



(22) Date de dépôt/Filing Date: 2003/01/30

(41) Mise à la disp. pub./Open to Public Insp.: 2004/07/30

(51) Cl.Int.⁷/Int.Cl.⁷ H01M 6/04, H01M 10/28, H01M 10/26,
H01M 10/04, H01M 4/26, H01M 10/24

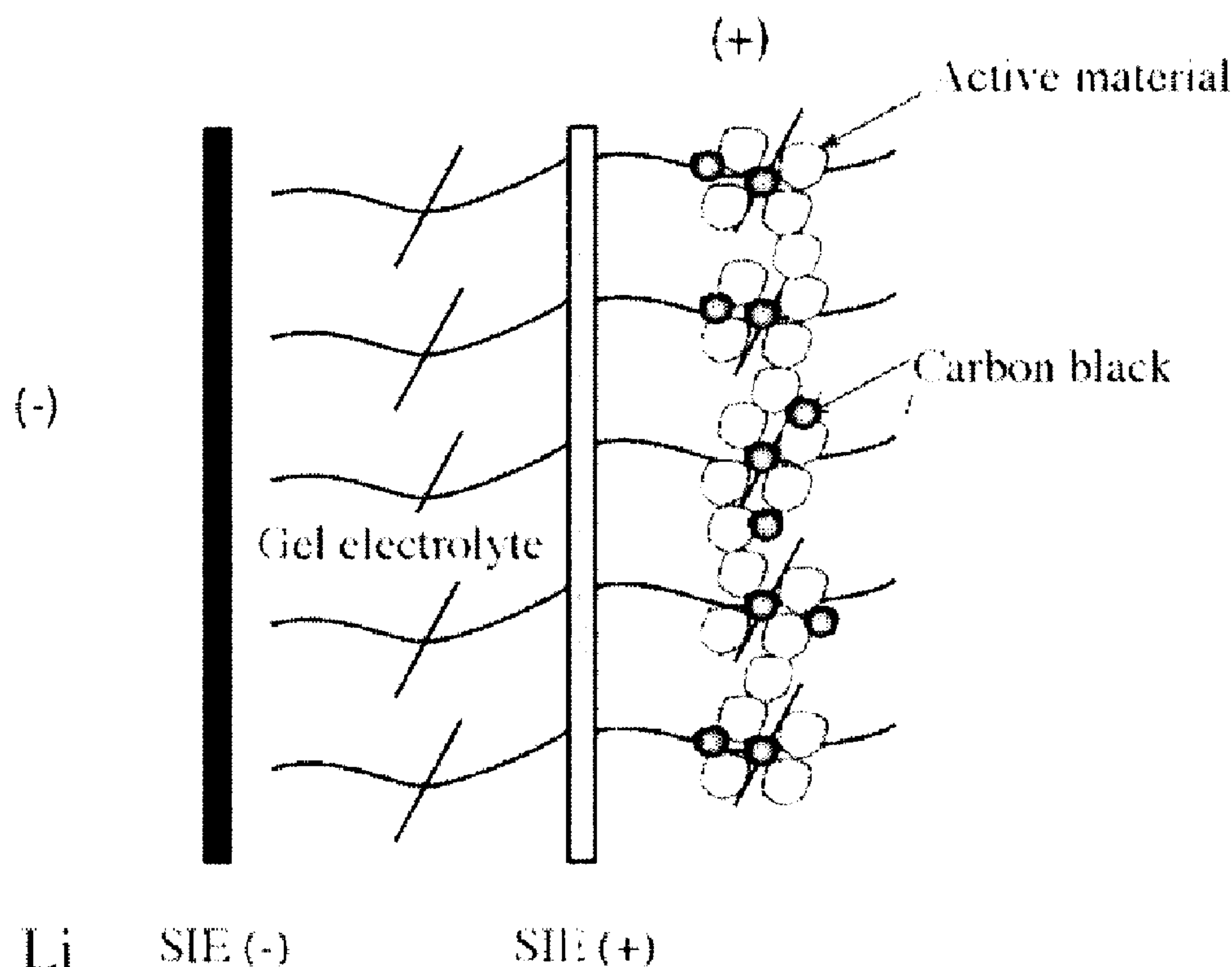
(71) Demandeur/Applicant:
HYDRO-QUEBEC, CA

(72) Inventeurs/Inventors:
ZAGHIB, KARIM, CA;
PERRIER, MICHEL, CA;
GUERFI, ABDELBAST, CA;
DUPUIS, ELISABETH, CA;
CHAREST, PATRICK, CA

(74) Agent: OGILVY RENAULT

(54) Titre : COMPOSITION ELECTROLYTIQUE ET ELECTROLYTE, GENERATEURS LES CONTENANT ET OPERANT
SANS FORMATION DE DENDRITE LORS DU CYCLAGE

(54) Title: ELECTROLYTE COMPOSITION AND ELECTROLYTE, AND GENERATORS CONTAINING THEM AND
OPERATING WITHOUT DENDRITE FORMATION DURING THEIR LIFE CYCLE



(57) Abrégé/Abstract:

Compositions électrolytiques comportant au moins une matrice polymère et au moins un électrolyte liquide, ladite électrolyte liquide comprend au moins un solvant et au moins un sel de lithium. Ces compositions électrolytiques sont avantageusement utilisées pour préparer des batteries dans lesquelles l'électrolyte polymère est sous forme d'un gel et opérant à une température comprise entre -20 et 60 °C, sans formation de dendrite de lithium pendant le cyclage de la batterie, ce qui assure une longue durée de vie.

ABRÉGÉ DESCRIPTIF

5 Compositions électrolytiques comportant au moins une matrice polymère et au moins un électrolyte liquide, ladite électrolyte liquide comprend au moins un solvant et au moins un sel de lithium. Ces compositions électrolytiques sont avantageusement utilisées pour préparer des batteries dans lesquelles l'électrolyte polymère est sous forme d'un gel et opérant à une température comprise entre -20 et 60 °C, sans formation de dendrite de lithium pendant le cyclage de la batterie, ce qui assure une longue durée de vie.

COMPOSITION ÉLECTROLYTIQUE ET ÉLECTROLYTE, GÉNÉRATEURS LES CONTENANT ET OPÉRANT SANS FORMATION DE DENDRITE LORS DU CYCLAGE

5 DOMAINE DE L'INVENTION

La présente invention est relative à une composition électrolytique comportant au moins une matrice polymère et au moins un électrolyte liquide, ledit électrolyte liquide comprend au moins un solvant et au moins un sel de lithium.

10

La présente invention concerne également les électrolytes susceptibles d'être obtenus sous différentes formes physiques à partir des compositions électrolytiques de l'invention.

15 Un autre objet de la présente invention est constitué par les générateurs, de préférence par les batteries rechargeables comportant au moins une composition électrolytique et/ou au moins un électrolyte selon l'invention. Ces générateurs présentent notamment une excellente stabilité au cyclage, même dans des conditions défavorables d'utilisation.

20

ART ANTÉRIEUR

Le lithium métallique est utilisé dans les batteries primaires à base de MnO_2 comme
25 cathode, ces batteries sont connues pour leurs applications dans le domaine de l'électronique, par exemple dans les montres (back up de mémoire). À cause de la formation de dendrite de lithium, ces batteries ne sont pas rechargeables. Ce phénomène est causé par l'électrolyte liquide utilisé dans cette technologie. La technologie ACEP développée par Hydro-Québec utilisant un polymère sec a résolu le
30 problème de formation de dendrite, toutefois, le fonctionnement normal de cette technologie reste à des températures $> 60^\circ\text{C}$.

Il existait donc un besoin pour des systèmes électrochimiques dépourvus des inconvénients de ceux de l'art antérieur.

- 5 Il existait également un besoin pour des systèmes électrochimiques utilisables et stables même dans des conditions d'utilisation inhabituelles telles que des basses températures.

RÉSUMÉ DE L'INVENTION

10

Des compositions électrolytiques et des électrolytes obtenus à partir de compositions électrolytiques, contenant au moins une matrice polymère et au moins un électrolyte liquide à base d'un sel de lithium, sont utilisés dans des systèmes électrochimiques à haute performance.

15

Les systèmes électrochimiques ainsi obtenus, en particulier les batteries rechargeables de type lithium métallique, utilisent l'électrolyte polymère opèreat sans formation notable de dendrites à la surface totale de l'électrode.

BRÈVE DESCRIPTION DES FIGURES

La Figure 1 : représente la formation du film de passivation SEI (Solid Electrolyte Interface) à la surface du lithium et de la cathode

- 25 La Figure 2 : représente un mode de réalisation pour un procédé de fabrication de batterie au lithium selon l'invention. Le lithium métallique peut être utilisé avec ou sans collecteur de courant.

La Figure 3 : représente la stabilité de l'interface lithium métal avec le polymère gel.

La Figure 4 : représente les décharges à haut régime d'une batterie lithium métal par comparaison avec une batterie lithium-ion contenant le même polymère gel.

Description de modes préférentiels de l'invention

10

La préparation du polymère et le procédé de réticulation du polymère utilisé comme électrolyte dans une batterie utilisant une anode à base de lithium métallique sont ci-après décrits. La technologie associée à ce nouveau type de batteries est fonctionnelle à basse température, en particulier de – 20 à 60° C.

15

La description de l'invention se fait suivant la séquence:

1. préparation de la composition électrolytique;
2. réticulation de la composition électrolytique;
- 20 3. effet de la source de réticulation;
4. effet des additifs sur l'élimination des dendrites; et
5. réticulation *in situ* du polymère lors du montage final de la batterie.

1 - Préparation de la composition électrolytique

25

Cette composition est préparée à l'aide d'au moins une matrice polymère et d'au moins un électrolyte qui fait augmenter la conductivité ionique avec assistance d'au moins un sel ou d'au moins un mélange de sels tel que:

30

- LiTFSI ou LiFSI;
- un mélange de LiTFSI + LiFSI; ou

- $\text{LiBF}_4 + \text{LiTFSI}$.

Le choix de l'électrolyte liquide est très important, son rôle est de former de façon intime un gel chimique et physique, l'électrolyte liquide présente avantageusement les
5 caractéristiques suivantes:

- une bonne conductivité à basse température (BT);
- un point d'ébullition élevé;
- la formation d'un film de passivation sur le lithium métallique, stable à haute densité de courant;
- 10 • une faible tension de vapeur; et
- une fenêtre électrochimique de 0 à 5 Volts.

Quelques compositions électrolytes liquides avantageusement utilisées dans le cadre cette invention sont la GAMMA-BL, le PC, l'EC ou leurs mélanges avec au moins un
15 polymère réticulable.

Ce polymère réticulable est de préférence un polymère à quatre branches ayant préférentiellement des terminaisons hybrides, plus préférentiellement encore des terminaisons hybrides acrylates (de préférence méthacrylate) et alkoxy (de préférence
20 alkoxy avec de 1 à 8 atomes de carbone, plus préférentiellement encore méthoxy ou éthoxy), ou encore vinyl, une branche au moins dudit polymère à quatre branches (et de préférence au moins deux branches) étant susceptible(s) de donner lieu à une réticulation et il est de préférence associé à:

25 - au moins un composant choisi dans les familles suivantes :

- des poly(vinylidènefluoride), aussi appelés (PVDF), de formule chimique $(\text{CH}_2-\text{CF}_2)_n$, avec n variant de préférence entre 150 et 415.000, de préférence tels que n est voisin de 2.300, préférentiellement ceux ayant un poids
30 moléculaire moyen compris entre 10.000 et 1 million, plus

préférentiellement encore ceux ayant un poids moléculaire moyen compris entre 100.000 et 250.000, de façon encore plus intéressante n est supérieur à 1500 et inférieur à 4.000;

- 5 - des copolymères poly(vinylidène fluoro-co-hexafluoropropène), de formule $[(CH_2-CF_2)_x(CF_2-CF(CF_3))_{1-x}]_n$ aussi appelés (PVDF-HFP), avec n variant de 150 à 15.000, de préférence n varie de 1500 à 4.000, plus préférentiellement encore n est voisin de 2.300 et x varie de préférence entre 0,92 et 0,85, préférentiellement ceux ayant un poids moléculaire moyen compris entre 10.000 et 1 million, plus préférentiellement encore ceux ayant un poids moléculaire moyen compris entre 100.000 et 250.000;
- 10 - des poly(tetrafluoroéthylène), aussi appelés (PTFE), de formule chimique $(CF_2-CF_2)_n$, avec n variant de 5 à 20.000, de préférence n variant de 50 à 10.000, préférentiellement ceux ayant un poids moléculaire moyen compris entre 500 et 5 millions, plus préférentiellement encore ceux ayant un poids moléculaire moyen compris entre 5.000 et 1.000.000, de préférence d'environ 200.000;
- 15 - des poly(éthylène-co-propylène-co-5-méthylène-2-norbornène) ou des copolymères éthylène propylène-diène, aussi appelés EPDM, préférentiellement ceux ayant un poids moléculaire moyen compris entre 10.000 et 250.000, de préférence compris entre 20.000 et 100.000;
- 20 - des polyols, de préférence des polyols tels que :
 - 25 - l'alcool polyvinylique avec un poids moléculaire moyen qui est de préférence compris entre 50.000 et 1 million, ou une cellulose, de préférence d'un poids moléculaire moyen compris entre 5.000 et 250.000 dont une partie des groupements OH est remplacée par des
 - 30

groupements OCH_3 , OC_2H_5 , OCH_2OH , $\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH}$,
 $\text{OC}(=\text{O})\text{CH}_3$, ou $\text{OC}(=\text{O})\text{C}_2\text{H}_5$, et/ou

- 5 - les produits de condensation de l'oxyde d'éthylène, de préférence ceux
 ayant un poids moléculaire moyen compris entre 1.000 et 5.000, de
 préférence pur ou en mélange avec de l'oxyde de propylène sur du
 glycérol ou du triméthylolpropane, et éventuellement réticulés par un di
 ou tri-isocyanate de formule $(\text{O}=\text{C}=\text{N})_x\text{-R}$ avec $2 < x < 4$ et R représentant
 un groupement aryl ou alkyl assurant la polyfonctionnalité avec le
 10 groupe $(\text{O}=\text{C}=\text{N})_x$;
- 15 - des poly(méthylmétacrylate) aussi appelés (PMMA), de formule $[(\text{CH}_2\text{-}$
 $\text{C}(\text{CH}_3)/(\text{CO}_2\text{CH}_3)]_n$, avec n variant de préférence entre 100 et 10.000, plus
 préférentiellement encore n variant de 500 à 5.000, préférentiellement ceux
 ayant un poids moléculaire moyen compris entre 10.000 et 1 million, de
 préférence ceux ayant un poids moléculaire moyen compris entre 50.000 et
 500.000;
- 20 - des poly(acrylonitrile), aussi appelés (PAN), de formule chimique $[\text{CH}_2\text{-}$
 $\text{CH}(\text{CN})]_n$ avec n variant de 150 à 18.800, plus préférentiellement encore n
 variant de 300 à 4.000, préférentiellement ceux ayant un poids moléculaire
 moyen compris entre 10.000 et 1 million, plus préférentiellement encore
 ceux ayant un poids moléculaire moyen compris entre 20.000 et 200.000;
- 25 - $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$; et
- 30 - nano TiO_2 enrobé ou non d'une matière organique qui est de préférence
 compatible (c'est à dire stable et/ou ne générant aucune réaction secondaire
 parasite), avec un ou plusieurs des polymères définis dans les colonnes 1 et
 2 du brevet US-A-6.190.804), la matière inorganique étant

préférentiellement choisie dans le groupe constitué par au moins un polyol et/ou par un copolymère polyéthyle-polyoxyde d'éthylène et/ou d'une matière inorganique qui est de préférence SiO_2 et/ou Al_2O_3 .

5 Les critères préférentiels de la matrice polymère sont:

- une faible pression vapeur;
- une compatibilité avec l'électrolyte liquide;
- une compatibilité avec les additifs de type céramique, verre, inorganique et/ou
10 organique;
- une bonne conductivité une fois mélangée avec le gel et l'électrolyte liquide; et
- une large fenêtre électrochimique de fonctionnement de 0 à 5 Volts.

Le rapport électrolyte liquide / polymère varie en poids de 95/5 à 5/95, la quantité de
15 l'initiateur représentent de 100 à 5.000 ppm, de préférence de 500 à 1.500 ppm d'initiateur.

La conductivité ionique varie en fonction du rapport électrolyte liquide / polymère, la
sécurité de la batterie est aussi en fonction de ce rapport.

20

2 - Réticulation de la composition électrolyte

Cette procédure est particulièrement importante pour l'obtention d'un électrolyte ayant
une très bonne tenue mécanique, ce qui assure une très bonne interface entre le lithium
25 et l'électrolyte.

À cet effet, différentes méthodes de réticulation ont été utilisées. Un des aspects les
plus importants dans la méthode retenue est le choix de la température de réticulation
qui est strictement inférieure à la température d'extrusion du lithium. La température
30 ambiante de réticulation est de préférence la même que la température de

fonctionnement du procédé de laminage du lithium dans le but de ne pas endommager le film de passivation du lithium.

Dans le cas où le lithium métal est juste extrudé, la polymérisation est effectuée à la même température d'extrusion.

Les 4 procédés suivants sont avantageusement utilisés pour réaliser la réticulation:

- a) un faisceau d'électron;
- b) l'UV;
- c) l'IR (sources optique conversion en thermique); et
- d) l'exposition à une source thermique (source non optique).

Les deux derniers procédés (c,d) sont les plus avantageux. Ces procédés de réticulation peuvent être appliqués au polymère réticulable dans les étapes de préparation de la composition électrolytique ou peuvent se faire *in situ* après la fabrication de la batterie.

De façon surprenante, la réticulation donne un pouvoir physique et mécanique au séparateur (électrolyte). On empêche aussi le lithium de former des dendrites lors du cyclage de la batterie et en particulier sur la surface fragile constituée par les joints de grain à la surface du lithium métallique.

3 - Effet de la source de la réticulation

25

Les caractéristiques des sources de réticulation mentionnées dans le paragraphe 2 sont préférentiellement:

- a) Pour un faisceau électron Ebeam

30

Le séparateur d'électrolyte est formé de membrane de polymère réticulable, la gamme de dose de réticulation est de 5 Mrad à 20 Mrad, de préférence d'environ 5 Mrad. L'électrolyte liquide est introduit dans la membrane de polymère en imbibant la matrice polymère dans ce liquide. La conductivité ionique est assurée par le mélange polymère électrolyte liquide. Dans ce cas, nous n'avons pas besoin de séparateur comme PP ou PE ou leur mélange. La membrane polymère joue le rôle de séparateur et d'électrolyte en même temps.

b) Réticulation par UV

10

La mise en œuvre de ce procédé est similaire à celle décrite au point 3 a) précédent, à la différence près que l'on ajoute en plus 10.000 à 50.000 ppm de photo initiateur (1%-5% en poids/polymère) dans le polymère pour assurer la réticulation, le mouillage de l'électrolyte liquide du polymère est similaire à celui réalisé dans la partie 3 a). La source de l'irradiation de l'UV est en contact direct avec le polymère.

15

c) Réticulation par IR (électrolyte gel dans la membrane poreuse)

20

Cette technique peut s'appliquer directement ou indirectement sur le polymère pour sa réticulation. Ce n'est pas le cas pour la partie 3 a) et 3 b). Le procédé de fabrication de l'électrolyte est obtenu après un mélange intime du polymère avec l'électrolyte liquide et l'initiateur. Ce mélange est alors injecté dans la partie poreuse du séparateur PP ou PE. La réticulation est assurée par une lampe IR opérant à une température comprise entre 25 et 80°Celcius, de préférence pendant 24 heures ou bien à 80°C pendant une heure, de préférence à 25°C. Dans le cas de la réticulation indirecte, l'injection du mélange (polymère, électrolyte liquide, initiateur) se fait lors de la fabrication de la batterie. Dans ce cas, l'électrolyte occupe également l'espace poreux (porosité) de la cathode et le joint de grain du lithium. Ce type de réticulation est assuré

25

30

en maintenant la batterie sous pression afin d'obtenir une très bonne interface entre le lithium, l'électrolyte et l'électrolyte/cathode.

d) Réticulation thermique

5

Ce procédé de réticulation est équivalent à celui de la partie 3 c) à la différence que la source de chaleur n'est pas optique.

4. Effet des additifs sur l'élimination des dendrites

10

L'utilisation combinée de la source de réticulation et d'additifs de type TiO_2 , Al_2O_3 ou SiO_2 assure une bonne tenue mécanique sur la surface du lithium pour éviter toute formation de dendrite du lithium en particulier lors de cyclage à haute densité de courant.

15

La réticulation par IR ou thermique en présence de TiO_2 , Al_2O_3 ou SiO_2 est introduite dans le procédé de fabrication de l'électrolyte à basse température. Les expériences réalisées ont mis de façon surprenante en évidence, le rôle important de ces additifs, ils sont susceptibles d'augmenter la tenue mécanique de l'électrolyte gel en soudant les interfaces lithium électrolyte gel et cathode/électrolyte gel. Le deuxième point est qu'il assure une bonne sécurité de la batterie en particulier lors d'une surcharge.

20

Par ailleurs d'autres paramètres influençant favorablement la conductivité de l'électrolyte et la résistante interfaciale de la batterie au lithium ont été mis en évidence.

25

Parmi ces paramètres qui permettent d'obtenir en même temps une très bonne conductivité de l'électrolyte gel et une résistance interfaciale basse, on peut signaler la nature du sel et sa concentration, la nature de l'électrolyte liquide et sa proportion dans le gel.

30

À noter également que la conductivité ionique du gel dépend de la nature du sel et de sa concentration, de l'électrolyte liquide et du rapport polymère/électrolyte liquide.

La concentration du sel est choisie de préférence entre 1 et 2 Moles et le sel est
 5 préférentiellement dissout dans le solvant γ -BL, ou γ -BL+ EC ou γ -BL+ PC, le meilleur pourcentage polymère/liquide est 10/90 % en poids. Une faible résistance interfaciale est obtenue avec γ -BL et une forte résistance interfaciale est obtenue avec γ -BL + PC, de plus la relation suivante est vérifiée pour les résistances interfaciales γ -BL < γ -BL + EC < γ -BL + PC.

10

La résistance interfaciale demeure faible, lors du stockage à long terme de la batterie au lithium, à la température ambiante, cette résistance d'interface est obtenue avec la séquence décroissante suivante γ -BL < γ -BL + PC < γ -BL + EC, (γ -BL) représente la plus faible valeur et (γ -BL+ EC) représente la plus forte valeur.

15

Procédé de réticulation et fabrication de la batterie.

Les Figures 1 et 2 montrent le procédé de fabrication de la batterie au lithium par polymérisation *in situ* soit par lampe infrarouge (optique) ou thermique.

20

Les exemples ci-après présentés sont donnés à titre purement illustratif, et ne sauraient être interprétés comme constituant une quelconque limitation de l'objet revendiqué.

Exemple 1 - Batterie avec lithium métal et gel - Gel (E-BEAM – faisceau 25 d'électrons)

La fabrication de la cathode est réalisée à partir de LiFePO_4 et de noir de carbone mélangé avec le liant polyvinylidène fluoré (PVDF) (Kruha : KF-1700) dans un ratio massique 87:3 :10 dans le solvant n-méthyl pyrrolidone. Ce mélange est appliqué sur
 30 un collecteur d'aluminium par la méthode Doctor Blade™. L'électrode ainsi obtenue est séchée sous vide à 120°C pendant 24 heures.

L'électrolyte polymère de type ERM-1 ELEXCEL (4 branches) de DKS lot 8K1201 est aussi préparée par Doctor Blade™ puis réticulé à l'aide d'Electron-beam. La cathode et le séparateur polymère sont d'abord imbibés dans le mélange de solvant 1,5 Moles de LiBF₄ dans EC/GBL (1 :3). Le lithium métal est utilisé comme anode et monté face à la cathode et séparé par le film de polymère. Ainsi une pile électrochimique, de 4 cm² de surface, est obtenue.

La batterie est cyclée entre 2,5 et 4,0 Volts, à un régime de C/3. La Figure 3 montre le résultat de cyclage de la pile qui conserve une bonne stabilité de l'interface de lithium avec le polymère après 60 cycles.

Exemple 2 : configuration gel : batterie avec lithium métal comparée à une batterie Li-ion – Gel (Thermique)

15

A) batterie lithium métal

La cathode est préparée de la même façon que dans l'exemple 1. L'anode est préparée à partir d'un graphite naturel sphérique mélangé avec le liant polyvinylidène fluoré (PVDF) (Kruha : KF-1700) et la n-méthyl pyrrolidone dans un ratio massique 90:10. Ce mélange est appliqué sur un collecteur de cuivre par la méthode du Doctor Blade™. L'électrode de graphite ainsi obtenue est séchée sous vide à 120°C pendant 24 heures.

L'électrolyte polymère est préparée à partir du mélange ERM-1 ELEXCEL (4 branches) de DKS lot 8K1201 avec 1,5 Moles de LiBF₄ dans EC/GBL (1 :3) de Tomiyama, dans lequel on ajoute 1000 ppm d'un thermoinitiateur Perkadox 16 d'Akzo Nobel.

La fabrication de l'anode est réalisée à l'aide d'un feuillard de lithium métallique de 40 µm d'épaisseur laminé sur un feuillard de cuivre métallique. Les prises de contacts est réalisé par ultrason (UL TRAWELD, AmTech Modèle 2000B).

- 5 L'assemblage technologique de la batterie est réalisé par empilement des films anode Celgard® et cathode suivant la séquence anode//celgard//cathode. Cette configuration est mise dans un sachet métal plastique et scellée. L'électrolyte polymère est injecté dans la cellule, puis un second scellage suit. La batterie est mise dans l'étuve à 25°C pendant 48 heures pour une réticulation adéquate, ainsi le gel est formé in-situ et la
10 batterie A est obtenue.

B) batterie Li-ion

- Une seconde batterie (B) est montée de la même façon en remplaçant l'anode de
15 lithium par une anode à base du graphite. L'anode est préparée par mélange du graphite sphérique avec le liant polyvinylidène fluoré (PVDF) (Kruha : KF-1700) et la n-méthyl pyrrolidone dans un ratio massique 90:10. Ce mélange est appliqué sur un collecteur de cuivre par la méthode du Doctor Blade™. L'électrode de graphite ainsi obtenue est séchée sous vide à 120 °C pendant 24 heures

20

La validation électrochimique est basée sur le test ragone qui consiste à une série de cycles à différent régimes de décharge. La figure 4 correspondant à une comparaison des batteries A et B.

- 25 Les résultats obtenus montrent clairement que la capacité rechargeable atteinte est plus élevée pour la configuration avec lithium métal (batterie A). Ceci est associé à une meilleure stabilité de l'interface gel avec le lithium métal.

- Bien que la présente invention ait été décrite à l'aide de mises en œuvre spécifiques, il
30 est entendu que plusieurs variations et modifications peuvent se greffer aux dites

mises en œuvre, et la présente demande vise à couvrir de telles modifications, usages ou adaptations de la présente invention suivant, en général, les principes de l'invention et incluant toute variation de la présente description qui deviendra connue ou conventionnelle dans le champ d'activité dans lequel se retrouve la présente invention,

5 et qui peut s'appliquer aux éléments essentiels mentionnés ci-haut, en accord avec la portée des revendications suivantes.

Revendications

1. Composition électrolytique comportant au moins une matrice polymère et au moins un électrolyte liquide, ladite électrolyte liquide comprend au moins un solvant et au moins un sel de lithium.
5
2. Composition électrolytique comportant au moins un additif de nature organique et/ou inorganique susceptible d'améliorer les caractéristiques mécaniques (telles que la tenue mécanique du séparateur entre les électrodes) et/ou la sécurité des systèmes électrochimiques dans lesquels la composition électrolytique est présente de préférence sous une forme au moins partiellement réticulée.
10
3. Composition électrolytique selon la revendication 1 ou 2, dans laquelle la matrice polymère est constituée par un polymère réticulable, de préférence par un polymère réticulable à quatre branches, plus préférentiellement encore par un polyéther.
15
4. Composition électrolytique selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 dans laquelle la matrice polymère représente entre 1 et 95 %, préférentiellement encore entre 5 et 50 %, plus préférentiellement encore environ 10 % en poids de la composition électrolytique.
20
5. Composition électrolytique selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans laquelle le sel de lithium représente de 0.5 à 25 % en Moles, de préférence de 1 à 20 % en Moles du mélange, plus préférentiellement encore environ 1.5 % en Moles du mélange solvant/sel de lithium.
25
6. Composition électrolytique selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans laquelle le solvant est de type γ -BL (gamma-butyrolactone), TESA
30

(tetrasulfonoamine), PC (carbonate de propylène), EC (carbonate d'éthylène) ou est un mélange de ces derniers.

- 5 7. Composition électrolytrique selon la revendication 6, dans laquelle le solvant est un mélange d'au moins deux solvants choisis dans le groupe constitué par la γ -BL (gamma-butyrolactone), la TESA (tetrasulfonoamine), le PC (carbonate de propylène) et le EC (carbonate d'éthylène).
- 10 8. Composition selon la revendication 6 ou 7, dans lequel le solvant est un mélange choisi dans le groupe constitué par γ -BL + EC + PC, γ -BL + EC, γ -BL + PC, TESA + PC et γ -BL + TESA + PC + EC.
- 15 9. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, dans laquelle le sel de lithium est de type LiBF_4 , LiPF_6 , LiTFSI , LiBETI , LiFSI ou est un mélange de ces derniers.
- 20 10. Composition selon la revendication 9, dans laquelle le sel de lithium est constitué de LiTFSI et/ou de LiFSI .
- 25 11. Procédé de préparation d'un électrolyte à partir d'au moins une composition électrolytique selon l'une quelconque des revendications 1 à 10.
- 30 12. Procédé de préparation d'un électrolyte selon la revendication 11 par réticulation d'au moins une partie du ou des polymère(s) réticulable(s) présent(s) dans ladite composition électrolytique, la réticulation étant mise en œuvre avant et/ou après mélange du ou des polymère(s) réticulable(s) avec l'électrolyte liquide, avec ou sans auxiliaires de réticulation.
13. Procédé de préparation d'un électrolyte selon la revendication 12, dans lequel la réticulation est conduite en présence d'un agent réticulant, choisi de

préférence dans le groupe constitué par les peroxycarbonates (Benzoyl Peroxyde, composés Azo).

- 5 **14.** Procédé de préparation d'un électrolyte selon l'une quelconque des revendications 11 à 13, dans lequel la réticulation est réalisée à une température comprise entre 20 et 90 °C, de préférence entre 45 et 80 ° C, plus préférentiellement encore à température ambiante.
- 10 **15.** Procédé de préparation d'un électrolyte selon l'une quelconque des revendication 12 ou 14, dans lequel la réticulation est réalisée pendant une durée qui est comprise entre 72 heures et 15 minutes, préférentiellement comprise entre 1 et 48 heures, plus préférentiellement d'environ 24 heures.
- 15 **16.** Procédé de préparation d'un électrolyte selon l'une quelconque des revendications 12 à 15, dans lequel la réticulation est réalisée par mise en œuvre de Ebeam, UV, rayonnement IR ou thermique, ou le mélange de ces techniques.
- 20 **17.** Procédé de préparation d'un électrolyte selon la revendication 16, dans lequel la source de réticulation est l'IR ou thermique.
- 18.** Procédé de préparation d'un électrolyte selon la revendication 16, dans laquelle la réticulation est réalisée par EBeam et sans agent de réticulation.
- 25 **19.** Procédé de préparation d'un électrolyte selon la revendication 16 réalisé en présence d'un thermo-initiateur choisi de préférence dans le groupe constitué par les peroxycarbonates (Benzoyl Peroxyde, composés Azo).
- 30 **20.** Électrolyte obtenu ou susceptible d'être obtenu par un des procédés selon l'une quelconque des revendications 11 à 19.

21. Générateur électrochimique, de préférence batterie comportant au moins une composition électrolytique selon l'une quelconque des revendications 1 à 10 et/ou au moins un électrolyte selon la revendication 20.

5

22. Générateur, de préférence batterie selon la revendication 21, opérant à une température comprise de préférence entre - 20 et 60 °C, plus préférentiellement encore à température ambiante et substantiellement sans formation de dendrite de lithium lors du cyclage du générateur.

10

23. Batterie selon la revendication 21 ou 22 rechargeable au lithium métallique utilisant un électrolyte polymère gel et opérant avec formation, après 100 cyclages, de moins de 1% en surface de dendrites par rapport à la surface totale de l'électrode lithium métallique présente dans la batterie rechargeable.

15

24. Batterie selon la revendication 23, opérant avec formation, après 200 cyclages, de moins de 1% en surface de dendrites par rapport à la surface totale de l'électrode lithium métallique.

20

25. Batterie selon l'une quelconque des revendications 21 à 24, comportant au moins 2 films.

25

26. Batterie selon la revendication 25, comportant au moins 3 films, un premier film qui constitue l'électrode positive, un film de lithium métallique comme électrode négative, un troisième film comme séparateur entre l'électrode négative et l'électrode positive, de préférence de type PE (polyéthylène) et/ou PP(polypropylène) et un film constitutif de la cathode de préférence de LiFePO_4 , LiCoO_2 , LiNiO_2 , $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$.

27. Batterie selon la revendication 26, dans laquelle l'anode est un film de lithium métallique et/ou d'un mélange d'alliage intermétallique riche en lithium, de préférence un film de lithium obtenu par laminage avec formation, au cours du laminage, d'une couche de passivation sur le film de lithium.

5

28. Batterie selon la revendication 26, dans laquelle l'anode est un film de lithium métallique et/ou d'un mélange d'alliage intermétallique riche en lithium, de préférence un film de lithium obtenu par extrusion avec formation, au cours de l'extrusion d'une couche de passivation sur le film de lithium.

10

29. Batterie selon la revendication 27, dans laquelle le laminage du film de lithium est réalisé à une température égale ou proche de celle du laminage.

30. Batterie selon la revendication 28, dans laquelle l'extrusion du film de lithium est réalisée à une température égale ou proche de celle du laminage.

15

31. Batterie selon l'une des revendications 21 à 30, dans laquelle la cathode est de type LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiFePO_4 , $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$.

20

32. Batterie selon la revendication 31, dans laquelle la cathode opère entre 1,5 et 5 Volts.

33. Batterie selon l'une quelconque des revendications 21 à 32, dans laquelle, la réticulation de la partie réticulable de l'électrolyte est réalisée après le montage de la batterie.

25

34. Batterie selon la revendication 33 dans laquelle la réticulation est de type IR ou thermique et elle est réalisée de préférence en exerçant une pression, de préférence au moyen de poids, de gaz ...), sur les parois externes et/ou sur les interfaces internes en vue d'améliorer la soudure des interfaces internes.

30

35. Batterie selon la revendication 34, dans laquelle la pression de la batterie varie de 0,1 PSI à 75 PSI, de préférence varie entre 0,5 et 10 PSI.

5 36. Batterie selon la revendication 35, dans laquelle, la réticulation par IR est thermique et permet d'obtenir un film de passivation stable sur le lithium en particulier lors du cyclage de la batterie.

10 37. Batterie selon l'une quelconque des revendications 18 à 36 dans laquelle l'électrolyte polymère est sous forme d'un gel et opérant à une température comprise entre - 20 et 60 °C, de préférence à température ambiante, sans formation de dendrite de lithium pendant le cyclage de la batterie et assure une longue durée de vie.

Brevet 1

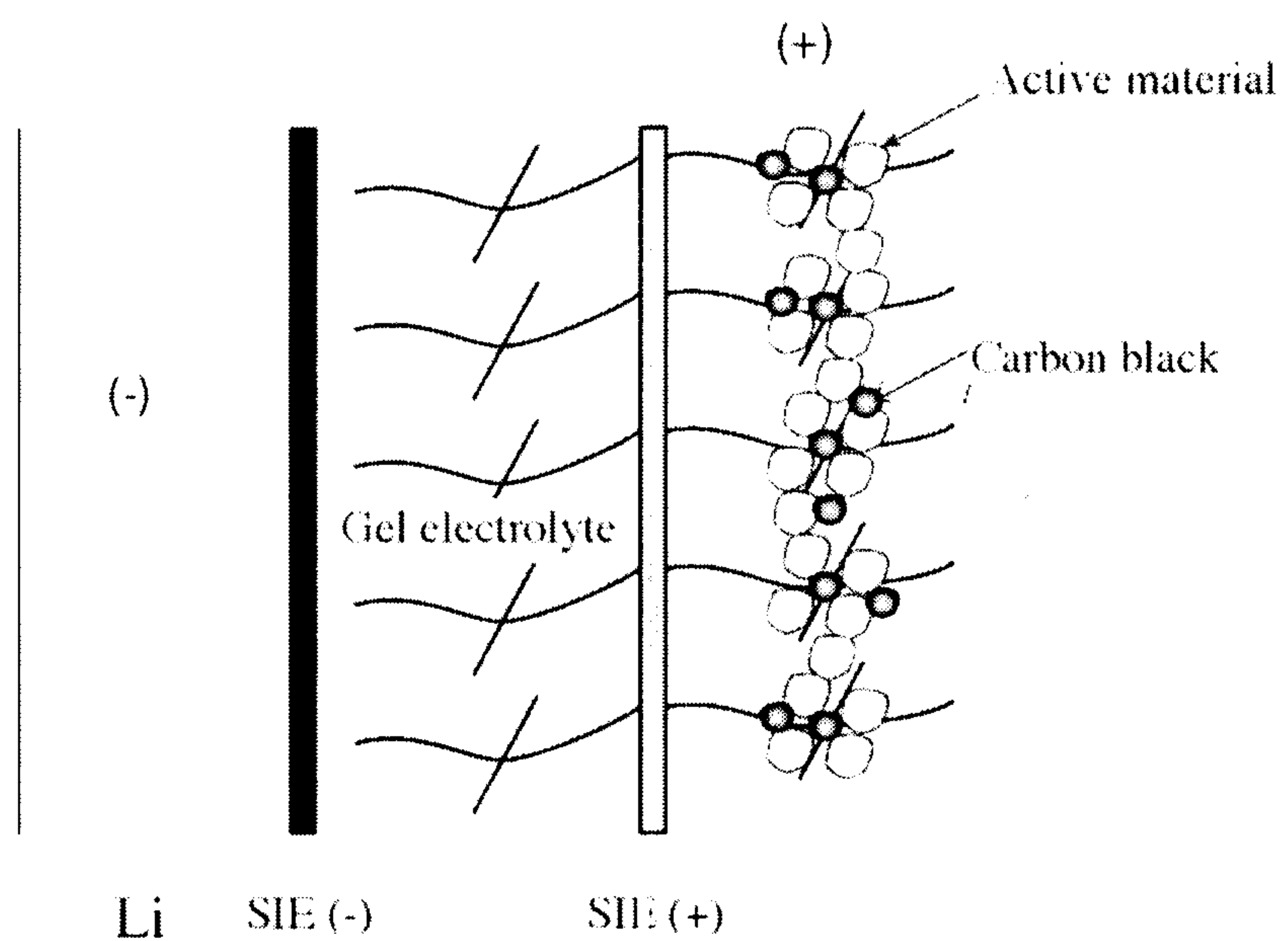


Figure 1

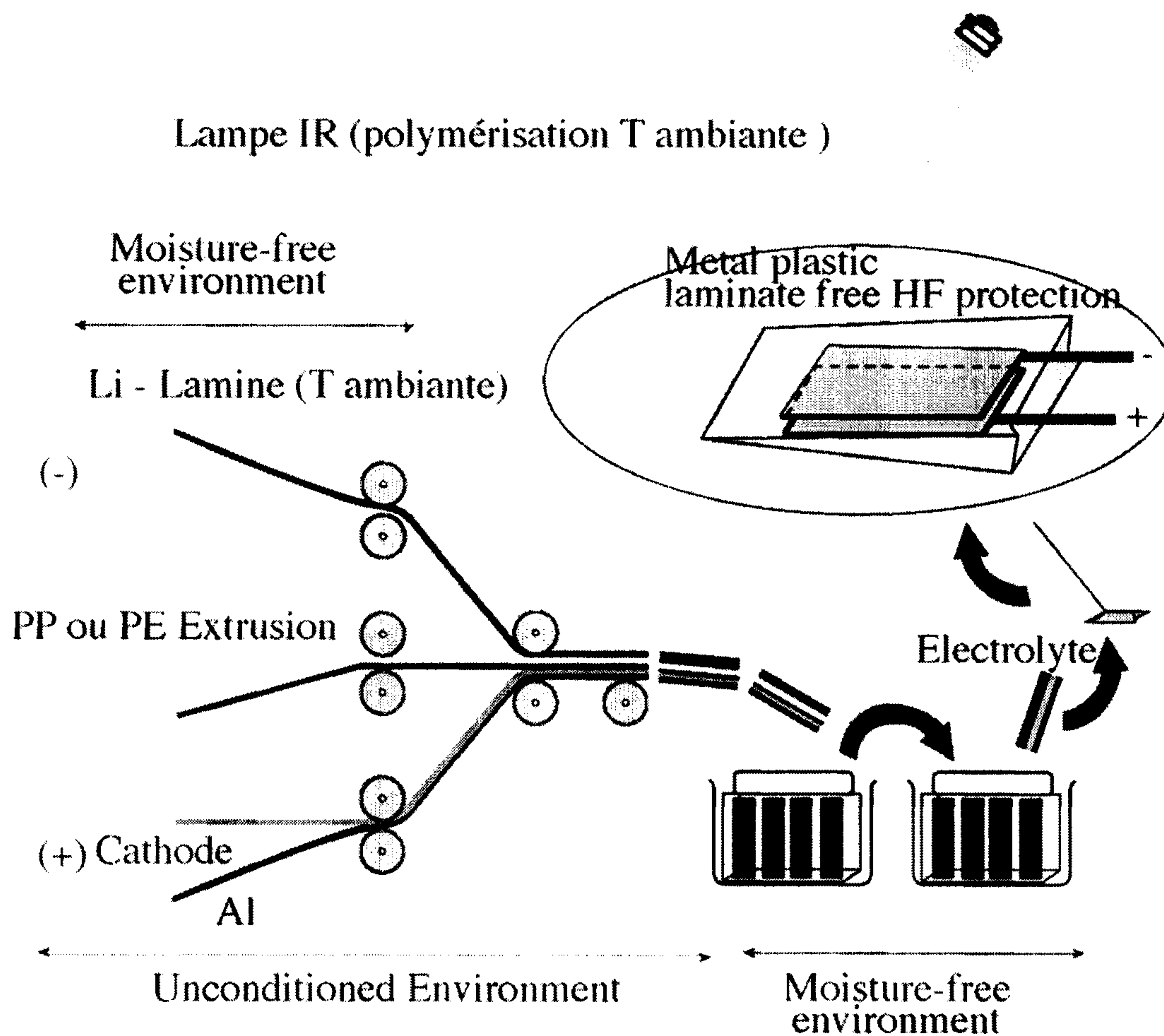


Figure 2: Procédé de fabrication de batterie au Lithium pour BT

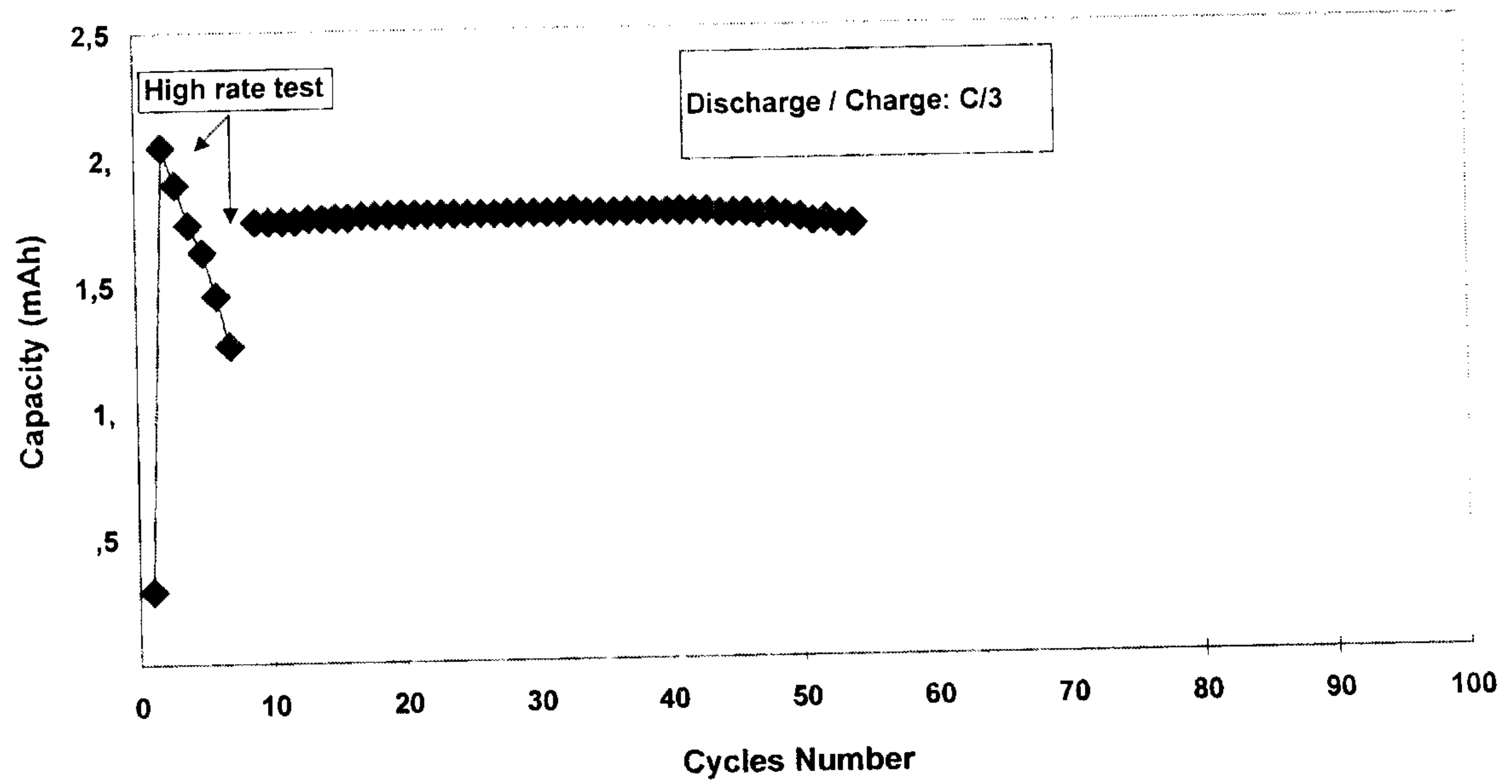


Fig. 3

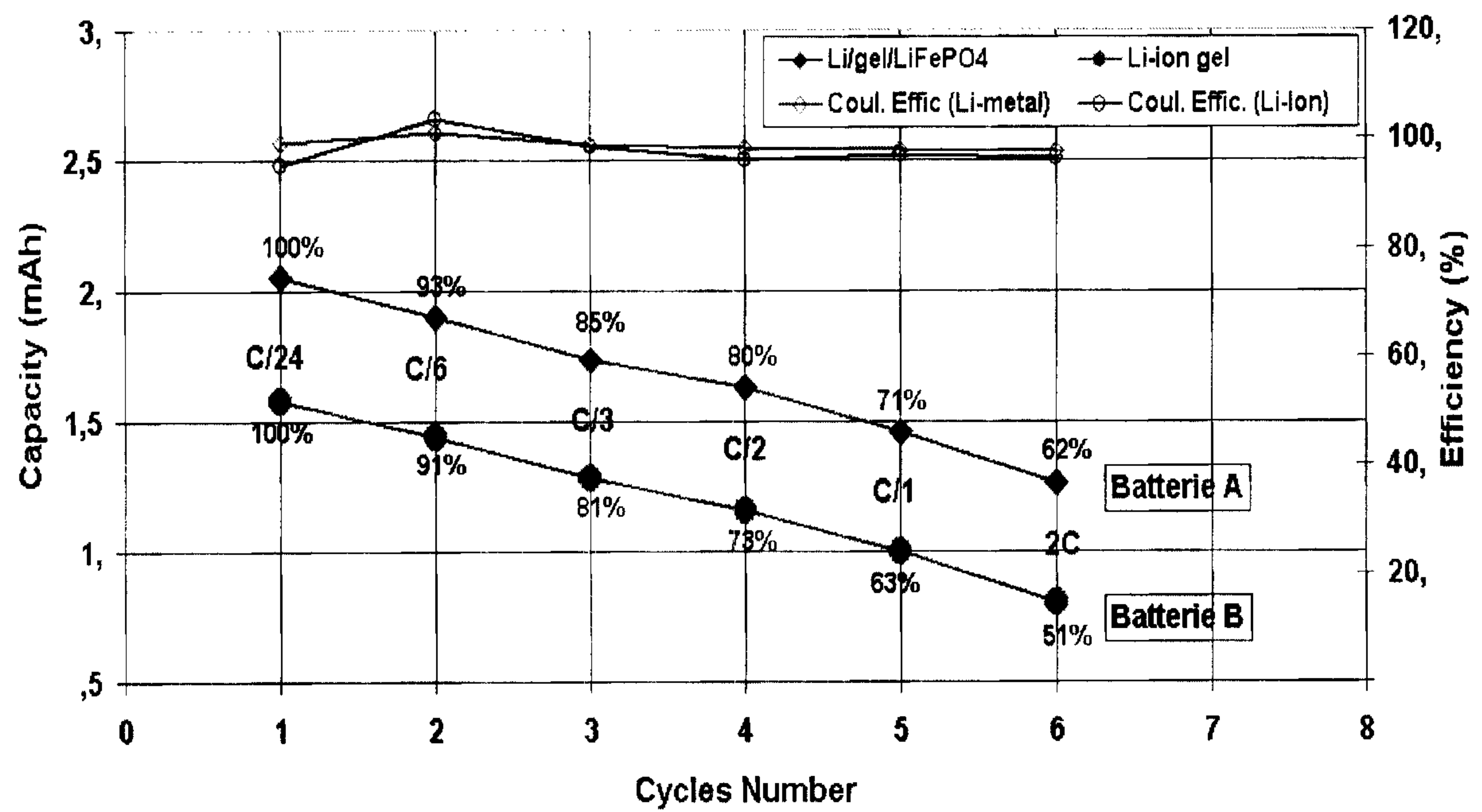


Fig. 4

