

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
COURBEVOIE

①① N° de publication :

3 142 292

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②① N° d'enregistrement national :

22 12146

⑤① Int Cl⁸ : **H 01 M 10/052** (2023.01), **H 01 M 10/056**

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 22.11.22.

③③ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 24.05.24 Bulletin 24/21.

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

⑥③ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

☐ Demande(s) d'extension :

⑦① Demandeur(s) : *SAFT Société par actions simplifiée à
associé unique* — FR.

⑦② Inventeur(s) : AUGUIN Florian, BOREL Philippe,
BERBESSON Nicolas et RIGOBÉRT Gérard.

⑦③ Titulaire(s) : SAFT Société par actions simplifiée à
associé unique.

⑦④ Mandataire(s) : Lavoix.

⑤④ **PROCEDE DE PREPARATION DE COMPOSANT ELECTROCHIMIQUE.**

⑤⑦ **PROCEDE DE PREPARATION DE COMPOSANT
ELECTROCHIMIQUE**

La présente demande concerne un procédé de densifi-
cation amélioré de composant électrochimique par LSP,
adapté notamment à la préparation de batteries au lithium
de type tout solide.

Figure pour l'abrégé: Aucune

FR 3 142 292 - A1



Description

Titre de l'invention : PROCEDE DE PREPARATION DE COMPOSANT ELECTROCHIMIQUE

- [0001] La présente invention concerne le domaine du stockage de l'énergie, et plus précisément les accumulateurs, notamment de type lithium.
- [0002] Les accumulateurs rechargeables au lithium offrent en effet d'excellentes densités énergétique et volumique et occupent aujourd'hui une place prépondérante sur le marché de l'électronique portable, des véhicules électriques et hybrides ou encore des systèmes stationnaires de stockage de l'énergie.
- [0003] Les électrolytes solides offrent de plus une amélioration notable en termes de sécurité dans la mesure où ils présentent un risque d'inflammabilité bien moindre que les électrolytes liquides.
- [0004] Cependant, une des difficultés liées à la technologie à électrolyte solide, et en particulier des électrolytes de type sulfure, est la densification des matériaux. En effet, dans les procédés industriels de fabrication des éléments électrochimiques tout solide, trois étapes de densification sont nécessaires. : la densification de l'électrode positive (généralement de l'ordre de quelques centaines de MPa), la densification de l'électrolyte solide (typiquement d'environ 550 MPa), et la densification de l'ensemble des deux (de l'ordre de quelques dizaines de MPa). A ce jour, la densification à ces niveaux de pression représente un verrou technologique inhérent à la technologie tout solide.
- [0005] Bien que théoriquement possible, sa faisabilité pour des surfaces de composants tout solide importantes ne permet pas l'industrialisation aisée des batteries à électrolyte solide, le terme « batterie » ou accumulateur s'entendant comme l'assemblage de plusieurs modules » et le terme « module » désignant l'assemblage de plusieurs éléments électrochimiques, lesdits assemblages pouvant être en série et/ou parallèle.
- [0006] Le martelage par choc laser (LSP) est un procédé industriel utilisé pour densifier en surface les matériaux métalliques, tels que l'acier inoxydable ou le titane par exemple. Il consiste à marteler une couche sacrificielle appliquée sur la surface à densifier, de sorte à créer un plasma qui va générer une onde de haute pression capable de densifier le matériau en surface avant de se dissiper dans la profondeur du matériau.
- [0007] Cette technologie peut atteindre une pression jusqu'à 20 GPa, ce qui en fait un procédé très puissant.
- [0008] Cependant, ce procédé est *a priori* peu indiqué pour le domaine des batteries au lithium, en raison de deux incompatibilités :
- [0009] La première est le niveau d'énergie, qui est actuellement trop élevé pour les

composants électrochimiques : en effet, les particules électrochimiques sont généralement détruites à un niveau de pression supérieur à 1,2 GPa (ce qui est un standard pour le procédé LSP).

- [0010] La seconde est l'eau, qui est utilisée pour contenir le plasma généré par le laser, totalement incompatible avec le lithium.
- [0011] CN111525086 décrit la préparation d'une électrode de batterie au lithium de type lithium-ion. La LSP est mise en oeuvre dans son application classique pour pré-traiter le feuillard de cuivre d'une part, et pour améliorer le contact entre les nanoparticules de silicium et de graphène d'autre part. Cependant, les électrodes utilisées sont destinées à la technologie Li-ion : la LSP a pour but de créer de la porosité pour permettre le passage du lithium. Il ne s'agit donc aucunement d'un procédé de densification des composants.
- [0012] WO 2018/018655 décrit un procédé d'amélioration de la résistance d'une surface d'oxyde de graphène.
- [0013] Ces documents ne décrivent donc pas la densification de composants électrochimiques. De plus, ils ne concernent pas la technologie des batteries lithium à électrolyte solide, et n'impliquent donc pas les difficultés inhérentes à cette technologie.
- [0014] Il a maintenant été découvert, et c'est l'un des principes sous-tendant les objets de la présente invention, un procédé de densification de composants électrochimiques par LSP, surmontant les incompatibilités techniques discutées plus haut. Plus particulièrement, la présente invention propose de remplacer l'eau et, au besoin de protéger le composant électrochimique à densifier
- [0015] Ainsi, selon un premier objet, la présente invention vise un procédé de densification d'un composant électrochimique ou d'un assemblage de composants électrochimiques comprenant l'étape de martelage par choc laser (LSP) dudit composant ou assemblage.
- [0016] Le terme « densification » utilisé ici fait référence à la réduction de la porosité des composants ou assemblage traités, c'est-à-dire leur compaction de façon à supprimer ou réduire les pores existants.
- [0017] La porosité correspond à la structure d'un matériau présentant un réseau organisé de canaux, de taille de pores très petite variable :
- [0018] La porosité peut être classiquement mesurée ou calculée. Typiquement, elle peut être mesurée par porosimétrie par intrusion d'hélium ou de mercure. Elle peut être réalisée au moyen d'un porosimètre et permet de mesurer notamment la distribution des volumes de pores par l'intermédiaire du diamètre d'entrée de ces pores. Elle permet d'avoir accès à la distribution de taille des pores.
- [0019] La porosité peut également être calculée à partir des dimensions mesurées par microscopie électronique à balayage (MEB).

- [0020] La porosité peut également être calculée à partir de l'épaisseur, la masse de l'électrode traitée et la composition de l'électrode et la densité des composants.
- [0021] Les paramètres du laser dépendent généralement de la nature de l'objet à traiter.
- [0022] Selon un mode de réalisation, le laser est un laser pulsé. Pour l'application de densification selon l'invention, le laser présente de préférence un ratio [énergie/(diamètre de l'impact)] supérieur à 1 J/mm², de préférence compris entre 1 et 20 J/mm², étant entendu que des puissances supérieures peuvent être possibles lorsque une couche protectrice adaptée est utilisée.
- [0023] Typiquement, le diamètre du faisceau peut être adapté selon le ratio ainsi défini. Le diamètre du faisceau est lié à la densité d'énergie par unité de surface, d'un faisceau laser. Plus le diamètre du faisceau est important, plus la densité d'énergie d'un faisceau de puissance ou d'énergie constante sera faible.
- [0024] Les paramètres tels que la longueur d'onde, l'énergie de l'impulsion laser, le nombre de traitement laser pour une surface donnée, etc...peuvent généralement être adaptés par l'opérateur :
- [0025] La longueur d'onde d'un laser décrit la fréquence spatiale de l'onde lumineuse émise. La longueur d'onde optimale dépend généralement des composants à traiter.
- [0026] L'énergie de l'impulsion laser (mesurée en Joules, J) est directement proportionnelle à la puissance moyenne et inversement proportionnelle au taux de répétition du laser : elle correspond donc à: Énergie d'impulsion=Puissance moyenne/Taux de répétition
- [0027] Le taux de répétition d'un laser pulsé, ou fréquence de répétition d'impulsion, décrit le nombre d'impulsions émises chaque seconde.
- [0028] La durée d'impulsion laser, ou largeur d'impulsion, est généralement définie comme étant la largeur à mi-hauteur (ou FWHM pour « full width at half-maximum ») de la puissance optique du laser en fonction du temps.
- [0029] Le laser présente typiquement une durée d'impulsion inférieure à 1 microseconde (µs), typiquement comprise entre 1 picoseconde et 500 nanoseconde (ns). Généralement, la durée d'impulsion peut être comprise entre 1 et 500 ns.
- [0030] L'émetteur des impulsions laser n'est pas limité en soi. Il peut notamment s'agir d'un système à laser Nd :YAG ou de type verre dopé, Yb fibre, à base de diode .
- [0031] Il est entendu qu'un ou plusieurs traitements par LSP peuvent être effectués sur un même composant ou assemblage, autant que de besoin, selon notamment la nature de l'objet à traiter et/ou de la porosité finale souhaitée.
- [0032] La LSP peut être mise en œuvre avec des taux de recouvrement variables, typiquement compris entre 0 à 50%, le taux de recouvrement s'entendant ici comme le pourcentage de la surface impactée lors du premier pulse laser qui est de nouveau impactée lors d'un pulse laser suivant.
- [0033] Selon un mode de réalisation, le procédé comprend la préparation d'un échantillon

du composant ou assemblage de composant à densifier, préalablement à l'étape de LSP.

[0034] Ledit échantillon permet la compatibilité du procédé LSP avec la densification de composants électrochimiques, notamment de type à électrolyte solide.

[0035] Typiquement, ledit échantillon comprend, outre ledit composant ou assemblage :

- Au moins une couche de matériau métallique de protection, optionnelle, sur au moins une face dudit composant ou assemblage ;
- Au moins une couche de matériau sacrificiel sur ladite au moins une couche optionnelle de matériau métallique de protection ou sur ladite au moins une face dudit composant ou assemblage, le cas échéant ; et
- Au moins une couche de matériau de confinement sur ladite au moins une couche de matériau sacrificiel

[0036] Ainsi, selon un mode de réalisation, préalablement à l'étape de LSP, le procédé selon l'invention comprend la préparation dudit échantillon mettant en œuvre les étapes suivantes

- Éventuellement, l'application d'au moins une couche de matériau métallique de protection, sur au moins une face dudit composant ou assemblage ;
- L'application d'au moins une couche de matériau sacrificiel sur ladite au moins une couche optionnelle de matériau métallique de protection ou sur au moins une face dudit composant ou assemblage, le cas échéant ; et
- L'application d'au moins une couche de matériau de confinement sur ladite au moins une couche de matériau sacrificiel.

[0037] Typiquement, ledit composant ou assemblage présente deux faces, une première face et une deuxième face, opposées l'une de l'autre, ces deux faces étant parallèle entre elles et parallèles à la plus grande longueur du composant ou assemblage.

[0038] Selon un premier mode de réalisation, l'empilement de couches précitées est réalisé sur chacune de ces deux faces.

[0039] Ainsi, selon ce premier mode de réalisation, ledit échantillon comprend l'empilement d'une couche optionnelle de matériau métallique de protection, d'une couche de matériau sacrificiel et d'une couche de matériau de confinement sur chacune des faces dudit composant ou assemblage.

[0040] Selon cette alternative, le procédé comprend donc :

- Eventuellement, l'application d'une couche de matériau métallique de protection, sur deux faces opposées dudit composant ou assemblage ;
- L'application d'une couche de matériau sacrificiel sur chacune des couches optionnelles de matériau métallique de protection ou sur chacune des faces dudit composant ou assemblage, le cas échéant ; et
- L'application d'une couche de matériau de confinement sur chacune des

couches de matériau sacrificiel.

[0041] Le principe de l'application du LSP sur un tel échantillon est représenté à la [Fig.2] ou 3:

[0042] Selon ce mode de réalisation, une couche de matériau de confinement fait office de support, tandis que l'autre couche de matériau de confinement en regard de la face opposée est impactée par le laser.

[0043] Selon un mode de réalisation alternatif, l'échantillon ne comprend qu'un seul empilement d'une couche optionnelle de matériau métallique de protection, d'une couche de matériau sacrificiel et d'une couche de matériau de confinement, sur la première face, tandis que la face opposée est appliquée sur un support.

[0044] Selon cette alternative, le procédé comprend donc

- L'application du composant ou assemblage sur un support, sur une de ses faces ;
- Optionnellement, l'application d'une couche de matériau métallique de protection, sur la face opposée dudit composant ou assemblage ;
- L'application d'une couche de matériau sacrificiel sur la couche optionnelle de matériau métallique de protection ou sur la face opposée dudit composant ou assemblage, le cas échéant ; et
- L'application d'une couche de matériau de confinement sur ladite couche de matériau sacrificiel.

[0045] Le principe de l'application du LSP sur un tel échantillon est représenté à la [Fig.1].

[0046] La présence d'au moins une couche de matériau de protection est optionnelle et sa présence dépend de la nature du composant ou assemblage à traiter, ainsi que de la densité d'énergie du laser. Lorsqu'elle est présente, ledit matériau de protection peut être choisi parmi les métaux et alliages métalliques, et plus particulièrement le cuivre, le titane, ou l'acier inoxydable. La couche optionnelle de matériau métallique de protection peut notamment une feuille métallique, d'épaisseur typiquement comprise entre 5µm et 200µm.

[0047] La ou les couches de matériau métallique ou de matériau sacrificiel s'entend également comme une feuille. Ainsi, la couche de matériau sacrificiel est une feuille métallique ou une couche de peinture, typiquement d'épaisseur comprise entre 0,1mm et 1mm.

[0048] Selon un mode de réalisation, le matériau sacrificiel peut être choisi parmi l'aluminium et la peinture noire.

[0049] Lesdites couche de matériau métallique de protection et/ou couche de matériau sacrificiel peuvent être appliquées par toute méthode connue en soi, par exemple par la mination, ou par application manuelle.

[0050] Selon l'invention, le matériau de confinement pour l'application de la LSP est

différent de l'eau. Selon un mode de réalisation, il est choisi parmi les matériaux translucides anhydres, solides ou liquides, typiquement utilisés dans les procédés LSP. On peut ainsi citer le verre, tel que le verre trempé notamment de type K7, ou encore les matériaux polymériques, notamment les huiles, gels et scotch translucides.

- [0051] Typiquement, la couche de matériau de confinement peut être une plaque de verre notamment de type K7, typiquement d'épaisseur comprise entre 2 mm et 10 mm.
- [0052] Le terme « support » utilisé ici fait référence à un matériau faisant office d'enclume sur lequel est appliqué sur une de ses faces ledit composant ou assemblage à densifier. L'épaisseur du support dépend généralement de la puissance du laser, et du matériau à traiter. Généralement, le support peut être un matériau de dureté élevée.
- [0053] La mesure de dureté par pénétration est la plus couramment pratiquée. Pour une dureté Brinell (norme EN ISO 6506) un pénétrateur indéformable de forme sphérique en carbure de tungstène laisse une empreinte dans le matériau à tester, dont les dimensions sont mesurées, pour en définir la dureté. Typiquement, le support a une dureté Brinell supérieure à 35 HB, dans un test de Brinell réalisé avec une bille de 10 mm de diamètre et sous une charge de 29 430 N appliquée pendant 10 à 15 s.
- [0054] A titre de support, on peut notamment mentionner une couche de verre, notamment d'épaisseur supérieure à 1 mm.
- [0055] Ledit échantillon constitué du composant ou assemblage, optionnellement d'au moins une couche de matériau métallique de protection, d'au moins une couche de matériau sacrificiel et d'au moins une couche de matériau de confinement est généralement maintenu sous pression, lors de la mise en œuvre du procédé de densification.
- [0056] Le maintien sous pression permet d'assurer un contact satisfaisant entre les différentes couches.
- [0057] Il peut par exemple être réalisé en maintenant ledit échantillon dans un outillage. Un tel ensemble constitué de l'échantillon et de l'outillage est représenté schématiquement aux Figures 2 et 3.
- [0058] Selon un mode de réalisation, le procédé selon l'invention comprend donc l'application du laser sur la couche de matériau de confinement de l'échantillon.
- [0059] On entend par « composant électrochimique » une électrode, positive ou négative, ou une couche d'électrolyte solide (SEL), destiné à être assemblé dans un élément électrochimique.
- [0060] Le terme « assemblage » utilisé ici fait référence à un assemblage d'au moins deux composants électrochimiques tel que définis ci-avant. Ce terme vise donc un empilement d'au moins deux composants électrochimiques.
- [0061] Selon un mode de réalisation, ledit composant ou assemblage est de type pour batterie lithium, notamment de type pour batterie lithium à électrolyte solide.
- [0062] Typiquement, ledit composant est choisi parmi les électrodes et les couches

d'électrolyte solides (SEL).

- [0063] On entend par « élément électrochimique » une cellule électrochimique élémentaire comprenant un assemblage d'électrodes positive et négative, d'électrolyte, de conteneur, de bornes et généralement de séparateurs, permettant d'emmagasiner l'énergie électrique fournie par une réaction chimique et de la restituer sous forme de courant. L'électrolyte peut être solide ou liquide.
- [0064] Dans les éléments électrochimiques de type tout solide, les composés électrolytiques peuvent être inclus dans la couche électrolytique, mais peuvent également être compris en partie au sein des électrodes.
- [0065] Un élément électrochimique à électrolyte solide selon l'invention comprend donc une couche d'électrode négative, une couche d'électrode positive et une couche séparatrice électrolytique, tel que les particules d'électrolyte selon l'invention peuvent être présentes au sein d'au moins une des trois couches.
- [0066] Dans le cadre de la présente invention, le composant peut être une électrode positive de la couche d'électrode positive de tout type connu, notamment convenant aux batteries de type à électrolyte solide.
- [0067] Le terme électrode positive désigne l'électrode où entrent les électrons, et où arrivent les cations (Li+) en décharge.
- [0068] L'électrode positive consiste généralement en un support conducteur utilisé comme collecteur de courant qui est revêtu d'une couche de matériau d'électrode positive contenant le matériau actif d'électrode positive, auquel peuvent être ajoutées des particules d'électrolyte solide et un additif carboné conducteur électronique.
- [0069] Typiquement l'électrode positive peut également comprendre un liant.
- [0070] Le matériau actif d'électrode positive n'est pas particulièrement limité. Il peut être choisi dans les groupes suivants ou leurs mélanges :
- [0071] - un composé **(a)** de formule $\text{Li}_x\text{M}_{1-y-z-w}\text{M}'_y\text{M}''_z\text{M}'''_w\text{O}_2$ (LMO2) où M, M', M'' et M''' sont choisis dans le groupe consistant en B, Mg, Al, Si, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, W et Mo à la condition qu'au moins M ou M' ou M'' ou M''' soit choisi parmi Mn, Co, Ni, ou Fe ; M, M', M'' et M''' étant différents les uns des autres; et $0,8 \leq x \leq 1,4$; $0 \leq y \leq 0,5$; $0 \leq z \leq 0,5$; $0 \leq w \leq 0,2$ et $x+y+z+w < 2,1$;
- [0072] - un composé **(b)** de formule $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y-z}\text{M}'_y\text{M}''_z\text{O}_4$ (LMO), où M' et M'' sont choisis dans le groupe consistant en B, Mg, Al, Si, Ca, Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb et Mo ; M' et M'' étant différents l'un de l'autre, et $1 \leq x \leq 1,4$; $0 \leq y \leq 0,6$; $0 \leq z \leq 0,2$;
- [0073] - un composé **(c)** de formule $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-y}\text{M}_y\text{PO}_4$ (LFMP) où M est choisi dans le groupe consistant en B, Mg, Al, Si, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb et Mo; et $0,8 \leq x \leq 1,2$; $0 \leq y \leq 0,6$;
- [0074] - un composé **(d)** de formule $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y-z}\text{M}'_y\text{M}''_z\text{PO}_4$ (LMP), où M' et M'' sont différents l'un de l'autre et sont choisis dans le groupe consistant en B, Mg, Al, Si, Ca,

- Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb et Mo, avec $0,8 \leq x \leq 1,2$; $0 \leq y \leq 0,6$; $0 \leq z \leq 0,2$;
- [0075] - un composé (**e**) de formule $x\text{Li}_2\text{MnO}_3$; $(1-x)\text{LiMO}_2$ où M est au moins un élément choisi parmi Ni, Co et Mn et $x \leq 1$.
- [0076] - un composé (**f**) de formule $\text{Li}_{1+x}\text{MO}_{2-y}\text{F}_y$ de structure cubique où M représente au moins un élément choisi dans le groupe constitué de Na, K, Mg, Ca, B, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Al, Y, Zr, Nb, Mo, Ru, Ag, Sn, Sb, Ta, W, Bi, La, Pr, Eu, Nd et Sm et où $0 \leq x \leq 0,5$ et $0 \leq y \leq 1$;
- [0077] - un composé (**g**) de formule: $\text{Li}_{1+x}\text{V}_{1-y}\text{M}_y\text{PO}_4\text{F}_z$, où $0 < x \leq 1$; $0 \leq y \leq 0,5$; $0,8 \leq z \leq 1,2$; et M représente au moins un élément choisi dans le groupe constitué de Ti, Al, Mg, Mn, Fe, Co, Y, Cr, Cu, Ni, or Zr ; et
- un mélange de a) à g).
- [0078] L'additif carboné conducteur électronique d'électrode positive est généralement choisi parmi le graphite, le noir de carbone, le noir d'acétylène, la suie, le graphène, les nanotubes de carbones ou un mélange de ceux-ci.
- [0079] Le collecteur de courant de la couche d'électrode positive est typiquement constitué d'aluminium.
- [0080] L'électrode négative est typiquement constituée d'un support conducteur utilisé comme collecteur de courant sur lequel est déposée la couche de matériau d'électrode négative comprenant, un matériau actif d'électrode négative auquel peuvent être ajoutées des particules d'électrolyte solide et un matériau conducteur électronique. Un liant peut également être incorporé au mélange.
- [0081] Le terme « électrode négative » désigne lorsque l'accumulateur est en décharge, l'électrode fonctionnant en anode, l'anode étant définie comme l'électrode où a lieu une réaction électrochimique d'oxydation (émission d'électrons. Le terme électrode négative désigne également l'électrode d'où partent les électrons, et d'où sont libérés les cations (Li^+) en décharge.
- [0082] Dans le cadre de la présente invention, l'électrode négative peut être de tout type connu. Elle peut être notamment choisie parmi les électrodes à base de lithium et ses alliages, de graphite et/ou carbone, de silicium, d'oxyde de titane, et leurs mélanges.
- [0083] Ainsi, le matériau actif d'électrode négative n'est pas particulièrement limité, et peut être choisi dans les groupes suivants et leurs mélanges :
- [0084] - Lithium métallique ou un alliage de lithium métallique
- [0085] - Graphite,
- [0086] - Carbone,
- [0087] - Silicium,
- [0088] - un oxyde de titane et de niobium TNO ayant pour formule :
- [0089] $\text{Li}_x\text{Ti}_{a-y}\text{M}_y\text{Nb}_{b-z}\text{M}'_z\text{O}_{((x+4a+5b)/2)-c-d}\text{X}_c$
- [0090] où :

- [0091] $0 \leq x \leq 5$; $0 \leq y \leq 1$; $0 \leq z \leq 2$; $1 \leq a \leq 5$; $1 \leq b \leq 25$; $0,25 \leq a/b \leq 2$; $0 \leq c \leq 2$ et $0 \leq d \leq 2$; $a-y > 0$; $b-z > 0$;
- [0092] M et M' représentent chacun au moins un élément choisi dans le groupe constitué de Li, Na, K, Mg, Ca, B, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Al, Y, Zr, Nb, Mo, Ru, Ag, Sn, Sb, Ta, W, Bi, La, Pr, Eu, Nd et Sm ;
- [0093] X représente au moins un élément choisi dans le groupe constitué de S, F, Cl et Br.
- [0094] L'indice d représente une lacune en oxygène. L'indice d peut être inférieur ou égal à 0,5.
- [0095] Ledit au moins un oxyde de titane et de niobium peut être choisi parmi $TiNb_2O_7$, $Ti_2Nb_2O_7$, $Ti_2Nb_2O_9$ et $Ti_2Nb_{10}O_{29}$.
- [0096] - un oxyde de titane lithié ou un oxyde de titane capable d'être lithié. L'oxyde de titane lithié est choisi parmi les oxydes suivants :
- [0097] i) $Li_{x-a}M_aTi_{y-b}M'_bO_{4-c-d}X_c$ dans lequel $0 < x \leq 3$; $1 \leq y \leq 2,5$; $0 \leq a \leq 1$; $0 \leq b \leq 1$; $0 \leq c \leq 2$ et $2,5 \leq d \leq 2,5$; M représente au moins un élément choisi dans le groupe constitué de Na, K, Mg, Ca, B, Mn, Fe, Co, Cr, Ni, Al, Cu, Ag, Pr, Y et La ;
- [0098] M' représente au moins un élément choisi dans le groupe constitué de B, Mo, Mn, Ce, Sn, Zr, Si, W, V, Ta, Sb, Nb, Ru, Ag, Fe, Co, Ni, Zn, Al, Cr, La, Pr, Bi, Sc, Eu, Sm, Gd, Ti, Ce, Y et Eu ;
- [0099] X représente au moins un élément choisi dans le groupe constitué de S, F, Cl et Br ;
- [0100] L'indice d représente une lacune en oxygène. L'indice d peut être inférieur ou égal à 0,5.
- [0101] ii) $H_xTi_yO_4$ dans lequel $0 \leq x \leq 1$; $0 \leq y \leq 2$, et
- [0102] iii) un mélange des composés i) à ii).
- [0103] Des exemples d'oxydes lithiés de titane appartenant au groupe i) sont la spinelle $Li_4Ti_5O_{12}$, Li_2TiO_3 , l'aramsdellite $Li_2Ti_3O_7$, $LiTi_2O_4$, $Li_xTi_2O_4$, avec $0 < x \leq 2$ et $Li_2Na_2Ti_6O_{14}$.
- [0104] Un composé LTO préféré a pour formule $Li_{4-a}M_aTi_{5-b}M'_bO_4$, par exemple $Li_4Ti_5O_{12}$ qui s'écrit encore $Li_{4/3}Ti_{5/3}O_4$.
- [0105] Le composant peut également être une couche d'électrolyte solide, choisi parmi les électrolytes de type polymère, sulfure, oxyde, oxysulfure, halogénure, ou leurs mélanges, ou hybride par exemple.
- [0106] Selon un mode de réalisation, l'électrolyte solide est de type sulfure.
- [0107] A titre d'électrolyte sulfure, on peut notamment citer toutes les compositions et matériaux pouvant être synthétisés à partir d'au moins un des précurseurs Li_2S et P_2S_5 auquel peuvent être ajoutés d'autres précurseurs comme LiI, LiCl, LiBr, Li_2O , SiS_2 , GeS_2 , SnS_2 , ZnS , Li_3PO_4 ,
- [0108] Parmi ces phases, on peut notamment citer :
- [0109] - Li_3PS_4
- [0110] - l'ensemble des phases $[(Li_2S)_y(P_2S_5)_{1-y}]_{(1-z)}(LiX)_z$ (avec X un élément halogène ;

$0 < y < 1$; $0 \leq z \leq 1$)

- [0111] - les argyrodites telles que $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$, avec $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$, ou $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$,
- [0112] - les thio-phosphates de type $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ et ses dérivés....
- [0113] Selon un mode de réalisation, l'assemblage de composant est destiné à un élément électrochimique de type à électrolyte solide.
- [0114] Selon un autre de ses objets, la présente invention vise également un composant électrochimique densifié ou un assemblage densifié par le procédé selon l'invention.
- [0115] A l'issue dudit procédé de densification, ledit composant ou assemblage présente une porosité réduite, typiquement inférieure à 25%, ladite porosité étant calculée à partir des dimensions mesurées par microscopie électronique à balayage (MEB). L'écart de porosité entre les zones traitées et non traitées par LSP peut se faire par la mesure des épaisseurs de matériaux d'électrode résultants après impact LSP par rapport aux zones non impactées par le procédé LSP. Cet écart d'épaisseur permet de calculer la différence de porosité, la masse et la densité théorique des matériaux restants inchangées et d'en déduire la valeur de la porosité de la zone traitée par ledit procédé de densification.
- [0116] Selon un autre de ses objets, la présente invention vise également un composant électrochimique, ou assemblage de composants électrochimiques présentant un état de surface avec profil d'impacts.
- [0117] La présente invention concerne également un composant électrochimique, ou assemblage de composants électrochimiques, obtenu par ledit procédé de densification, présentant un état de surface avec profil d'impacts.
- [0118] Selon un autre objet, la présente invention vise également un élément électrochimique comprenant un composant électrochimique densifié par le procédé selon l'invention, ou un assemblage de composants électrochimiques densifié par le procédé selon l'invention.
- [0119] Le procédé selon l'invention permet de réduire la porosité d'un composant électrochimique ou assemblage de composants électrochimiques.
- [0120] Un autre objet de l'invention vise donc également un procédé de réduction de la porosité comprenant la mise en œuvre du procédé de densification selon l'invention.
- [0121] La présente invention vise encore un procédé de préparation d'une batterie au lithium, notamment de type à électrolyte solide comprenant la mise en œuvre du procédé de densification selon l'invention.
- [0122] L'invention sera décrite plus précisément, de façon illustrative, par référence aux Figures et exemples donnés ci-après.

Figures

- [0123] [Fig.1] La [Fig.1] représente le principe d'application de LSP à un échantillon selon

un mode de réalisation de l'invention.

[0124] [Fig.2] La [Fig.2] représente un éclatement de l'ensemble constitué par l'ensemble formé par un échantillon selon un mode de réalisation de l'invention et un outillage (6) pour le maintenir sous pression lors de la mise en œuvre de LSP.

[0125] [Fig.3] La [Fig.3] représente l'ensemble constitué par l'ensemble formé par un échantillon selon un mode de réalisation de l'invention et un outillage (6) pour le maintenir sous pression lors de la mise en œuvre de LSP, avec en détail (B) la superposition des différents constituants de l'échantillon.

[0126] [Fig.4] La [Fig.4] représente un cliché de microscopie électronique à balayage (MEB) de LiFePO_4 sur un feuillard en aluminium, après LSP.

[0127] [Fig.5] La [Fig.5] représente l'épaisseur d'une coupe de LiFePO_4 de longueur 6897 μm après LSP.

[0128] [Fig.6] La [Fig.6] représente la vue en 3D de la surface de LiFePO_4 après LSP.

[0129] Comme illustré à la [Fig.1], selon un mode de réalisation de l'invention, un composant électrochimique (1), tel qu'une électrode, est déposé sur un support (5), tel qu'une plaque de verre. Sur la face opposée du composant (1), est appliqué une couche de matériau métallique de protection (2), tel qu'une feuille de cuivre, puis une couche de matériau sacrificiel (3), tel qu'une feuille d'aluminium, et enfin une couche de matériau de confinement anhydre et translucide (4), telle qu'une plaque de verre.

[0130] On applique un rayon laser qui traverse la couche translucide (4) et martèle au point d'impact la couche sacrificielle (3), de façon à générer un plasma.

[0131] La couche de confinement (4) contient le plasma : ce confinement provoque une onde de haute pression, qui densifie le matériau (1) en surface, avant de se dissiper dans la profondeur du composant (1).

[0132] Un échantillon selon un mode de réalisation de l'invention, l'invention maintenu sous pression par un outillage est représenté aux Figures 2 et 3 :

[0133] Dans le mode de réalisation illustré dans ces figures, l'échantillon comprend une couche de matériau métallique de protection, de part et d'autre d'un composant électrochimique à densifier, tel qu'une électrode à densifier.

[0134] Il est entendu que la présence de ces couches de matériau métallique de protection ne sont cependant pas nécessaires.

[0135] La vue éclatée de la [Fig.2] fait apparaître les différentes couches de protection (2), sacrificielle (3) et de confinement (4) tel que discutées plus haut, disposées, dans cet ordre, de part et d'autre du composant à densifier (1), tel qu'une électrode. L'échantillon ainsi formé est maintenu sous pression entre deux cadres d'un outillage (6), fixés l'un l'autre par des moyens usuels, tels que des vis et boulons, de façon à enserrer l'échantillon entre les deux plaques de l'outillage.

[0136] La [Fig.3] représente l'outillage (6) maintenant sous pression l'échantillon selon

l'invention, avec en détail (B) la superposition des différents constituants de l'échantillon, empilés de part et d'autre de l'électrode (1) : couches de matériau de protection (2), couches de matériau sacrificielle (3) et couches de matériau de confinement solide (4), dans cet ordre.

[0137] Exemples

[0138] Les expérimentations ont été réalisées avec une électrode à base de LiFePO_4 typiquement utilisée comme électrode positive, sur un feuillard en aluminium de $15\mu\text{m}$ d'épaisseur.

[0139] L'électrode ainsi constituée a fait l'objet d'un double empilement symétrique, de part et d'autre de ses faces. L'échantillon suivant Verre de 2 mm et 10 mm // aluminium 0,1 à 1 mm / cuivre $10\mu\text{m}$ / l'électrode $200\mu\text{m}$ / cuivre $10\mu\text{m}$ / aluminium 0,1 à 1 mm / verre de 2 à 10 mm a été assemblé manuellement.

[0140] Ce double empilement a été maintenu par un outillage assemblé vissé, lui-même monté (vissé) sur une plaque de support.

[0141] Le martelage a été effectué sur une face, au moyen d'un laser pulsé présentant un ratio [énergie/(diamètre de l'impact)] de 3 à 10 J/mm^2 .

[0142] Les mesures et analyses ont été réalisés au profilomètre (microscopie confocale + interférométrie) et au MEB, équipé d'un canon à effet de champ Schottky.

[0143] Les résultats sont illustrés aux Figures 4 à 6.

[0144] La microscopie électronique à balayage (MEB) illustrée à la [Fig.4] fait apparaître la compaction de l'échantillon aux points d'impact.

[0145] L'analyse avec un profilomètre ([Fig.5]) confirme que le laser a un impact mécanique sur l'électrode, en réduisant l'épaisseur de l'échantillon aux points d'impact, sans affecter l'épaisseur de l'échantillon hors de ces zones.

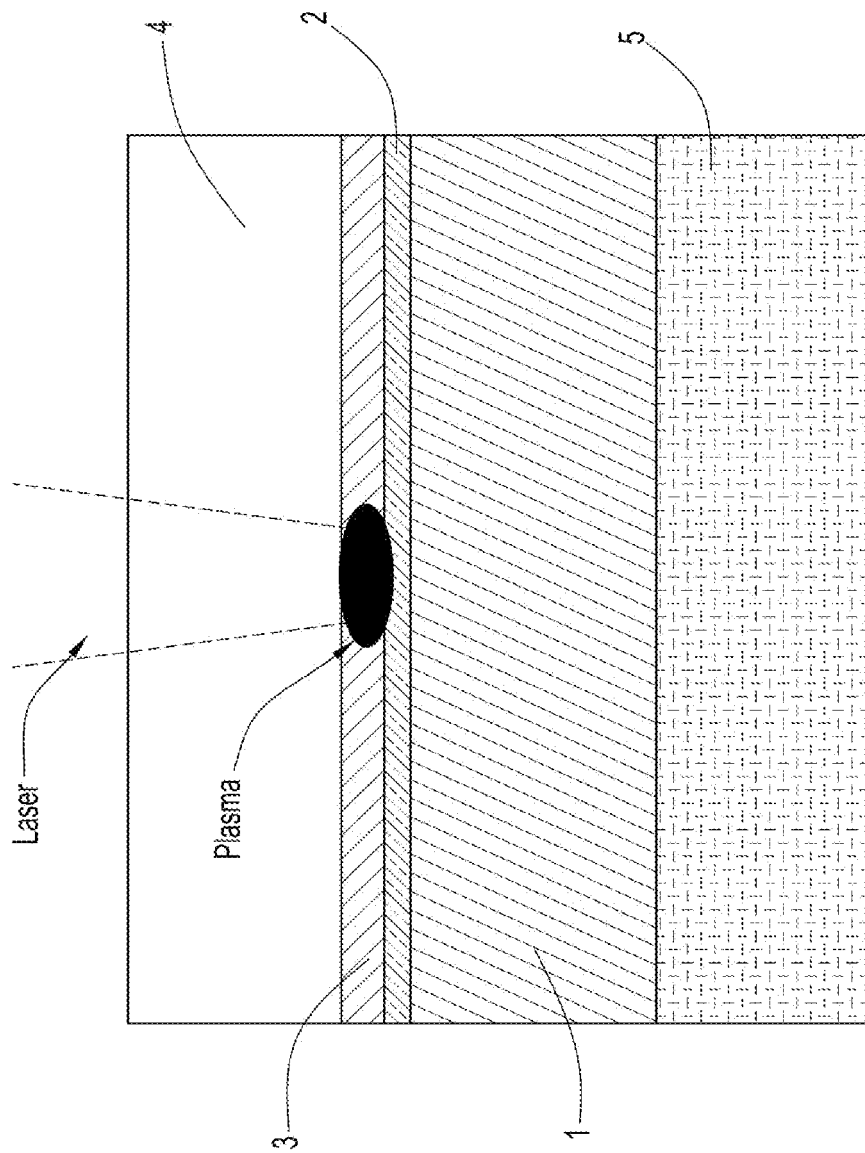
[0146] Ces analyses sont également apparentes de la vue en 3D illustrée à la [Fig.6].

Revendications

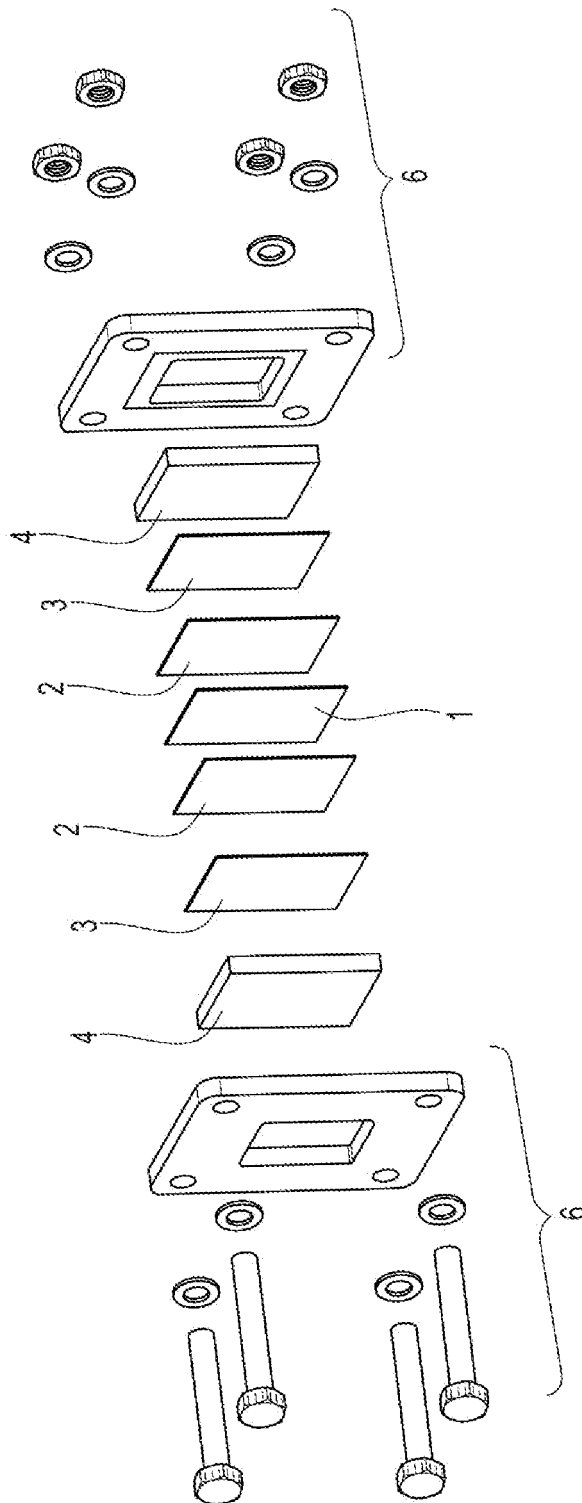
- [Revendication 1] Procédé de densification d'un composant électrochimique ou d'un assemblage de composants électrochimiques comprenant l'étape de martelage par choc laser (LSP) dudit composant ou assemblage.
- [Revendication 2] Procédé selon la revendication 1 tel que le laser est un laser pulsé présentant un ratio [énergie/(diamètre de l'impact)] supérieur à 1 J/mm², de préférence compris entre 1 et 20 J/mm².
- [Revendication 3] Procédé selon la revendication 1 ou 2, tel que ledit composant ou assemblage est de type pour batterie lithium à électrolyte solide.
- [Revendication 4] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes tel que ledit composant est choisi parmi les électrodes et les couches d'électrolyte solides (SEL).
- [Revendication 5] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes tel que préalablement à l'étape de LSP, le procédé comprend l'étape de préparation d'un échantillon du composant ou assemblage à densifier, ledit échantillon comprenant, outre ledit composant ou assemblage :
- Au moins une couche de matériau métallique de protection, optionnelle, sur au moins une face dudit composant ou assemblage ;
 - Au moins une couche de matériau sacrificiel sur ladite au moins une couche optionnelle de matériau métallique de protection ou sur ladite au moins une face dudit composant ou assemblage, le cas échéant ; et
 - Au moins une couche de matériau de confinement sur ladite au moins une couche de matériau sacrificiel.
- [Revendication 6] Procédé selon la revendication 5 tel que ledit échantillon comprend l'empilement d'une couche optionnelle de matériau métallique de protection, d'une couche de matériau sacrificiel et d'une couche de matériau de confinement, sur deux faces opposées dudit composant ou assemblage.
- [Revendication 7] Procédé selon la revendication 5 tel que l'échantillon est appliqué sur un support, sur la face libre dudit composant ou assemblage, opposée à la face sur laquelle sont empilées une couche optionnelle de matériau métallique de protection, une couche de matériau sacrificiel et une couche de matériau de confinement.

- [Revendication 8] Procédé selon l'une quelconque des revendications 5 à 7 tel que le laser est appliqué sur la ou les couches de matériau sacrificiel via la ou les couches de matériau de confinement de l'échantillon.
- [Revendication 9] Procédé selon l'une quelconque des revendications 5 à 8 tel que ledit matériau de protection est choisi parmi les métaux et alliages métalliques.
- [Revendication 10] Procédé selon l'une quelconque des revendications 5 à 9 que le matériau sacrificiel est choisi parmi l'aluminium et la peinture noire.
- [Revendication 11] Procédé selon l'une quelconque des revendications 5 à 10, tel que le matériau de confinement est choisi parmi les matériaux translucides anhydres solides ou liquides, tels que le verre, tel que le verre trempé notamment de type K7.
- [Revendication 12] Procédé selon l'une quelconque des revendications 7 à 11, tel que le matériau de support est le verre.
- [Revendication 13] Composant électrochimique présentant un état de surface avec profil d'impacts..
- [Revendication 14] Composant selon la revendication 13 tel qu'il présente une porosité inférieure à 25%, ladite porosité étant calculée à partir des dimensions mesurées par microscopie électronique à balayage (MEB) ou mesurée par porosimétrie au mercure.
- [Revendication 15] Élément électrochimique comprenant au moins un composant électrochimique selon l'une quelconque des revendications 13 ou 14.
- [Revendication 16] Utilisation du procédé de densification selon l'une quelconque des revendications 1 à 12 pour réduire la porosité d'un composant électrochimique.
- [Revendication 17] Procédé de préparation d'une batterie au lithium comprenant la mise en œuvre du procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12.

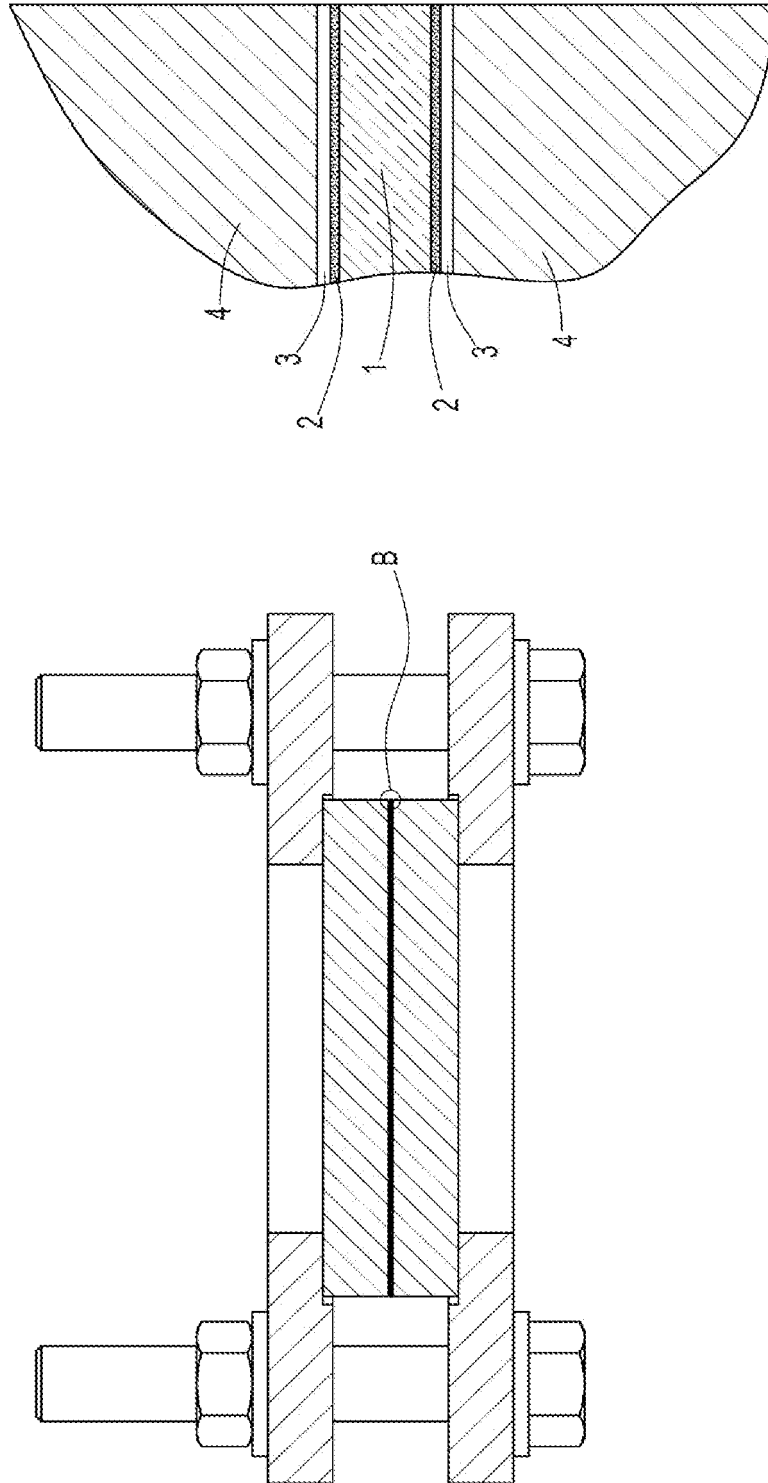
[Fig. 1]



[Fig. 2]



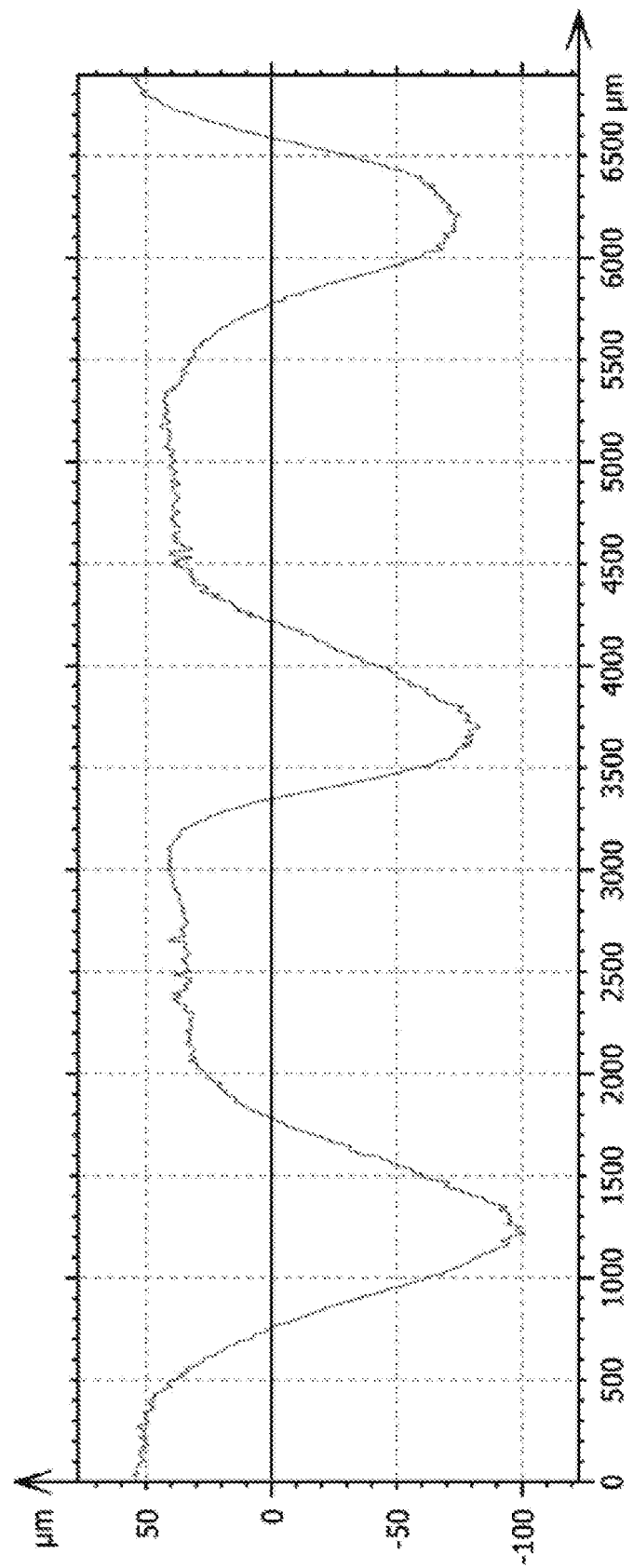
[Fig. 3]



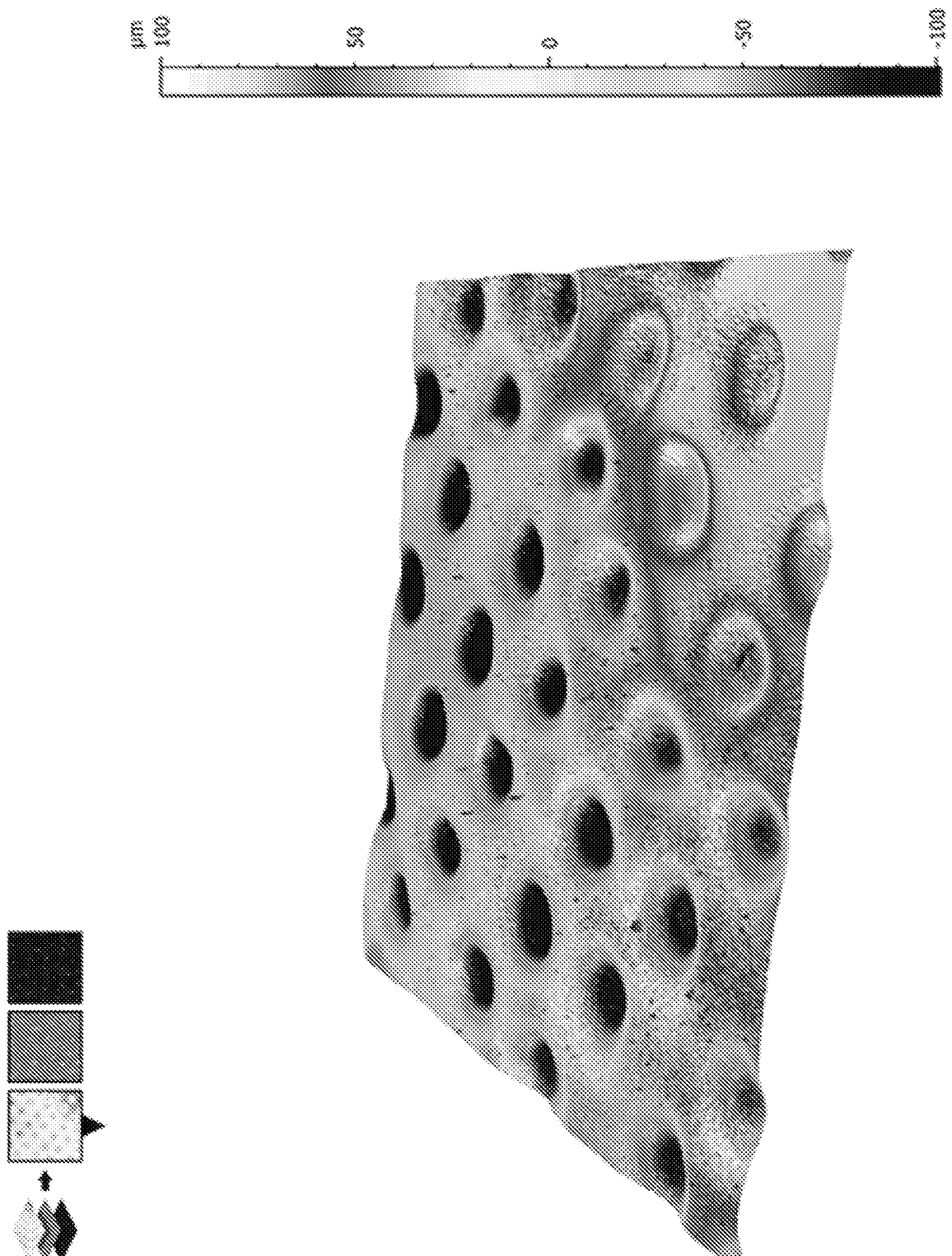
[Fig. 4]



[Fig. 5]



[Fig. 6]



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement
national

FA 915419

FR 2212146

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	DENG BIWEI ET AL: "Roll to roll manufacturing of fast charging, mechanically robust OD/2D nanolayered Si-graphene anode with well-interfaced and defect engineered structures", ENERGY STORAGE MATERIALS, vol. 22, 1 novembre 2019 (2019-11-01), pages 450-460, XP093075589, ISSN: 2405-8297, DOI: 10.1016/j.ensm.2019.07.019	1-5, 7-9, 11-13, 15-17	H01M 10/052 H01M 10/056
Y	* section 3.1; section 2.1; figures 1a, 1e, 1f *	6	
X	MOLIAN P ET AL: "Laser shock wave consolidation of micropowder compacts of fully stabilised zirconia with addition of nanoparticles", ADVANCES IN APPLIED CERAMICS: STRUCTURAL, FUNCTIONAL AND BIO-CERAMICS, vol. 110, no. 2, 1 février 2011 (2011-02-01), pages 120-123, XP093075580, GB ISSN: 1743-6753, DOI: 10.1179/1743676110Y.0000000011	1, 4, 5, 7-10, 12-16	
Y	* passage entre p. 121 et 122; page 121, colonne de gauche * * page 122, colonne de droite; figure 2 * ----- -/--	6	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			B23K
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
23 août 2023		Raimondi, Fabio	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		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	
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			

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 915419
FR 2212146

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	MA YOUJUAN ET AL: "Microstructure and mechanical performance of nickel coating on copper sheet via laser shock processing", APPLIED SURFACE SCIENCE, ELSEVIER, AMSTERDAM , NL, vol. 592, 11 avril 2022 (2022-04-11), XP087046273, ISSN: 0169-4332, DOI: 10.1016/J.APSUSC.2022.153366 [extrait le 2022-04-11]	1,3-5, 7-10, 12-16	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
Y	* figures 2c, 9 * -----	6	
X	QI YUE ET AL: "A New General Paradigm for Understanding and Preventing Li Metal Penetration through Solid Electrolytes", JOULE, vol. 4, no. 12, 1 décembre 2020 (2020-12-01), pages 2599-2608, XP093075574, ISSN: 2542-4351, DOI: 10.1016/j.joule.2020.10.009	1,3,5,8, 11-13, 15,17	
Y	p. 2063, derniers deux paragraphes; * abrégé * -----	6	
Y	CN 102 409 156 B (UNIV JIANGSU) 25 juin 2014 (2014-06-25) * figure 1 * -----	6	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
23 août 2023		Raimondi, Fabio	
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			

RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 2212146 FA 915419

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

CN 102409156 B 25-06-2014 AUCUN