

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
12 août 2004 (12.08.2004)

PCT

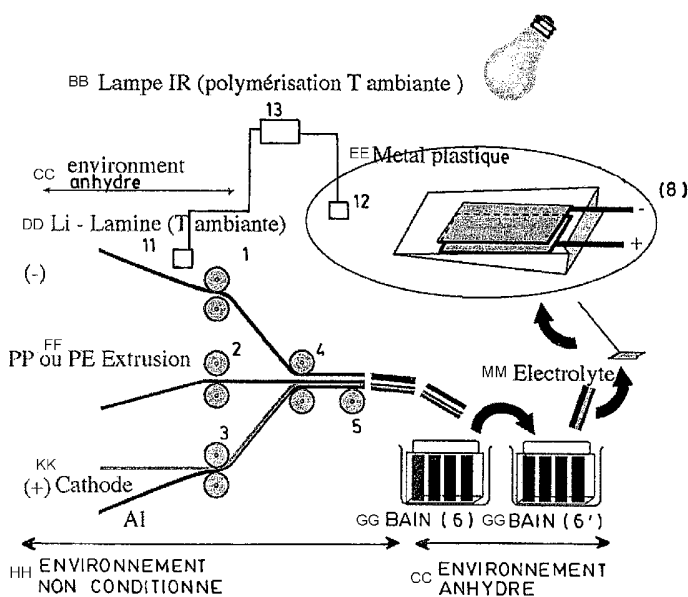
(10) Numéro de publication internationale  
WO 2004/068610 A2

- (51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> : H01M (30) Données relatives à la priorité : 2,418,257 30 janvier 2003 (30.01.2003) CA
- (21) Numéro de la demande internationale : PCT/CA2004/000129 (71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : HYDRO-QUEBEC [CA/CA]; 75, René-Lévesque Ouest, 22e étage, Montréal, Québec H2Z 1A4 (CA).
- (22) Date de dépôt international : 29 janvier 2004 (29.01.2004) (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : ZAGHIB, Karim [CA/CA]; 3672 Belcourt, Longueuil, Québec J4M 2M7 (CA). PERRIER, Michel [CA/CA]; 6323, 28e Avenue, Montréal, Québec H1T 3H8 (CA). GUERFI, Abdelbast [CA/CA]; 8655, boul. Rivard, Brossard, Québec
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: RECHARGEABLE ELECTROCHEMICAL ACCUMULATOR

(54) Titre : GENERATEUR ELECTROCHIMIQUE RECHARGEABLE



AA — PROCÉDE DE FABRICATION DE BATTERIES AU LITHIUM  
POUR BASSES TEMPERATURES

- AA METHOD FOR PRODUCTION OF LITHIUM BATTERIES FOR LOW TEMPERATURES  
BB IR LAMP (POLYMERISATION AT AMBIENT TEMPERATURE)  
CC ANHYDROUS ENVIRONMENT  
DD LI LAMINATION (AMBIENT TEMPERATURE)  
EE PLASTIC METAL  
FF PP OR PE EXTRUSION  
GG BATH  
KK CATHODE  
MM ELECTROLYTE  
HH NON-REGULATED ENVIRONMENT

(57) Abstract: The invention relates to a metallic lithium rechargeable electrochemical accumulator, comprising at least one lithium metal electrode and at least one polymeric electrolyte gel. Said accumulator is capable of operating at temperatures from - 20 to 60 °C, essentially without formation of lithium dendrites on the whole surface of the metallic lithium electrode. The above is also characterised by a particularly long life, even with intensive use at low temperature. Said inventive rechargeable accumulator can be produced by use of a production method with particular application of temperature control during the specific production stages. As a result of the extremely high electrochemical performance of said accumulator, in particular the remarkable stability thereof, said accumulator can be used in new application fields such as hybrid vehicles, electric vehicles and emergency supply systems such as those of the UPS type.

(57) Abrégé : L'invention vise un générateur électrochimique rechargeable au lithium métallique comportant au moins une électrode de type lithium métallique et au moins un électrolyte polymère gel. Ce générateur est capable d'opérer à des températures comprises entre - 20 et 60 ° Celsius, substantiellement sans formation de dendrites de lithium sur la surface totale d'électrode de type lithium métallique. Il se caractérise aussi par une durée de vie remarquable même en utilisation intensive à basse température. Ce nouveau générateur rechargeable peut être obtenu par mise

en oeuvre d'un procédé de fabrication impliquant notamment un contrôle des températures

[Suite sur la page suivante]

WO 2004/068610 A2



J4X 1W2 (CA). **DUPUIS, Elizabeth** [CA/CA]; 60B, rue St-François, McMasterville, Québec J3G 1E6 (CA).  
**CHAREST, Patrick** [CA/CA]; 1662 rue Calixa-Lavallée, Ste-Julie, Québec J3E 1P2 (CA).

(74) **Mandataire : ROBIC**; Leger Robic Richard, CDP Capital Center, 1001, Victoria Square, Bloc E - 8th Floor, Montreal, Quebec H2Z 2B7 (CA).

(81) **États désignés** (*sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible*) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) **États désignés** (*sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible*) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Publiée :**

— *sans rapport de recherche internationale, sera republiée dès réception de ce rapport*

*En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.*

## GÉNÉRATEUR ÉLECTROCHIMIQUE RECHARGEABLE

### DOMAINE DE L'INVENTION

5 La présente invention a pour objet un générateur électrochimique rechargeable au lithium métallique comportant au moins une électrode de type lithium métallique et au moins un électrolyte polymère gel.

L'invention a également pour objet un procédé de préparation de ce générateur et  
10 l'utilisation de celui-ci notamment comme source de courant dans des véhicules hybrides électriques, des véhicules électriques ou des UPS.

### BREVE DESCRIPTION DE L'ART ANTÉRIEUR

15 Il est connu d'utiliser du lithium métallique dans des batteries primaires à base de  $MnO_2$  comme cathode. Ces batteries sont utilisées dans le domaine de l'électronique, par exemple dans les montres comme back up de mémoire. À cause de la formation de dendrites de lithium, ces batteries ne sont pas rechargeables. Ce phénomène indésirable  
20 semble causé par l'utilisation d'électrolytes liquides, associée à cette technologie.

Une technologie connue sous le nom de ACEP a été développée par Hydro-Québec pour tenter de résoudre le problème de formation de dendrites. Cette technologie qui utilise un polymère sec a toutefois seulement partiellement résolu ce problème. En effet, le  
25 fonctionnement normal de cette technologie reste à des températures supérieures à 60° Celsius.

Le brevet US-A-6.190.804 au nom de Dai-Ichi Kogyo Seiyaku Co. décrit des générateurs électrochimiques comportant un électrolyte solide. L'électrolyte solide est  
30 obtenu en dissolvant un composé tétrafonctionnel de formule spécifique et à haut poids moléculaire avec un sel électrolytique dans un solvant, puis en réalisant la réticulation de la solution. Les générateurs préparés selon la technologie décrite dans ce brevet présentent l'inconvénient de ne fonctionner qu'à des températures dites chaudes.

Le brevet US-A-6.517.590 au nom d'Hydro-Québec décrit l'utilisation d'agents lubrifiants pour améliorer les performances au niveau de l'étape de laminage du film constitutif de l'électrode et au niveau du film recouvrant l'anode. Les générateurs décrits dans ce document présentent cependant également une limitation en ce qui concerne leur utilisation à de basses températures.

La demande internationale WO 03/063 287 au nom d'Hydro-Québec décrit un électrolyte polymère qui peut être sous forme de gel et qui présente une stabilité électrochimique supérieure à 4 Volts lorsque l'on l'utilise comme électrolyte pour des supercondensateurs hybrides et pour des générateurs électrochimiques. Les générateurs au lithium correspondants présentent cependant des limitations lors de la recharge de la batterie, on assiste alors à la formation de dendrites de lithium.

Il existe donc un besoin pour de nouveaux générateurs rechargeables dépourvus des inconvénients habituellement associés aux systèmes électrochimiques de l'art antérieur.

Il existe également un besoin pour des générateurs rechargeables, présentant une durée de vie prolongée, et stables même dans des conditions d'utilisation inhabituelles telles que des températures inférieures à 60 ° Celsius et pouvant même être aussi basses que - 20 ° Celsius.

### **RÉSUMÉ DE L'INVENTION**

La présente invention répond aux besoins ci-dessus évoqués en fournissant un générateur électrochimique rechargeable au lithium métallique comportant au moins une électrode de type lithium métallique et au moins un électrolyte polymère gel. Ce générateur est capable d'opérer à des températures comprises entre - 20 et 60 ° Celsius, substantiellement sans formation de dendrites de lithium sur la surface totale d'électrode de type lithium métallique. Il se caractérise aussi par une durée de vie remarquable même en utilisation intensive à basse température.

Le générateur selon l'invention est donc très stable en fonctionnement et présente une durée de vie particulièrement longue, associée notamment à la quasi absence de formation de dendrites de lithium même dans des conditions d'utilisation défavorables telles que de nombreux cyclages réalisés à de basses températures, inférieures à 60 °Celsius.

Ce nouveau générateur rechargeable peut être obtenu par mise en œuvre d'un procédé de fabrication impliquant notamment un contrôle des températures appliquées dans des étapes spécifiques de la fabrication.

En raison de son niveau très élevé de performances électrochimiques, en particulier de sa stabilité remarquable, ce générateur est utilisable dans de nouveaux domaines d'application tels que les véhicules hybrides, les véhicules électriques et les systèmes d'alimentation d'urgence, par exemple ceux de type UPS. En fait, ce nouveau générateur est utilisable dans tout type d'application et ce même en plein air dans des régions froides.

L'invention ainsi que ses avantages ressortiront mieux à la lecture de la description détaillée et non restrictive qui suit, faite en se référant aux dessins annexés.

#### **BRÈVE DESCRIPTION DES DESSINS**

La Figure 1 est un schéma représentant la structure interne d'un générateur rechargeable selon l'invention comportant trois films de base incluant un film d'anode à base de lithium, un film séparateur et un film de cathode, le générateur comprenant aussi un film de passivation SEI (Solid Electrolyte Interface) formé à la surface du film à base de lithium et à la surface du film de la cathode après laminage par réticulation d'une composition électrolytique.

La Figure 2 est un schéma illustrant un mode de mise en œuvre d'un procédé de fabrication d'une batterie au lithium selon l'invention dans lequel du lithium métallique extrudé et/ou laminé est utilisé avec ou sans collecteur de courant.

La Figure 3 est une courbe de cyclage d'une batterie préparée selon l'invention, illustrant la stabilité de l'interface lithium métal obtenue avec un polymère gel préparé par mise en œuvre d'un procédé selon l'invention et testé dans un générateur rechargeable fabriqué tel que décrit dans l'exemple 1 ci-après.

5

La Figure 4 est une courbe de cyclage comparant les décharges à haut régime d'une batterie rechargeable au lithium métal avec celles d'une batterie lithium-ion utilisant un électrolyte polymère gel, la préparation des composants de cette batterie étant décrite dans l'exemple 2 ci-après.

10

La Figure 5 est une courbe de cyclage d'un générateur électrochimique rechargeable préparé selon le procédé de l'invention ci-après décrit dans l'exemple 3, si ce n'est que la température de réticulation du mélange polymère réticulable/plastifiant/sel de lithium est supérieure à la température de préparation par laminage du film de lithium

15

métallique.

La Figure 6 et est une photographie de deux dispositifs de pression (press-cells) fabriqués par la société Hydro-Québec, un de ces dispositifs étant montré sous forme assemblé, l'autre sous forme démonté avec une batterie à tester positionnée à l'intérieur

20

d'un de ses couvercles. Ces dispositifs permettent de contrôler la pression dynamique exercée sur une batterie placée à l'intérieur du dispositif, dans l'emplacement prévu à cet effet. Tel qu'il est illustré, ils sont chacun composés de deux couvercles emboîtables qui sont solidarisés à l'aide de quatre systèmes vis écrous. Lorsque le dispositif est assemblé, le piston qui traverse l'un des couvercles exerce une pression sur la batterie

25

testée, le déplacement du piston étant assuré par une arrivée d'air.

### **DESCRIPTION DÉTAILLÉE DE L'INVENTION**

30 Dans le cadre de la présente invention, on entend par « électrolyte polymère gel » une masse visco-élastique formée à partir d'une suspension colloïdale qui comporte au moins un polymère réticulable, au moins un solvant plastifiant et au moins un sel de

lithium. Le taux de réticulation du ou des polymères réticulables présent(s) dans le gel est habituellement compris entre 5 et 40 %, à température ambiante.

Dans le cadre de la présente invention, on entend par « solvant plastifiant d'un polymère réticulable » un composé organique ou un mélange de composés organiques capable de solubiliser le polymère réticulable et d'améliorer la plasticité de l'électrolyte polymère gel obtenu par réticulation de ce polymère réticulable, en mélange avec le solvant plastifiant et avec un sel ionique. L'étape de réticulation est réalisée substantiellement sans évaporation du solvant plastifiant. Le solvant plastifiant a également pour finalité d'améliorer la conductivité ionique de l'électrolyte polymère gel obtenu, et ce, en particulier à basse température d'utilisation.

**Un premier objet** de la présente invention réside dans un générateur électrochimique rechargeable au lithium métallique comportant au moins une électrode de type lithium métallique et au moins un électrolyte polymère gel, ce générateur étant susceptible d'opérer substantiellement sans formation de dendrites sur la surface totale d'électrode de type lithium métallique présente dans ledit générateur.

Ce générateur est caractérisé par le fait qu'il est susceptible d'opérer, à des températures comprises entre - 20 et 60 ° Celsius, substantiellement sans formation de dendrites de lithium sur la surface totale d'électrode de type lithium métallique.

De préférence, ce générateur rechargeable est conçu de façon à ce que après 100 cyclages, la formation de dendrites de lithium se fait seulement sur moins de 1 % de la surface totale d'électrode de type lithium métallique.

On évalue la stabilité du générateur par rapport aux dendrites en calculant l'évolution de l'efficacité coulombique du générateur au cours des cycles. Pour ce faire, on alterne les tests de charge et de décharge. On considère qu'il n'y a pas formation de dendrites lorsque l'efficacité coulombique reste comprise entre 90 et 100 %. Lorsque cette efficacité chute au dessous de 90 %, il y a apparition de phénomènes parasites au niveau de la structure des générateurs. Lorsque l'efficacité coulombique dépasse 100 %, il y a

des dendrites qui se sont formées et on procède alors à la mesure des surfaces contaminées. La surface recouverte de dendrites est quantifiée en utilisant un microscope électronique à balayage.

- 5 De préférence aussi, le générateur rechargeable selon l'invention est conçu de façon à présenter une stabilité telle au cyclage, après 200 cycles, que les dendrites de lithium formées occupent moins de 1% de la surface totale d'électrode de type lithium métallique.
- 10 Selon un mode avantageux de réalisation de la présente invention, le générateur comporte au moins trois films. Le premier film constitue une électrode positive. Le deuxième film à base de lithium métallique constitue une électrode négative, alors que le troisième film joue le rôle de séparateur entre l'électrode positive et l'électrode négative.
- 15 Dans ce générateur, le film qui constitue l'électrode positive est avantageusement constitué par un film de  $\text{LiFePO}_4$ ,  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiNiO}_2$ ,  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  ou d'un mélange de ces derniers. Plus avantageusement encore on retiendra les électrodes positives dont le film est réalisé à partir d'un mélange d'au moins deux des composés  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiNiO}_2$ ,  
20  $\text{LiFePO}_4$  et  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ .
- L'électrode négative à base de lithium est constituée de préférence d'un film de lithium métallique et/ou d'un mélange d'alliage intermétallique riche en lithium tel qu'un mélange lithium-aluminium, lithium acier, lithium-Sn et lithium-Pb. À titre d'exemples,  
25 on peut citer les mélanges d'alliages intermétalliques riches en lithium qui comportent environ 8 % d'aluminium.
- Le séparateur est quant à lui avantageusement constitué d'un film choisi dans le groupe constitué par les films de types polyéthylène, polypropylène, polyéther et  
30 polyéthylène/polypropylène.

De préférence encore, le générateur électrochimique rechargeable selon de l'invention est conçu pour opérer entre 1,5 et 5 Volts. Le voltage de fonctionnement est fonction du matériau utilisé par exemple avec  $\text{LiFePO}_4$  il est de l'ordre de 3,5 Volts, avec  $\text{LiCoO}_2$  de l'ordre de 3,7 Volts, avec  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  de l'ordre de 1.5 Volts et avec  $\text{LiNiO}_2$  de l'ordre de 3,8 Volts.

Selon l'invention, un électrolyte polymère gel occupe non seulement les cavités qui existent à l'intérieur du générateur entre les électrodes et le séparateur, mais également les porosités qui existent à l'intérieur des électrodes et du séparateur.

Cet électrolyte polymère gel est avantageusement obtenu par réticulation d'une composition électrochimique constituée d'au moins une partie du ou des polymère(s) réticulable(s) présent(s) dans un mélange polymère réticulable/solvant plastifiant/sel de lithium. La réticulation est mise en œuvre avec ou sans auxiliaires de réticulation, de préférence *in situ*, après constitution du générateur électrochimique rechargeable.

En pratique, le polymère réticulable utilisé se trouve avantageusement sous forme solide ou liquide et le sel de lithium se trouve avantageusement sous forme solide, comme par exemple sous forme d'une poudre.

Le solvant plastifiant sous forme liquide a quant à lui notamment pour fonction de dissoudre le polymère réticulable, et d'augmenter la conductivité électrochimique de l'électrolyte polymère gel, ainsi que sa plasticité.

Selon une variante avantageuse, la réticulation de la composition électrochimique est réalisée en présence d'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 l'électrolyte polymère gel est présent.

De préférence le polymère réticulable est choisi dans le groupe des polymères réticulables à quatre branches. Ce polymère réticulable est alors présent seul ou en combinaison avec un autre composant de nature polymérique ou non polymérique.

Dans ce dernier cas, le polymère réticulable à quatre branches possède de préférence des terminaisons hybrides. Parmi les terminaisons hybrides envisagées on peut mentionner les terminaisons hybrides acrylates (de préférence méthacrylate) et alkoxy (de préférence les groupements alkoxy avec de 1 à 8 atomes de carbone, plus préférentiellement encore les groupements méthoxy ou éthoxy), ou encore vinyl. Une branche au moins du polymère à quatre branches, et de préférence au moins deux branches des polymères retenus sont susceptibles de donner lieu à une réticulation.

10 De tels polymères à quatre branches sont décrits de façon extensive dans le brevet US-6.190.804 ainsi que dans la demande internationale WO 03/063 287.

Le polymère réticulable peut être avantageusement associé à au moins un composant choisi dans les familles suivantes :

15

- des poly(vinylidènefluorure), aussi appelés (PVDF), de formule chimique  $(\text{CH}_2\text{-CF}_2)_n$ , dans laquelle n varie avantageusement entre 150 et 15.000, préférentiellement n est supérieur à 1.500 et inférieur à 4.000, plus préférentiellement encore n est voisin de 2.300. Parmi ces polymères, on préfère 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;

20

- des copolymères poly(vinylidène fluoro-co-hexafluoropropène), de formule  $[(\text{CH}_2\text{-CF}_2)_x(\text{CF}_2\text{-CF}(\text{CF}_3))_{1-x}]_n$  aussi appelés (PVDF-HFP), dans laquelle n varie de 150 à 15.000, de préférence n varie de 1.500 à 4.000, plus préférentiellement encore n est voisin de 2.300 et x varie de préférence entre 0,92 et 0,85. Parmi ces polymères, on préfère 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;

25

30

- des poly(tetrafluoroéthylène), aussi appelés (PTFE), de formule chimique  $(CF_2-CF_2)_n$ , dans laquelle n varie de 5 à 20.000, de préférence avec n variant de 50 à 10.000. Parmi ces polymères on préfère 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;
- des poly(éthylène-co-propylène-co-5-méthylène-2-norbornène) ou des copolymères éthylène propylène-diène, aussi appelés EPDM, de préférence ceux ayant un poids moléculaire moyen compris entre 10.000 et 250.000, plus préférentiellement compris entre 20.000 et 100.000;
- des polyols tels que :
  - 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 groupements  $OCH_3$ ,  $OC_2H_5$ ,  $OCH_2OH$ ,  $OCH_2CH(CH_3)OH$ ,  $OC(=O)CH_3$ , ou  $OC(=O)C_2H_5$ , et/ou
  - 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  $(O=C=N)_x-R$  avec  $2 < x < 4$  et R représentant un groupement aryl ou alkyl assurant la polyfonctionnalité avec le groupe  $(O=C=N)_x$ ;
- des poly(méthylmétacrylate) aussi appelés (PMMA), de formule  $[(CH_2-C(CH_3)(CO_2CH_3))_n]$ , dans laquelle n varie de préférence entre 100 et 10.000, plus préférentiellement encore avec n variant de 500 à 5.000. Parmi ces

polymères on préfère ceux ayant un poids moléculaire moyen compris entre 10.000 et 1 million, plus préférentiellement encore ceux ayant un poids moléculaire moyen compris entre 50.000 et 500.000;

- 5 - des poly(acrylonitrile), aussi appelés (PAN), de formule chimique  $[\text{CH}_2\text{-CH}(\text{CN})]_n$  avec n variant de 150 à 18.800, plus préférentiellement encore avec n variant de 300 à 4.000. Parmi ces polymères, on préfère 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
- 10 200.000;
- des oxydes de  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; et
- des particules de nano  $\text{TiO}_2$  enrobées ou non d'une matière organique qui est
- 15 de préférence compatible, c'est à dire stable et/ou ne générant aucune réaction secondaire parasite.

Les critères qui rentrent en compte dans l'optimisation du choix de l'électrolyte polymère gel utilisée dans le cadre de la présente invention sont:

- 20 - une faible pression vapeur;
- une bonne compatibilité avec le lithium métallique;
- une bonne compatibilité avec les additifs de type céramique, verre, inorganique et/ou organique ajoutés de préférence avant réticulation;
- 25 - une bonne conductivité ionique; et
- une large fenêtre électrochimique de fonctionnement qui se situe avantageusement de 0 à 5 Volts.

Le rapport plastifiant/polymère à quatre branches, exprimé en poids, varie de préférence

30 dans les rapports 95/5 à 5/95. La quantité de l'initiateur exprimée par rapport à la quantité de polymère réticulable représente de 100 à 5.000 ppm, de préférence de 500 à 1.500 ppm d'initiateur.

On notera que la conductivité ionique de l'électrolyte polymère gel varie en fonction du rapport plastifiant/polymère réticulable. La sécurité de la batterie est aussi fonction de ce rapport.

5

Selon un mode avantageux de réalisation, la quantité de polymère réticulable représente entre 1 et 95 %, préférentiellement entre 5 et 50 %, plus préférentiellement encore environ 10 % en poids de la quantité de la composition électrolytique soumise à réticulation.

10

Le sel de lithium utilisé pour préparer l'électrolyte polymère gel est avantageusement de type LiBF<sub>4</sub>, LiPF<sub>6</sub>, LiTFSI, LiBETI, LiFSI ou est un mélange d'au moins deux de ces derniers. Plus préférentiellement encore, le sel de lithium est choisi dans le groupe constitué par LiTFSI, LiFSI et les mélanges de LiTFSI et de LiFSI.

15

Le sel de lithium présent dans la solution électrolytique liquide représente une quantité molaire de 0,5 à 2,5, de préférence de 1 à 1,7 par rapport à la quantité de plastifiant.

Le solvant plastifiant utilisé pour préparer l'électrolyte polymère gel est, à titre illustratif, choisi dans le groupe constitué par la gamma-butrolactone ( $\gamma$ -BL), la tetrasulfoamine (TESA), le carbonate de propylène (PC), le carbonate d'éthylène (EC) et les mélanges de ces derniers.

Le solvant plastifiant peut également être constitué d'un mélange, comme par exemple un mélange d'au moins deux solvants choisis dans le groupe constitué par la  $\gamma$ -BL, la TESA, le PC et le EC.

Le solvant plastifiant peut aussi être choisi dans les mélanges ternaires du groupe constitué par  $\gamma$ -BL + EC + PC,  $\gamma$ -BL + EC,  $\gamma$ -BL + PC, TESA + PC et  $\gamma$ -BL + TESA + PC + EC, par exemple dans un ratio (3 : 1 : 1).

Selon un mode particulièrement avantageux, l'électrolyte polymère gel est constitué e en poids :

- d'environ 10 % du polymère à quatre branches ERM-1 ELEXCEL™ commercialisé par DKS; et
- 5 - d'environ 90 % de 1,5 Molaire de LiTFSi dans (EC +  $\gamma$ -BL) ratio (1 :3).

Le générateur électrochimique de l'invention peut avantageusement comporter au moins un agent réticulant ajouté au mélange polymère réticulable/solvant plastifiant/sel de lithium. Cet additif est de nature organique et/ou inorganique et il est choisi de façon à améliorer les caractéristiques mécaniques du générateur, telles que la tenue mécanique du séparateur entre les électrodes et/ou la sécurité en fonctionnement du générateur. À titre illustratif de tel additif, on peut citer les oxydes de titane, les oxydes d'aluminium et les mélanges d'au moins deux de ces oxydes. De tels additifs sont habituellement présents dans la composition réticulable à moins de 10 %, et de préférence à moins de 5 % en poids.

Selon une variante de l'invention, la réticulation du polymère réticulable est conduite en présence d'un agent réticulant, choisi de préférence dans le groupe des peroxycarbonates. Plus particulièrement, la réticulation est conduite en présence de benzoyl peroxyde. L'agent réticulant est alors présent à raison de 500 à 5.000 ppm / polymère, de préférence à raison de 1.000 à 3.000 ppm, plus préférentiellement encore à raison d'environ 2.000 ppm.

Selon un autre mode avantageux, la réticulation des polymères réticulables est réalisée à une température comprise entre 20 et 90° Celsius, de préférence entre 45 et 80° Celsius, plus préférentiellement encore à température ambiante.

Afin d'obtenir un électrolyte polymère ayant la consistance désirée de gel, la réticulation du polymère réticulable est avantageusement réalisée pendant une durée qui est comprise entre 15 minutes et 72 heures, préférentiellement comprise entre 1 et 48 heures, plus préférentiellement encore d'environ 24 heures.

La réticulation peut être réalisée à l'aide de diverses sources énergétiques. Par exemple, par mise en œuvre d'une irradiation par un faisceau d'électrons, par ultra violet, par rayonnement infrarouge ou thermique, ou par la mise en œuvre d'au moins deux de ces techniques.

5

De façon avantageuse, on utilise un émetteur infrarouge ou une source thermique. On peut également réaliser avec succès la réticulation par faisceau électronique et sans utiliser d'agent de réticulation.

- 10 La réalisation de la réticulation par infrarouge génère un échauffement de la composition électrolytique et permet en particulier d'obtenir un film de passivation du lithium stable, en particulier lors du cyclage de la batterie.

**Un deuxième objet** de la présente invention réside dans le procédé permettant de  
15 préparer le générateur électrochimique rechargeable à haute stabilité défini précédemment.

Ce procédé comporte avantageusement une étape de formation d'un film de lithium métallique et/ou d'un film d'un mélange d'alliage intermétallique riche en lithium par  
20 laminage ou par extrusion. Le film ainsi obtenu joue dans le générateur le rôle d'électrode négative. La technique d'extrusion seule, avec les réglages nécessaires au niveau des dimensions de l'extrudat sortant de la filière, permet aussi de fournir un film d'électrode adapté.

25 Ce procédé comporte également de façon avantageuse une étape préliminaire au cours de laquelle le lithium métallique et/ou le mélange d'alliage intermétallique riche en lithium, initialement sous forme solide tels que blocs, barres, granules.... , est extrudé avant d'être soumis à laminage. Il est par ailleurs avantageusement mis en œuvre dans une enceinte anhydre et/ou en présence de préférence d'un gaz rare comme l'argon.

30

Ce procédé comporte donc une étape de dépôt par laminage d'un film de lithium métallique et/ou un film d'un mélange d'alliage intermétallique riche en lithium, de

préférence sans support mais optionnellement sur un support d'électrode  
avantageusement à base de nickel, avec formation, au cours du laminage, d'une couche  
de passivation sur le film de lithium.

- 5 Les techniques d'extrusion et de laminage utilisables sont décrites dans le brevet  
américain US-A-6.517.590.

Il est important que laminage du film de lithium soit réalisé à une température  
sensiblement identique à celle utilisée pour l'extrusion préliminaire du lithium.

10

Avantageusement, le procédé selon l'invention permet de préparer un générateur  
électrochimique rechargeable stable au lithium métallique et qui comporte :

- au moins une électrode de type lithium métallique recouverte d'un film  
à base de lithium, ledit film de lithium étant déposé sur l'électrode par  
15 laminage avec formation, au cours du laminage, d'une couche de  
passivation sur le film de lithium;
- au moins une cathode; et
- au moins un électrolyte polymère gel.

- 20 La stabilité et la remarquable durée de vie de ce générateur proviennent du fait qu'il  
opère substantiellement sans formation de dendrites de lithium sur la surface totale  
d'électrode de type lithium métallique présente dans les générateurs.

Plus particulièrement ce générateur qui comporte une électrode à base de lithium, faite  
25 d'un film de lithium métallique et/ou d'un mélange d'alliage intermétallique riche en  
lithium, opère substantiellement sans formation de dendrites à des températures de  
fonctionnement comprises entre - 20 et 60 ° Celsius .

Le film de lithium et/ou d'un mélange d'alliage intermétallique riche en lithium est  
30 avantageusement préparé à partir de l'extrudât (masse sortant de la filière de  
l'extrudeuse) obtenu par extrusion de lithium ou et/ou d'un mélange d'alliage  
intermétallique riche en lithium sous forme solide.

De préférence le procédé selon l'invention est mis en oeuvre en milieu anhydre et/ou en présence d'un gaz rare.

- 5 Avantageusement, les températures de laminage et d'extrusion sont maintenues sensiblement constantes pendant les étapes d'extrusion et de laminage.

Selon une variante avantageuse, l'extrusion de lithium métallique et/ou d'un mélange d'alliage intermétallique riche en lithium est réalisée à une température comprise entre  
10 50 et 100 ° Celsius et le laminage est réalisé à une température variant de 5 à 80 ° Celsius.

Une caractéristique importante du procédé selon l'invention réside dans le fait que l'étape de laminage et celle de réticulation sont réalisées sensiblement à la même  
15 température.

Dans le cas où seul la technique d'extrusion est considérée pour la formation du film de type lithium, on ajuste les températures de sortie d'extrusion et celle de réticulation de façon qu'elles soient sensiblement les mêmes. À titre illustratif, les températures  
20 mesurées à la sortie de l'extrusion d'un sel de lithium peuvent se situer entre 70 et 80 ° Celsius.

De façon préférentielle, l'écart de température de réalisation des étapes de laminage et de réticulation est inférieur ou égal à 2° Celsius. Plus préférentiellement encore, cet écart  
25 est inférieur ou égal à 1° Celsius.

Avantageusement, l'électrolyte polymère gel utilisé est obtenu par réticulation d'un mélange réticulable comportant au moins un polymère réticulable, au moins un solvant plastifiant et au moins un sel de lithium. La réticulation du polymère réticulable est  
30 avantageusement réalisée après assemblage des parties constitutives du générateur et après le remplissage de ses cavités par la composition réticulable.

La réticulation est avantageusement de type IR ou thermique et elle est, de préférence, réalisée en exerçant une pression sur les parois externes et/ou sur les interfaces internes du générateur en vue d'améliorer la soudure des interfaces internes. Elle varie avantageusement de 0,1 PSI à 75 PSI.

5

Selon une autre variante particulièrement avantageuse, le procédé de préparation d'un générateur électrochimique rechargeable selon l'invention comporte au moins les trois étapes de préparation, à savoir :

- 10 - la préparation d'un premier film de lithium à partir de lithium et/ou d'un mélange d'alliage intermétallique riche en lithium sous forme solide par extrusion puis par laminage ou seulement par extrusion;
- la préparation d'un deuxième film appliqué sur un support d'électrode pour former la cathode; et éventuellement
- 15 - d'un troisième film séparateur par laminage ou par Doctor Blade™ sur un support.

Il est à noter que lors de la mise en œuvre du procédé, les trois films sont préparés l'un après l'autre, dans un ordre indifférent, ou simultanément. Il est possible de procéder de façon continu ou discontinue.

20

**Un troisième objet** de la présente invention réside dans l'utilisation du générateur électrochimique rechargeable ci-dessus décrit ou tel que préparé selon le procédé également ci-dessus décrit, comme source de courant dans les véhicules hybrides électriques, dans les véhicules électriques ou dans les sources d'alimentation d'urgence, par exemple de type UPS.

25

À titre d'exemple d'utilisation on peut mentionner, l'implantation en air et l'utilisation à des températures inférieures à 0 ° Celsius.

30 **DESCRIPTION D'UN MODE DE RÉALISATION PRÉFÉRENTIEL DE L'INVENTION**

Un exemple de préparation de la matrice polymère par réticulation du polymère utilisé comme électrolyte dans une batterie ayant une anode à base de lithium métallique est ci-après donné. La technologie associée à ce nouveau type de batteries est fonctionnelle à basse température, en particulier à des températures allant de - 20 à 60° Celsius.

5

Le procédé de préparation de l'électrolyte polymère gel à partir de la composition électrolytique comporte au moins les deux étapes, à savoir :

1. la préparation de la composition électrolytique; et
2. la réticulation de la composition électrolytique.

10

Parmi les paramètres influençant la préparation de l'électrolyte polymère, on peut mentionner :

3. la nature de la source de réticulation;
4. la nature des additifs et leurs effets sur l'élimination des dendrites; et
5. le choix de l'étape du procédé de fabrication des générateurs au cours de laquelle la réticulation du polymère réticulable est réalisée, par exemple *in situ* lors du montage final de la batterie.

### 1 - Préparation de la composition électrolytique

20

Dans l'exemple donné, la composition électrolytique est préparée à l'aide d'au moins un polymère réticulable et d'au moins un plastifiant liquide capable de faire augmenter la conductivité ionique avec assistance d'au moins un sel ou d'au moins un mélange de sels choisis de préférence parmi:

25

- LiTFSI ou LiFSI;
- un mélange de LiTFSI et de LiFSI; ou
- un mélange de LiBF<sub>4</sub> et de LiTFSI.

30 Il s'est avéré que le choix de l'électrolyte liquide est très important pour la formation, de façon intime, d'un gel chimique et physique.

Parmi les électrolytes liquides conseillés, on peut mentionner ceux qui présentent les caractéristiques suivantes:

- une bonne conductivité à basse température (BT), c'est-à-dire à des températures inférieures à 25 ° Celsius et supérieures à 0 ° Celsius;
- 5 • un point d'ébullition élevé c'est-à-dire préférentiellement supérieur à 200° Celsius;
- l'aptitude à former un film de passivation sur le lithium métallique, stable à haute densité de courant;
- une faible tension de vapeur, c'est-à-dire de préférence inférieure à 50 mm de Hg à 120 ° Celsius; et
- 10 • une fenêtre électrochimique de 0 à 5 Volts.

Parmi les plastifiants avantageusement utilisés dans ce contexte, on mentionne la GAMMA-BL, le PC, l'EC et leurs mélanges avec au moins un polymère réticulable.

15

## 2 - Réticulation de la composition électrolyte

Cette procédure est particulièrement importante pour l'obtention d'un électrolyte polymère gel présentant une très bonne tenue mécanique, ce qui s'est avéré assurer une très bonne interface entre le lithium et l'électrolyte polymère gel, ainsi qu'entre l'électrolyte polymère gel et la cathode. À cet effet, différentes méthodes de réticulation ont été utilisées avec succès.

25 Un des aspects des plus importants dans la méthode retenue est le choix de la température de réticulation qui doit être de préférence sensiblement inférieure à la température d'extrusion du lithium.

Il a par ailleurs été constaté de façon inattendue qu'un générateur électrochimique particulièrement stable est obtenu lorsque la température ambiante de réticulation est sensiblement la même que la température à laquelle le laminage est réalisé. Il apparaît que cette précaution permet d'éviter l'endommagement du film de passivation du

30

lithium qui se produit normalement et qui résulte dans la formation de dendrites, phénomène correspondant à la formation de couches de  $\text{Li}_2\text{O}$  et le  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ .

5 Dans le cas, où le lithium métal est juste extrudé, la polymérisation du mélange contenant le solvant plastifiant et le polymère réticulable est effectuée à la température à la sortie de l'extrudeuse.

Les quatre techniques suivantes sont avantageusement utilisées pour réaliser la réticulation, à savoir l'exposition:

- 10 a) à un faisceau d'électrons;  
b) à un rayonnement ultra violet;  
c) à un rayonnement infrarouge généré de préférence par une source optique puis converti *in situ* en source thermique; et  
d) à une source thermique non optique.

15

Les deux derniers procédés (c,d) se sont révélés les plus avantageux. Ces procédés de réticulation peuvent être appliqués au polymère réticulable dans les étapes de préparation de la composition électrolytique mais il est préférable de les appliquer *in situ* dans le générateur après son assemblage.

20

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, en particulier sur la surface fragile constituée par les joints de grain à la surface du lithium métallique.

25

### 3 – Nature de la source de la réticulation

Les caractéristiques opérationnelles des sources de réticulation mentionnées dans la partie ci-dessus 2 ci-dessus sont préférentiellement:

30

- a) Pour une irradiation par faisceau d'électrons

Lorsque le séparateur d'électrolyte est formé à partir d'une membrane de polymère réticulable, la gamme de dose de réticulation est préférentiellement de 5 Mrad à 20 Mrad, de préférence d'environ 5 Mrad. L'électrolyte liquide est introduit dans la membrane de polymère et la conductivité ionique est assurée par le mélange polymère - plastifiant liquide. Dans ce cas, il n'est pas nécessaire d'utiliser un séparateur comme PP ou PE ou leur mélange. En effet, 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 d'un photo initiateur (1%-5% en poids/polymère) dans le polymère pour assurer la réticulation, après introduction de ce dernier dans le mélange polymère réticulable – plastifiant. La source d'irradiation UV est en contact direct avec le polymère.

15

#### c) Réticulation par IR

20

Cette technique peut être appliquée directement ou indirectement sur le polymère réticulable, ce qui n'est pas le cas dans les techniques évoquées dans les parties 3 a) et 3 b). L'électrolyte polymère gel est obtenu après un mélange intime du polymère avec l'électrolyte liquide et avec l'initiateur. Ce mélange est alors injecté dans la partie poreuse du séparateur PP ou PE. La réticulation est assurée par une lampe Infra Rouge opérant à une température comprise entre 25 et 80° Celsius, de préférence pendant 24 heures ou bien à 80°Celsius pendant une heure, plus préférentiellement encore à 25°Celsius pendant 24 heures. 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 en maintenant la batterie

25

30

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. Nature des additifs et leur effet sur l'élimination des dendrites**

10

L'utilisation combinée d'une source de réticulation et d'additifs de type  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ou  $\text{SiO}_2$  permet d'améliorer les propriétés mécaniques et de conductivité ionique de l'interface électrolyte/lithium.

15

La réticulation par IR ou thermique en présence de  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ou  $\text{SiO}_2$  est utilisée 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, susceptibles d'augmenter la tenue mécanique de l'électrolyte gel, en soudant les interfaces lithium électrolyte gel et cathode/électrolyte gel. L'avantage supplémentaire constaté réside dans le fait que cela assure une bonne sécurité de la batterie, en particulier lors d'un survoltage.

20

Par ailleurs d'autres paramètres influençant favorablement la conductivité de l'électrolyte et la résistance interfaciale de la batterie au lithium ont été mis en évidence. Ainsi, parmi les 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 avantageusement de type  $\text{LiFSi}$  ou  $\text{LiTFSi}$  et sa concentration dans l'électrolyte polymère gel, ainsi que la nature du plastifiant présent de préférence à raison de 0,5 à 2,5 Moles dans le mélange plastifiant/polymère réticulable.

30

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

- 5 La concentration du sel est ainsi avantageusement choisie de préférence entre 1 et 2 moles et le sel est préférentiellement dissout dans un solvant du groupe  $\gamma$ -BL,  $\gamma$ -BL+ EC et  $\gamma$ -BL+ PC. Le pourcentage polymère réticulable/plastifiant est quand à lui avantageusement de 10/90 % en poids.
- 10 Une faible résistance interfaciale initiale est obtenue avec  $\gamma$ -BL et une forte résistance interfaciale est obtenue avec  $\gamma$ -BL+ PC, de plus la relation suivante est vérifiée pour les résistances interfaciales  $\gamma$ -BL <  $\gamma$ -BL+ EC <  $\gamma$ -BL+ PC.

La résistance interfaciale de ce nouveau type de générateurs électrochimiques rechargeables 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  $\gamma$ -BL <  $\gamma$ -BL + PC <  $\gamma$ -BL+ EC, ( $\gamma$ -BL) représentant la plus faible valeur et ( $\gamma$ -BL+ EC) représentant la plus forte valeur.

## 20 Procédé de réticulation et fabrication de la batterie.

Les Figures 1 et 2 montrent le détail du procédé de fabrication d'une batterie au lithium par polymérisation *in situ* de l'électrolyte polymère par lampe infrarouge (optique) ou thermique.

25

Tel qu'illustré sur la Figure 2, trois films sont préparés simultanément par laminage. Le film de lithium métallique est préparé à partir d'un extrudât de lithium solide qui est laminé, optionnellement sur un film support d'électrode. Le film du séparateur est préparé à partir d'un extrudât de granules de polypropylène. Le film de la cathode est laminé, optionnellement sur un support. À la sortie des rouleaux (1), (2) et (3) de laminage, les trois films sont assemblés sous l'effet d'une pression exercée par les rouleaux (4) entre les différents films. On règle la distance entre les rouleaux pour qu'il

reste des micro-espaces entre les différents. Ces micro-espaces sont remplies par la composition électrolytique réticulable. Le film multicouche est coupé dans la longueur désirée à l'aide d'un couteau non représenté sur la Figure 2 mais positionné à proximité du rouleau (5). Les sections du film multicouches ainsi obtenues sont imbibées successivement dans les bains (6) et (6') remplis du mélange polymère réticulable/solvant plastifiant/sel de lithium. Les sections imbibées ainsi préparées sont soudées à une extrémité par exemple à l'aide d'ultra-sons. Les générateurs ainsi assemblés sont soumis à une source infra rouge dans la zone de chauffage (8). L'irradiation provoque la formation de l'électrolyte polymère gel à l'intérieur des cavités du générateur mais également à l'intérieur des porosités présentes dans les électrodes et dans le film séparateur. La température mesurée dans la zone d'exposition du générateur à la lumière infrarouge par la sonde de température (12) est ajustée avec celle mesurée par la sonde de température (11) indiquant la température de laminage du film de lithium. L'ajustement se fait à l'aide de la régulation de température (13). La réticulation est arrêtée lorsque l'électrolyte polymère gel a atteint la consistance d'un gel ce qui correspond à une valeur du degré de réticulation du polymère réticulable dans le mélange polymère réticulable/solvant plastifiant/sel de lithium comprise entre 5 et 40 %. Contrairement à un solvant traditionnel, le solvant plastifiant ne s'évapore substantiellement pas au cours de l'étape de réticulation et le solvant plastifiant reste emprisonné dans la structure électrolyte polymère gel pour contribuer à sa conductivité et à sa plasticité.

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)**

Le procédé complet de préparation des films et d'assemblage du générateur correspondant ci-après utilisé est réalisé en continu dans une boîte à gants avec 5 régulations de température et sous argon, selon le schéma représenté dans la Figure 2 .

La fabrication de l'extrudât de lithium métallique par extrusion est réalisée à 25 ° Celsius dans la boîte à gants rendue anhydre.

10 La préparation du film de lithium métallique est réalisée par extrusion d'une barre de lithium métallique et l'extrudât obtenu d'une épaisseur d'environ 250 micromètres est soumis à un laminage pour résulter en un film continu d'une épaisseur d'environ 34 micromètres.

15 La fabrication de la cathode est réalisée à partir de  $\text{LiFePO}_4$  et de noir de carbone mélangé avec le liant polyvinylidène fluoré (PVDF) commercialisé sous la marque de commerce Kruha : KF-1700™, dans le ratio massique 87:3:10 dans le solvant n-méthylpyrrolidone.

20 Ce mélange est appliqué sur un collecteur d'aluminium par la méthode Doctor Blade™. L'électrode ainsi obtenue est séchée sous vide à 120° Celsius pendant 24 heures.

L'électrolyte polymère du type polymère à quatre branches commercialisé sous la marque de commerce ERM-1 ELEXCEL™ par la Société DKS lot 8K1201 est aussi 25 préparé par Doctor Blade™ puis réticulé à l'aide d'Electron-beam. La cathode et le séparateur polymère sont d'abord imbibés dans le mélange à base de plastifiant 1,5M  $\text{LiBF}_4$  dans EC/GBL (1 :3).

Le lithium métal est utilisé comme anode montée face à la cathode et séparé par le film 30 de polymère.

On a pris soin de réaliser la réticulation du mélange polymère réticulable – plastifiant – sel de lithium à la même température que celle utilisée pour le laminage de l'extrudât de lithium métallique.

5 Ainsi une pile électrochimique de 4 cm<sup>2</sup> 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 du cyclage de la pile qui conserve une bonne stabilité de l'interface de lithium avec le polymère après 60 cycles.

10

**EXEMPLE 2 : configuration gel : batterie avec lithium métal comparée à une batterie Li-ion – Gel (thermique)**

A) batterie lithium métal

15

La cathode est préparée de la même façon que dans l'exemple 1. En particulier les températures d'extrusion du lithium métallique, de laminage de l'extrudât correspondant et de réticulation du mélange polymère/plastifiant/sel de lithium sont ajustées à une valeur de 25 ° Celsius.

20

L'anode est préparé 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

25 120° Celsius 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 LiBF<sub>4</sub> dans EC/GBL (1 :3) de Tomiyama, dans lequel on ajoute 1000 ppm du thermoinitiateur Perkadox 16™ de la

30 société 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 négatives sont réalisées 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  
10 dans l'étuve à 25° Celsius pendant 48 heures pour une réticulation adéquate, ainsi le gel est formé *in-situ* et la batterie A est obtenue.

#### B) batterie Li-ion

- 15 Ce type de batterie ne donne habituellement pas lieu à la formation de dendrites.

Une seconde batterie (B) est montée, de la même façon, également avec un contrôle de température, en remplaçant l'anode de lithium par une anode à base du graphite. L'anode est préparée par mélange du graphite sphérique avec le liant polyvinylidène fluoré  
20 (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° Celsius pendant 24 heures

- 25 La validation électrochimique est basée sur le test de Ragone qui consiste à réaliser une série de cycles à différents régimes de décharge. La Figure 4 représente une comparaison des batteries A et B.

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

**EXEMPLE 3 - mise en évidence de l'importance d'un contrôle de température  
laminage à 25 °Celsius et réticulation à 80 °Celsius**

5

Le procédé mise en œuvre est celui illustré dans la Figure 2. Le laminage de l'extrudat de lithium métallique est effectué à 25 ° Celsius.

L'électrolyte polymère gel est préparé à partir d'un mélange formé de 10 % du polymère à 4 branches ERM-1 ELECEL™ commercialisé par la société DKS et de 90 % de 1,5M LiFSI dans le mélange plastifiant EC+GBL (1:3) avec ajout de 2.000 ppm de l'agent de réticulation utilisé dans l'exemple 1.

La cathode est constituée d'un film de  $\text{LiFePO}_4$  et le séparateur est constitué d'un film de polyéthylène.

La réticulation du mélange polymère réticulable est réalisée à une température différente de celle imposée pendant l'étape de laminage, soit de 80° Celsius pendant 3 heures.

20 Les conditions de cyclage sont de 2,5 à 4 Volts, la décharge en C/3 et la charge en C/1.

La courbe de cyclage représentée dans la Figure 5 montre clairement une chute rapide de la capacité en fonction de la cyclabilité. De plus, l'efficacité a augmenté (> à 100 %), ce qui démontre une activité dendritique.

25

Bien que la présente invention ait été décrite à l'aide de mises en œuvre spécifiques, il 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, et

30

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

REVENDICATIONS

1. Générateur électrochimique rechargeable au lithium métallique comportant au  
5 moins une électrode de type lithium métallique et au moins un électrolyte  
polymère gel, ledit générateur opérant substantiellement sans formation de  
dendrites de lithium sur la surface totale d'électrode de type lithium métallique  
présente dans ledit générateur.
- 10 2. Générateur électrochimique rechargeable selon la revendication 1, caractérisé par  
la formation, à des températures de fonctionnement comprises entre - 20 et 60 °  
Celsius, après 100 cyclages, de dendrites de lithium sur moins de 1 % de la  
surface totale d'électrode de type lithium métallique.
- 15 3. Générateur électrochimique rechargeable selon la revendication 2, caractérisé par  
la formation, après 200 cyclages, de dendrites de lithium sur moins de 1% de la  
surface totale d'électrode de type lithium métallique.
- 20 4. Générateur électrochimique rechargeable selon l'une quelconque des  
revendications 1 à 3, dans lequel l'efficacité coulombique du générateur reste  
comprise entre 90 et 100 %, après 300 cycles.
- 25 5. Générateur électrochimique rechargeable selon l'une quelconque des  
revendication 1 à 4, comportant au moins trois films, le premier film constituant  
une électrode positive, le deuxième film à base de lithium métallique constituant  
une électrode négative et le troisième film jouant le rôle de séparateur entre  
l'électrode positive et l'électrode négative.
- 30 6. Générateur électrochimique rechargeable selon la revendication 5, dans lequel le  
film constituant de l'électrode positive est choisi dans le groupe constitué par  
les films à base de  $\text{LiFePO}_4$ ,  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiNiO}_2$ ,  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  et de mélanges de ces  
derniers.

7. Générateur électrochimique rechargeable selon la revendication 6, dans laquelle le film constituant de l'électrode positive est choisie dans le groupe des films constitués de mélanges d'au moins deux des composés  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiNiO}_2$ ,  $\text{LiFePO}_4$  et  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ .
8. Générateur électrochimique rechargeable selon l'une quelconque des revendications 5 à 7, dans lequel l'électrode négative à base de lithium est constituée d'un film de lithium métallique et/ou d'un mélange d'alliage intermétallique riche en lithium.
9. Générateur électrochimique rechargeable selon l'une quelconque des revendications 5 à 8, dans lequel le séparateur est constitué d'un film choisi dans le groupe des films de types polyéthylène, polypropylène, polyéther et polyéthylène/polypropylène.
10. Générateur électrochimique rechargeable selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, dans lequel l'électrode de type lithium métallique est conçue pour opérer entre 1,5 et 5 Volts.
11. Générateur électrochimique rechargeable selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, dans lequel l'électrolyte polymère gel est obtenu par réticulation d'un mélange comprenant au moins un polymère réticulable, au moins un solvant plastifiant et au moins un sel de lithium.
12. Générateur électrochimique rechargeable selon la revendication 11, dans lequel l'électrolyte polymère gel est obtenu par réticulation d'au moins une partie du ou des polymère(s) réticulable(s), *in situ* dans le générateur électrochimique rechargeable.
13. Générateur électrochimique rechargeable selon la revendication 12, dans lequel l'électrolyte polymère gel est obtenu par réticulation d'un mélange réticulable

de type polymère réticulable/solvant plastifiant/sel de lithium en présence d'au moins un additif de nature organique et/ou inorganique, ledit additif étant choisi pour améliorer les caractéristiques mécaniques et/ou la sécurité du générateur électrochimique dans lequel l'électrolyte polymère gel est présent.

5

14. Générateur électrochimique rechargeable selon la revendication 13 dans lequel l'électrolyte polymère gel est obtenu par réticulation d'au moins un polymère réticulable à quatre branches présent dans le mélange réticulable.

10 15. Générateur électrochimique rechargeable selon l'une quelconque des revendications 11 à 13, dans lequel le polymère réticulable représente entre 1 et 95 % en poids du mélange réticulable.

15 16. Générateur électrochimique rechargeable selon l'une quelconque des revendications 11 à 15, dans lequel le sel de lithium présent dans le mélange réticulable est de type  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiTFSI}$ ,  $\text{LiBETI}$ ,  $\text{LiFSI}$  ou est un mélange d'au moins deux de ces derniers.

20 17. Générateur électrochimique rechargeable selon la revendication 16, dans laquelle le sel de lithium est choisi dans le groupe constitué par  $\text{LiTFSI}$ ,  $\text{LiFSI}$  et les mélanges de  $\text{LiTFSI}$  et de  $\text{LiFSI}$ .

25 18. Générateur électrochimique rechargeable selon l'une quelconque des revendications 11 à 17, dans laquelle la quantité de sel de lithium représente une quantité molaire de 0,5 à 2,5 par rapport à la quantité de solvant plastifiant présente dans le mélange réticulable.

30 19. Générateur électrochimique rechargeable selon l'une quelconque des revendications 11 à 18, dans laquelle le solvant plastifiant est choisi parmi la  $\gamma$ -BL, la TESA, le PC, le EC et les mélanges de ces derniers.

20. Générateur électrochimique rechargeable selon la revendication 19, dans laquelle le solvant plastifiant est un mélange d'au moins deux solvants plastifiants choisis dans le groupe constitué par la  $\gamma$ -BL, la TESA, le PC et le EC.
- 5 21. Générateur électrochimique rechargeable selon la revendication 19 ou 20, dans lequel le solvant plastifiant est un mélange ternaire choisi dans le groupe constitué par les mélanges  $\gamma$ -BL + EC + PC,  $\gamma$ -BL + EC,  $\gamma$ -BL + PC, TESA + PC et  $\gamma$ -BL + TESA + PC + EC.
- 10 22. Générateur électrochimique rechargeable selon l'une quelconque des revendications 12 à 21, dans lequel la réticulation du mélange réticulable est conduite en présence d'un agent réticulant choisi dans le groupe des peroxycarbonates.
- 15 23. Générateur électrochimique selon la revendication 22, dans lequel la réticulation du mélange réticulable est conduite en présence de benzoyl peroxyde.
- 20 24. Générateur électrochimique rechargeable selon l'une quelconque des revendications 12 à 23, dans lequel la réticulation du mélange polymère réticulable/solvant plastifiant/sel de lithium est réalisée à une température comprise entre 20 et 90° Celsius.
- 25 25. Générateur électrochimique rechargeable selon l'une quelconque des revendications 12 à 23, dans lequel la réticulation du mélange polymère réticulable/solvant plastifiant/sel de lithium est réalisée pendant une durée comprise entre 15 minutes et 72 heures.
- 30 26. Générateur électrochimique rechargeable selon l'une quelconque des revendications 12 à 25, dans lequel la réticulation est réalisée par mise en œuvre d'une irradiation par faisceau d'électrons, d'un rayonnement ultra violet, d'un

rayonnement infra rouge ou thermique, ou d'un mélange d'au moins deux de ces techniques.

5 27. Générateur électrochimique rechargeable selon la revendication 26, dans lequel la source de réticulation est l'infra rouge ou thermique.

28. Générateur électrolytique rechargeable selon la revendication 26, dans lequel la source de réticulation est un faisceau d'électrons et aucun agent de réticulation n'est utilisé.

10 29. Générateur électrochimique rechargeable selon la revendication 27, dans laquelle la source de la réticulation est infrarouge et la réticulation est effectuée de façon thermique pour obtenir un film de passivation stable sur le lithium.

15 30. Générateur électrochimique rechargeable selon l'une quelconque des revendications 1 à 29 contenant en poids :

- environ 10 % du polymère à 4 branches ERM-1 ELEXCEL™ commercialisé par la société DKS; et
- 20 - environ 90 % d'une quantité molaire de 1,5 de LiTFSi et de EC +  $\gamma$ -BL (1 :3).

25 31. Générateur électrochimique rechargeable selon la revendication selon l'une quelconque des revendications 1 à 20, comportant en outre au moins un additif de nature organique et/ou inorganique pour améliorer les caractéristiques mécaniques et/ou la sécurité en fonctionnement.

30 32. Générateur électrochimique rechargeable selon la revendication 31, dans lequel l'additif est choisi dans le groupe constitué par les oxydes de titane, les oxyde d'aluminium et les mélanges d'au moins deux de ces derniers et cet additif est présent dans la composition à moins de 10 % en poids.

- 5 33. Procédé de préparation d'un générateur électrochimique rechargeable selon l'une quelconque des revendications 1 à 32, dans lequel au moins un film de lithium est déposé sur au moins une électrode par extrusion ou par laminage, avec formation d'une couche de passivation sur le film de lithium.
- 10 34. Procédé selon la revendication 33, dans lequel le générateur électrochimique rechargeable au lithium métallique comporte :
- au moins une électrode de type lithium métallique recouverte d'un film à base de lithium, ledit film de lithium étant déposé sur l'électrode par laminage ou par extrusion, avec formation, d'une couche de passivation sur le film de lithium;
  - au moins une cathode; et
  - au moins un électrolyte polymère gel,
- 15 ledit générateur opérant substantiellement sans formation de dendrites de lithium sur la surface totale d'électrode de type lithium métallique présente dans ledit générateur.
- 20 35. Procédé selon la revendication 34, dans lequel le film à base de lithium est un film de lithium métallique et/ou d'un mélange d'alliage intermétallique riche en lithium et le générateur opère substantiellement sans formation de dendrites à des températures de fonctionnement comprises entre - 20 et 60 ° Celsius .
- 25 36. Procédé selon la revendication 34 ou 35, dans lequel le film de lithium et/ou d'un mélange d'alliage intermétallique riche en lithium est préparé à partir de l'extrudât obtenu par extrusion de lithium ou et/ou d'un mélange d'alliage intermétallique riche en lithium, sous forme solide.
- 30 37. Procédé selon la revendication 36, caractérisé en ce que le film de lithium et/ou d'un alliage intermétallique riche en lithium est préparé en milieu anhydre et/ou en présence d'un gaz rare.

38. Procédé selon la revendication 36 ou 37, dans lequel l'électrolyte polymère gel est obtenu par réticulation d'un mélange réticulable de polymère réticulable, solvant plastifiant et sel de lithium et dans lequel les températures de laminage et d'extrusion sont maintenues sensiblement constantes pendant les étapes d'extrusion et de laminage.
- 5
39. Procédé selon l'une quelconque des revendications 36 à 38, dans lequel l'extrusion de lithium métallique et/ou d'un mélange d'alliage intermétallique riche en lithium est réalisée à une température comprise entre 50 et 100 ° Celsius et le laminage est réalisé à une température variant de 5 à 80 ° Celsius.
- 10
40. Procédé selon l'une quelconque des revendications 36 à 39, dans lequel l'étape de laminage et celle de réticulation sont réalisées sensiblement à la même température.
- 15
41. Procédé selon la revendication 39, dans lequel l'écart de température de réalisation des étapes de laminage et de réticulation est inférieur ou égal à 2° Celsius.
- 20
42. Procédé selon la revendication 36 à 39, dans lequel le film de lithium est préparé sans laminage et dans lequel l'écart de la température à la sortie de l'extrusion et celle de la de réticulation est inférieur ou égal à 2° Celsius.
- 25
43. Procédé selon l'une quelconque des revendications 34 à 42, dans lequel l'électrolyte polymère gel est obtenu *in situ* par réticulation d'un mélange réticulable après assemblage des parties constitutives du générateur et après remplissage de ses cavités par la composition réticulable.
- 30
44. Procédé selon la revendication 43, dans lequel la réticulation est de type infrarouge ou thermique et elle est réalisée en exerçant une pression sur les parois externes et/ou sur les interfaces internes du générateur en vue d'améliorer la soudure des interfaces internes.

45. Procédé de préparation d'un générateur rechargeable selon la revendication 44, dans laquelle la pression varie de 0,1 PSI à 75 PSI.
- 5 46. Procédé selon l'une quelconque des revendications 34 à 45 dans lequel :
- un film de lithium est préparé à partir de lithium et/ou d'un mélange d'alliage intermétallique riche en lithium sous forme solide par extrusion puis par laminage ou par extrusion seulement;
  - un deuxième film est préparé et appliqué sur un support d'électrode pour former une cathode; et
  - 10 - un film séparateur est préparé par laminage ou par Doctor Blade™, optionnellement sur un support.
47. Procédé de préparation d'un générateur rechargeable selon la revendication 46, dans lequel les trois films mentionnés sont préparés l'un après l'autre, dans un ordre indifférent, ou simultanément.
- 15 48. Procédé de préparation d'un générateur rechargeable selon la revendication 47, réalisé en continu.
- 20 49. Utilisation d'un générateur électrochimique rechargeable selon l'une quelconque des revendications 1 à 32 ou tel qu'obtenu par un procédé selon l'une quelconque des revendications 33 à 48 comme source de courant dans des véhicules hybrides électriques, dans des véhicules électriques ou dans des
- 25 UPS.
50. Utilisation d'un générateur électrochimique rechargeable selon l'une quelconque des revendications 1 à 32 ou tel qu'obtenu par un procédé selon l'une quelconque des revendications 33 à 48, en plein air et à des températures
- 30 inférieures à 0 ° Celsius.

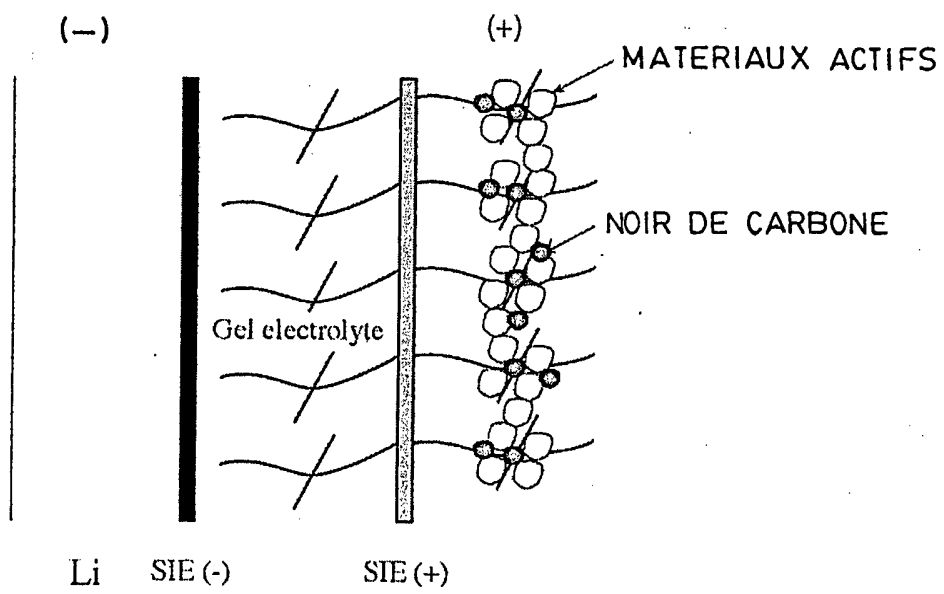
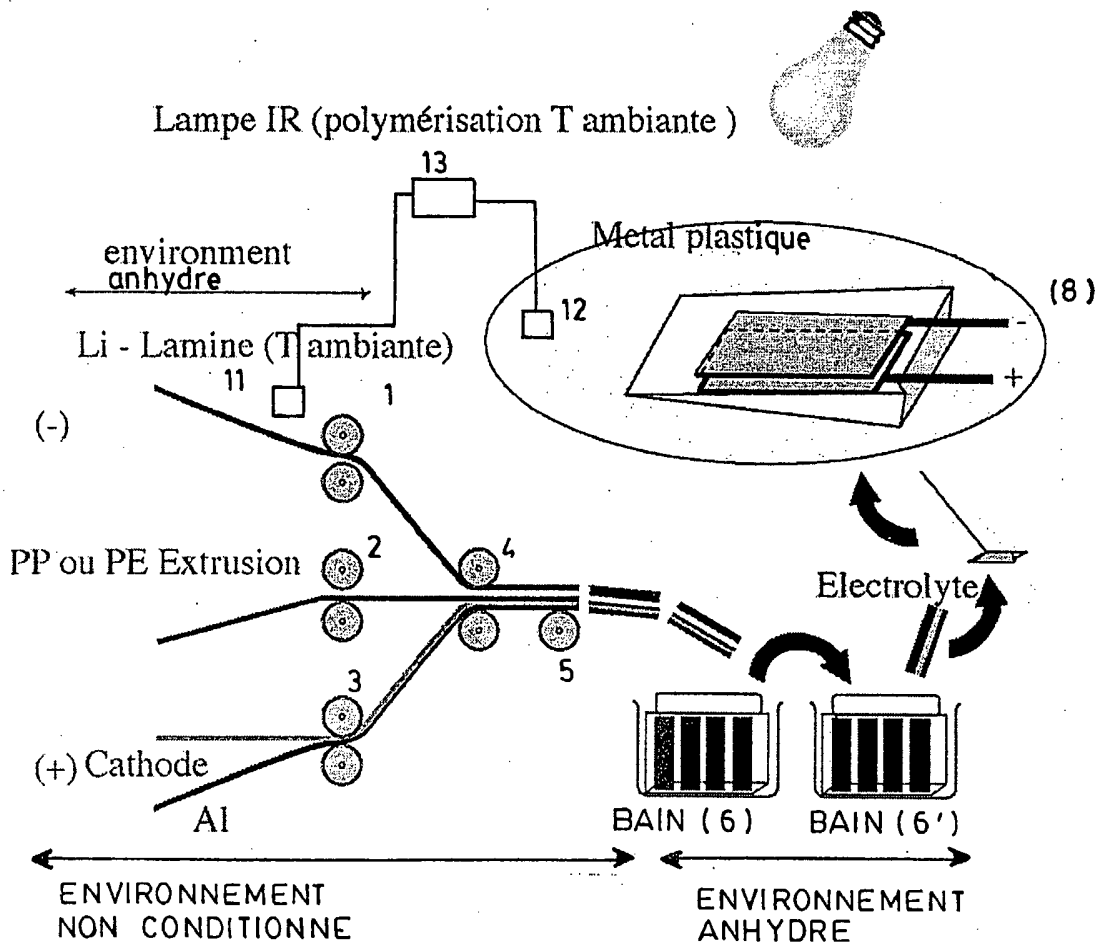


FIG. 1



— PROCÉDE DE FABRICATION DE BATTERIES AU LITHIUM POUR BASSES TEMPERATURES

FIG. 2

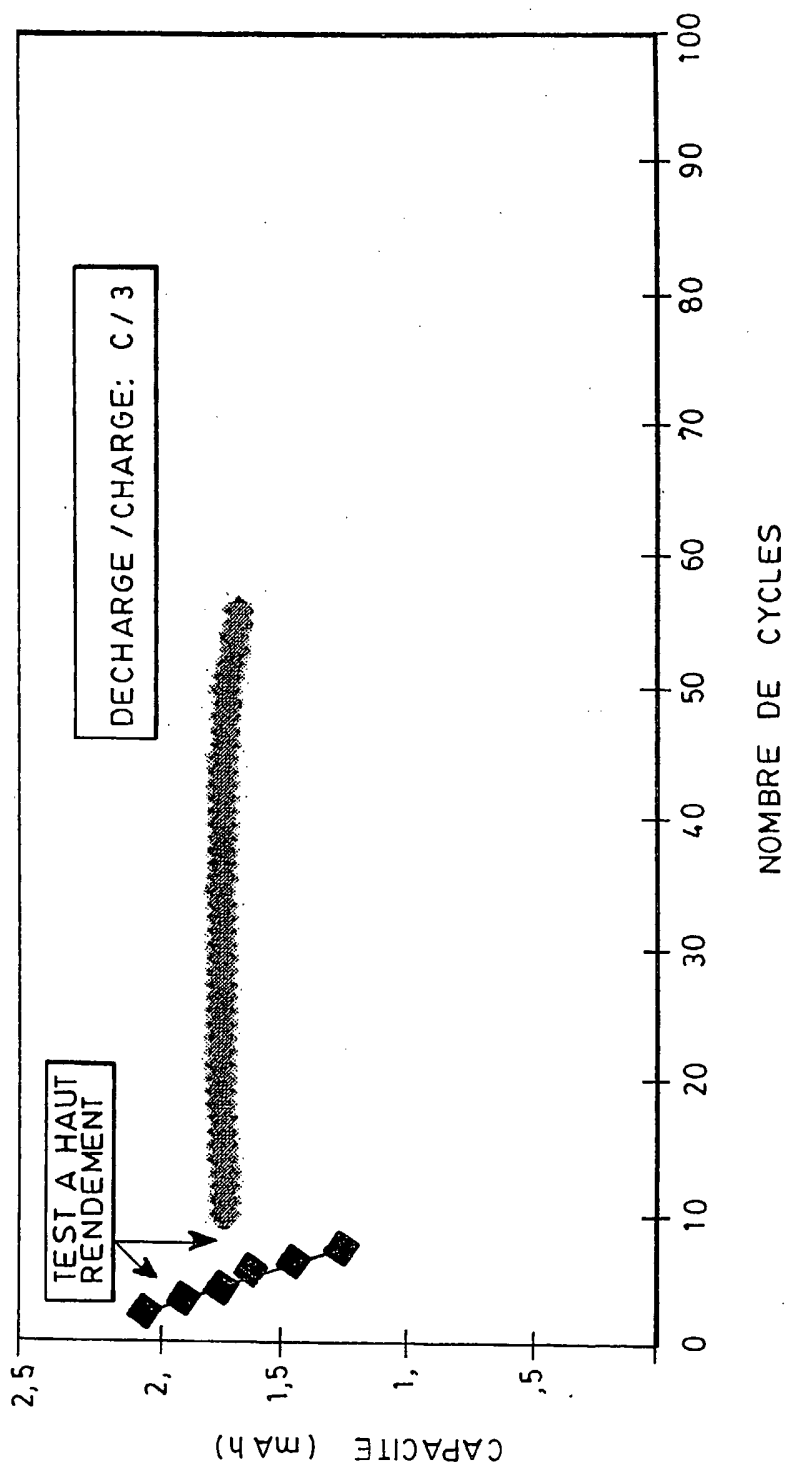
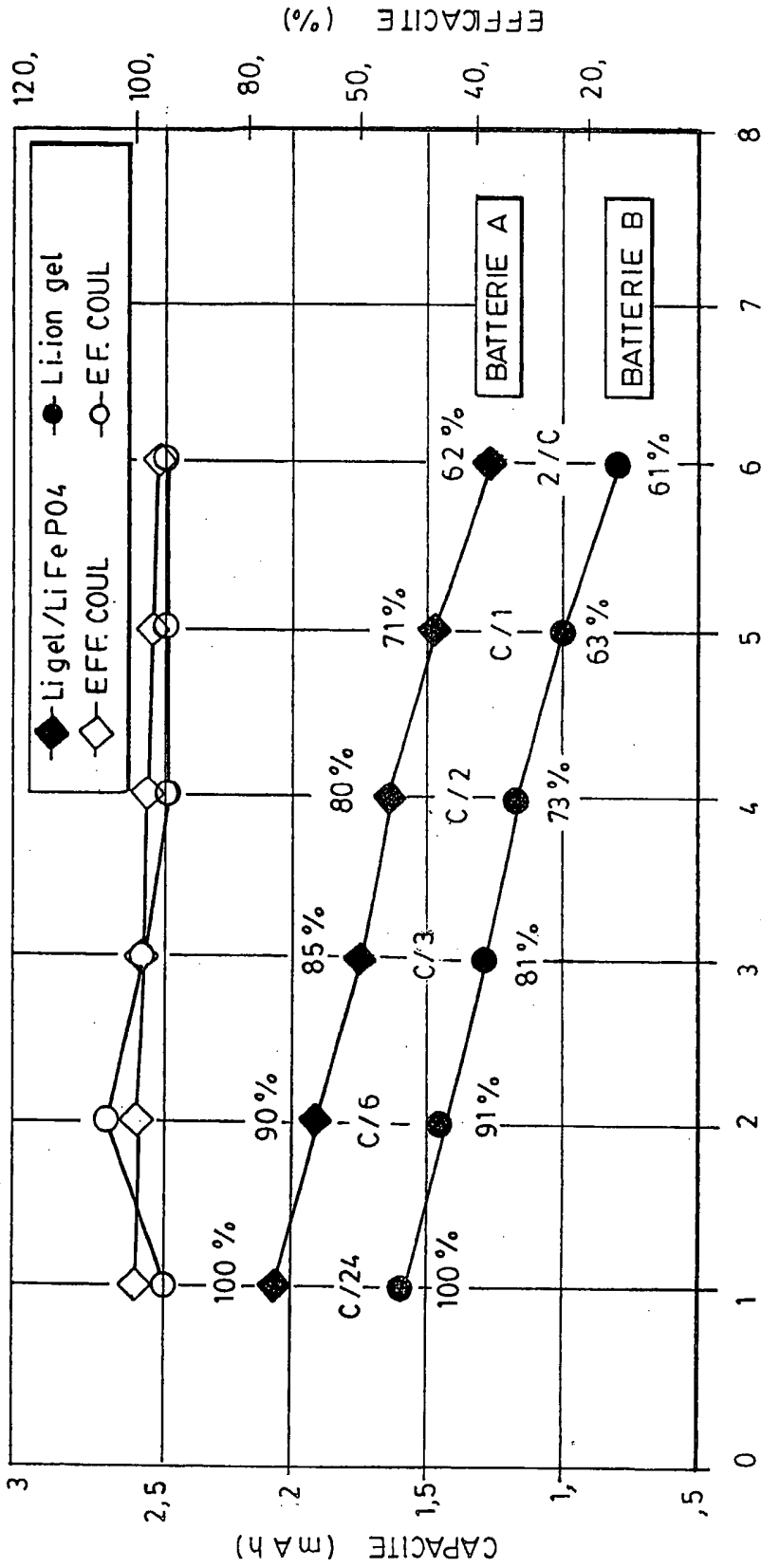


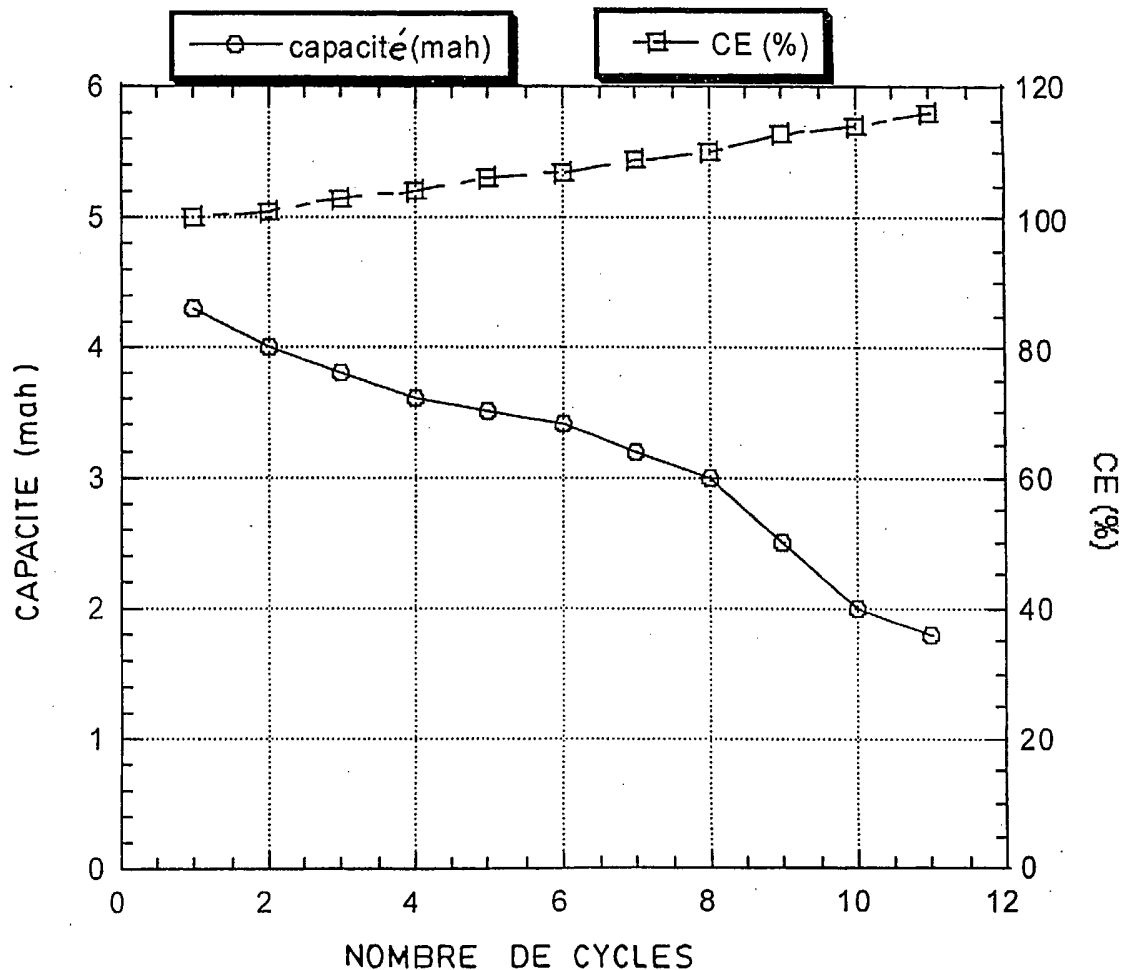
FIG. 3



NOMBRE DE CYCLES

FIG. 4

5 / 6



Exemple laminage à 25 °C et réticulation à 80 °C

FIG. 5

6 / 6

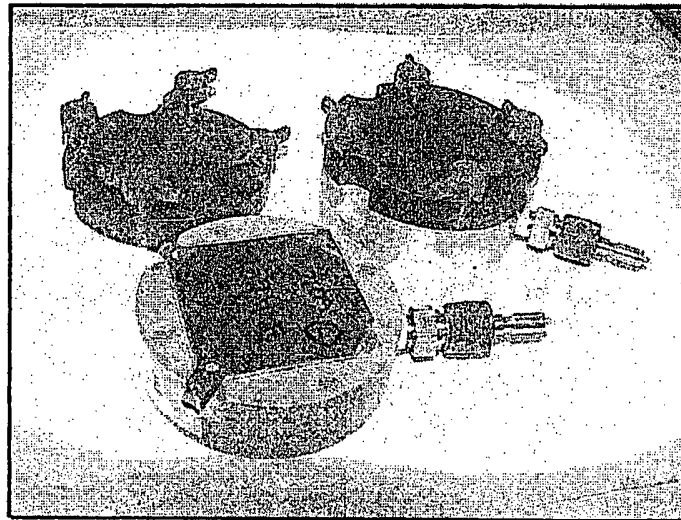


FIG. 6