

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
—  
**INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE**  
—  
COURBEVOIE  
—

①1 N° de publication :

**3 073 672**

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

②1 N° d'enregistrement national :

**17 60687**

⑤1 Int Cl<sup>8</sup> : **H 01 M 10/058** (2018.01)

⑫

## BREVET D'INVENTION

**B1**

⑤4 PROCÉDE DE PRÉPARATION D'UNE CELLULE ELECTROCHIMIQUE POUR BATTERIE AU LITHIUM COMPRENANT UN ELECTROLYTE GELIFIE SPECIFIQUE.

②2 Date de dépôt : 14.11.17.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public  
de la demande : 17.05.19 Bulletin 19/20.

④5 Date de la mise à disposition du public du  
brevet d'invention : 13.12.19 Bulletin 19/50.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche :

*Se reporter à la fin du présent fascicule*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

Demande(s) d'extension :

⑦1 Demandeur(s) : *COMMISSARIAT A L'ENERGIE  
ATOMIQUE ET AUX ENERGIES ALTERNATIVES  
Etablissement public — FR.*

⑦2 Inventeur(s) : SOLAN SEBASTIEN et THOMAS  
YOHANN.

⑦3 Titulaire(s) : *COMMISSARIAT A L'ENERGIE  
ATOMIQUE ET AUX ENERGIES ALTERNATIVES  
Etablissement public.*

⑦4 Mandataire(s) : *BREVALEX Société à responsabilité  
limitée.*

**FR 3 073 672 - B1**



## PROCEDE DE PREPARATION D'UNE CELLULE ELECTROCHIMIQUE POUR BATTERIE AU LITHIUM COMPRENANT UN ELECTROLYTE GELIFIE SPECIFIQUE

### DESCRIPTION

#### DOMAINE TECHNIQUE

La présente invention a trait à un procédé de préparation d'une cellule électrochimique pour batterie au lithium comprenant un électrolyte gélifié spécifique, ce procédé de l'invention étant de mise en œuvre plus simple que les procédés classiques de fabrication pour ce type de cellules et qui est transposable à tous types d'architectures (telles que l'architecture filaire) tout en ne sacrifiant pas aux propriétés finales de l'électrolyte gélifié en termes de propriétés mécaniques et de propriétés de conduction et en permettant l'obtention de cellules flexibles et déformables.

Le domaine général de l'invention peut être ainsi défini comme celui des batteries au lithium et, plus spécifiquement, des batteries du type lithium-ion.

Les batteries du type lithium-ion sont de plus en plus utilisées comme source d'énergie autonome, en particulier, dans les équipements électroniques portables (tels que les téléphones mobiles, les ordinateurs portables, l'outillage), où elles remplacent progressivement les accumulateurs nickel-cadmium (NiCd) et nickel-hydrure métallique (NiMH). Elles sont également très utilisées pour fournir l'alimentation en énergie nécessaire aux nouvelles microapplications, telles que les cartes à puce, les capteurs ou autres systèmes électromécaniques.

Les batteries du type lithium-ion fonctionnent sur le principe d'insertion-désinsertion (ou lithiation-délithiation) du lithium selon le principe suivant.

Lors de la décharge de la batterie, le lithium désinséré de l'électrode négative sous forme ionique  $\text{Li}^+$  migre à travers l'électrolyte conducteur ionique et vient s'intercaler dans le réseau cristallin du matériau actif de l'électrode positive. Le passage de chaque ion  $\text{Li}^+$  dans le circuit interne de la batterie est exactement compensé par le passage d'un électron dans le circuit externe, générant ainsi un courant électrique. La

densité d'énergie massique libérée par ces réactions est à la fois proportionnelle à la différence de potentiel entre les deux électrodes et à la quantité de lithium qui se sera intercalée dans le matériau actif de l'électrode positive.

Lors de la charge de la batterie, les réactions se produisant au sein de la batterie sont les réactions inverses de la décharge, à savoir que :

- l'électrode négative va insérer du lithium dans le réseau du matériau la constituant ; et

- l'électrode positive va libérer du lithium.

De par ce principe de fonctionnement, les batteries du type lithium-ion nécessitent donc la présence au niveau des électrodes d'un matériau apte à insérer ou désinsérer du lithium.

Pour assurer ce fonctionnement, les batteries comprennent, pour chaque cellule comme illustré sur la figure 1 jointe en annexe, les éléments constitutifs primordiaux suivant :

-un collecteur de courant 3 associé à l'électrode positive pouvant se présenter sous forme d'un feuillard métallique, par exemple, un feuillard en aluminium ;

-une électrode positive 5 comprenant, comme matériau actif, un matériau d'insertion du lithium, tel que qu'un matériau de formule  $\text{LiM}^1\text{PO}_4$ , dans laquelle  $\text{M}^1$  est un élément de transition (en particulier,  $\text{LiFePO}_4$ ), un matériau du type oxyde d'au moins un métal de transition de formule  $\text{LiMeO}_2$  avec Me étant un élément choisi parmi Ni, Co, Mn et les mélanges de ceux-ci (en particulier,  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiNi}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{O}_2$ ) ;

-l'électrolyte 7 consistant classiquement en un électrolyte liquide qui imbibe un séparateur poreux, cet électrolyte devant permettre le déplacement des ions lithium de l'électrode positive vers l'électrode négative en processus de charge et de l'électrode négative vers l'électrode positive en processus de décharge, cet électrolyte liquide consistant en un solvant ou mélange de solvants organiques (par exemple, des solvants carbonates) et en au moins un sel de lithium (tel que  $\text{LiPF}_6$ ), le mélange résultant devant être, autant que faire se peut, exempt d'eau et d'oxygène ;

-une électrode négative 9 comprenant, comme matériau actif, un matériau carboné (tel que du graphite), du silicium ou, dans le cas des électrodes de

puissance, un matériau du type titanate de lithium (tel  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ) ;

-un collecteur de courant 11 associé à l'électrode négative pouvant se présenter sous forme d'un feuillard métallique, par exemple, un feuillard en cuivre, lorsque le matériau actif de l'électrode négative est un matériau carboné ou un feuillard en aluminium, lorsque le matériau actif de l'électrode négative est un matériau du type titanate de lithium,

l'électrode positive, l'électrolyte et l'électrode négative constituant le « cœur électrochimique » de la cellule.

Il s'entend qu'une batterie peut ne comprendre qu'une seule cellule électrochimique telle que représentée, par exemple, sur la figure 1 ou peuvent comprendre plusieurs cellules électrochimiques généralement connectées en série et formant un empilement de cellules électrochimiques, par exemple, en vis-à-vis tel que l'empilement à plat ou l'empilement bobiné.

La cellule ou les cellules constitutives d'une batterie lithium-ion sont confinées dans un emballage qui peut prendre différentes formes selon les applications souhaitées :

-un emballage rigide, par exemple, un boîtier renfermant la batterie au lithium ;

-un emballage souple, par exemple, sous forme d'une pochette renfermant la batterie au lithium.

Ce dernier type d'emballage est particulièrement apprécié, lorsqu'il s'agit de concevoir des batteries fines et souples et se présente plus spécifiquement sous la forme d'un matériau composite flexible comprenant un empilement de couches en aluminium recouvertes par une couche polymère (par exemple, du polyéthylène, du polypropylène, un polyamide) *via* une couche adhésive en polyester-polyuréthane.

La réalisation de ces batteries avec ce type d'emballage comprend classiquement les opérations suivantes :

-une opération de mise en place d'une cellule de base (à savoir une électrode positive et une électrode négative associées chacune à un collecteur de courant disposées de part et d'autre d'un séparateur poreux) dans l'enveloppe constitutive de

l'emballage, des pattes pour la reprise de courant sortant de l'enveloppe ;

-une opération d'introduction de l'électrolyte liquide dans l'enveloppe, la cellule de base baignant ainsi dans l'électrolyte et ce dernier imprégnant la porosité du séparateur poreux ;

5 -une opération de scellement, par thermo-scellement, de l'enveloppe pour assurer l'étanchéité de la batterie et éviter ainsi la fuite d'électrolyte liquide à l'extérieur de celle-ci.

Pour pallier les inconvénients liés à un électrolyte liquide et en vue notamment de simplifier la conception des batteries en se passant de l'utilisation d'un  
10 séparateur poreux, il peut être envisagé l'utilisation d'électrolytes solides et, en particulier d'électrolytes gélifiés.

Les électrolytes gélifiés, comme leur nom l'indique, se présentent sous forme d'un gel, c'est-à-dire un réseau tridimensionnel solide dilué dans un milieu liquide et composé, en masse et volume, majoritairement de liquide, lequel milieu liquide est,  
15 dans le contexte des électrolytes, le ou les solvants organiques de l'électrolyte, qui comprend, par ailleurs, au moins un sel de lithium, l'aspect solide étant conféré par un ou plusieurs polymères. Il est entendu que ce ou ces polymères sont aptes à se gélifier et gonfler au contact du ou des solvants organiques constitutifs de l'électrolyte pour former l'électrolyte ainsi gélifié (d'où la dénomination parfois utilisée d'électrolyte polymère  
20 gélifié). Les électrolytes gélifiés ne s'écoulent pas et ne suscitent pas de risques de fuite comme cela est le cas des électrolytes liquides piégés simplement dans la porosité d'un séparateur poreux. De plus, les électrolytes gélifiés sont autosupportés et ne nécessitent donc pas l'adjonction d'un séparateur poreux.

Comme précisé ci-dessus, les électrolytes gélifiés supposent la présence  
25 d'au moins un polymère gélifiable et d'au moins un solvant organique apte à gélifier le ou lesdits polymères.

A ce sujet, des solvants spécifiques de la famille des dinitriles présentant des propriétés particulièrement avantageuses (en termes de point de fusion, de plage de températures utilisables) sont décrits pour leur capacité à gélifier des polymères et à  
30 constituer ainsi des électrolytes gélifiés pour batteries au lithium dans FR 3 040 550. Plus

spécifiquement, il est décrit la préparation d'une encre d'électrolyte par mélange d'un solvant dinitrile avec des polymères appropriés suivie d'une gélification sur substrat et ensuite d'un découpage du gel obtenu pour l'intégrer dans un assemblage de pile.

5 Au regard de qui existe, tout en conservant l'utilisation des solvants de la famille des dinitriles pour leurs propriétés avantageuses, les auteurs de la présente invention se sont fixé pour objectif de proposer un procédé de préparation d'une cellule électrochimique pour batterie au lithium à électrolyte gélifié présentant, entre autres, les avantages suivants :

10 -une mise en œuvre plus simple que les procédés classiques de fabrication pour ce type de cellules ;

-un procédé transposable à tous types d'architectures, que ce soient des architectures planaires ou des architectures plus complexes, telles que l'architecture filaire.

## 15 **EXPOSÉ DE L'INVENTION**

Ainsi, l'invention a trait à un procédé de préparation d'une cellule électrochimique pour batterie au lithium comprenant une électrode positive et une électrode négative disposées de part et d'autre d'un électrolyte gélifié comprenant les étapes suivantes :

20 a) une étape de réalisation d'une cellule comprenant l'électrode positive, l'électrode négative disposées de part et d'autre d'une membrane comprenant au moins un polymère apte à gélifier au contact d'un solvant dinitrile ;

25 b) une étape de mise en contact dudit assemblage avec une composition comprenant au moins un solvant dinitrile et au moins un sel de lithium, moyennant quoi la membrane se gélifie formant ainsi l'électrolyte gélifié.

Aussi, dans le procédé de l'invention, la formation de l'électrolyte gélifié intervient une fois l'assemblage de la cellule effectué au, à tout le moins, du précurseur de la cellule électrochimique, puisque entre l'électrode positive et l'électrode négative est placée initialement, non pas un électrolyte, mais une membrane comprenant au moins un polymère apte à gélifier au contact d'un solvant dinitrile, laquelle membrane devient

30

l'électrolyte gélifié après mise en contact avec un solvant dinitrile. Cette membrane peut être ainsi qualifiée de membrane « *post-gélifiable* ».

5 Du fait que la formation de l'électrolyte gélifié intervienne après assemblage d'une cellule directement précurseur de la cellule électrochimique, le procédé permet, outre le fait d'une mise en œuvre simple et rapide :

-de prévenir les risques de fuite, du fait que la membrane absorbe par gélification la composition liquide, ce qui n'est pas le cas avec des cellules électrochimiques à électrolyte liquide, notamment celle à enveloppe souple, où les différents éléments électrochimiques baignent dans l'électrode liquide suite au remplissage de l'enveloppe ;

-d'être très flexible en terme de géométrie de cellule, du fait que l'électrode gélifié adopte directement la géométrie de la membrane par simple gélification de celle-ci, cette variété de géométrie accessible permettant d'envisager l'utilisation des cellules obtenues par le procédé dans des domaines d'application, tels que le domaine médical, le domaine des textiles intelligents.

15 Enfin, le fait d'utiliser un solvant dinitrile dans la composition permet d'éviter l'emploi de solvants CMR (CMR signifiant cancérigène, mutagène et reprotoxique), comme la N-méthylpyrrolidone (NMP).

Le procédé de l'invention comprend, en premier lieu, une étape de réalisation d'une cellule comprenant l'électrode positive et l'électrode négative disposées de part et d'autre d'une membrane comprenant au moins un polymère apte à gélifier au contact d'un solvant dinitrile.

L'électrode positive et l'électrode négative sont, également, classiquement associées à un collecteur de courant, par exemple, un feuillard métallique. Que ce soient pour l'électrode positive et l'électrode négative, elles peuvent se présenter sous forme d'un matériau composite comprenant une matrice polymérique (ou un liant polymérique) dans laquelle sont dispersées au moins un matériau actif d'insertion du lithium et éventuellement au moins un matériau conducteur électronique, notamment lorsque la cellule est une cellule destinée à une batterie lithium-ion.

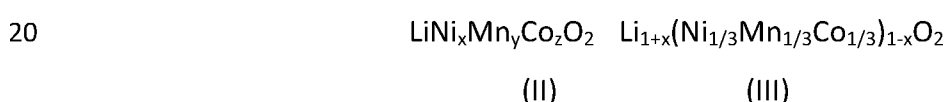
Pour l'électrode positive, le matériau actif peut être un matériau à insertion de lithium, dont la tension de décharge est supérieure à 4,5V exprimée par rapport au couple  $\text{Li}^+/\text{Li}$ . Un matériau répondant à cette spécificité peut être un matériau du type matériau lithié à structure spinelle, ce matériau étant connu sous l'appellation de « spinelle 5V ». Ainsi, l'électrode positive peut comprendre, comme matériau actif, au moins un oxyde lithié comprenant du manganèse de structure spinelle de formule (I) suivante :



dans laquelle  $0 < x < 1$ .

En particulier, un oxyde lithié conforme à cette définition et particulièrement avantageux est l'oxyde de formule  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ , qui présente la particularité de présenter un potentiel d'insertion/désinsertion du lithium de l'ordre de 4,7V (ce potentiel étant exprimé par rapport au couple de référence  $\text{Li}^+/\text{Li}$ ).

En variante des oxydes lithiés susmentionnés de formule (I) susmentionnée, l'électrode positive peut comprendre, comme matériau actif, un oxyde lithié de l'une des formules (II) ou (III) suivantes :



dans lesquelles  $0 < x, y, z < 1$  et  $x + y + z = 1$ .

Comme autres matériaux actifs, l'électrode positive peut comprendre également :

-un matériau de formule  $\text{LiM}^1\text{PO}_4$ , dans laquelle  $\text{M}^1$  est un élément de transition, des matériaux de ce type pouvant être  $\text{LiFePO}_4$ ,  $\text{LiCoPO}_4$  ou  $\text{LiNiPO}_4$  ;

-un matériau de formule  $\text{LiMeO}_2$  avec Me étant un élément choisi parmi Ni, Co, Mn ;

-un matériau de formule  $\text{LiM}'_2\text{O}_4$  avec  $\text{M}'$  étant un élément choisi parmi Mn, Co et Ni ;



-un matériau de formule  $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$  avec  $0 < x < 1$ .

Pour l'électrode négative, le matériau actif peut être du carbone, par exemple, sous l'une de ses formes allotropiques, telles que le graphite, du lithium ou un alliage de lithium, un oxyde mixte de lithium, tel que  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  ou  $\text{LiTiO}_2$ .

5 Enfin, que ce soient pour l'électrode négative ou l'électrode positive, le matériau conducteur électronique, lorsqu'il est présent, peut-être, de préférence, un matériau carboné, à savoir un matériau comprenant du carbone à l'état élémentaire.

On peut citer comme matériau carboné, du noir de carbone.

Le liant polymérique peut être, quant à lui, choisi parmi :

10 \*les (co)polymères fluorés éventuellement conducteurs de protons, tels que :

-les polymères fluorés, tels qu'un polytétrafluoroéthylène (connu sous l'abréviation PTFE), un polyfluorure de vinylidène (connu sous l'abréviation PVDF) ;

15 -les copolymères fluorés, tels qu'un poly(fluorure de vinylidène-co-hexafluoropropène) (connu sous l'abréviation PVDF-HFP) ;

-les polymères fluorés conducteurs de protons, tels que le Nafion® ;

\*les polymères élastomères, tels qu'un copolymère styrène-butadiène (connu sous l'abréviation SBR), un copolymère éthylène-propylène-monomère diénique (connu sous l'abréviation EPDM) ;

20 \*les polymères de la famille des alcools polyvinyliques ; et

\*les mélanges de ceux-ci.

25 Les deux électrodes peuvent être préparées préalablement par dépôt sur un collecteur de courant d'une encre comprenant les ingrédients du matériau composite (à savoir, matériau actif, liant(s) polymérique(s) et éventuellement matériau conducteur électronique) en dispersion dans un solvant organique suivi d'une élimination par séchage du solvant organique.

30 La membrane peut être également préparée préalablement, par exemple, par mise en solution d'au moins un polymère apte à gélifier au contact d'un solvant dinitrile suivie d'un dépôt de ladite solution résultante sur un substrat suivie enfin d'un séchage et d'une découpe de la membrane au format souhaité avant de la disposer

entre l'électrode négative et l'électrode positive pour constituer la cellule.

L'étape de réalisation d'une cellule peut être effectuée également par extrusion, et plus spécifiquement, par exemple, par la séquence d'opérations suivantes :

- 5 -une opération de réalisation d'une électrode (positive ou négative) par extrusion ;
  - une opération de réalisation de la membrane par extrusion, cette membrane ainsi extrudée étant colaminée sur l'électrode précédemment réalisée ;
  - une opération de réalisation de l'électrode de polarité opposée par extrusion, cette électrode étant ensuite colaminée sur la membrane précédemment
- 10 réalisée, moyennant quoi il résulte la cellule de batterie au lithium.

En variante, si la cellule souhaitée ne présente pas une architecture planaire mais une architecture sous forme de fil ou de câble, la réalisation de la cellule par extrusion peut être réalisée par extrusion concentrique des différents éléments de la cellule (à savoir, les deux électrodes disposées de part et d'autre de la membrane). Pour

15 ce faire, il pourra être nécessaire d'adapter la tête d'extrusion au niveau de l'extrudeuse. Ce mode de réalisation peut être également qualifié de « co-extrusion ».

Une fois la cellule réalisée et avant mise en œuvre de l'étape b), la cellule peut être placée dans une enveloppe, par exemple, une enveloppe souple se présentant sous la forme d'un matériau composite flexible comprenant un empilement

20 de couches, par exemple, en aluminium recouvertes par une couche polymère (par exemple, du polyéthylène, du polypropylène, un polyamide) *via* une couche adhésive en polyester-polyuréthane, l'étape b) étant ainsi mise en œuvre par injection de la composition directement dans l'enveloppe contenant la cellule.

Il est à noter que si la cellule est destinée à une batterie lithium métal,

25 l'électrode négative ne consistera pas en un matériau composite tel que défini ci-dessus mais plutôt en une feuille de lithium métallique ou d'alliage de lithium.

Comme mentionné ci-dessus, la membrane disposée entre l'électrode négative et l'électrode positive comprend au moins un polymère apte à gélifier au contact d'un solvant dinitrile, lequel polymère peut être notamment choisi parmi :

- 30 -les (co)polymères poly(méth)acrylates, tels que les polyméthacrylates

de méthyle (également dénommés PMMA), les polyméthacrylates de n-butyle (également dénommés PBMA), les polyméthacrylates d'isobutyle, les poly(méthacrylate de n-butyle-co-méthacrylate d'isobutyle) (également dénommés P(BMA-co-isoBMA)) , les poly(méthacrylate de n-butyle-co-méthacrylate de méthyle) (également dénommés P(BMA-co-MMA)) ;

-les (co)polymères perfluorés, tels que les polyfluorures de vinylidène (également dénommés PVDF) et les poly(fluorure de vinylidène-co-hexafluoropropylène) (également dénommés PVDF-HFP) ;

-les polyacrylonitriles (également dénommés PAN) et des copolymères à base d'acrylonitrile, tels que les poly(styrène-co-acrylonitrile) (également dénommés PS<sub>A</sub>) ;

-les polyoxydes d'éthylène (également dénommés POE) ;

-les polyvinylpyrrolidones (également dénommés PVP) ;

-les polymères acryliques, tels que les poly(acide acrylique) (également dénommés PAAc) ; et

-les mélanges de ceux-ci.

Outre la présence d'un ou plusieurs polymères gélifiants, la membrane peut également comprendre un ou plusieurs autres polymères, qui peuvent contribuer à la tenue mécanique de l'électrolyte gélifié, tel que cela peut être le cas d'un polymère élastomère.

Plus spécifiquement, la membrane peut comprendre un mélange de plusieurs polymères aptes à gélifier au contact d'un solvant dinitrile et, encore plus spécifiquement, un mélange de deux polymères aptes à gélifier au contact d'un solvant dinitrile, un exemple de mélange particulièrement avantageux étant un mélange d'un poly(oxyde d'éthylène) et d'un polymère perfluoré, tel qu'un poly(fluorure de vinylidène). Encore plus spécifiquement, un mélange de polymères particulièrement approprié pour constituer la membrane est un mélange d'un poly(oxyde d'éthylène) et d'un poly(fluorure de vinylidène) en proportions identiques (soit 50 :50). Le poly(oxyde d'éthylène) est apte à former un gel par sa capacité de gonfler de l'ordre de 200% en présence de la composition électrolytique, le poly(fluorure de vinylidène) participant également à la

formation d'un gel tout en apportant une tenue mécanique à l'électrolyte gélifié.

D'autres mélanges de polymères peuvent être envisagés pour constituer la membrane, tels qu'un mélange d'un poly(oxyde d'éthylène) et d'un poly(acide acrylique), un mélange d'une poly(vinylpyrrolidone) et d'un polymère élastomère.

5 Une telle membrane peut être obtenue par les opérations suivantes :

-une opération de mise en solution des deux polymères précités dans un solvant polaire aprotique, tel que du diméthylformamide (DMF) ;

-une opération de dépôt de la solution obtenue sur un substrat, par exemple, en polytétrafluoroéthylène, dont la surface peut être traitée par traitement  
10 corona afin d'augmenter son énergie de surface et permettre une mouillabilité complète par la solution ;

-une opération de séchage du dépôt ainsi effectué pour éliminer le solvant, cette opération de séchage pouvant être mise en œuvre dans une étuve, par exemple, à 60°C pendant 24 heures ;

15 -une opération de décollement du substrat du matériau ainsi séché ;

-une opération de découpe du matériau en une membrane au format souhaité avant assemblage de cette dernière dans la cellule.

Le procédé de l'invention comprend, après l'étape de réalisation de la cellule, une étape de mise en contact dudit assemblage avec une composition  
20 comprenant au moins un solvant dinitrile et au moins un sel de lithium, moyennant quoi la membrane se gélifie formant ainsi l'électrolyte gélifié.

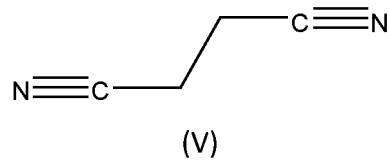
Le solvant dinitrile répond, avantageusement, à la formule (IV) suivante :



dans laquelle R<sup>1</sup> est un groupe alkylène et, plus spécifiquement, un groupe alkylène comprenant 1 ou 2 atomes de carbone, soit un groupe méthylène -CH<sub>2</sub>- ou un groupe éthylène -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-.

30 A titre d'exemple, un solvant dinitrile particulièrement avantageux est le

succinodinitrile de formule (V) suivante :



5 Ce solvant a pour particularité d'être un composé organique cristallin hyperplastique ininflammable, non toxique et non volatile aux températures d'utilisation de la cellule, sachant que son point d'ébullition est de l'ordre de 266°C et son point de fusion est de l'ordre de 57°C, ce qui permet d'améliorer la sécurité de la cellule. Du fait de sa forte polarité, il permet également de solubiliser des sels de lithium et d'obtenir un  
10 gel, dès lors qu'il est mis en contact avec un polymère gélifiable, par exemple, un polymère gélifiable tel que ceux explicitement mentionnés ci-dessus. Qui plus est, il présente une stabilité électrochimique sur une large fenêtre de potentiels. Il est ainsi possible de travailler en cohabitation avec des électrodes comprenant des matériaux actifs d'électrodes aptes à délivrer une tension nominale élevée, telle qu'une tension de  
15 l'ordre de 5 V. Qui plus est, il permet l'obtention d'électrolyte gélifié, qui présente une sensibilité à l'humidité moindre par rapport à des électrolytes liquides conventionnels.

Le ou le sels de lithium aptes à être utilisés avec un solvant dinitrile, tel que le succinodinitrile, peuvent être choisis parmi le *bis*-trifluorométhanesulfonylimidure de lithium (dénommé également LiTFSI), le *bis*(oxalato)borate de lithium (dénommé  
20 également LiBOB), LiPF<sub>6</sub>, LiClO<sub>4</sub>, LiBF<sub>4</sub>, LiAsF<sub>6</sub>, LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>, LiN(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, LiN(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>SO<sub>2</sub>) et les mélanges de ceux-ci.

Avantageusement, le sel de lithium utilisé consiste en du LiTFSI, le LiTFSI ayant pour particularités de ne pas se dégrader en présence d'eau et de présenter une grande stabilité thermique et chimique. Ce sel de lithium peut être utilisé  
25 avantageusement en mélange avec du LiBOB, notamment dans des cellules pour batterie lithium métal, car le LiBOB est apte à créer une couche de passivation à l'interface lithium métal/membrane et ainsi éviter les réactions de dégradation de l'électrode négative.

Ainsi, une composition avantageuse utilisable pour la mise en œuvre de l'étape b) est une composition comprenant, comme solvant dinitrile, du succinodinitrile

et comme sel de lithium, un mélange de LiTSl et du LiBOB.

Lorsque l'étape a) de réalisation de la cellule est réalisée par extrusion, l'étape b) peut être mise en œuvre par injection dans l'extrudeuse *via* un injecteur situé sur l'une des zones de chauffe en aval de la zone d'introduction des matériaux constitutifs des éléments de la cellule.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront du complément de description qui suit et qui se rapporte à des modes de réalisation particuliers.

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

## **BRÈVE DESCRIPTION DES DESSINS**

La figure 1, déjà décrite, représente une vue éclatée d'une cellule de batterie au lithium à architecture planaire.

La figure 2 est un graphique illustrant l'évolution de la contrainte C (en N) en fonction de la déformation D (en mm) de l'électrolyte gélifié obtenu conformément au procédé de l'exemple ci-dessous.

## **EXPOSÉ DÉTAILLÉ D'UN MODE DE RÉALISATION PARTICULIER**

### **EXEMPLE**

Le présent exemple illustre la préparation d'une cellule électrochimique conformément au procédé de l'invention se présentant sous forme d'une pile bouton comprenant :

- comme électrode négative, une électrode négative constituée de lithium métallique ; et

- comme électrode positive, une électrode comprenant, comme matériau actif, du  $\text{LiFePO}_4$  ;

- un électrolyte gélifié disposé entre ladite électrode positive et l'électrode négative, dont la composition sera explicitée ci-dessous.

L'électrode négative est obtenue par découpe, dans un feuillard en

lithium métallique, d'un disque de diamètre de 16 mm.

L'électrode positive est obtenue par enduction, sur un collecteur de courant consistant en un feuillard en aluminium, d'une encre consistant en une dispersion comprenant du diméthylformamide, du  $\text{LiFePO}_4$  (80% massique), des nanotubes de carbone (2% massique), du noir de carbone Super P® (3% massique) et un mélange POE/PVDF (50/50) (15% massique), l'extrait sec de cette dispersion étant de 20%. L'électrode comporte la même matrice de gélification (POE/PVDF) que la membrane et sera post-gélifiée simultanément lors de la mise en contact avec l'électrolyte. Une fois déposée, la couche est séchée et l'électrode est découpée sous forme d'un disque de diamètre de 14 mm.

La pile bouton est fabriquée à partir de ces électrodes en empilant :

- un disque d'électrode négative ;
- un disque d'électrode positive ; et
- une membrane composée d'un mélange de polymères POE/PVDF (50/50).

Cette membrane est obtenue préalablement par les opérations suivantes :

- une opération de mise en solution des deux polymères précités, à savoir le POE et le PVDF dans du diméthylformamide ;
- une opération de dépôt de la solution obtenue sur un substrat en polytétrafluoroéthylène, dont la surface a été traitée par traitement corona afin d'augmenter son énergie de surface et permettre une mouillabilité complète par la solution ;
- une opération de séchage du dépôt ainsi effectué pour éliminer le solvant, cette opération de séchage étant mise en œuvre dans une étuve à 60°C pendant 24 heures ;
- une opération de décollement du substrat du matériau ainsi séché ;
- une opération de découpe du matériau en la membrane sous forme d'un disque de 16,5 mm.

Une fois l'assemblage de la cellule effectué, elle est ensuite mise en

contact pendant 30 secondes avec une solution électrolytique consistant en du succinodinitrile (20  $\mu\text{L}$ ) dans lequel sont dissous du LiTFSI (1 mole par litre de solution électrolytique) et du LiBOB (2% massique par rapport à la masse totale de la solution électrolytique).

5                                   A l'issue de cette étape de mise en contact, la membrane gélifie pour former ainsi un électrolyte gélifié présentant une épaisseur de 25 à 30  $\mu\text{m}$ .

Cet électrolyte gélifié ainsi obtenu présente les propriétés suivantes :

-une conductivité ionique déterminée par spectroscopie d'impédance de  $5 \cdot 10^{-2} \text{ S/cm}$  à  $25^\circ\text{C}$  ;

10                                   -un matériau ductile comme illustré par la courbe de contrainte C (en N) en fonction de la déformation D (en mm) (figure 2 jointe en annexe), cette courbe présentant l'allure typique d'un matériau ductile avec deux zones distinctes : une zone élastique a) et une région plastique b) ;

-un module d'Young de l'ordre de 226 MPa, ce qui atteste d'un matériau

15   souple.



## RENDICATIONS

1. Procédé de préparation d'une cellule électrochimique pour batterie au lithium comprenant une électrode positive et une électrode négative disposées de part et d'autre d'un électrolyte gélifié comprenant les étapes suivantes :

- 5 a) une étape de réalisation d'une cellule comprenant l'électrode positive, l'électrode négative disposées de part et d'autre d'une membrane comprenant au moins un polymère apte à gélifier au contact d'un solvant dinitrile ;
- b) une étape de mise en contact dudit assemblage avec une composition comprenant au moins un solvant dinitrile et au moins un sel de lithium, moyennant quoi la membrane se gélifie formant ainsi l'électrolyte gélifié.
- 10

2. Procédé de préparation selon la revendication 1, dans lequel l'électrode positive et l'électrode négative sont associées à un collecteur de courant.

15

3. Procédé de préparation selon la revendication 1 ou 2, dans lequel l'électrode positive et l'électrode négative se présentent sous forme d'un matériau composite comprenant une matrice polymérique, dans laquelle est dispersé au moins un matériau actif d'insertion du lithium.

20

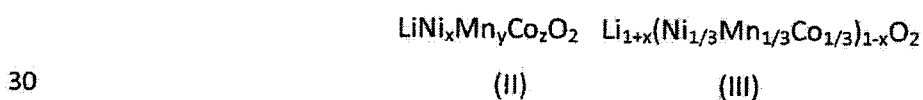
4. Procédé de préparation selon la revendication 3, dans lequel l'électrode positive comprend, comme matériau actif :

-un oxyde lithié comprenant du manganèse de structure spinelle de formule (I) suivante :



dans laquelle  $0 < x < 1$  ;

-un oxyde lithié de l'une des formules (II) ou (III) suivantes :



dans lesquelles  $0 < x, y, z < 1$  et  $x + y + z = 1$  ;

-un matériau de formule  $\text{LiM}^1\text{PO}_4$ , dans laquelle  $\text{M}^1$  est un élément de transition ;

5 -un matériau de formule  $\text{LiMeO}_2$  avec Me étant un élément choisi parmi Ni, Co, Mn ;

-un matériau de formule  $\text{LiM}'_2\text{O}_4$  avec  $\text{M}'$  étant un élément choisi parmi Mn, Co et Ni ; ou

-un matériau de formule  $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$  avec  $0 < x < 1$ .

10 5. Procédé de préparation selon la revendication 3 ou 4, dans lequel le matériau actif de l'électrode négative est du carbone ou un oxyde de lithium.

6. Procédé de préparation selon la revendication 1, dans lequel l'électrode négative est en lithium ou en alliage de lithium.

15

7. Procédé de préparation selon l'une quelconque des revendications précédentes, comprenant, en outre, avant la mise en œuvre de l'étape a), une étape de préparation préalable de la membrane.

20

8. Procédé de préparation selon la revendication 7, dans lequel la membrane est préparée par mise en solution d'au moins un polymère apte à gélifier au contact d'un solvant dinitrile suivie d'un dépôt de ladite solution résultante sur un substrat suivie enfin d'un séchage et d'une découpe de la membrane au format souhaité avant de la disposer entre l'électrode négative et l'électrode positive pour constituer la

25

9. Procédé de préparation selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'étape de réalisation d'une cellule est réalisée par extrusion.

30

10. Procédé de préparation selon l'une quelconque des revendications

précédentes, dans lequel le ou les polymères aptes à gélifier au contact d'un solvant dinitrile sont choisis parmi :

5 -les (co)polymères poly(méth)acrylates, tels que les polyméthacrylates de méthyle, les polyméthacrylates de n-butyle, les polyméthacrylates d'isobutyle, les poly(méthacrylate de n-butyle-co-méthacrylate d'isobutyle), les poly(méthacrylate de n-butyle-co-méthacrylate de méthyle) ;

-les (co)polymères perfluorés, tels que les polyfluorures de vinylidène et les poly(fluorure de vinylidène-co-hexafluoropropylène) ;

10 -les polyacrylonitriles et des copolymères à base d'acrylonitrile, tels que les poly(styrène-co-acrylonitrile) ;

-les polyoxydes d'éthylène ;

-les polyvinylpyrrolidones ;

-les polymères acryliques, tels que les poly(acide acrylique) ; et

-les mélanges de ceux-ci.

15

11. Procédé de préparation selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la membrane comprend un mélange de polymères aptes à gélifier au contact d'un solvant dinitrile.

20

12. Procédé de préparation selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la membrane comprend un mélange de deux polymères aptes à gélifier au contact d'un solvant dinitrile.

25

13. Procédé de préparation selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la membrane comprend un mélange d'un poly(oxyde d'éthylène) et d'un polymère perfluoré, tel qu'un poly(fluorure de vinylidène).

30

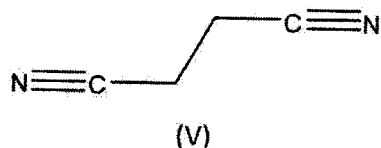
14. Procédé de préparation selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la membrane est constituée d'un mélange d'un poly(oxyde d'éthylène) et d'un poly(fluorure de vinylidène) en proportions identiques.

15. Procédé de préparation selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le solvant dinitrile répond à la formule (IV) suivante :



dans laquelle  $\text{R}^1$  est un groupe alkylène et, plus spécifiquement, un groupe alkylène comprenant 1 ou 2 atomes de carbone.

10 16. Procédé de préparation selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le solvant dinitrile est le succinodinitrile de formule (V) suivante :



17. Procédé de préparation selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le ou les sels de lithium sont choisis parmi le *bis*-trifluorométhanesulfonylimidure de lithium (dénommé également LiTFSI), le *bis*(oxalato)borate de lithium (dénommé également LiBOB),  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ,  $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ ,  $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)$  et les mélanges de ceux-ci.

20

18. Procédé de préparation selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le sel de lithium consiste en du LiTFSI en mélange avec du LiBOB.

25

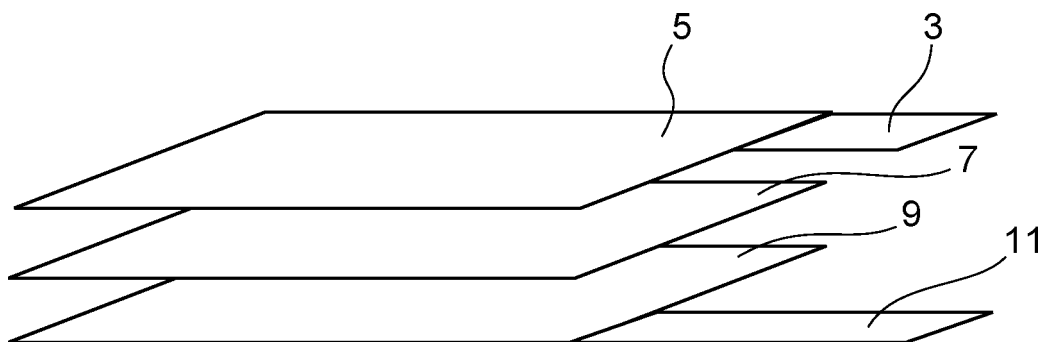


FIG. 1

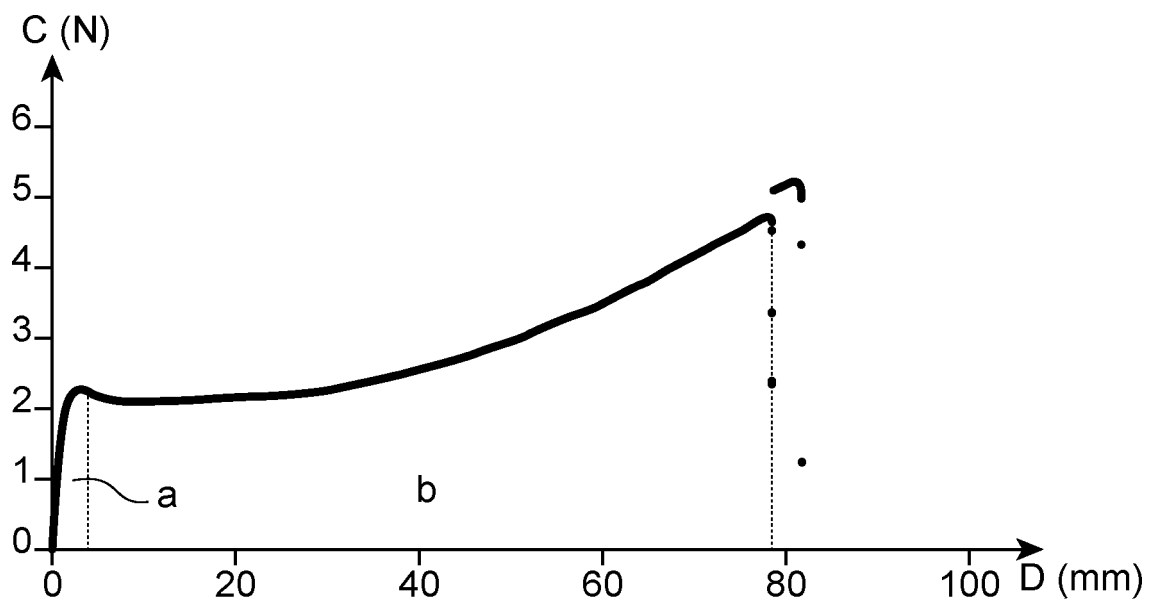


FIG. 2

# RAPPORT DE RECHERCHE

articles L.612-14, L.612-53 à 69 du code de la propriété intellectuelle

## OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

---

L'I.N.P.I. annexe à chaque brevet un "RAPPORT DE RECHERCHE" citant les éléments de l'état de la technique qui peuvent être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention, au sens des articles L. 611-11 (nouveau) et L. 611-14 (activité inventive) du code de la propriété intellectuelle. Ce rapport porte sur les revendications du brevet qui définissent l'objet de l'invention et délimitent l'étendue de la protection.

Après délivrance, l'I.N.P.I. peut, à la requête de toute personne intéressée, formuler un "AVIS DOCUMENTAIRE" sur la base des documents cités dans ce rapport de recherche et de tout autre document que le requérant souhaite voir prendre en considération.

## CONDITIONS D'ETABLISSEMENT DU PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

---

Le demandeur a présenté des observations en réponse au rapport de recherche préliminaire.

Le demandeur a maintenu les revendications.

Le demandeur a modifié les revendications.

Le demandeur a modifié la description pour en éliminer les éléments qui n'étaient plus en concordance avec les nouvelles revendications.

Les tiers ont présenté des observations après publication du rapport de recherche préliminaire.

Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

## DOCUMENTS CITES DANS LE PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

---

La répartition des documents entre les rubriques 1, 2 et 3 tient compte, le cas échéant, des revendications déposées en dernier lieu et/ou des observations présentées.

Les documents énumérés à la rubrique 1 ci-après sont susceptibles d'être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention.

Les documents énumérés à la rubrique 2 ci-après illustrent l'arrière-plan technologique général.

Les documents énumérés à la rubrique 3 ci-après ont été cités en cours de procédure, mais leur pertinence dépend de la validité des priorités revendiquées.

Aucun document n'a été cité en cours de procédure.

**1. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE SUSCEPTIBLES D'ETRE PRIS EN CONSIDERATION POUR APPRECIER LA BREVETABILITE DE L'INVENTION**

FR 3 040 550 A1 (COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE [FR]) 3 mars 2017 (2017-03-03)

US 2005/274000 A1 (OH BOOKEUN [US] ET AL) 15 décembre 2005 (2005-12-15)

**2. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE ILLUSTRANT L'ARRIERE-PLAN TECHNOLOGIQUE GENERAL**

NEANT

**3. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE DONT LA PERTINENCE DEPEND DE LA VALIDITE DES PRIORITES**

NEANT