

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
—  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
—  
COURBEVOIE  
—

①1 N° de publication : **3 131 453**  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)  
②1 N° d'enregistrement national : **21 14514**  
⑤1 Int Cl<sup>8</sup> : **H 01 M 4/587 (2022.01), H 01 M 4/139**

⑫

## BREVET D'INVENTION

B1

⑤4 Matériau actif d'électrode.

②2 Date de dépôt : 24.12.21.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public  
de la demande : 30.06.23 Bulletin 23/26.

④5 Date de la mise à disposition du public du  
brevet d'invention : 12.04.24 Bulletin 24/15.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche :

*Se reporter à la fin du présent fascicule*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

⑦1 Demandeur(s) : SAFRAN Société anonyme —FR,  
ASSOCIATION POUR LA RECHERCHE ET LE  
DEVELOPPEMENT DES METHODES ET PROCESSUS  
INDUSTRIELS - ARMINES ASSOCIATION LOI DE 1901 FR,  
UNIVERSITE CLERMONT AUVERGNE Etablissement public  
national à caractère scientifique culturel et professionnel FR,  
ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE PARIS  
Etablissement public à caractère scientifique, culturel et  
professionnel FR, CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE Etablissement public national à caractère  
administratif FR et CLERMONT AUVERGNE INP  
Etablissement public national scientifique, culturel et  
professionnel — FR.

⑦2 Inventeur(s) : BOISARD Aurélie, PARAKKULAM  
RAMASWAMY Aravind, BERTHON FABRY Sandrine,  
HATIM Oumaima et GUERIN Katia Véronique Arlette.

⑦3 Titulaire(s) : SAFRAN (SA), ASSOCIATION POUR LA  
RECHERCHE ET LE DEVELOPPEMENT DES METHODES ET  
PROCESSUS INDUSTRIELS - ARMINES ASSOCIATION LOI DE  
1901, UNIVERSITE CLERMONT AUVERGNE (EPSCP), ECOLE  
NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE PARIS (EPSCP),  
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE (EPA),  
CLERMONT AUVERGNE INP (EPSCP).

⑦4 Mandataire(s) : CABINET BEAU DE LOMENIE.

FR 3 131 453 - B1



## Description

### Titre de l'invention : Matériau actif d'électrode

#### Domaine technique

[0001] L'invention concerne le domaine des électrodes pour accumulateurs et plus précisément les matériaux constitutifs de telles électrodes.

#### Technique antérieure

[0002] Les accumulateurs lithium-ion ont permis une amélioration des performances en termes de densité d'énergie et de durée de vie par rapport aux autres accumulateurs, notamment Ni-MH et Ni-Cd. Néanmoins, il reste des marges de progrès pour cette technologie, en particulier sur la densité d'énergie, mais aussi en matière de durée de vie, de sûreté et de coût.

[0003] Si ce sont les électrodes positives qui sont limitantes en ce qui concerne la densité d'énergie, qu'elle soit massique ou volumique la forte recherche dans ce domaine nécessite le développement en parallèle de nouveaux matériaux pour les électrodes négatives. Actuellement, le graphite est majoritairement utilisé au sein des électrodes négatives. Ce matériau qui allie une excellente réversibilité, cyclabilité, conductivité et une bonne disponibilité des matières premières a longtemps été vu comme le matériau idéal d'électrode. Toutefois, le graphite est un matériau d'électrode dit d'insertion, l'ion lithium va venir s'insérer et se désinsérer entre les feuillets de graphite. Cette propriété lui confère une bonne stabilité au cyclage, mais peut présenter une densité d'énergie insuffisante vis-à-vis des nouveaux systèmes électriques émergents, notamment dans le domaine de l'aéronautique. De plus, son potentiel d'oxydoréduction proche du lithium peut, à de fortes densités de courant, engendrer la formation de dendrites de lithium pouvant provoquer des courts circuits internes.

[0004] Les matériaux d'électrode de type alliages, par exemple à base de silicium, d'antimoine, d'étain, ou de bismuth sont de bons candidats pour remplacer le graphite en raison de leurs capacités théoriques massiques élevées (994 mAh.g<sup>-1</sup> pour l'étain, et 4200 mAh.g<sup>-1</sup> pour le silicium en comparaison avec 372 mAh.g<sup>-1</sup> du graphite). Cependant l'utilisation de ces matériaux est limitée par de nombreux verrous technologiques. Ils présentent notamment un changement de volume important lors des cycles de charge/décharge, ce qui génère des contraintes internes pouvant entraîner la délamination de l'électrode, la perte de percolation et la mort prématurée de l'accumulateur. De plus, les particules métalliques vont avoir tendance à coalescer en amas inactifs au fur et à mesure des cycles ayant pour conséquence une diminution de la capacité.

[0005] En outre, il est observé une interface entre l'électrode et l'électrolyte, appelée « SEI »

pour l'acronyme anglais « solid electrolyte interface ». Cette interface constituée d'oxydes, de fluorures et de carbonates principalement, va consommer une partie des ions lithium pour se former lors du premier cycle. Si elle est stable, elle jouera le rôle de barrière de diffusion pour les solvants de l'électrolyte, évitant leur intercalation destructrice dans le matériau et favorisera la diffusion exclusive des ions  $\text{Li}^+$  permettant d'améliorer la durée de vie de l'accumulateur. Dans les électrodes à base de matériaux d'alliages, les forts changements de volume vont entraîner l'instabilité de l'interface entre l'électrode et l'électrolyte et donc une consommation d'électrons supplémentaires non seulement au premier cycle, mais aussi aux cycles suivants diminuant en conséquence la durée de vie de l'accumulateur.

[0006] Il demeure donc un besoin d'un matériau d'électrode négative qui réponde à ces problématiques, c'est-à-dire qui présente une densité d'énergie supérieure à celle du graphite et une tenue en cyclage meilleure que celle du silicium.

### **Exposé de l'invention**

[0007] L'invention vise précisément à répondre à ce besoin.

[0008] Elle propose pour cela un matériau actif d'électrode comprenant une pluralité de particules d'un matériau comprenant du carbone, du silicium et de l'oxygène de formule générale  $\text{SiO}_x\text{C}_y$ ,  $x$  étant strictement positif et inférieur ou égal à 2,0,  $y$  étant strictement positif et inférieur ou égal à 20, du fluor étant greffé sur lesdites particules, la pluralité de particules formant un réseau tridimensionnel poreux, le matériau actif comprenant en outre des fibres de carbone présentes dans la porosité du réseau tridimensionnel poreux et supportant les particules.

[0009] L'utilisation du silicium en tant que matériau actif permet d'atteindre des performances très supérieures à celles que permettent d'atteindre des électrodes en graphite de l'art antérieur.

[0010] En outre, chacun des matériaux constituant le matériau d'électrode apporte des caractéristiques particulières importantes pour l'obtention d'un matériau actif d'électrode dont les propriétés sont supérieures aux matériaux de l'art antérieur.

[0011] Le carbone des particules permet d'éviter la coalescence du silicium qui, en l'absence du carbone, a tendance à former des amas qui consomment une partie du matériau actif d'électrode. En outre, le carbone permet d'apporter une certaine conductivité au matériau.

[0012] Les fibres de carbone présentes dans la porosité du réseau formé par les particules assurent une meilleure résistance mécanique au matériau d'électrode qui souffre moins des cycles d'expansions/contractions lors de l'insertion/désinsertion de l'espèce active.

[0013] La présence de fluor assure une meilleure stabilité pour la SEI et permet par conséquent une conservation des performances électrochimiques au cours d'un grand

nombre de cycles. Par ailleurs, la présence de fluor apporte d'autres avantages : l'amélioration de la conductivité électrique du  $\text{SiO}_x$  et l'amélioration de la dispersion des particules permettant ainsi de limiter le phénomène de coalescence. Enfin, le fluor permet de nettoyer la surface des particules des groupements oxygénés pouvant s'y trouver.

- [0014] La structure du matériau actif et en particulier sa constitution en tant que particules supportées par les fibres de carbone dans le réseau poreux assure que le matériau actif soit directement utilisable en tant que matériau d'électrode. C'est-à-dire qu'il n'est pas nécessaire d'y ajouter un liant, un collecteur de courant et/ou un agent conducteur électronique supplémentaire, comme cela est le cas des matériaux d'électrode de l'art antérieur. En outre, il n'est pas nécessaire d'enduire le matériau d'électrode sur un matériau rigide, car ce dernier est suffisamment rigide pour être introduit directement dans un accumulateur en tant qu'électrode. Il en résulte un procédé de préparation d'une électrode simplifié, et une densité de puissance et d'énergie encore améliorées, puisqu'il n'est alors pas nécessaire d'ajouter de matière électro-chimiquement inactive comme le liant polymère, l'agent conducteur et le collecteur de courant.
- [0015] Dans un mode de réalisation, le matériau actif peut être utilisé dans un accumulateur avec un électrolyte solide en lieu et place de l'électrolyte liquide conventionnel utilisé dans les accumulateurs Li-Ion.
- [0016] L'utilisation d'un électrolyte solide permet d'éviter l'utilisation de solvants organiques inflammables et améliore ainsi la sécurité des accumulateurs. Il permet en outre de diminuer les réactions parasites et ainsi d'augmenter la cyclabilité des accumulateurs. Egalement, il permet une amélioration de la densité de performances, car toutes les espèces de l'électrolyte solide sont efficaces, là où le solvant d'un électrolyte liquide représente un important volume électriquement inactif.
- [0017] Dans un mode de réalisation, la teneur massique en fibres de carbone est inférieure ou égale à 10 %, par exemple comprise entre 1,5 % et 3,5 % et de préférence égale à 2,5 % par rapport au poids total du matériau actif d'électrode.
- [0018] Cette quantité de fibres de carbone présente un optimum avec d'une part une quantité suffisante de fibres pour que la conductivité électrique soit améliorée, et d'autre part une quantité suffisamment faible de fibres pour assurer que le matériau d'électrode comprenne un maximum du matériau  $\text{SiO}_x\text{C}_y$  responsable des propriétés électro-chimiques du matériau d'électrode.
- [0019] Dans un mode de réalisation, le rapport atomique entre le fluor et le silicium du matériau des particules est inférieur ou égal à 10%.
- [0020] Ce rapport atomique traduit le fait que la fluoration a eu lieu préférentiellement en surface des particules composant le matériau  $\text{C-SiO}_x\text{C}_y$  qui est l'endroit favorisé thermodynamiquement. Ainsi, le fluor n'est sensiblement pas présent sur les fibres de

carbone et cela ne nuit pas à la conductivité du matériau de l'électrode.

- [0021] Dans un mode de réalisation, les fibres de carbone peuvent être creuses ou pleines, et peuvent avoir une longueur inférieure ou égale à 1000  $\mu\text{m}$ , par exemple comprise entre 100  $\mu\text{m}$  et 500  $\mu\text{m}$ .
- [0022] Dans un mode de réalisation, les particules du matériau  $\text{SiO}_x\text{C}_y$  ont une taille moyenne comprise entre 100 nm et 600 nm.
- [0023] La taille des particules s'entend comme la plus grande dimension des particules et la moyenne est la valeur aussi dite D50 qui caractérise la taille statistique à la moitié de la population.
- [0024] Selon un autre de ses aspects, l'invention concerne également un procédé de fabrication d'un matériau actif d'électrode décrit ci-dessus, comprenant au moins les étapes suivantes :
- [0025] – l'obtention d'un mélange comprenant un sol précurseur du matériau des particules, ainsi que des fibres d'un précurseur de carbone ou de carbone ;
- la gélification du sol pour obtenir un gel dans lequel sont présentes les fibres du précurseur de carbone ou de carbone ;
- le séchage du gel ;
- la pyrolyse du gel séché afin d'obtenir un matériau pyrolysé ; et
- la fluoration du matériau pyrolysé obtenu pour obtenir le matériau actif d'électrode.
- [0026] Le procédé permet d'obtenir simplement un matériau actif d'électrode ayant les avantages décrits précédemment. En particulier, le matériau obtenu est directement utilisable en tant que matériau d'électrode sans besoin d'ajout de matière supplémentaire ou d'usinage, à la différence des matériaux d'électrode de l'art antérieur.
- [0027] L'utilisation d'un sol précurseur du matériau des particules permet d'apporter les éléments constitutifs du matériau et de les mélanger intimement, de manière à obtenir un matériau de formule générale  $\text{SiO}_x\text{C}_y$ , sous forme d'un réseau tridimensionnel poreux de particules.
- [0028] Par exemple, le sol précurseur du matériau des particules peut comprendre une pluralité de constituants dont le mélange permet la proportion souhaitée de chacun des éléments permettant d'atteindre la composition souhaitée pour le matériau  $\text{SiO}_x\text{C}_y$ , avec x étant strictement positif et inférieur ou égal à 2,0, y étant strictement positif et inférieur ou égal à 20.
- [0029] Dans un mode de réalisation, le sol précurseur du matériau peut comprendre un phénol ou polyphénol, un aldéhyde et un ou plusieurs précurseurs d'oxyde de silicium comprenant ou non un ou plusieurs groupes amine.
- [0030] Dans un mode de réalisation, le sol précurseur du matériau peut comprendre un mélange de résorcinol, de formaldéhyde, de 3-aminopropyltriéthoxysilane (APTES) et

du tétraéthoxysilane (TEOS).

- [0031] Dans les modes de réalisation où aucun des précurseurs d'oxyde de silicium ne contient de groupe amine, un catalyseur peut être ajouté.
- [0032] Dans un mode de réalisation identique ou différent, le sol précurseur du matériau comprend un solvant tel que de l'acétone. Ce solvant permet avantageusement de mettre en solution l'ensemble des constituants du sol.
- [0033] D'autres solvants pourraient également être considérés, par exemple, le solvant peut comprendre des alcools, par exemple l'éthanol, de l'eau, ou un mélange de ces solvants.
- [0034] Comme décrit, le mélange comprend également des fibres d'un précurseur de carbone ou de carbone. Ces fibres présentes dès le début du procédé de fabrication formeront les fibres de carbone supportant les particules et présentes dans la porosité du matériau actif d'électrode.
- [0035] On notera qu'il est possible d'utiliser un précurseur de carbone, qui formera, après les étapes de séchage et de pyrolyse, les fibres de carbone du matériau actif d'électrode.
- [0036] Par exemple, les fibres d'un précurseur de carbone peuvent être des fibres de cellulose, qui peuvent être creuses.
- [0037] L'étape de gélification du sol permet d'obtenir un gel à partir du mélange comprenant le sol précurseur du matériau des particules.
- [0038] Le mélange comprend également les fibres d'un précurseur de fibres de carbone ou de carbone, enchevêtrées avec le gel, précurseur du matériau  $\text{SiO}_x\text{C}_y$ , et la gélification permet de conserver le mélange intime entre le matériau des particules gélifiées et les fibres.
- [0039] Le procédé comprend en outre une étape de séchage du gel.
- [0040] Ce séchage peut être obtenu selon des procédés connus en tant que tels. En particulier, le séchage peut être réalisé à l'air dans des conditions proches des conditions normales de température et de pression pour obtenir un xérogel, par un séchage supercritique pour obtenir un aérogel, par lyophilisation pour obtenir un cryogel.
- [0041] Dans un mode de réalisation, le gel peut être séché à l'air éventuellement chauffé par exemple à 60°C, ce qui simplifie et rend moins coûteux le procédé de l'invention par rapport aux procédés de l'art antérieur qui utilisent un séchage supercritique ou la lyophilisation.
- [0042] La pyrolyse sous gaz neutre, par exemple sous atmosphère d'azote ou d'argon, du gel séché permet ensuite d'obtenir un matériau pyrolysé.
- [0043] Par exemple, la pyrolyse du gel séché peut être réalisée à une température de pyrolyse supérieure ou égale à 800 °C, par exemple comprise de préférence entre 800 et 1150°C.

- [0044] Dans un mode de réalisation, la durée du cycle de pyrolyse peut être comprise entre 8 heures et 10 heures.
- [0045] Dans un mode de réalisation, la température de pyrolyse peut être supérieure ou égale à 800°C. Cette température peut être imposée pendant une durée supérieure ou égale à 20 minutes, par exemple comprise entre 20 et 60 minutes, par exemple de 30 minutes.
- [0046] Par exemple, la pyrolyse peut comprendre une montée en température selon une rampe de température comprise entre 3°C/min et 10°C/min, par exemple de 5°C/min, un maintien en température pendant une durée comprise entre 20 minutes et une heure, par exemple 30 minutes et un refroidissement thermique par exposition à l'air, par exemple pendant une durée comprise entre 3,5 et 4,5 heures.
- [0047] La pyrolyse du gel comprenant déjà les fibres de carbone ou d'un précurseur de carbone permet d'obtenir directement la structure souhaitée avec les fibres présentes dans la porosité du réseau tridimensionnel des particules et supportant les particules. La porosité provient de la pyrolyse des précurseurs du matériau C-SiO<sub>x</sub>C<sub>y</sub>, de l'espace entre les particules et de l'agencement des fibres entourées par ces particules.
- [0048] La fluoration du matériau pyrolysé permet ensuite d'obtenir un matériau actif tel que décrit ci-dessus.
- [0049] La fluoration des matériaux peut être réalisée à l'aide d'un agent fluorant gazeux, par exemple du fluor moléculaire pur ou dilué avec de l'azote, de l'argon, du HF gazeux, liquide, par exemple du HF aqueux ou une solution contenant un solide fluoré soluble comme le NH<sub>4</sub>F, ou solide procédant par décomposition thermique d'un précurseur de fluor, par exemple XeF<sub>2</sub>, TbF<sub>4</sub>, CeF<sub>4</sub>, CoF<sub>3</sub>, MoF<sub>3</sub>, AgF, CuF<sub>2</sub>, CuF, VF<sub>3</sub> ou CrF<sub>3</sub> et générant du fluor atomique ou radicalaire.
- [0050] Dans un mode de réalisation, la fluoration est réalisée par fluoration radicalaire du matériau pyrolysé, réalisée par exemple dans une atmosphère inerte.
- [0051] Dans un mode de réalisation, le fluor radicalaire est obtenu par décomposition thermique d'un précurseur de fluor radicalaire, par exemple par décomposition thermique du XeF<sub>2</sub>.
- [0052] Ce mode de fluoration permet la fluoration préférentielle des particules du matériau actif d'électrode SiO<sub>x</sub>C<sub>y</sub>, en surface et sur une épaisseur d'environ 10 nm pour stabiliser l'interface qui sera ensuite en contact avec l'électrolyte dans l'accumulateur. En effet, il est souhaitable d'éviter la fluoration des fibres de carbone, car une trop grande fluoration de ces dernières diminue leur conductivité.
- [0053] Selon un autre de ses aspects, l'invention concerne également un accumulateur comprenant une électrode négative comprenant un matériau actif d'électrode comme il vient d'être décrit, une électrode positive et un électrolyte.
- [0054] Dans un mode de réalisation, l'accumulateur est un accumulateur lithium-ion et l'électrolyte comprend au moins un sel de lithium.

[0055] Dans un mode de réalisation, l'accumulateur est un accumulateur à électrolyte solide.

### **Breve description des dessins**

[0056] [Fig.1] La [Fig.1] représente schématiquement un matériau actif d'électrode selon l'invention.

[0057] [Fig.2] La [Fig.2] représente schématiquement une pile décrite en exemple.

### **Description des modes de réalisation**

[0058] L'invention est à présent décrite au moyen de figures illustrant certains modes de réalisation particuliers qui ne doivent pas être interprétés de manière limitative.

[0059] La [Fig.1] représente la structure du matériau actif d'électrode dans un mode de réalisation.

[0060] Le matériau comprend des fibres de carbone 11. Le matériau comprend en outre une pluralité de particules 12 d'un matériau de formule générale  $\text{SiO}_x\text{C}_y$  sur lequel du fluor 13 est greffé.

[0061] Comme figuré sur la [Fig.1], les particules 12 sont liées entre elles, et elles le sont par des liaisons covalentes.

[0062] Les particules 12 sont également liées aux fibres de carbone 11, et elles le sont par des liaisons non covalentes.

[0063] Les fibres de carbone 11 permettent d'assurer que l'électrode soit auto-supportée, c'est-à-dire que les fibres de carbone assurent une rigidité suffisante au matériau actif pour qu'il puisse servir seul d'électrode, et sans besoin d'être disposé sur un matériau tiers formant support.

[0064] Comme décrit ci-avant, le matériau peut être obtenu au moyen d'un procédé sol-gel où le sol contient tous les précurseurs des particules ainsi que les fibres du précurseur de carbone ou de carbone puis d'une étape de séchage et de pyrolyse, permettant de former le réseau de particules 12 avec des fibres 11 présentes dans la porosité du réseau et supportant les particules.

[0065] Le matériau est ensuite fluoré pour parvenir au matériau actif d'électrode souhaité.

[0066] Il est représenté en [Fig.1] que le fluor 13 est greffé à la surface des particules 12. Le fluor 13 permet la stabilisation de la SEI et augmente ainsi la tenue dans le temps des performances d'une telle électrode.

[0067] Par exemple, la fluoration des matériaux peut être réalisée à l'aide d'un agent fluorant gazeux (par exemple du fluor moléculaire pur ou dilué avec un gaz neutre comme l'azote, ou l'argon, du HF gazeux), liquide, par exemple du HF aqueux ou une solution contenant un solide fluoré soluble comme le  $\text{NH}_4\text{F}$ , ou solide en procédant par décomposition thermique à l'image du procédé de fluoration de  $\text{XeF}_2$  ou encore d'un ou plusieurs des composés choisis parmi :  $\text{TbF}_4$ ,  $\text{CeF}_4$ ,  $\text{CoF}_3$ ,  $\text{MoF}_3$ ,  $\text{AgF}$ ,  $\text{Ag}_2\text{F}$ ,  $\text{CuF}_2$ ,  $\text{CuF}$ ,  $\text{VF}_3$ ,  $\text{FeF}_3$ ,  $\text{CrF}_3$  et générant du fluor atomique ou radicalaire par décomposition.

[0068] Dans un mode de réalisation, la fluoration a lieu par mise en présence du matériau composite avec du fluor atomique ou du fluor radicalaire gazeux, obtenu par décomposition thermique d'un précurseur. La durée de la fluoration peut être comprise entre 10 minutes et 24 heures. La température imposée durant la fluoration peut être comprise entre 20°C et 600°C.

[0069] Dans un mode de réalisation préféré, la fluoration est réalisée par exposition à du fluor radicalaire obtenu par décomposition du XeF<sub>2</sub> sous atmosphère inerte. Le fluor radicalaire produit à une température de 120°C a une cinétique de diffusion optimale permettant le greffage du fluor en surface de façon homogène sans saturation de la surface et une fluoration allant au plus jusqu'à 10 nm sous la surface des particules.

### **Exemples**

[0070] Exemple 1 : Préparation d'un matériau actif d'électrode

[0071] Une solution est préparée en mélangeant du résorcinol, du formaldéhyde, du tétraéthoxysilane (TEOS), du 3-aminopropyltriéthoxysilane (APTES) dans de l'acétone.

[0072] Des fibres creuses de cellulose sont ajoutées à cette solution, en une teneur massique de 2,5 % par rapport au poids total de la solution.

[0073] La solution est ensuite gélifiée, par un chauffage à 60°C dans un flacon fermé.

[0074] Le gel ainsi obtenu est ensuite séché à l'étuve, pendant 16 heures à 60°C.

[0075] Le gel est pyrolysé à 1000°C pour obtenir le réseau tridimensionnel de particules, autour ou supporté par les fibres de carbone présentes dans la porosité du réseau.

[0076] Afin d'obtenir le matériau actif d'électrode, du fluor est ensuite greffé sur le matériau pyrolysé.

[0077] Dans une boîte à gants sous atmosphère d'argon, le gel pyrolysé est mis en contact à 120°C avec du XeF<sub>2</sub>.

[0078] La décomposition thermique du XeF<sub>2</sub> produit du fluor radicalaire qui va se déposer préférentiellement sur les particules SiO<sub>2</sub>C<sub>18</sub> pour former le matériau actif d'électrode.

[0079] Exemple 2 : Comparaison des capacités spécifiques

[0080] Pour comparer les capacités spécifiques, des électrodes hors invention ont été préparées.

[0081] Une première électrode hors invention est formée à partir d'un premier matériau actif, à base de carbone graphite.

[0082] Pour la préparation de la première électrode, de la poudre de carbone graphite est mélangée avec du noir d'acétylène et du polyfluorure de vinyldène (PVDF) de sorte que les teneurs massiques des composés soient respectivement de 80%, 10% et 10%.

[0083] Le mélange est ensuite dissous dans de la N-méthyl-2-pyrrolidone (NMP) pour former une suspension.

[0084] Pour former une électrode, la solution est ensuite enduite sur une feuille de cuivre

faisant office de collecteur de courant, et séchée dans un four à vide à 120°C pendant une heure.

- [0085] Une deuxième électrode hors invention, est préparée de manière identique à la première, mais avec une poudre d'un matériau de formule  $C-SiO_2C_{18}$  comme matériau actif et non du carbone graphite. Les proportions massiques sont identiques à celles de la première électrode, et les étapes de préparation sont aussi les mêmes que pour la première électrode.
- [0086] Une troisième électrode hors invention, est préparée avec un matériau actif préparé de manière identique à celui décrit dans l'exemple 1, hormis le fait qu'il n'est pas mis en poudre mais utilisé sous forme de bloc découpé à la taille de l'électrode sans noir d'acétylène et sans liant polymère. Comme un matériau actif de l'invention un tel matériau peut être utilisé seul en tant que matériau actif d'électrode, sans devoir être enduit sur un collecteur de courant.
- [0087] Enfin, une quatrième électrode, selon l'invention, est préparée avec un matériau actif fluoré mis en œuvre tel qu'obtenu dans l'exemple précédent.
- [0088] Des cellules électrochimiques sont fabriquées pour évaluer les performances électrochimiques de différentes électrodes. Contrairement à l'utilisation finale du matériau actif, il constituera pour ces phases d'essais l'électrode positive et le lithium sera le matériau d'électrode négative.
- [0089] Les piles sont fabriquées dans des boîtes à gants sous atmosphère d'argon afin d'éviter toute nitruration ou oxydation de la surface de lithium par de l'air ou de la vapeur d'eau.
- [0090] Ces cellules se présentent sous formes de piles bouton, et sont représentées schématiquement en [Fig.2]. Elles comprennent un couvercle supérieur 121, un ressort 122, des espaceurs 123, un disque de lithium 124, des séparateurs 125, une électrode comprenant le matériau actif 126 et un couvercle inférieur 127.
- [0091] La contre-électrode (électrode négative) de la cellule est le disque de lithium métallique. Le séparateur au contact de l'électrode 125a est un film polymérique de polypropylène (Celgard). Ce séparateur est avantageux car il présente une surface bien lisse et ne risque pas de contaminer l'électrode, cette dernière pouvant alors être étudiée après le cyclage. La pile comprend en outre un séparateur en fibres de verre de type Whatman 125b. Ce séparateur 125b est bien plus épais que le premier séparateur 125a, et permet d'absorber une grande quantité d'électrolyte, et d'assurer que la quantité d'électrolyte disponible ne soit pas limitante dans les cyclages de longue durée.
- [0092] Les deux électrodes sont séparées par une solution électrolytique non aqueuse imprégnée dans le séparateur en fibres de verre. L'électrolyte utilisé est préparé à partir de sel de lithium  $LiPF_6$  concentré à une mole par litre dissous dans un mélange ternaire de carbonate d'éthylène (EC), de carbonate de propylène (PC) et de carbonate de

diméthyle (DMC), selon les proportions volumiques 1/1/3.

[0093] Le lithium joue le double rôle de contre-électrode et d'électrode de référence. Les potentiels mesurés se situent dans le domaine de stabilité électrochimique des solvants de l'électrolyte, c'est-à-dire entre 4,5 V et 0,0 V par rapport au couple d'oxydoréduction  $\text{Li}^+/\text{Li}$ . Les propriétés électrochimiques ont été obtenues en mode galvanostatique c'est-à-dire en appliquant un courant d'intensité  $I$  constante et en suivant l'évolution de la tension de la pile en fonction du temps. La fenêtre de potentiel est fixée entre 0,05 V en décharge et 3 V en charge. La densité de courant pour le cyclage est de 168  $\text{mA.g}^{-1}$ .

[0094] L'évolution de la capacité spécifique de chaque électrode est évaluée au cours du temps et les résultats sont présentés dans le tableau 1.

[0095] [Tableaux1]

Capacité spécifique ( $\text{mAh.g}^{-1}$ )	Carbone-graphite (hors invention)	C-SiO <sub>2</sub> C <sub>18</sub> en poudre (hors invention)	C-SiO <sub>2</sub> C <sub>18</sub> en bloc non fluoré (hors invention)	C-SiO <sub>2</sub> C <sub>18</sub> en bloc fluoré (selon l'invention)
1 <sup>er</sup> cycle	-	931	1050	2145
10 cycles	-	984	1073	2024
50 cycles	-	975	1060	1765
100 cycles	300	925	1039	1678

[0096] Dans la table 1, les capacités spécifiques de chacune des électrodes sont exprimées par gramme de matériau actif, ici SiO<sub>2</sub>, de sorte qu'elles soient bien comparables d'une électrode à l'autre.

[0097] Il résulte de l'analyse des différentes capacités spécifiques que le matériau C-SiO<sub>2</sub>C<sub>18</sub> présente bien une capacité spécifique très supérieure à celle du carbone graphite.

[0098] En outre, le tableau 1 montre que le matériau C-SiO<sub>2</sub>C<sub>18</sub> présente bien des capacités spécifiques plus grandes lorsqu'il est formulé en bloc plutôt qu'en poudre.

[0099] Egalement, la formulation en bloc simplifie grandement la préparation de l'électrode puisque cette dernière ne nécessite pas une mise en poudre du matériau, la réalisation d'une encre comprenant le matériau actif, un noir de carbone conducteur et un liant, qui devrait être enduite sur un collecteur de courant mais peut être utilisée directement et dans ce cas sans collecteur de courant.

[0100] Enfin, le tableau 1 témoigne d'un gain en performances significatif du fait de la fluoration, puisque même après 100 cycles, la capacité spécifique est encore très supérieure pour le matériau fluoré par rapport au matériau actif qui ne l'est pas.

[0101] Le tableau 1 démontre donc l'obtention d'un matériau actif d'électrode permettant de répondre aux besoins techniques exprimés en étudiant les solutions proposées dans l'art antérieur.



## Revendications

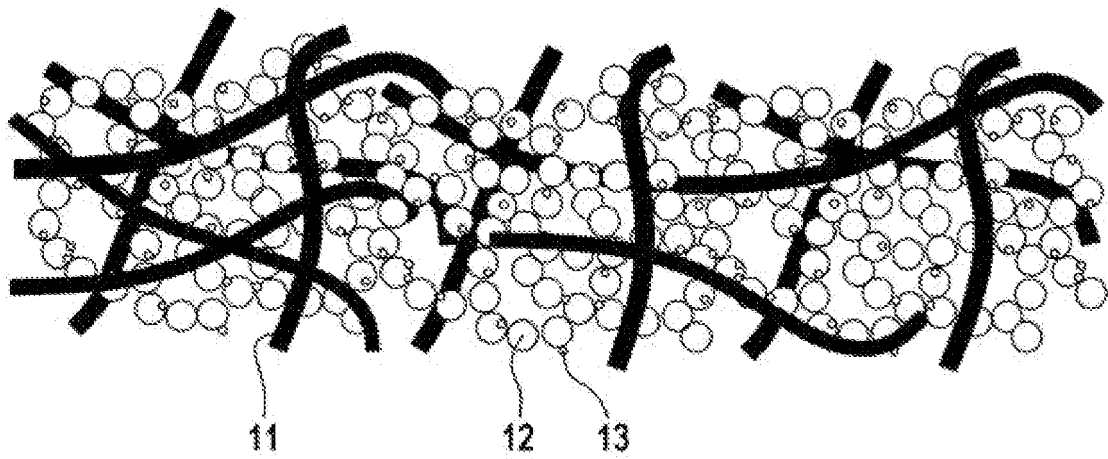
- [Revendication 1] Matériau actif d'électrode comprenant une pluralité de particules (12) d'un matériau comprenant du carbone, du silicium et de l'oxygène de formule générale  $\text{SiO}_x\text{C}_y$ ,  $x$  étant strictement positif et inférieur ou égal à 2,0,  $y$  étant strictement positif et inférieur ou égal à 20, du fluor (13) étant greffé sur lesdites particules, la pluralité de particules formant un réseau tridimensionnel poreux, le matériau actif comprenant en outre des fibres de carbone (11) présentes dans la porosité du réseau tridimensionnel poreux et supportant les particules.
- [Revendication 2] Matériau actif d'électrode selon la revendication 1, dans lequel la teneur massique en fibres de carbone (11) est comprise entre 1,5 % et 3,5 % par rapport au poids total du matériau actif d'électrode.
- [Revendication 3] Matériau actif d'électrode selon la revendication 1 ou 2, dans lequel le rapport atomique entre le fluor (13) et le silicium du matériau des particules est inférieur ou égal à 10 %.
- [Revendication 4] Procédé de fabrication d'un matériau actif d'électrode selon l'une des revendications 1 à 3, comprenant au moins les étapes suivantes :
- l'obtention d'un mélange comprenant un sol précurseur du matériau des particules, ainsi que des fibres d'un précurseur de carbone ou de carbone ;
  - la gélification du sol pour obtenir un gel dans lequel sont présentes les fibres du précurseur de carbone ou de carbone ;
  - le séchage du gel ;
  - la pyrolyse du gel séché afin d'obtenir un matériau pyrolysé ;
  - et
  - la fluoration du matériau pyrolysé obtenu pour obtenir le matériau actif d'électrode.
- [Revendication 5] Procédé selon la revendication 4, dans lequel la fluoration est réalisée par fluoration radicalaire.
- [Revendication 6] Procédé selon la revendication 5, dans lequel le fluor radicalaire est obtenu par décomposition thermique du  $\text{XeF}_2$ .
- [Revendication 7] Procédé selon l'une quelconque des revendications 4 à 6, dans lequel le séchage du gel est réalisé à l'air.
- [Revendication 8] Procédé selon l'une des revendications 4 à 7, dans lequel le sol précurseur du matériau des particules comprend un phénol ou un po-

lyphénol, un aldéhyde et un ou plusieurs précurseurs d'oxyde de silicium comprenant ou non un ou plusieurs groupes amine.

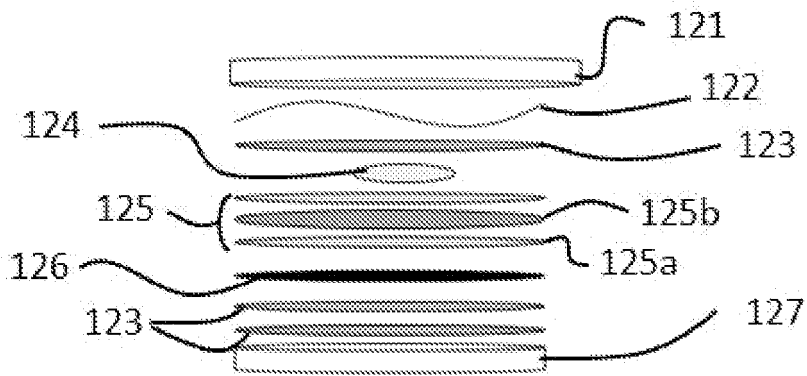
[Revendication 9] Accumulateur comprenant une électrode négative comprenant un matériau actif d'électrode selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, une électrode positive et un électrolyte.

[Revendication 10] Accumulateur selon la revendication 9, l'accumulateur étant un accumulateur lithium-ion et l'électrolyte comprenant au moins un sel de lithium.

[Fig. 1]



[Fig. 2]



# RAPPORT DE RECHERCHE

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

## OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

---

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

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

## CONDITIONS D'ETABLISSEMENT DU PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

---

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

Le demandeur a maintenu les revendications.

Le demandeur a modifié les revendications.

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

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

Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

## DOCUMENTS CITES DANS LE PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

---

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

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

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

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

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

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

EP 3 597 597 A1 (COMMISSARIAT ENERGIE  
ATOMIQUE [FR]; JNC CORP [JP])  
22 janvier 2020 (2020-01-22)

MAZO M ALEJANDRA ET AL: "Hierarchical  
porous fluorine-doped silicon oxycarbide  
derived materials: Physicochemical  
characterization and electrochemical  
behaviour",  
MICROPOROUS AND MESOPOROUS MATERIALS,  
ELSEVIER, AMSTERDAM ,NL,  
vol. 330, 30 novembre 2021 (2021-11-30),  
XP086918708,  
ISSN: 1387-1811, DOI:  
10.1016/J.MICROMESO.2021.111604  
[extrait le 2021-11-30]

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

NEANT

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

NEANT