(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
30 mars 2023 (30.03.2023)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2023/047065 A1

(51) Classification internationale des brevets :
H01M 4/04 (2006.01) *H01M 4/1393* (2010.01)
H01M 4/131 (2010.01) *H01M 4/62* (2006.01)
H01M 4/133 (2010.01) *H01M 10/0565* (2010.01)
H01M 4/1391 (2010.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2022/051795

(22) Date de dépôt international :
23 septembre 2022 (23.09.2022)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
FR2110145 27 septembre 2021 (27.09.2021) FR

(71) Déposant : **ARKEMA FRANCE** [FR/FR] ; 420 rue d'Estienne d'Orves, 92700 COLOMBES (FR).

(72) Inventeur : **SCHMIDT, Grégory** ; PIERRE-BENITE CR-RA (ARKEMA) - CENTRE DE R&D, Rue Henri Moissan, BP 63, 69493 PIERRE-BENITE Cedex (FR).

(74) Mandataire : **LECA, François** ; 420, rue d'Estienne d'Orves, 92705 COLOMBES CEDEX (FR).

(81) États désignés *(sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible)* : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés *(sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible)* : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée:
— *avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))*

WO 2023/047065 A1

(54) **Title:** ANODE COATING FOR ALL-SOLID-STATE LI-ION BATTERY

(54) **Titre :** REVETEMENT D'ANODE POUR BATTERIE LI-ION TOUT SOLIDE

(57) **Abstract:** The present invention relates generally to the field of electrical energy storage in rechargeable secondary Li-ion batteries. More precisely, the invention relates to an anode coating for an all-solid-state Li-ion battery. The invention also relates to a method for preparing said coating. The invention also relates to an anode coated with this coating, to the method for producing such an anode, and to secondary Li-ion batteries comprising such an anode.

(57) **Abrégé :** La présente invention a trait de manière générale au domaine du stockage d'énergie électrique dans des batteries secondaires rechargeables de type Li-ion. Plus précisément, l'invention concerne un revêtement d'anode pour une batterie Li-ion tous solide. L'invention concerne aussi un procédé de préparation dudit revêtement. L'invention se rapporte également à une anode revêtue de ce revêtement, au procédé de fabrication d'une telle anode, ainsi qu'aux batteries secondaires Li-ion comprenant une telle anode.

REVETEMENT D'ANODE POUR BATTERIE LI-ION TOUT SOLIDE

DOMAINE DE L'INVENTION

La présente invention a trait de manière générale au domaine du stockage d'énergie électrique dans des batteries secondaires rechargeables de type Li-ion. Plus précisément, l'invention concerne un revêtement d'anode pour une batterie Li-ion tout solide. L'invention concerne aussi un procédé de préparation dudit revêtement. L'invention se rapporte également à une anode recouverte de ce revêtement, au procédé de fabrication d'une telle anode, ainsi qu'aux batteries secondaires Li-ion comprenant une telle anode.

ARRIERE-PLAN TECHNIQUE

Une batterie secondaire au lithium peut être utilisée comme source d'alimentation pour une variété d'appareils électroniques allant des téléphones cellulaires, des ordinateurs portables et des petits appareils électroniques domestiques aux véhicules et aux dispositifs de stockage d'énergie haute capacité et autres, et la demande en batteries lithium secondaires ne cessent de croitre.

Les batteries secondaires au lithium existantes utilisent généralement des électrolytes liquides contenant une substance organique. Ces électrolytes liquides ont avantageusement une conductivité ionique élevée, mais nécessitent des dispositifs de sécurité supplémentaires en raison du risque de fuite de liquide, d'incendie ou d'explosion à haute température.

Pour tenter de résoudre les problèmes de sécurité associés aux électrolytes liquides, récemment, des batteries entièrement solides utilisant des électrolytes solides ont été développées. Une batterie tout solide comprend généralement une électrode positive, un électrolyte solide et une électrode négative. L'électrode positive comprend un matériau actif d'électrode positive et un électrolyte solide, et comprend en outre un matériau conducteur électronique et un liant. L'électrolyte solide comprend un ou plusieurs éléments de la liste suivante : polymère, plastifiant, sel de lithium, particule inorganique, liquide ionique. Comme l'électrode positive, l'électrode négative comprend un matériau actif d'électrode négative et un électrolyte solide, et comprend en outre un matériau conducteur et un liant.

Cependant, il n'y a pour le moment aucun électrolyte solide qui satisfait le cahier des charges pour une utilisation massive de la batterie tout solide. En effet, pour l'électrolyte solide il est généralement difficile d'allier conductivité ionique, stabilité électrochimique, tenue mécanique et compatibilité avec les matériaux d'anode ou de cathode.

On peut notamment citer comme exemple, les composés inorganiques qui présentent des conductivités ioniques très élevés mais qui montrent une instabilité électrochimique vis-à-vis des potentiels au niveau de l'anode et des potentiels élevés au niveau de la cathode. (Y.Zhu, ACS Appl. Mater. Interfaces, 2015, 7, 23685-23693)

Il existe toujours un besoin de développer une solution qui permet de rendre compatible une anode avec un électrolyte solide dans une batterie Li-ion tout solide. Surtout, il existe un besoin de résoudre le problème des variations de volume de l'anode lors des cycles de charge et décharge. Enfin, dans le cas particulier d'une anode en lithium métal, il existe un besoin de fournir une anode protégée par un moyen efficace contre la formation de dendrites.

L'invention a donc pour but de fournir un revêtement applicable directement sur une électrode négative de batterie Li-ion, permettant alors d'avoir une séparation physique entre l'électrolyte solide et la matière active d'électrode. Ainsi la présente invention fournit une électrode négative comprenant une première couche consistant en une électrode négative usuelle et une seconde couche consistant en un revêtement d'anode selon la présente invention.

L'invention vise également à fournir un procédé de fabrication dudit revêtement d'anode. L'invention se rapporte enfin à une anode présentant un tel revêtement, et au procédé de fabrication d'une telle anode.

Enfin, l'invention vise à fournir des batteries secondaires Li-ion rechargeables comprenant une telle anode.

RESUME DE L'INVENTION

La solution technique proposée par la présente invention est de fournir un revêtement d'anode qui rend celle-ci compatible avec un électrolyte solide dans une batterie tout-solide.

L'invention concerne en premier lieu un revêtement d'anode consistant en :

a. un ou plusieurs poly(fluorure de vinylidène),
b. un sel de lithium, et
c. un additif de conductivité.

L'invention concerne également un procédé de fabrication d'un revêtement d'anode à partir d'une encre obtenue en mélangeant tous les constituants du revêtement.

L'invention concerne aussi une anode pour batterie lithium-ion, ladite anode consistant en une couche de matériau actif d'électrode négative recouverte d'une couche de revêtement selon l'invention.

L'invention a trait également à un procédé de fabrication d'une électrode négative de batterie Li-ion, ledit procédé comprenant les opérations suivantes:

- fournir une anode,
- déposer sur ladite anode une couche de revêtement.

Un autre objet de l'invention est une batterie secondaire Li-ion comprenant une électrode négative, une électrode positive et un électrolyte tout solide, dans laquelle l'anode est telle que décrite ci-dessus.

La présente invention permet de surmonter les inconvénients de l'état de la technique. Elle fournit un revêtement conducteur ionique ayant une répartition homogène de sa constante diélectrique tout en gardant un tenue mécanique suffisante pour éviter la formation de dendrites. Ce revêtement démontre une bonne stabilité en réduction et une bonne flexibilité permettant ainsi de pouvoir supporter les variations de volume de l'anode lors des cycles de charge et décharge.

Dans le cas particulier d'une anode lithium, le revêtement selon l'invention permet de stopper la croissance des dendrites qui peuvent provoquer des courts circuits, la bonne homogénéité de la constante diélectrique permet d'éviter la formation de zone fortement concentrée en ion lithium. Ce revêtement permet également de former une interface solide-électrolyte (ou SEI pour « Solid Electrolyte Interface ») stable et peu résistive sur le lithium métal, améliorant ainsi la performance et la durée de vie des batteries tout solide.

DESCRIPTION DE MODES DE REALISATION DE L'INVENTION

L'invention est maintenant décrite plus en détail et de façon non limitative dans la description qui suit.

Selon un premier aspect, l'invention concerne un revêtement d'anode consistant en :

a. un ou plusieurs poly(fluorure de vinylidène) (composant A),
b. au moins un sel de lithium (composant B), et
c. au moins un additif de conductivité (composant C).

Selon diverses réalisations, ledit revêtement comprend les caractères suivants, le cas échéant combinés. Les teneurs indiquées sont exprimées en poids, sauf si indiqué autrement.

Composant A

Le polymère fluoré semi-cristallin utilisé dans l'invention est un polymère à base de difluorure de vinylidène et est désigné génériquement par l'abréviation PVDF.

Selon un mode de réalisation, le PVDF est un poly(fluorure de vinylidène) homopolymère ou un mélange d'homopolymères de fluorure de vinylidène.

Selon un mode de réalisation, le PVDF est un poly(fluorure de vinylidène) homopolymère ou un copolymère du difluorure de vinylidène avec au moins un comonomère compatible avec le difluorure de vinylidène.

Selon un mode de réalisation, le PVDF est semi-cristallin.

Les comonomères compatibles avec le difluorure de vinylidène peuvent être halogénés (fluorés, chlorés ou bromés) ou non-halogénés.

Des exemples de comonomères fluorés appropriés sont : le fluorure de vinyle, le tétrafluoroéthylène, l'hexafluoropropylène, les trifluoropropènes et notamment le 3,3,3-trifluoropropène, les tétrafluoropropènes et notamment le 2,3,3,3-tétrafluoropropène ou le 1,3,3,3-

tétrafluoropropène, l'hexafluoroisobutylène, le perfluorobutyléthylène, les pentafluoropropènes et notamment le 1,1,3,3,3-pentafluoropropène ou le 1,2,3,3,3-pentafluoropropène, les perfluoroalkylvinyléthers et notamment ceux de formule générale Rf-O-CF-CF2, Rf étant un groupement alkyle, de préférence en C1 à C4 (des exemples préférés étant le perfluoropropylvinyléther et le perfluorométhylvinyléther).

Le comonomère fluoré peut comporter un atome de chlore ou de brome. Il peut en particulier être choisi parmi le bromotrifluoroéthylène, le chlorofluoroethylène, le chlorotrifluoroéthylène et le chlorotrifluoropropène. Le chlorofluoroéthylène peut désigner soit le 1-chloro-1-fluoroéthylène, soit le 1-chloro-2-fluoroéthylène. L'isomère 1-chloro-1-fluoroéthylène est préféré. Le chlorotrifluoropropène est de préférence le 1-chloro-3,3,3-trifluoropropène ou le 2-chloro-3,3,3-trifluoropropène.

Le copolymère de VDF peut aussi comprendre des monomères non halogénés tels que l'éthylène, et/ou des comonomères acryliques ou méthacryliques.

Le polymère fluoré contient de préférence au moins 50 % en moles difluorure de vinylidène.

Selon un mode de réalisation, le PVDF est un copolymère de fluorure de vinylidène (VDF) et d'hexafluoropropylène (HFP)) (P(VDF-HFP)), ayant un pourcentage en poids d'unités monomères d'hexafluoropropylène de 2 à 23 %, de préférence de 4 à 15 % en poids par rapport au poids du copolymère.

Selon un mode de réalisation, le PVDF est un mélange d'un poly(fluorure de vinylidène) homopolymère et d'un copolymère de VDF-HFP.

Selon un mode de réalisation, le PVDF est un copolymère de fluorure de vinylidène et de tétrafluoroéthylène (TFE).

Selon un mode de réalisation, le PVDF est un copolymère de fluorure de vinylidène et de chlorotrifluoroéthylène (CTFE).

Selon un mode de réalisation, le PVDF est un terpolymère de VDF-TFE-HFP. Selon un mode de réalisation, le PVDF est un terpolymère VDF-TrFE-TFE (TrFE étant le trifluoroéthylène). Dans ces terpolymères, la teneur massique en VDF est d'au moins 10%, les comonomères étant présents en proportions variables.

Selon un mode de réalisation, le PVDF est un mélange de deux ou plusieurs copolymères VDF-HFP. La présence de co-monomère du type HFP permet d'améliorer la stabilité chimique du revêtement vis-à-vis du lithium métal.

Selon un mode de réalisation, le PVDF comprend des unités monomères portant au moins l'une des fonctions suivantes: acide carboxylique, anhydride d'acide carboxylique, esters d'acide carboxylique, groupes époxy (tel que le glycidyle), amide, hydroxyle, carbonyle, mercapto, sulfure, oxazoline, phénoliques, ester, éther, siloxane, sulfonique, sulfurique, phosphorique, ou phosphonique. La fonction est introduite par une réaction chimique qui peut être du greffage, ou une

copolymérisation du monomère fluoré avec un monomère portant au moins un desdits groupes fonctionnels et une fonction vinylique capable de copolymériser avec le monomère fluoré, selon des techniques bien connues par l'homme du métier.

Selon un mode de réalisation, le groupement fonctionnel est porteur d'une fonction acide carboxylique qui est un groupe de type acide (méth)acrylique choisi parmi l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, hydroxyéthyl(méth)acrylate, hydroxypropyl(méth)acrylate et hydroxyéthylhexyl(méth)acrylate.

Selon un mode de réalisation, les unités portant la fonction acide carboxylique comprennent en outre un hétéroatome choisi parmi l'oxygène, le soufre, l'azote et le phosphore.

Selon un mode de réalisation, la fonctionnalité est introduite par l'intermédiaire de l'agent de transfert utilisé lors du procédé de synthèse. L'agent de transfert est un polymère de masse molaire inférieure ou égale à 20000 g/mol et porteur de groupes fonctionnels choisis parmi les groupes : acide carboxylique, anhydride d'acide carboxylique, esters d'acide carboxylique, les groupes époxy (tel que le glycidyle), amide, hydroxyle, carbonyle, mercapto, sulfure, oxazoline, phénoliques, ester, éther, siloxane, sulfonique, sulfurique, phosphorique, ou phosphonique. Un exemple d'agent de transfert de ce type sont les oligomères d'acide acrylique.

La teneur en groupes fonctionnels du PVDF est d'au moins 0,01% molaire, de préférence d'au moins 0,1 % molaire, et au plus de 15% molaire, de préférence au plus 10% molaire.

Le PVDF a de préférence un poids moléculaire élevé. Par poids moléculaire élevé, tel qu'utilisé ici, on entend un PVDF ayant une viscosité à l'état fondu supérieure à 100 Pa.s, de préférence supérieure à 500 Pa.s, plus préférablement supérieure à 1000 Pa.s, avantageusement supérieure à 2000 Pa.s. La viscosité est mesurée à 232°C, à un gradient de cisaillement de 100 s^{-1} à l'aide d'un rhéomètre capillaire ou d'un rhéomètre à plaques parallèles, selon la norme ASTM D3825. Les deux méthodes donnent des résultats similaires.

Les PVDF homopolymères et les copolymères de VDF utilisés dans l'invention peuvent être obtenus par des méthodes de polymérisation connues comme la polymérisation en émulsion.

Selon un mode de réalisation, ils sont préparés par un procédé de polymérisation en émulsion en l'absence d'agent tensioactif fluoré.

La polymérisation du PVDF aboutit à un latex ayant généralement une teneur en solides de 10 à 60 % en poids, de préférence de 10 à 50 %, et ayant une taille de particule moyenne en poids inférieure à 1 micromètre, de préférence inférieure à 1000 nm, de préférence inférieure à 800 nm, et plus préférablement inférieure à 600 nm. La taille moyenne en poids des particules est généralement d'au moins 10 nm, de préférence d'au moins 50 nm, et avantageusement la taille moyenne est comprise dans la gamme de 100 à 400 nm. Les particules de polymère peuvent former des agglomérats, appelés particules secondaires, dont la taille moyenne en poids est inférieure à 5000 µm, de préférence inférieure à 1000 µm, avantageusement comprise entre 1 à 80 micromètres, et de

préférence de 2 à 50 micromètres. Les agglomérats peuvent se briser en particules discrètes pendant la formulation et l'application sur un substrat.

Selon certains modes de réalisation, le PVDF homopolymère et les copolymères de VDF sont composés de VDF biosourcé. Le terme « biosourcé » signifie « issu de la biomasse ». Ceci permet d'améliorer l'empreinte écologique de la membrane. Le VDF biosourcé peut être caractérisé par une teneur en carbone renouvelable, c'est-à-dire en carbone d'origine naturelle et provenant d'un biomatériau ou de la biomasse, d'au moins 1 % atomique comme déterminé par la teneur en 14C selon la norme NF EN 16640. Le terme de « carbone renouvelable » indique que le carbone est d'origine naturelle et provient d'un biomatériau (ou de la biomasse), comme indiqué ci-après. Selon certains modes de réalisation, la teneur en bio-carbone du VDF peut être supérieure à 5%, de préférence supérieure à 10%, de préférence supérieure à 25%, de préférence supérieure ou égale à 33%, de préférence supérieure à 50%, de préférence supérieure ou égale à 66%, de préférence supérieure à 75%, de préférence supérieure à 90%, de préférence supérieure à 95%, de préférence supérieure à 98%, de préférence supérieure à 99%, avantageusement égale à 100%.

Composant B

A titre d'exemples non limitatifs, le sel de lithium (ou les sels de lithium) sont choisis parmi le $LiPF_6$ (hexafluorophosphate de lithium), le LiFSI (bis(fluorosulfonyl)imidure de lithium), le TFSI (bis(trifluoromethylsulfonyl)imidure de lithium, le LiTDI (2-trifluorométhyl-4,5-dicyano-imidazolate de lithium), le $LiPOF_2$, le $LiB(C_2O_4)_2$, le $LiF_2B(C_2O_4)_2$, le $LiBF_4$, le $LiNO_3$, le $LiClO_4$ et les mélanges de deux ou plusieurs des sels cités.

Composant C

L'additif de conductivité peut être une molécule organique ou un mélange de molécules organiques capable de gonfler le polymère fluoré sans le dissoudre et avoir une constante diélectrique supérieure à 1. Selon un mode de réalisation, le composant C est choisi parmi les éthers linéaires ou cycliques, les esters, les lactones, les nitriles, les carbonates et les liquides ioniques.

A titre d'exemples non limitatifs, parmi les éthers, on peut citer les éthers linéaires ou cycliques, tels que par exemple le diméthoxyéthane (DME), les éthers méthyliques des oligoéthylène glycols de 2 à 5 unités oxyéthylènes, le dioxolane, le dioxane, le dibutyle éther, le tétrahydrofurane, et leurs mélanges.

Parmi les esters, on peut citer les esters d'acide phosphorique ou les esters de sulfite. On peut par exemple citer le formate de méthyle, l'acétate de méthyle, le propionate de méthyle, l'acétate d'éthyle, l'acétate de butyle, la gamma butyrolactone ou leurs mélanges.

Parmi les lactones, on peut notamment citer la cyclohexanone.

Parmi les nitriles, on peut citer par exemple l'acétonitrile, le pyruvonitrile, le propionitrile, le méthoxypropionitrile, le diméthylaminopropionitrile, le butyronitrile, l'isobutyronitrile, le valéronitrile, le pivalonitrile, l'isovaléronitrile, le glutaronitrile, le méthoxyglutaronitrile, le 2-méthylglutaronitrile, le 3-méthylglutaronitrile, l'adiponitrile, le malononitrile, et leurs mélanges.

Parmi les carbonates, on peut citer par exemple les carbonates cycliques tels que par exemple le carbonate d'éthylène (EC) (CAS : 96-49-1), le carbonate de propylène (PC) (CAS : 108-32-7), le carbonate de butylène (BC) (CAS : 4437-85-8), le carbonate de diméthyle (DMC) (CAS : 616-38-6), le carbonate de diéthyle (DEC) (CAS : 105-58-8), le carbonate de méthyle éthyle (EMC) (CAS : 623-53-0), le carbonate de diphényle(CAS 102-09-0), le carbonate de méthyle phényle (CAS : 13509-27-8), le carbonate de dipropyle (DPC) (CAS : 623-96-1), le carbonate de méthyle et de propyle (MPC) (CAS : 1333-41-1), le carbonate d'éthyle et de propyle (EPC), le carbonate de vinylène (VC) (CAS : 872-36-6), le fluoroéthylène carbonate (FEC) (CAS : 114435-02-8), le trifluoropropylène carbonate (CAS : 167951-80-6) ou leurs mélanges.

Parmi les liquides ioniques, on peut notamment citer le EMIM:FSi, le PYR:FSI, le EMIM:TFSI, le PYR:TFSI, EMIM:BOB, le PYR:BOB, le EMIM :TDI, le PYR:TDI, le EMIM :BF4, le PYR :BF4.

La composition massique du revêtement d'anode selon l'invention est :

- Composant A avec un ratio massique compris entre 20 et 80%,
- Composant B avec un ratio massique compris entre 1 et 40%,
- Composant C avec un ratio massique compris entre 2 et 50%,

la somme de ces ratios étant 100%.

L'invention concerne également un procédé de fabrication du revêtement d'anode décrit ci-dessus, en voie solvant, à partir d'une encre obtenue en mélangeant tous les constituants du revêtement dans un solvant.

Les encres permettant de faire les revêtements peuvent être réalisées par tout type de mélangeur connu par l'homme de l'art tel qu'un mélangeur planétaire, centrifuge, mélangeur orbital, un arbre d'agitateur, un ultrathurax. Les différents constituants de l'encre ne sont pas ajoutés dans un ordre précis. La fabrication de l'encre peut être réalisé à différentes températures allant de la température ambiante jusqu'à la température d'ébullition du solvant utilisé pour fabriquer l'encre.

Le solvant utilisé est de préférence un solvant polaire avec un paramètre de Hansen supérieur à 2. A titre d'exemple non limitatif, on peut notamment cité l'acétone, l'acétyl triéthyl citrate (ATEC), la γ–butyrolactone (GBL), le cyclohéxanone (CHO), la cyclopentanone (CPO), le dibutyl phthalate (DBP), le dibutyl sébacate (DBS), le diéthyl carbonate (DEC), le diéthyl phthalate (DEP), le dihydrolevoglucosenone (Cyrene), le diméthylacétamide (DMAc), le N,N–diméthylformamide

(DMF), le diméthylsulfoxide (DMSO), le 1,4–dioxane, la 3–Heptanone, le hexaméthyl phosphoramide (HMPA), la 3–héxanone, la méthyl éthyl cétone (MEK), la N–méthyl–2–pyrrolidinone (NMP), la 3–octanone, la 3–pentanone, le propylène carbonate (PC), le tétrahydrofurane (THF), la tétraméthylurée (TMU), la triacétine, le triéthyl citrate (TEC), le triéthyl phosphate (TEP), le triméthyl phosphate (TMP), la N,N′ tétrabutylsuccindiamide (TBSA) ou un mélange de deux ou plusieurs des solvants cités.

Selon un mode de réalisation, la porosité de l'anode revêtue selon l'invention est inférieure à 10%, de préférence inférieure à 5%.

La porosité de l'électrode revêtue (ER) est obtenue selon le calcul suivant décrit dans la publication de M.CAI, Nature Communications, 10, 2019, 4597:

$$p = \frac{V_{ER} - V_{denseER}}{V_{ER}}$$

où V_{ER} représente le volume réel de l'électrode revêtue et calculé en multipliant la surface de l'électrode revêtue avec l'épaisseur de l'électrode revêtue. $V_{denseER}$ représente le volume occupé par chacun des constituants sans aucune porosité et est calculé selon la formule suivante :

$$V_{denseER} = \sum \frac{m_i}{d_i}$$

$V_{denseER}$ est la somme du volume occupé par chaque constituent de l'électrode revêtue.

L'épaisseur de ce revêtement peut aller de 0,1 à 100 µm, préférentiellement de 0,1 à 50 µm et plus préférentiellement de 0,1 à 35 µm.

L'invention concerne aussi une anode pour batterie lithium-ion tout solide, ladite anode comprenant, de préférence consistant en, une matière active recouverte d'une couche de revêtement selon l'invention. De préférence, ladite matière active de l'anode est déposée sur un support métallique.

Selon un mode de réalisation, la matière active à l'électrode négative est choisie parmi le graphite, le titanate de lithium de type $Li_4Ti_5O_{12}$, l'oxyde de titane TiO_2, le silicium ou un alliage de lithium et silicium, un oxyde d'étain, un composé intermétallique de lithium, du lithium métal ou leurs mélanges.

Hormis pour le lithium métal, la matière active est en mélange avec une matière conductrice électronique et d'un liant.

La matière conductrice électronique est choisie parmi les noirs de carbones, les graphites, naturel ou de synthèse, les fibres de carbone, les nanotubes de carbone, les fibres et poudres

métalliques, et les oxydes métalliques conducteurs. Préférentiellement, elles sont choisies parmi les noirs de carbone, les graphites, naturel ou de synthèse, les fibres de carbone et les nanotubes de carbone.

Le liant utilisé pour fabriquer l'anode est un polymère choisi parmi les polyoléfines (par exemple : polyéthylène ou polypropylène), les polymères fluorés (PVDF) pouvant présentés des fonctions acides, les polyacides acryliques (PAA), les polyacrylonitriles (PAN), des polymères de type cellulose, le polyphénylsulfone, le polyéthersulfone, une résine phénolique, une résine vinylester, une résine époxyde, le PTFE ou un polymère cristal-liquide.

Ainsi, ladite anode comprend, de préférence consiste en, une matière active recouverte d'une couche de revêtement selon la présente invention comprenant, de préférence consistant en : a) au moins un poly(fluorure de vinylidène) (composant A), b) au moins un sel de lithium (composant B) et au moins un additif de conductivité (composant C). De préférence ladite anode a une porosité telle que définie dans la présente demande.

L'invention a trait également à un procédé de fabrication d'une électrode négative de batterie Li-ion, ledit procédé comprenant les opérations suivantes:

- fournir une anode,
- déposer sur ladite anode une couche de revêtement selon l'invention.

Ainsi, la présente invention fournit une électrode négative comprend, de préférence consiste en, un support métallique sur lequel est déposé une matière active recouverte d'une couche de revêtement selon la présente invention comprenant, de préférence consistant en : a) au moins un poly(fluorure de vinylidène) (composant A), b) au moins un sel de lithium (composant B) et au moins un additif de conductivité (composant C).

Ce revêtement peut être réalisé par toutes méthodes de dépôt connues par l'homme de l'art telles que l'enduction en voie solvant, des méthodes de trempage-retrait, d'enduction centrifuge, d'enduction par spray ou par calandrage. Ces techniques de dépôt peuvent être réalisées à différentes température pouvant aller de 5°C jusqu'à 180°C.

Le support métallique de l'anode est généralement en cuivre. Les supports métalliques peuvent être traités en surface et avoir un primaire conducteur d'une épaisseur de 5µm ou plus. Les supports peuvent également être des tissés ou des non-tissés en fibre de carbone.

Un autre objet de l'invention est une batterie secondaire Li-ion tout solide comprenant une électrode négative, une électrode positive et un électrolyte tout solide, dans laquelle l'anode est telle que décrite ci-dessus.

Selon un mode de réalisation, la cathode de ladite batterie est recouverte elle aussi d'une couche de revêtement selon l'invention.

EXEMPLES

Les exemples suivants illustrent de façon non limitative la portée de l'invention.

Préparation solution polymère fluoré (PF) :

On dissout 14,992 g de copolymère de VDF-HFP avec un taux massique d'HFP de 23% dans 85,753 g d'acétone à l'aide d'un mélangeur planétaire à 2000 rpm pendant six fois 1 min pour avoir une dissolution complète.

Préparation de l'encre I pour revêtement : PF/LiFSI/S1 60/20/20

On dissout 0,441 g de LiFSI dans 0,449 g d'éther diméthylique de tétraéthylèneglycol (Cas 143-24-8) à l'aide d'un agitateur magnétique pendant 10 min à 21°C. Puis on ajoute 8,826 g d'une solution de PF à 15% dans l'acétone.

Préparation de l'encre II pour revêtement : PF/LiFSI/MPCN 60/20/20

On dissout 0,3986 g de LiFSI dans 0,3986 g de méthoxypropionitrile (Cas 110-67-8) à l'aide d'un agitateur magnétique pendant 10 min à 21°C. Puis on ajoute 7,972 g d'une solution de PF à 15% dans l'acétone.

Préparation de l'encre III pour revêtement PF/LiFSI/S1 40/30/30

On dissout 0,528 g de LiFSI dans 0,528 g d'éther diméthylique de tétraéthylèneglycol (Cas 143-24-8) à l'aide d'un agitateur magnétique pendant 10 min à 21°C. Puis on ajoute 4,675 g d'une solution de PF à 15% dans l'acétone.

Revêtement du lithium métal par l'encre III :

Une feuille de lithium métal d'épaisseur 200 µm est revêtue par l'encre III à l'aide d'une lame d'enduction. L'épaisseur humide déposée est de 50 µm. Après séchage à température ambiante pendant 2 heures, l'épaisseur du film déposé est mesurée à 38 µm. L'électrode est ensuite calandrée pour obtenir un dépôt de 2 µm sur le lithium métal. La conductivité ionique est mesurée par spectroscopie d'impédance. La valeur obtenue est de 0,553 mS/cm.

Tests dendrites :

Un test de dendrite a été réalisé pour comparer le revêtement sur le Li métal issu de l'encre III par rapport à un électrolyte liquide standard.

Méthode : la méthode consiste à charger et décharger une batterie symétrique Li métal/Li métal, le potentiel de la batterie est alors mesuré. Ce potentiel est proportionnel à la surface des électrodes donc l'apparition de dendrites se traduit par une augmentation de potentiel.

Système utilisé :

Cathode : Lithium métal revêtu ou non

Anode : Lithium métal

La batterie est chargée à l'aide d'un courant positif de 0,25 mA jusqu'à une densité d'énergie de 0,25 mAh. La batterie est ensuite déchargée à l'aide d'un courant négatif de 0,25 mA jusqu'à une densité d'énergie de 0,25 mAh.

Dans le cas de l'électrolyte liquide, un séparateur poreux en PE est imbibé d'une solution d'électrolyte contenant 1M LiFSI dans EC/EMC 3/7 en volume.

Le tableau 1 montre le temps nécessaire à un doublement du potentiel initial de la batterie.

[Tableau 1]

Technologie	Temps
Revêtement encre III	>384H
Electrolyte liquide	24H

REVENDICATIONS

1. Revêtement d'anode consistant en :
    a. au moins un poly(fluorure de vinylidène) (PVDF)(composant A),
    b. au moins un sel de lithium (composant B), et
    c. au moins un additif de conductivité (composant C).

2. Revêtement selon la revendication 1, dans lequel ledit composant A choisi parmi les poly(fluorure de vinylidène) homopolymères et les copolymères du difluorure de vinylidène avec au moins un comonomère choisi dans la liste : fluorure de vinyle, tétrafluoroéthylène, hexafluoropropylène, 3,3,3-trifluoropropène, 2,3,3,3-tétrafluoropropène, 1,3,3,3-tétrafluoropropène, hexafluoroisobutylène, perfluorobutyléthylène, 1,1,3,3,3-pentafluoropropène, 1,2,3,3,3-pentafluoropropène, perfluoropropylvinyléther, perfluorométhylvinyléther, bromotrifluoroéthylène, chlorofluoroethylène, chlorotrifluoroéthylène, chlorotrifluoropropène, éthylène, et leurs mélanges.

3. Revêtement selon l'une des revendications 1 et 2, dans lequel le PVDF comprend des unités monomères portant au moins l'une des fonctions suivantes: acide carboxylique, anhydride d'acide carboxylique, esters d'acide carboxylique, groupes époxy (tel que le glycidyle), amide, hydroxyle, carbonyle, mercapto, sulfure, oxazoline, phénoliques, ester, éther, siloxane, sulfonique, sulfurique, phosphorique, ou phosphonique.

4. Revêtement selon l'une des revendications 1 et 3, dans lequel ledit composant B est choisi parmi le LiPF6 (hexafluorophosphate de lithium), le LiFSI (bis(fluorosulfonyl)imidure de lithium), le TFSI (bis(trifluoromethylsulfonyl)imidure de lithium, le LiTDI (2-trifluorométhyl-4,5-dicyano-imidazolate de lithium), le LiPOF2, le LiB(C2O4)2, le LiF2B(C2O4)2, le LiBF4, le LiNO3, le LiClO4 et les mélanges de deux ou plusieurs des sels cités.

5. Revêtement selon l'une des revendications 1 à 4, dans lequel le composant C est choisi parmi les éthers linéaires ou cycliques, les esters, les lactones, les nitriles, les carbonates et les liquides ioniques.

6. Revêtement selon l'une des revendications 1 à 5, ayant une épaisseur allant de 0,1 à 100 µm, préférentiellement de 0,1 à 50 µm et plus préférentiellement de 0,1 à 35 µm.

7. Revêtement selon l'une des revendications 1 à 6, ayant la composition massique ayant la composition massique suivante :
   - Composant A avec un ratio compris entre 20 et 80%,
   - Composant B avec un ratio compris entre 1 et 40%,
   - Composant C avec un ratio compris entre 2 et 50%,

   la somme de ces ratios étant 100%.

8. Procédé de fabrication du revêtement d'anode selon l'une des revendications 1 à 7 à partir d'une encre obtenue en mélangeant tous les constituants du revêtement dans un solvant.

9. Procédé selon la revendication 8, dans lequel ledit solvant est :choisi dans la liste : l'acétone, l'acétyl triéthyl citrate, la γ–butyrolactone, le cyclohéxanone, la cyclopentanone, le dibutyl phthalate, le dibutyl sébacate, le diéthyl carbonate, le diéthyl phthalate, le dihydrolevoglucosenone, le diméthylacétamide, le N,N–diméthylformamide, le diméthylsulfoxide, le 1,4–dioxane, la 3–Heptanone, le hexaméthyl phosphoramide, la 3–héxanone, la méthyl éthyl cétone, la N–méthyl–2–pyrrolidinone, la 3–octanone, la 3–pentanone, le propylène carbonate, le tétrahydrofurane, la tétraméthylurée, la triacétine, le triéthyl citrate, le triéthyl phosphate, le triméthyl phosphate, la N,N′ tétrabutylsuccindiamide et leurs mélanges.

10. Anode pour batterie lithium-ion tout solide, ladite anode consistant en une matière active recouverte d'une couche de revêtement selon l'une des revendications 1 à 7.

11. Anode selon la revendication 9, dans laquelle ladite matière active est choisie parmi le graphite, le titanate de lithium de type $Li_4Ti_5O_{12}$, l'oxyde de titane TiO_2, le silicium ou un alliage de lithium et silicium, un oxyde d'étain, un composé intermétallique de lithium, ou leurs mélanges.

12. Anode selon l'une des revendications 10 et 11, ayant une porosité inférieure à 10%, de préférence inférieure à 5%.

13. Procédé de fabrication d'une électrode négative de batterie Li-ion, ledit procédé comprenant les opérations suivantes:

- fournir une anode,
- déposer sur ladite anode une couche de revêtement selon l'une des revendications 1 à 7.

14. Batterie secondaire Li-ion tout solide comprenant une cathode, une anode selon l'une des revendications 10 à 12 et un électrolyte tout solide.

15. Batterie selon la revendication 15, dans laquelle la cathode est recouverte d'une couche de revêtement selon l'une des revendications 1 à 7.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/FR2022/051795

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/04(1974.07)i; ***H01M 4/131***(2010.01)i; ***H01M 4/133***(2010.01)i; ***H01M 4/1391***(2010.01)i; ***H01M 4/1393***(2010.01)i; ***H01M 4/62***(1974.07)i; ***H01M 10/0565***(2010.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2020095931 A (TDK CORP) 18 June 2020 (2020-06-18)	1, 2, 4-13
A	paragraphs [0013] - [0015], [0018], [0019], [0043] - [0052], [0074] - [0079], [0081] - [0087]; claims 1, 4-7; examples 8-10	3, 14, 15
X	US 2016372743 A1 (CHO MYUNG [US] ET AL) 22 December 2016 (2016-12-22)	1, 2, 4-13
A	paragraphs [0018], [0020] - [0023], [0027], [0032], [0059], [0065], [0069], [0071], [0079] - [0087], [0091], [0104] - [0108]; claims 1, 10-12, 21	3, 14, 15
X	JP 2021051838 A (TDK CORP) 01 April 2021 (2021-04-01)	1-13
A	paragraphs [0026] - [0033], [0037] - [0040], [0044] - [0046], [0054] - [0060], [0080] - [0084], [0090], [0094]; claims 1, 5; examples 17, 18	14, 15
X	WO 2021093607 A1 (NINGDE AMPEREX TECHNOLOGY LTD [CN]) 20 May 2021 (2021-05-20)	1, 2, 4-13
A	claims 1-3, 6, 7; example comp. ex. 8	3, 14, 15

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☑ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
04 January 2023	**12 January 2023**

Name and mailing address of the ISA/EP	Authorized officer
European Patent Office **p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk** **Netherlands**	**Duval, Monica**
Telephone No. **(+31-70)340-2040** Facsimile No. **(+31-70)340-3016**	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/FR2022/051795

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
JP	2020095931	A	18 June 2020	NONE			
US	2016372743	A1	22 December 2016	US	2016372743	A1	22 December 2016
				WO	2016205653	A1	22 December 2016
JP	2021051838	A	01 April 2021	NONE			
WO	2021093607	A1	20 May 2021	CN	110993945	A	10 April 2020
				EP	3963647	A1	09 March 2022
				US	2022223871	A1	14 July 2022
				WO	2021093607	A1	20 May 2021

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/FR2022/051795

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

INV. H01M4/04 H01M4/131 H01M4/133 H01M4/1391 H01M4/1393
H01M4/62 H01M10/0565

ADD.

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
H01M

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	JP 2020 095931 A (TDK CORP) 18 juin 2020 (2020-06-18)	1,2,4-13
A	alinéas [0013] - [0015], [0018], [0019], [0043] - [0052], [0074] - [0079], [0081] - [0087]; revendications 1,4-7; exemples 8-10	3,14,15

X	US 2016/372743 A1 (CHO MYUNG [US] ET AL) 22 décembre 2016 (2016-12-22)	1,2,4-13
A	alinéas [0018], [0020] - [0023], [0027], [0032], [0059], [0065], [0069], [0071], [0079] - [0087], [0091], [0104] - [0108]; revendications 1,10-12,21	3,14,15

	-/--	

[X] Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

[X] Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent;; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent;; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
4 janvier 2023	12/01/2023

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale	Fonctionnaire autorisé
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Duval, Monica

1

Formulaire PCT/ISA/210 (deuxième feuille) (avril 2005)

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/FR2022/051795

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	JP 2021 051838 A (TDK CORP) 1 avril 2021 (2021-04-01)	1-13
A	alinéas [0026] - [0033], [0037] - [0040], [0044] - [0046], [0054] - [0060], [0080] - [0084], [0090], [0094]; revendications 1,5; exemples 17,18	14,15

X	WO 2021/093607 A1 (NINGDE AMPEREX TECHNOLOGY LTD [CN]) 20 mai 2021 (2021-05-20)	1,2,4-13
A	revendications 1-3,6,7; exemple comp. ex. 8	3,14,15

1

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2022/051795

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
JP 2020095931 A	18-06-2020	AUCUN	
US 2016372743 A1	22-12-2016	US 2016372743 A1	22-12-2016
		WO 2016205653 A1	22-12-2016
JP 2021051838 A	01-04-2021	AUCUN	
WO 2021093607 A1	20-05-2021	CN 110993945 A	10-04-2020
		EP 3963647 A1	09-03-2022
		US 2022223871 A1	14-07-2022
		WO 2021093607 A1	20-05-2021