ou le trimère EPE, dans lequel E est le 3,4-éthylènedioxythiophène (EDOT) et P le 3,4-propylènedioxythiophène (ProDOT).

[0036] Selon un deuxième aspect de la présente divulgation, il est divulgué une cathode pour une cellule de batterie selon les revendications annexées.

[0037] De façon avantageuse, la cathode est obtenue au moyen de procédés selon le premier aspect de la présente divulgation.

[0038] La cathode comprend un collecteur de courant cathodique, dans lequel un revêtement est présent sur au moins une partie d'une surface du collecteur de courant cathodique. Le revêtement comprend un polymère redox électroniquement conducteur et un matériau actif de cathode.

[0039] Le polymère redox électroniquement conducteur est lié de manière covalente au matériau actif de cathode. La liaison covalente est obtenue par l'intermédiaire d'un premier lieu covalent. En d'autres termes, le premier lieu covalent est lié de manière covalente au polymère redox électroniquement conducteur et au matériau actif de cathode. De façon avantageuse, le premier composé lieu covalent est un silane organofonctionnel. De façon avantageuse, la liaison covalente par l'intermédiaire du premier lieu covalent est une liaison -Si-O-.

[0040] Le polymère redox électroniquement conducteur est lié de manière covalente au collecteur de courant cathodique. La liaison covalente est obtenue par l'intermédiaire d'un deuxième lieu covalent. En d'autres termes, le deuxième lieu covalent est lié de manière covalente au polymère redox électroniquement conducteur et au collecteur de courant cathodique. De façon avantageuse, le deuxième composé lieu covalent est un silane organofonctionnel. De façon avantageuse, la liaison covalente par l'intermédiaire du deuxième lieu covalent est une liaison -Si-O-.

[0041] De façon avantageuse, le polymère redox électroniquement conducteur est tel que décrit ci-dessus.

[0042] De façon avantageuse, le matériau actif de cathode est tel que décrit ci-dessus.

[0043] Selon un troisième aspect de la présente divulgation, il est divulgué une cellule de batterie selon les revendications annexées.

[0044] De façon avantageuse, la cellule de batterie comprend une cathode obtenue selon les procédés du premier aspect de l'invention, ou une cathode selon le deuxième aspect de l'invention.

[0045] De façon avantageuse, la cellule de batterie est une cellule de batterie secondaire.

[0046] De façon avantageuse, la cellule de batterie comprend en outre un électrolyte et une anode. L'électrolyte peut être un électrolyte quelconque connu dans l'art. L'électrolyte peut être un électrolyte liquide ou un électrolyte solide. L'anode peut être une anode quelconque connue dans l'art. En d'autres termes, un avantage de la cathode de la présente invention est qu'elle peut être utilisée avec un électrolyte quelconque et une anode quelconque connus dans l'art, c'est-à-dire qu'elle est polyvalente dans son utilisation dans les cellules de batterie.

[0047] De façon avantageuse, la cellule de batterie est une cellule de batterie lithium-ion ou une cellule de batterie lithium-métal.

[0048] Un avantage des procédés et des cathodes de la présente invention est que la cathode a une composition moins complexe, c'est-à-dire que moins de composés sont nécessaires. En particulier, aucun liant ni aucun composé à base de carbone électroniquement conducteur ne sont nécessaires.

[0049] Un autre avantage est que les cathodes de l'invention sont mécaniquement stables, ce qui les rend robustes et résistantes aux conditions d'utilisation et de manipulation difficiles.

[0050] Un autre avantage est que les cathodes de l'invention sont souples et pliables. Cela permet de mettre en œuvre les cathodes de l'invention, sans s'y limiter, dans des batteries souples.

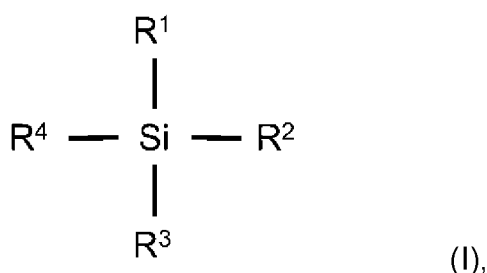
Description des figures

[0051] Des aspects de l'invention vont maintenant être décrits plus en détail en référence aux dessins annexés, dans lesquels les mêmes numéros de référence illustrent les mêmes caractéristiques et dans lesquels :

- la figure 1 représente schématiquement une cathode de la présente invention ;
- la figure 2 montre la tension de cellule en fonction de la charge spécifique par gramme de matériau actif pour une cellule de batterie comprenant une cathode obtenue par les procédés de la présente invention, à la fois pour la charge et la décharge de la cellule de batterie.

Description détaillée de l'invention

[0052] De manière avantageuse, le premier et le deuxième lieu covalent sont indépendamment l'un de l'autre des silanes organofonctionnels selon la formule 1 :



dans laquelle

R^1 , R^2 et R^3 sont indépendamment un alcoxy en C_{1-6} , un alcoxyalcoxy en C_{1-6} , un alkyle en C_{1-6} , ou un halogène, dans laquelle au plus 2 de R^1 , R^2 et R^3 sont un alkyle en C_{1-6} , et

R^4 est un alcényle en C_{2-6} , un alcynyle en C_{2-6} , un acrylate d'alkyle en C_{1-6} , un méthacrylate d'alkyle en C_{1-6} ou du 3-glycidyloxypropyle.

[0053] Lorsqu'un ou plusieurs de R^1 , R^2 et R^3 sont un alcoxy en C_{1-6} , ils sont de préférence et indépendamment les uns des autres un alcoxy en C_{1-3} , de manière davantage préférée un alcoxy en C_{1-2} , c'est-à-dire un méthoxy ($-OCH_3$) ou un éthoxy ($-OC_2H_5$).

[0054] Lorsqu'un ou au plus deux de R^1 , R^2 et R^3 sont un alkyle en C_{1-6} , ils sont de préférence et indépendamment les uns des autres un alkyle en C_{1-3} , de manière davantage préférée un alkyle en C_{1-2} , c'est-à-dire un méthyle ($-CH_3$) ou un éthyle ($-C_2H_5$).

[0055] Lorsqu'un ou plusieurs de R^1 , R^2 et R^3 sont un alcoxyalcoxy en C_{1-6} , ils sont de préférence et indépendamment les uns des autres du 2-méthoxyéthoxy ($-OCH_2CH_2OCH_3$) ou du méthoxyéthoxy ($-OCH_2OCH_2CH_3$).

[0056] Lorsqu'un ou plusieurs de R^1 , R^2 et R^3 sont un halogène, ils sont de préférence et indépendamment les uns des autres du fluor (F), du chlore (Cl), du brome (Br) ou de l'iode (I), de manière davantage préférée Cl.

[0057] Lorsque R^4 est un alcényle en C_{2-6} , R^4 est de préférence un alcényle en C_{2-4} , de manière davantage préférée un alcényle en C_{2-3} , c'est-à-dire un vinyle ($-CH=CH_2$) ou un allyle ($-CH_2CH=CH_2$). Lorsque R^4 est un alcynyle en C_{2-6} , R^4 est de préférence un alcynyle en C_{2-4} , de manière davantage préférée un alcynyle en C_{2-3} , c'est-à-dire $-C\equiv CH$ ou $-CH_2C\equiv CH$.

[0058] Lorsque R^4 est un acrylate d'alkyle en C_{1-6} , R^4 est de préférence un acrylate d'alkyle en C_{1-4} , de manière davantage préférée un acrylate d'alkyle en C_{2-3} , c'est-à-dire un acrylate d'éthyle ou un acrylate de propyle. Lorsque R^4 est un méthacrylate d'alkyle en C_{1-6} , R^4 est de préférence un méthacrylate d'alkyle en C_{1-4} , de manière davantage préférée un méthacrylate d'alkyle en C_{2-3} , c'est-à-dire un méthacrylate d'éthyle ou un méthacrylate de propyle.

[0059] Des exemples préférés de silanes organofonctionnels sont énumérés dans le tableau 1.

Tableau 1 : exemples préférés de silanes organofonctionnels

[0060]

Nom	Numéro CAS	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
(3-glycidyloxypropyl) triméthoxy silane	2530-83-8	-OCH ₃	-OCH ₃	-OCH ₃	3-glycidyloxypropyle
Triméthoxy-(7-octène-1 - yl) silane	52217-57-9	-OCH ₃	-OCH ₃	-OCH ₃	7-octène-1-yl
Triméthoxyvinyl silane	2768-02-7	-OCH ₃	-OCH ₃	-OCH ₃	vinyle
Trichlorovinyl silane	75-94-5	-Cl	-Cl	-Cl	vinyle
Diéthoxy-(3-glycidyloxypropyl) méthyl silane	2897-60-1	-OC ₂ H ₅	-OC ₂ H ₅	-CH ₃	3-glycidyloxypropyle
Diméthoxyméthylvinyl silane	16753-62-1	-OCH ₃	-OCH ₃	-CH ₃	vinyle
Triéthoxyvinyl silane	78-08-0	-OC ₂ H ₅	-OC ₂ H ₅	-OC ₂ H ₅	vinyle
(3-glycidyloxypropyl) diméthoxyméthyl silane	65799-47-5	-OCH ₃	-OCH ₃	-CH ₃	3-glycidyloxypropyle
Acrylate de (triméthoxysilyl) propyle	4369-14-6	-OCH ₃	-OCH ₃	-OCH ₃	acrylate de propyle
Allyltrichlorosilane	107-37-9	-Cl	-Cl	-Cl	allyle
Chlorodiméthylvinyl silane	1719-58-0	-Cl	-CH ₃	-CH ₃	vinyle
Tri-(2-méthoxyéthoxy)vinyl silane	1067-53-4	- OC ₂ H ₅ OCH ₃	- OC ₂ H ₅ OCH ₃	- OC ₂ H ₅ OCH ₃	vinyle

[0061] De façon avantageuse, le polymère redox électriquement conducteur comprend un groupe à activité redox. Des exemples non limitatifs de groupes à activité redox incluent la quinone, le catéchol et l'hydroquinone.

[0062] La figure 1 représente schématiquement une cathode 1 obtenue par les procédés de l'invention. La cathode 1 comprend un collecteur de courant 2 et un revêtement 3 présent sur une surface du collecteur de courant.

[0063] Le revêtement 3 comprend un matériau actif 4, qui est de façon avantageuse à base de vanadium, de nickel et/ou de phosphate.

[0064] Des exemples non limitatifs de matériaux actifs à base de vanadium incluent V₂O₅, V₂O₃, VO, H₃V₅O₇, H₂V₃O₈. Facultativement, le matériau actif à base de vanadium peut comprendre du lithium. Des exemples non limitatifs de matériaux actifs à base de vanadium comprenant du lithium incluent Li_xV₃O₈, dans lequel x est compris entre 1 et 4, Li_yH_{0,5}V₃O₈, dans lequel y est compris entre 0,5 et 4,5, et Li_zV₂O₅, dans lequel z est compris entre 0,1 et 4. Par exemple, le matériau actif peut comprendre deux composés à base de vanadium ou plus, tels qu'un mélange de deux composés ou plus parmi V₂O₅, V₂O₃, VO, H₃V₅O₇, et H₂V₃O₈.

[0065] Des exemples non limitatifs de matériaux actifs à base de nickel incluent l'oxyde de lithium nickel cobalt manganèse (LiNiCoMnO₂, ou NMC), le spinelle de lithium nickel manganèse (LiNi_{0,5}Mn_{1,5}O₄, ou LNMO), et l'oxyde de lithium nickel cobalt aluminium (LiNiCoAlO₂, ou NCA).

[0066] Un exemple de matériau actif à base de phosphate est, sans s'y limiter, le lithium fer phosphate (LiFePO₄, ou LFP).

[0067] Le revêtement 3 comprend également un polymère redox électriquement conducteur 5. De façon avantageuse, le polymère redox électriquement conducteur comprend un ou plusieurs d'un polythiophène, d'un polypyrrole, d'une polyaniline ou d'un polyacéthylène.

[0068] Le matériau actif 4 est lié de manière covalente au polymère redox électriquement conducteur 5 par l'intermédiaire de premières liaisons covalentes 6. La première liaison covalente 6 est réalisée ou obtenue par l'intermédiaire d'un premier lieu covalent. Le premier lieu covalent est de façon avantageuse tel que décrit ci-dessus, et est par exemple un composé du tableau 1. En d'autres termes, le premier lieu covalent est lié de manière covalente à la fois au matériau actif 4 et au polymère redox 5.

[0069] Différentes molécules du matériau actif 4 peuvent être liées les unes aux autres par les premières liaisons covalentes 6 et le polymère redox 5, formant ainsi un réseau tridimensionnel, permettant de construire le revêtement 3, c'est-à-dire permettant d'obtenir un revêtement 3 ayant une certaine épaisseur.

[0070] Le matériau actif 4 est également lié au collecteur de courant 2. Cette liaison est réalisée via le polymère redox 5 qui, comme décrit ci-dessus, est lié de manière covalente au matériau actif 4 via une première liaison covalente 6. Le polymère redox 5 est en outre lié de manière covalente au collecteur de courant 2 via une deuxième liaison covalente 7. La deuxième liaison covalente 7 est réalisée ou obtenue via un deuxième lieu covalent. Le deuxième lieu covalent est de façon avantageuse tel que décrit ci-dessus, et est par exemple un composé du tableau 1. En d'autres termes, le deuxième lieu covalent est lié de manière covalente à la fois au collecteur de courant cathodique 2 et au polymère redox 5.

[0071] Il est généralement admis que les liaisons covalentes sont beaucoup plus solides, dans la plage de plusieurs ordres de grandeur, que d'autres types de liaisons, telles que les liaisons hydrogène. De façon avantageuse, elles sont également beaucoup plus stables. Par conséquent, les liaisons covalentes 6, 7 assurent une connexion solide et stable entre le matériau actif 4 et le collecteur de courant cathodique 2.

[0072] Les inventeurs ont constaté que cette connexion solide et stable permet d'obtenir ou de produire des cathodes mécaniquement stables. Les inventeurs ont constaté que les cathodes sont souples et pliables, et qu'elles peuvent résister à tout travail mécanique ou à toute pression qui leur est appliquée sans subir de dommages mécaniques, tels que des fissures ou des fractures, à la cathode.

[0073] En outre, la liaison covalente entre le matériau actif 4 et le collecteur de courant 2 et la stabilité mécanique qui en résulte permettent de déposer des revêtements plus épais. Un avantage des revêtements plus épais est qu'ils permettent d'obtenir une densité d'énergie plus élevée. Un autre avantage des revêtements plus épais est que l'espace dans une cellule de batterie peut être utilisé de manière optimale.

[0074] De façon avantageuse, le revêtement 2 a une épaisseur comprise entre 10 μm et 200 μm , par exemple entre 20 μm et 175 nm, entre 40 μm et 150 μm , de préférence entre 60 μm et 125 μm , de manière davantage préférée entre 80 μm et 100 μm .

[0075] De façon avantageuse, le polymère redox peut être oxydé et réduit de manière répétée, c'est-à-dire que le polymère redox subit une oxydation réversible et une réduction réversible. Les cellules de batterie comprenant une cathode de l'invention, comprenant un polymère redox, peuvent par conséquent être chargées (oxydation du polymère redox) et déchargées (réduction du polymère) de manière répétée.

[0076] De façon avantageuse, lors de la réduction du polymère redox, sa résistance électrique augmente, ce qui le rend plus isolant électriquement. Cela permet de protéger le matériau actif par l'intermédiaire de l'isolation électrique, ce que l'on appelle la protection micro-locale.

[0077] De façon avantageuse, le polymère redox électriquement conducteur a un potentiel de décharge qui est supérieur au potentiel redox du matériau actif mais inférieur à la fenêtre de potentiel redox utilisable du matériau actif. Un tel potentiel de décharge empêche la cellule de batterie d'entrer dans un état de décharge profonde. Il est connu que lorsqu'une cellule de batterie entre dans un tel état de décharge profonde, des changements structuraux irréversibles de la cathode peuvent se produire. Il en résulte un dispositif de sécurité intrinsèque dans la cellule de batterie car le matériau de cathode peut dégager de l'oxygène et une réaction violente avec l'électrolyte liquide peut se produire, donnant lieu à un incendie.

[0078] Par conséquent, les cellules de batterie de l'invention, comprenant une cathode 1 de l'invention, sont intrinsèquement plus sûres par rapport aux cellules de batterie classiques ayant les mêmes électrolyte et anode, mais une cathode disponible dans le commerce.

Exemples

Exemple 1 : préparation d'une cathode de l'invention

[0079] Une solution de 1 % de γ -méthacryloxypropyltriméthoxysilane (numéro CAS 2530-85-0) dans de l'eau a été préparée à une valeur de pH comprise entre 3,5 et 4,5 (première solution).

[0080] La première solution a été appliquée sur un substrat d'aluminium servant de collecteur de courant cathodique à raison de 10 $\mu\text{l}/\text{cm}^2$, puis séchée pendant 2 heures à une température comprise entre 110 °C et 120 °C, ce qui a permis d'obtenir de l'aluminium prétraité (c'est-à-dire un collecteur de courant cathodique prétraité).

[0081] Une deuxième solution a été préparée par ajout de 10 g de V_2O_5 comme matériau actif à 10 ml d'eau. Le mélange a été réalisé pour obtenir une deuxième solution homogène. 1,5 ml de la première solution a ensuite été ajouté à la deuxième solution. Le mélange ainsi obtenu a ensuite été séché pendant 2 heures à une température comprise entre 110 °C et 120 °C, ce qui a permis d'obtenir le V_2O_5 prétraité (c'est-à-dire le matériau actif prétraité). Ensuite, 10 g du matériau actif prétraité ont été ajoutés à 10 ml d'eau pour former une troisième solution.

[0082] Une quatrième solution a été préparée par ajout de 0,1 g d'EDOT (2,3-dihydrothiéno[3,4-b]-1,4-dioxine) comme monomère, 0,1 g de Li p-toluènesulfonate et 1 g de polyéthylèneglycol à 10 ml d'eau.

[0083] La quatrième solution a ensuite été ajoutée à la troisième solution, ce qui a permis d'obtenir une cinquième solution, qui a été mélangée pour obtenir un mélange homogène. La cinquième solution mélangée de manière homogène a ensuite été appliquée sur l'aluminium prétraité, puis séchée pendant 2 heures à une température comprise entre 80 °C et 100 °C. Au cours de cette étape de séchage, le monomère EDOT a été polymérisé en polymère PEDOT.

Exemple 2 : cellule de batterie comprenant la cathode de l'invention

[0084] Une cellule de batterie comprenant la cathode de l'exemple 1 a été préparée. Une feuille de lithium sur une feuille de lithium a été utilisée comme anode. L'électrolyte était un électrolyte liquide de bis(fluorosulfonyl)imide de lithium 2M (LiFSI) dans du diméthyléther (DME).

[0085] La cellule de batterie a été chargée et déchargée à 0,2 mA/cm² et le potentiel (la tension) de cellule a été mesuré à température ambiante en fonction de la charge spécifique par gramme de matériau actif V₂O₅. La figure 2 montre les résultats obtenus pour la charge (10) et la décharge (11), qui sont conformes aux attentes et indiquent un très bon comportement de la cellule de batterie, et donc de la cathode de la présente invention.

Nomenclature

[0086]

- 1 cathode
- 2 collecteur de courant cathodique
- 3 revêtement
- 4 matériau actif de cathode
- 5 polymère redox électroniquement conducteur
- 6 liaison covalente par l'intermédiaire d'un premier lieu covalent
- 7 liaison covalente par l'intermédiaire d'un deuxième lieu covalent
- 10 profil de charge
- 11 profil de décharge

Revendications

1. Procédé de production d'une cathode (1) pour une cellule de batterie, le procédé comprenant les étapes suivantes :
 - le prétraitement d'un matériau actif de cathode (4) avec un premier lieu covalent, ce qui permet d'obtenir un matériau actif prétraité,
 - la mise en réaction du matériau actif prétraité avec un monomère capable de former un polymère redox électroniquement conducteur (5) en présence d'un solvant, ce qui permet d'obtenir un mélange cathodique comprenant le monomère lié de manière covalente au matériau actif de cathode par l'intermédiaire du premier lieu covalent (6),
 - le prétraitement d'un collecteur de courant cathodique (2) avec un deuxième lieu covalent, ce qui permet d'obtenir un collecteur de courant cathodique prétraité,
 - l'application du mélange cathodique sur au moins une partie d'une surface du collecteur de courant cathodique prétraité,
 - le chauffage du collecteur de courant cathodique prétraité comprenant le mélange cathodique à une température comprise entre 50 °C et 150 °C, ce qui permet d'éliminer le solvant, de polymériser le monomère en un polymère redox électroniquement conducteur (5) et d'obtenir la cathode (1),
 caractérisé en ce que le polymère redox électroniquement conducteur (5) est lié de manière covalente au matériau actif de cathode (4) par l'intermédiaire du premier lieu covalent (6) et au collecteur de courant cathodique (2) par l'intermédiaire du deuxième lieu covalent (7).
2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel le matériau actif de cathode (4) est à base de vanadium, de nickel et/ou de phosphate.
3. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le solvant comprend de l'eau et/ou un alcool.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le chauffage est effectué à une température comprise entre 60 °C et 100 °C.
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le polymère redox électroniquement conducteur (5) comprend un ou plusieurs d'un polythiophène, d'un polypyrrole, d'une polyaniline ou d'un polyacéthylène.
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le polymère redox électroniquement conducteur (5) est le poly(3,4-éthylènedioxythiophène) (PEDOT), le PEDOT:sulfonate de polystyrène, ou le trimère EPE, dans lequel E est le 3,4-éthylènedioxythiophène (EDOT) et P le 3,4-propylènedioxythiophène (ProDOT).

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le premier et/ou le deuxième lieu covalent est un silane organofonctionnel, et dans lequel la liaison covalente par l'intermédiaire du premier lieu covalent (6) et/ou par l'intermédiaire du deuxième lieu covalent (7) est une liaison -Si-O-.
8. Procédé selon la revendication 7, dans lequel le silane organofonctionnel est un alcoxysilane organofonctionnel.
9. Cathode (1) pour une cellule de batterie comprenant un collecteur de courant cathodique (2), dans laquelle un revêtement (3) est présent sur au moins une partie d'une surface du collecteur de courant cathodique (2), dans laquelle le revêtement (3) comprend un polymère redox électroniquement conducteur (5) et un matériau actif de cathode (4), caractérisée en ce que le polymère redox électroniquement conducteur (5) est lié de manière covalente au matériau actif de cathode (4) par l'intermédiaire d'un premier lieu covalent (6) et au collecteur de courant cathodique (2) par l'intermédiaire d'un deuxième lieu covalent (7).
10. Cathode selon la revendication 9, dans laquelle le premier et/ou le deuxième composé lieu covalent est un silane organofonctionnel, et dans laquelle la liaison covalente par l'intermédiaire du premier lieu covalent (6) et/ou par l'intermédiaire du deuxième lieu covalent (7) est une liaison covalente -Si-O-.
11. Cathode selon la revendication 9 ou la revendication 10, dans laquelle le polymère redox électroniquement conducteur (5) comprend un ou plusieurs d'un polythiophène, d'un polypyrrole, d'une polyaniline ou d'un polyacéthylène.
12. Cathode selon l'une quelconque des revendications 9 à 11, dans laquelle le polymère redox électroniquement conducteur (5) est le poly(3,4-éthylènedioxythiophène) (PEDOT), le PEDOT:sulfonate de polystyrène, ou le trimère EPE, dans lequel E est le 3,4-éthylènedioxythiophène (EDOT) et P le 3,4-propylènedioxythiophène (ProDOT).
13. Cathode selon l'une des revendications 9 à 12, dans laquelle le matériau actif de cathode (4) est à base de vanadium, de nickel et/ou de phosphate.
14. Cellule de batterie comprenant une cathode (1) obtenue selon le procédé de l'une quelconque des revendications 1 à 8, ou comprenant une cathode (1) selon l'une quelconque des revendications 9 à 13.
15. Cellule de batterie selon la revendication 14, dans lequel la cellule de batterie est une cellule de batterie secondaire.

Fig. 1

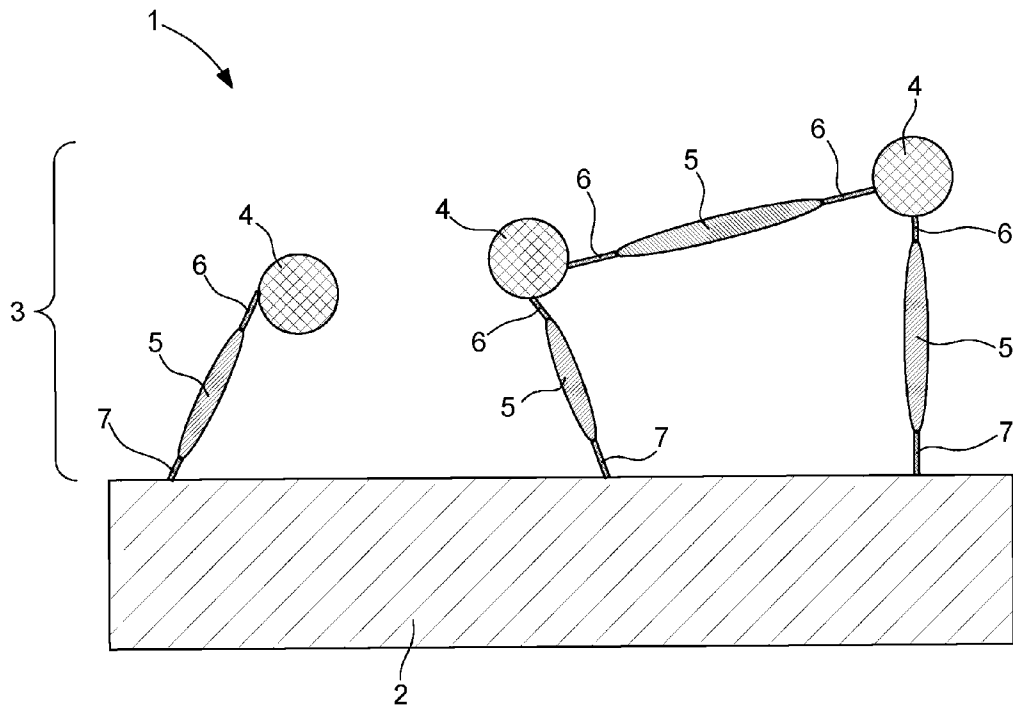


Fig. 2

