

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 08.10.20.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 17.06.22 Bulletin 22/24.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

⑦1 Demandeur(s) : COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATO-
MIQUE ET AUX ENERGIES ALTERNATIVES Etablis-
sment public — FR.

⑦2 Inventeur(s) : VINCENT Rémi.

⑦3 Titulaire(s) : COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATO-
MIQUE ET AUX ENERGIES ALTERNATIVES Etablis-
sment public.

⑦4 Mandataire(s) : BREVALEX.

⑤4 CELLULE ÉLECTROCHIMIQUE POUR BATTERIE AU LITHIUM COMPRENANT DES MOYENS POUR
ASSURER LA SÉCURITÉ DE CELLE-CI EN CAS DE COURT-CIRCUIT.

⑤7 L'invention a trait à une cellule électrochimique pour
batterie au lithium comprenant une électrode négative com-
prenant, comme matériau actif, un matériau actif carboné ;
une électrode positive et un séparateur comprenant un élec-
trolyte disposé entre ladite électrode négative et ladite élec-
trode positive, caractérisée en ce qu'elle comprend, en
outre, une couche intercalaire disposée entre le séparateur
et l'électrode négative, ladite couche comprenant un maté-
riau actif choisi parmi :

- un matériau de formule $\text{Li}(4-x)\text{M}_x\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ou $\text{Li}_4\text{MyTi}(5-y)\text{O}_{12}$ dans laquelle x et y vont de 0 à 0,2, M représente un
élément choisi parmi Na, K, Mg, Nb, Al, Ni, Co, Zr, Cr, Mn,
Fe, Cu, Zn, Si et Mo ;
- SiO_2 ;
- MnO_x avec x allant de 1 à 2 ; et
- les mélanges de ceux-ci.



Description

Titre de l'invention : CELLULE ÉLECTROCHIMIQUE POUR BATTERIE AU LITHIUM COMPRENANT DES MOYENS POUR ASSURER LA SÉCURITE DE CELLE-CI EN CAS DE COURT-CIRCUIT

Domaine technique

- [0001] La présente invention a trait à une cellule électrochimique pour batterie au lithium et, plus spécifiquement, pour batterie lithium-ion, comprenant des moyens pour assurer la sécurité de celle-ci, notamment lors du déclenchement d'un phénomène de court-circuit.
- [0002] Le domaine général de l'invention peut être ainsi défini comme étant celui des batteries au lithium et des problèmes de sécurité inhérents à un dysfonctionnement de celles-ci.
- [0003] Les batteries au lithium, telles que les batteries lithium-ion, sont de plus en plus utilisées comme source d'énergie autonome, en particulier, dans les équipements électroniques portables (tels que les téléphones mobiles, les ordinateurs portables, l'outillage), où elles remplacent progressivement les batteries nickel-cadmium (NiCd) et nickel-hydrure métallique (NiMH). Elles sont également très utilisées pour fournir l'alimentation en énergie nécessaire aux nouvelles microapplications, telles que les cartes à puce, les capteurs ou autres systèmes électromécaniques.
- [0004] D'un point de vue fonctionnel, les batteries lithium-ion fonctionnent sur le principe de l'intercalation-désintercalation d'ions lithium au sein de matériaux constitutifs des électrodes des cellules électrochimiques de la batterie, ces matériaux pouvant être qualifiés de matériaux actifs.
- [0005] Plus précisément, la réaction à l'origine de la production de courant (c'est-à-dire lorsque la batterie est en mode de décharge) met en jeu le transfert, par l'intermédiaire d'un électrolyte conducteur d'ions lithium, généralement compris dans un séparateur, de cations lithium provenant d'une électrode négative qui viennent s'intercaler dans le réseau accepteur (ou matériau actif) de l'électrode positive, tandis que des électrons issus de la réaction à l'électrode négative vont alimenter le circuit extérieur auquel sont reliées les électrode positive et négative.
- [0006] Au cours de la vie d'une batterie au lithium, différents événements, dit événements précurseurs, peuvent être à l'origine d'un échauffement localisé (lié notamment au passage d'un courant important dans une section localisée de la batterie).
- [0007] Ces événements précurseurs peuvent être liés à des événements externes liés à l'environnement, dans lequel se trouve la batterie, tels que l'exposition à une tem-

pérature externe élevée ; un incendie ; une contrainte mécanique exercée sur la batterie engendrant une déformation voire un écrasement de celle-ci ; un court-circuit externe.

[0008] Ces événements précurseurs peuvent être à l'origine de l'activation de réactions exothermiques de dégradation qui vont engendrer progressivement de nouvelles montées en température de plus en plus importantes, jusqu'à générer un phénomène d'emballement thermique, qui peut porter la température de la batterie à des valeurs nuisibles à l'intégrité de certains éléments de celles-ci, tels que notamment le séparateur qui héberge l'électrolyte et assure la séparation entre l'électrode positive et l'électrode négative.

[0009] En particulier, pour les séparateurs classiques se présentant sous forme d'un film poreux en polyéthylène (comme, par exemple, les séparateurs du type Celgard®), un emballement thermique engendrant une température supérieure à 130°C peut entraîner une fusion du séparateur et ainsi un court-circuit interne qui, en se propageant, peut générer une explosion de la batterie.

[0010] Pour limiter le risque de fusion, il a été proposé d'utiliser un séparateur comprenant une couche en polyéthylène prise en sandwich entre deux couches en polypropylène. Les couches en propylène présentant une température de fusion de 170°C, cela permet d'augmenter la température moyenne de fusion de l'ensemble de quelques dizaines de degrés par rapport à un séparateur constitué uniquement de polyéthylène.

[0011] En variante, il a été proposé d'adjoindre sur la face du séparateur destinée à être en vis-à-vis de l'électrode négative une couche de protection en une céramique du type alumine et d'épaisseur allant de 10 µm à 30 µm. Si la présence de cette couche permet de conférer une bonne protection, elle ajoute à la batterie un matériau inactif de densité importante (l'alumine présentant une densité de 3,95) sur le séparateur et contribue ainsi à diminuer les performances de celle-ci.

[0012] Un exemple de ce type de cellule est représenté sur la figure 1 jointe annexe, qui illustre une cellule comprenant respectivement :

[0013] -une électrode négative 1 associée à un collecteur de courant 3 ;

[0014] -une électrode positive 5 associée à un collecteur de courant 7 ;

[0015] -un séparateur 9 entre l'électrode négative et l'électrode positive ;

[0016] -une couche intercalaire en alumine 11 faisant jonction entre le séparateur et l'électrode négative.

[0017] Au vu de ce qui existe déjà, les auteurs de la présente invention se sont fixé pour objectif de concevoir des nouvelles cellules pour batterie au lithium, qui comportent, en leur sein, des moyens qui, tout en protégeant celles-ci, le cas échéant, d'un phénomène de propagation d'un court-circuit, ne contribue pas à diminuer les performances des cellules de batterie, lorsqu'elles fonctionnent normalement.

Exposé de l'invention

- [0018] Ainsi, l'invention a trait à une cellule électrochimique pour batterie au lithium comprenant une électrode négative comprenant, comme matériau actif, un matériau actif carboné ; une électrode positive et un séparateur comprenant un électrolyte disposé entre ladite électrode négative et ladite électrode positive, caractérisée en ce qu'elle comprend, en outre, une couche intercalaire disposée entre le séparateur et l'électrode négative, ladite couche intercalaire comprenant un matériau actif choisi parmi :
- [0019] -un matériau de formule $\text{Li}_{(4-x)}\text{M}_x\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ou $\text{Li}_4\text{M}_y\text{Ti}_{(5-y)}\text{O}_{12}$ dans laquelle x et y vont de 0 à 0,2, M représente un élément choisi parmi Na, K, Mg, Nb, Al, Ni, Co, Zr, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, Si et Mo ;
- [0020] - SiO_2 ;
- [0021] - MnO_x avec x allant de 1 à 2 ; et
- [0022] - les mélanges de ceux-ci.
- [0023] La présence de cette couche intercalaire comprenant ce ou ces matériaux actifs présente un double intérêt :
- [0024] -en cas de fonctionnement normal de la batterie, cette couche intercalaire apporte sa contribution à la capacité de l'électrode négative ;
- [0025] -en cas de court-circuit interne, le lithium intercalé dans le ou les matériaux actifs de la couche intercalaire est rapidement désinséré de la zone d'impact du court-circuit, rendant ainsi ce ou ces matériaux actifs isolants électriques au moins au niveau de la zone d'impact et stoppant, par la même occasion, la propagation du court-circuit.
- [0026] Le ou les matériaux actifs de la couche intercalaire résultent d'un choix motivé du fait de leur aptitude à contribuer, d'une part, à rehausser la capacité totale de l'électrode négative lors d'un fonctionnement normal et, d'autre part, en cas de court-circuit, à se transformer en matériau isolant électrique suite à la désinsertion de lithium et juguler ainsi la propagation du court-circuit.
- [0027] Avant d'entrer plus en détail dans l'exposé de l'invention, nous précisons les définitions suivantes.
- [0028] Par électrode positive, il s'entend, dans ce qui précède et ce qui suit, l'électrode qui fait office de cathode, quand la cellule de batterie débite du courant (c'est-à-dire lorsqu'elle est en processus de décharge) et qui fait office d'anode lorsque la cellule de batterie est en processus de charge.
- [0029] Par électrode négative, il s'entend, dans ce qui précède et ce qui suit, l'électrode qui fait office d'anode, quand la cellule de batterie débite du courant (c'est-à-dire lorsqu'elle est en processus de décharge) et qui fait office de cathode, lorsque la cellule de batterie est en processus de charge.

- [0030] Par matériau actif de l'électrode négative, il s'entend, dans ce qui précède et ce qui suit, le matériau qui est directement impliqué dans les réactions d'insertion et de dés-insertion du lithium se déroulant au niveau de l'électrode négative, selon que la cellule est en processus de charge ou de décharge.
- [0031] Selon l'invention, l'électrode négative comprend, comme matériau actif, un matériau actif carboné et, plus spécifiquement, un carbone graphitique, lequel carbone pouvant exister, typiquement, sous forme d'une poudre, de paillettes, de fibres ou de sphères (par exemple, des microbilles de mésocarbone).
- [0032] L'électrode négative peut comprendre, en outre, un liant organique, tel qu'un liant polymérique, et/ou un ou plusieurs adjuvants conducteurs de l'électricité, le ou les liants organiques pouvant être, en particulier, des liants polymériques, tels que :
- [0033] *les (co)polymères fluorés, tels qu'un polytétrafluoroéthylène (connu sous l'abréviation PTFE), un polyfluorure de vinylidène (connu sous l'abréviation PVDF), un poly(fluorure de vinylidène-co-hexafluoropropène) (connu sous l'abréviation PVDF-HFP) ;
- [0034] *les polymères élastomères, tels qu'un copolymère styrène-butadiène (connu sous l'abréviation SBR), un copolymère éthylène-propylène-monomère diénique (connu sous l'abréviation EPDM) ;
- [0035] *les polymères de la famille des alcools polyvinyliques ;
- [0036] *les polymères cellulosiques, tels qu'une carboxyméthylcellulose (connue sous l'abréviation CMC) ;
- [0037] *les polymères de la famille des poly(méth)acrylates, tels qu'un polyméthacrylate de méthyle (connu sous l'abréviation PMMA) ; et
- [0038] *les mélanges de ceux-ci.
- [0039] Comme adjuvants conducteurs de l'électricité, il peut s'agir de matériaux carbonés comme du noir de carbone ou des fibres de carbone obtenues en phase vapeur (connues sous l'abréviation VGCF).
- [0040] L'électrode négative peut être également associée à un collecteur de courant métallique, tel qu'un collecteur de courant en cuivre. Ceci signifie, en d'autres termes, qu'elle est directement en contact avec ce collecteur, pour permettre l'acheminement du courant électrique vers l'extérieur de la cellule électrochimique. Le collecteur de courant peut se présenter sous forme d'un feuillard en cuivre. L'électrode négative, quant à elle, peut se présenter sous forme d'une couche enduite sur le collecteur de courant.
- [0041] L'électrode positive, quant à elle, peut comprendre, comme matériau actif :
- [0042] -un chalcogénure métallique de formule LiMQ_2 , dans laquelle M est au moins un élément métallique choisi parmi les éléments métalliques, tels que Co, Ni, Fe, Mn, Cr, V, Al et Q est un chalcogène, tel que O ou S, les chalcogénures métalliques préférés

étant ceux de formule LiMO_2 , avec M étant tel défini ci-dessus ;

- [0043] -un matériau lithié ou partiellement lithié de formule $\text{M}_1\text{M}_2(\text{JO}_4)_f\text{E}_{1-f}$, dans laquelle M_1 est du lithium, qui est peut être partiellement substitué par un autre élément alcalin à hauteur d'un taux de substitution de moins de 20%, M_2 est un élément métallique de transition de degré d'oxydation +2 choisi parmi Fe, Mn, Ni et les combinaisons de ceux-ci, qui peut être partiellement substitué par un ou plusieurs autres éléments métalliques additionnels de degré(s) d'oxydation(s) entre +1 et +5 à hauteur d'un taux de substitution de moins de 35%, JO_4 est un oxyanion dans lequel J est choisi parmi P, S, V, Si, Nb, Mo et les combinaisons de ceux-ci, E est un anion fluorure, hydroxyde ou chlorure, f est la fraction molaire de l'oxyanion JO_4 et est compris, généralement, entre 0,75 et 1 (incluant 0,75 et 1).
- [0044] Concernant les chalcogénures métalliques, ceux-ci peuvent être, en particulier, LiCoO_2 , LiNiO_2 , $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ (avec $0 < x < 1$) ; un matériau à base de lithium-nickel-manganèse-cobalt $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ avec $x+y+z=1$ (connu également sous l'abréviation NMC), tel que $\text{LiNi}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{O}_2$, ou un matériau à base de lithium-nickel-cobalt-aluminium $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ avec $x+y+z = 1$ (connu également sous l'abréviation NCA), tel que $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$.
- [0045] Concernant les matériaux lithiés ou partiellement lithiés, ceux-ci peuvent être, avantageusement, à base de phosphore (ce qui signifie, en d'autres termes, que l'oxyanion répond à la formule PO_4) et peuvent présenter une structure du type olivine ordonnée ou modifiée.
- [0046] De manière préférée, les matériaux lithiés ou partiellement lithiés peuvent répondre à la formule spécifique $\text{Li}_{3-x}\text{M}'_y\text{M}''_{2-y}(\text{JO}_4)_3$, dans laquelle $0 \leq x \leq 3$, $0 \leq y \leq 2$, M' et M'' représentent des éléments métalliques identiques ou différents, l'un au moins des M' et M'' étant un élément métallique de transition, JO_4 est, de préférence, PO_4 , qui peut être partiellement substitué par un autre oxyanion avec J étant choisi parmi S, V, Si, Nb, Mo et les combinaisons de ceux-ci.
- [0047] De manière encore plus préférée, les matériaux lithiés ou partiellement lithiés peuvent répondre à la formule $\text{Li}(\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x})\text{PO}_4$, dans laquelle $0 \leq x \leq 1$ et, de préférence, x est égal à 1 (ce qui signifie, en d'autres termes, que le matériau correspondant est LiFePO_4).
- [0048] L'électrode positive peut comprendre, en outre, un liant organique, tel qu'un liant polymérique, le ou les liants organiques pouvant être, en particulier, des liants polymériques, tels que :
- [0049] *les (co)polymères fluorés, tels qu'un polytétrafluoroéthylène (connu sous l'abréviation PTFE), un polyfluorure de vinylidène (connu sous l'abréviation PVDF), un poly(fluorure de vinylidène-co-hexafluoropropène) (connu sous l'abréviation PVDF-HFP) ;

- [0050] *les polymères élastomères, tels qu'un copolymère styrène-butadiène (connu sous l'abréviation SBR), un copolymère éthylène-propylène-monomère diénique (connu sous l'abréviation EPDM) ;
- [0051] *les polymères de la famille des alcools polyvinyliques ;
- [0052] *les polymères cellulosiques, tel qu'une carboxyméthylcellulose (connue sous l'abréviation CMC) ;
- [0053] *les polymères de la famille des poly(méth)acrylates, tels qu'un polyméthacrylate de méthyle (connu sous l'abréviation PMMA) ; et
- [0054] *les mélanges de ceux-ci.
- [0055] L'électrode positive peut comprendre, en outre, un ou plusieurs adjuvants conducteurs de l'électricité, qui peuvent être des matériaux carbonés comme du noir de carbone ou des fibres de carbone obtenues en phase vapeur (connues sous l'abréviation VGCF).
- [0056] L'électrode positive peut être associée, selon l'invention, à un collecteur de courant, par exemple, en aluminium, ce qui signifie, en d'autres termes, qu'elle est directement en contact avec ce collecteur, pour permettre l'acheminement du courant électrique vers l'extérieur de la cellule électrochimique. Le collecteur de courant peut se présenter sous forme d'un feuillard en aluminium. L'électrode positive, quant à elle, peut se présenter sous forme d'une couche enduite sur le collecteur de courant.
- [0057] Le séparateur est, avantageusement, en un matériau poreux apte à accueillir dans sa porosité l'électrolyte liquide.
- [0058] Ce séparateur peut consister en une membrane en un matériau choisi parmi les fibres de verre (et plus, spécifiquement, un non-tissé de fibres de verre), un matériau polymérique, tel qu'un polytéréphtalate (comme un polytéréphtalate d'éthylène, connu sous l'abréviation PET), une polyoléfine (par exemple, un polyéthylène, un polypropylène), un polyalcool vinylique, un polyamide, un polytétrafluoroéthylène (connu sous l'abréviation PTFE), un polychlorure de vinyle (connu sous l'abréviation PVC), un polyfluorure de vinylidène (connu sous l'abréviation PVDF). Le séparateur peut présenter une épaisseur allant de 5 à 300 µm.
- [0059] L'électrolyte compris dans le séparateur peut être un électrolyte liquide comprenant (voire est constitué de) un ou plusieurs solvants organiques et au moins un sel de lithium.
- [0060] Le ou les solvants organiques peuvent être des solvants carbonates et, plus spécifiquement :
- [0061] -des solvants carbonates cycliques, tel que le carbonate d'éthylène (symbolisé par l'abréviation EC), le carbonate de propylène (symbolisé par l'abréviation PC), le carbonate de butylène, le carbonate de vinylène, le carbonate de fluoroéthylène, le carbonate de fluoropropylène et les mélanges de ceux-ci ;

- [0062] -des solvants carbonates linéaires, tels que le carbonate de diéthyle (symbolisé par l'abréviation DEC), le carbonate de diméthyle (symbolisé par l'abréviation DMC), le carbonate d'éthylméthyle (symbolisé par l'abréviation EMC) et les mélanges de ceux-ci.
- [0063] Le ou les solvants organiques peuvent être également des solvants esters (tels que le propionate d'éthyle, le propionate de n-propyle), des solvants nitriles (tels que l'acétonitrile) ou des solvants éthers (tels que le diméthyléther, le 1,2-diméthoxyéthane).
- [0064] A titre d'exemples, le sel de lithium peut être choisi dans le groupe constitué par LiPF_6 , LiClO_4 , LiBF_4 , LiAsF_6 , LiSbF_6 , LiAlCl_4 , LiGaCl_4 , $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$, le *bis* (trifluorométhylsulfonyl)imidure de lithium (connu sous l'abréviation LiTFSI) $\text{LiN}[\text{SO}_2\text{CF}_3]_2$, LiSCN , le nitrate de lithium LiNO_3 , le *bis*(oxalato)borate de lithium (connu sous l'abréviation LIBOB), le *bis*(fluorosulfonyl)imidure de lithium (connu sous l'abréviation LiFSI), $\text{LiPF}_3(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3$ (connu sous l'abréviation LiFAP), le trifluorométhanesulfonate de lithium LiCF_3SO_3 (connu sous l'abréviation LiTf), le fluorosulfonate de lithium LiSO_3F , $\text{LiC}_6\text{F}_5\text{SO}_3$, $\text{LiO}_3\text{SCF}_2\text{CF}_3$, LiO_2CCF_3 , $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ et les mélanges de ceux-ci.
- [0065] Le sel de lithium peut être compris, dans l'électrolyte, à hauteur de 0,1 M à 2 M, de préférence, de 0,5 à 1,5 M.
- [0066] Conformément à l'invention, la couche intercalaire disposée entre le séparateur et l'électrode négative est une couche intercalaire comprenant un matériau actif choisi parmi :
- [0067] -un matériau de formule $\text{Li}_{(4-x)}\text{M}_x\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ou $\text{Li}_4\text{M}_y\text{Ti}_{(5-y)}\text{O}_{12}$ dans laquelle x et y vont de 0 à 0,2, M représente un élément choisi parmi Na, K, Mg, Nb, Al, Ni, Co, Zr, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, Si et Mo ;
- [0068] - SiO_2 ;
- [0069] - MnO_x avec x allant de 1 à 2 (incluant 1 et 2) ; et
- [0070] - les mélanges de ceux-ci.
- [0071] Ces matériaux actifs ont pour particularité, d'une part, de pouvoir rehausser la capacité totale de l'électrode négative, lors d'un fonctionnement normal de la batterie et, d'autre part, en cas de court-circuit, à assurer la sécurité de la cellule de par leur capacité à se transformer en matériau isolant électrique suite à la désinsertion de lithium, qu'ils contiennent sous forme chargée, et juguler ainsi la propagation du court-circuit.
- [0072] Avantagusement, la couche intercalaire comprend, comme matériau actif, un matériau de formule $\text{Li}_{(4-x)}\text{M}_x\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ou $\text{Li}_4\text{M}_y\text{Ti}_{(5-y)}\text{O}_{12}$ dans laquelle x et y vont de 0 à 0,2 (incluant 0 et 0,2), M représente un élément choisi parmi Na, K, Mg, Nb, Al, Ni, Co, Zr, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, Si et Mo et, de préférence encore un matériau de formule

$\text{Li}_{(4-x)}\text{M}_x\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, avec x et M étant tels que définis ci-dessus. Encore plus spécifiquement, le matériau actif de la couche intercalaire peut être un matériau actif de formule $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$.

- [0073] En outre, la couche intercalaire peut comprendre, en outre, un liant organique, tel qu'un liant polymérique, le ou les liants organiques pouvant être, en particulier, des liants polymériques, tels que :
- [0074] *les (co)polymères fluorés, tels qu'un polytétrafluoroéthylène (connu sous l'abréviation PTFE), un polyfluorure de vinylidène (connu sous l'abréviation PVDF), un poly(fluorure de vinylidène-co-hexafluoropropène) (connu sous l'abréviation PVDF-HFP) ;
- [0075] *les polymères élastomères, tels qu'un copolymère styrène-butadiène (connu sous l'abréviation SBR), un copolymère éthylène-propylène-monomère diénique (connu sous l'abréviation EPDM) ;
- [0076] *les polymères de la famille des alcools polyvinyliques ;
- [0077] *les polymères cellulosiques, tel qu'une carboxyméthylcellulose (connue sous l'abréviation CMC) ;
- [0078] *les polymères de la famille des poly(méth)acrylates, tels qu'un polyméthacrylate de méthyle (connu sous l'abréviation PMMA) ; et
- [0079] *les mélanges de ceux-ci.
- [0080] Un exemple de cellule conforme à l'invention est représenté sur la figure 2 jointe annexe, qui illustre une cellule planaire comprenant respectivement :
- [0081] -une électrode négative 13 associée à un collecteur en cuivre 15 ;
- [0082] -une électrode positive 17 associée à un collecteur en aluminium 19 ;
- [0083] -un séparateur 21 entre l'électrode négative et l'électrode positive ;
- [0084] -une couche intercalaire 23 faisant jonction entre le séparateur et l'électrode négative.
- [0085] Les différents éléments de la cellule (électrode positive, électrode négative et couche intercalaire) peuvent être préparés de manière classique par un procédé comprenant successivement les étapes suivantes :
- [0086] -une étape de fabrication d'une encre (c'est-à-dire une dispersion liquide comprenant en suspension les ingrédients de l'élément concerné) par mélange des différents ingrédients destinés à entrer dans la constitution de l'électrode ;
- [0087] -une fois l'encre obtenue, une étape de dépôt de celle-ci, généralement, par enduction sur un support formant le collecteur de courant pour les électrodes et formant le séparateur pour la couche intercalaire ;
- [0088] -une étape d'évaporation du ou des solvant(s) de l'encre suivie éventuellement d'une étape de calandrage moyennant quoi il subsiste l'élément spécifique concerné.
- [0089] Concernant les étapes de dépôt, notamment pour réaliser la couche intercalaire, toutes techniques de dépôt peuvent être utilisées, dès lors qu'elles sont compatibles

avec le dépôt d'une encre et, plus spécifiquement, selon une technique de revêtement par filière ou par fente à extrusion (correspondant à la terminologie anglaise de « *slot die coating* »), la technique d'enduction à la racle ou un système d'impression comme la sérigraphie.

[0090] Les différents éléments ainsi fabriqués peuvent être ensuite assemblés par bobinage.

[0091] Enfin, l'invention a trait à une batterie au lithium comprenant une ou plusieurs cellules électrochimiques telle(s) que définie(s) ci-dessus.

[0092] La batterie au lithium peut se présenter sous différentes formes, telles que les formats du type planaire, du type pile bouton, les formats cylindriques, en particulier, les formats AAA, AA, C, D et DD ; les formats bobinés ou spiralés ; le format prismatique.

[0093] D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront du complément de description qui suit qui se rapporte à un exemple de préparation d'une cellule conforme à l'invention.

[0094] Bien entendu, ce complément de description n'est donné qu'à titre d'illustration de l'invention et n'en constitue en aucun cas une limitation.

Brève description des dessins

[0095] [fig.1], déjà commentée, illustre une vue en coupe d'une cellule non conforme à l'invention.

[0096] [fig.2], déjà commentée, illustre une vue en coupe d'une cellule conforme à l'invention.

EXPOSÉ DÉTAILLÉ DE MODES DE RÉALISATION PARTICULIERS

EXEMPLE

[0099] Le présent exemple illustre la préparation d'une cellule électrochimique conforme à l'invention se présentant sous forme comprenant :

[0100] -comme électrode négative, une électrode négative comprenant, comme matériau actif, du graphite ; et

[0101] -comme électrode positive, une électrode positive comprenant, comme matériau actif, du $\text{Li}(\text{Ni}_{0,6}\text{Mn}_{0,2}\text{Co}_{0,2})\text{O}_2$ (dit NMC) ;

[0102] -un séparateur du type Celgard 2320, disposé entre ladite électrode positive et l'électrode négative, imbibé d'un électrolyte liquide (qui est un électrolyte constitué d'un mélange de solvants carbonates (20% EC, 20% PC et 60% DMC), dans lequel est dissous 1 mol.L^{-1} de LiPF_6), la face du séparateur en contact avec l'électrode négative étant imprégnée par une couche intercalaire, comprenant, comme matériau actif, du $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$.

[0103] Pour ce faire, il est procédé à la préparation des éléments suivants :

[0104] 1°) le séparateur imprégné par la couche intercalaire ;

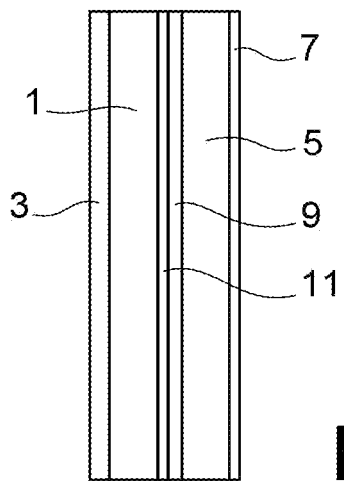
- [0105] 2°) l'électrode négative ;
- [0106] 3°) l'électrode positive.
- [0107] Plus spécifiquement, le séparateur susmentionné est obtenu par imprégnation de la face destinée à être en contact avec l'électrode négative pour former une couche avec une encre.
- [0108] Cette encre est préparée par mise en contact de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (75g, extrait sec à 100%), de carboxyméthylcellulose (88g, extrait sec à 2%) et d'eau (50 g), ces ingrédients étant mis sous dispersion avec un dispermat à 1000 tours/min pendant 15 minutes puis à 2500 tours/min pendant 5 minutes.
- [0109] L'électrode négative est obtenue par la mise en œuvre des opérations successives suivantes :
- [0110] 1°) le dépôt d'une couche, sur un collecteur de courant en cuivre, par enduction d'une encre consistant en une dispersion comprenant du graphite, de la carboxyméthylcellulose, ces deux ingrédients étant dilués dans de l'eau de sorte à arriver à un extrait sec de 25% ;
- [0111] 2°) le séchage de la couche ainsi déposée à une température de 120°C ;
- [0112] 3°) le calandrage de la couche déposée réalisé à chaud à une température de 110°C, de sorte que la couche ainsi calandree présente une porosité de 30% ;
- [0113] 4°) le séchage de la couche sous vide pendant 24 heures à 90°C.
- [0114] Quant à l'électrode positive, elle est préparée par la mise en œuvre des opérations suivantes :
- [0115] 1°) le dépôt d'une couche, sur un collecteur de courant en aluminium, par enduction d'une encre consistant en une dispersion comprenant du NMC (96%), du carbone SuperP (2%) et, comme liant, du polyfluorure de vinylidène (2%), ces ingrédients étant dilués dans du N-méthylpyrrolidone de sorte à arriver à un extrait sec de 19 % ;
- [0116] 2°) le séchage de la couche ainsi déposée à une température de 90°C ;
- [0117] 3°) le calandrage de la couche, de sorte que la couche ainsi calandree présente une porosité de 25%.
- [0118] L'électrode positive obtenue à l'issue du séchage se présente sous forme d'une couche présentant une épaisseur de 70 μm .
- [0119] Le séparateur revêtu de la couche intercalaire, l'électrode négative et l'électrode positive sont ensuite bobinés de manière standard pour obtenir la cellule de batterie.

Revendications

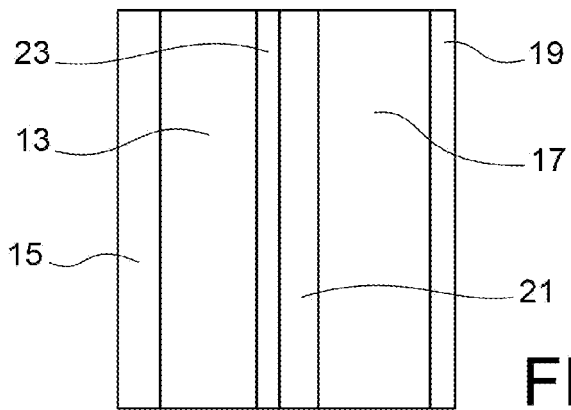
- [Revendication 1] Cellule électrochimique pour batterie au lithium comprenant une électrode négative comprenant, comme matériau actif, un matériau actif carboné ; une électrode positive et un séparateur comprenant un électrolyte disposé entre ladite électrode négative et ladite électrode positive, caractérisée en ce qu'elle comprend, en outre, une couche intercalaire disposée entre le séparateur et l'électrode négative, ladite couche comprenant un matériau actif choisi parmi :
- un matériau de formule $\text{Li}_{(4-x)}\text{M}_x\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ou $\text{Li}_4\text{M}_y\text{Ti}_{(5-y)}\text{O}_{12}$ dans laquelle x et y vont de 0 à 0,2, M représente un élément choisi parmi Na, K, Mg, Nb, Al, Ni, Co, Zr, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, Si et Mo ;
 - SiO_2 ;
 - MnO_x avec x allant de 1 à 2 ; et
 - les mélanges de ceux-ci.
- [Revendication 2] Cellule électrochimique selon la revendication 1, dans laquelle l'électrode négative comprend, comme matériau actif, un carbone graphitique.
- [Revendication 3] Cellule électrochimique selon la revendication 1 ou 2, dans laquelle l'électrode négative comprend, en outre, un liant polymérique et/ou un ou plusieurs adjuvants conducteurs de l'électricité.
- [Revendication 4] Cellule électrochimique selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans laquelle l'électrode négative est associée à un collecteur de courant métallique.
- [Revendication 5] Cellule électrochimique selon la revendication 4, dans laquelle le collecteur de courant métallique est un collecteur de courant en cuivre.
- [Revendication 6] Cellule électrochimique selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle l'électrode positive comprend, comme matériau actif :
- un chalcogénure métallique de formule LiMQ_2 , dans laquelle M est au moins un élément métallique choisi parmi les éléments métalliques Co, Ni, Fe, Mn, Cr, V, Al et Q est un chalcogène ;
 - un matériau lithié ou partiellement lithié de formule $\text{M}_1\text{M}_2(\text{JO}_4)_f\text{E}_{1-f}$, dans laquelle M_1 est du lithium, éventuellement partiellement substitué par un autre élément alcalin à hauteur d'un taux de substitution de moins de 20%, M_2 est un élément métallique de transition de degré d'oxydation +2 choisi parmi Fe, Mn, Ni et les combinaisons de ceux-ci, éventuellement partiellement substitué par un ou plusieurs autres

- éléments métalliques additionnels de degré(s) d'oxydation(s) entre +1 et +5 à hauteur d'un taux de substitution de moins de 35%, JO_4 est un oxyanion dans lequel J est choisi parmi P, S, V, Si, Nb, Mo et les combinaisons de ceux-ci, E est un anion fluorure, hydroxyde ou chlorure, f est la fraction molaire de l'oxyanion JO_4 et est compris entre 0,75 et 1.
- [Revendication 7] Cellule électrochimique selon la revendication 6, dans laquelle le chalcogénure métallique est LiCoO_2 , LiNiO_2 , $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ (avec $0 < x < 1$) ; un matériau à base de lithium-nickel-manganèse-cobalt $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ avec $x+y+z=1$ ou un matériau à base de lithium-nickel-cobalt-aluminium $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ avec $x+y+z=1$.
- [Revendication 8] Cellule électrochimique selon la revendication 6, dans laquelle le matériau lithié ou partiellement lithié répond à la formule $\text{Li}(\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x})\text{PO}_4$, dans laquelle $0 \leq x \leq 1$.
- [Revendication 9] Cellule électrochimique selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle l'électrode positive est associée à un collecteur de courant.
- [Revendication 10] Cellule électrochimique selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le séparateur est une membrane en un matériau polymérique.
- [Revendication 11] Cellule électrochimique selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle l'électrolyte compris dans le séparateur est un électrolyte liquide comprenant un ou plusieurs solvants organiques et au moins un sel de lithium.
- [Revendication 12] Cellule électrochimique selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle la couche intercalaire comprend, comme matériau actif, un matériau de formule $\text{Li}_{(4-x)}\text{M}_x\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ou $\text{Li}_4\text{M}_y\text{Ti}_{(5-y)}\text{O}_{12}$ dans laquelle x et y vont de 0 à 0,2, M représente un élément choisi parmi Na, K, Mg, Nb, Al, Ni, Co, Zr, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, Si et Mo.
- [Revendication 13] Cellule électrochimique selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle la couche intercalaire comprend, comme matériau actif, un matériau de formule $\text{Li}_{(4-x)}\text{M}_x\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, avec x et M étant tels que défini à la revendication 12.
- [Revendication 14] Cellule électrochimique selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle la couche intercalaire comprend, comme matériau actif, un matériau de formule $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$.
- [Revendication 15] Batterie au lithium comprenant une ou plusieurs cellules électrochimiques telle(s) que définie(s) selon l'une quelconque des revendications 1 à 14.

[Fig. 1]

**FIG. 1**

[Fig. 2]

**FIG. 2**

RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement
national

FA 885530
FR 2010303

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	JP 2014 137889 A (TOYOTA MOTOR CORP) 28 juillet 2014 (2014-07-28) * alinéas [0029] - [0032]; revendication 2; figures 4-5 *	1-15	H01M50/483 H01M50/586 H01M4/48 H01M4/583 H01M10/0525
X	US 2011/236759 A1 (UCHIDA YOZO [JP]) 29 septembre 2011 (2011-09-29) * alinéas [0019] - [0022], [0024], [0028]; figure 3 *	1-15	
X	WO 2013/014830 A1 (PANASONIC CORP [JP]; NATSUI RYUICHI ET AL.) 31 janvier 2013 (2013-01-31) * figures 1-2; exemple 1 *	1-15	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			H01M
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
7 juin 2021		Letilly, Marika	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 2010303 FA 885530

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
 Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **07-06-2021**
 Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
JP 2014137889	A	28-07-2014	AUCUN	

US 2011236759	A1	29-09-2011	CN 102144319	A 03-08-2011
			JP 5435301	B2 05-03-2014
			JP W02010082323	A1 28-06-2012
			KR 20110094330	A 23-08-2011
			US 2011236759	A1 29-09-2011
			WO 2010082323	A1 22-07-2010

WO 2013014830	A1	31-01-2013	JP 2014194842	A 09-10-2014
			WO 2013014830	A1 31-01-2013
