

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

①① N° de publication : **2 965 108**

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

②① N° d'enregistrement national : **10 57592**

⑤① Int Cl⁸ : **H 01 M 4/70** (2010.01), H 01 M 4/13, H 01 M 6/14,
H 01 M 10/052

⑫

BREVET D'INVENTION

B1

⑤④ COLLECTEUR DE COURANT D'ELECTRODES POUR BATTERIES LITHIUM.

②② Date de dépôt : 22.09.10.

③③ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public
de la demande : 23.03.12 Bulletin 12/12.

④⑤ Date de la mise à disposition du public du
brevet d'invention : 28.02.20 Bulletin 20/09.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche :

Se reporter à la fin du présent fascicule

⑥⑥ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

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

⑦② Inventeur(s) : SOLAN SEBASTIEN et GIROUD
NELLY.

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

⑦④ Mandataire(s) : CABINET LAURENT ET CHARRAS.

FR 2 965 108 - B1



COLLECTEUR DE COURANT D'ELECTRODES POUR BATTERIES LITHIUM**DOMAINE DE L'INVENTION**

5 La présente invention concerne un collecteur de courant réalisé en fibres de carbone pour les batteries lithium.

Le domaine d'utilisation de la présente invention se rapporte particulièrement aux générateurs électrochimiques au lithium fonctionnant sur le principe d'insertion et/ou
10 de désinsertion (ou intercalation-désintercalation) de lithium sur au moins une électrode.

ETAT ANTERIEUR DE LA TECHNIQUE

15 Parmi les batteries lithium ion, Li ion, on peut distinguer les batteries primaires non rechargeables des batteries secondaires pouvant être rechargées. En général une batterie lithium comporte deux électrodes séparées par un constituant électrolytique. Ces électrodes, l'une étant positive et l'autre négative, sont chacune reliées à un collecteur de courant, dont le matériau peut changer en fonction de la nature de
20 l'électrode.

De manière générale, l'électrode positive est constituée de matériaux d'insertion du cation lithium, alors que l'électrode négative est souvent réalisée en carbone graphite, en silicium, en carbure de silicium ou en lithium métal.

25 Le constituant électrolytique comporte un séparateur polymère ou composite microporeux imbibé d'électrolyte organique permettant le déplacement de l'ion lithium de l'électrode positive à l'électrode négative et inversement (cas de la charge ou la décharge) générant ainsi le courant. D'autre part, l'électrolyte est un mélange de
30 solvants organiques dans lequel est généralement ajouté un sel de lithium.

Il est bien établi qu'une électrode de batterie lithium peut être fabriquée à partir d'une encre comprenant un matériau actif pulvérulent, un conducteur électronique et un liant polymère. La formulation de l'encre dépend principalement du matériau actif de
35 l'électrode et donc du type de batterie Li ion envisagée.

En effet, les matériaux actifs présentant chacun une capacité spécifique propre (voir tableau 1 ci-dessous), le choix de l'électrode est lié à l'accumulateur. Par exemple, l'électrode est fine et faiblement grammée pour les accumulateurs dits de puissance, supportant des régimes de décharge élevés. En revanche, l'électrode est épaisse et grammée pour les accumulateurs dits d'énergie, adaptés à des régimes de charge plus lents (C/5 voire C/2).

Tableau 1 : Capacités spécifiques des principaux matériaux d'électrodes.

Matériau actif	Capacité spécifique (mAh.g ⁻¹)
Cgr	310
Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	160
Silicium	> 4000
SiC	> 500
LiCoO ₂	160
LiNi _{0,33} Mn _{0,33} Co _{0,33} O ₂	130
Li(Ni,Co,Al) ₁ O ₂	160
LiFePO ₄	140
LiNi _{0,4-0,5} Mn _{1,5-1,6} O ₄	160

10

Les collecteurs de courant sur lesquels les électrodes sont déposées sont généralement métalliques et peuvent être en :

- aluminium pour les électrodes positives ;
- aluminium pour une électrode négative de titanate Li₄Ti₅O₁₂ ;
- 15 - cuivre pour les électrodes négatives en graphite (Cgr), en silicium (Si) ou en carbure de silicium (Si-C) ;
- acier inoxydable ;
- nickel ;
- cuivre nickelé.

20

Cependant, ces collecteurs de courant métalliques présentent plusieurs inconvénients. En effet, leur masse volumique relativement importante entraîne la diminution de la densité d'énergie massique des batteries lithium. De plus, ils se dégradent au cours des cyclages (corrosion), diminuant ainsi la durée de vie de l'accumulateur lithium.

25 Finalement, les électrodes adhèrent peu au collecteur de courant métallique. Un décollement est souvent observé lors de la sollicitation mécanique de l'électrode et/ou de la batterie, surtout dans le cas des électrodes préparées par voie aqueuse.

Afin de remédier à certains de ces problèmes, des collecteurs de courant à base de carbone ont été développés. Par exemple, le document JP59035363 décrit un collecteur de courant d'électrode positive préparé par mélange de fibres de carbone et de CMC (carboxyméthylcellulose). La pâte obtenue est ensuite moulée dans une forme cylindrique, séchée et brûlée sous atmosphère d'azote.

Le document JP11339774 décrit un collecteur de courant en papier de fibres de carbone. Une électrode de batterie lithium secondaire est préparée par dépôt d'une pâte de couche composite d'un oxyde métallique et d'un liant (polyaniline/ acide disulfonique) au sein du collecteur de courant.

Le document WO2007/118281 fait état d'un collecteur de courant flexible comprenant un matériau non conducteur et un matériau conducteur pouvant être des fibres de carbone.

Le dépôt d'une électrode sur un collecteur de courant de l'art antérieur présente certaines contraintes liées à la nature du liant ou à la technique de dépôt (pâte). De plus, le mélange d'un matériau conducteur avec un polymère ou un matériau non conducteur alourdit le collecteur de courant et diminue la densité d'énergie massique de la batterie.

Le Demandeur a mis au point un support d'électrode permettant d'éviter les écueils de l'art antérieur et présentant les avantages suivants :

- flexibilité accrue par rapport aux collecteurs métalliques conventionnels ;
- adhérence de l'électrode au support ;
- durée de vie du collecteur de courant ;
- augmentation de la densité d'énergie massique de la batterie ;
- dépôt de l'encre d'électrode par enduction ou impression.

30 EXPOSE DE L'INVENTION

La présente invention concerne un collecteur de courant d'électrode en fibres de carbone pour batterie lithium. Plus précisément, il s'agit d'un collecteur de courant d'électrode pour batterie lithium, ledit collecteur de courant étant poreux et réalisé en fibres de carbone.

Typiquement, le collecteur de courant, ou collecteur de courant d'électrode, est en fibres de carbone tissées ou non tissées, plus avantageusement en fibres de carbone non tissées. Avantageusement, le collecteur de courant selon l'invention présente une porosité comprise entre 70% et 85%, typiquement de l'ordre de 80%.

5

L'utilisation de fibres de carbones présente plusieurs avantages par rapport aux collecteurs de courant de l'art antérieur. En effet, un collecteur de courant en non tissé de carbone constitué de fibres de carbone entrelacées, présente les principales caractéristiques suivantes :

- 10 - température de dégradation = 600°C, permettant son utilisation dans des batteries à haute température ;
- bon conducteur électronique ;
- matériau poreux présentant une forte rugosité de surface permettant ainsi une très bonne adhérence des encres d'électrodes ;
- 15 - bonne définition d'impression ;
- adapté aux procédés d'enduction classique ;
- matériau souple et flexible ;
- matériau léger et peu couteux. La masse volumique du feutre non tissé de carbone est largement inférieure à celle des collecteurs métalliques les plus couramment
- 20 utilisés (tableau 2).

Tableau 2 : masse volumique des collecteurs métalliques les plus courants et du non tissé de carbone

Matériau collecteur	Masse volumique (g.cm ⁻³)
Aluminium	2,69
Cuivre	8,87
Cuivre nickelé	8,95
Nickel	8,90
Inox	8,02
Feutre non tissé de carbone (ref H2315V1) ⁽ⁱ⁾	0,628

25 ⁽ⁱ⁾ Freudenberg H2315, PEMFC GDL.

La présente invention concerne également l'utilisation dudit collecteur de courant pour la réalisation d'une électrode pour batterie lithium, par dépôt d'une encre d'électrode. Ladite électrode peut être positive ou négative. De manière préférée, il s'agit d'une

30 électrode négative.

De manière avantageuse, le dépôt de l'encre d'électrode est réalisé par enduction ou par impression (sérigraphie, flexographie, héliogravure, jet d'encre).

5 Le collecteur de courant étant poreux, il est possible en outre de faire pénétrer les matériaux actifs de l'encre dans sa structure en réalisant l'enduction sous aspiration par exemple.

La présente invention concerne également le procédé de réalisation d'une électrode, pour batterie lithium, comprenant les étapes suivantes :

- 10 - dépôt de l'encre sur le collecteur de courant en fibres de carbone selon la présente invention par enduction ou impression. Typiquement, l'épaisseur du collecteur peut être comprise entre 100 et 400 μm ; par exemple de l'ordre de 160 μm .
- séchage : évaporation du solvant. Typiquement, l'électrode peut être séchée dans une étuve à circulation d'air à 60°C.

15

Optionnellement, le procédé de réalisation ci-dessus peut comprendre une étape d'aspiration de l'encre sur le collecteur simultanément à l'étape de dépôt ou à l'étape de séchage ou entre ces 2 étapes, selon tout moyen à la portée de l'homme du métier, comme par exemple sur une table de séchage.

20

En outre, l'électrode peut éventuellement être calandree ou comprimée, même si dans le cadre de l'invention, cette étape est superflue lorsque du PAAc (poly(acide acrylique)) en tant que liant d'électrode est employé.

25

Par ailleurs, compte tenu de la fragilité du collecteur non tissé, une étape de calandrage selon l'art antérieur est déconseillée ; selon l'invention il a été montré que l'utilisation d'un polymère de type PAAc en tant que liant d'électrode permettait de s'affranchir de cette étape de calandrage, tout en conservant les propriétés des électrodes.

30

En général, l'encre comprend au moins un matériau actif, au moins un liant polymère ainsi qu'au moins un conducteur électronique. Le liant polymère, du PVDF (polyfluorure de vinylidène) en voie organique ou un polymère soluble dans l'eau tel que le PAAc en voie aqueuse, a pour fonction d'assurer la tenue mécanique des électrodes tout en garantissant un bon contact entre l'électrolyte et les grains du matériau. Le conducteur électronique, en général du noir de carbone, améliore quant à

35 lui la conductivité électronique des électrodes.

Ainsi, dans le cadre de l'invention, le liant polymérique de l'encre est de préférence du PAAc (poly(acide acrylique)), notamment lorsque le collecteur de courant est en fibres de carbone non tissées. De préférence, il s'agit d'un PAAc de poids moléculaire compris entre 1.000.000 et 2.500.000 g.mol⁻¹, plus particulièrement de l'ordre de
5 1.250.000 g.mol⁻¹.

La composition de l'encre obtenue varie selon le matériau utilisé et l'application visée. Ainsi, le grammage de l'électrode et donc la masse de matériau actif par unité de surface peuvent être ajustés en contrôlant le taux de matériau actif et l'épaisseur
10 d'enduction des encres formulées sur le collecteur de courant. Généralement, le grammage est directement rapporté en capacité surfacique par rapport à la capacité spécifique (en mAh.cm⁻²) du matériau actif considéré.

L'électrode pour batterie lithium susceptible d'être obtenue selon le procédé de
15 réalisation décrit ci-dessus entre également dans le cadre de la présente invention. Ladite électrode peut être positive ou négative.

L'invention a donc également trait à une électrode pour batterie Li-ion comprenant au moins un liant polymère de type PAAc, un matériau d'insertion du Li, éventuellement
20 un additif électronique du type fibre ou noir de carbone déposé sur un collecteur de courant du type non-tissé de fibres de carbone.

De manière avantageuse, la capacité surfacique de l'électrode selon la présente invention est comprise entre 0,1 et 10 mAh.cm⁻², plus avantageusement entre 0,3 et 5
25 mAh.cm⁻².

Il est à noter que le matériau constitutif du collecteur de courant de l'invention présente des propriétés d'insertion du lithium lorsqu'il est utilisé en électrode négative avec ou sans dépôt d'encre négative. En effet, l'utilisation de tels collecteurs de
30 courant en électrode négative permet d'obtenir un surcroît de capacité, le matériau collecteur insérant le lithium au sein de sa structure. Le Demandeur a ainsi découvert que, de manière surprenante, le collecteur de courant selon l'invention peut également être utilisé en tant que matériau d'électrode négative en lui-même car il insère des ions lithium de façon réversible. Ainsi, la présente invention englobe également l'électrode
35 négative pour batterie lithium comportant comme matériau électrochimiquement actif le collecteur de courant poreux et en fibres de carbone décrit ci-dessus.

En conséquence, la capacité surfacique de l'électrode négative (déposée sur le collecteur de courant en fibres de carbone selon l'invention) peut être supérieure à celle du matériau actif de l'électrode. En effet, la capacité du collecteur s'ajoute à celle du matériau actif déposé.

5

Dans le cadre de la présente invention, les électrodes positive ou négative pouvant être réalisées par dépôt d'une encre sur le collecteur de courant en fibres de carbone incluent de manière non limitative les électrodes suivantes :

- électrodes négatives de graphite Cgr ;
- 10 - électrodes négatives de silicium Si ;
- électrodes négatives à base de carbure de silicium ;
- électrodes positives en $\text{LiNi}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{O}_2$;
- électrodes positives en $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$;
- électrodes positives en LiFePO_4 .

15

Selon un mode de réalisation bien particulier, au moins une électrode positive et/ou au moins une électrode négative peuvent être déposées sur le même collecteur de courant selon la présente invention.

- 20 La présente invention concerne également un accumulateur lithium comportant au moins une électrode dont le collecteur de courant est poreux et en fibres de carbone, tel que décrit ci-avant. La présente invention concerne aussi une batterie lithium secondaire comportant au moins un de ces accumulateurs lithium.

- 25 De manière non limitative, les batteries lithium secondaires et les accumulateurs lithium-ion selon l'invention peuvent comporter au moins un couple d'électrodes choisi dans le groupe comprenant notamment les couples électrode négative/électrode positive suivants :

- carbone graphite/ LiFePO_4 ;
- 30 - carbone graphite/ $\text{LiNi}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{O}_2$;
- carbone graphite/ $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ avec $x+y+z = 1$;
- carbone graphite/ LiMnO_2 ;
- carbone graphite/ LiNiO_2 ;
- titanate $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ / LiFePO_4 ;
- 35 - titanate $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ / $\text{LiNi}_{0,4-0,5}\text{Mn}_{1,5-1,6}\text{O}_4$;
- carbone graphite/ $\text{LiNi}_{0,4-0,5}\text{Mn}_{1,5-1,6}\text{O}_4$.

Le support d'électrode selon la présente invention peut aussi être utilisé dans le cadre de la fabrication d'une batterie lithium primaire, c'est-à-dire une batterie qui n'est pas rechargeable. La présente invention concerne donc également une batterie lithium primaire comprenant au moins une électrode, dont le collecteur de courant est
5 conforme à la présente invention.

Devant les innombrables combinaisons, l'homme du métier saura choisir le matériau actif et l'électrode appropriés en fonction de l'application visée.

10 BREVE DESCRIPTION DES FIGURES

L'invention et les avantages qui en découlent ressortiront mieux des figures et exemples suivants.

- 15 La figure 1 illustre les éléments constitutifs d'une batterie lithium.
La figure 2 montre le schéma descriptif des constituants d'une pile bouton ainsi que leur ordre.
La figure 3 montre une image réalisée au microscope électronique à balayage du non tissé de carbone utilisé comme collecteur de courant.
- 20 La figure 4a montre une photographie d'électrodes positive de LiFePO_4 (16) et négative de Cgr (17) enduites sur le même collecteur de courant en non tissé de carbone (15).
La figure 4b montre une photographie illustrant la qualité de définition d'une électrode positive de LiFePO_4 réalisée par impression (sérigraphie) sur un collecteur de courant
25 en non tissé de carbone.
La figure 4c montre une photographie illustrant la flexibilité d'électrodes positive de LiPO_4 (16) et négative de Cgr (17) enduites sur un collecteur de courant en non tissé de carbone (15).
La figure 4d montre une photographie illustrant l'adhérence d'électrodes positive de
30 LiPO_4 (16) et négative de Cgr (17) enduites sur un collecteur de courant en non tissé de carbone (15).
La figure 5 illustre la capacité spécifique en mAh.g^{-1} d'une électrode positive en LiFePO_4 à différents régimes de charge et décharge.
La figure 6 illustre la capacité spécifique en mAh.g^{-1} d'une électrode négative en Cgr à
35 différents régimes de charge et décharge.
La figure 7 illustre la capacité spécifique en mAh.g^{-1} récupérée pour le collecteur de courant seul en non tissé de carbone.

DESCRIPTION DETAILLEE DES FIGURES

La figure 1 illustre les éléments constitutifs d'une batterie lithium ion. Un premier collecteur de courant (1) est solidaire d'une électrode positive (2), constituée de matériaux d'insertion du cation lithium. Ces matériaux d'insertion sont en général des matériaux composites, tels que par exemple LiFePO_4 (phosphate de fer lithié), ou d'oxyde de métaux de transition (matériaux lamellaires: LiCoO_2 : oxyde de cobalt lithié, $\text{LiNi}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{O}_2\dots$).

L'électrode positive (2) et l'électrode négative (4) sont séparées par un constituant électrolytique (3). Cet élément est lui-même composé d'un séparateur polymère ou composite microporeux imbibé d'électrolyte organique permettant le déplacement de l'ion lithium de l'électrode positive à l'électrode négative et inversement (cas de la charge ou la décharge) générant ainsi le courant. L'électrolyte est un mélange de solvants organiques, généralement associé à un sel de lithium LiPF_6 . Ce mélange doit être exempt, dans la mesure du possible, de trace d'eau ou d'oxygène.

L'électrode négative (4) est typiquement en carbone graphite, en lithium métal ou, dans le cas des électrodes de puissance, en $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (matériau titanate).

Un deuxième collecteur de courant (5) est solidaire de l'électrode négative (4).

L'ensemble des éléments (2), (3) et (4) est communément appelé cœur électrochimique (par extension les collecteurs (1) et (5) font aussi partie de ce cœur puisqu'ils sont solidaires des électrodes). Le cœur électrochimique est enveloppé par un emballage (6), ou un boîtier.

La figure 2 montre le schéma descriptif des constituants d'une pile bouton ainsi que leur ordre. L'électrode négative (8) est séparée de l'électrode positive (7) par un séparateur (9).

Après avoir déposé un joint (12) au fond de la pile (11), l'électrode négative (8), le séparateur (9), et l'électrode positive (7) sont déposés sur le fond de la pile. L'électrode positive (8) est recouverte d'une cale inox (10) sur laquelle un ressort (13) est ensuite déposé avant de recouvrir l'ensemble par un couvercle (14).

Les collecteurs de courants font partie intégrante des électrodes (7) et (8).

EXEMPLES DE REALISATION DE L'INVENTION

5 Une électrode positive (LiFePO₄) et une électrode négative (Cgr) ont été préparées à l'aide de deux encres, dont les formulations sont détaillées dans le tableau 3 ci-dessous.

Les électrodes sont réalisées en voie aqueuse, le liant polymère utilisé étant hydrosoluble. L'extrait sec des encres est ajusté par ajout d'eau. Toutefois il est aussi possible de réaliser ces encres en voie organique c'est-à-dire en utilisant du polyfluorure de vinylidène (PVDF) comme liant et de la N-méthyl-2-pyrrolidone (NMP) comme solvant.

Tableau 3 : Formulation des encres, et résultats obtenus pour les enductions de LiFePO₄ et Cgr avec le polymère liant PAAc.

15

		LiFePO ₄		Cgr	
		Cas (a)	Ordre d'insertion	Cas (b)	Ordre d'insertion
Formulation (% massique par rapport au poids de l'encre)	Matériau actif	LiFePO ₄ ⁽ⁱ⁾ (94%)	1	Cgr ⁽ⁱⁱ⁾ (68 %)	1
	Conducteur Electronique	Super P ⁽ⁱⁱⁱ⁾ (1 %)	2	SFG6 ^(iv) (17 %)	1
	Fibres de carbone	Vgcf ^(iv) (1 %)	3	Tenax ^(iv) (5%)	1
	Polymère liant	PAAc ^(v) (4 %)	4	PAAc ^(v) (10%)	2
	Eau	Ajustable pour l'extrait sec	5	Ajustable pour l'extrait sec	3
Extrait sec		33,6%		19,6%	
Epaisseur d'enduction humide		300 μm		300 μm	
Grammage (mAh.cm ⁻²)		1,7		4,7	
Capacité volumique (mAh.cm ⁻³)		70		220	
Porosité globale		76%		65%	

⁽ⁱ⁾ LiFePO₄ provient de Pulead Technology Industry

⁽ⁱⁱ⁾ MCMB 2528

⁽ⁱⁱⁱ⁾ Super P = noir de carbone

^(iv) SFG6, Vgcf, Tenax = fibres de carbonées

20 ^(v) PAAc = polymère d'acide polyacrylique ; masse moléculaire = 1 250 000 g.mol⁻¹, solution à 3,5 % en poids dans l'eau.

L'enduction du collecteur de courant est réalisée sous aspiration afin de faire pénétrer le matériau d'électrode au sein de la structure de non tissé de carbone. Une fois l'encre enduite et séchée sur le collecteur en non tissé de carbone, des pastilles au diamètre de 14 mm sont découpées au moyen d'un emporte pièce. Elles sont ensuite pesées et leur épaisseur mesurée. La capacité en milliampère heure (mAh) de la pastille est alors calculée à partir de la masse de matériau actif contenu dans la pastille (équations 1 à 3) :

$$m_{MA} = (m_{tot} - m_{collecteur}) * \% (MA) / 100 \quad (1)$$

$$\text{pour l'électrode négative : } m_{MA} = (m_{tot} - m_{collecteur}) * \% (MA) / 100 + m_{collecteur} \quad (2)$$

$$10 \quad C_{pastille} = m_{MA} * C_{MA} * 1000 \quad (3)$$

m_{MA} = masse de matériau actif

m_{tot} = masse totale de la pastille

$m_{collecteur}$ = masse de la pastille de collecteur de courant seul de même diamètre

15 $\% (MA)$ = pourcentage de matériau actif dans la formulation

C_{MA} = capacité spécifique du matériau actif (mAh.g^{-1})

La valeur de l'extrait sec, correspondant au pourcentage de matière solide par rapport à l'ensemble des constituants de l'encre, est calculée à partir des équations 4 et 5 :

$$20 \quad m_{tot} (\text{Poudres}) = (m_{MA} + m_{CE} + m_{fibres} + m_{liant\ solide}) \quad (4)$$

$$es = \left\{ \frac{m_{poudres}}{m_{poudres} + m_{eau\ ajoutée} + m_{eau\ du\ liant}} \right\} * 100 \quad (5)$$

m_{CE} = masse de conducteur électronique

m_{fibres} = masse de fibres ajoutées

25 $m_{liant\ solide}$ = masse de polymère solide

$m_{eau\ ajoutée}$ = masse d'eau (masse de solvant organique le cas échéant) ajoutée au mélange de poudre pour lui donner une consistance adéquate

$m_{eau\ du\ liant}$ = masse d'eau incorporée en même temps que le liant solide, celui-ci étant préalablement solubilisé

30

Les masses sont exprimées en milligramme (mg).

Les électrodes obtenues sont homogènes, sans grignons (amas de matière), sans craquelures et flexibles (figure 4). La découpe de pastille à l'emporte pièce n'induit pas de décollement de l'électrode sur le pourtour de la pastille. L'adhérence de l'électrode sur le non tissé de carbone est donc très bonne.

35

Les grammages et porosités obtenus pour les électrodes réalisées par enduction à 94% et 90% de matériau actif aux différents extraits secs sont récapitulés dans le tableau 3. Les électrodes épaisses et ayant donc un fort grammage (surfaique et volumique) présentent une très bonne adhérence de l'encre sur le collecteur de courant. De plus, ces électrodes sont flexibles et ne se décollent pas du collecteur de courant. (Dans le cas de l'électrode négative de Cgr, le pourcentage de matériaux actifs comprend la quantité de conducteur électronique et de fibres de carbone.)

Tests de cyclage charge-décharge

- 10 Ces encres ont été testées en cyclage en demi-pile selon les configurations suivantes :
- Li métal// PE mélange EC/PC/DMC (1/1/3) (1 M LiPF₆) + 2%w VC //LiFePO₄ ;
 - Li métal// PE mélange EC/PC/DMC (1/1/3) (1 M LiPF₆) + 2%w VC //Cgr.

EC = Ethylène carbonate ; PC = propylène carbonate ; DMC = diméthylecarbonate ;
15 1/1/3 = proportion en volume ; 1M LiPF₆ = 1 mole/litre de sel LiPF₆ ; 2%w VC = 2% en masse de vinylenecarbonate ; PE = polyéthylène (Celgard 2400).

Le protocole de tests de l'électrode positive (LiFePO₄) est composé des étapes suivantes :

- 20 1) 10 cycles de charge et décharge à C/20-D/20 (étape de formation) ;
2) 10 cycles de charge et décharge à C/10-D/10 ;
3) 10 cycles de charge et décharge à C/5-D/5 ;
4) 10 cycles de charge et décharge à C/3-D/3 ;
5) 10 cycles de charge et décharge à C-D.

25

Le protocole de tests de l'électrode négative (Cgr) est composé des étapes suivantes :

- 1) 5 cycles de charge et décharge à C/20-D/20 suivis d'une étape de floating afin de bien compléter la charge et la décharge (étape de formation) (le floating correspond à une étape de charge ou décharge complétée pour arriver au potentiel) ;
30 2) 50 cycles de charge et décharge à C/10-D/10 toujours complétés d'une étape de floating.

Un cycle de charge C/20 signifie qu'un courant constant est imposé à la batterie pendant une durée de 20 heures, la valeur du courant étant égale à la capacité divisée par 20. Un cycle D/5 correspond à une décharge de 5 heures.

35

Résultats des tests de cyclage de l'électrode positive :

L'électrode positive en LiFePO_4 enduite sur le support non tissé de carbone présente de très bonnes performances (tableau 4 et figure 5). En effet, Les capacités spécifiques récupérées sont supérieures à la capacité spécifique théorique du matériau (140 mAh.g^{-1} , voir tableau 1). Le matériau restitue donc toute sa capacité. De plus, ces résultats sont très stables, il n'y a pas de perte de capacité au cours des cycles.

Tableau 4 : Capacité spécifique moyenne des électrodes de LiFePO_4 enduites sur un collecteur en non tissé de carbone, et testées à différents régimes.

	Capacité spécifique moyenne (mAh.g^{-1}) à D/20	Capacité spécifique moyenne (mAh.g^{-1}) à D/10	Capacité spécifique moyenne (mAh.g^{-1}) à D/5
$\text{LiFePO}_4\text{-C1}$	149,1	147,2	142,5
$\text{LiFePO}_4\text{-C2}$	148,8	146,9	142,2

$\text{LiFePO}_4\text{-C1}$ et $\text{LiFePO}_4\text{-C2}$ représentent deux électrodes réalisées à partir de la même encre.

Résultats des tests de cyclage de l'électrode négative :

La capacité spécifique de l'électrode négative en Cgr est légèrement supérieure à 308 mAh.g^{-1} (moyenne sur les cycles à C/20, voir figure 6). Il n'est donc pas nécessaire de comprimer l'électrode négative pour obtenir les meilleurs résultats en termes de capacité spécifique récupérée.

Ainsi, l'un des effets non prévisibles et très avantageux de la présente invention concerne l'insertion et la désinsertion des cations Li dans le non tissé de carbone. Le conducteur de courant en fibres de carbone peut donc servir d'électrode négative sans ajout de matériau actif supplémentaire. Sa capacité spécifique a été évaluée à 308 mAh.g^{-1} (figure 7), grâce à un cyclage en demi-pile très lent.

Il apparait clairement que le collecteur de courant en non tissé de carbone peut être utilisé comme une électrode négative. Cette électrode a la même capacité spécifique qu'une électrode en Cgr. Par contre elle présente l'avantage d'être beaucoup plus légère. De plus, complétée avec une électrode à base de PAAc en tant que liant polymère, on s'affranchit de l'étape de compression de l'électrode, ce qui permet de préserver le collecteur en non tissé de carbone.

REVENDICATIONS

1. Procédé de réalisation d'une électrode pour batterie lithium comprenant les étapes suivantes :
 - 5 - dépôt d'une encre sur un collecteur de courant, par enduction ou impression, ladite encre comprenant au moins un matériau actif d'électrode, au moins un liant polymérique, au moins un conducteur électronique ;
 - séchage : évaporation du solvant ;
 - le collecteur de courant étant poreux et réalisé en fibres de carbone tissées ou non tissées ;
 - 10 le liant polymérique de l'encre étant du PAAc, notamment lorsque le collecteur de courant est en fibres de carbone non tissées.

2. Procédé de réalisation d'une électrode pour batterie lithium selon la revendication 1, **caractérisé** en ce que le collecteur de courant présente une porosité comprise entre 70% et 85%, typiquement de l'ordre de 80%.

15

3. Procédé de réalisation d'une électrode pour batterie lithium selon l'une des revendications 1 et 2, **caractérisé** en ce qu'il comprend en outre une étape d'aspiration de l'encre sur le collecteur simultanément à l'étape de dépôt ou à l'étape de séchage ou entre ces deux étapes, de préférence sur une table de séchage.

20

4. Electrode pour batterie lithium obtenue selon l'une des revendications 1 à 3.

25

5. Electrode selon la revendication 4, **caractérisée** en ce que ladite électrode est positive ou négative.

6. Electrode selon l'une des revendications 4 et 5, **caractérisée** en ce que la capacité surfacique de ladite électrode est comprise entre 0,1 et 10 mAh.cm⁻².

30

7. Electrode selon la revendication 6, **caractérisée** en ce que la capacité surfacique de ladite électrode est comprise entre 0,3 et 5 mAh.cm⁻².

8. Accumulateur lithium comprenant au moins une électrode selon l'une des revendications 4 à 7.

35

9. Batterie lithium primaire comprenant au moins une électrode selon l'une des revendications 4 à 7.
 10. Batterie lithium secondaire comprenant au moins un accumulateur lithium selon la revendication 8.
- 5

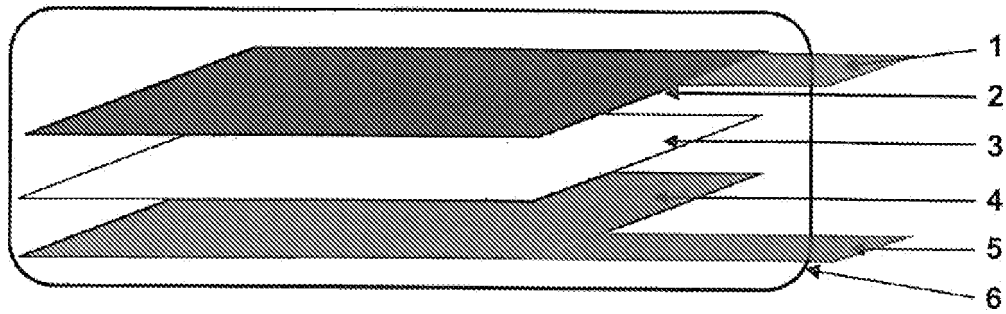


Figure 1 (ART ANTERIEUR)

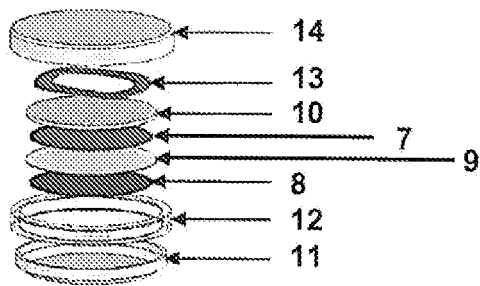


Figure 2 (ART ANTERIEUR)

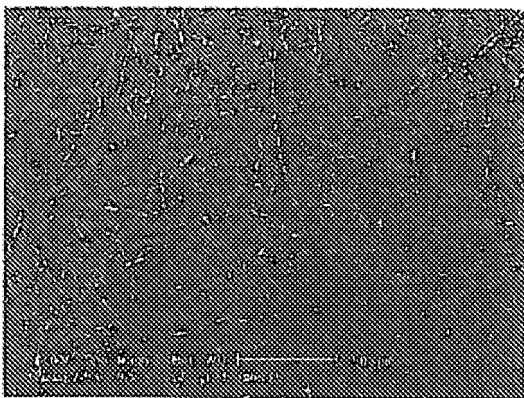


Figure 3

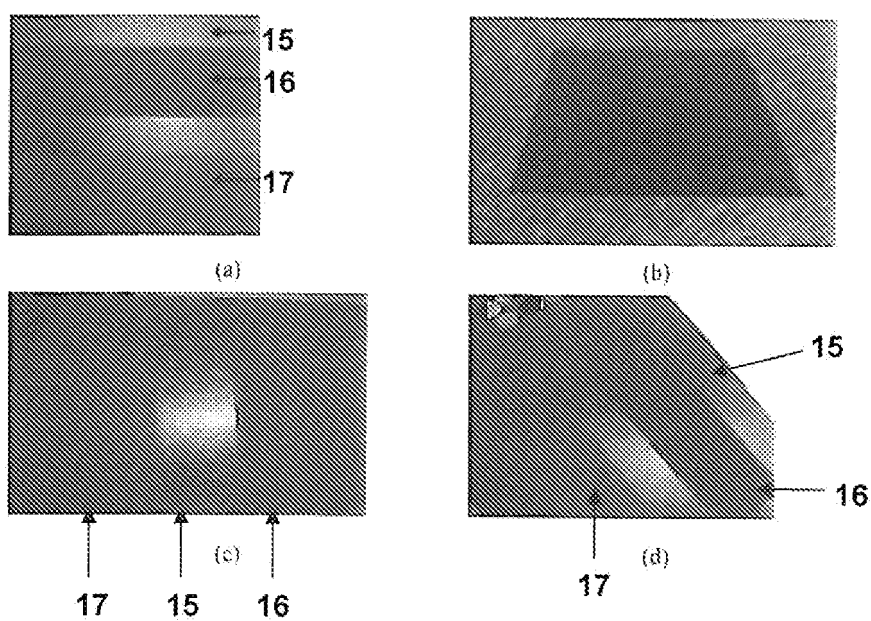


Figure 4

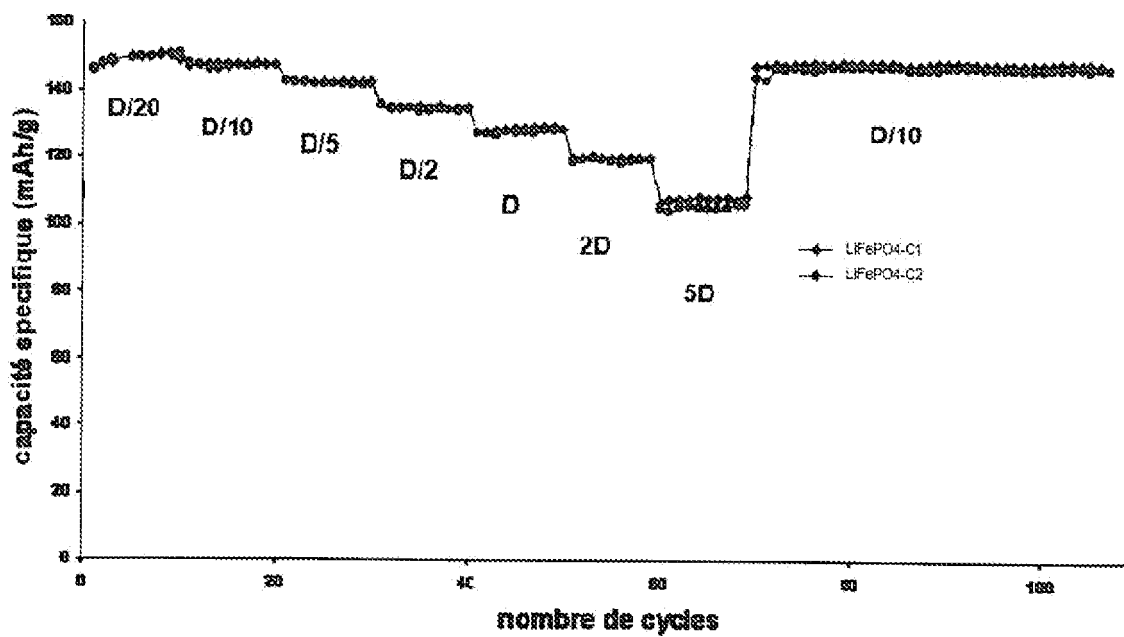


Figure 5

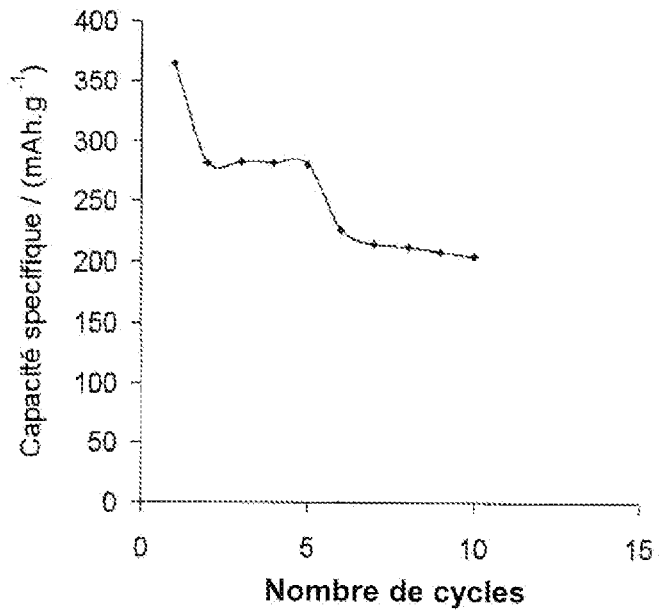


Figure 6

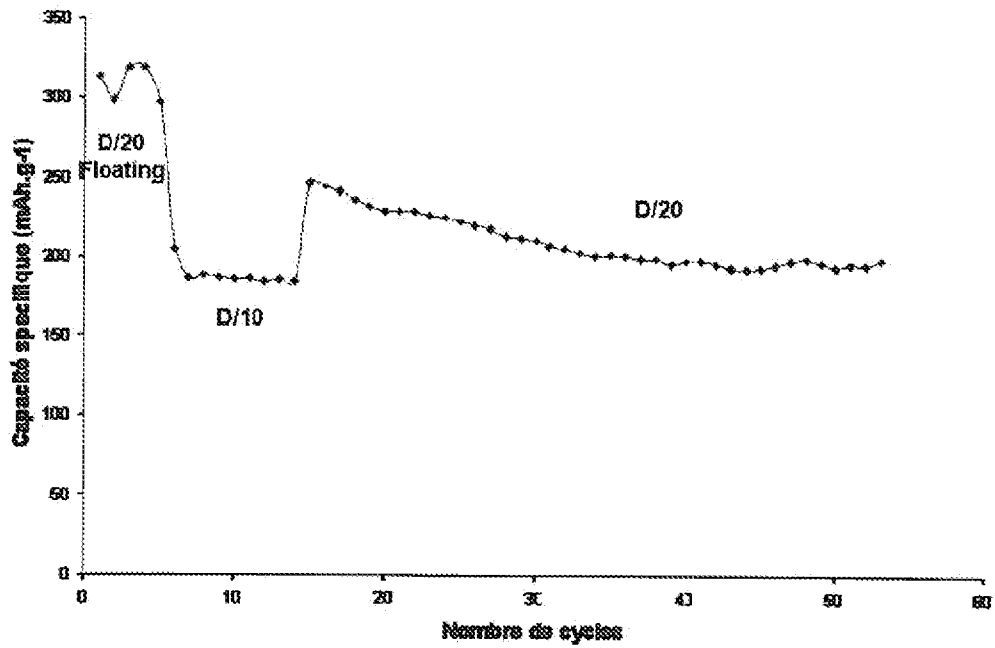


Figure 7

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**

JP 2009 181905 A (OHARA KK) 13 août 2009 (2009-08-13)

US 5 747 195 A (ALAMGIR MOHAMMED [US] ET AL) 5 mai 1998 (1998-05-05)

JP 2006 164810 A (SANYO ELECTRIC CO) 22 juin 2006 (2006-06-22)

JP 2009 059654 A (NEC TOKIN CORP) 19 mars 2009 (2009-03-19)

US 4 960 655 A (HOPE HENRY F [US] ET AL) 2 octobre 1990 (1990-10-02)

JP 61 203569 A (YUASA BATTERY CO LTD) 9 septembre 1986 (1986-09-09)

**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