



(86) Date de dépôt PCT/PCT Filing Date: 2003/07/10
(87) Date publication PCT/PCT Publication Date: 2004/01/22
(45) Date de délivrance/Issue Date: 2019/08/06
(85) Entrée phase nationale/National Entry: 2004/12/29
(86) N° demande PCT/PCT Application No.: CA 2003/001050
(87) N° publication PCT/PCT Publication No.: 2004/008560
(30) Priorité/Priority: 2002/07/12 (CA2,394,056)

(51) Cl.Int./Int.Cl. *H01B 1/00* (2006.01),
H01G 9/022 (2006.01), *H01G 9/042* (2006.01),
H01M 10/0525 (2010.01), *H01M 4/02* (2006.01)

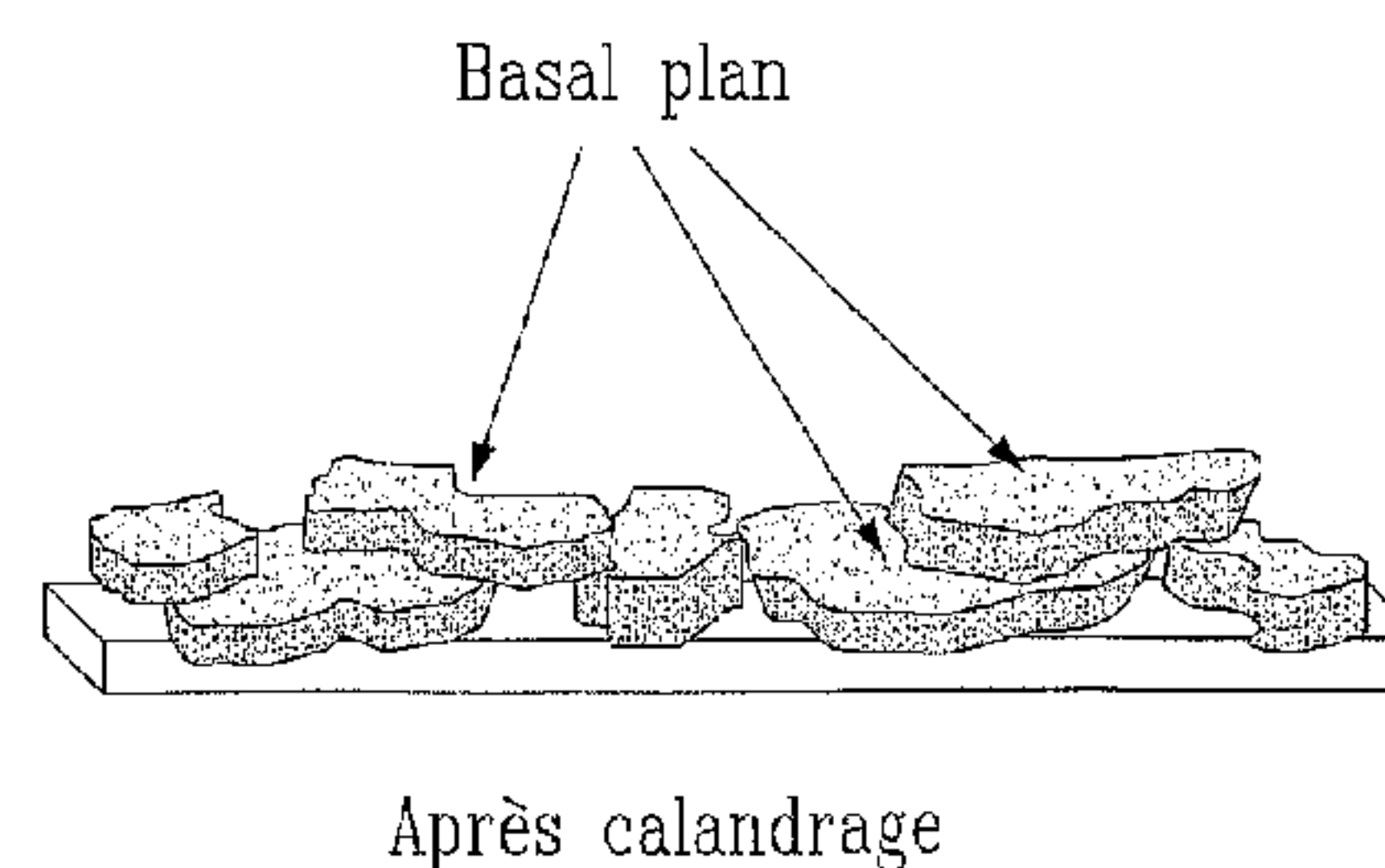
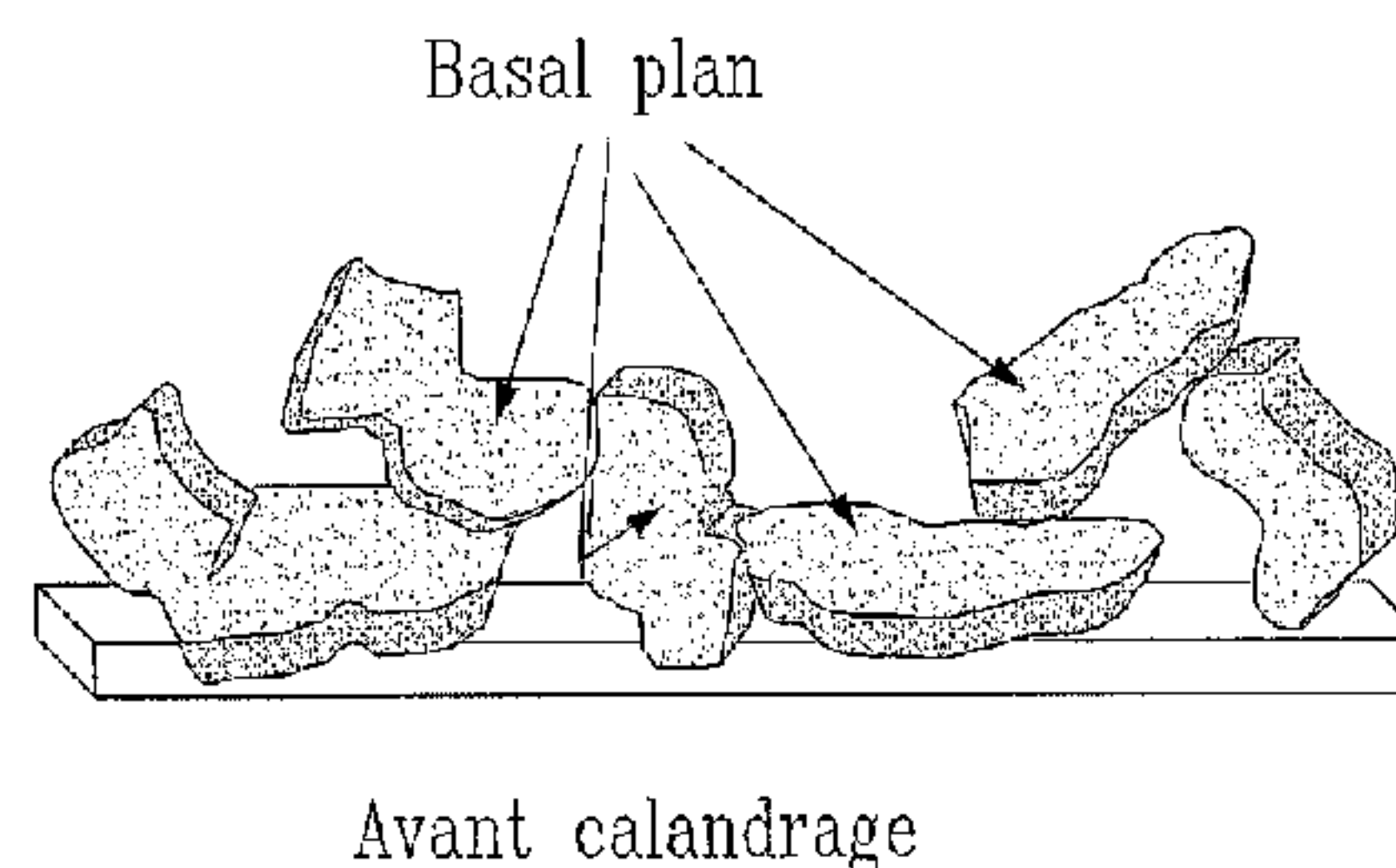
(72) Inventeurs/Inventors:
KINOSHITA, KIMIO, US;
CHAREST, PATRICK, CA;
GUERFI, ABDELBAST, CA;
PERRIER, MICHEL, CA;
ZAGHIB, KARIM, CA

(73) Propriétaire/Owner:
HYDRO-QUEBEC, CA

(74) Agent: LAVERY, DE BILLY, LLP

(54) Titre : PARTICULES COMPORTANT UN NOYAU NON CONDUCTEUR OU SEMI CONDUCTEUR ENROBEES PAR UNE COUCHE CONDUCTRICE HYBRIDE, LEURS PROCEDES D'OBTENTION ET LEURS UTILISATIONS DANS DES DISPOSITIFSELECTROCHIMIQUES

(54) Title: PARTICLES COMPRISING A NON-CONDUCTING OR SEMICONDUCTING CORE WHICH IS COVERED WITH A CONDUCTING HYBRID COATING, METHODS FOR OBTAINING THEM AND THEIR USES IN ELECTROCHEMICAL DEVICES



(57) Abrégé/Abstract:

Mélange de particules comprenant un noyau non-conducteur ou semi-conducteur recouvert d'un enrobage hybride conducteur et des chaînes conductrices hybrides situées entre les particules du mélange qui constituent un réseau de conductivité, le mélange étant préparé par broyage mécanique. Du fait d'une très bonne conductivité du réseau, d'une faible résistivité, d'une très bonne capacité à haut courant et/ou d'une bonne densité d'énergie, ces mélanges de particules sont avantageusement incorporées dans des anodes et dans des cathodes de générateurs électrochimiques, résultant en des systèmes électrochimiques hautement performants.

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international(43) Date de la publication internationale
22 janvier 2004 (22.01.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2004/008560 A3(51) Classification internationale des brevets⁷ : H01M 4/48,
4/58, 4/62, 4/04(74) Mandataire : OGILVY RENAULT; Suite 1600, 1981
McGill College Avenue, Montreal, Québec H3A 2Y3
(CA).(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/CA2003/001050(81) États désignés (*national*) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD,
SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(22) Date de dépôt international : 10 juillet 2003 (10.07.2003)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
2,394,056 12 juillet 2002 (12.07.2002) CA(84) États désignés (*régional*) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet
eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK,
TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).(71) Déposant (*pour tous les États désignés sauf US*) : HY-
DRO-QUÉBEC [CA/CA]; 85, rue Sainte-Catherine
Ouest, 10e étage, Montréal, Québec H2X 3P4 (CA).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (*pour US seulement*) : ZAGHIB,
Karim [CA/CA]; 3672, Belcourt, Longueuil, Québec
J4M 2M7 (CA). CHAREST, Patrick [CA/CA]; 1662,
rue Calixa-Lavallée, Sainte-Julie, Québec J3E 1P2 (CA).
GUERFI, Abdelbast [CA/CA]; 8655, boulevard Rivard,
Brossard, Québec J4X 1W2 (CA). PERRIER, Michel
[CA/CA]; 6323, 28e Avenue, Montréal, Québec H1T
3H8 (CA). KINOSHITA, Kimio [US/US]; 20644 Nancy
Court, Cupertino, CA 95014 (US).

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale

(88) Date de publication du rapport de recherche
internationale: 18 mars 2004*En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrévia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.*(54) Title: PARTICLES COMPRISING A NON-CONDUCTING OR SEMI-CONDUCTING CORE, WHICH ARE COATED
WITH A HYBRID CONDUCTING LAYER, PRODUCTION METHODS THEREOF AND USES OF SAME IN ELECTRICAL
DEVICES(54) Titre : PARTICULES COMPORTANT UN NOYAU NON CONDUCTEUR OU SEMI CONDUCTEUR ENROBÉES PAR
UNE COUCHE CONDUCTRICE HYBRIDE, LEURS PROCÉDÉS D'OBTENTION ET LEURS UTILISATIONS DANS DES
DISPOSITIFS ÉLECTRIQUES(57) Abstract: The invention relates to a mixture of particles comprising a non-conducting or semi-conducting core which is covered
with a conducting hybrid coating and hybrid conducting chains which are located between the particles of the mixture and which form
a conductivity network, said mixture being prepared by means of mechanical crushing. The incorporation of said particle mixtures
in the anodes and cathodes of electrochemical generators is advantageous owing to the very high conductivity of the network, the
low resistivity, the excellent high current capacity and/or the good energy density thereof. In this way, the inventive particle mixture
can be used to produce highly-performing electrochemical systems.(57) Abrégé : Mélange de particules comprenant un noyau non-conducteur ou semi-conducteur recouvert d'un enrobage hybride
conducteur et des chaînes conductrices hybrides situées entre les particules du mélange qui constituent un réseau de conductivité, le
mélange étant préparé par broyage mécanique. Du fait d'une très bonne conductivité du réseau, d'une faible résistivité, d'une très
bonne capacité à haut courant et/ou d'une bonne densité d'énergie, ces mélanges de particules sont avantageusement incorporées dans
des anodes et dans des cathodes de générateurs électrochimiques, résultant en des systèmes électrochimiques hautement performants.

WO 2004/008560 A3

**PARTICULES COMPORTANT UN NOYAU NON CONDUCTEUR OU SEMI
CONDUCTEUR ENROBÉES PAR UNE COUCHE CONDUCTRICE
HYBRIDE, LEURS PROCÉDÉS D'OBTENTION ET LEURS
UTILISATIONS DANS DES DISPOSITIFS ÉLECTROCHIMIQUES**

5

DOMAINE DE L'INVENTION

La présente invention est relative à des mélanges de particules comportant un
noyau non-conducteur ou semi-conducteur et un enrobage hybride conducteur ainsi
10 qu'une connexion de chaînes conductrices hybrides.

La présente invention est également relative à des procédés permettant la
préparation de ces particules et à leur utilisation notamment dans le domaine des
dispositifs électrochimiques tels que les générateurs électrochimiques
15 rechargeables.

Un objet de la présente invention est également constitué par les anodes et les
cathodes comportant de telles particules et par les systèmes électrochimiques,
notamment les supercondensateurs ainsi obtenus.

20

ÉTAT DE LA TECHNIQUE:

La Société Hydro-Québec qui est à l'origine du brevet US-A-5.521.026 est l'un des
25 pionniers dans le domaine des co-broyages de carbone avec les oxydes. Dans ce
document, le co-broyage d'un carbone en présence de solvant est décrit comme
pouvant être utilisé pour préparer des matériaux augmentant la conductivité
électrique des cathodes pour les batteries lithium polymère. Ainsi, l'oxyde de type
Vox est co-broyé avec du noir de carbone.

30

Dans la demande de brevet PCT publiée sous le numéro WO 02/46101 A2, la synthèse du matériau $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ est décrite comme pouvant être réalisée en présence du carbone. Dans ce cas, le rôle du carbone est principalement d'obtenir des nano-particules et d'empêcher la formation des agglomérats.

5

RÉSUMÉ DE L'INVENTION

La présente invention a trait à un mélange de particules comprenant un noyau non-conducteur ou semi-conducteur. Les noyaux de ces particules sont recouverts d'un enrobage hybride conducteur, et des chaînes conductrices hybrides situées entre les
10 particules du mélange y constituent un réseau de conductivité.

Ces mélanges de particules peuvent être préparées par des procédés comportant au moins la préparation d'un mélange d'au moins un matériau non-conducteur ou semi-conducteur avec un matériau conducteur, puis l'ajout d'un deuxième matériau
15 conducteur au mélange obtenu; ou au moins la préparation d'un mélange d'au moins un matériau non-conducteur ou semi-conducteur avec au moins deux matériaux conducteurs; ou au moins la préparation d'un mélange de matériaux conducteurs puis son mélange avec au moins un matériau non-conducteur ou
20 semi- conducteur.

Du fait d'une très bonne conductivité du réseau, d'une faible résistivité, d'une très bonne capacité à haut courant et/ou d'une bonne densité d'énergie, ces particules sont avantageusement incorporées dans des anodes et dans des cathodes de
25 générateurs électrochimiques, résultant en des systèmes électrochimiques hautement performants.

Un aspect de l'invention concerne un mélange de particules comprenant un noyau non-conducteur ou semi-conducteur, les noyaux desdites particules étant
30 au moins partiellement enrobés d'un enrobage hybride comprenant une couche conductrice et de chaînes conductrices, et les particules du mélange étant au

moins partiellement connectées à travers les chaînes conductrices constituant un réseau de conductivité électrique, dans lequel :

les noyaux desdites particules sont constitués à au moins 65% d'un oxyde de lithium qui est un oxyde de formule :

- 5 • $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$,
- $\text{Li}_{(4-\alpha)}\text{Z}_\alpha\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, dans laquelle α est supérieur à 0 et inférieur ou égal à 0,33 et Z représente une source d'au moins un métal, ou
- $\text{Li}_4\text{Z}_\beta\text{Ti}_{(5-\beta)}\text{O}_{12}$ dans laquelle β est supérieur à 0 et/ou inférieur ou égal à 0,5 et Z représente une source d'au moins un métal,

10 l'enrobage hybride étant un mélange hybride de carbone comprenant deux formes conductrices de carbone, désignées Carbone 1 et Carbone 2,

le Carbone 1 étant constitué de particules à faible cristallinité ayant un d_{002} supérieur à 3,36 Å lorsque mesuré par diffraction des rayons-X ou par

15 spectroscopie Raman, et le Carbone 1 possédant une surface spécifique, mesurée selon la méthode BET, supérieure ou égale à 50 m²/g, et les particules de Carbone 1 ayant une taille moyenne variant de 10 à 999 nanomètres, et le Carbone 2 étant constitué d'au moins un de particules de graphite et particules d'un carbone à cristallinité élevée ayant un d_{002} inférieur à 3,36 Å lorsque

20 mesuré par diffraction des rayons-X ou par spectroscopie Raman, et le Carbone 2 possédant une surface spécifique, mesurée selon la méthode BET, inférieure ou égale à 50 m²/g, et les particules de Carbone 2 ayant une taille variant de 2 à 10 micromètres,

et dans lequel :

25 les particules du Carbone 1 constituent une couche interne de l'enrobage, et couvrent entre 50 et 90% de la surface des noyaux, et les particules du Carbone 2 sont connectées entre elles et aux particules du Carbone 1 pour former les chaînes conductrices constituant le réseau de conductivité électrique.

Un autre aspect de l'invention concerne un procédé de préparation d'un mélange de particules tel que défini plus haut, comprenant une étape de mélange d'au moins un matériau non-conducteur ou semi-conducteur avec deux matériaux conducteurs, dans lequel :

- l'opération de mélange est réalisée par un broyage mécanique qui est un broyage à haute énergie « high-energy ball milling » (HEBM), Jar milling ou Vapor jet milling, à une température inférieure à 300°C;
- le matériau non-conducteur ou semi-conducteur est constitué d'au moins un oxyde de lithium de formule :
 - . $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$,
 - . $\text{Li}_{(4-\alpha)}\text{Z}_\alpha\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, dans laquelle α est supérieur à 0 et inférieur ou égal à 0,33 et Z représente une source d'au moins un métal, ou
 - . $\text{Li}_4\text{Z}_\beta\text{Ti}_{(5-\beta)}\text{O}_{12}$ dans laquelle β est supérieur à 0 et/ou inférieur ou égal à 0,5 et Z représente une source d'au moins un métal; et
- les matériaux conducteurs sont constitués de deux formes conductrices de carbone, désignées Carbone 1 et Carbone 2, le Carbone 1 étant constitué de particules à faible cristallinité ayant un d_{002} supérieur à 3,36 Å lorsque mesuré par diffraction des rayons-X ou par spectroscopie Raman, et le Carbone 1 possédant une surface spécifique, mesurée selon la méthode BET, supérieure ou égale à 50 m²/g, et les particules de Carbone 1 ayant une taille moyenne variant de 10 à 999 nanomètres, et le Carbone 2 étant constitué d'au moins un de particules de graphite et particules d'un carbone à cristallinité élevée ayant un d_{002} inférieur à 3,36 Å lorsque mesuré par diffraction des rayons-X ou par spectroscopie Raman, et le Carbone 2 possédant une surface spécifique, mesurée selon la méthode BET, inférieure ou égale à 50 m²/g, et les particules de Carbone 2 ayant une taille variant de 2 à 10 micromètres, et dans lequel :
 - les particules du Carbone 1 constituent une couche interne de l'enrobage, et couvrent entre 50 et 90% de la surface des noyaux desdites particules, et

les particules du Carbone 2 sont connectées entre elles et aux particules du Carbone 1 pour former les chaînes conductrices constituant le réseau de conductivité électrique.

5 Un autre aspect de l'invention concerne un mélange de particules comprenant un noyau non-conducteur ou semi-conducteur, les noyaux desdites particules étant au moins partiellement enrobés d'un enrobage hybride comprenant une couche conductrice et de chaînes conductrices, et les particules du mélange étant au moins partiellement connectées à travers les chaînes conductrices constituant un
10 réseau de conductivité électrique, dans lequel :

les noyaux desdites particules sont constitués à au moins 65% d'un oxyde de lithium qui est est $\text{LiMn}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_2$,

l'enrobage hybride étant un mélange hybride de carbone comprenant deux formes conductrices de carbone, désignées Carbone 1 et Carbone

15 2,

le Carbone 1 étant constitué de particules à faible cristallinité ayant un d_{002} supérieur à 3,36 Å lorsque mesuré par diffraction des rayons-X ou par spectroscopie Raman, et le Carbone 1 possédant une surface spécifique, mesurée selon la méthode BET, supérieure ou égale à 50 m²/g, et les particules de
20 Carbone 1 ayant une taille moyenne variant de 10 à 999 nanomètres, et le Carbone 2 étant constitué d'au moins un de particules de graphite et particules d'un carbone à cristallinité élevée ayant un d_{002} inférieur à 3,36 Å lorsque mesuré par diffraction des rayons-X ou par spectroscopie Raman, et le Carbone 2 possédant une surface spécifique, mesurée selon la méthode BET, inférieure
25 ou égale à 50 m²/g, et les particules de Carbone 2 ayant une taille variant de 2 à 10 micromètres,

et dans lequel :

les particules du Carbone 1 constituent une couche interne de l'enrobage, et couvrent entre 50 et 90% de la surface des noyaux
30 desdites particules, et

les particules du Carbone 2 sont connectées entre elles et aux particules du Carbone 1 pour former les chaînes conductrices constituant le réseau de conductivité électrique.

5 Un autre aspect de l'invention concerne un procédé de préparation d'un mélange de particules tel que défini selon la plus haut, comprenant une étape de mélange d'au moins un matériau non-conducteur ou semi-conducteur avec deux matériaux conducteurs, dans lequel :

- l'opération de mélange est réalisée par un broyage mécanique qui est un
10 broyage à haute énergie « high-energy ball milling » (HEBM), Jar milling ou Vapor jet milling, à une température inférieure à 300°C;
- le matériau non-conducteur ou semi-conducteur est constitué d'un oxyde de lithium qui est $\text{LiMn}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_2$; et

- les matériaux conducteurs sont constitués de deux formes conductrices
15 de carbone, désignées Carbone 1 et Carbone 2,
le Carbone 1 étant constitué de particules à faible cristallinité ayant un d_{002} supérieur à 3,36 Å lorsque mesuré par diffraction des rayons-X ou par spectroscopie Raman, et le Carbone 1 possédant une surface spécifique, mesurée selon la méthode BET, supérieure ou égale à 50 m²/g, et les particules de
20 Carbone 1 ayant une taille moyenne variant de 10 à 999 nanomètres, et
le Carbone 2 étant constitué d'au moins un de particules de graphite et particules d'un carbone à cristallinité élevée ayant un d_{002} inférieur à 3,36 Å lorsque mesuré par diffraction des rayons-X ou par spectroscopie Raman, et le Carbone 2 possédant une surface spécifique, mesurée selon la méthode BET, inférieure
25 ou égale à 50 m²/g, et les particules de Carbone 2 ayant une taille variant de 2 à 10 micromètres,
et dans lequel :

les particules du Carbone 1 constituent une couche interne de l'enrobage, et couvrent entre 50 et 90% de la surface des noyaux
30 desdites particules, et

les particules du Carbone 2 sont connectées entre elles et aux particules du Carbone 1 pour former les chaînes conductrices constituant le réseau de conductivité électrique.

5 BRÈVE DESCRIPTION DES DESSINS

Figure 1/7: est une représentation schématique d'une particule de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ à enrobage simple de carbone telle qu'obtenue par mise en œuvre du procédé de synthèse décrit dans WO 02/46101 A2.

10

Figure 2/7: est une représentation schématique d'un réseau simple de particules de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ à enrobage simple de carbone telles qu'obtenues par mise en œuvre du procédé de synthèse décrit dans WO 02/46101 A2.

15 **Figure 3/7:** est une représentation schématique d'un réseau de particules, selon la présente invention, comportant un noyau de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ et un enrobage hybride de carbone C1 et de carbone graphite C2.

Figure 4/7: met en évidence le rôle bénéfique du Carbone 2 avec orientation du carbone, lors d'un calandrage.

20

Figure 5/7: illustre un dispositif de type High Energy Ball Milling utilisé pour la préparation de particules selon l'invention ayant un noyau de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$.

25

Figure 6/7: représente de façon schématique, une particule dont le noyau est constitué de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, enrobée selon un mode de réalisation de la présente invention, dans lequel l'enrobage hybride conducteur mixte est constitué de particules de graphite et de noir de Kejen.

30

Figure 7/7: représente de façon schématique un mélange de particules selon la Figure 6/7 et le réseau de conductivité créé au niveau de ces

3e

particules par des chaines hybrides conductrices à base de graphite
et de noir de Kejen.

DESCRIPTION DE L'INVENTION

Le premier objet de la présente invention est constitué par un mélange de particules comprenant un noyau non-conducteur ou semi-conducteur, les noyaux
5 desdites particules étant au moins partiellement recouverts d'un enrobage hybride conducteur et lesdites particules étant au moins partiellement connectées entre elles par des chaînes conductrices hybrides, c'est-à-dire par des chaînes constituées par au moins deux types de particules conductrices de nature différente et qui créent un réseau de conductivité électrique..

10

La conductivité électrique, c'est-à-dire l'aptitude d'une substance à conduire un courant électrique peut être définie comme l'inverse de la résistivité par la formule suivante:

$$\sigma = 1/\rho$$

15 Comme l'intensité d'un champ électrique dans un matériau peut être exprimée par la formule $E = V/l$, la loi Ohm's peut être réécrite dans les termes de courants de densité $J = I/A$ et on arrive alors à la formule $J = \sigma E$.

Il est par ailleurs bien connu que la conductivité électronique varie suivant les
20 matériaux utilisés selon un ordre d'amplitude de 27. On divise ainsi les matériaux comme en 3 grandes familles:

- les métaux conducteurs tel que $\sigma > 10^5 (\Omega.m)^{-1}$;
- les semis conducteurs avec $10^{-6} < \sigma < 10^5 (\Omega.m)^{-1}$;
- les isolants tels que $\sigma < 10^6 (\Omega.m)^{-1}$.

25

Ces grandes familles sont celles auxquelles il est fait référence dans le cadre de la présente demande.

On entend par ailleurs, dans le cadre de la présente invention, par enrobage
30 hybride conducteur (aussi appelé mélange hybride) tout enrobage constitué d'au moins deux matériaux conducteurs différents. Le terme enrobage couvre

notamment le dépôt d'une couche plus ou moins parfaite à la surface d'une particule et l'entourage des particules de façon plus ou moins uniforme par des particules conductrices au moins partiellement reliées entre elles.

- 5 On peut également citer comme enrobage ceux qui comprend un mélange d'au moins deux matériaux conducteurs différents et sous forme particulière, des particules de l'enrobage d'un premier noyau étant interconnectées avec des particules de l'enrobage d'un deuxième noyau situé dans le mélange de particules à proximité dudit premier noyau.

10

On peut ainsi citer les enrobages hybrides conducteurs constitués d'une couche de particules d'au moins deux matériaux conducteurs différents, une partie au moins des particules d'un des matériaux conducteurs enrobant un premier noyau et étant interconnectées avec des particules conductrices enrobant un deuxième noyau situé
15 à proximité du premier noyau dans le mélange de particules, et créant ainsi un réseau de conductivité électrique.

À titre d'exemple, de tels enrobages hybrides conducteurs on peut citer dans le cadre de la présente invention un enrobage hybride qui comprend:

- 20 - une première couche de particules d'un premier matériau conducteur, ladite première couche couvrant au moins partiellement, de préférence entre 50 et 90 %, plus préférentiellement au moins 80 %, de la surface des desdits noyaux;
et
25 - d'une deuxième couche de particules d'un deuxième matériau conducteur, lesdites particules du deuxième matériau conducteur étant pour de préférence de 10 à 50 % (plus préférentiellement pour environ 20 %) connectées entre elles pour former un réseau de conductivité électrique.

30

Avantageusement, les noyaux des particules comprennent un matériau choisi dans le groupe constitué par les phosphates, les nitrures, les oxydes ou les mélanges de deux ou de plusieurs de ces derniers.

- 5 Selon un mode avantageux, le noyau des particules constitutives des mélanges de l'invention comprend de préférence pour au moins 70 % en poids, au moins un oxyde métallique tel un oxyde métallique constitué pour plus de 65 % en poids d'un oxyde de lithium.
- 10 L'oxyde de lithium est enrobé ou non de carbone et de préférence l'oxyde de lithium présente une structure spinelle.

Des mélanges de particules particulièrement intéressants sont ceux dans lesquels l'oxyde de lithium est choisi dans le groupe constitué par les oxydes de formule:

- 15
- $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$;
 - $\text{Li}_{(4-\alpha)}\text{Z}_\alpha\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, dans laquelle α est supérieur à 0 et inférieur ou égal à 0,33; et
 - $\text{Li}_4\text{Z}_\beta\text{Ti}_{(5-\beta)}\text{O}_{12}$ dans lequel β est supérieur à 0 et /ou inférieur ou égal à 0,5,
- 20 Z représentant une source d'au moins un métal choisi de préférence dans le groupe constitué par Mg, Nb, Al, Zr, Ni, et Co.

De préférence, le noyau de ces particules est constitué pour au moins 65 %, de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, de $\text{Li}_{(4-\alpha)}\text{Z}_\alpha\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, de $\text{Li}_4\text{Z}_\beta\text{Ti}_{(5-\beta)}\text{O}_{12}$ ou d'un mélange de ces derniers,

25 les paramètres α et β étant tels que précédemment définis.

Une sous famille particulièrement intéressante de mélanges de particules selon l'invention est constituée par les mélanges dans lesquels le noyau des particules est constitué de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, de $\text{Li}_{(4-\alpha)}\text{Z}_\alpha\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, de $\text{Li}_4\text{Z}_\beta\text{Ti}_{(5-\beta)}\text{O}_{12}$ ou d'un mélange de

30 deux ou de plusieurs de ces derniers, avec α et β étant tels que précédemment définis.

Avantageusement dans ces particules, le matériau constitutif du noyau des particules est de type semi-conducteur et il est constitué par au moins un élément choisi dans le groupe constitué par Si, Si dopé de préférence de Ge, Ge, InSb et le mélange de ces derniers.

5

Selon une autre variante, le noyau des particules est non conducteur et il est constitué par au moins un matériau choisi dans le groupe constitué par les verres, le mica, SiO_2 et les mélanges de ces derniers.

- 10 Dans les particules selon l'invention, les noyaux comportent avantageusement au moins un des oxydes de lithium enrobés de carbone décrits et/ou obtenus par un des procédés décrit dans la demande PCT WO 02/46101 A2.

- 15 Des propriétés, notamment des propriétés électrochimiques particulièrement intéressantes, sont obtenues en utilisant des oxydes métalliques de formule $\text{LiMn}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_2$, $\text{LiMn}_{0,33}\text{Ni}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{O}_2$, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, Li_2TiCO_3 , LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiMn_2O_4 ou des mélanges de ces derniers.

- 20 Dans les mélanges de particules de l'invention, les teneurs en carbone sont telles que le carbone total présent représente de 1 à 6%, et de préférence environ 2 % du poids total du mélange des particules.

Selon un mode préférentiel, l'enrobage des particules de l'invention est constitué par un mélange hybride de carbones, et/ou par un mélange hybride carbone-métal.

25

Dans le cas d'un mélange hybride carbone-métal, le métal peut être notamment choisi dans le groupe constitué par l'argent, l'aluminium et les mélanges correspondants.

Lorsque l'enrobage hybride est de type carbone, il comprend avantageusement au moins deux formes différentes du carbone, ci-après appelées Carbone 1 et Carbone 2.

- 5 Le Carbone 1 est alors avantageusement un carbone à faible cristallinité. La cristallinité des particules de Carbone 1 présentes dans les mélanges de particules objet de l'invention, est caractérisée par un d_{002} , mesuré par diffraction des rayons-X ou par spectroscopie Raman, supérieur à 3,39 Angstroms.
- 10 Le Carbone 2 est habituellement de type graphite et/ou de type carbone à haute cristallinité. La cristallinité des particules de Carbone 2, mesurée par diffraction des rayons-X ou par spectroscopie Raman, est caractérisée par un d_{002} inférieur à 3,36 Angstroms. De préférence, le Carbone 2 est de type graphite naturel, graphite artificiel ou graphite exfolié.
- 15 Le Carbone 2 est avantageusement choisi de façon à présenter une surface spécifique mesurée selon la méthode BET, qui est inférieure ou égale à 50 m²/g et/ou une taille moyenne variant de 2 à 10 micromètres.
- 20 On obtient aussi des propriétés électrochimiques particulièrement intéressantes pour des mélanges de particules dans lesquels le Carbone 2 est constitué d'au moins un graphite choisi dans le groupe des graphites artificiels, des graphites naturels, des graphites exfoliés ou des mélanges de ces graphites.
- 25 Le Carbone 1 est avantageusement choisi de façon à présenter une surface spécifique, mesurée selon la méthode BET, supérieure ou égale à 50 m²/g.

Une sous-famille préférentielle de mélange de particules selon l'invention est constituée par les mélanges comportant des particules de Carbone 1 présentant une
30 taille variant de 10 à 999 nanomètres.

Les sous-familles constituées par les mélanges de poudres dans lesquels le diamètre moyen du noyau des particules, mesuré à l'aide du microscope électronique à balayage, varie de 50 nanomètres à 50 micromètres, est de préférence compris entre 4 et 10 micromètres, plus préférentiellement encore le diamètre moyen des particules et de l'ordre de 2 micromètres sont d'un intérêt particulier dans le cadre d'applications dans les systèmes électrochimiques.

La taille moyenne des particules, mesurée selon la méthode du microscope électronique à balayage, est comprise entre 4 et 30 micromètres.

10

Ces mélanges de particules sont caractérisés par au moins une des propriétés suivantes: une très bonne conductivité locale, une très bonne conductivité du réseau, une faible résistivité, une très bonne capacité à haut courant et une bonne densité d'énergie.

15

Ainsi la conductivité locale des mélanges de particules selon l'invention est habituellement, mesurée selon la méthode à quatre points, supérieure à 10^{-6} (Ohm-m) et elle est de préférence supérieure ou égale à 10^{-5} (Ohm-m).

La conductivité de réseau, quant à elle, mesurée selon la méthode à quatre points, se situe habituellement entre $2,6 \times 10^{-3}$ et $6,2 \times 10^{-3}$ (Ohm-m), et elle est de préférence inférieure à $6,0 \times 10^{-3}$ (Ohm-m).

Selon un mode avantageux, les poudres de l'invention ont une D50 d'environ 7 micromètres.

25

9a

Un deuxième objet de la présente invention est constitué par les procédés de préparation de mélanges de particules conformes au premier objet de la présente invention. Ces procédés comprennent avantageusement au moins une des étapes suivantes:

- 5
- a) la préparation d'un mélange d'au moins un matériau non-conducteur ou semi-conducteur avec un matériau conducteur, puis l'ajout d'un deuxième matériau conducteur au mélange obtenu;
 - b) la préparation d'un mélange d'au moins un matériau non-conducteur ou semi-conducteur avec au moins deux matériaux conducteurs; et
 - 10 -c) la préparation d'un mélange de matériaux conducteurs puis son mélange avec au moins un matériau non-conducteur ou semi-conducteur.

15 Selon un mode avantageux de mise en œuvre des procédés de l'invention, le mélange de matériaux est réalisé par broyage mécanique de type HEBM, Jar milling, Vapor jet milling et de préférence par HEBM. Ces procédés sont habituellement mis en œuvre à une température inférieure à 300 degrés Celsius, de préférence à une température comprise entre 20 et 40° Celsius, plus préférentiellement encore à température ambiante.

20

En effet des températures de synthèse trop élevées sont susceptibles de dégrader la structure des particules, notamment de les déformer de façon irréversible notamment par production de CO₂ à partir du carbone réactionnel.

25 Selon une autre variante, le mélange des carbones est réalisé par voie chimique avant l'étape de synthèse de Li₄Ti₅O₁₂.

30 Selon une autre alternative, l'un des matériaux conducteurs (Carbone 1) est obtenu par traitement thermique d'un précurseur de type polymère. Le polymère peut alors être choisi dans le groupe constitué par les polymères naturels et par les polymères naturels modifiés ainsi que par les mélanges de ces derniers.

Ainsi, à titre d'exemple de polymère utilisables pour la préparation des mélanges de particules de l'invention, on peut mentionner les sucres, les sucres modifiés chimiquement, les amidons, les amidons modifiés chimiquement, les amidons gélatinisés, les amidons modifiés chimiquement, les amidons modifiés chimiquement et gélatinisés, les celluloses, les celluloses modifiées chimiquement et les mélanges de ces derniers. À titre d'exemple préférentiel, on mentionne l'acétate de cellulose.

10 Le mélange de carbones introduits dans le milieu réactionnel peut être également réalisé par mélange physique, après la synthèse de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$.

15 **Un troisième objet** de la présente invention est constitué par les cathodes, notamment les cathodes de générateurs électrochimiques (de préférence de générateurs électrochimiques de type recyclables) comprenant un mélange de particules telles que celles définies dans le premier objet de la présente invention et/ou de particules susceptibles d'être obtenues par un procédé selon le deuxième objet de la présente invention.

20 **Un quatrième objet** de la présente invention est constitué par les anodes de générateur électrochimique (de préférence de générateurs électrochimiques recyclables) comprenant des particules telles que celles définies dans le premier objet de la présente invention et/ou des particules susceptibles d'être obtenues par un procédé selon le troisième objet de la présente invention.

25 **Un cinquième objet** de la présente invention est constitué par les générateurs électrochimiques de type lithium comportant au moins un électrolyte, au moins une anode de type lithium métallique et au moins une cathode de type $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ et/ou $\text{Li}_{(4-\alpha)}\text{Z}_\alpha\text{Ti}_5\text{O}_2$ et/ou $\text{Li}_4\text{Z}_\beta\text{Ti}_{(5-\beta)}\text{O}_{12}$, la cathode dans ledit générateur étant telle que
30 définie dans le troisième objet de la présente invention.

Ces générateurs sont avantageusement de type rechargeable et/ou recyclable.

D'un intérêt particulier, parmi ces générateurs électrochimiques, sont ceux de type lithium ion comprenant une anode est telle que définie dans le quatrième objet de l'invention, de préférence une anode de type $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ et/ou de type $\text{Li}_{(4-\alpha)}\text{Z}_\alpha\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ et/ou de type $\text{Li}_4\text{Z}_\beta\text{Ti}_{(5-\beta)}\text{O}_{12}$ et une cathode de type LiFePO_4 , LiCoO_2 , LiMn_2O_4 et/ou LiNiO_2 .

De préférence, dans ces générateurs, l'anode et/ou la cathode sont équipées d'un collecteur de courant d'aluminium plein ou de type Exmet (expanded metal).

De tels générateurs électrochimiques présentent en général l'intérêt de ne nécessiter aucune formation préalable de la batterie. Avantageusement, dans ces générateurs, l'électrolyte est de nature polymère sec, gel, liquide ou céramique.

15

Un sixième objet de la présente invention est constitué par les supercapaciteurs de type hybride comprenant au moins un électrolyte, au moins une anode telle que définie dans le quatrième objet de l'invention, de préférence une anode de type $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ et/ou de type $\text{Li}_{(4-\alpha)}\text{Z}_\alpha\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ et/ou $\text{Li}_4\text{Z}_\beta\text{Ti}_{(5-\beta)}\text{O}_{12}$ et une cathode de type graphite ou carbone à grande surface spécifique.

20

Ces supercapaciteurs ne nécessitent habituellement aucune formation préalable du supercapaciteur.

De préférence, les supercapaciteurs de l'invention sont tels que l'anode et/ou la cathode sont équipées d'un collecteur de courant d'aluminium plein ou de type Exmet (expanded metal).

25

Avantageusement, également dans ces supercapaciteurs, l'électrolyte est de nature polymère sec, gel, liquide ou céramique.

30

Les systèmes électrochimiques selon l'invention présentent, en outre, l'intérêt de pouvoir être préparés sans aucune addition d'autre carbone.

Description de modes préférentiels de réalisation de l'invention:

5

1- Addition des particules de carbone constitutive de l'enrobage hybride après la synthèse à partir de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$

10 Le $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ est obtenu à partir d'un mélange binaire de TiO_2 et de Li_2CO_3 calciné à 850°C pendant 18 heures. Le $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ obtenu est alors mélangé avec deux types différents de carbones : un Carbone 1 aussi nommé C1 et un Carbone 2 aussi nommé C2.

15 Carbone 1: il s'agit d'un carbone à faible cristallinité et ayant, de préférence, une surface spécifique $\text{BET} \geq 50 \text{ m}^2/\text{g}$. Le Carbone 1 peut être un noir de carbone, ou tout autre type d'additif conducteur.

20 Carbone 2: il s'agit d'un carbone à haute cristallinité et ayant de préférence une surface $\text{BET} \leq 50 \text{ m}^2/\text{g}$. Le carbone 2 peut être un graphite naturel ou un graphite artificiel, éventuellement exfolié.

2 - Rôle des deux carbones:

25 Carbone 1: Le rôle de ce carbone est double. Le premier est d'enrober la particule afin d'assurer une conductivité locale de la particule comme cela apparaît sur la Figure 1/7.

Le second rôle du carbone à faible cristallinité est de former un réseau de conductivité entre les particules du type de celles représentées dans la Figure 1/7,

ce qui assure la conductivité au niveau de l'électrode. En effet, la préparation de l'électrode se fait sans aucun additif de carbone.

Le réseau électronique et la conductivité inter-particules sont aussi assurés par le
5 Carbone 1 comme cela ressort également de la Figure 2/7.

Carbone 2: Le carbone 2 est de type graphite et il permet tout d'abord, de façon
surprenante, d'améliorer la conductivité de l'électrode en formant des nœuds
constitutifs de stations de distribution homogène de la conductivité électrique. Ces
10 stations apparaissent dans la représentation de la Figure 3/7.

La bonne conductivité électronique du graphite permet d'abaisser la résistivité de
l'électrode, ce qui permet avantageusement à la batterie d'opérer à hautes densités
de courant.

15

Le second rôle du graphite est au niveau du procédé. Le graphite possède les
caractéristiques d'un matériau lubrifiant et hydrophobe. Durant l'épandage de
l'électrode, le graphite permet de contrôler la porosité de l'électrode. Un tel
calandrage des électrodes permet, de plus, d'orienter les particules vers le plan
20 basal, comme cela apparaît sur la Figure 4/7, c'est-à-dire parallèlement à la surface
du support de l'électrode; ce qui induit une conductivité maximale de l'électrode.

Lors du procédé d'extrusion, le graphite, en raison de ses propriétés lubrifiantes,
assure la facilité d'extrusion ainsi que l'homogénéité de l'épaisseur de l'électrode.
25 De plus, il augmente la vitesse d'extrusion. Ces avantages techniques résultent en
un coût de production réduit des électrodes. De plus, le graphite, lorsqu'il est utilisé
pour la préparation d'électrodes par voie sèche, aide à lubrifier le buse de
l'extrudeuse et permet d'éviter le dépôt des métaux à la surface de la buse.

3 –Préparation de particules

Mélange Ternaire:

Selon un mode avantageux de réalisation de la présente invention, un mélange ternaire (M_1) ($Li_4Ti_5O_{12} + C_1 + C_2$) est obtenu par broyage à haute énergie HEMB (High Energy Ball Mill). A cet effet, un creuset en métal est utilisé. Dans ce creuset, le mélange M_1 est introduit et des billes d'acier dans une proportion volumique 1/3, 1/3 et 1/3 de volume vide libre sont disposées dans le creuset comme représenté dans la Figure 5/7.

10

Les conditions de mélange par HEBM sont très importantes, l'une des plus cruciales est de ne pas détruire la cristallinité du carbone C_2 . En effet, il ne faut pas réduire la taille de particule du carbone C_2 en dessous de 1 micromètre.

15 4 – Préparation de l'électrode:

L'électrode est préparée à partir du mélange de M_1 et du PVDF. Ce mélange est réalisé dans un solvant ternaire N-méthylpyrrolidone (NMP), acétone, toluène) comme cela est décrit dans le brevet d'hydro-Québec WO 01/97303 A1.

20

La conductivité de la pâte obtenue est assurée intrinsèquement par le mélange M_1 ($Li_4Ti_5O_{12} + C_1 + C_2$), sans ajout de carbone additionnel ce qui a un impact positif sur la densité d'énergie de la batterie qui dans ce cas n'est pas pénalisée par le poids supplémentaire d'une autre source de carbone.

25

5 - Avantage de la synthèse de $Li_4Ti_5O_{12}$

Dans ce cas, le mélange quaternaire (M_2) comprend du TiO_2 , du Li_2CO_3 , du carbone C_2 (graphite) et un précurseur de carbone (polymère ou autre).

30

Le mélange M_2 est alors introduit dans un creuset métallique. Un co-broyage de type HEBM est réalisé afin d'obtenir un mélange intime. Le mélange obtenu est ensuite placé dans un tube en quartz pour y être chauffé. La synthèse est alors finalisée en présence d'atmosphère inerte afin de carboniser le polymère.

5

Une fois la synthèse finie, le produit de $Li_4Ti_5O_{12}$ est enrobé de carbone à faible cristallinité et de graphite à haute cristallinité. La fabrication des électrodes est équivalente à celle décrite dans le paragraphe 4 ci-dessus.

10

EXEMPLES

Les exemples suivants sont donnés à titre purement illustratif et ne sauraient être interprétés comme constituant une quelconque limitation de la définition de l'invention.

15

Exemple 1:

Un mélange de $Li_4Ti_5O_{12}$, d'un noir de Ketjen et de graphite naturel d'origine brésilienne, dans un ratio volumique de 80,77/ 7,32/ 2,5 est broyé par HEBM pendant 1 heure. Des particules ayant un noyau de $Li_4Ti_5O_{12}$, d'une taille moyenne
20 de 5 micromètres, et avec un enrobage hybride de graphite et de noir de Ketjen sont ainsi obtenues. Leur épaisseur moyenne est de 2 micromètres.

Exemple 2:

Un mélange de $Li_4Ti_5O_{12}$, de noir de Ketjen et de graphite dans un ratio volumique
25 de 40/2,5/2,5 est préparé selon la méthode décrite dans l'exemple précédent 1.

30

Exemple 3 :

Un mélange de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, de noir de Ketjen et de graphite dans un ratio volumique 81,06/ 3,51/ 2,5 est préparé comme dans l'exemple # 1 Le total massique de
5 carbone ajouté correspond à environ 6% de la masse du mélange total.

Exemple 4:

Un mélange de $\text{LiMn}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_2$, non conducteur, un noir de Ketjen et du graphite
10 naturel d'origine brésilienne dans une proportion massique de 94/3/3 est broyé par
Mechanofusion d'Hosokawa pendant 1 heure. Ces particules obtenues ont un
noyau de $\text{LiMn}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$, une taille moyenne de $7\mu\text{m}$ et un enrobage hybride de
graphite + noir Ketjen et une épaisseur de $3\mu\text{m}$. La résistivité du matériau enrobé,
mesurée par la méthode de quatre points, est de 5×10^{-4} Ohm-m.

15

Les mesures des performances électrochimiques des particules préparées sont
rapportés dans le tableau I suivant.

Exemples	Taille des particules	Résistivité Ohm-m	Capacité à C/24 en mAh/g
1	7	6×10^{-3}	165
2	7	2×10^{-3}	160
3	7	4×10^{-3}	162
4	10	9×10^{-3}	200

Tableau 1

Les niveaux élevés de propriétés électrochimiques mis en évidence notamment par ces exemples sont utilisés pour préparer des systèmes électrochimiques hautement performants.

- 5 Bien que la présente invention ait été décrite à l'aide de mises en œuvre spécifiques, il est entendu que plusieurs variations et modifications peuvent se greffer aux dites mises en œuvre, et la présente invention vise à couvrir de telles modifications, usages ou adaptations de la présente invention suivant en général, les principes de l'invention et incluant toute variation de la présente description qui
- 10 deviendra connue ou conventionnelle dans le champ d'activité dans lequel se retrouve la présente invention, et qui peut s'appliquer aux éléments essentiels mentionnés ci-haut, en accord avec la portée des revendications suivantes.

REVENDEICATIONS

1. Mélange de particules comprenant un noyau non-conducteur ou semi-conducteur, les noyaux desdites particules étant au moins partiellement enrobés d'un enrobage hybride comprenant une couche conductrice et de chaînes conductrices, et les particules du mélange étant au moins partiellement connectées à travers les chaînes conductrices constituant un réseau de conductivité électrique, dans lequel :

les noyaux desdites particules sont constitués à au moins 65% d'un oxyde de lithium qui est un oxyde de formule :

- $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$,
- $\text{Li}_{(4-\alpha)}\text{Z}_\alpha\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, dans laquelle α est supérieur à 0 et inférieur ou égal à 0,33 et Z représente une source d'au moins un métal, ou
- $\text{Li}_4\text{Z}_\beta\text{Ti}_{(5-\beta)}\text{O}_{12}$ dans laquelle β est supérieur à 0 et/ou inférieur ou égal à 0,5 et Z représente une source d'au moins un métal,

l'enrobage hybride étant un mélange hybride de carbone comprenant deux formes conductrices de carbone, désignées Carbone 1 et Carbone 2,

le Carbone 1 étant constitué de particules à faible cristallinité ayant un d_{002} supérieur à 3,36 Å lorsque mesuré par diffraction des rayons-X ou par spectroscopie Raman, et le Carbone 1 possédant une surface spécifique, mesurée selon la méthode BET, supérieure ou égale à 50 m^2/g , et les particules de Carbone 1 ayant une taille moyenne variant de 10 à 999 nanomètres, et

le Carbone 2 étant constitué d'au moins un de particules de graphite et particules d'un carbone à cristallinité élevée ayant un d_{002} inférieur à 3,36 Å lorsque mesuré par diffraction des rayons-X ou par spectroscopie Raman, et le Carbone 2 possédant une surface spécifique, mesurée selon la méthode BET, inférieure ou égale à 50 m^2/g , et les particules de Carbone 2 ayant une taille variant de 2 à 10 micromètres,

et dans lequel :

les particules du Carbone 1 constituent une couche interne de l'enrobage, et couvrent entre 50 et 90% de la surface des noyaux, et

les particules du Carbone 2 sont connectées entre elles et aux particules du Carbone 1 pour former les chaînes conductrices constituant le réseau de conductivité électrique.

2. Mélange de particules comprenant un noyau non-conducteur ou semi-conducteur, les noyaux desdites particules étant au moins partiellement enrobés d'un enrobage hybride comprenant une couche conductrice et de chaînes conductrices, et les particules du mélange étant au moins partiellement connectées à travers les chaînes conductrices constituant un réseau de conductivité électrique, dans lequel :

les noyaux desdites particules sont constitués à au moins 65% d'un oxyde de lithium qui est $\text{LiMn}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_2$,

l'enrobage hybride étant un mélange hybride de carbone comprenant deux formes conductrices de carbone, désignées Carbone 1 et Carbone 2,

le Carbone 1 étant constitué de particules à faible cristallinité ayant un d_{002} supérieur à 3,36 Å lorsque mesuré par diffraction des rayons-X ou par spectroscopie Raman, et le Carbone 1 possédant une surface spécifique, mesurée selon la méthode BET, supérieure ou égale à 50 m^2/g , et les particules de Carbone 1 ayant une taille moyenne variant de 10 à 999 nanomètres, et

le Carbone 2 étant constitué d'au moins un de particules de graphite et particules d'un carbone à cristallinité élevée ayant un d_{002} inférieur à 3,36 Å lorsque mesuré par diffraction des rayons-X ou par spectroscopie Raman, et le Carbone 2 possédant une surface spécifique, mesurée selon la méthode BET, inférieure ou égale à 50 m^2/g , et les particules de Carbone 2 ayant une taille variant de 2 à 10 micromètres,

et dans lequel :

les particules du Carbone 1 constituent une couche interne de l'enrobage, et couvrent entre 50 et 90% de la surface des noyaux desdites particules, et

les particules du Carbone 2 sont connectées entre elles et aux particules du Carbone 1 pour former les chaînes conductrices constituant le réseau de conductivité électrique.

3. Mélange de particules selon la revendication 1 ou 2, dans lequel le volume de Carbone 1 représente 50% du volume de l'enrobage.

4. Mélange de particules selon la revendication 1 ou 2, dans lequel le volume de Carbone 1 représente 75% du volume de l'enrobage.

5. Mélange de particules selon la revendication 1 ou 2, dans lequel le Carbone 1 représente entre 1 à 10% en poids du poids total de l'enrobage.

6. Mélange de particules selon la revendication 1 ou 2, dans lequel la quantité du Carbone 1 est environ égale à la quantité du Carbone 2.
7. Mélange de particules selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans lequel le Carbone 2 est un graphite naturel, un graphite artificiel, un graphite exfolié, ou un mélange de ceux-ci.
8. Mélange de particules selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, contenant de 1 à 6% en poids de carbone dans ledit mélange.
9. Mélange de particules selon la revendication 1 ou 2, dans lequel les noyaux des particules sont constitués pour au moins 70% en poids dudit au moins un oxyde de lithium.
10. Mélange de particules selon la revendication 1, dans lequel le noyau des particules est constitué d'un mélange d'au moins deux des oxydes $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, $\text{Li}_{(4-\alpha)}\text{Zr}_\alpha\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ et $\text{Li}_4\text{Zr}_\beta\text{Ti}_{(5-\beta)}\text{O}_{12}$, α et β ayant les valeurs définies dans la revendication 1.
11. Mélange de particules selon la revendication 1, dans lequel Z représente un métal qui est Mg, Nb, Al, Zr, Ni ou Co.
12. Mélange de particules selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, dans lequel les particules du mélange ont une D_{50} de 7 micromètres.
13. Mélange de particules selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, dans lequel le diamètre moyen du noyau desdites particules varie de 50 nanomètres à 30 micromètres.
14. Mélange de particules selon la revendication 13, dans lequel le diamètre moyen dudit noyau est de l'ordre de 2 micromètres.
15. Mélange de particules selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, dans lequel la taille moyenne desdites particules, mesurée selon la méthode du microscope électronique à balayage, est comprise entre 4 et 30 micromètres.
16. Mélange de particules selon l'une quelconque des revendications 1 à 15, présentant une conductivité locale, mesurée selon la méthode à quatre points, qui est supérieure à $10^{-6}\text{Ohm}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$.

17. Mélange de particules selon la revendication 1 ou 16, présentant une conductivité de réseau, mesurée selon la méthode à quatre points, qui est comprise entre $2,6 \times 10^{-3}$ et $6,2 \times 10^{-3}$ $\text{Ohm}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$.
18. Mélange de particules selon la revendication 14, présentant une conductivité locale, mesurée selon la méthode à quatre points, qui est supérieure ou égale à 10^{-6} $\text{Ohm}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$.
19. Cathode de générateur électrochimique comprenant un mélange de particules tel que défini à l'une quelconque des revendications 1 à 18.
20. Anode de générateur électrochimique comprenant un mélange de particules tel que défini à l'une quelconque des revendications 1 à 18.
21. Générateur électrochimique au lithium comportant au moins une anode de type lithium métallique et au moins une cathode telle que définie à la revendication 19.
22. Générateur électrochimique selon la revendication 21, dans lequel le générateur électrochimique est rechargeable et/ou recyclable.
23. Générateur électrochimique au lithium ion comprenant au moins un électrolyte, au moins une anode telle que définie à la revendication 20, et au moins une cathode.
24. Générateur électrochimique selon la revendication 23, dans lequel la cathode est au LiFePO_4 , LiCoO_2 , LiMn_2O_4 et/ou LiNiO_2 .
25. Générateur électrochimique selon l'une quelconque des revendications 21 à 24, dont au moins une anode et/ou au moins une cathode sont équipées d'un collecteur de courant d'aluminium plein.
26. Générateur selon l'une quelconque des revendications 21 à 25, dans lequel l'électrolyte est de nature polymère sec, gel, liquide ou céramique.
27. Supercondensateur hybride comprenant au moins un électrolyte, au moins une anode telle que définie à la revendication 20, et au moins une cathode au graphite ou carbone à grande surface spécifique, ne demandant aucune formation préalable du supercondensateur.

28. Supercondensateur selon la revendication 27, dans lequel au moins une anode et/ou au moins une cathode sont équipées d'un collecteur de courant d'aluminium plein.
29. Supercondensateur selon la revendication 27, dans lequel l'électrolyte est de nature polymère sec, gel, liquide ou céramique.
30. Procédé de préparation d'un mélange de particules tel que défini à la revendication 1, comprenant une étape de mélange d'au moins un matériau non-conducteur ou semi-conducteur avec deux matériaux conducteurs, dans lequel :
- l'opération de mélange est réalisée par un broyage mécanique qui est un broyage à haute énergie « high-energy ball milling » (HEBM), Jar milling ou Vapor jet milling, à une température inférieure à 300°C;
 - le matériau non-conducteur ou semi-conducteur est constitué d'au moins un oxyde de lithium de formule :
 - . $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$,
 - . $\text{Li}_{(4-\alpha)}\text{Z}_\alpha\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, dans laquelle α est supérieur à 0 et inférieur ou égal à 0,33 et Z représente une source d'au moins un métal, ou
 - . $\text{Li}_4\text{Z}_\beta\text{Ti}_{(5-\beta)}\text{O}_{12}$ dans laquelle β est supérieur à 0 et/ou inférieur ou égal à 0,5 et Z représente une source d'au moins un métal; et
 - les matériaux conducteurs sont constitués de deux formes conductrices de carbone, désignées Carbone 1 et Carbone 2, le Carbone 1 étant constitué de particules à faible cristallinité ayant un d_{002} supérieur à 3,36 Å lorsque mesuré par diffraction des rayons-X ou par spectroscopie Raman, et le Carbone 1 possédant une surface spécifique, mesurée selon la méthode BET, supérieure ou égale à 50 m^2/g , et les particules de Carbone 1 ayant une taille moyenne variant de 10 à 999 nanomètres, et le Carbone 2 étant constitué d'au moins un de particules de graphite et particules d'un carbone à cristallinité élevée ayant un d_{002} inférieur à 3,36 Å lorsque mesuré par diffraction des rayons-X ou par spectroscopie Raman, et le Carbone 2 possédant une surface spécifique, mesurée selon la méthode BET, inférieure ou égale à 50 m^2/g , et les particules de Carbone 2 ayant une taille variant de 2 à 10 micromètres, et dans lequel :

les particules du Carbone 1 constituent une couche interne de l'enrobage, et couvrent entre 50 et 90% de la surface des noyaux desdites particules, et les particules du Carbone 2 sont connectées entre elles et aux particules du Carbone 1 pour former les chaînes conductrices constituant le réseau de conductivité électrique.

31. Procédé de préparation d'un mélange de particules tel que défini à la revendication 2, comprenant une étape de mélange d'au moins un matériau non-conducteur ou semi-conducteur avec deux matériaux conducteurs, dans lequel :

- l'opération de mélange est réalisée par un broyage mécanique qui est un broyage à haute énergie « high-energy ball milling » (HEBM), Jar milling ou Vapor jet milling, à une température inférieure à 300°C;
- le matériau non-conducteur ou semi-conducteur est constitué d'un oxyde de lithium qui est $\text{LiMn}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_2$; et
- les matériaux conducteurs sont constitués de deux formes conductrices de carbone, désignées Carbone 1 et Carbone 2,

le Carbone 1 étant constitué de particules à faible cristallinité ayant un d_{002} supérieur à 3,36 Å lorsque mesuré par diffraction des rayons-X ou par spectroscopie Raman, et le Carbone 1 possédant une surface spécifique, mesurée selon la méthode BET, supérieure ou égale à 50 m^2/g , et les particules de Carbone 1 ayant une taille moyenne variant de 10 à 999 nanomètres, et

le Carbone 2 étant constitué d'au moins un de particules de graphite et particules d'un carbone à cristallinité élevée ayant un d_{002} inférieur à 3,36 Å lorsque mesuré par diffraction des rayons-X ou par spectroscopie Raman, et le Carbone 2 possédant une surface spécifique, mesurée selon la méthode BET, inférieure ou égale à 50 m^2/g , et les particules de Carbone 2 ayant une taille variant de 2 à 10 micromètres,

et dans lequel :

les particules du Carbone 1 constituent une couche interne de l'enrobage, et couvrent entre 50 et 90% de la surface des noyaux desdites particules, et les particules du Carbone 2 sont connectées entre elles et aux particules du Carbone 1 pour former les chaînes conductrices constituant le réseau de conductivité électrique.

32. Procédé selon la revendication 30 ou 31, réalisé à une température comprise entre 20 et 40 degrés Celsius.

33. Procédé selon la revendication 30 ou 31, réalisé à la température ambiante.

1/5

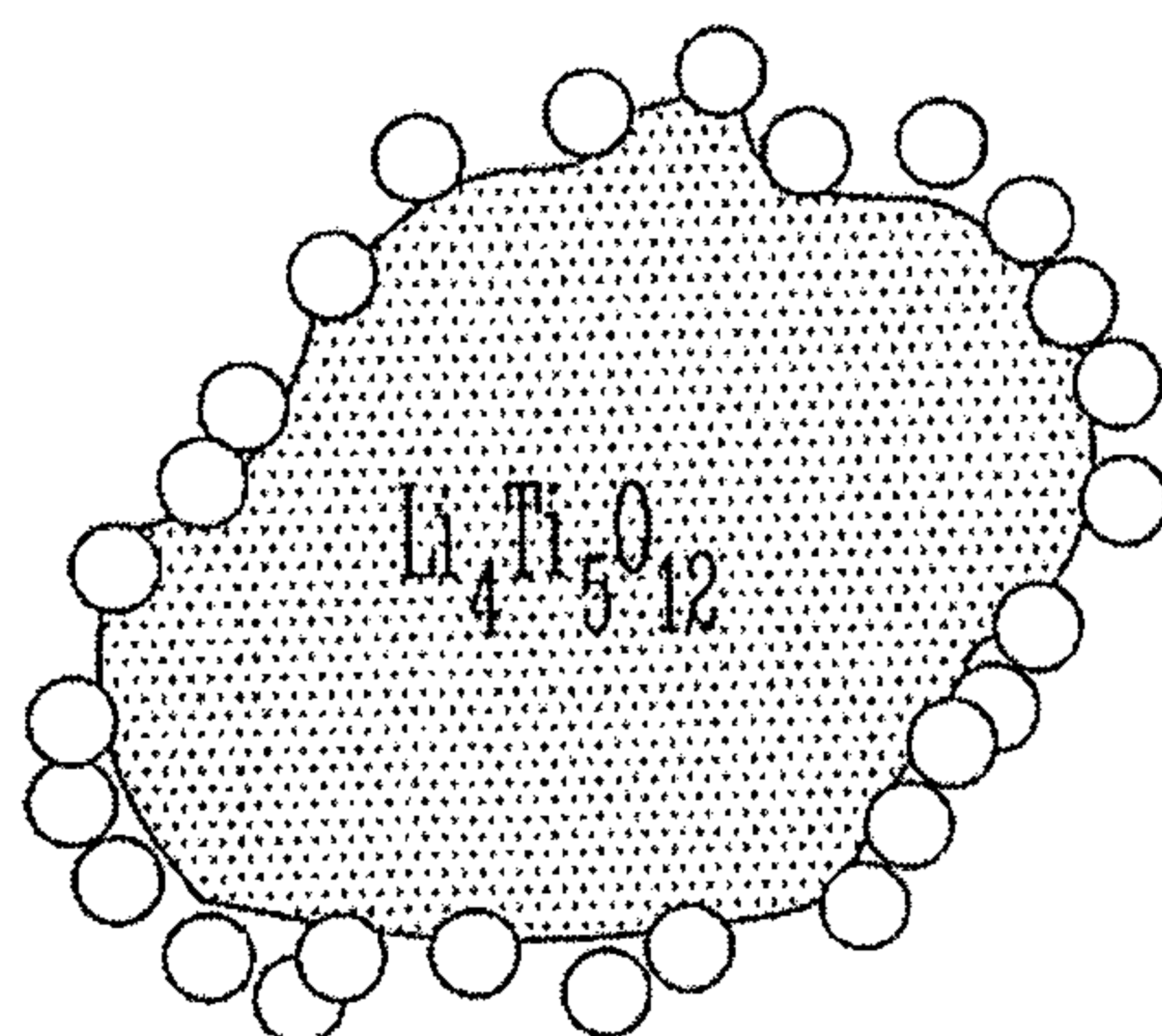


FIG. 1

(Art antérieur)

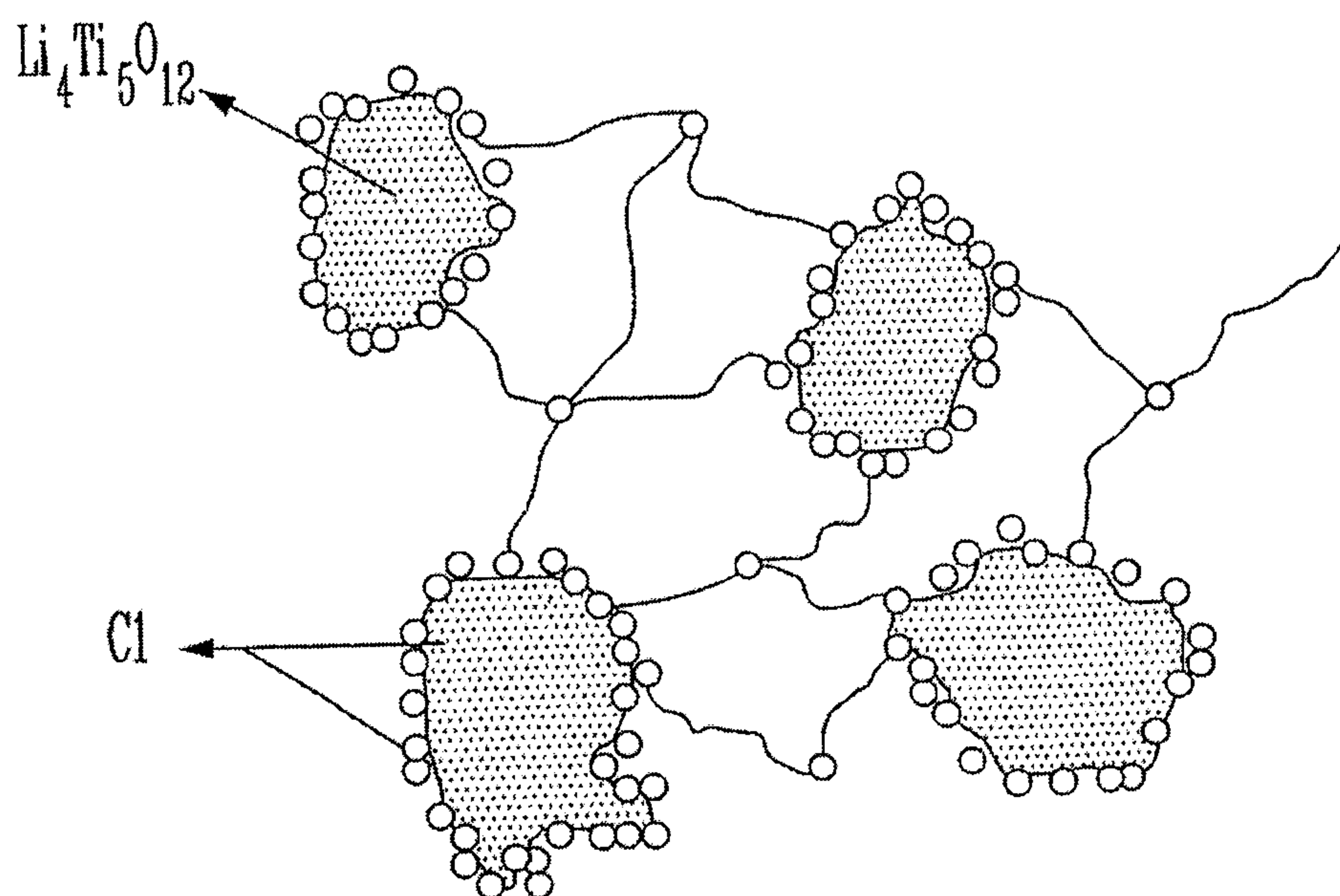


FIG. 2

(Art antérieur)

2/5

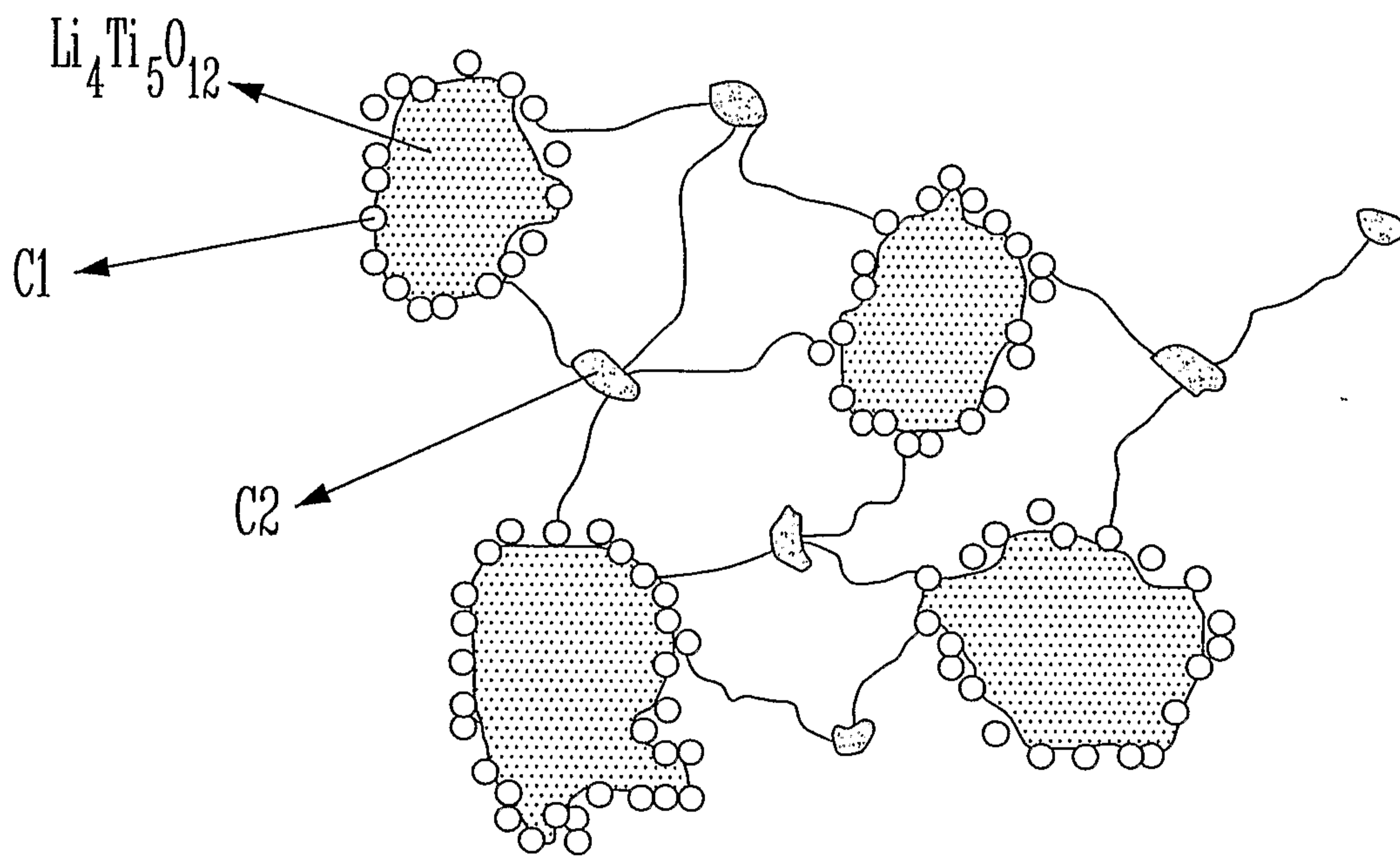
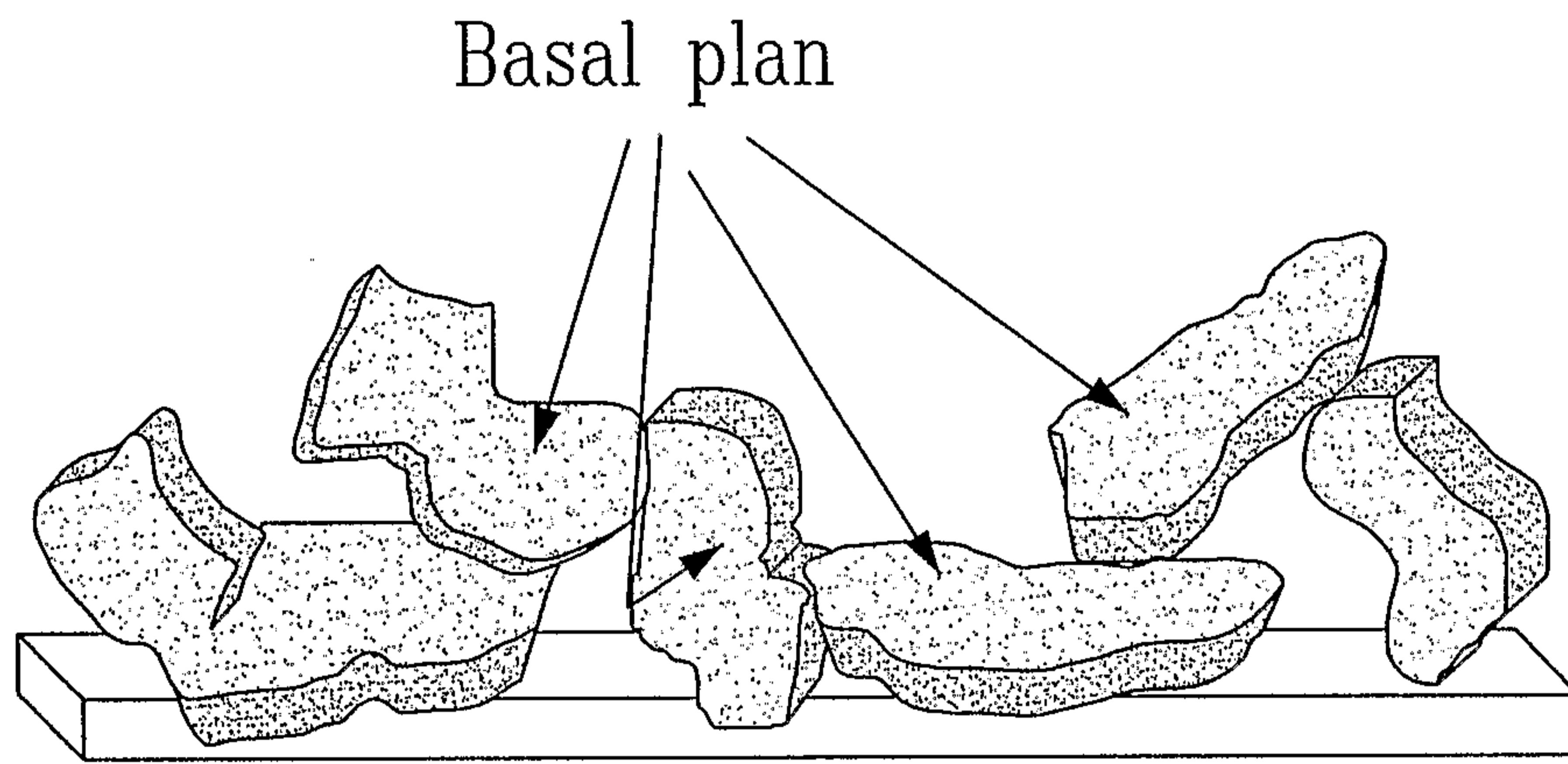
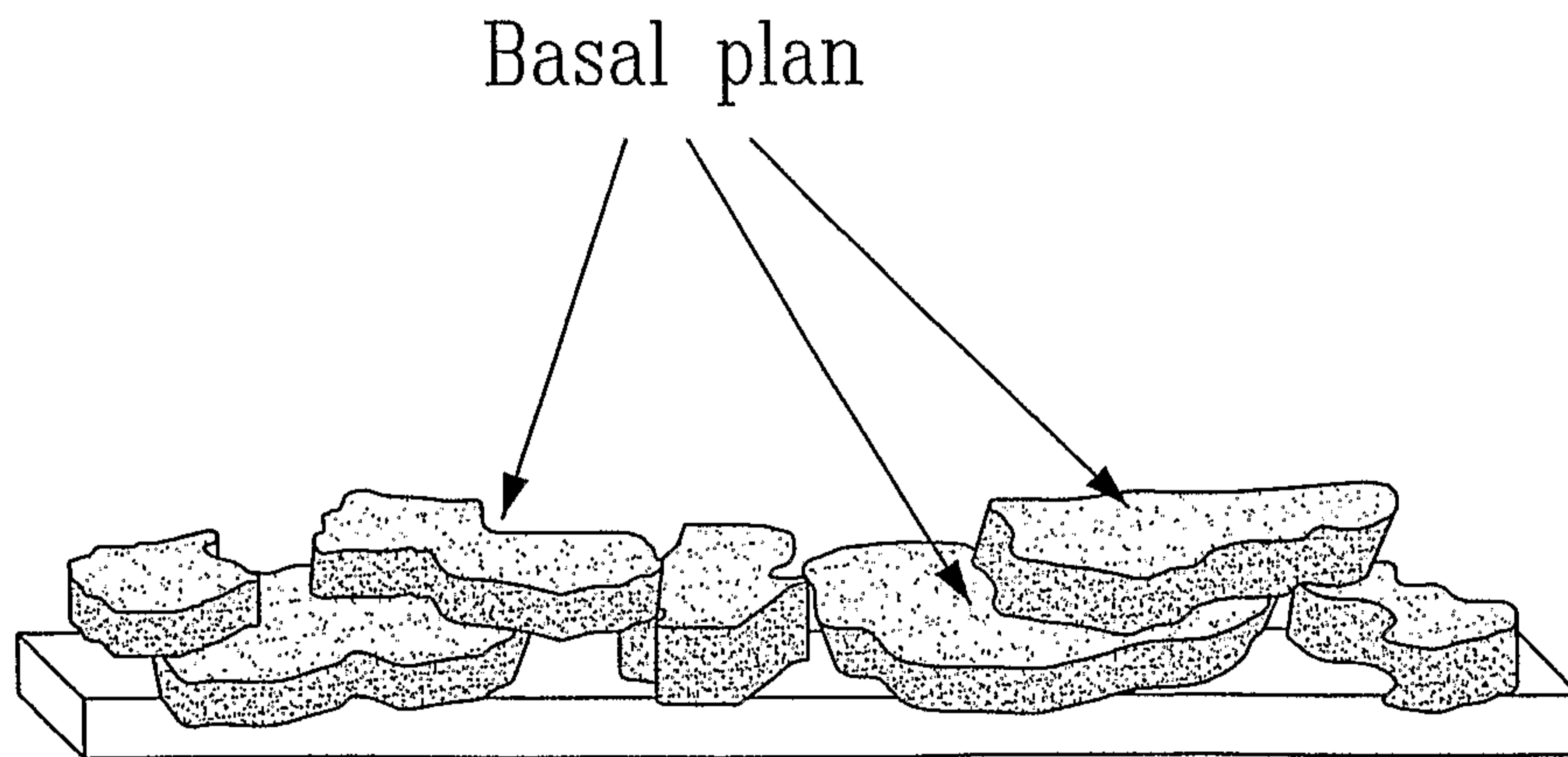


FIG. 3

3/5



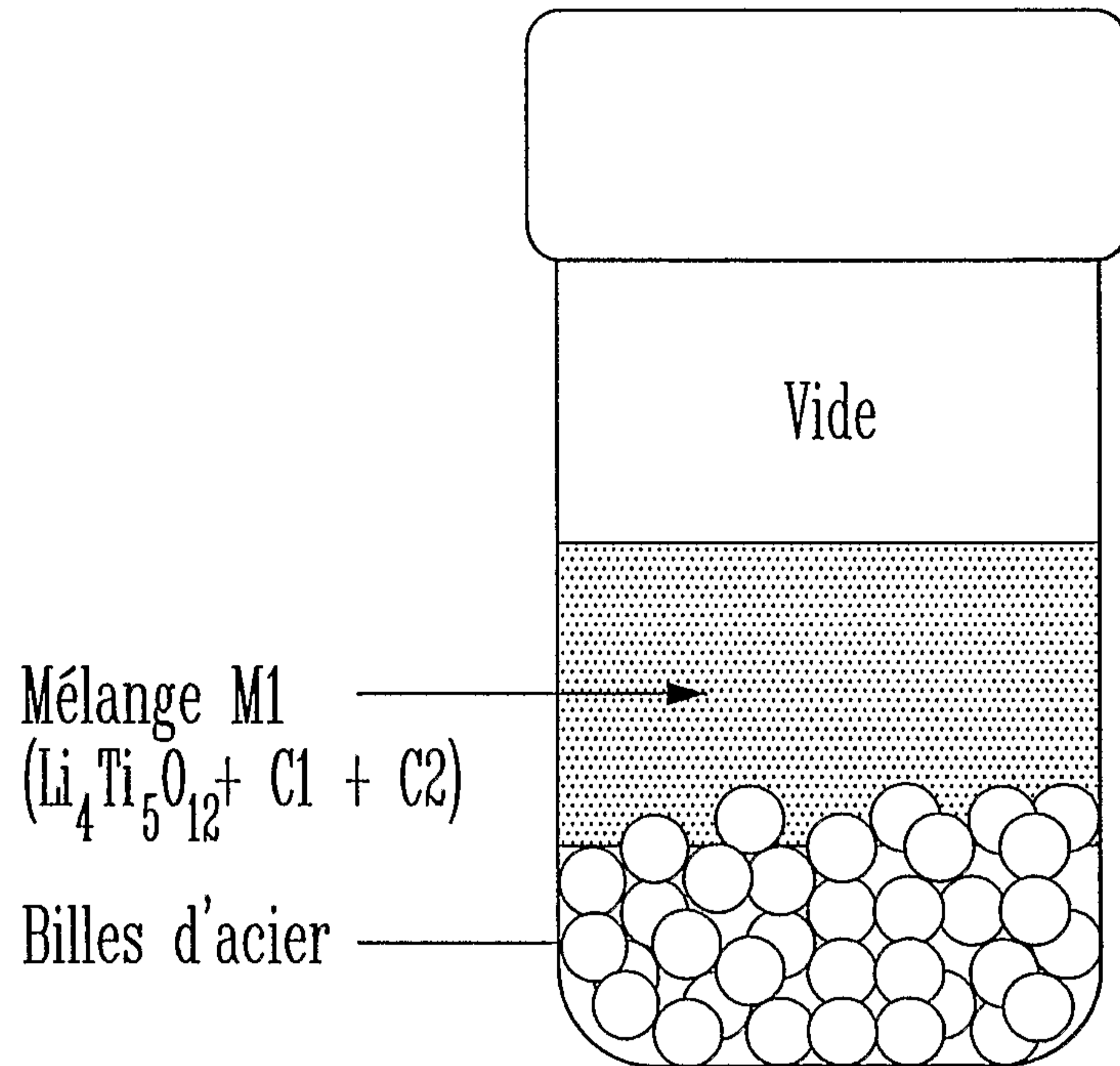
Avant calandrage



Après calandrage

FIG. 4

4/5

FIG. 5

5/5

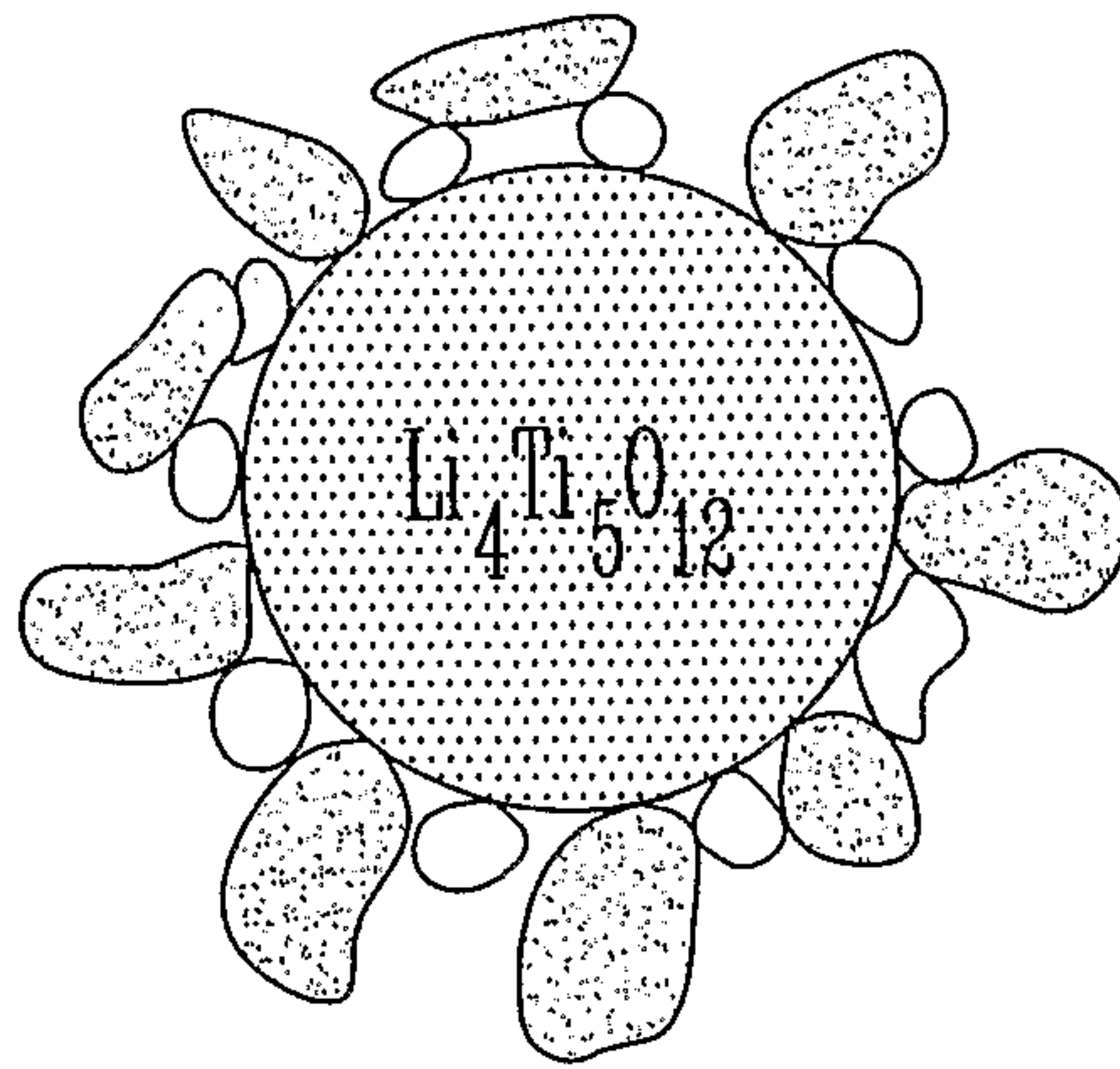


FIG. 6

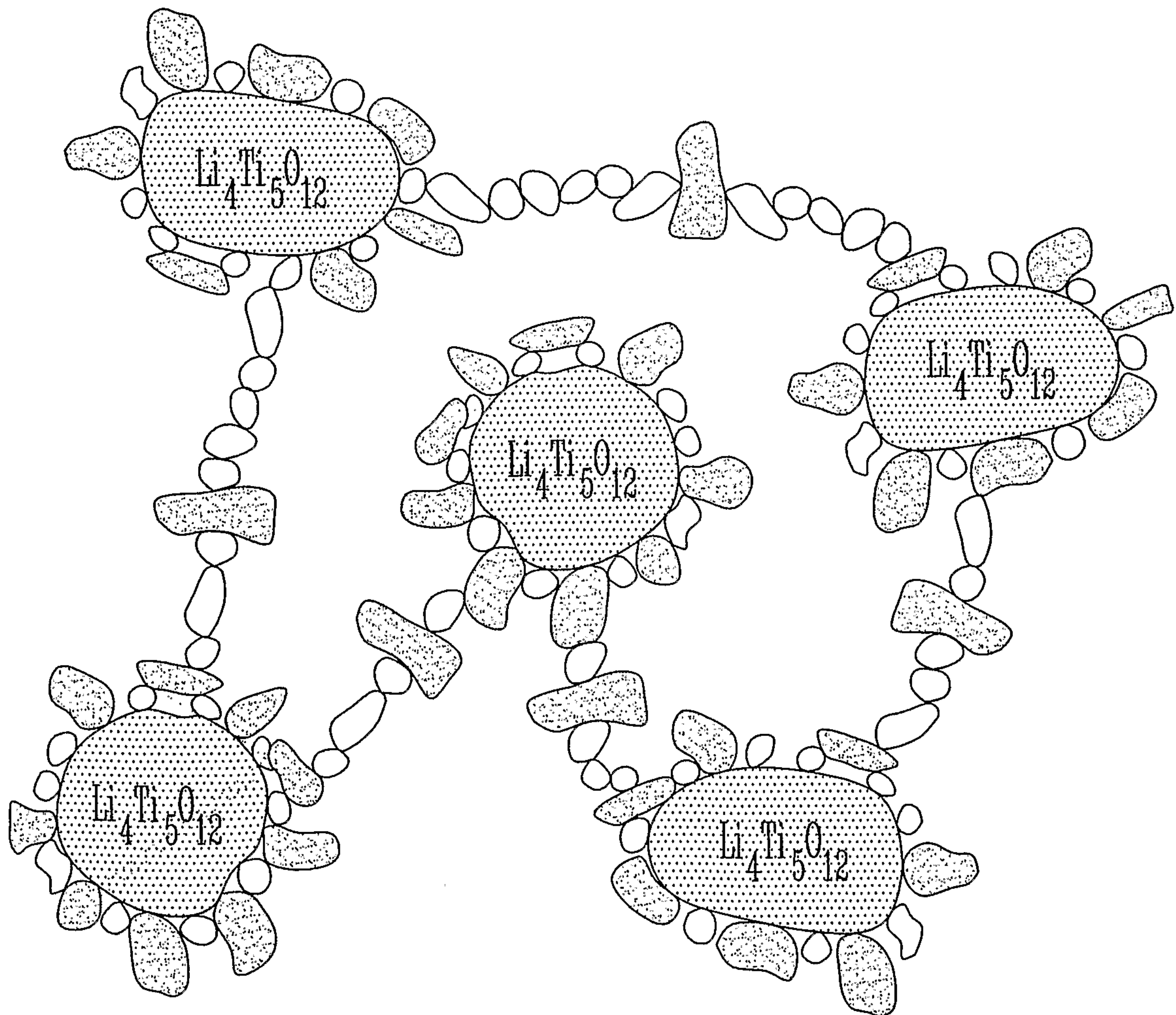
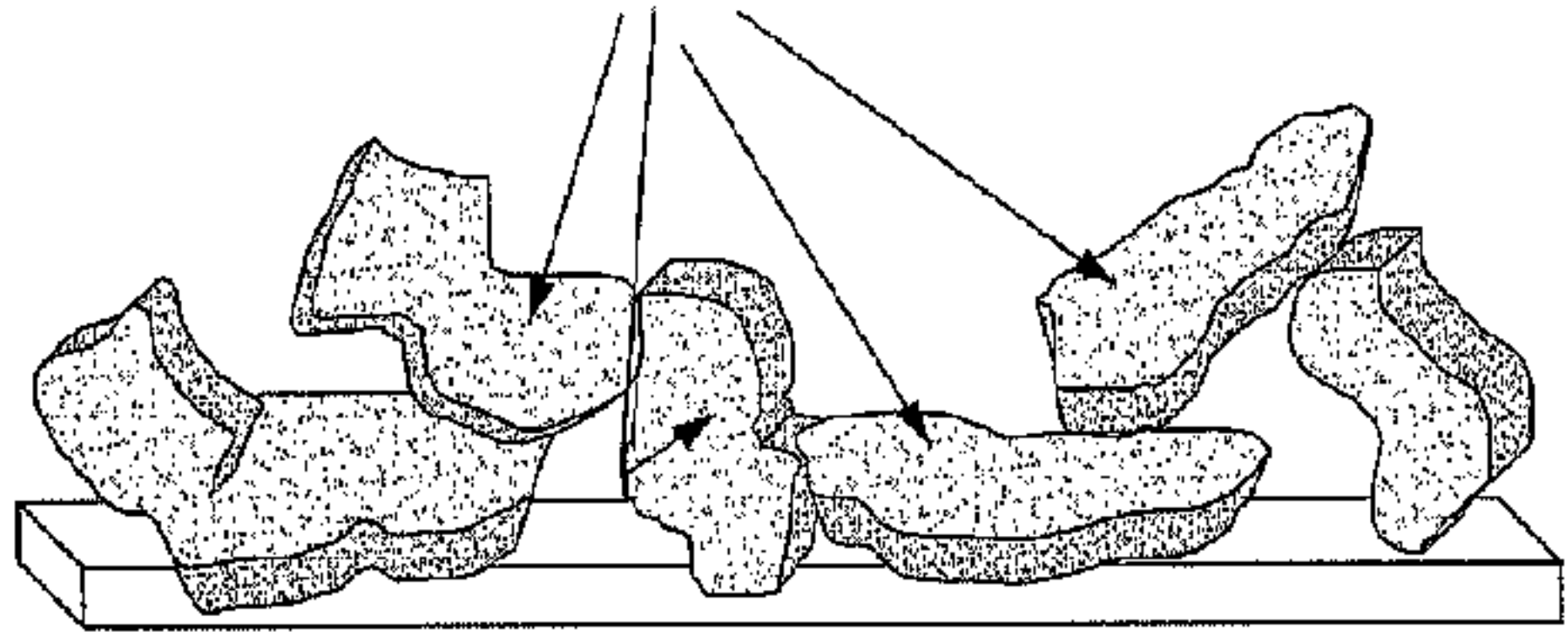


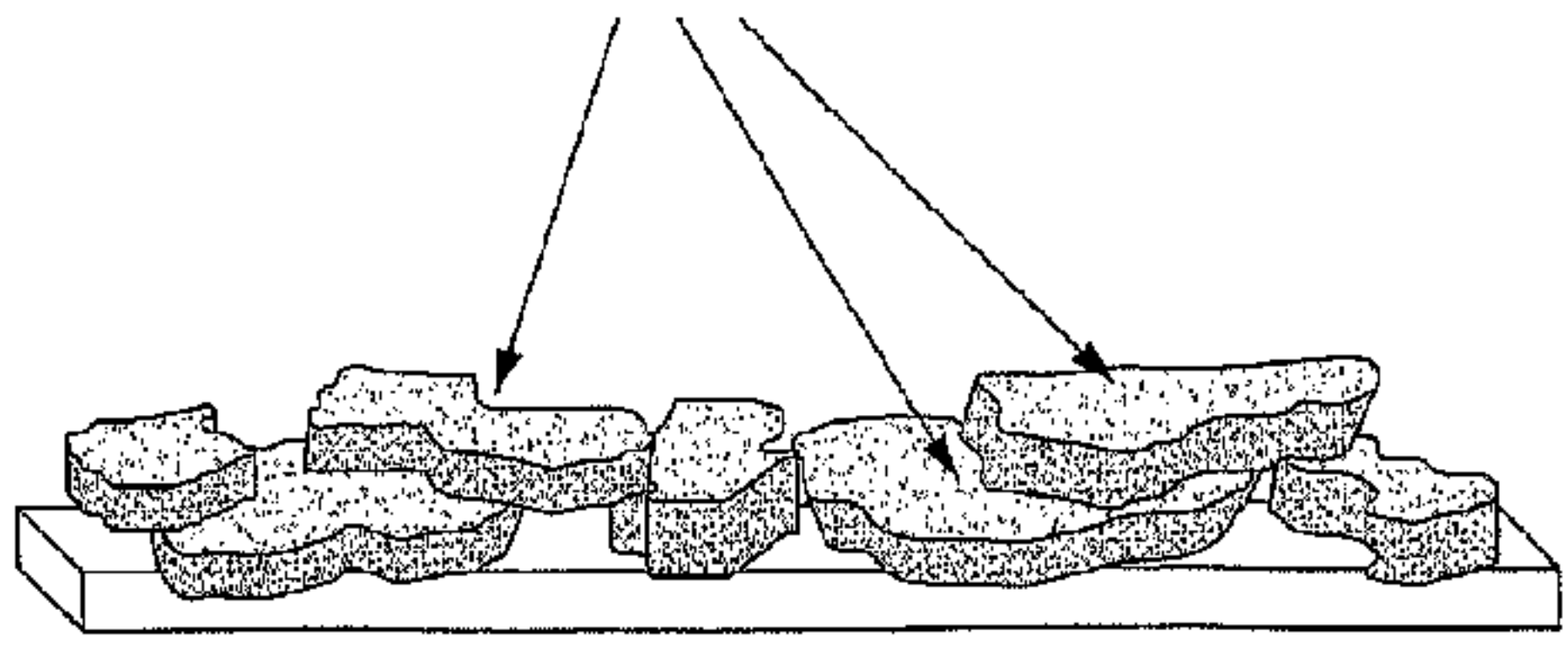
FIG. 7

Basal plan



Avant calendrage

Basal plan



Après calendrage