

DESCRIPTION**TITRE : PROCÉDÉ DE PRÉPARATION D'UNE ELECTRODE À CHARGE MASSIQUE ÉLEVÉE REMPLIE D'ÉLECTROLYTE POUR BATTERIE À HAUTE DENSITÉ ÉNERGÉTIQUE**

5 La présente invention concerne un procédé de préparation de batteries électrochimiques à haute densité énergétique. Elle concerne plus particulièrement un procédé amélioré de préparation d'une électrode à charge massique élevée pour une batterie à haute densité énergétique à base de métal-ion. Ce procédé comprend la préparation d'une électrode solide remplie d'électrolyte par mélange d'un sel, d'un solvant, d'un liant et d'un matériau actif pour produire une pâte.

10

Domaine de l'invention

Le stockage de charge dans la batterie électrochimique est basé sur des réactions faradiques qui se produisent simultanément à l'électrode négative (réduction du matériau de l'anode et oxydation des composants électrolytiques) et à l'électrode positive (oxydation du matériau de la cathode et réduction des composants électrolytiques) en chargeant la batterie. Grâce à ces réactions d'oxydo-réduction, une batterie est chargée par la conversion d'énergie électrique extérieure en énergie chimique. Les électrons d'une source d'alimentation externe se déplacent vers l'anode et, de l'autre côté du circuit externe, les électrons sont retirés de la cathode. A contrario, une batterie est déchargée par la conversion de l'énergie chimique en énergie électrique pour alimenter un système électrique extérieur. Les matériaux actifs de la cathode sont généralement des oxydes à base de métaux constitués de métaux critiques tels que le nickel, le cobalt et le lithium. D'autres métaux typiques qui jouent un rôle important dans la chaîne de fabrication des batteries sont l'aluminium, le manganèse, le cuivre, le magnésium et le fer. Les matériaux actifs pour les anodes sont généralement des composites contenant du graphite, à forte et faible teneur en silicium avec des matériaux carbonés, des oxydes métalliques ou des métaux tels que le lithium et le sodium. L'électrolyte joue un rôle important dans le transport des ions entre les anodes et les cathodes. De plus, le remplissage de l'électrolyte dans le dispositif de batterie étroitement enroulé est difficile lorsque l'épaisseur de l'électrode augmente ou par exemple lorsque des liquides ioniques (légèrement plus visqueux que des électrolytes à base organique) sont utilisés. Cette étape de remplissage d'électrolyte a généralement lieu après l'assemblage de la cellule électrochimique et peut prendre du temps, la durée de remplissage augmente avec la viscosité de l'électrolyte.

La technologie actuelle de l'électrolyte utilise des solvants qui sont inflammables et ont une pression de vapeur élevée. Cela conduit à une accumulation de haute pression dans l'appareil en cas de variations de température ou de température élevée.

- 5 L'état de l'art décrit différents procédés de production de batteries électrochimiques. Par exemple, US 10,276,856 décrit un procédé comprenant une étape d'évaporation de solvant.

- Au contraire, EP3444869 décrit un procédé de fabrication à sec d'une électrode pour une batterie secondaire au lithium comprenant les étapes consistant à :
- 10 (S1) mélanger à sec un matériau conducteur et un matériau actif d'électrode ;
(S2) mélanger à sec le produit résultant de l'étape (S1) avec un liant pour obtenir une poudre de mélange d'électrode ; et
(S3) appliquer la poudre de mélange d'électrode sur au moins une surface d'un collecteur de courant.

- 15 En outre, afin d'améliorer la densité énergétique de la batterie, l'épaisseur de l'électrode doit être optimisée. Les procédés de préparation d'une électrode de ce type de l'art antérieur nécessitent un support pour contrôler l'épaisseur de l'électrode, par exemple comme décrit dans US 10,361,460.

- De plus, la technologie actuelle de préparation des électrodes utilise des solvants inflammables et
- 20 ayant une pression de vapeur élevée. Cela nécessite un processus de séchage à haute température. Lorsque l'épaisseur augmente, la vitesse d'évaporation du solvant devient un paramètre restrictif qui induit un risque de fissuration de l'électrode.

- Pour ces raisons, les procédés de l'état de l'art ne sont pas compatibles avec une fabrication à l'échelle
- 25 industrielle.

- Il existe un besoin d'un procédé de préparation de batterie à haute densité énergétique qui soit applicable au niveau industriel.

30

Description de l'invention

Les inventeurs de la présente invention ont mis en place un nouveau procédé de fabrication d'électrodes destiné aux batteries à haute densité énergétique. Ce procédé consiste à préparer une

électrode à charge massique élevée remplie d'électrolyte pour une batterie à haute densité énergétique en suivant les étapes consistant à :

- a) préparer un mélange A comprenant ledit électrolyte en mélangeant un sel métallique avec un solvant ;
 - 5 b) mélanger ledit mélange A avec un matériau actif pour obtenir une pâte ;
- un liant étant ajouté à l'une des étapes a) ou b) ;
- c) former ladite électrode avec une épaisseur prédéterminée.

10 L'invention concerne également un appareil pour mettre en œuvre ledit procédé, ainsi que l'électrode à charge massique élevée remplie d'électrolyte obtenue par ledit procédé et la batterie à haute densité énergétique comprenant ladite électrode.

Avantages de l'invention

15

L'invention propose un nouveau type de batterie à haute densité énergétique comportant une électrode à charge massique élevée remplie d'électrolyte préparée grâce à un procédé innovant. Ce procédé permet de contrôler l'épaisseur de l'électrode ce qui permet d'augmenter la densité énergétique de la batterie puisque les deux paramètres sont corrélés : en effet, plus l'électrode est

20 épaisse, plus la batterie contient d'énergie.

Le procédé selon l'invention présente plusieurs avantages.

Premièrement, on prépare l'électrode sans avoir besoin d'un support pour obtenir l'épaisseur souhaitée. L'épaisseur de l'électrode est contrôlée pendant le procédé en se basant sur le fait que le

25 matériau de l'électrode a la consistance d'une pâte ayant une tenue mécanique. Dans les procédés de préparations de l'état de l'art, la pâte doit être enduite sur des collecteurs de courant avant d'être alimentée, pour l'assemblage de type « rouleau à rouleau », dans des lignes de production de batteries. Dans cette invention, l'électrode mécaniquement stable et remplie d'électrolyte peut être

30 directement calandree sans support et peut être mise en œuvre facilement dans des lignes d'assemblage de batteries de type « rouleau à rouleau ».

Deuxièmement, les composants d'électrode sont malaxés avec l'électrolyte pour former une pâte qui permet d'optimiser la cohésion entre le matériau actif et l'électrolyte. Cette conformation permet un

- contact étroit et une proximité immédiate entre la surface du matériau de l'électrode et les ions de l'électrolyte. Généralement, l'épaisseur des électrodes conventionnelles est limitée à 100 µm, non seulement en raison du comportement instable de l'électrode et de la faible adhérence au collecteur de courant, mais également de la mauvaise cinétique causée par l'inhomogénéité, et des chemins de diffusion ioniques/électroniques longs et tortueux dans le film épais. Cette invention permet à la fois de réduire la résistance de série de l'interface électrode/électrolyte et d'augmenter la cinétique et l'accessibilité de l'électrolyte aux particules d'électrode de sorte que la puissance de la batterie est optimisée. Le mélange des matériaux d'électrolyte et d'électrode améliore la cinétique en amenant directement les ions de l'électrolyte à proximité de la surface des particules de matériaux actifs, en réduisant le temps requis pour la diffusion des électrolytes dans la masse de l'électrode par rapport au procédé de l'état de l'art de préparation d'électrodes sèches. En réduisant le temps de diffusion et en augmentant l'homogénéité de la distribution de l'électrolyte dans la totalité du volume de l'électrode, il est possible d'améliorer les puissances délivrées.
- 15 Troisièmement, ce procédé permet de préparer une nouvelle génération de batteries à haute densité énergétique.
- Une large gamme de produits peut ainsi être préparée en utilisant les principes de l'électrode remplie d'électrolyte, en combinant différents types de composants tels que solvant, sel, liant et matériau actif en fonction des besoins de la batterie.
- 20 Quatrièmement, le procédé dans son ensemble est simplifié avec un nombre d'étapes réduit par rapport aux procédés de l'état de l'art (pas d'évaporation de solvant, pas besoin de support).
- Cinquièmement, le procédé supprime l'étape fastidieuse d'optimisation de la pâte et d'enduction à l'aide de celle-ci. Dans les procédés de l'état de l'art, les pâtes d'électrodes doivent être optimisées du point de vue de leurs propriétés rhéologiques pour obtenir une bonne surface d'interaction, pour obtenir un calandrage à une porosité souhaitée. Une telle optimisation doit être effectuée pour chaque type différent de matériau actif, de composants d'électrode et de milieu de procédé (solvants aqueux ou organiques). De plus, les contraintes capillaires différentielles dans les électrodes doivent être absorbées lors de l'étape de séchage afin de minimiser les fissures. La préparation de la pâte est importante et il est nécessaire de contrôler sa viscosité et sa résistance à la sédimentation, qui peuvent toutes deux affecter négativement les propriétés physiques et électrochimiques d'une électrode. La viscosité de la pâte affecte directement le processus d'enduction. Les matériaux qui s'écoulent trop vite ont tendance à se disperser pendant l'enduction, ce qui donne une couche d'enduit qui n'est pas

uniforme, tandis que les matériaux trop visqueux prendront plus de temps pour l'enduction, pour sécher et peuvent réduire l'efficacité à pression sous vide.

La viscosité d'une pâte dépend du rapport entre la matière solide et le solvant. Dans un souci de protection de l'environnement, il est important de maximiser la teneur en solides et de réduire la teneur en solvant. Il existe deux méthodes pour préparer les pâtes ; 1) en utilisant un solvant organique tel que la N-méthyl-2-pyrrolidone (NMP), qui est un produit chimique dangereux et 2) en utilisant de l'eau comme solvant, ce qui nécessite des efforts intenses de réglage du pH des pâtes pour la stabilité des matériaux d'électrode. La viscosité de la pâte peut également être ajustée en faisant varier la température. Dans cette invention, le solvant dans le milieu de mélange est l'électrolyte et, par conséquent, il n'est pas nécessaire d'optimiser la viscosité de la pâte, les valeurs du pH ou la température car le procédé peut être effectué à température ambiante dû fait qu'il n'y ait pas de solvant organique

Il est possible d'ajouter un additif à l'électrolyte de sorte à encore améliorer la capacité de la batterie.

De plus, la préparation d'une batterie à haute densité énergétique comprenant une électrode selon l'invention est avantageuse au niveau industriel du fait que l'électrolyte est déjà dans l'électrode ; on s'affranchit donc de l'étape d'ajout de l'électrolyte après l'assemblage de la batterie.

Sur la base des avantages décrits ci-dessus, le procédé est assez polyvalent et peut être facilement mis en œuvre au niveau industriel.

DESCRIPTION DÉTAILLÉE DE L'INVENTION

Un premier objet de l'invention concerne un procédé de préparation d'une électrode à charge massique élevée remplie d'électrolyte pour batterie à haute densité énergétique comprenant deux collecteurs de courant séparés par une composition d'électrolyte, un séparateur et soit :

- (i) deux électrodes (une anode, une cathode) physiquement et électriquement en contact avec lesdits deux collecteurs de courant ; soit
- (ii) une cathode en contact uniquement avec un collecteur de courant, le second collecteur de courant étant en contact avec ledit séparateur ;
- (iii) ledit procédé comprenant les étapes consistant à :
 - a) préparer un mélange A comprenant ledit électrolyte en mélangeant un sel métallique avec un solvant ;

- b) mélanger ledit mélange A avec un matériau actif pour obtenir une pâte ;
un liant étant ajouté à l'une des étapes a) ou b)
c) former ladite électrode avec une épaisseur prédéterminée.

5 La batterie présente une densité énergétique élevée notamment du fait de la nature de l'électrode qui est remplie (ou imprégnée, ce qui est équivalent au sens de l'invention) d'électrolyte, comme décrit précédemment.

Dans un mode de réalisation préféré, le sel métallique comprend (i) un cation choisi parmi le lithium,
10 le sodium, le potassium, le calcium, le magnésium et le zinc, et (ii) un anion choisi parmi l'hexafluorophosphate (PF₆), le tétrafluoroborate (BF₄), le bis(trifluorométhanesulfonyl)imide (TFSI), le bis(fluorosulfonyl)imide (FSI), le dicyanamide (DCA), le 4,5-dicyano-2-(trifluorométhyl)imidazolidine (TDI), le fluorosulfonyl-(trifluorométhanesulfonyl)imide (FTFSI), le (difluorométhanesulfonyl)(trifluorométhanesulfonyl)imide (DFTFSI), le bis(oxalato)borate (BOB), le
15 difluoro(oxalato)borate (DFOB).

Généralement, les batteries Li-ion selon l'invention peuvent fournir des densités d'énergie de 100 à 265 Wh/kg ou de 250 à 670 Wh/l. La batterie sodium-ion selon l'invention peut fournir environ 90 Wh/kg ou environ 270 Wh/l.

20 Le procédé comprend une étape a) de préparation d'un électrolyte par mélange d'un sel métallique, tel qu'un sel contenant du Li ou du Na, avec un solvant et éventuellement un liant pour obtenir un mélange A.

Tel qu'utilisé dans les présentes, « électrolyte » ou « composition d'électrolyte » désigne le mélange
25 du sel métallique et du solvant.

Dans un mode de réalisation préféré, le solvant est choisi parmi un solvant organique aprotique, un solvant organique protique ou un mélange de ceux-ci. Le solvant aprotique peut être choisi parmi un liquide ionique, le carbonate de propylène, le glyme, un sel concentré dans des systèmes aqueux en solution.

30 Dans un mode de réalisation préféré, le solvant est un liquide ionique.

Tel qu'utilisé dans la présente invention, « liquide ionique » (LI) désigne un sel fondu à une température inférieure à 100 °C.

Lorsque le solvant est un liquide ionique, il comprend (i) un cation choisi parmi l'alkylimidazolium, ou à base d'alkylpyrrolidinium, de morpholinium, de pyridinium, de pipéridinium, de phosphonium, d'ammonium et (ii) un anion choisi parmi l'hexafluorophosphate (PF₆), le tétrafluoroborate (BF₄), le bis(trifluorométhanesulfonyl)imide (TFSI), le bis(fluorosulfonyl)imide (FSI), le dicyanamide (DCA), le
5 4,5-dicyano-2-(trifluorométhyl)imidazolid (TDI), le fluorosulfonyl-(trifluorométhanesulfonyl)imide (FTFSI), le (difluorométhanesulfonyl)(trifluorométhanesulfonyl)imide (DFTFSI), le bis(oxalato)borate (BOB), le difluoro(oxalato)borate (DFOB).

Dans un mode de réalisation préféré, les liquides ioniques choisis sont de haute qualité [pureté 99,9 % ;
10 H₂O ≤ 5 ppm ; halogénures ≤ 1 ppm ; lithium, sodium et potassium ≤ 10 ppm ; composés organiques azotés ≤ 10 ppm ; test de couleur 20-10 Hazen].

Le liant peut être choisi parmi le copolymère de latex styrène butadiène (SBR), le polyacrylonitrile (PAN), le polyfluorure de vinylidène (PVDF), le poly(fluorure de vinylidène-co-hexafluoropropylène
15 (PVdF-HFP), le polyfluorure de vinylidène-co-trichloréthylène, le polyméthacrylate de méthyle (PMMA), la polyvinylpyrrolidone, l'acétate de polyvinyle, le polyéthylène-co-acétate de vinyle, l'oxyde de polyéthylène, l'acétate de cellulose, l'acétate butyrate de cellulose, l'acétate propionate de cellulose, le cyanoéthyl pullulane, l'alcool cyanoéthyl polyvinyle, la cyanoéthyl cellulose, le cyanoéthyl saccharose, le pullulane et la carboxyméthyl cellulose (CMC), le polytétrafluoroéthylène
20 (PTFE) ou une combinaison d'au moins deux d'entre eux, ainsi que parmi les polymères et leurs dérivés et/ou composites tels que les composites polyaniline (PANI), poly(3,4-éthylènedioxythiophène) polystyrène sulfonate (PEDOT:PSS), les composites polymères polyaniline-polyacrylique (PANI:PAA) contenant un polymère conducteur/carboxyle, la polypyrrole-carboxyméthylcellulose PPy/CMC, un polymère à base d'hydrogel tel que (l'acide 2-acrylamido-2-méthyl-1-propanesulfonique-co-
25 acrylonitrile) (PAMPS), un polymère liquide ionique.

Des exemples de polymères liquides ioniques utilisables en tant que liants sont des composés formés de poly(diallyldiméthylammonium) avec un anion choisi parmi l'hexafluorophosphate (PF₆), le tétrafluoroborate (BF₄), le bis(trifluorométhanesulfonyl)imide (TFSI), le bis(fluorosulfonyl)imide (FSI), le dicyanamide (DCA), le 4,5-dicyano-2-(trifluorométhyl)imidazolid (TDI), le fluorosulfonyl-
30 (trifluorométhanesulfonyl)imide (FTFSI) et le (difluorométhanesulfonyl)(trifluorométhanesulfonyl)imide (DFTFSI), le bis(oxalato)borate (BOB), le difluoro(oxalato)borate (DFOB).

Le procédé comprend une étape b) consistant à mélanger le mélange A obtenu à l'étape a) avec un matériau actif pour obtenir une pâte qui est le matériau de l'électrode, c'est-à-dire une électrode remplie d'électrolyte.

De plus, un liant est ajouté à l'étape a) ou à l'étape b), indifféremment.

5

Dans la batterie selon l'invention, l'électrode remplie d'électrolyte peut être la cathode ou l'anode, ou les deux. L'électrolyte peut être différent ou identique à la fois dans la cathode et dans l'anode qui doivent être utilisées dans la même cellule de batterie.

10 Lorsque la cathode est une électrode selon l'invention, le matériau actif pour ladite cathode est un matériau contenant :

a. pour une batterie Li-ion : un composé intercalant du lithium, choisi parmi le phosphate de lithium-fer, (LiFePO_4), l'oxyde de lithium-nickel-manganèse-cobalt, ($\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$), l'oxyde de lithium-nickel-manganèse-cobalt dopé, ($\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$), l'oxyde de lithium-cobalt (LiCoO_2), l'oxyde de lithium-cobalt dopé, l'oxyde de lithium-nickel (LiNiO_2), l'oxyde de lithium-nickel dopé, l'oxyde de lithium-manganèse (LiMn_2O_4), l'oxyde de lithium-manganèse dopé, l'oxyde de lithium-vanadium, l'oxyde de lithium-vanadium dopé, des oxydes de lithium et de métaux mixtes (LMNO), des oxydes de lithium et de métaux de transition mixtes, des oxydes de lithium et de métaux de transition mixtes dopés, le phosphate de lithium-vanadium, le phosphate de lithium-manganèse, le phosphate de lithium-cobalt, les phosphates de lithium et de métaux mixtes, les sulfures métalliques et leurs combinaisons.

b. pour des batteries Na-ion et K-ion :

- i un oxyde métallique tel que VO_2 , V_2O_5 , $\text{H}_2\text{V}_3\text{O}_8$, b- MnO_2 ;
- ii le NaMOX en couches tel que $\text{Na}_0.71\text{CoO}_2$, $\text{Na}_0.7\text{MnO}_2$, b- NaMnO_2 , $\text{Na}_{1.1}\text{V}_3\text{O}_{7.9}$,
25 Na_2RuO_3 , $\text{Na}_2/3[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$, $\text{Na}_{0.67}\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$,
 $\text{Na}_{0.66}\text{Li}_{0.18}\text{Mn}_{0.71}\text{Ni}_{0.21}\text{Co}_{0.08}\text{O}^{2+x}$;
- iii des oxydes tunnel 1D tels que $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$, $\text{Na}_{0.66}[\text{Mn}_{0.66}\text{Ti}_{0.34}]\text{O}_2$,
 $\text{Na}_{0.61}[\text{Mn}_{0.27}\text{Fe}_{0.34}\text{Ti}_{0.39}]\text{O}_2$;
- iv des fluorures tels que $\text{FeO}_{0.7}\text{F}_{1.3}$ et NaFeF_3 ;
- 30 v des sulfates tels que $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ et Eldfellite $\text{NaFe}(\text{SO}_4)_2$;
- vi des phosphates NaFePO_4 et FePO_4 ; $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3@\text{C@rGO}$,
 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$, NaVOPO_4 ;
- vii des pyrophosphates tels que $\text{Na}_2\text{CoP}_2\text{O}_7$, $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ et $\text{Na}_{3.12}\text{Fe}_{2.44}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$;
- viii des fluorophosphates tels que NaVPO_4F , $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$, $\text{Na}_3\text{V}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2\text{F@RuO}_2$,
35 $\text{Na}_3(\text{VO}_{1-x}\text{PO}_4)_2\text{F}_{1+2x}$, $\text{Na}_{3.5}\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$;

- ix des phosphates mixtes tels que $\text{Na}_7\text{V}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_4(\text{PO}_4)$, $\text{Na}_3\text{MnPO}_4\text{CO}_3$;
- x des hexacyanométalates tels que MnHCMn PBAs , $\text{Na}_{1.32}\text{Mn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]0.83.3.5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_x\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]0.90.2.9\text{H}_2\text{O}$;
- xi des cathodes sans métal critique telles que $\text{Na}_2\text{C}_6\text{O}_6$, $\text{Na}_6\text{C}_6\text{O}_6$, SSDC, $\text{C}_6\text{Cl}_4\text{O}_2/\text{CMK}$, PTCDA-PI, les poly(anthraquinonyl imide)s et le graphite fonctionnalisé ;
- xii les analogues de blanc de Prusse
- c. pour des batteries Zn-ion et Mg-ion :
 - i des oxydes de métaux de transition, MxV_2O_5 (M= Na, Ca, Zn, Mg, Ag, Li...) ;
 - ii un vanadate ;
 - 10 iii des composés à base de vanadium en couches et de type tunnel ;
 - iv des matériaux polyanioniques analogues au bleu de Prusse ;
 - v des disulfures métalliques,
 - vi des composés de type NASICON
 - vii $\text{AxMMO}(\text{XO}_4)_3$ (A: Li, Na, Mg, Zn, etc.; M: Mn, Ti, Fe, etc.; X: P, Si, S, etc.) ;
 - 15 viii des matières organiques telles que les quinones
- d. pour une batterie Mg-ion : du sulfure/sélénure en couches
- e. pour une batterie Ca-ion :
 - i des structures de tunnel 3D telles que le spinelle CaMn_2O_4 ,
 - ii des phases chevrales telles que CaMo_6X_8 (X = S, Se, Te),
 - 20 iii des oxydes de métaux de transition en couches, et
 - iv des analogues du bleu de Prusse.
 - v Des analogues de blanc de Prusse

Lorsque l'anode est une électrode selon l'invention, le matériau actif pour ladite anode est choisi parmi

- 25 a. pour une batterie Li-ion :
 - i un oxyde composite de titane contenant du lithium (LTO) ;
 - ii des métaux (Me) tels que Si, Sn, Li, Zn, Mg, Cd, Ce, Ni et Fe ;
 - iii le graphite, le graphène, y compris les particules de graphite naturel, de graphite artificiel, de microbilles de méso-carbone (MCMB) et de carbone (y compris le carbone mou, le carbone dur, les nanofibres de carbone et les nanotubes de carbone ;
 - 30 iv le silicium (Si), des composites silicium/graphite, des combinaisons de silicium de germanium (Ge), l'étain (Sn), le plomb (Pb), l'antimoine (Sb), le bismuth (Bi), le zinc (Zn), l'aluminium (Al), le nickel (Ni), le cobalt (Co), le manganèse (Mn), le titane (Ti), le fer (Fe) et le cadmium (Cd) ;

- v des alliages ou composés intermétalliques de Si, Ge, Sn, Pb, Sb, Bi, Zn, Al ou Cd avec d'autres éléments, lesdits alliages ou composés étant stœchiométriques ou non stœchiométriques ;
 - vi des oxydes, carbures, nitrures, sulfures, phosphures, séléniures et tellures de Si, Ge, Sn, Pb, Sb, Bi, Zn, Al, Fe, Ni, Co, Ti, Mn ou Cd, et leurs mélanges ou composites ;
 - vii des oxydes (MeOx) des métaux (Me) ;
 - viii et des composites des métaux (Me) avec du carbone ;
 - ix des matériaux MXene, $[M_xC]$ où $x = 2, 3, 4$.
- b. pour des batteries Na-ion et K-ion :
- i des matériaux à base d'oxydes, de sulfures, de séléniures, de phosphures et de MOF et des matériaux à base de carbone.
 - ii les matériaux à base de carbone comprennent le graphite expansé, le graphite expansé dopé N, le noir de carbone, le carbone amorphe, les microsphères de carbone, le carbone dur, le carbone mou méso-puissant, les nanotubes de carbone, les nanofeuillets de graphène, les CNT dopés à l'azote, la mousse de graphène dopée N, les nanofibres poreuses dopées N, le carbone microporeux et le carbone poreux en forme de cube.
 - iii les oxydes comprennent les nanofleurs de MnO_2 , les nanofeuillets de NiO, le SnO poreux, les nanotubes de SnO_2 poreux, le Fe_3O_4 -C 3D poreux, le CuO-RGO poreux, les MnO-CNT dopés à l'azote ultrapetits, les micro-fleurs de CuS, SnS_2 -RGO, Co_3S_4 -PANI, ZnS-RGO, NiS-RGO, Co_3S_4 -PANI, MoS_2 -C, les nanofeuillets de WS_2 -carbone conducteur dopé à l'azote, les nanotiges de Sb_3Se_3 -RGO, le $MoSe_2$ -fibre de carbone, les nanostructures de Sn_4P_3 à coquilles multiples, les nanosphères de Sn_4P_3 -C, Se_4P_4 , les nanoparticules de CoP, les matrices de nanotiges FeP sur du tissu de carbone, MoP-C, CUP_2 -C, le graphène NiO/Ni creux, le CoSe/C structuré en coquille-jaune dopé à l'azote
 - iv le métal de Na
- c. pour des batteries Mg-ion et Zn-ion : le graphite, le graphite polynanocristallin, le graphite expansé, le carbone dur/noir de carbone, le carbone composite dur-mou, les microsphères de carbone dur, le carbone actionné, le graphène dopé F à quelques couches, la microsphère de carbone dopé à l'azote, le carbone dopé N hiérarchiquement poreux, le graphène à double dopage au phosphore et à l'oxygène, la nanofibre de carbone dopée à l'azote et à l'oxygène, le carbone dur dérivé du caoutchouc de pneu, le papier de nanofibre de carbone poreux, le carbone mou polycristallin, les nanofibres de carbone naturelles dopées à l'azote, le carbone dur à double dopage à l'azote/l'oxygène, $K_2Ti_4O_9$ et $K_2Ti_4O_9$.
- d. pour des batteries Zn-ion :
- i le métal de zinc, des alliages de zinc

- ii le graphite et des matériaux carbonés
- e. pour une batterie Ca-ion :
 - i des alliages calcium-métal
 - ii le métal d'étain
 - 5 iii le graphite et des matériaux carbonés

Dans un mode de réalisation particulier de l'invention, un matériau conducteur est mélangé au mélange A et au matériau actif à l'étape b) du procédé.

- 10 Dans un mode de réalisation avantageux de l'invention, l'électrolyte comprend un additif, par exemple du LiTfO. Cet additif améliore la capacité de la batterie.

- Le matériau conducteur peut être choisi parmi le noir de carbone constitué de noir d'acétylène, de noir de carbone, de noir de ketjen, de noir au tunnel, de noir de fourneau, de noir de lampe ou de noir thermique ; le graphite, tel que le graphite naturel ou le graphite artificiel et un mélange de ceux-ci, 15 ou une combinaison d'au moins deux d'entre eux ; un matériau conducteur comprenant des fibres conductrices, telles que des fibres de carbone ou des fibres métalliques ; une poudre métallique, telle qu'une poudre de fluorocarbène, d'aluminium ou de nickel ; des filaments monocristallins métalliques conducteurs, tels que l'oxyde de zinc ou le titanate de potassium ; le dioxyde de titane ; un dérivé de 20 polyphénylène.

La pâte obtenue à l'étape b) est ensuite traitée mécaniquement pour former l'électrode.

- Le procédé de formation de l'électrode à l'étape c) peut être choisi parmi toutes les techniques 25 connues de l'homme du métier. De préférence, il est choisi parmi la technique de laminage de pâte, la technique d'impression 3D de pâte, une technique d'extrusion et une technique de broyage par jet. La formation de l'électrode peut également comprendre une étape de séchage de la pâte. Celle-ci peut être effectuée soit par séchage direct (en étuve ou étuve à vide à 80 °C) soit en réalisant la production de l'électrode dans une pièce sèche avec une humidité relative inférieure à 0,5 % ; une telle condition 30 peut être obtenue par exemple dans une pièce anhydre ou dans une atmosphère d'argon. Dans une atmosphère d'argon, la teneur en eau est généralement inférieure à 5 ppm et la teneur en oxygène est généralement inférieure à 1 ppm.

Dans un mode de réalisation préféré, le pourcentage massique d'électrolyte : matériau d'électrode sec est compris dans un ratio [15 : 85] et de préférence dans un ratio [30 : 75], ou de manière encore davantage préférée dans un ratio [40 : 60]. L'optimisation de ce rapport permet d'optimiser la capacité de la batterie et d'obtenir une pâte mécaniquement stable. À titre d'exemple, pour 100 g d'électrode
5 remplie d'électrolyte, l'électrode comprend 15 g d'électrolyte et 85 g de matériau d'électrode sec (LFP+C65+PTFE). L'optimisation de ce rapport peut être basée sur l'absorption d'électrolyte dans le matériau d'électrode pendant le procédé pour obtenir une électrode mécaniquement stable remplie d'électrolyte sans excès d'électrolyte. Un autre procédé d'optimisation comprend la mesure de la
résistance de série et les performances électrochimiques.

10

La préparation des électrodes selon l'invention permet d'améliorer la charge surfacique des électrodes, les densités d'énergie et la sécurité des batteries par exemple pour l'automobile, l'aéronautique, l'espace, les outils portables, les robots. La batterie comprenant les électrodes préparées par le procédé de l'invention peut également être appliquée pour les capteurs sensoriels à
15 base de gel ionique (capteurs de pression/déformation, transistors électriques double couche, etc.), les écrans flexibles et les actionneurs souples, les dispositifs portables, en fonction du choix de la nature du solvant et du matériau actif.

Un deuxième objet de l'invention concerne un appareil de mise en œuvre du procédé tel que défini
20 précédemment.

Ledit appareil destiné à fabriquer une électrode selon l'invention comprend :

- des moyens pour fabriquer une pâte résultant du mélange d'un sel métallique, d'un solvant, d'un liant et d'un matériau actif à température ambiante,
- des moyens pour former ladite électrode à partir du traitement mécanique de ladite
25 pâte,

et il est caractérisé en ce que les pièces métalliques susceptibles d'être en contact avec l'électrolyte sont protégées par un revêtement anti-corrosion.

En effet, il est à noter que l'électrolyte peut être corrosif et qu'il est alors nécessaire d'appliquer une
30 couche protectrice pour éviter d'endommager l'appareil. Ce traitement de surface peut consister en un revêtement métallique à l'aide de métaux présentant des propriétés de résistance à la corrosion, (par exemple le Tantale, l'Aluminium ou le Cuivre) ou en appliquant un revêtement de type polymère.

Un troisième objet de l'invention concerne une électrode à charge massive élevée remplie d'électrolyte pour une batterie à haute densité énergétique obtenue par le procédé défini précédemment.

5 Un quatrième objet de l'invention concerne une batterie à haute densité énergétique comprenant au moins une électrode remplie d'électrolyte préparée conformément au procédé précédemment décrit, un séparateur et deux collecteurs de courant, dans lequel :

- (i) lorsque ladite batterie comprend deux électrodes, lesdits collecteurs de courant sont reliés respectivement auxdites électrodes (cathode, anode), et lesdites électrodes sont constituées de :
- 10 a. une électrode anodique préparée conformément au procédé tel que défini précédemment, et une électrode cathodique, ou
- b. une électrode cathodique préparée conformément au procédé tel que défini précédemment, et une électrode anodique, ou
- 15 c. une électrode cathodique et une électrode anodique toutes deux préparées conformément au procédé tel que défini précédemment, ou
- (ii) lorsque ladite batterie comprend une électrode cathodique uniquement, lesdits collecteurs de courant sont reliés respectivement à ladite cathode et au séparateur, et ladite électrode cathodique est préparée conformément au procédé tel que défini
- 20 précédemment.

Une telle batterie peut ainsi comprendre à la fois une cathode remplie d'électrolyte et une anode remplie d'électrolyte préparée conformément au procédé selon l'invention, ou une cathode remplie d'électrolyte préparée conformément au procédé selon l'invention et une anode, ou une anode remplie d'électrolyte préparée conformément au procédé selon l'invention et une cathode, ou

25 seulement une cathode remplie d'électrolyte préparée conformément au procédé selon l'invention (batterie sans anode). L'électrode qui n'est pas préparée conformément au procédé selon l'invention peut être de type commercial ou non.

30 Les séparateurs peuvent être constitués :

- d'une membrane polymère microporeuse qui est une polyoléfine semi-cristalline telle que le polyéthylène (PE), le polypropylène (PP), le polyéthylène à haute densité (HDPE), PE-PP, PS-PP, les mélanges polyéthylène téréphtalate-polypropylène (PET-PP), le poly(fluorure de vinylidène (PVDF), le polyacrylonitrile (PAN) ; de polyoxyméthylène, de poly(4-méthyl-1-pentène) ; de tapis de tissu non

- tissé tel que la cellulose, la polyoléfine, la polyamide, le polytétrafluoroéthylène (PTFE), le poly(fluorure de vinylidène-co-hexafluoropropylène (PVDF-HFP), le polychlorure de vinyle (PVC), le polyester. D'autres types de polymères sont des matériaux à base de polyoléfine tels que, et leurs mélanges tels que le polyéthylène-polypropylène. De polymères greffés tels que des séparateurs de polyéthylène greffés au siloxane, microporeux greffés au poly(méthylmétacrylate) ; de toiles de nanofibres en polyfluorure de vinylidène (PVDF), séparateur modifié par la polytriphénylamine (PTPAN). D'électrolytes polymères tels que des électrolytes polymères liquides ioniques.
- Des exemples de tels polymères liquides ioniques sont des composés formés d poly(diallyldiméthylammonium) avec un anion choisi parmi l'hexafluorophosphate (PF₆), le tétrafluoroborate (BF₄), le bis(trifluorométhanesulfonyl)imide (TFSI), le bis(fluorosulfonyl)imide (FSI), le dicyanamide (DCA), le 4,5-dicyano-2-(trifluorométhyl)imidazolid (TDI), le fluorosulfonyl-(trifluorométhanesulfonyl)imide (FTFSI) et le (difluorométhanesulfonyl)(trifluorométhanesulfonyl)imide (DFTFSI), le bis(oxalato)borate (BOB), le difluoro(oxalato)borate (DFOB).
- 15 - De polymères liquides ioniques avec en outre des liquides ioniques (ou sans), électrolytes polymères/copolymères mélangés à de l'oxyde de polyéthylène (PEO), à toute autre combinaison d'électrolytes polymères et liquides ioniques ou à une combinaison de liquides ioniques et de polymère liquide ionique.
- De liquide ionique polymérisable ;
- 20 - De séparateur composite inorganique tel que les poudres d'oxyde métallique (TiO₂, ZrO₂, LiAlO₂, Al₂O₃, MgO, CaCO₃) dans une matrice polymère (PVDF-HFP, PTFE), AlO (OH)/alcool polyvinylique (PVA) sur PET ; séparateurs céramiques tels que l'alumine ou des particules céramiques mélangées avec des polymères ou une combinaison de polymères et/ou de liquides ioniques ; polymère revêtu en surface tel qu'un film polymère de type gel (PEO, PVDF-HFP) sur des membranes microporeuses ;
- 25 imprégnation d'un électrolyte polymère en gel tel qu'un électrolyte à base de liquide ionique dans des membranes microporeuses ; fibres de verre ; séparateurs en verre conducteur. Les séparateurs peuvent également comprendre des électrolytes à l'état solide tels que des électrolytes céramiques solides et des électrolytes polymères solides.
- 30 Le collecteur de courant fonctionne comme conducteur électrique entre l'électrode et les circuits externes ainsi que comme support pour l'enduction des matériaux d'électrode. Dans ce cas, l'électrode remplie d'électrolyte est mécaniquement stable même sans le collecteur de courant. Les collecteurs de courant peuvent présenter différentes textures telles que la maille, la mousse, le film, la micro-grille, peuvent être poreux, avoir des formes variées, être bidimensionnels, tridimensionnels. Les
- 35 couches poreuses électriquement conductrices peuvent être choisies parmi la mousse métallique, la

toile ou l'écran métallique, la structure à base de tôle perforée, le tapis de fibres métalliques, le tapis de nanofils métalliques, le tapis de nanofibres polymère conducteur, la mousse polymère conductrice, la mousse de fibres conductrices revêtues de polymère, la mousse de carbone, la mousse de graphite, l'aérogel de carbone, le gel de xérox de carbone, la mousse de graphène, la mousse d'oxyde de graphène, la mousse d'oxyde de graphène réduit, la mousse de fibre de carbone, la mousse de fibre de graphite, la mousse de graphite exfoliée, ou leur combinaison ; le collecteur de courant peut également comprendre un quelconque élément parmi l'acier inoxydable ; l'aluminium ; le nickel ; le titane ; le platine, le cuivre ; une surface en acier inoxydable traitée avec du carbone, du nickel, du titane ou de l'argent ; et un alliage aluminium-cadmium, ou une combinaison d'au moins deux d'entre eux.

BRÈVE DESCRIPTION DES FIGURES

Figure 1 : Représentation des étapes a et b du procédé de préparation de la pâte pour le matériau d'électrode rempli d'électrolyte.

Figure 2 : Représentation de l'étape c du procédé de préparation de la pâte à une épaisseur souhaitée de l'électrode remplie d'électrolyte.

Figure 3 : Vue schématique du procédé de préparation d'une électrode remplie d'électrolyte selon l'invention.

Figure 4 : Représentation des différentes couches d'une pile bouton : (1) représente le collecteur de courant (1A) et la cathode remplie d'électrolyte (1B) et (2) représente le collecteur de courant (2A) et l'anode remplie d'électrolyte (2B) ; A représente les collecteurs de courant et B représente les électrodes remplies d'électrolyte. (3) représente le séparateur.

Figure 5 : Graphique montrant les profils de charge/décharge de la demi-pile (LFP//Li métal) à un taux C de 0,05 C de 2,5 V à 4,0 V par rapport à Li^+/Li à 40°C. La cathode LFP remplie d'électrolyte a été préparée en utilisant le procédé de cette invention.

Figure 6 : Graphique montrant les profils de charge/décharge de deux piles (LMNO//Graphite) à un taux C de C/20 (0,05 C) de 2,0 V à 5,0 V par rapport à Li^+/Li à 20°C. Les cathodes LMNO d'épaisseurs

107 μm et 173 μm remplies d'électrolyte ont été préparées en utilisant le procédé de cette invention et l'anode est commerciale.

Figure 7 : Graphique montrant les profils de charge/décharge de la pile (LMNO//Graphite) à des taux
5 C de C/20 (0,05 C) et C/10 (0,1 C) de 2,0 V à 5,0 V par rapport à Li^+/Li à 20°C. La cathode LMNO d'une épaisseur de 132 μm remplie d'électrolyte a été préparée en utilisant le procédé de cette invention et l'anode est commerciale

Figure 8 : Graphique montrant les profils de charge/décharge de la pile (LMNO//Graphite) à des taux
10 C de C/20 (0,05 C) et C/10 (0,1 C) de 2,0 V à 5,0 V par rapport à Li^+/Li à 20°C. La cathode LMNO d'une épaisseur de 179 μm remplie d'électrolyte a été préparée en utilisant le procédé de cette invention et l'anode est commerciale

Figure 9 : Graphique montrant les profils de charge/décharge de la pile (LMNO//Graphite) à un taux C
15 de C/20 (0,05 C) de 2,0 V à 5,0 V par rapport à Li^+/Li à 20°C. La cathode LMNO remplie d'électrolyte a été préparée en utilisant le procédé de cette invention et l'anode est commerciale.

Figure 10 : Graphique montrant les profils de charge/décharge de deux piles (LMNO//Graphite) à un
20 taux C de C/20 (0,05 C) de 2,0 V à 5,0 V par rapport à Li^+/Li à 20°C. Les cathodes LMNO remplies avec deux électrolytes différents ont été préparées en utilisant le procédé de cette invention. Les anodes sont commerciales.

Figure 11 : Spectroscopie d'impédance de 1MHz à 10mHz à 20°C pour (A) avec une cathode en LMNO
25 préparée par le procédé de l'état de l'art et (B) avec cathode préparée par le procédé de cette invention avant et après cyclage. Les anodes sont commerciales.

Figure 12 : Graphique montrant les profils de charge/décharge de deux piles (LMNO//Graphite) à des
30 taux C de C/20 (0,05 C) et C/10 (0,1C) de 2,0 V à 5,0 V par rapport à Li^+/Li à 20°C. L'une des cathodes LMNO remplies d'électrolyte a été préparée en utilisant le procédé de cette invention, la seconde a été préparée selon le procédé de l'état de l'art.

Figure 13 : Graphique montrant les profils de charge/décharge d'une demi-pile (NMC811//LiM) à des
taux C de C/20 (0,05 C) et C/10 (0,1 C) de 3,0 V à 4,2 V par rapport à Li^+/Li à 20°C. La cathode a été préparée par le procédé de l'invention.

Figure 14 : Graphique montrant les profils de charge/décharge de demi-piles (Graphite//LiM) cyclées à C/20 (0,05 C) de 0,01 V à 1 V par rapport à Li^+/Li , à 20°C. Les anodes d'épaisseurs 49,5µm et 96,5µm remplies d'électrolyte ont été préparées en utilisant le procédé de cette invention.

- 5 **Figure 15 :** Graphique montrant les profils de charge/décharge de demi-piles (Silicium-Graphite//LiM) à un taux C de C/20 (0,05 C) de 0,01 V à 1 V par rapport à Li^+/Li . Les anodes d'épaisseurs 67,5µm et 79,5µm remplies d'électrolyte ont été préparées en utilisant le procédé de cette invention.

- 10 **Figure 16 :** Graphique comparant les efficacités coulombiques obtenues pour différents matériaux d'électrode formulés selon le procédé selon l'invention et selon le procédé de l'état de l'art.

EXEMPLES

15 **EXEMPLE 1 : Préparation d'une électrode remplie d'électrolyte**

- En référence aux figures 1 et 3, une première étape I consiste à verser à température ambiante un électrolyte avec une formulation liquide/de gel (2), un liant (4), un matériau actif d'électrode et un matériau conducteur (5) dans un récipient (1) équipé d'une lame de pétrissage mécanique (3). Cette
- 20 lame (3) assure (étape II) le mélange et le pétrissage des composants versés dans le récipient (1), sans solvant à Composant Organique Volatil (COV). Le produit obtenu à l'issue de cette étape II mise en œuvre à température ambiante est une pâte de carbone (6).

- En référence aux figures 2 et 3, la pâte de carbone (6) est traitée (étape III) à température ambiante
- 25 dans une machine de calandrage (10) comprenant trois rouleaux (7), (8), (9), de manière à réaliser un ruban de pâte (11) constituant (étape IV) une combinaison d'une électrode et d'un électrolyte. Un procédé pratique de traitement d'électrodes qui prend en compte l'optimisation du rapport électrolyte/électrode pour garantir que le dispositif est rempli de matériaux pleinement exploités en termes de capacité de matériau actif, pour augmenter efficacement la densité d'énergie du dispositif
- 30 à différentes épaisseurs, sans excès supplémentaire de matériaux ni d'électrolyte qui ne contribuent pas au stockage de charge.

Le processus d'optimisation commence par la détermination de la masse d'électrolyte requise pour une masse d'électrode connue. Il consiste à déterminer une quantité minimale d'électrolyte pour

obtenir une pâte mécaniquement stable suivie d'une optimisation supplémentaire basée sur les performances physiques et électrochimiques.

Les étapes de préparation des électrodes comprennent :

- 5 - l'introduction d'une quantité définie de liant dispersé dans l'électrolyte,
- l'introduction d'un pourcentage massique optimisé d'électrolyte par rapport au matériau actif et au matériau conducteur,
- le pliage et/ou le malaxage du matériau d'électrode avec un électrolyte (par exemple, un mélangeur),
- le travail de la pâte en une pâte prête à être utilisée comme matériau d'électrode contenant
- 10 l'électrolyte,
- le séchage du matériau d'électrode imprégné d'électrolyte à température élevée (60 - 100 °C) sous vide. La température dépendra strictement du type d'électrolyte, de ses composants en termes de stabilité thermique. Le séchage ne sera pas nécessaire si ce procédé est effectué dans une pièce sèche avec une humidité relative inférieure à 0,5 %.
- 15 Les électrodes sont découpées en disques (1B et 2B) et elles sont déposées sur les collecteurs de courants (1A et 2A), assemblées dans une pile bouton (Figure 4) avec un séparateur (3) entre la cathode (1B) et l'anode (2B).

- L'électrode est alors prête à être utilisée dans une batterie. Les conditions de production nécessitent
- 20 une pièce sèche et une utilisation pour application, ou un environnement d'argon avec une teneur en eau inférieure à 5 ppm et une teneur en oxygène inférieure à 1 ppm, ou doivent comprendre une étape de séchage.

- NB : Les données relatives aux électrodes sont ensuite mesurées sans tenir compte de l'épaisseur du
- 25 collecteur de courant.

EXEMPLE 2 : Préparation de la pile bouton

- Les demi-piles bouton et piles bouton complètes à base de lithium (CR2032) sont assemblées dans une
- 30 boîte à gants sous atmosphère d'argon inférieure à 1 ppm de O₂ et de H₂O. Les électrodes ont été fabriquées en mélangeant et en pétrissant des matériaux actifs en poudre, des liquides ioniques ou des formulations à base de liquide ionique contenant du sel de lithium ou du sel de sodium comme électrolyte (moins de 5 ppm d'eau de SOLVIONIC SA) et du polytétrafluoroéthylène (Fuel Cell Earth, Massachusetts) comme liant à température ambiante. Les électrodes remplies de liquide ionique
- 35 (cathodes et anodes) sont découpées en disques de 13 mm de diamètre, d'épaisseur optimisée

comprise entre 10 et 1000 μm , de préférence entre 30 μm et 1 000 μm , de préférence entre 100 et 1000 μm , de préférence entre 200 et 700 μm , de manière encore plus préférée entre 100 et 500 μm ou entre 30 et 700 μm , et de manière tout à fait préférée entre 10 et 500 μm , et stratifiées ou calandrées sur des collecteurs de courant (aluminium et cuivre).

5

Les électrodes ont été séparées par un séparateur de 25 à 180 μm qui peut être fait de différents matériaux. Les piles bouton ont ensuite été scellées par un instrument de sertissage de pile bouton avant les caractérisations électrochimiques.

- 10 Une spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS), des mesures de cyclage galvanostatique ont été effectuées à l'aide d'un potentiostat VMP3 (BioLogic) et d'un cycleur de batterie multicanal informatisé (Arbin Inc). L'EIS a été réalisée sur des cellules à deux électrodes à une polarisation CC de 0 V en appliquant une onde sinusoïdale RMS d'environ 5 mV à des fréquences d'environ 80 kHz à environ 10 mHz. Le cyclage galvanostatique est obtenu en chargeant et en déchargeant les cellules à
- 15 différents courants constants aux tensions de coupure maximale et minimale propres aux différents matériaux actifs.

EXEMPLE 3 : Préparation d'une cathode remplie d'électrolyte

- 20 47,02 % en poids de LiFePO_4 + C65 + PTFE (polytétrafluoroéthylène) respectivement comme matériau actif, matériau conducteur et liant 52,98 % en poids de LiTFSI : PYR14FSI (rapport 1:9 mol) comme électrolyte

Collecteur de courant en aluminium = 25 μm

- 25 0,1 g de PTFE est tout d'abord ajouté à 1,127 g d'électrolyte [LiTFSI : PYR14FSI (1:9 mol)], le mélange est ensuite ajouté au mélange pulvérulent de 0,80 g de LiFePO_4 et de 0,1 g de C65. Le mélange résultant est ensuite malaxé et une électrode mécaniquement stable remplie d'électrolyte est formée.

- Le matériau de cathode rempli d'électrolyte est calandré à l'aide d'une machine de calandrage à
- 30 différentes épaisseurs contrôlées successives (ex : 400 μm -300 μm -250 μm -200 μm ...) entre deux feuilles d'aluminium de 30 μm chacune pour obtenir le grammage souhaité. Pour chaque épaisseur, des disques d'électrodes de 13mm sont découpées puis déposées sur le collecteur de courant. Une cathode est formée.

Cette cathode pèse 40,75 mg avec une charge LiFePO_4 de 15,33 mg. Le pourcentage en poids de l'électrolyte par rapport au matériau de cathode est de 52,98 %.

EXEMPLE 4 : Comparaison des capacités de deux batteries comprenant des électrodes d'épaisseur différente

Le tableau 1 et la Figure 5 illustrent les caractéristiques de deux batteries contenant des électrodes préparées conformément au procédé selon l'invention. Cet exemple montre que la capacité surfacique de la batterie s'améliore à mesure que l'épaisseur de l'électrode augmente. Les batteries ont été préparées selon l'Exemple 3.

Epaisseur d'électrode (μm)	Masse de matière active (mg)	Capacité de décharge (mAh/g)	Capacité surfacique (mAh/cm ²)	Efficacité coulombique (%)
126	13,83	156,84	1,63	96,22
140	15,33	159,91	1,85	97,00

Tableau 1 : Caractéristiques des demi-piles avec une électrode remplie d'électrolyte.

La Figure 5 montre une augmentation de la capacité de décharge de 156,84 mAh/g à 159,91 mAh/g lorsque l'épaisseur de l'électrode augmente de 126 μm à 140 μm . Le ratio de cette augmentation peut être amélioré en optimisant la composition de l'électrolyte ainsi que les conditions de test comme la pression, la température. Dans cet exemple, l'hystérésis de la cellule contenant une électrode plus épaisse (140 μm) est moins importante que la cellule contenant une épaisseur d'électrode plus fine (126 μm). L'hystérésis est importante, elle permet de mesurer l'efficacité de la cellule. Cet exemple montre une diminution et donc une amélioration de l'hystérésis en augmentant l'épaisseur. La diminution de l'hystérésis est bien observée dans les mesures d'efficacité coulombique, elle passe de 96,22 à 97%.

EXEMPLE 5 : Electrode remplie d'électrolyte contenant un liquide ionique en phosphonium dans une cathode de Lithium Nickel Manganese Oxide (LMNO)

61,92 % en poids de LMNO + C65 + PTFE (polytétrafluoroéthylène) respectivement comme matériau actif, matériau conducteur et liant, 38,08 % en poids de 1mol/L LiFSI in P1113FSI comme électrolyte.

Collecteur de courant en aluminium = 19 μm

0,079 g de PTFE est tout d'abord ajouté à 0,616 g d'électrolyte [1mol/L LiFSI dans P1113FSI], le mélange est ensuite ajouté au mélange pulvérulent de 0,842 g de LMNO et de 0,081 g de C65. Le mélange
5 résultant est ensuite malaxé, de l'électrolyte est ajouté pour mouiller l'intégralité des particules (+0,230g) et une électrode mécaniquement stable remplie d'électrolyte est formée.

Le matériau de cathode rempli d'électrolyte est calandré à l'aide d'une machine de calandrage à
10 différentes épaisseurs contrôlées successives (ex : 400 μm -300 μm -250 μm -200 μm ...) entre deux feuilles d'aluminium de 30 μm chacune pour obtenir le grammage souhaité. Pour chaque épaisseur, des disques d'électrodes de 13mm sont découpés puis déposés sur le collecteur de courant. Une cathode est formée.

Réglage calandreuse (μm)	Epaisseur électrode (μm)	Masse électrode (mg)	Masse de matière active (mg)
400	239	70,1	36,47
300	173	52,2	27,18
250	150	44,4	23,10
200	107	29,2	15,19

15 **Tableau 2** : Caractéristiques des électrodes remplies d'électrolyte.

Une des cathodes du Tableau 2 pèse 52,2 mg avec une charge LMNO de 27,18 mg et a une épaisseur de 173 μm . Le pourcentage en poids de l'électrolyte par rapport au matériau de cathode est de
38,08 %.

20

Le tableau 3 regroupe les caractéristiques obtenues pour des batteries Li-ion à 20°C à base de LMNO et comprenant l'électrolyte suivant : 1mol/L LiFSI dans P1113FSI.

Epaisseur d'électrode (μm)	Masse de matière active (mg)	Capacité surfacique (mAh/cm ²)	Capacité de décharge (mAh/g)
107	15,19	0,77	67,45
173	27,18	1,71	83,32

Tableau 3 : Caractéristiques des piles avec une électrode LMNO remplie d'électrolyte et une électrode de graphite commerciale à 0,05C.

- 5 La Figure 6 montre une augmentation de capacité de décharge de 67,45 mAh/g à 83,32 mAh/g avec une augmentation de l'épaisseur d'électrode de 107µm à 173µm avec un taux C à C/20.

EXEMPLE 6 : Electrode Lithium Nickel Manganese Oxide (LMNO) remplie d'électrolyte contenant un liquide ionique et du graphite commercial (anode)

10

61,48 % en poids de LMNO + C65 + PTFE (polytétrafluoroéthylène) respectivement comme matériau actif, matériau conducteur et liant, 38,52 % en poids de 1mol/L LiFSI in PYR13FSI + 0,05mol/L LiTDI comme électrolyte. Collecteur de courant en aluminium = 19 µm

- 15 0,080 g de PTFE est tout d'abord ajouté à 0,627 g d'électrolyte [1mol/L LiFSI dans PYR13FSI+0,05mol/L LiTDI], le mélange est ensuite ajouté au mélange pulvérulent de 0,84 g de LMNO et de 0,081 g de C65. Le mélange résultant est ensuite malaxé et une électrode mécaniquement stable remplie d'électrolyte est formée.

- 20 Le matériau de cathode rempli d'électrolyte est calandré à l'aide d'une machine de calandrage à différentes épaisseurs contrôlées successives (ex :350µm-300µm-200µm...) entre deux feuilles d'aluminium de 30µm chacune pour obtenir le grammage souhaité. Pour chaque épaisseur, des disques d'électrodes de 13mm sont découpés puis déposés sur le collecteur de courant. Une cathode est formée.

25

Réglage calandreuse (µm)	Epaisseur électrode (µm)	Masse électrode (mg)	Masse de matière active (mg)
350	196	58,8	30,37
300	179	52,2	26,96
200	132	41,1	21,23

Tableau 4 : Caractéristiques des électrodes remplies d'électrolyte.

Une des cathodes du Tableau 4 pèse 52,2 mg avec une charge LMNO de 26,96 mg et une épaisseur de 179µm. Le pourcentage en poids de l'électrolyte par rapport au matériau de cathode est de 38,52 %.

Le tableau 5 regroupe les caractéristiques obtenues pour des batteries Li-ion à 20°C à base de LMNO et comprenant l'électrolyte suivant : 1mol/L LiFSI dans PYR13FSI+0,05mol/L LiTfI.

Epaisseur d'électrode (µm)	Masse de matière active (mg)	C-rate	Capacité de charge (mAh/g)	Capacité de décharge (mAh/g)	Efficacité (%)	Capacité surfacique (mAh/cm ²)
132	21,23	0,05C	143,2	134,6	93,98	2,15
		0,1C	135,1	125,0	92,49	2,00
179	26,96	0,05C	134,1	128,4	95,75	2,60
		0,1C	134,0	123,5	92,15	2,51

Tableau 5 : Caractéristiques des piles avec une électrode LMNO remplie d'électrolyte (procédé de cette invention) et une électrode de graphite commerciale (procédé de l'état de l'art) à 0,05C et 0,1C.

10

Les figures 7 et 8 montrent que des électrodes avec LMNO à haut grammage peuvent être préparées sans craquement/fissuration de l'électrode. Le problème de fissuration étant une difficulté majeure rencontrée avec les procédés de l'état de l'art, ce résultat est un avantage majeur de l'invention.

Dans cet exemple à C/20, l'hystérésis de la cellule préparée avec une électrode plus épaisse (179µm) (figure 8) est moins importante que celle de la cellule avec une épaisseur plus fine (132µm) (figure 7). L'hystérésis est importante pour mesurer l'efficacité de la cellule. Cet exemple montre une amélioration (une diminution) de l'hystérésis en augmentant l'épaisseur. Cette amélioration est confortée par les efficacités citées dans le tableau 6, où l'électrode de 179 µm a une efficacité de 95.75% comparée à une efficacité de 93,98% pour l'électrode de 132 µm. Ces résultats montrent une amélioration de la densité énergétique avec l'électrode de 179 µm à 0,05C (capacité surfacique de 2,60 mAh/cm²).

Dans la figure 8, l'augmentation de vitesse de charge de C/20 à C/10 (charge et décharge de 20h à 10h), une perte de capacité a été observée, elle passe de 128,4 à 123,5 mAh/g. Cette perte de capacité est moins importante avec une épaisseur de 179µm comparée à une épaisseur de 132µm (figure 7).

25

Une augmentation des épaisseurs d'électrode avec le procédé de l'invention peut améliorer l'hystérésis de la cellule et ainsi l'efficacité coulombique du cyclage.

Comparaison entre figure 7 et figure 8 : l'écart de capacité entre C/20 et C/10 est moins important avec l'épaisseur la plus grande, il y a moins de capacité quand on augmente de vitesse de charge et de décharge avec une épaisseur plus importante.

EXEMPLE 7 : Electrode LMNO remplie d'électrolyte contenant un liquide ionique sans LiTfI (exemple comparatif)

60,63 % en poids de LMNO + C65 + PTFE (polytétrafluoroéthylène) respectivement comme matériau actif, matériau conducteur et liant, 39,37 % en poids de 1mol/L LiFSI in PYR13FSI comme électrolyte. Collecteur de courant en aluminium = 19 µm

0,081 g de PTFE est tout d'abord ajouté à 0,65 g d'électrolyte [1mol/L LiFSI dans PYR13FSI], le mélange est ensuite ajouté au mélange pulvérulent de 0,84 g de LMNO et de 0,08 g de C65. Le mélange résultant est ensuite malaxé et une électrode mécaniquement stable remplie d'électrolyte est formée.

Le matériau de cathode rempli d'électrolyte est calandré à l'aide d'une machine de calandrage à différentes épaisseurs contrôlées successives (ex :350µm-300µm-200µm...) entre deux feuilles d'aluminium de 30µm chacune pour obtenir le grammage souhaité. Pour chaque épaisseur, des disques d'électrodes de 13mm sont découpées puis déposées sur le collecteur de courant. Une cathode est formée.

Une des cathodes pèse 34,1 mg avec une charge LMNO de 17,35 mg et une épaisseur de 113µm. Le pourcentage en poids de l'électrolyte par rapport au matériau de cathode est de 38,52 %.

Le tableau 6 regroupe les caractéristiques obtenues pour des batteries Li-ion à 20°C à base de LMNO et comprenant l'électrolyte suivant : 1mol/L LiFSI dans PYR13FSI.

Epaisseur d'électrode (µm)	Masse de matière active (mg)	C-rate	Capacité de charge (mAh/g)	Capacité de décharge (mAh/g)	Efficacité (%)	Capacité surfacique (mAh/cm ²)
113	17,35	0,05C	116.6	107.5	92.14	1.4

Tableau 6 : Caractéristiques des piles avec une électrode LMNO remplie d'électrolyte et une électrode de graphite commerciale à 0,05C .

Les caractéristiques de charge/décharge sont représentées à la Figure 9.

Cet exemple montre que la cellule peut être cyclée. Une capacité de 107.5 mAh/g a été obtenue en C/20 avec des efficacités coulombiques de 92.14%. L'efficacité coulombique des cellules et leurs capacités de décharge des exemples précédents sont plus intéressantes comparées à cet exemple où l'électrolyte ne contient pas d'additif.

Comparaison avec et sans additif (LiTDI)

Présence de LiTDI	Epaisseur d'électrode (μm)	Masse de matière active (mg)	C-rate	Capacité de charge (mAh/g)	Capacité de décharge (mAh/g)	Efficacité (%)	Capacité surfacique (mAh/cm ²)
Sans	113	17,35	0,05C	116,6	107,5	92,14	1,40
Avec	132	21,23	0,05C	143,18	134,56	93,98	2,15

Tableau 7 : Caractéristiques des piles avec une électrode LMNO remplie d'électrolyte (procédé de cette invention) et une électrode de graphite commerciale (procédé de l'état de l'art) à 0,05C avec et sans additif.

Les caractéristiques de charge/décharge des deux pilules à 0,05C sont représentées à la Figure 10. En comparaison entre les électrodes préparées avec et sans LiTDI, la capacité surfacique de la cellule avec l'électrode contenant du LiTDI a été améliorée de plus de 50% pour une augmentation de 20% de masse de matière active par rapport à la cellule sans LiTDI.

EXEMPLE 8 : Comparaison une électrode commerciale et une électrode préparée selon le procédé d'invention

61,36 % en poids de LMNO + C65 + PTFE (polytétrafluoroéthylène) respectivement comme matériau actif, matériau conducteur et liant, 38,64 % en poids de 1mol/L LiFSI in PYR13FSI + 0,05mol/L LiTDI comme électrolyte.

Collecteur de courant en aluminium = 19 μm

0,080 g de PTFE est tout d'abord ajouté à 0,632 g d'électrolyte [1mol/L LiFSI dans PYR13FSI+0,05mol/L LiTDI], le mélange est ensuite ajouté au mélange pulvérulent de 0,844 g de LMNO et de 0,08 g de C65. Le mélange résultant est ensuite malaxé et une électrode mécaniquement stable remplie d'électrolyte est formée.

5

Le matériau de cathode rempli d'électrolyte est calandré à l'aide d'une machine de calandrage à différentes épaisseurs contrôlées successives (ex 200µm-150µm...) entre deux feuilles d'aluminium de 30µm chacune pour obtenir le grammage souhaité. Pour chaque épaisseur, des disques d'électrodes de 13mm sont découpées puis déposées sur le collecteur de courant. Une cathode est formée.

10 Une des cathodes pèse 18,4 mg avec une charge LMNO de 9,49 mg et une épaisseur de 56µm. Le pourcentage en poids de l'électrolyte par rapport au matériau de cathode est de 38,64 %.

Le tableau 8 regroupe les caractéristiques obtenues pour des batteries Li-ion à 20°C à base de LMNO et comprenant l'électrolyte suivant : 1mol/L LiFSI dans PYR13FSI+0,05mol/L LiTDI. Une comparaison

15 est faite entre une cathode commerciale et une cathode réalisée selon le procédé d'invention.

Electrodes	Epaisseur d'électrode (µm)	Masse de matière active (mg)	Capacité surfacique attendue (mAh/cm ²)	ESR (Ohm.c m ²)	C-rate	Capacité de charge (mAh/g)	Capacité de décharge (mAh/g)	Efficacité (%)	Capacité surfacique (mAh/cm ²)
Commerciale	42,5	9,03	1	5,50	0,05C	126,50	109,27	86,38	0,74
					0,1C	117,94	112,18	95,12	0,76
Procédé d'invention	56	9,49	1,05	5,68	0,05C	136,69	120,21	87,94	0,859
					0,1C	127,09	121,39	95,51	0,868

20 **Tableau 8** : Caractéristiques des piles avec une électrode LMNO et une électrode de graphite commerciale à 0,05C et 0,1C à 20°C.

Une électrode (cathode) préparée avec le procédé de cette invention a été comparée avec une électrode commerciale (préparée avec un procédé de l'état de l'art).

25

Les anodes de ces exemples sont des électrodes de graphite, préparées avec un procédé connu de l'état de l'art en configuration cellule entière.

La Figure 11 montre que les résistances mesurées par spectroscopie d'impédance des cellules préparées avec les cathodes par le procédé de l'état de l'art et celles préparées par le procédé de cette invention sont à $4,13 \Omega \cdot \text{cm}^2$ et $4,30 \Omega \cdot \text{cm}^2$ avant les cyclages respectivement. Bien que les résistances avant cyclage soient du même ordre de grandeur, les profils sont différents. Dans la Figure 11-A (avant cyclage), de 6 kHz à 122 Hz, le profil suit un angle de 45° qui correspond à un phénomène de diffusion, notamment de la diffusion (Warburg) d'électrolyte dans l'épaisseur d'électrode sèche. Au contraire, ce phénomène n'a pas été observé dans Figure 11-B (avant cyclage), cela montre que par le procédé de cette invention, il y a une bonne mouillabilité des électrodes par l'électrolyte. Les profils de ces deux figures (A et B) après cyclage suivent la même tendance.

La Figure 12 montre la comparaison des cycles de charge/décharge entre une cellule composée d'une cathode en LMNO préparée avec le procédé de cette invention, et une cellule composée d'une cathode en LMNO préparée avec le procédé de l'état de l'art. Les anodes en graphite sont préparées avec le procédé de l'état de l'art. Les cellules sont cyclées à C/20 (0,05C) et C/10 (0,01C) à 20°C .

L'électrolyte est 1mol/L LiFSI dans PYR13FSI+0,05mol/L LiTDI.

Une augmentation des masses de matière active de 5% est observée entre les deux électrodes (de 9.03 mg à 9.49 mg). Le procédé de cette invention permet une augmentation de 16% ($0,74 \text{ mAh/cm}^2$ à $0,86 \text{ mAh/cm}^2$) en capacité surfacique avec que seulement 5% de différence en masse de matière active. Ces 16% d'augmentation ont une répercussion sur la capacité de décharge qui augmente de 10% à C/20. En effet, pour les valeurs de capacités de décharge correspondantes à ces électrodes, une augmentation de 10% est observée (de 109.27 mAh/g à 120.21 mAh/g), l'électrode préparée par la présente invention ayant la capacité de décharge la plus élevée lorsque la cellule est déchargée de 5 V à 2 V par rapport à Li^+/Li . Cette observation montre une amélioration de capacité en charge et en décharge avec le procédé de cette invention, ce qui permet de stocker davantage de charge.

EXEMPLE 9 : Electrode NMC811 remplie d'électrolyte

30

56,48 % en poids de NMC811 + C45 + PTFE (polytétrafluoroéthylène) respectivement comme matériau actif, matériau conducteur et liant, 43,52 % en poids de 1mol/L LiFSI in PYR13FSI+5wt% FEC comme électrolyte

Collecteur de courant en aluminium = $16 \mu\text{m}$

35

0,0997 g de PTFE est tout d'abord ajouté à 0,773 g d'électrolyte [1mol/L LiFSI dans PYR13FSI+5wt% FEC], le mélange est ensuite ajouté au mélange pulvérulent de 0,802 g de NMC811 et de 0,102 g de C45. Le mélange résultant est ensuite malaxé et une électrode mécaniquement stable remplie d'électrolyte est formée.

5

Le matériau de cathode rempli d'électrolyte est calandré à l'aide d'une machine de calandrage à différentes épaisseurs contrôlées successives (ex :300µm-200µm...) entre deux feuilles d'aluminium de 30µm chacune pour obtenir le grammage souhaité. Pour chaque épaisseur, des disques d'électrodes de 13mm sont découpées puis déposées sur le collecteur de courant. Une cathode est

10

formée. Une des cathodes pèse 47,2 mg avec une charge NMC811 de 21,40 mg et une épaisseur de 288µm. Le pourcentage en poids de l'électrolyte par rapport au matériau de cathode est de 43,34 %.

Le tableau 9 regroupe les caractéristiques obtenues pour des batteries Li-ion à 20°C à base de NMC811 et comprenant l'électrolyte suivant : 1mol/L LiFSI dans PYR13FSI + 5wt% FEC.

15

Epaisseur d'électrode (µm)	Masse de matière active (mg)	C-rate	Capacité de charge (mAh/g)	Capacité de décharge (mAh/g)	Efficacité (%)	Capacité surfacique (mAh/cm²)
288	21,40	0,05C	172,93	172,99	100	2,79
		0,1C	159,3	159,2	99,9	2,57

Tableau 9 : Caractéristiques d'une demi-pile avec une électrode NMC811 remplie d'électrolyte à différents C-rate.

20

Cet exemple montre que l'électrode en NMC 811 a été préparée avec un haut grammage surfacique de 2,79 mAh/cm² en C/20 sans fissuration de l'électrode (épaisseur à 288 µm). Une électrode commerciale de 2 mAh/cm² a une épaisseur de 51 µm (sans collecteur de courant). Malgré l'épaisseur importante, l'efficacité coulombique est haute, à 100% lorsque la cellule cyclait à C/20, et 99,9% à un taux C plus rapide : C/10.

25

La Figure 13 montre un cycle de charge/décharge d'une cellule comprenant une cathode NMC811 remplie d'électrolyte (1mol/L LiFSI in PYR13FSI+5wt% FEC) préparée en utilisant le procédé de cette invention, et d'une anode en lithium métal, à C/20 (0,05C) et C/10 (0,01C) à 20°C. Les capacités spécifiques de 172,93 mAh/g et 172,99 mAh/g ont été obtenues pour la charge et la décharge, avec

une efficacité coulombique de 100% lorsque cette cellule était cyclée à C/20 ; 159,3 mAh/g et 159,2 mAh/g, avec une efficacité coulombique de 99,9% lorsque la cellule cyclait à C/10.

L'efficacité sur les C-rate de 0,05C et 0,1C est plus importante pour les électrodes réalisées selon le procédé d'invention.

5

EXEMPLE 10 : Electrode graphite remplie d'électrolyte

56,76 % en poids de Graphite + C65 + PTFE (polytétrafluoroéthylène) respectivement comme matériau actif, matériau conducteur et liant, 43,24 % en poids de 1mol/L LiFSI in PYR13FSI comme électrolyte.

10 Collecteur de courant en cuivre = 27,5 µm

0,05 g de PTFE est tout d'abord ajouté à 0,763 g d'électrolyte [1mol/L LiFSI dans PYR13FSI], le mélange est ensuite ajouté au mélange pulvérulent de 0,901 g de Graphite et de 0,05 g de C65. Le mélange résultant est ensuite malaxé et une électrode mécaniquement stable remplie d'électrolyte est formée.

15

Le matériau d'anode rempli d'électrolyte est calandré à l'aide d'une machine de calandrage à différentes épaisseurs contrôlées successives (ex :250µm-150µm...) entre deux feuilles d'aluminium de 30µm chacune pour obtenir le grammage souhaité. Pour chaque épaisseur, des disques d'électrodes de 13mm sont découpées puis déposées sur le collecteur de courant. Une anode est

20

formée.

Réglage calandreuse (µm)	Epaisseur électrode (µm)	Masse électrode (mg)	Masse de matière active (mg)
350	169,5	43,58	22,26
250	96,5	24,78	12,66
150	49,5	14,58	7,45

Tableau 10 : Caractéristiques des électrodes remplies d'électrolyte. Le pourcentage en poids de l'électrolyte par rapport au matériau d'anode est de 43,24 %.

25

Le tableau 11 regroupe les caractéristiques obtenues pour des batteries Li-ion à 20°C à base de Graphite et comprenant l'électrolyte suivant : 1mol/L LiFSI dans PYR13FSI.

Epaisseur d'électrode (μm)	Masse de matière active (mg)	Capacité surfacique (mAh/cm^2)	Capacité de charge (mAh/g)	Capacité de décharge (mAh/g)
49,5	7,45	1,92	342,11	347,73
96,5	12,66	3,37	343,04	350,90

Tableau 11 : Caractéristiques d'une demi-pile avec une électrode graphite remplie d'électrolyte à différentes épaisseurs à C/20.

5

La Figure 14 montre un cycle de charge/décharge à C/20 (0,05C) à 20°C de deux cellules comprenant chacune une électrode de graphite remplie d'électrolyte préparée en utilisant le procédé de cette invention et d'une électrode lithium métal. Pour la cellule comprenant l'électrode la moins épaisse, des capacités spécifiques de 342,11 et 347,73 mAh/g ont été obtenues pour la charge et la décharge lorsque cette cellule était cyclée à C/20. Pour celle comprenant l'électrode la plus épaisse, les capacités spécifiques sont de 343,04 mAh/g et 350,90 mAh/g pour la charge et la décharge lorsque la cellule cyclait à C/10. La capacité spécifique se maintient à une valeur attendue de ~350 mAh/g lorsque l'épaisseur de l'électrode est doublée et passe de 49,5 à 96,5 μm . Ces épaisseurs correspondent à des capacités surfaciques de 1,92 et 3,37 mAh/cm².

10

15

EXEMPLE 11 : Electrode Silicium graphite remplie d'électrolyte

45,93 % en poids de Silicium-Graphite + C65 + PTFE (polytétrafluoroéthylène) respectivement comme matériau actif, matériau conducteur et liant, 54,07 % en poids de 1mol/L LiFSI in EMIFSI+10wt% FEC comme électrolyte.

20

Collecteur de courant en cuivre = 27,5 μm

0,1 g de PTFE est tout d'abord ajouté à 1,19 g d'électrolyte [1mol/L LiFSI dans EMIFSI + 10wt% FEC], le mélange est ensuite ajouté au mélange pulvérulent de (0,12 g de Silicium et 0,683g de Graphite) et de 0,108 g de C65. Le mélange résultant est ensuite malaxé et une électrode mécaniquement stable remplie d'électrolyte est formée.

25

Le matériau d'anode rempli d'électrolyte est calandré à l'aide d'une machine de calandrage à différentes épaisseurs contrôlées successives (ex :200 μm -150 μm ...) entre deux feuilles d'aluminium

de 30 μ m chacune pour obtenir le grammage souhaité. Pour chaque épaisseur, des disques d'électrodes de 13mm sont découpées puis déposées sur le collecteur de courant en cuivre. Une anode est formée.

Réglage calandreuse (μ m)	Epaisseur électrode (μ m)	Masse électrode (mg)	Masse de matière active (mg)
200	79,5	20,28	7,51
150	67,5	18,58	6,78

5

Tableau 12 : Caractéristiques des électrodes remplies d'électrolyte. Le pourcentage en poids de l'électrolyte par rapport au matériau d'anode est de 54,07 %.

Le tableau 13 regroupe les caractéristiques obtenues pour des batteries Li-ion à 20°C à base de Silicium-Graphite et comprenant l'électrolyte suivant : 1mol/L LiFSI dans EMISF+10wt%FEC.

10

Epaisseur d'électrode (μ m)	Masse de matière active (mg)	Capacité surfacique (mAh/cm ²)	Capacité de charge (mAh/g)	Capacité de décharge (mAh/g)
67,5	6,78	1,27	268,0	324,2
79,5	7,51	1,69	299,4	362,0

Tableau 13 : Caractéristiques d'une demi-pile avec une électrode Silicium-Graphite remplie d'électrolyte à différents à 0,05C.

15

La Figure 15 montre les cycles de charge/décharge des cellules ; chaque cellule est comprise d'une électrode de silicium-graphite (15% silicium-85% graphite) remplie d'électrolyte préparée en utilisant le procédé de cette invention à deux épaisseurs différents (67,5 μ m et 79,5 μ m), et d'une électrode en lithium métal, à C/20 et 20°C. Ces épaisseurs correspondent à des capacités surfaciques de 1,27 et 1,69 mAh/cm². Lorsque l'épaisseur de la cathode est de 67,5 μ m, des capacités spécifiques de 268,0 et 324,2 mAh/g ont été obtenues pour la charge et la décharge. Lorsque l'épaisseur de la cathode est de 79,5 μ m ; les capacités spécifiques sont de 299,4 mAh/g et 362,0 mAh/g.

20

EXEMPLE 12 : Comparaison des efficacités coulombiques des différents matériaux d'électrodes formulés selon le procédé de l'invention et le procédé de l'état de l'art

Les comparaisons sont présentées à la Figure 16. Les efficacités coulombiques des cellules contenant une électrode fabriquée selon le procédé d'invention sont plus importantes que celles contenant une électrode réalisée selon le procédé de l'état de l'art pour chaque matériau.

EXEMPLE 13 : Electrode à base de NaFePO₄ pour batteries Sodium-ion

56,48 % en poids de NaFePO₄ + C65 + PTFE (polytétrafluoroéthylène) respectivement comme matériau actif, matériau conducteur et liant, 43,52 % en poids de NaFSI : PYR13FSI (rapport 1:9 mol) comme électrolyte.

Collecteur de courant en aluminium = 19 µm

0,052 g de PTFE est tout d'abord ajouté à 0,773 g d'électrolyte [NaFSI : PYR13FSI (1:9 mol)], le mélange est ensuite ajouté au mélange pulvérulent de 0,851 g de NaFePO₄ et de 0,100 g de C65. Le mélange résultant est ensuite malaxé et une électrode mécaniquement stable remplie d'électrolyte est formée.

Le matériau de cathode rempli d'électrolyte est calandré à l'aide d'une machine de calandrage à différentes épaisseurs contrôlées successives (ex :400µm-300µm-200µm-150µm...) entre deux feuilles d'aluminium de 30µm chacune pour obtenir le grammage souhaité. Pour chaque épaisseur, des disques d'électrodes de 13mm sont découpées puis déposées sur le collecteur de courant. Une cathode est formée.

Réglage calandreuse (µm)	Epaisseur électrode (µm)	Masse électrode (mg)	Masse de matière active (mg)
400	297	83,0	39,77
300	201	65,6	26,93
200	143	55,6	19,31
150	94	44,3	12,79

Tableau 14 : Caractéristiques des électrodes remplies d'électrolyte.

Une des cathodes du Tableau 14 pèse 65,6mg mg avec une charge NaFePO_4 de 26,93 mg et a une épaisseur de 201 μm . Le pourcentage en poids de l'électrolyte par rapport au matériau de cathode est de 43,52 %.

- 5 Le Tableau 15 regroupe les caractéristiques estimées des batteries Na-ion à base de NaFePO_4 à 25 et 50°C et comprenant l'électrolyte suivant : NaFSI : PYR13FSI (1:9 mol).

Epaisseur d'électrode (μm)	Masse de matière active (mg)	Température (°C)	Capacité surfacique estimée (mAh/cm^2)	Capacité de décharge estimée (mAh/g)
143	19.31	25	[0.58-1.02]	[40-70]
		50	[1.60-1.89]	[110-130]
201	26.93	25	[0.81-1.41]	[40-70]
		50	[2.23-2.64]	[110-130]
297	39.77	25	[1.20-2.09]	[40-70]
		50	[3.29-3.90]	[110-130]

- 10 **Tableau 15** : Caractéristiques estimées des demi-piles avec une électrode de batterie Na-ion remplie d'électrolyte à 0.05C à 25 ou 50°C.

EXEMPLE 14 : Electrode à base de Hard Carbon pour batteries Sodium-ion

- 15 47,95 % en poids de Hard Carbon + C65 + PTFE (polytétrafluoroéthylène) respectivement comme matériau actif, matériau conducteur et liant, 52,05 % en poids de 0.7mol/L NaTFSI : PYR14TFSI comme électrolyte.

Collecteur de courant en cuivre = 27,5 μm

- 20 0,051 g de PTFE est tout d'abord ajouté à 1,093 g d'électrolyte [0.7mol/L NaTFSI : PYR14TFSI], le mélange est ensuite ajouté au mélange pulvérulent de 0,904 g de NaFePO_4 et de 0,052 g de C65. Le mélange résultant est ensuite malaxé et une électrode mécaniquement stable remplie d'électrolyte est formée.

Le matériau de cathode rempli d'électrolyte est calandré à l'aide d'une machine de calandrage à différentes épaisseurs contrôlées successives (ex :350µm-250µm-200µm) entre deux feuilles d'aluminium de 30µm chacune pour obtenir le grammage souhaité. Pour chaque épaisseur, des disques d'électrodes de 13mm sont découpés puis déposées sur le collecteur de courant en cuivre.

5 Une anode est formée.

Réglage calandreuse (µm)	Epaisseur électrode (µm)	Masse électrode (mg)	Masse de matière active (mg)
350	209	45,48	19,58
250	160	34,18	14,72
200	75	15,38	6,62

Tableau 16 : Caractéristiques des électrodes remplies d'électrolyte.

10 Une des cathodes du Tableau 16 pèse 34,18mg avec une charge Hard Carbon de 14,72 mg et a une épaisseur de 160µm. Le pourcentage en poids de l'électrolyte par rapport au matériau de cathode est de 52,05 %.

Le Tableau 17 regroupe les caractéristiques estimées des batteries Na-ion à base de Hard Carbon à 25/50/90°C et comprenant l'électrolyte suivant : 0.7mol/L NaTFSI : PYR14TFSI.

Epaisseur d'électrode (μm)	Masse de matière active (mg)	Température (°C)	Capacité surfacique estimée (mAh/cm²)	Capacité de charge estimée (mAh/g)
75	6,62	25	[0,75-1,25]	[150-250]
160	14,72	25	[1,66-2,77]	[150-250]
209	19,58	25	[2,21-3,69]	[150-250]
75	6,62	50	[1-1,5]	[200-300]
160	14,72	50	[2,22-3,33]	[200-300]
209	19,58	50	[2,95-4,43]	[200-300]
75	6,62	90	[1,15-1,75]	[230-350]
160	14,72	90	[2,55-3,88]	[230-350]
209	19,58	90	[3,39-5,16]	[230-350]

- 5 **Tableau 17** : Caractéristiques estimées des demi-piles avec une électrode de batterie Na-ion remplie d'électrolyte à 0,05C à 25, 50 et 90°C.

REVENDICATIONS

1. Procédé de préparation d'une électrode à charge massique élevée remplie d'électrolyte pour batterie à haute densité énergétique comprenant deux collecteurs de courant séparés par une composition d'électrolyte, un séparateur et soit :
- 5 a. deux électrodes (une anode, une cathode) physiquement et électriquement en contact avec lesdits deux collecteurs de courant ; soit
- b. une cathode en contact uniquement avec un collecteur de courant respectivement, le second collecteur de courant étant en contact avec ledit séparateur ;
- 10 ledit procédé comprenant les étapes consistant à :
- i. préparer un mélange A comprenant ledit électrolyte en mélangeant un sel métallique avec un solvant ;
- ii. mélanger ledit mélange A avec un matériau actif pour obtenir une pâte ;
- un liant étant ajouté à l'étape a) ou b) ;
- 15 iii. former ladite électrode avec une épaisseur prédéterminée.
2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel ledit sel métallique comprend (i) un cation choisi parmi le lithium, le sodium, le potassium, le calcium, le magnésium et le zinc, et (ii) un anion choisi parmi l'hexafluorophosphate (PF₆), le tétrafluoroborate (BF₄), le bis(trifluorométhanesulfonyl)imide (TFSI), le bis(fluorosulfonyl)imide (FSI), le dicyanamide (DCA), le 4,5-dicyano-2-(trifluorométhyl)imidazolid (TDI), le fluorosulfonyl-(trifluorométhanesulfonyl)imide (FTFSI), le (difluorométhanesulfonyl)(trifluorométhanesulfonyl)imide (DFTFSI), le bis(oxalato)borate (BOB), le difluoro(oxalato)borate (DFOB).
- 20
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, dans lequel ledit solvant est choisi parmi un solvant organique aprotique, un solvant organique protique ou un mélange de ceux-ci.
4. Procédé selon la revendication 3, dans lequel ledit solvant organique aprotique est choisi parmi un liquide ionique, le carbonate de propylène, le glyme, un sel concentré dans des systèmes aqueux en solution.
- 30
5. Procédé selon la revendication 4, dans lequel ledit liquide ionique comprend (i) un cation choisi parmi l'alkylimidazolium, à base d'alkylpyrrolidinium, à base de morpholinium, à base de

- pyridinium, à base de pipéridinium, à base de phosphonium, à base d'ammonium et (ii) un anion choisi parmi l'hexafluorophosphate (PF₆), le tétrafluoroborate (BF₄), le bis(trifluorométhanesulfonyl)imide (TFSI), le bis(fluorosulfonyl)imide (FSI), le dicyanamide (DCA), le 4,5-dicyano-2-(trifluorométhyl)imidazolid (TDI), le fluorosulfonyl-
- 5 (trifluorométhanesulfonyl)imide (FTFSI) le (difluorométhanesulfonyl)(trifluorométhanesulfonyl)imide (DFTFSI), le bis(oxalato)borate (BOB), le difluoro(oxalato)borate (DFOB).
6. Procédé selon une quelconque revendication précédente, dans lequel ledit liant est choisi parmi
- 10 le latex de copolymère de styrène butadiène (SBR), le polyacrylonitrile (PAN), le polyfluorure de vinylidène (PVDF), le poly(fluorure de vinylidène-co-hexafluoropropylène (PVdF-HFP), le polyfluorure de vinylidène-co-trichloréthylène, le polyméthacrylate de méthyle (PMMA), la polyvinylpyrrolidone, l'acétate de polyvinyle, le polyéthylène-co-acétate de vinyle, l'oxyde de polyéthylène, l'acétate de cellulose, l'acétate butyrate de cellulose, l'acétate propionate de
- 15 cellulose, le cyanoéthyl pullulane, l'alcool cyanoéthyl polyvinylique, la cyanoéthyl cellulose, le cyanoéthyl saccharose, le pullulane et la carboxyméthyl cellulose (CMC), le polytétrafluoroéthylène (PTFE) ou une combinaison d'au moins deux d'entre eux, ainsi que parmi les polymères et leurs dérivés et/ou composites tels que les composites polyaniline (PANI), poly(3,4-éthylènedioxythiophène) polystyrène sulfonate (PEDOT:PSS), les composites polymères
- 20 polyaniline-polyacrylique (PANI:PAA) contenant un polymère conducteur/un carboxyle, la polypyrrole-carboxyméthylcellulose PPy/CMC, un polymère à base d'hydrogel tel que l'acide 2-acrylamido-2-méthyl-1-propanesulfonique-co-acrylonitrile (PAMPS) et un polymère liquide ionique.
- 25 7. Procédé selon une quelconque revendication précédente, dans lequel le matériau pour la cathode est choisi parmi
- a. pour une batterie Li-ion : un composé intercalant du lithium, choisi parmi le phosphate de lithium-fer, (LiFePO₄), l'oxyde de lithium-nickel-manganèse-cobalt, (LiNi_xMn_yCo₂O₂), l'oxyde de lithium-nickel-manganèse-cobalt dopé, (LiNi_xMn_yCo₂O₂), l'oxyde de lithium-cobalt (LiCoO₂),
- 30 l'oxyde de lithium-cobalt dopé, l'oxyde de lithium-nickel (LiNiO₂), l'oxyde de lithium-nickel dopé, l'oxyde de lithium-manganèse (LiMn₂O₄), l'oxyde de lithium-manganèse dopé, l'oxyde de lithium-vanadium, l'oxyde de lithium-vanadium dopé, des oxydes de lithium et de métaux mixtes (LMNO), des oxydes de lithium et de métaux de transition mixtes, des oxydes de lithium et de métaux de transition mixtes dopés, le phosphate de lithium-vanadium, le phosphate de

lithium-manganèse, le phosphate de lithium-cobalt, les phosphates de lithium et de métaux mixtes, les sulfures métalliques et leurs combinaisons.

- b. pour des batteries Na-ion et K-ion :
- i. un oxyde métallique ;
 - 5 ii. du NaMOX en couches ;
 - iii. des oxydes tunnel 1 dimension ;
 - iv. des fluorures ;
 - v. des sulfates ;
 - vi. des phosphates ;
 - 10 vii. des pyrophosphates ;
 - viii. des fluorophosphates ;
 - ix. des phosphates mixtes ;
 - x. des hexacyanométalates ;
 - xi. des cathodes sans métal critique ;
 - 15 xii. des analogues de blanc de Prusse
- c. pour des batteries Zn-ion et Mg-ion :
- i. des oxydes de métaux de transition, MxV_2O_5 ($M = Na, Ca, Zn, Mg, Ag, Li...$) ;
 - ii. un vanadate ;
 - iii. des composés à base de vanadium en couches et de type tunnel ;
 - 20 iv. des matériaux polyanioniques analogues au bleu de Prusse ;
 - v. des disulfures métalliques,
 - vi. des composés de type NASICON
 - vii. $A_xMMO(XO_4)_3$ ($A: Li, Na, Mg, Zn, etc.; M: Mn, Ti, Fe, etc.; X: P, Si, S, etc.$) ;
 - viii. des matières organiques telles que les quinones
- 25 d. pour une batterie Mg-ion : du sulfure/séléniure en couches
- e. pour une batterie Ca-ion :
- i. des structures de tunnel 3D telles que le spinelle $CaMn_2O_4$,
 - ii. des phases chevrales telles que $CaMo_6X_8$ ($X = S, Se, Te$),
 - iii. des oxydes de métaux de transition en couches,
 - 30 iv. des analogues du bleu de Prusse.
8. Procédé selon une quelconque revendication précédente, dans lequel le matériau pour l'anode est un matériau actif choisi parmi
- a. pour une batterie Li-ion :

- i. un oxyde composite de titane contenant du lithium (LTO) ;
- ii. des métaux (Me) tels que Si, Sn, Li, Zn, Mg, Cd, Ce, Ni et Fe ;
- iii. le graphite, le graphène, y compris les particules de graphite naturel, de graphite artificiel, de microbilles de méso-carbone (MCMB) et de carbone (y compris le carbone mou, le carbone dur, les nanofibres de carbone et les nanotubes de carbone ;
- iv. le silicium (Si), des composites silicium/graphite, des combinaisons de silicium de germanium (Ge), l'étain (Sn), le plomb (Pb), l'antimoine (Sb), le bismuth (Bi), le zinc (Zn), l'aluminium (Al), le nickel (Ni), le cobalt (Co), le manganèse (Mn), le titane (Ti), le fer (Fe) et le cadmium (Cd) ;
- v. des alliages ou composés intermétalliques de Si, Ge, Sn, Pb, Sb, Bi, Zn, Al ou Cd avec d'autres éléments, lesdits alliages ou composés étant stœchiométriques ou non stœchiométriques ;
- vi. des oxydes, carbures, nitrures, sulfures, phosphures, sélénures et tellures de Si, Ge, Sn, Pb, Sb, Bi, Zn, Al, Fe, Ni, Co, Ti, Mn ou Cd, et leurs mélanges ou composites ;
- vii. des oxydes (MeOx) des métaux (Me) ;
- viii. et des composites des métaux (Me) avec du carbone ;
- ix. des matériaux MXene, $[M_xC]$ où $x = 2,3,4$.
- b. pour des batteries Na-ion et K-ion :
 - i. des matériaux à base d'oxydes, de sulfures, de sélénures, de phosphures et de MOF et des matériaux à base de carbone.
 - ii. les matériaux à base de carbone comprennent le graphite expansé, le graphite expansé dopé N, le noir de carbone, le carbone amorphe, les microsphères de carbone, le carbone dur, le carbone mou méso-puissant, les nanotubes de carbone, les nanofeuillets de graphène, les CNT dopés à l'azote, la mousse de graphène dopée N, les nanofibres poreuses dopées N, le carbone microporeux et le carbone poreux en forme de cube.
 - iii. les oxydes comprennent les nanofleurs de MnO_2 , les nanofeuillets de NiO, le SnO poreux, les nanotubes de SnO_2 poreux, le Fe_3O_4 -C 3D poreux, le CuO-RGO poreux, les MnO-CNT dopés à l'azote ultrapetits, les micro-fleurs de CuS, SnS_2 -RGO, Co_3S_4 -PANI, ZnS-RGO, NiS-RGO, Co_3S_4 -PANI, MoS_2 -C, les nanofeuillets de WS_2 -carbone conducteur dopé à l'azote, les nanotiges de Sb_3Se_3 -RGO, le $MoSe_2$ -fibre de carbone, les nanostructures de Sn_4P_3 à coquilles multiples, les nanosphères de Sn_4P_3 -C, Se_4P_4 , les nanoparticules de CoP, les matrices de nanotiges FeP sur du tissu de carbone, MoP-C, CuP_2 -C, le graphène NiO/Ni creux, le CoSe/C structuré en coquille-jaune dopé à l'azote
 - iv. le métal de Na

- 5 c. pour des batteries Mg-ion et Zn-ion : le graphite, le graphite polynanocristallin, le graphite expansé, le carbone dur/noir de carbone, le carbone composite dur-mou, les microsphères de carbone dur, le carbone actionné, le graphène dopé F à quelques couches, la microsphère de carbone dopé à l'azote, le carbone dopé N hiérarchiquement poreux, le graphène à double dopage au phosphore et à l'oxygène, la nanofibre de carbone dopée à l'azote et à l'oxygène, le carbone dur dérivé du caoutchouc de pneu, le papier de nanofibre de carbone poreux, le carbone mou polycristallin, les nanofibres de carbone naturelles dopées à l'azote, le carbone dur à double dopage à l'azote/l'oxygène, $K_2Ti_4O_9$ et $K_2Ti_4O_9$.
- 10 d. pour des batteries Zn-ion :
- i. le métal de zinc, des alliages de zinc
- ii. le graphite et des matériaux carbonés
- e. pour une batterie Ca-ion :
- i. des alliages calcium-métal
- ii. le métal d'étain
- 15 iii. le graphite et des matériaux carbonés.
9. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel un matériau conducteur est ajouté à l'étape b) avant le mélange.
- 20 10. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel ledit électrolyte comprend un additif.
- 25 11. Procédé selon la revendication 9, dans lequel ledit matériau conducteur est choisi parmi le noir de carbone constitué de noir d'acétylène, de noir de carbone, de noir de ketjen, de noir de canal, de noir de fourneau, de noir de lampe ou de noir thermique ; le graphite, tel que le graphite naturel ou le graphite artificiel et un mélange de ceux-ci, ou une combinaison d'au moins deux d'entre eux ; un matériau conducteur comprenant des fibres conductrices, telles que des fibres de carbone ou des fibres métalliques ; une poudre métallique, telle qu'une poudre de fluorocarbène, d'aluminium ou de nickel ; des filaments monocristallins métalliques conducteurs, tels que l'oxyde de zinc ou le titanate de potassium ; le dioxyde de titane ; un dérivé de polyphénylène.
- 30 12. Procédé selon une quelconque revendication précédente, dans lequel l'étape c) de formation de l'électrode est choisie parmi les techniques suivantes : la technique de laminage de pâte, la

technique d'impression 3D de pâte, une technique d'extrusion et une technique de broyage par jet.

13. Procédé selon une quelconque revendication précédente, dans lequel le pourcentage massique
5 d'électrolyte : matériau actif est compris dans la plage [15 : 85] et de préférence dans la plage [30 : 75], ou de manière encore davantage préférée dans la plage [40 : 60].

14. Appareil pour mettre en œuvre le procédé tel que défini selon l'une quelconque des revendications 1 à 13.

10

15. Électrode à charge massique élevée remplie d'électrolyte pour une batterie à haute densité énergétique obtenue par le procédé défini selon l'une quelconque des revendications 1 à 13.

16. Batterie à haute densité énergétique comprenant au moins une électrode remplie d'électrolyte
15 préparée conformément au procédé défini selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, un séparateur et deux collecteurs de courant, dans laquelle :

a. lorsque la batterie comprend deux électrodes, lesdits collecteurs de courant sont reliés respectivement auxdites électrodes (cathode, anode), et lesdites électrodes étant constituées de :

20 i. une électrode anodique préparée conformément au procédé défini selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, et une électrode cathodique, ou

ii. une électrode cathodique préparée conformément au procédé défini selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, et une électrode anodique, ou

25 iii. une électrode cathodique et une électrode anodique toutes deux préparées conformément au procédé défini selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, ou

b. lorsque la batterie comprend une électrode cathodique uniquement, lesdits collecteurs de courant sont reliés respectivement à ladite cathode et au séparateur, ladite électrode cathodique étant préparée conformément au procédé défini selon l'une quelconque des revendications 1 à 13.

30

17. Batterie à haute densité énergétique selon la revendication 16 caractérisée en ce que l'électrolyte de la cathode est différente de l'électrolyte de l'anode.