

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
COURBEVOIE

①① N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

3 131 451

②① N° d'enregistrement national : **21 14404**

⑤① Int Cl⁸ : **H 01 M 4/48** (2022.01), H 01 M 4/50, 4/04, 10/05

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

⑫② Date de dépôt : 23.12.21.

③⑦ Priorité :

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

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

⑥⑦ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

⑦① **Demandeur(s)** : RENAULT s.a.s Société par actions simplifiée (SAS) — FR, CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE (CNRS) Etablissement public à caractère scientifique et technologique — FR, UNIVERSITE DE BORDEAUX Etablissement public à caractère scientifique, culturel et professionnel — FR et INSTITUT POLYTECHNIQUE DE BORDEAUX Etablissement public à caractère scientifique, culturel et professionnel — FR.

⑦② **Inventeur(s)** : AYMONIER Cyril, COURBARON Gwenaëlle, CROGUENNEC Laurence, DELPUECH Nathalie et PETIT Emmanuel.

⑦③ **Titulaire(s)** : RENAULT s.a.s Société par actions simplifiée (SAS), CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE (EPST), UNIVERSITE DE BORDEAUX (EPSCP), INSTITUT POLYTECHNIQUE DE BORDEAUX (EPSCP).

⑦④ **Mandataire(s)** : CASALONGA.

⑤④ **Matériau d'électrode enrobé d'un composé particulier.**

⑤⑦ La présente invention concerne un matériau d'électrode ME comprenant un premier matériau d'électrode MN dont la surface est recouverte par une couche d'oxyde d'aluminium ou d'oxyhydroxyde d'aluminium.

FR 3 131 451 - A1



Description

Titre de l'invention : Matériau d'électrode enrobé d'un composé particulier

Domaine technique

- [0001] La présente invention concerne un matériau d'électrode comprenant un premier matériau d'électrode dont la surface est recouverte d'un composé particulier, un oxyde d'aluminium ou un oxyhydroxyde d'aluminium. L'invention porte également sur un procédé d'élaboration d'un matériau d'électrode. La présente invention concerne aussi l'utilisation du matériau obtenu par ledit procédé en tant que matériau d'électrode positive pour batterie.

Techniques antérieures

- [0002] Aujourd'hui, les systèmes électrochimiques de stockage de l'énergie ont de nombreuses applications dans les domaines de l'électronique portable (smartphones, ordinateurs portables, outils portatifs ...) et plus récemment dans le domaine des véhicules électriques, domaine en plein essor. La technologie la plus développée est la technologie des batteries Li-ion. Le principe repose sur l'insertion et la désinsertion d'ions lithium de la « matière active », respectivement lors de la charge et de la décharge de la batterie.
- [0003] Le développement de batteries présentant de longues durées de vie requiert que les processus d'insertion et de désinsertion soient réversibles le plus longtemps possible. Cependant, les batteries Li-ion conventionnelles actuelles sont proches de leurs limitations physico-chimiques en termes de densité d'énergie volumique (800 Wh/L) mais également gravimétrique (300 Wh/kg).
- [0004] C'est pourquoi il est nécessaire de trouver une technologie de rupture afin de répondre aux exigences des clients de véhicules électriques dans le but de généraliser ce type de mobilité. Ainsi, les demandes sont fortes en termes d'autonomie, de puissance, et de vitesse de charge tout en ayant un coût raisonnable et une sécurité hors pair.
- [0005] Les batteries dites « tout solide » semblent être une des voies les plus prometteuses pour relever ces défis. La différence majeure de cette technologie avec les technologies existantes est le remplacement d'un électrolyte liquide organique inflammable (à base de solvants de type carbonates) par un électrolyte solide plus stable thermiquement et donc plus sûr. Ce type de batteries permet un empilement des électrodes pouvant ainsi réduire le poids mais également le volume du pack pour une même énergie embarquée.
- [0006] De manière classique, les batteries tout solide comprennent une ou plusieurs électrodes positives, une ou plusieurs électrodes négatives, un électrolyte solide jouant

également le rôle de séparateur, un collecteur de courant à l'électrode négative et un collecteur de courant à l'électrode positive.

- [0007] L'électrolyte solide peut être soit organique de type polymère ou bien inorganique de type sulfure ou oxyde. Il est également possible d'utiliser des électrolytes dits hybrides, mélanges d'un électrolyte polymère qui donne une certaine flexibilité et d'un électrolyte céramique dont les propriétés de conduction sont nettement meilleures que celles des polymères. De nombreux défis restent à relever quant à la réalisation de batteries tout solide, notamment en termes de choix des matériaux à utiliser.
- [0008] Un choix particulier de matériau peut être cité, celui consistant à modifier la surface du matériau d'électrode positive par un autre type de matériau, comme le document JP 2021/026854 le montre. Dans ce document, la surface d'un matériau d'électrode positive est modifiée à l'aide d'un précurseur de niobium sous conditions super-critiques. Ainsi, un matériau d'électrode positive revêtu d'une couche à base d'oxyde de niobium lithié est obtenu. Le matériau d'électrode positive utilisé dans ce document est un oxyde de lithium contenant en outre du cobalt, du manganèse et du nickel.
- [0009] Par ailleurs, un des défis à relever pour les futures batteries est la réduction, voire l'élimination du cobalt ainsi que la diminution du taux de nickel dans les matériaux d'électrode positive utilisés. Actuellement, le matériau le plus répandu dans les packs batteries de véhicules électriques est un oxyde lamellaire lithié de nickel, manganèse et cobalt (dit NMC), comme par exemple celui utilisé dans le document JP 2021/026854.
- [0010] L'utilisation du cobalt est controversée pour des questions éthiques et du fait d'une grande fluctuation de son prix. En effet, le cobalt est principalement extrait par des enfants dans des mines de la république démocratique du Congo.
- [0011] C'est pourquoi de nombreuses études sont menées actuellement dans le but de réduire son utilisation, voire de bannir totalement le cobalt des matériaux utilisés dans les batteries. En ce qui concerne le nickel, le prix de celui-ci ne cesse d'augmenter entraînant ainsi une augmentation du prix du pack batterie final.
- [0012] Un autre des défis est lié à la réactivité aux interfaces solide-solide entre l'électrolyte solide et l'électrode positive et aux propriétés mécaniques des interfaces solide-solide. Ces problématiques peuvent être critiques car une réactivité trop importante aux interfaces solide-solide peut engendrer de mauvaises performances électrochimiques, par exemple une chute de capacité lors du cyclage de batterie.
- [0013] Il existe donc un besoin de développer un nouveau matériau d'électrode permettant de surmonter les inconvénients ci-dessus.
- [0014] Ainsi, le but de la présente invention est de concevoir un matériau d'électrode permettant d'obtenir de bonnes performances électrochimiques, notamment de bonnes capacités, et des performances qui se maintiennent avec les cycles de charge et de décharge d'une batterie.

Exposé de l'invention

- [0015] L'invention a donc pour objet un matériau d'électrode ME comprenant un premier matériau d'électrode MN dont la surface est recouverte par une couche d'oxyde d'aluminium ou d'oxyhydroxyde d'aluminium.
- [0016] L'invention a également pour objet un procédé d'élaboration d'un matériau d'électrode ME comprenant les étapes suivantes :
- a) mélanger un premier matériau d'électrode MN avec un agent comprenant de l'aluminium en présence d'au moins un solvant ;
 - b) ajouter le mélange obtenu à l'issue de l'étape a) dans un réacteur et ajouter du dioxyde de carbone dans ledit réacteur ;
 - c) chauffer le réacteur jusqu'à une température allant de 35 à 600°C ;
 - d) mettre en contact le dioxyde de carbone avec ledit mélange et ajuster la pression dans le réacteur à une pression allant de 7 à 30 MPa ;
 - e) récupérer le matériau d'électrode ME obtenu à l'issue de l'étape d).
- [0017]
- [0018]
- [0019]
- [0020] Un autre objet de l'invention est l'utilisation du matériau d'électrode ME selon l'invention ou du matériau d'électrode ME obtenu par le procédé selon l'invention en tant que matériau d'électrode positive pour batterie.
- [0021] D'autres avantages et caractéristiques de l'invention apparaîtront plus clairement à l'examen de la description détaillée et des dessins annexés sur lesquels :
- [0022] [Fig.1] représente des diffractogrammes du matériau de formule $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ et d'un matériau d'électrode ME obtenu à l'issue du procédé selon l'invention ;
- [0023] [Fig.2A] est un cliché du matériau de formule $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ observé au microscope électronique à balayage ;
- [0024] [Fig.2B] est un cliché d'un matériau d'électrode ME obtenu à l'issue du procédé selon l'invention, observé au microscope électronique à balayage ;
- [0025] [Fig.3] représente un graphe représentant l'évolution de la capacité en fonction du nombre de cycles de charge et de décharge de différentes batteries comprenant divers matériaux d'électrode positives.
- [0026] Il est précisé que l'expression « de... à... » utilisée dans la présente description de l'invention doit s'entendre comme incluant chacune des bornes mentionnées.
- [0027] Comme indiqué ci-avant, le matériau d'électrode ME selon l'invention comprend un premier matériau d'électrode MN dont la surface est recouverte d'une couche d'oxyde d'aluminium ou d'oxyhydroxyde d'aluminium.
- [0028] Grâce au matériau selon l'invention, la réactivité à l'interface de contact entre le matériau d'électrode et l'électrolyte, qu'elle soit liquide ou solide, est limitée voire supprimée. Ainsi, de bonnes performances électrochimiques sont obtenues, en particulier de bonnes capacités sont obtenues et qui se maintiennent avec les cycles de

charge et de décharge d'une batterie.

- [0029] Avantageusement, le premier matériau d'électrode MN est choisi parmi ceux de formule générale $\text{LiNi}_{1-x-y-z}\text{Mn}_x\text{Co}_y\text{M}_z\text{O}_2$, $\text{Li}_{1+x}(\text{Mn}_{1-x-y-z}\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{M}_z)_{1-x}\text{O}_2$, $\text{Li}(\text{Mn}_{1-x}\text{M}_x)_2\text{O}_4$, $\text{Li}(\text{Fe}_{1-x}\text{M}_y)\text{PO}_4$, $\text{LiNi}_{1-x-y-z}\text{Co}_x\text{Al}_y\text{M}_z\text{O}_2$, et $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$.
- [0030] De manière très préférentielle, le premier matériau d'électrode MN est de formule $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$.
- [0031] Ce matériau, bien qu'intéressant par certains aspects, n'est pas utilisé commercialement dans les batteries Li-ion à cause notamment de la dégradation des électrolytes liquides à haut potentiel mais également de la dissolution du Mn^{2+} dans l'électrolyte, responsable de la rapide chute de capacité lors du cyclage, notamment en température ($T > 50^\circ\text{C}$). Le problème de la dissolution ne se pose pas en batteries tout solide. Cependant, d'autres inconvénients sont rencontrés, comme celui d'une réactivité trop élevée aux interfaces solide – solide qui peuvent impliquer des réactions d'oxydoréduction entre l'électrolyte solide et l'électrode. Le choix de ce matériau est donc inattendu.
- [0032] Avantageusement, la surface du premier matériau d'électrode MN est recouverte d'une couche d'oxyde d'aluminium, de préférence d'alumine.
- [0033] De préférence, la surface du premier matériau d'électrode MN est totalement recouverte d'une couche d'oxyde d'aluminium ou d'oxyhydroxyde d'aluminium.
- [0034] Selon un mode de réalisation préféré, la couche d'oxyde d'aluminium ou d'oxyhydroxyde d'aluminium présente une épaisseur allant de 0,5 à 100 nm, de préférence de 0,5 à 60 nm, plus préférentiellement de 0,5 à 30 nm, plus préférentiellement encore de 1 à 10 nm, mieux de 2 à 6 nm, et encore mieux de 3 nm.
- [0035] La présente invention a également pour objet un procédé d'élaboration d'un matériau d'électrode ME tel que mentionné ci-avant.
- [0036] Avantageusement, le premier matériau d'électrode MN est choisi parmi ceux de formule générale $\text{LiNi}_{1-x-y-z}\text{Mn}_x\text{Co}_y\text{M}_z\text{O}_2$, $\text{Li}_{1+x}(\text{Mn}_{1-x-y-z}\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{M}_z)_{1-x}\text{O}_2$, $\text{Li}(\text{Mn}_{1-x}\text{M}_x)_2\text{O}_4$, $\text{Li}(\text{Fe}_{1-x}\text{M}_y)\text{PO}_4$, $\text{LiNi}_{1-x-y-z}\text{Co}_x\text{Al}_y\text{M}_z\text{O}_2$, et $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$.
- [0037] De manière très préférentielle, le premier matériau d'électrode MN est de formule $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$.
- [0038] Selon un mode de réalisation préféré, l'agent comprenant de l'aluminium est choisi parmi le nitrate d'aluminium nanohydraté ($\text{AlNO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), l'isopropoxyde d'aluminium ($\text{C}_9\text{H}_{21}\text{AlO}_3$), l'acétylacétonate d'aluminium ($\text{Al}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$), le diméthylisopropoxyde d'aluminium ($\text{C}_5\text{H}_{13}\text{AlO}$), l'oxyhydroxyde d'aluminium ($\text{AlO}(\text{OH})$), l'hydroxyde d'aluminium ($\text{Al}(\text{OH})_3$) ou encore de l'alumine (Al_2O_3), telle que sous forme nanométrique, de préférence parmi l'acétylacétonate d'aluminium.
- [0039] Le solvant peut être un solvant organique, de préférence choisi parmi un alcool, l'acétone, l'acétonitrile, le chloroforme, le toluène et leurs mélanges, plus préféren-

tiellement parmi le méthanol, l'éthanol, l'isopropanol et leurs mélanges, plus préférentiellement encore parmi l'éthanol.

- [0040] Avantageusement, l'étape a) est réalisée à une température allant de 20 à 60°C.
- [0041] Selon un mode de réalisation préféré, l'étape a) est réalisée pendant une période allant de 1 heure à 72 heures, de préférence de 12 heures à 48 heures, plus préférentiellement de 18 heures à 36 heures.
- [0042] Selon un mode de réalisation particulier, l'étape a) est une étape au cours de laquelle le premier matériau d'électrode MN est mélangé avec l'agent comprenant de l'aluminium en présence d'au moins un solvant, puis le mélange est agité. Selon ce mode, l'agent comprenant de l'aluminium est dissous, puis le mélange est agité. Cette étape de dissolution peut se dérouler à une température allant de 20 à 60°C, de préférence de 30 à 50°C, puis l'agitation peut être réalisée à température ambiante.
- [0043] Le ratio massique agent comprenant de l'aluminium / premier matériau d'électrode MN peut aller de 0,001 à 0,5, de préférence de 0,001 à 0,3, plus préférentiellement de 0,005 à 0,1, plus préférentiellement encore de 0,01 à 0,05.
- [0044] Comme indiqué ci-avant, lors de l'étape b), le mélange obtenu à l'issue de l'étape a) est ajouté dans un réacteur, et du dioxyde de carbone est ajouté dans ledit réacteur.
- [0045] Avantageusement, la température lors de l'étape c) va de 80 à 400°C, de préférence de 130 à 300°C, plus préférentiellement de 140 à 200°C.
- [0046] Par ailleurs, selon l'étape d), le dioxyde de carbone est mis en contact avec ledit mélange et la pression dans le réacteur est ajustée à une pression allant de 7 à 30 MPa.
- [0047] De préférence, le réacteur contient en outre de l'éthanol. L'éthanol peut également être mis en contact avec le dioxyde de carbone et ledit mélange.
- [0048] Selon un mode de réalisation préféré, la pression lors de l'étape d) va de 15 à 30 MPa, de préférence de 18 à 22 MPa.
- [0049] La pression lors de l'étape d) peut être maintenue pendant une période allant de 10 minutes à 5 heures, de préférence de 30 minutes à 4 heures, plus préférentiellement de 45 minutes à 2 heures.
- [0050] L'invention a également pour objet l'utilisation du matériau d'électrode ME selon l'invention ou du matériau d'électrode ME obtenu par le procédé selon l'invention en tant que matériau d'électrode positive pour batterie.
- [0051] La batterie peut être une batterie lithium-ion ou une batterie tout solide.
- [0052] Un mode de réalisation du procédé selon l'invention peut être décrit ci-après.
- [0053] Un agent comprenant de l'aluminium peut être dissous dans un solvant, tel que de l'éthanol, notamment de l'éthanol absolu à 40°C pendant 10 minutes.
- [0054] Un premier matériau d'électrode MN peut être ajouté dans la solution ci-dessus afin de mélanger sous agitation ledit premier matériau d'électrode MN avec l'agent comprenant de l'aluminium en présence dudit solvant.

- [0055] Le premier matériau d'électrode MN peut être le matériau LNMO de formule $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$. L'agent comprenant de l'aluminium peut être l'acétylacétonate d'aluminium. Le solvant peut être de l'éthanol, notamment de l'éthanol absolu.
- [0056] Le ratio molaire agent comprenant de l'aluminium / premier matériau d'électrode MN peut aller de 0,001 à 0,5.
- [0057] Ledit premier matériau d'électrode MN et l'agent comprenant de l'aluminium en présence dudit solvant peuvent être mélangés à une température pouvant aller de 20 à 60°C, par exemple à 40°C, puis le mélange peut être agité, par exemple à température ambiante, pendant une durée pouvant aller de 1 heure à 72 heures, par exemple pendant 24 heures.
- [0058] Le mélange peut ensuite être injecté dans un réacteur de type batch de 50 mL. Le réacteur peut ensuite être fermé à l'aide d'un système étanche afin d'éviter toute fuite. Du dioxyde de carbone peut être ajouté dans ledit réacteur et le dioxyde de carbone peut être comprimé. Ledit réacteur peut ainsi contenir du dioxyde de carbone à une pression de 6 MPa. Puis, le réacteur peut être chauffé à une température pouvant aller de 35 à 600°C, par exemple à 170°C. La pression peut être alors d'environ 10 MPa.
- [0059] Puis le dioxyde de carbone peut être comprimé et injecté dans le réacteur à l'aide d'une pompe et être mis en contact avec le mélange tel qu'indiqué ci-dessus. Un solvant peut être utilisé, par exemple 30 mL d'éthanol. Les proportions molaires CO_2 / éthanol peuvent être de 80/20.
- [0060] Le réacteur peut être à une pression allant de 7 à 30 MPa, par exemple à 20 MPa.
- [0061] Le dioxyde de carbone supercritique pouvant être mis en contact avec l'éthanol et le mélange au sein du réacteur peut permettre la transformation de l'agent comprenant de l'aluminium en un oxyde d'aluminium ou oxyhydroxyde d'aluminium, par exemple en alumine, tout en éliminant toute ou partie des ligands organiques dans l'éthanol.
- [0062] Cette alumine peut se déposer à la surface du premier matériau d'électrode MN, tel qu'un premier matériau d'électrode positive.
- [0063] La réaction, dans le réacteur, pouvant être à 20 MPa et 170°C, peut durer pendant une période allant de 10 minutes à 5 heures, par exemple pendant 1 heure, avant d'éventuellement éliminer toute la partie organique et les restes de solvant à l'aide d'un flux continu de dioxyde de carbone.
- [0064] A l'ouverture du réacteur à température ambiante et à pression atmosphérique, la poudre peut être récupérée. Elle est sèche et prête à l'emploi.
- [0065] Ainsi, le procédé selon l'invention permet d'obtenir un matériau d'électrode ME grâce à l'emploi de conditions supercritiques. Ces conditions permettent l'obtention d'une couche d'oxyde d'aluminium ou d'oxyhydroxyde d'aluminium, par exemple d'alumine, homogène, notamment en permettant une diffusion rapide des réactifs à la surface du premier matériau d'électrode MN.

[0066] La présente invention est illustrée de manière non-limitative par les exemples suivants.

Exemples

[0067] Exemple 1 : procédé de préparation du matériau de formule $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$

[0068] 89,1 mg d'acétylacétonate d'aluminium ont été pesés et introduits dans un erlenmeyer. 20 mL d'éthanol absolu ont été ajoutés afin de dissoudre l'agent comprenant de l'aluminium sous agitation magnétique à 40°C pendant 10 min. Puis, 1 g de matériau d'électrode positive de formule $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ a été ajouté, puis le mélange a été agité pendant 24 heures, à température ambiante, afin d'homogénéiser l'acétylacétonate d'aluminium et le matériau de formule $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$.

[0069] Après 24 heures d'agitation, le mélange est injecté dans un réacteur, dans lequel 10 mL supplémentaires d'éthanol ont été rajoutés. Du dioxyde de carbone a été ajouté dans ledit réacteur. Le réacteur est fermé, puis mis sous pression à 6 MPa, puis agité et chauffé à 170°C. Le dioxyde de carbone comprimé est ensuite injecté dans le réacteur jusqu'à 20 MPa.

[0070] La réaction dure ainsi 1 heure avant séchage de la poudre par un flux continu de dioxyde de carbone afin d'éliminer les restes de ligands organiques et éliminer également le solvant.

[0071] La poudre, sèche, est récupérée.

[0072] Un diffractogramme du premier matériau d'électrode de formule $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$, appelé matériau A (courbe A), et un diffractogramme du matériau d'électrode ME selon l'invention tel qu'obtenu à l'exemple 1, appelé matériau B (courbe B), ont été réalisés, tel que cela est représenté à la [Fig.1].

[0073] Il apparaît clairement qu'aucun pic supplémentaire n'est observé.

[0074] La non détection de l'alumine qui recouvre le matériau de formule $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ indique sa nature amorphe.

[0075] Par ailleurs, il est observé que les paramètres de maille du matériau B sont similaires à ceux du matériau A ($a_{\text{matériau A}} = 8,172 \text{ \AA}$ et $a_{\text{matériau B}} = 8,173 \text{ \AA}$), ainsi aucune réactivité de cœur n'est à observer.

[0076] Un cliché du matériau A observé au microscope électronique à balayage, a été également réalisé, tel que cela est représenté à la [Fig.2A].

[0077] Un cliché du matériau B observé au microscope électronique à balayage, a été également réalisé, tel que cela est représenté à la [Fig.2B].

[0078] Il apparaît clairement un dépôt de la couche d'alumine sur toute la surface du matériau de formule $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$. Le dépôt est homogène sur toute la surface du matériau.

[0079] Par ailleurs, les cristaux du matériau A présentent une surface lisse et des arêtes nettes, contrairement à ce qui est observé sur le matériau B.

[0080] Exemple 2 : Evaluation des performances électrochimiques

[0081] 1. Préparation de demi-cellules électrochimiques

[0082] *Electrode positive*

[0083] Trois matériaux d'électrode positive ont été utilisés.

[0084] Le matériau A et le matériau B tels que mentionnés à l'exemple 1 ont été utilisés. Le troisième matériau, appelé matériau C, est un matériau préparé selon un protocole qui diffère de celui décrit à l'exemple 1 par l'absence d'acétylacétionate d'aluminium. En d'autres termes, dans le procédé de préparation du matériau C, la première étape est uniquement un mélange du matériau d'électrode positive de formule $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ dans de l'éthanol.

[0085] Ainsi, le matériau A et le matériau C sont des matériaux comparatifs. Le matériau B est un matériau selon l'invention.

[0086] Une masse de 340 mg de matériau A, de même pour le matériau B et le matériau C, ont été mélangés respectivement avec 40 mg de noir de carbone, puis avec 250 mg d'un gel, composé de 8% massique d'un liant de type polymère (polyfluorure de vinylidène (PVdF)) et d'un solvant de type N-méthyl-2-pyrrolidone (NMP).

[0087] Afin d'avoir une encre homogène et déposable, 750 mg de solvant NMP ont été ajoutés. Le mélange a ensuite été agité pendant 2h avant d'être enduit sur un collecteur de courant en aluminium d'une épaisseur de 30 μm . Le dépôt a été réalisé à 130°C puis séché à 80°C pendant une nuit.

[0088] Des disques de diamètre 16 mm ont été ensuite découpés, calandrés puis pesés avant d'être séchés à 80°C sous vide pendant une nuit pour rentrer en boîte à gants. Dans la boîte à gants, l'atmosphère est de l'argon avec un teneur en O_2 de 0,1 ppm et un point de rosée de l'ordre de -76, ce qui correspond à environ 1 ppm d' H_2O . La masse de matière active présente dans les électrodes varie de 6 à 8 mg.

[0089] *Séparateur*

[0090] Deux séparateurs de type polymère polypropylène (PP) monocouche sont utilisés pour isoler l'électrode positive de l'électrode négative. Des disques de 18 mm ont été découpés et séchés à 80°C sous vide avant d'être placés dans une atmosphère inerte d'argon.

[0091] *Electrode négative*

[0092] Des pastilles de 15 mm de diamètre ont été découpées dans une feuille de lithium métal. La pastille obtenue est alors collée par pression sur un collecteur de courant en acier inoxydable. Ce collecteur est ensuite déposé sur la membrane séparatrice dans la demi-cellule.

[0093] *Electrolyte*

[0094] L'électrolyte est un électrolyte composé de carbonates de type éthylène carbonate et diméthylcarbonate dans lequel 1M de sel de lithium de type LiPF_6 est dissous. Le ratio

des solvants est 1 : 1 en masse.

[0095] L'assemblage de trois demi-cellules, appelées DCA, DCB et DCC, est alors réalisé.

2. Tests électrochimiques

[0096] Un procédé de cyclage comprenant l'application d'une pluralité de cycles de charge et de décharge a été effectué pour chacune des demi-cellules, à un régime de cyclage de C/10, puis C/5, puis C/2 puis 1C, puis 2C, puis 4C, comme cela est représenté sur la [Fig.3].

[0097] La capacité de la demi-cellule a été mesurée en fonction du nombre de cycles de charge et de décharge.

[0098] La courbe A correspond aux capacités mesurées de la demi-cellule DCA. La courbe B correspond aux capacités mesurées de la demi-cellule DCB. La courbe C correspond aux capacités mesurées de la demi-cellule DCC.

[0099] Ainsi, il est très clairement observé que grâce au matériau B selon l'invention, la capacité de la demi-cellule DCB est élevée et elle se maintient avec les cycles de charge et de décharge.

[0100] En revanche, les capacités des demi-cellules DCA et DCC chutent avec les cycles de charge et de décharge.

[0101] En tout état de cause, grâce au matériau B selon l'invention, des performances électrochimiques de demi-cellule nettement améliorées sont observées par rapport à celles des demi-cellules comprenant des matériaux comparatifs.

[0102] Ainsi, le matériau selon l'invention permet de protéger la surface du premier matériau d'électrode MN et ainsi diminuer la réactivité avec l'électrolyte. De fait, des performances électrochimiques améliorées peuvent être obtenues.

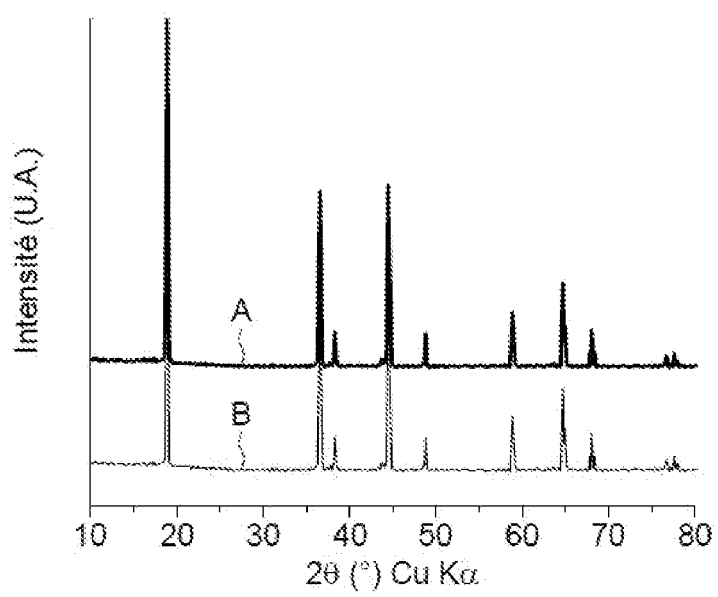
Revendications

- [Revendication 1] Matériau d'électrode ME comprenant un premier matériau d'électrode MN dont la surface est recouverte par une couche d'oxyde d'aluminium ou d'oxyhydroxyde d'aluminium.
- [Revendication 2] Matériau selon la revendication 1, caractérisé en ce que le premier matériau d'électrode MN est de formule $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$.
- [Revendication 3] Matériau selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que la surface du premier matériau d'électrode MN est recouverte d'une couche d'oxyde d'aluminium, de préférence d'alumine.
- [Revendication 4] Procédé d'élaboration d'un matériau d'électrode ME comprenant les étapes suivantes :
- a) mélanger un premier matériau d'électrode MN avec un agent comprenant de l'aluminium en présence d'au moins un solvant ;
 - b) ajouter le mélange obtenu à l'issue de l'étape a) dans un réacteur et ajouter du dioxyde de carbone dans ledit réacteur ;
 - c) chauffer le réacteur jusqu'à une température allant de 35 à 600°C ;
 - d) mettre en contact le dioxyde de carbone avec ledit mélange et ajuster la pression dans le réacteur à une pression allant de 7 à 30 MPa ;
 - e) récupérer le matériau d'électrode ME obtenu à l'issue de l'étape d).
- [Revendication 5] Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que le premier matériau d'électrode MN est de formule $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$.
- [Revendication 6] Procédé selon la revendication 4 ou 5, caractérisé en ce que l'agent comprenant de l'aluminium est choisi parmi le nitrate d'aluminium nanohydraté, l'isopropoxyde d'aluminium, l'acétylacétonate d'aluminium, le diméthylisopropoxyde d'aluminium, l'oxyhydroxyde d'aluminium, l'hydroxyde d'aluminium et de l'alumine, telle que sous forme nanométrique, de préférence parmi l'acétylacétonate d'aluminium.
- [Revendication 7] Procédé selon l'une quelconque des revendications 4 à 6, caractérisé en ce que le solvant est choisi parmi un solvant organique, de préférence choisi parmi un alcool, l'acétone, l'acétonitrile, le chloroforme, le toluène et leurs mélanges, plus préférentiellement parmi le méthanol, l'éthanol, l'isopropanol et leurs mélanges, plus préférentiellement encore parmi l'éthanol.
- [Revendication 8] Procédé selon l'une quelconque des revendications 4 à 7, caractérisé en ce que l'étape a) est réalisée à une température allant de 20 à 60°C.
- [Revendication 9] Procédé selon l'une quelconque des revendications 4 à 8, caractérisé en ce que l'étape a) est réalisée pendant une période allant de 1 heure à 72

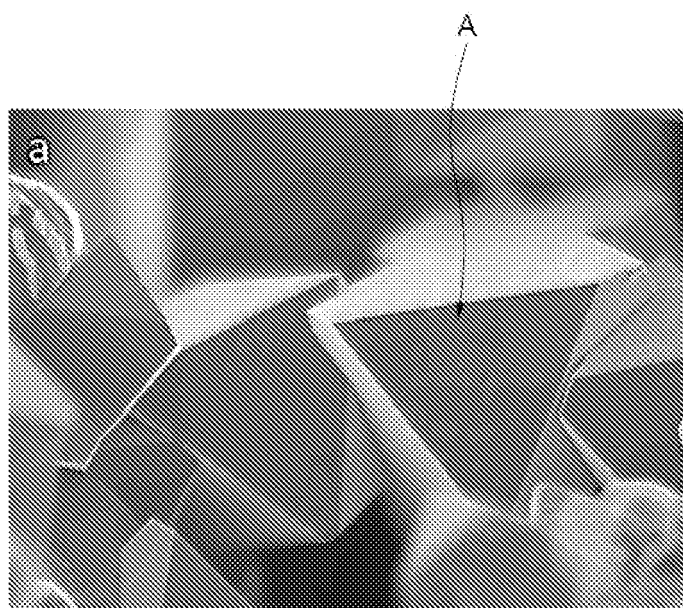
heures, de préférence de 12 heures à 48 heures, plus préférentiellement de 18 heures à 36 heures.

- [Revendication 10] Procédé selon l'une quelconque des revendications 4 à 9, caractérisé en ce que le ratio massique agent comprenant de l'aluminium / premier matériau d'électrode MN va de 0,001 à 0,5, de préférence de 0,001 à 0,3, plus préférentiellement de 0,005 à 0,1, plus préférentiellement encore de 0,01 à 0,05.
- [Revendication 11] Procédé selon l'une quelconque des revendications 4 à 10, caractérisé en ce que la température lors de l'étape c) va de 80 à 400°C, plus préférentiellement de 130 à 300°C, plus préférentiellement encore de 140 à 200°C.
- [Revendication 12] Procédé selon l'une quelconque des revendications 4 à 11, caractérisé en ce que la pression lors de l'étape d) va de 15 à 30 MPa, de préférence de 18 à 22 MPa.
- [Revendication 13] Procédé selon l'une quelconque des revendications 4 à 12, caractérisé en ce que la pression lors de l'étape d) est maintenue pendant une période allant de 10 minutes à 5 heures, de préférence de 30 minutes à 4 heures, plus préférentiellement de 45 minutes à 2 heures.
- [Revendication 14] Utilisation du matériau d'électrode ME tel que défini à l'une quelconque des revendications 1 à 3 ou du matériau d'électrode ME obtenu par le procédé tel que défini à l'une quelconque des revendications 4 à 13 en tant que matériau d'électrode positive pour batterie.

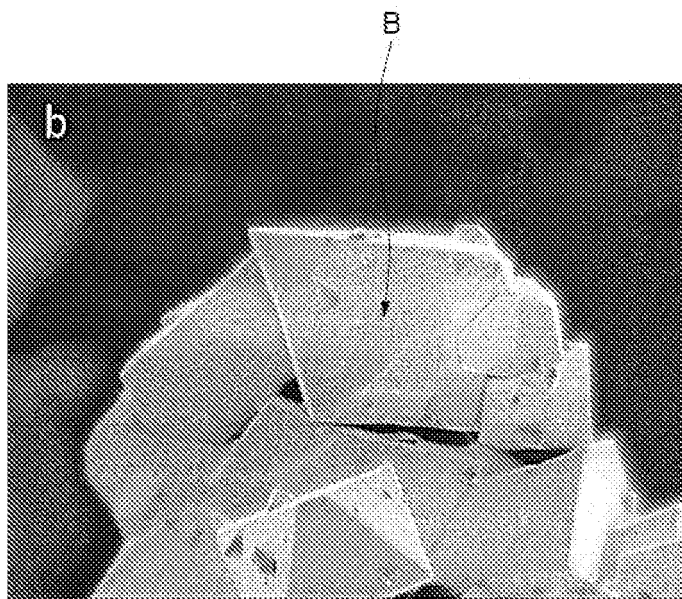
[Fig. 1]



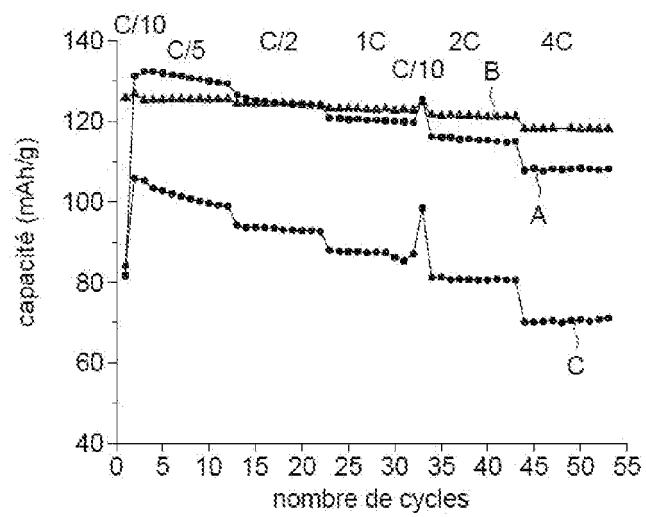
[Fig. 2A]



[Fig. 2B]



[Fig. 3]



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

N° d'enregistrement
national

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

FA 902046
FR 2114404

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	WU YINGQIANG ET AL: "Coating of Al₂O₃ on layered Li(Mn_{1/3}Ni_{1/3}Co_{1/3})O₂ using CO₂ as green precipitant and their improved electrochemical performance for lithium ion batteries", JOURNAL OF ENERGY CHEMISTRY, vol. 22, no. 3, 1 mai 2013 (2013-05-01), pages 468-476, XP055948897, AMSTERDAM, NL ISSN: 2095-4956, DOI: 10.1016/S2095-4956(13)60061-3 * page 469 - page 475; figures * -----	1,3-14	H01M4/48 H01M4/50 H01M4/04 H01M10/05
X	CHO HYUNG-MAN ET AL: "Effect of Surface Modification on Nano-Structured LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ Spinel Materials", APPLIED MATERIALS & INTERFACES, vol. 7, no. 30, 5 août 2015 (2015-08-05), pages 16231-16239, XP055948841, US ISSN: 1944-8244, DOI: 10.1021/acsami.5b01392 * page 16232; figures * -----	1-3,14	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) C01G H01M
X	SONG JAEHEE ET AL: "Enhanced electrochemical stability of high-voltage LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ cathode by surface modification using atomic layer deposition", JOURNAL OF NANOPARTICLE RESEARCH, SPRINGER NETHERLANDS, DORDRECHT, vol. 16, no. 11, 15 novembre 2014 (2014-11-15), pages 1-8, XP035382703, ISSN: 1388-0764, DOI: 10.1007/S11051-014-2745-Z [extrait le 2014-11-15] * page 2745; figures * ----- -/--	1-3,14	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
4 août 2022		Doslik, Natasa	
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	

1

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement
national

FA 902046

FR 2114404

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	FANG XIN ET AL: "Ultrathin Surface Modification by Atomic Layer Deposition on High Voltage Cathode LiNi 0.5 Mn 1.5 O 4 for Lithium Ion Batteries", ENERGY TECHNOLOGY, vol. 2, no. 2, 1 février 2014 (2014-02-01) , pages 159-165, XP055948844, DE ISSN: 2194-4288, DOI: 10.1002/ente.201300102 * page 164; figures * -----	1-3,14	
X	CHANG QIAN ET AL: "Structural and electrochemical characteristics of Al2O3-modified LiNi0.5Mn1.5O4 cathode materials for lithium-ion batteries", CERAMICS INTERNATIONAL, vol. 45, no. 4, 1 mars 2019 (2019-03-01), pages 5100-5110, XP055948847, NL ISSN: 0272-8842, DOI: 10.1016/j.ceramint.2018.11.213 Extrait de l'Internet: URL:https://www.sciencedirect.com/science/ article/pii/S0272884218333273/pdfft?md5=4c 014f580002d38e72e7a7825fb5c1b5&pid=1-s2.0- S0272884218333273-main.pdf> * page 5102 - page 6103; figures * ----- -/--	1-3,14	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
4 août 2022		Doslik, Natasa	
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	

1

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement
national

FA 902046

FR 2114404

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	Chunlinsong ET AL: "Enhanced electrochemical performance of spinel LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ for Li-ion batteries with moderate Mn³⁺ concentration and nanosized thin Al₂O₃ coating", Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 12 février 2020 (2020-02-12), pages 4815-4821, XP055948854, Extrait de l'Internet: URL: https://link.springer.com/content/pdf/10.1007/s10854-020-03043-0.pdf [extrait le 2022-08-04] * page 4816; figures * -----	1-3, 14	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
4 août 2022		Doslik, Natasa	
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	

1

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)