

### Procédé de fonctionnement d'une batterie au lithium

La présente invention est relative au domaine des batteries au lithium, plus spécifiquement au domaine des batteries au lithium à électrolyte solide ou quasi solide et en particulier au domaine des batteries Lithium-Métal-Polymère (LMP)  
5 notamment utilisées pour la production de véhicules électriques et/ou le stockage des énergies intermittentes de type solaire et/ou éolien.

L'invention concerne plus spécifiquement un procédé de fonctionnement d'une batterie au lithium au sein duquel les températures de charge et de décharge sont modulées de façon à obtenir une batterie aux performances améliorées en  
10 termes de tenue au cyclage.

Les batteries Lithium Métal Polymère actuellement sur le marché (ou LMP) sont des batteries « tout solide » se présentant généralement sous la forme d'un film mince enroulé plusieurs fois ou de plusieurs films minces empilés. Ce film mince enroulé ou empilé a une épaisseur de l'ordre d'une centaine de micromètres. Il  
15 comprend généralement au moins quatre films fonctionnels : une électrode négative (anode) assurant la fourniture des ions lithiums lors de la décharge ; une électrode positive (cathode) agissant comme un réceptacle où les ions lithiums viennent s'intercaler ; un électrolyte polymère solide conducteur des ions lithium et situé entre l'électrode positive et l'électrode négative ; et un  
20 collecteur de courant relié à l'électrode positive pour assurer la connexion électrique. L'électrode négative est généralement constituée d'une feuille de lithium métallique ou d'un alliage de lithium ; l'électrolyte polymère solide est généralement composé d'un polymère à base de poly(oxyde d'éthylène) (POE) et d'au moins un sel de lithium ; l'électrode positive comprend une matière  
25 active d'électrode, habituellement à base d'oxyde de métal (comme par exemple  $V_2O_5$ ,  $LiV_3O_8$ ,  $LiCoO_2$ ,  $LiNiO_2$ ,  $LiMn_2O_4$  ou  $LiNi_{0.5}Mn_{0.5}O_2$ ) ou à base de phosphate de type  $LiMPO_4$  où M représente un cation métallique sélectionné parmi le groupe Fe, Mn, Co, Ni et Ti, et une de leurs combinaisons, et éventuellement de carbone ; et le collecteur de courant est généralement constitué d'une feuille de  
30 métal.

- L'électrolyte polymère solide apporte un grand avantage en termes de sécurité puisqu'il évite l'utilisation de solvants potentiellement dangereux en cas de surchauffe. De telles batteries peuvent ainsi travailler à de hautes températures sans risques d'explosion. Toutefois, les électrolytes polymères solides  
5 généralement utilisés tels que le POE de haute masse moléculaire dopé au sel de lithium, ont une faible conductivité ionique à température ambiante, leur température de fonctionnement doit donc être maintenue relativement élevée (typiquement entre 70 et 100°C). Or, à ces températures, le POE devient un liquide visqueux et perd sa stabilité dimensionnelle.
- 10 Les axes de recherche principaux visent par conséquent à modifier l'électrolyte polymère solide pour obtenir des tenues mécaniques améliorées et des conductivités ioniques maintenues à plus basses températures.
- En particulier, Porcarelli *et al.* (*Electrochimica Acta*, **2017**, 241, 526-534) décrit des électrolytes polymères de type polyuréthanes obtenus selon un procédé de  
15 polycondensation en plusieurs étapes à partir du diisocyanate d'isophorone, de polyéthylène glycol, et d'un diol anionique fonctionnalisé avec une fonction ester et un anion imidure de sulfonyl(trifluorométhylsulfonyl). Afin d'améliorer les propriétés mécaniques et de conduction ionique du matériau polymère obtenu, celui-ci est ensuite fonctionnalisé avec une fonction réticulable de type  
20 méthacrylate puis réticulé par irradiation UV pour former un film qui est ensuite imprégné de carbonate de propylène pour former un électrolyte polymère gélifié (électrolyte quasi-solide). Toutefois, la résistance au cyclage de l'électrolyte polymère gélifié obtenu ne donne pas entière satisfaction dans la mesure où une baisse de la capacité est observée au-delà de 10 cycles.
- 25 Ainsi, le but de la présente invention est de pallier les inconvénients de l'art antérieur précité et de fournir une batterie au lithium, et en particulier une batterie Lithium-Métal-Polymère (LMP) présentant une bonne stabilité au cyclage (i.e. capable de fonctionner sur un grand nombre de cycles). En effet, le développement grandissant des véhicules électriques nécessite de pouvoir  
30 disposer de batteries de plus en plus performantes, en termes de cyclabilité.

Le but de l'invention est atteint par le procédé de fonctionnement d'une batterie au lithium qui va être décrit ci-après.

Les inventeurs de la présente demande ont en effet découvert de façon surprenante qu'il était possible de différencier la température de charge et la  
5 température de décharge pendant le fonctionnement d'une batterie au lithium afin d'améliorer sa résistance au cyclage (également dénommée ci-après cyclabilité), tout en garantissant l'utilisation d'un électrolyte solide ou quasi-solide présentant de bonnes propriétés de conduction ionique et mécaniques.

La présente invention a ainsi pour premier objet un procédé de fonctionnement  
10 d'une batterie au lithium choisie parmi les batteries au lithium à électrolyte solide ou quasi solide, ladite batterie au lithium comportant au moins une électrode positive, au moins un électrolyte solide ou quasi solide, et au moins une électrode négative, ledit procédé étant caractérisé en ce qu'il comprend au moins les étapes suivantes :

15 i) une étape de charge de la batterie au lithium à une température de charge  $T_c$  (en °C), et

ii) une étape de décharge de la batterie au lithium à une température de décharge  $T_D$  (en °C),

caractérisé en ce que la température de charge  $T_c$  (en °C) est strictement  
20 supérieure à la température de décharge  $T_D$  (en °C).

Grâce à la mise en œuvre d'une température de charge  $T_c$  supérieure à la température de décharge  $T_D$  ( $T_c > T_D$ ) (cf. étapes i) et ii) du procédé conforme à l'invention), il est observé une amélioration de la cyclabilité dans les batteries au lithium à électrolyte solide ou quasi solide. Cette solution est facile à mettre  
25 en œuvre contrairement aux solutions de l'art antérieur qui visent à élaborer de nouvelles matières actives d'électrode positive et/ou de nouveaux matériaux d'électrolyte polymère.

Étapes i) et ii)

Dans la présente invention, la température de charge  $T_c$  (respectivement la  
30 température de décharge  $T_D$ ) est mesurée avec un thermocouple d'une étuve,

en particulier vendue sous la dénomination commerciale UNE500 par la société MEMMERT.

La température de charge  $T_c$  (respectivement la température de décharge  $T_D$ ) représente la température appliquée pendant le fonctionnement de la batterie pendant la charge (respectivement pendant la décharge).

Lors de la décharge de la batterie, le lithium désinséré de l'électrode négative sous forme ionique  $Li^+$  migre à travers l'électrolyte solide ou quasi-solide (e.g. polymère conducteur ionique) et vient s'intercaler dans le matériau actif de l'électrode positive. Le passage de chaque ion  $Li^+$  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.

Lors de la charge de la batterie, l'électrode négative va insérer du lithium dans le matériau la constituant, et l'électrode positive va libérer du lithium. Grâce au procédé de l'invention, le dépôt de lithium au niveau de l'électrode négative est favorisé au cours de la charge. Les étapes i) et ii) du procédé de l'invention représentent un processus de charge-décharge, également appelé cyclage de la batterie au lithium.

Dans un mode de réalisation préféré, la différence entre la température de charge  $T_c$  lors de l'étape i) et la température de décharge  $T_D$  lors de l'étape ii) (i.e.  $T_c - T_D$ ) est d'au moins 5°C environ, de façon particulièrement préférée d'au moins 7°C environ, et de façon plus particulièrement préférée d'au moins 10°C environ. En dessous d'un écart de 5°C, la résistance au cyclage n'est pas suffisante.

Selon une forme de réalisation de l'invention, la différence entre la température de charge  $T_c$  lors de l'étape i) et la température de décharge  $T_D$  lors de l'étape ii) (i.e.  $T_c - T_D$ ) est d'au plus 50°C environ, de façon particulièrement préférée d'au plus 40°C environ, de façon plus particulièrement préférée d'au plus 30°C environ, et de façon encore plus particulièrement préférée d'au plus 20°C environ. En dessus d'un écart de 50°C, le procédé devient plus difficile à mettre en œuvre (chauffage de la batterie au cours de la charge et refroidissement au cours de la décharge).

Dans un mode de réalisation particulièrement préféré, la différence entre la température de charge  $T_c$  lors de l'étape i) et la température de décharge  $T_d$  lors de l'étape ii) (i.e.  $T_c - T_d$ ) va de 20 à 35°, et de façon plus particulièrement préférée de 25 à 30°C environ.

- 5 Selon un mode de réalisation de l'invention, la température de charge  $T_c$  lors de l'étape i) va de 0°C à 100°C environ, de préférence de 10°C à 95°C environ, et de façon particulièrement préférée de 20°C à 90°C environ.

La température de décharge  $T_d$  lors de l'étape ii) peut aller de -10°C à 90°C environ, de préférence de 0°C à 85°C environ, et de façon particulièrement  
10 préférée de 10°C à 80°C environ.

Il va de soi que les températures de charge  $T_c$  et de décharge  $T_d$  peuvent être dans des gammes de valeurs équivalentes, avec la condition selon laquelle la température de charge  $T_c$  est strictement supérieure à la température de décharge  $T_d$ .

- 15 Le procédé de fonctionnement d'une batterie au lithium conforme à l'invention peut être appliqué à tout type de batterie au lithium choisie parmi les batteries LMP, et ce quelle que soit la nature du matériau actif entrant dans la composition de l'électrode positive et/ou quelle que soit la nature de l'électrolyte solide ou quasi solide.

- 20 Dans la présente invention, l'électrolyte « solide ou quasi-solide » est sous une forme solide ou sous une forme de gel, à température ambiante (i.e. 18-25°C) et préférentiellement sous une forme solide.

Selon une forme de réalisation préférée de l'invention, la diminution de température de fonctionnement de la batterie entre l'étape de charge i) et  
25 l'étape de décharge ii) n'a pas d'influence sur le potentiel de charge  $U_c$  pendant l'étape de charge i) et le potentiel de décharge  $U_d$  pendant l'étape de décharge ii) (i.e. on n'observe pas de variation de potentiel de  $U_c$  à  $U_d$  liée à la variation de la température de  $T_c$  à  $T_d$ ).

- L'étape i) peut être effectuée en chauffant la batterie à la température de charge  
30  $T_c$  et en maintenant cette température  $T_c$ , de préférence jusqu'à l'obtention d'un état de charge de 95% environ.

La température  $T_c$  est de préférence constante pendant l'étape i).

Le chauffage de l'étape i) peut être réalisé à l'aide d'au moins l'un des moyens de chauffage suivants : utilisation d'air pulsé chaud, utilisation d'un circuit liquide chauffant, ou d'une ou plusieurs plaques de chauffe, et de préférence  
5 utilisation d'une ou plusieurs plaques de chauffe.

L'étape ii) peut être effectuée en refroidissant la batterie à la température de décharge  $T_D$ .

La température  $T_D$  est de préférence variable au cours de l'étape ii). Elle peut par exemple diminuer d'une température  $T_{Dmax}$  à une température  $T_{Dmin}$ , étant  
10 entendu que la température de charge  $T_c$  (en °C) est strictement supérieure à  $T_{Dmax}$  et  $T_{Dmin}$  (en °C).

Le refroidissement peut être réalisé par un arrêt de la chauffe mise en œuvre à la fin de l'étape i) (i.e. après l'obtention d'un état de charge de 95% environ) ou par un refroidissement forcé, et de préférence par un arrêt des moyens de  
15 chauffe mis en œuvre à la fin de l'étape i).

Le refroidissement se fait généralement à courant faible (période communément dénommée selon l'anglicisme « floating period »).

Le refroidissement forcé peut être réalisé à l'aide d'au moins l'un des moyens de refroidissement suivants : utilisation d'air pulsé froid, ou utilisation d'un  
20 circuit liquide de refroidissement.

#### Autres étapes

Le procédé peut comprendre en outre la répétition des étapes i) et ii) (i.e. réalisation de plusieurs cycles de charge-décharge).

Le procédé peut comprendre en outre avant l'étape i) une étape  $i_0$ ) de décharge de la batterie au lithium à une température de décharge  $T_D$  (en °C), la  
25 température de charge  $T_c$  (en °C) de l'étape i) est strictement supérieure à la température de décharge  $T_D$  (en °C) de l'étape  $i_0$ ). Ce mode de réalisation est utilisé lorsque la batterie est initialement chargée.

Lorsque le procédé de l'invention comprend n étapes de charge et m étapes de  
30 décharge, n et m étant des nombres entiers strictement supérieurs à 1, les

températures de charge  $T_{Cn}$  au cours des étapes de charge (respectivement les températures de décharge  $T_{Dm}$  au cours des étapes de décharge) peuvent être identiques ou différentes, et de préférence identiques.

L'électrolyte solide ou quasi solide

- 5 L'électrolyte solide ou quasi solide de la batterie mise en œuvre dans le procédé de l'invention comprend de préférence un ou plusieurs matériaux polymères.

Le matériau polymère (ou les matériaux polymères lorsqu'il y en a plusieurs) de l'électrolyte solide ou quasi solide représente(nt) de préférence au moins 30% en masse environ, et de façon particulièrement préférée au moins 40% en  
10 masse environ, par rapport à la masse totale de l'électrolyte solide ou quasi solide.

L'électrolyte solide ou quasi solide peut être un électrolyte polymère comprenant :

- au moins un sel de lithium et au moins un matériau polymère à base de  
15 poly(oxyde d'éthylène) (POE), ou
- au moins un polymère anionique substitué par un anion d'un sel de lithium.

Le matériau polymère à base de poly(oxyde d'éthylène) (POE) peut être choisi parmi un copolymère à blocs polystyrène-poly(oxyde d'éthylène) (PS-b-POE), un copolymère à blocs polystyrène-poly(oxyde d'éthylène)-polystyrène (PS-b-  
20 POE-b-PS), un copolymère statistique poly(oxyde d'éthylène-stat-oxyde de propylène) (i.e. POE-stat-PPO), un copolymère statistique poly(oxyde d'éthylène-stat-oxyde de butylène) (i.e. POE-stat-PBO), un poly(oxyde d'éthylène), et un de leurs mélanges.

Le sel de lithium utilisé en association avec le matériau polymère à base de  
25 poly(oxyde d'éthylène) peut être choisi parmi le fluorate de lithium ( $\text{LiFO}_3$ ), le bis(trifluorométhanesulfonyl) imidure de lithium ( $\text{LiTFSI}$ ), l'hexafluorophosphate de lithium ( $\text{LiPF}_6$ ), le fluoroborate de lithium ( $\text{LiBF}_4$ ), le métaborate de lithium ( $\text{LiBO}_2$ ), le perchlorate de lithium ( $\text{LiClO}_4$ ), le nitrate de lithium ( $\text{LiNO}_3$ ), le bis(fluorosulfonyl) imidure de lithium ( $\text{LiFSI}$ ), le bis(pentafluoroéthylsulfonyl)  
30 imidure de lithium ( $\text{LiBETI}$ ),  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ,  $\text{LiSbF}_6$ ,  $\text{LiSbCl}_6$ ,  $\text{Li}_2\text{TiCl}_6$ ,  $\text{Li}_2\text{SeCl}_6$ ,

$\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$ ,  $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}$ , le bis(oxalato)borate de lithium (LiBOB), et un de leurs mélanges.

Le sel de lithium représente de préférence de 5 à 30 % en masse, et encore plus préférentiellement de 10 à 25 % en masse, par rapport à la masse totale  
5 de l'électrolyte polymère.

Ledit matériau polymère à base de poly(oxyde d'éthylène) (POE) peut être associé à un agent de renfort. Cela permet ainsi de moduler les propriétés mécaniques du matériau polymère.

Ledit agent de renfort est de préférence choisi parmi les nanofibrilles de  
10 cellulose, les nanoparticules céramiques telles que les nanoparticules d'oxyde de titane, d'oxyde d'aluminium ou d'oxyde de silicium, et les polymères et copolymères fluorés tel que le polyfluorure de vinylidène (PVdF) ou le copolymère de fluorure de vinylidène-hexafluoropropylène (PVdF-co-HFP).

Le polymère anionique substitué par un anion d'un sel de lithium peut être un  
15 copolymère bloc comprenant au moins un premier bloc à base de poly(oxyde d'éthylène) et au moins un deuxième bloc à base d'un polymère anionique susceptible d'être préparé à partir d'un ou plusieurs monomères substitués par l'anion d'un sel de lithium, tel que l'imidure de sulfonyl(trifluorométhylsulfonyl) (TFSILi).

20 Le copolymère bloc comprenant au moins un premier bloc à base de poly(oxyde d'éthylène) et au moins un deuxième bloc à base d'un polymère anionique susceptible d'être préparé à partir d'un ou plusieurs monomères substitués par l'anion d'un sel de lithium comprend d'ores et déjà des fonctions anioniques (anion d'un sel de lithium directement greffé dans la structure du matériau  
25 polymère). Selon ce mode de réalisation, l'électrolyte polymère ne comprend alors pas, de préférence, de sel(s) de lithium supplémentaire(s).

Le ou les monomères sont de préférence choisis parmi les monomères vinyliques et dérivés.

À titre d'exemple de monomères vinyliques, on peut citer le styrène de  
30 sulfonyl(trifluorométhylsulfonyl)imidure de lithium et ses dérivés, notamment les dérivés dans lesquels le groupement phényle du styrène est substitué par

un ou plusieurs groupes choisis parmi les groupes méthyle, éthyle, *tert*-butyle, un atome de brome et un atome de chlore, l'acrylate de sulfonyl(trifluorométhylsulfonyl)imidure de lithium, le méthacrylate de sulfonyl(trifluorométhylsulfonyl)imidure de lithium, l'acrylamide de  
5 sulfonyl(trifluorométhylsulfonyl)imidure de lithium, le méthacrylamide de sulfonyl(trifluorométhylsulfonyl)imidure de lithium, l'éthylène-sulfonyl(trifluorométhylsulfonyl)imidure de lithium, le propylène-sulfonyl(trifluorométhylsulfonyl)imidure de lithium, les diènes-sulfonyl(trifluorométhylsulfonyl)imidure de lithium ou la  
10 maléimide- sulfonyl(trifluorométhylsulfonyl)imidure de lithium.

L'électrolyte polymère peut comprendre en outre au moins un plastifiant ou un solvant non aqueux. Cela permet ainsi de former un électrolyte polymère gélifié.

Le solvant ou plastifiant peut être choisi parmi les carbonates linéaires et cycliques tels que le carbonate de propylène, le carbonate d'éthylène ou le  
15 diméthylcarbonate ; les carbonates fluorés tels que le fluoroéthylène carbonate ; les nitriles tels que le succinonitrile ; les lactones telles que la  $\gamma$ -butyrolactone ; les polyéthers linéaires ou cycliques liquides ; les polyéthers fluorés ; les solvants soufrés tels que la sulfolane et le diméthylsulfoxyde ; et un de leurs mélanges.

20 Parmi de tels solvants ou plastifiants, on peut en particulier mentionner le diméthyléther, les diméthyléther de polyéthylène glycols (ou PEGDME) tels que le diméthyléther de tétraéthylèneglycol (TEGDME), le dioxolane, l'éthylèneglycol carbonate (EC), le carbonate de propylène (PC), le diméthylcarbonate (DMC), le diéthylcarbonate (DEC), le méthyl-isopropyl carbonate (MiPC),  
25 l'acétate d'éthyle, l'éthylbutyrate (EB), ou un de leurs mélanges.

De préférence, le solvant ou plastifiant représente de 10% à 70% en masse environ, en encore plus préférentiellement de 20% à 60% en masse environ, par rapport à la masse totale de l'électrolyte polymère.

L'électrolyte solide ou quasi solide, l'électrode positive, et l'électrode négative  
30 sont de préférence sous la forme de films.

Dans les batteries au lithium fonctionnant selon le procédé de l'invention, l'épaisseur des films qui constituent les différents éléments de la batterie est en général de l'ordre de 1 à une centaine de micromètres.

De préférence, le film d'électrolyte solide ou quasi solide a une épaisseur de 1 à 50  $\mu\text{m}$ , et de préférence de 2 à 20  $\mu\text{m}$ .

L'électrolyte solide ou quasi solide peut être préparé par toute technique connue de l'homme du métier telle que par exemple par enduction, par extrusion ou par pressage (à froid ou à chaud).

L'électrode positive

- 10 L'électrode positive peut comprendre un matériau actif d'électrode positive, éventuellement un agent générant une conductivité électronique, et éventuellement un matériau polymère.

Le matériau actif de l'électrode positive est une matière active réversible des ions lithium. En d'autres termes, il peut insérer ou désinsérer de manière  
15 réversible des ions lithium.

Le matériau actif d'électrode positive peut être :

- un oxyde de métal comme par exemple un oxyde de vanadium  $\text{VO}_x$  ( $2 \leq x \leq 2,5$ ),  $\text{LiV}_3\text{O}_8$ ,  $\text{Li}_y\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$  ( $0 \leq x \leq 1$  ;  $0 \leq y \leq 1$ ), un spinelle de manganèse  $\text{Li}_y\text{Mn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Al}, \text{V}, \text{Ni}, 0 \leq x \leq 0,5$  ;  $0 \leq y \leq 2$ ),  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiNiO}_2$ ,  
20  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  et  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ , ou
  - un phosphosilicate ou phosphate de métal, par exemple  $\text{LiMPO}_4$ , où M représente un cation métallique sélectionné parmi le groupe Fe, Mn, Co, Ni et Ti, ou une de leurs combinaisons, comme par exemple  $\text{LiFePO}_4$ , ou
  - un sulfate de métal, par exemple le sulfate de fer  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ .
- 25 Le procédé de l'invention est particulièrement adapté aux batteries LMP, tout particulièrement aux batteries LMP dans lesquelles le matériau actif de l'électrode positive est choisie parmi le phosphate de fer et ses dérivés, en particulier  $\text{LiFePO}_4$ .

L'agent générant une conductivité électronique peut être choisi parmi les noirs  
30 de carbone, le carbone SP, les noirs d'acétylène, les fibres et nanofibres de

carbone, les nanotubes de carbone, le graphène, le graphite, les particules et fibres métalliques d'au moins un métal conducteur tel que l'aluminium, le platine, le fer, le cobalt et le nickel, et l'un de leurs mélanges.

Le matériau actif de l'électrode positive peut représenter de 60 à 95% en masse environ, et de préférence de 70 à 90% en masse environ, par rapport à la masse totale de l'électrode positive.

L'agent générant une conductivité électronique peut représenter de 0,1 à 10% en masse environ, et de préférence de 0,3 à 5% en masse environ, par rapport à la masse totale de l'électrode positive.

- 10 Le matériau polymère peut être un matériau choisi parmi les homopolymères et copolymères d'éthylène ; les homopolymères et copolymères de propylène ; les homopolymères et les copolymères d'oxyde d'éthylène (e.g. POE, copolymère du POE), d'oxyde de méthylène, d'oxyde de propylène, d'épichlorhydrine, d'allylglycidyléther, et leurs mélanges ; les polymères halogénés tels que les
- 15 homopolymères et les copolymères de chlorure de vinyle, de fluorure de vinylidène (PVdF), de chlorure de vinylidène, de tétrafluorure d'éthylène, ou de chlorotrifluoroéthylène, les copolymères de fluorure de vinylidène et de hexafluoropropylène (PVdF-co-HFP) ou leurs mélanges ; les polymères non conducteurs électroniques de type anionique tels que le poly(styrène sulfonate),
- 20 le poly(acide acrylique), le poly(glutamate), l'alginate, la pectine, la gélatine ou leurs mélanges ; les polymères de type cationique tels que le polyéthylèneimine (PEI), la polyaniline sous forme de sel émeraude (ES), le poly(N-vinylimidazole quaternisé), le poly(acrylamide-co-chlorure de diallyldiméthyl ammonium) (AMAC) ou leurs mélanges ; les polyacrylates ; les polymères anioniques
- 25 substitués par un anion d'un sel de lithium ; et un de leurs mélanges.

Les polymères anioniques substitués par un anion d'un sel de lithium sont tels que définis dans l'invention.

- Le matériau polymère peut en particulier être un matériau polymère à base de poly(oxyde d'éthylène) (POE) ou un polymère anionique substitué par un anion
- 30 d'un sel de lithium.

Le matériau polymère peut représenter de 1 à 20% en masse environ, et de préférence de 5 à 15% en masse environ, par rapport à la masse totale de l'électrode positive.

- 5 Selon une forme de réalisation particulièrement préférée de l'invention, le matériau actif de l'électrode positive est revêtu d'une couche de carbone. La présence de la couche de carbone permet d'améliorer l'interface : matériau actif -matériau polymère.

Le carbone revêtant le matériau actif représente de préférence de 0,1 à 5% en masse environ, par rapport à la masse de matériau actif.

- 10 La couche de carbone est de préférence sous la forme d'une couche d'épaisseur variant de 1 à 4 nm environ.

L'électrode positive peut comprendre en outre un sel de lithium.

Le sel de lithium peut être tel que défini dans l'invention.

Le collecteur de courant

- 15 La batterie au lithium peut comprendre en outre un collecteur de courant relié à l'électrode positive.

Le collecteur de courant est généralement constitué d'une feuille de métal.

Le collecteur de courant est de préférence un collecteur de courant en inox ou en aluminium, éventuellement recouvert d'une couche à base de carbone  
20 (couche anticorrosion).

L'électrode négative

L'électrode négative est de préférence constituée par du lithium métallique, ou par l'un de ses alliages tels qu'un alliage de lithium avec du silicium, de l'étain, de l'aluminium ou encore du germanium.

- 25 La batterie est alors de préférence une batterie LMP.

L'invention a pour deuxième objet l'utilisation d'une batterie au lithium choisie parmi les batteries au lithium à électrolyte solide ou quasi solide fonctionnant avec une température de charge  $T_c$  et une température de décharge  $T_D$  de sorte

que la température de charge  $T_c$  est strictement supérieure à la température de décharge  $T_d$ , pour améliorer sa résistance au cyclage.

La batterie au lithium, la température de charge  $T_c$ , et la température de décharge  $T_d$  sont tels que définis dans le premier objet de l'invention.

- 5 La batterie au lithium telle que définie dans le premier objet de l'invention est caractérisée en ce qu'elle a une température de charge  $T_c$  et une température de décharge  $T_d$  et en ce que la température de charge  $T_c$  est strictement supérieure à la température de décharge  $T_d$ , la température de charge  $T_c$  et la température de décharge  $T_d$  étant telles que définies dans le premier objet de
- 10 l'invention.

La présente invention est illustrée par les exemples de réalisation suivants, auxquels elle n'est cependant pas limitée.

### **Brève description des dessins**

Le dessin annexé illustre l'invention :

- 15 La figure 1 représente le rendement faradique (en pourcentage) en fonction du nombre de cycles (en nombre) lorsque la batterie fonctionne selon un procédé conforme à l'invention et selon un procédé de l'art antérieur.

### **Exemple**

Les matières premières utilisées dans les exemples sont listées ci-après :

- 20 - noir de carbone Ketjenblack EC600JD, AkzoNobel,
- $\text{LiFePO}_4$ , Pulead,
  - PVDF-co-HFP, Solvay,
  - homo-POE, Sumitomo Seika,
  - LiTFSI, Solvay,
- 25 - collecteur de courant en aluminium recouvert d'une couche de carbone, Armor,
- feuille de lithium métal, Blue Solutions.

Sauf indications contraires, tous les matériaux ont été utilisés tels que reçus des fabricants.

**Exemple 1 : préparation d'une batterie LMP et fonctionnement d'une telle batterie LMP****1.1 Préparation d'une électrode positive**

Une électrode positive sous la forme d'un film a été préparée de la façon  
5 suivante : un mélange de 46 g de  $\text{LiFePO}_4$ , 1,2 g de noir de carbone, 17,5 g de  
matériau polymère homo-POE, 6,5 g d'eau déionisée ont été introduits dans un  
mélangeur vendu sous la dénomination commerciale Plastograph® par la  
société Brabender®. Le mélange a été effectué à 60°C à 80 tours par minutes.

La pâte ainsi obtenue a été ensuite laminée à 60°C sur un collecteur de courant  
10 en aluminium revêtu de carbone. Le film obtenu a été séché 10 minutes à 100°C  
avant d'être utilisé.

L'électrode positive obtenue comprend 71% en masse de matériau actif LFP,  
27% en masse de matériau polymère homo-POE et 1,9% en masse de noir de  
carbone. Elle présente une épaisseur de 45  $\mu\text{m}$  environ.

**15 1.2 Préparation d'une batterie LMP**

Une batterie LMP a été préparée par assemblage sous atmosphère contrôlée  
(point de rosée -50°C) :

- d'un film d'électrolyte polymère solide d'épaisseur 50  $\mu\text{m}$ , comprenant 80 g de  
matériau polymère (mélange homo-POE et PVDF-co-HFP) et 20 g de LiTFSI,
- 20 - d'une feuille de lithium métal d'épaisseur 50  $\mu\text{m}$  environ, et
- d'une électrode positive telle que préparée précédemment au point 1.1.

Pour ce faire, la feuille de lithium et le film d'électrolyte polymère solide sont  
laminés à 70°C et à 5 bars pour assurer de bons contacts Li/électrolyte, puis  
enfin l'électrode positive est laminée à 70°C et à 5 bars sur l'ensemble  
25 Li/électrolyte pour former la batterie. Le film d'électrolyte est disposé entre le  
film métallique en lithium et le film d'électrode positive. Un fil conducteur est  
connecté au lithium et un autre fil conducteur est connecté au collecteur de  
courant de l'électrode positive.

La batterie au lithium obtenue a une structure de type sandwich et elle est confinée sous vide dans une pochette (bien connue selon l'anglicisme « *coffee bag* ») qui correspond à un emballage étanche thermoscellable pour la protéger de l'humidité.

5 Une batterie au lithium sous une pression de 1 bar est obtenue.

### 1.3 Mise en fonctionnement de la batterie LMP

La batterie obtenue au point 1.2 a été testée sous atmosphère non contrôlée.

La batterie au lithium est alors soumise à plusieurs processus de charge-décharge (i.e. plusieurs étapes i) et ii) répétées), l'étape de charge i) étant effectuée à une température de charge  $T_c$  de 90°C et l'étape ii) de décharge étant effectuée à une température de décharge  $T_D$  de 50°C (procédé conforme à l'invention).

L'étape i) est effectuée à l'aide d'une étuve Memmert UNE500.

À titre comparatif, une batterie au lithium identique en termes de structure à celle telle que préparée au point 1.2 ci-dessus a été soumise à plusieurs processus de charge-décharge, les étapes de charge et de décharge étant effectuées à une température identique de 80°C (procédé non conforme à l'invention).

La figure 1 montre le rendement faradique (en pourcentage) en fonction du nombre de cycles (en nombre) pour la batterie au lithium fonctionnant selon un procédé de l'invention (courbe avec les ronds pleins), et par comparaison pour la batterie au lithium ne fonctionnant pas selon un procédé de l'invention (courbe avec les carrés pleins).

Le premier cycle est effectué à C/10 (charge en 10 heures) et D/(10) (décharge en 10 heures) et les cycles suivants à C/4 (charge en 4 heures) et D/20 (décharge en 20 heures).

Une très bonne tenue en cyclage sur plus de 20 cycles associée à un rendement faradique de 95% sont obtenus pour la batterie fonctionnant selon un procédé de l'invention.

### Revendications

1. Procédé de fonctionnement d'une batterie au lithium choisie parmi les batteries au lithium à électrolyte solide ou quasi solide, ladite batterie au lithium comportant au moins une électrode positive, au moins un électrolyte solide ou  
5 quasi solide, et au moins une électrode négative, ledit procédé étant caractérisé en ce qu'il comprend au moins les étapes suivantes :
  - i) une étape de charge de la batterie au lithium à une température de charge  $T_c$ , et
  - ii) une étape de décharge de la batterie au lithium à une température de  
10 décharge  $T_d$ ,  
caractérisé en ce que la température de charge  $T_c$  est strictement supérieure à la température de décharge  $T_d$ .
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la différence entre la température de charge  $T_c$  lors de l'étape i) et la température de  
15 décharge  $T_d$  lors de l'étape ii) est d'au moins 5°C.
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que la différence entre la température de charge  $T_c$  lors de l'étape i) et la température de décharge  $T_d$  lors de l'étape ii) est d'au plus 50°C.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes,  
20 caractérisé en ce que la température de charge  $T_c$  lors de l'étape i) va de 0°C à 100°C.
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la température de décharge  $T_d$  lors de l'étape ii) va de -10°C à 90°C.
- 25 6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend en outre la répétition des étapes i) et ii).
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'électrolyte solide ou quasi solide est un électrolyte polymère comprenant :

- au moins un sel de lithium et au moins un matériau polymère à base de poly(oxyde d'éthylène) (POE), ou

- au moins un polymère anionique substitué par un anion d'un sel de lithium.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'électrode positive comprend un matériau actif d'électrode positive, éventuellement un agent générant une conductivité électronique, et éventuellement un matériau polymère.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'électrode négative est constituée par du lithium métallique, ou par l'un de ses alliages.

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la batterie comprend en outre un collecteur de courant relié à l'électrode positive.

11. Utilisation d'une batterie au lithium choisie parmi les batteries au lithium à électrolyte solide ou quasi solide, ladite batterie au lithium comportant au moins une électrode positive, au moins un électrolyte solide ou quasi solide, et au moins une électrode négative, ladite batterie au lithium fonctionnant avec une température de charge  $T_c$  et une température de décharge  $T_d$  de sorte que la température de charge  $T_c$  est strictement supérieure à la température de décharge  $T_d$ , pour améliorer sa résistance au cyclage.