

(54) PROCÉDE DE FABRICATION D'UNE ELECTRODE POREUSE, ET BATTERIE CONTENANT
UNE TELLE ELECTRODE.

(22) Date de dépôt : 23.12.21.

(30) Priorité :

(60) Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

☐ Demande(s) d'extension :

(71) Demandeur(s) : HFG SAS — FR.

(43) Date de mise à la disposition du public
de la demande : 30.06.23 Bulletin 23/26.

(45) Date de la mise à disposition du public du
brevet d'invention : 02.05.25 Bulletin 25/18.

(56) Liste des documents cités dans le rapport de
recherche :

Se reporter à la fin du présent fascicule

(72) Inventeur(s) : GABEN Fabien.

(73) Titulaire(s) : I-TEN SA.

(74) Mandataire(s) : REGIMBEAU.



Description

Titre de l'invention : PROCEDE DE FABRICATION D'UNE ELECTRODE POREUSE, ET BATTERIE CONTENANT UNE TELLE ELECTRODE

Domaine technique de l'invention

- [0001] L'invention concerne le domaine de l'électrochimie, et plus particulièrement les dispositifs électrochimiques en couches minces. Elle concerne plus précisément les électrodes utilisables dans des dispositifs électrochimiques tels que des condensateurs, des batteries à ions de lithium, des mini-batteries ou des batteries à ions de lithium ayant une capacité supérieure à 1 mA h. L'invention s'applique aux électrodes négatives et aux électrodes positives. Elle porte sur des électrodes poreuses qui peuvent être imprégnées d'un électrolyte solide sans phase liquide ou d'un électrolyte liquide.
- [0002] L'invention concerne également un procédé de préparation d'une telle électrode poreuse qui met en œuvre des nanoparticules d'un matériau d'électrode, et les électrodes ainsi obtenues. L'invention concerne également un procédé de fabrication d'une batterie à ions de lithium comprenant au moins une de ces électrodes, et les batteries ainsi obtenues, de préférence les batteries à ions de lithium ayant une capacité supérieure à 1 mA h

Etat de la technique

- [0003] Les batteries à ions de lithium présentent la meilleure densité d'énergie parmi les différentes technologies électrochimiques de stockage proposées sur le marché. Il existe différentes architectures et compositions chimiques d'électrodes permettant de réaliser ces batteries. Les procédés de fabrication des batteries à ions de lithium sont présentés dans de nombreux articles et brevets ; un état des lieux est donné dans l'ouvrage « *Advances in Lithium-Ion Batteries* » (ed. W. van Schalkwijk et B. Scrosati), paru en 2002 (Kluwer Academic / Plenum Publishers).
- [0004] Selon l'état de la technique, les électrodes des batteries à ions de lithium peuvent être fabriquées à l'aide de techniques de revêtement, notamment par enduction. Ces procédés permettent de déposer sur la surface d'un substrat, une encre constituée de particules de matériaux actifs se présentant sous la forme de poudre; les particules constituant cette poudre présentent une taille moyenne des particules qui se situe typiquement entre 5 μm et 15 μm de diamètre.
- [0005] Ces techniques de dépôt, notamment par enduction, permettent de réaliser des couches d'une épaisseur comprise entre environ 50 μm et environ 400 μm . La puissance et l'énergie de la batterie peuvent être modulées en adaptant l'épaisseur et la

porosité des couches, la taille des particules actives qui les constituent et par la présence de divers constituants au sein de la couche tels que des liants ou encore des matériaux conducteurs électroniques.

- [0006] Outre les problématiques liées à la formulation des encres pour obtenir une électrode performante à bas coût de fabrication, il faut garder à l'esprit que le rapport entre la densité d'énergie et la densité de puissance des électrodes peut être ajusté en fonction de la taille de particules de matériaux actifs, et indirectement de la porosité des couches d'électrodes et de leur épaisseur. L'article de J. Newman (« *Optimization of Porosity and Thickness of a Battery Electrode by Means of A Reaction-Zone Model* », J. Electrochem. Soc., 142 (1), p. 97-101 (1995)) démontre les effets respectifs des épaisseurs des électrodes et de leur porosité sur leur régime de décharge (puissance) et densité d'énergie.
- [0007] Des couches d'électrode mésoporeuses sans liant pour batteries à ions de lithium peuvent être déposées par électrophorèse ; cela est connu de WO 2019/215 407 (I-TEN). Elles peuvent être imprégnées d'un électrolyte liquide, mais leur résistivité électrique demeure assez élevée.
- [0008] Pour augmenter la faible conductivité électronique des électrodes, surtout lorsque ces électrodes sont de fortes épaisseurs ou réalisées à partir de matériaux actifs d'électrode peu conducteurs électroniques, une certaine quantité de matériau conducteur électronique, tel que du noir de carbone, est généralement ajoutée aux particules de matériau actif d'électrode. Idéalement, les particules de conducteur électronique devraient être disponibles en tout point de la surface de la particule de matériau actif d'électrode afin de permettre une insertion/désinsertion simultanée sur toute la surface des particules actives d'électrode, maximisant ainsi la densité de courant et minimisant la contrainte et l'échauffement locaux dus à un transport électrique inhomogène.
- [0009] En pratique, il est très difficile de contrôler la disposition du noir de carbone au sein des électrodes. De plus, avec l'utilisation croissante de particules de matériau actif de taille de plus en plus faible, ces problèmes sont encore plus prépondérants. Une distribution non uniforme du noir de carbone dans l'électrode induit une polarisation beaucoup plus élevée de l'électrode, ce qui conduit à une augmentation de la résistance série de la batterie comprenant une telle électrode. Ces déséquilibres d'états de charge locaux seront d'autant plus prononcés que la densité de courant sera importante. Ces déséquilibres induisent par conséquent une perte de performance en cyclage, un risque de sécurité et une limitation de la puissance de la cellule batterie. Il en va de même lorsque les électrodes ont une porosité inhomogène, à-savoir distribuée en taille ; cette inhomogénéité contribue à rendre le mouillage des pores des électrodes plus difficile.
- [0010] Dans ce contexte et afin de réduire la résistivité électrique des électrodes mésoporeuses, la demanderesse a développé une électrode mésoporeuse comprenant une

couche mésoporeuse d'au moins un matériau actif d'électrode présentant sur et à l'intérieur des pores de cette couche mésoporeuse, un revêtement carboné ; cela est connu de WO 2021/220 174 (I-TEN). La présence de ce revêtement conducteur électronique carboné sur l'électrode permet d'en diminuer sa résistivité électrique mais ne permet pas d'accroître significativement sa tenue en tension, en température et sa stabilité électrochimique. De plus, la réalisation d'un revêtement conducteur électronique carboné sur l'électrode est cher et difficile à mettre en œuvre.

- [0011] Comme il existe un besoin croissant en batteries rechargeables de très faible taille, les électrodes doivent répondre à un cahier des charges de plus en plus drastique. Elles doivent avoir une stabilité chimique et électrochimique, une solidité et une résistance à la corrosion élevées de manière à conférer aux batteries les comprenant des performances en cyclage, une stabilité au stockage, une stabilité en température, et une fiabilité à long terme élevées. La présente invention cherche à remédier au moins en partie aux inconvénients de l'art antérieur évoqués ci-dessus.
- [0012] Plus précisément, le problème que la présente invention cherche à résoudre est de fournir un procédé de fabrication des électrodes poreuses ayant une conductivité électronique élevée, homogène et une densité de pores contrôlée qui soit simple, sûr, rapide, facile à mettre en œuvre, peu coûteux.
- [0013] La présente invention vise également à proposer des électrodes poreuses sûres ayant une conductivité électronique élevée, une structure mécanique stable, une bonne stabilité thermique, surtout à haute température, une durée de vie importante, et ce quel que soit l'épaisseur de l'électrode,
- [0014] Un autre but de l'invention est de proposer des électrodes pour des batteries capables de fonctionner à température élevée sans problème de fiabilité et sans risque d'incendie.
- [0015] Un autre but de l'invention est de proposer des électrodes poreuses qui, en plus des caractéristiques précédentes, peuvent facilement être mouillées et imprégnées par un liquide ionique.
- [0016] Un autre but de l'invention est de fournir un procédé de fabrication d'un dispositif électrochimique tel qu'une batterie, un condensateur, un supercondensateur comprenant une électrode poreuse selon l'invention.
- [0017] Encore un autre but de l'invention est de proposer des dispositifs électrochimiques tels que des batteries, notamment des batteries à ions de lithium, des condensateurs, des supercondensateurs capables de stocker de fortes densités d'énergie, de restituer cette énergie avec de très fortes densités de puissance (notamment dans les condensateurs ou supercondensateurs), de résister à des températures élevées qui présente une excellente durée de vie en cyclage ainsi qu'une sécurité accrue.
- [0018] Objets de l'invention

- [0019] Afin d'accroître les performances des électrodes utilisables dans des batteries à ions de lithium conventionnelles, notamment en diminuant leur résistivité électrique tout en augmentant significativement leur tenue en tension, en température et leur stabilité électrochimique les inventeurs ont cherché à trouver une alternative au revêtement conducteur électronique carboné présenté dans la demande de WO 2021/220 174 (I-TEN).
- [0020] Selon l'invention, le problème est résolu par une électrode pour batterie à ions de lithium qui est totalement céramique, mésoporeuse dépourvu de liants organiques, dont la porosité est comprise entre 25 % et 50%, dont la taille des canaux et pores est homogène afin d'assurer un parfait équilibre dynamique de la cellule. L'électrode selon l'invention comprend une couche poreuse, de préférence mésoporeuse, d'au moins un matériau actif d'électrode dont la porosité est comprise entre 25 % et 50%, dont la taille des canaux et pores est homogène afin d'assurer un parfait équilibre dynamique de la cellule, et présentant sur et à l'intérieur des pores de la couche poreuse, un revêtement d'un matériau oxyde conducteur électronique.
- [0021] Cette couche poreuse, de préférence mésoporeuse, entièrement solide, sans composants organiques, est obtenue par la déposition, sur un substrat, d'agglomérats et/ou agrégats de nanoparticules de matériaux actifs d'électrode. Les tailles des particules primaires constituant ces agglomérats et/ou agrégats sont de l'ordre du nanomètre ou dizaine de nanomètres, et les agglomérats et/ou agrégats contiennent au moins quatre particules primaires.
- [0022] Ledit substrat peut être, dans un premier mode de réalisation, un substrat capable d'agir comme collecteur de courant électrique, ou être, dans un deuxième mode de réalisation, un substrat intermédiaire, temporaire qui sera explicité plus en détail ci-après.
- [0023] Le fait d'utiliser des agglomérats de quelques dizaines voire centaines de nanomètres de diamètres plutôt que des particules primaires, non agglomérées avec chacune une taille de l'ordre du nanomètre ou de la dizaine de nanomètre permet d'accroître les épaisseurs de dépôt. Les agglomérats doivent avoir une taille inférieure à 300 nm. Le frittage des agglomérats de taille supérieure à 500 nm ne permettrait pas d'obtenir un film continu mésoporeux. Dans ce cas, il est observé deux tailles de porosité différente dans le dépôt, à savoir une porosité entre agglomérats et une porosité à l'intérieur des agglomérats.
- [0024] En effet, on observe que lors du séchage des dépôts de nanoparticules sur un substrat capable d'agir comme collecteur de courant électrique, des fissures apparaissent dans la couche. On constate que l'apparition de ces fissures dépend essentiellement de la taille des particules, de la compacité du dépôt et de son épaisseur. Cette épaisseur limite de fissuration est définie par la relation suivante :
- [0025]
$$h_{\max} = 0,41 [(GM\theta_{\text{rcp}}R^3)/2\gamma]$$

- [0026] où $h_{\max}$ désigne l'épaisseur critique, G le module de cisaillement des nanoparticules, M le nombre de coordination, ϕ_{rcp} la fraction volumique de nanoparticules, R le rayon des particules et γ la tension interfaciale entre le solvant et l'air.
- [0027] Il s'ensuit que l'utilisation d'agglomérats, mésoporeux, constitués de nanoparticules primaires au moins dix fois plus petites que la taille de l'agglomérat, permet d'accroître considérablement l'épaisseur limite de fissuration des couches. De la même manière, il est possible d'ajouter quelques pourcents d'un solvant à plus faible tension de surface (tel que l'alcool isopropylique (abrégié IPA)) dans l'eau ou l'éthanol afin d'améliorer la mouillabilité et l'adhérence du dépôt, et pour réduire le risque de fissuration. Afin d'accroître les épaisseurs de dépôt tout en limitant voire en supprimant l'apparition de fissures, il est possible d'ajouter des liants, des dispersants. Ces additifs et solvants organiques peuvent être éliminés par un traitement thermique sous air, tel que par déliantage, lors d'un traitement de frittage ou lors d'un traitement thermique réalisé préalablement au traitement de frittage.
- [0028] Par ailleurs, pour la même taille de particules primaires lorsque ces particules sont réalisées par synthèse hydrothermale, il est possible durant leur synthèse par précipitation de modifier la taille des agglomérats en modulant la quantité de liants (par exemple le poly vinyl pyrrolidone, abrégié PVP) dans le réacteur de synthèse. Ainsi, on peut réaliser une encre contenant des agglomérats très dispersés en taille ou ayant deux populations en taille complémentaires, de manière à maximiser la compacité du dépôt d'agglomérats. Contrairement au frittage de nanoparticules non agglomérées, les conditions de frittages entre les agglomérats de tailles différentes ne seront pas modifiées. Ce sont les nanoparticules primaires, qui constituent les agglomérats qui vont se souder. Ces nanoparticules primaires ont des tailles identiques quelle que soit la taille de l'agglomérat. La distribution en taille des agglomérats permettra d'améliorer la compacité des dépôts et de multiplier les points de contact entre nanoparticules, mais ne modifiera pas la température de consolidation.
- [0029] Cependant, les agglomérats doivent rester petits pour pouvoir former lors du traitement thermique de la couche un film continu mésoporeux. Si les agglomérats sont trop gros cela gêne leur frittage et on observe la formation de deux porosités distinctes dans la couche : une porosité entre agglomérats et une porosité à l'intérieur des agglomérats.
- [0030] Après frittage, on obtient une couche poreuse, de préférence mésoporeuse, ou une plaque, sans noir de carbone, ni liants organiques, dans lequel toutes les nanoparticules sont soudées entre elles (par le phénomène de necking, connu par ailleurs) pour former un réseau continu mésoporeux caractérisé par une porosité unimodale. La couche poreuse, de préférence mésoporeuse, ainsi obtenue est entièrement solide et céramique. Il n'y a plus de risques de pertes de contact électrique entre les particules de matériaux

actifs pendant le cyclage ce qui est de nature à améliorer les performances en cyclage de la batterie. Par ailleurs, après frittage, la couche poreuse, de préférence mésoporeuse, est parfaitement adhérente sur le substrat métallique sur lequel elle a été déposée ou transférée (dans le cas d'un dépôt initial réalisé sur un substrat intermédiaire).

- [0031] Les traitements thermiques réalisés à haute température pour fritter les nanoparticules entre elles permettent de sécher parfaitement l'électrode et d'éliminer toutes les traces d'eau ou de solvants ou d'autres additifs organiques (stabilisants, liants) adsorbées à la surface des particules de matériau actif. Le traitement thermique à haute température (frittage) peut être précédé d'un traitement thermique à température plus basse (déliantage) pour sécher l'électrode posée ou déposée et pour éliminer les traces d'eau ou de solvants ou d'autres additifs organiques (stabilisants, liants) adsorbées à la surface des particules de matériau actif ; ce déliantage peut être effectué en atmosphère oxydante.
- [0032] En fonction des temps et température de frittage, il est possible d'ajuster la porosité de l'électrode finale. En fonction des besoins en densité d'énergie, cette dernière peut être ajustée dans une plage comprise entre 25 % et 50% de porosité.
- [0033] Dans tous les cas, la densité de puissance des électrodes ainsi obtenues reste extrêmement élevée du fait de la mésoporosité. Par ailleurs, indépendamment de la taille des mésopores dans la matière active (sachant qu'après le frittage la notion de nanoparticule ne s'applique plus au matériau qui présente alors une structure tridimensionnelle avec un réseau de canaux et de mésopores), l'équilibrage dynamique de la cellule reste parfait, ce qui contribue à maximiser les densités puissance et durées de vie de la cellule batterie.
- [0034] L'électrode selon l'invention présente une haute surface spécifique, qui réduit la résistance ionique de l'électrode. Cependant, pour que cette électrode délivre un maximum de puissance, encore faut-il qu'elle possède une très bonne conductivité électronique pour éviter les pertes ohmiques dans la batterie. Cette amélioration de la conductivité électronique de la cellule sera d'autant plus critique que l'épaisseur de l'électrode sera importante. Par ailleurs, cette conductivité électronique doit être parfaitement homogène dans toute l'électrode afin d'éviter d'avoir localement des zones plus résistives électriquement qui pourraient conduire à la formation d'un point chaud pendant le fonctionnement en puissance de la batterie.
- [0035] Selon une caractéristique essentielle de la présente invention, on réalise, sur et à l'intérieur des pores de la couche poreuse, un revêtement d'un matériau oxyde conducteur électronique. Ce matériau oxyde conducteur électronique peut être déposé à partir d'un précurseur dudit matériau oxyde conducteur électronique, notamment à partir d'un précurseur liquide dudit matériau oxyde conducteur électronique.

- [0036] En effet, comme expliqué ci-dessus, le procédé selon l'invention, qui fait intervenir obligatoirement une étape de dépôt de nanoparticules agglomérés de matériau d'électrode (matière active), fait que les nanoparticules se « soudent » naturellement entre elles pour générer, après consolidation tel qu'un recuit, une structure poreuse, rigide, tridimensionnelle, sans liant organique ; cette couche poreuse, de préférence mésoporeuse, est parfaitement bien adaptée à l'application d'un traitement de surface, par voie gazeuse ou liquide, qui rentre dans la profondeur de la structure poreuse ouverte de la couche.
- [0037] Un premier objet de l'invention est un procédé de fabrication d'une électrode poreuse, notamment pour dispositifs électrochimiques, tels qu'une batterie, notamment une batterie à ions de lithium ayant une capacité supérieure à 1 mA h, ladite électrode comprenant une couche poreuse d'au moins un matériau actif d'électrode P déposée sur un substrat, et une couche d'un matériau oxyde conducteur électronique présente sur et à l'intérieur des pores de ladite couche poreuse, ladite électrode étant exempte de liant, présentant une porosité comprise entre 20 % et 60% en volume, de préférence entre 25 % et 50 %, et des pores de diamètre moyen inférieur à 50 nm, ledit procédé de fabrication étant caractérisé en ce que :
- [0038] (a) on approvisionne un substrat et une suspension colloïdale ou une pâte comprenant des agrégats ou des agglomérats de nanoparticules primaires monodisperses, d'au moins un matériau actif d'électrode P, de diamètre primaire moyen D_{50} compris entre 2 nm et 150 nm, de préférence entre 2 nm et 100 nm, et plus préférentiellement entre 2 nm et 60 nm, lesdits agrégats ou agglomérats présentant un diamètre moyen D_{50} compris entre 50 nm et 300 nm, et de préférence entre 100 nm à 200 nm, sachant que ledit substrat peut être un substrat capable d'agir comme collecteur de courant électrique, ou être un substrat intermédiaire,
- [0039] (b) on dépose sur au moins une face dudit substrat une couche à partir de ladite suspension colloïdale ou pâte approvisionnée à l'étape (a), par un procédé sélectionné dans le groupe formé par : l'électrophorèse, l'extrusion, un procédé d'impression, de préférence l'impression par jet d'encre ou l'impression flexographique, un procédé d'enduction, de préférence à la racle, au rouleau, au rideau, par trempage-retrait, ou à travers une filière en forme de fente,
- [0040] (c) on sèche ladite couche obtenue à l'étape (b), le cas échéant, avant ou après avoir séparée ladite couche de son substrat intermédiaire, puis, optionnellement on traite thermiquement, de préférence sous atmosphère oxydante, ladite couche séchée ; puis on consolide ladite couche, par traitement thermique et/ou mécanique, de préférence par frittage, pour obtenir une couche poreuse, de préférence mésoporeuse,
- [0041] (d) on forme, sur et à l'intérieur des pores de ladite couche poreuse, une couche d'un matériau oxyde conducteur électronique de manière à former une couche poreuse

- revêtue d'une couche d'un matériau oxyde conducteur électronique,
- [0042] (e) optionnellement, on forme sur et à l'intérieur des pores de ladite couche poreuse revêtue d'une couche d'un matériau oxyde conducteur électronique obtenue à l'étape (d), une couche conductrice ionique et isolante électronique.
- [0043] A l'étape (b) le dépôt peut se faire une ou sur les deux faces du substrat.
- [0044] Avantageusement, lorsque ledit substrat est un substrat intermédiaire, ladite couche est séparée à l'étape (c) dudit substrat intermédiaire, pour former, notamment après consolidation, une plaque poreuse. Cette étape de séparation peut être réalisée avant ou après le séchage de la couche obtenue à l'étape b).
- [0045] Avantageusement, lorsque ledit substrat est un substrat intermédiaire, après l'étape c) et avant l'étape d), on approvisionne une feuille électriquement conductrice, recouverte sur au moins une face, respectivement sur ses deux faces, d'une couche mince de colle conductrice ou d'une couche mince de nanoparticules d'au moins un matériau actif d'électrode P, puis on colle au moins une plaque poreuse sur une face, de préférence sur chacune des faces, de la feuille électriquement conductrice, de manière à obtenir une plaque ou couche poreuse, de préférence mésoporeuse sur un substrat capable d'agir comme collecteur de courant. Dans la présente demande, les termes « couche poreuse » et « plaque poreuse » sont interchangeables.
- [0046] Avantageusement, à l'étape (d), on dépose lors d'une étape (d1), sur et à l'intérieur des pores de ladite couche poreuse, une couche d'un précurseur d'un matériau oxyde conducteur électronique, et lors d'une étape (d2), on réalise la transformation du précurseur d'un matériau oxyde conducteur électronique, déposée lors de l'étape (d1) sur ladite couche poreuse, en matériau conducteur électronique, de manière à ce que ladite couche poreuse présente sur et à l'intérieur des pores, une couche dudit matériau oxyde conducteur électronique.
- [0047] De manière avantageuse, l'étape (d1) est effectuée par immersion de la couche poreuse dans une phase liquide comportant un précurseur dudit matériau oxyde conducteur électronique, et ladite transformation du précurseur d'un matériau oxyde conducteur électronique en matériau conducteur électronique, lors de l'étape (d2), est réalisée par traitement thermique tel qu'une calcination, de préférence réalisé sous air ou sous atmosphère oxydante.
- [0048] Avantageusement, ledit précurseur du matériau oxyde conducteur électronique est choisi parmi des sels organiques contenant un ou plusieurs éléments métalliques capable, après traitement thermique tel qu'une calcination, de former un oxyde conducteur électronique, et ladite transformation en matériau conducteur électronique est un traitement thermique tel qu'une calcination, de préférence réalisé sous air ou sous atmosphère oxydante.
- [0049] Ces sels organiques sont, de préférence, choisis parmi :

- [0050] - un alcoolate d'au moins un élément métallique capable, après traitement thermique tel qu'une calcination, de préférence réalisé sous air ou sous atmosphère oxydante, de former un oxyde conducteur électronique,
- [0051] - un oxalate d'au moins un élément métallique capable, après traitement thermique tel qu'une calcination, de préférence réalisé sous air ou sous atmosphère oxydante, de former un oxyde conducteur électronique, et
- [0052] - un acétate d'au moins un élément métallique capable, après traitement thermique tel qu'une calcination, de préférence réalisé sous air ou sous atmosphère oxydante, de former un oxyde conducteur électronique,
- [0053] et/ou de préférence, l'élément métallique est choisi parmi l'étain, le zinc, l'indium, le gallium, ou un mélange de deux ou trois ou quatre de ces éléments.
- [0054] Avantageusement, ladite couche poreuse obtenue à l'issue de l'étape (c) présente une surface spécifique comprise entre 10 m²/g et 500 m²/g et/ou une épaisseur comprise entre 4 µm et 400 µm.
- [0055] Avantageusement, lorsque ladite suspension colloïdale ou pâte approvisionnée à l'étape (a) comprend des additifs organiques, tels que des ligands, stabilisants, liants ou solvants organiques résiduels, on traite thermiquement, de préférence sous atmosphère oxydante, ladite couche séchée à l'étape c) ou ladite plaque poreuse.
- [0056] Avantageusement, ledit matériau actif d'électrode P est sélectionné dans le groupe formé par :
- [0057] • les oxydes LiMn_2O_4 , $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ avec $0 < x < 0,15$, LiCoO_2 , LiNiO_2 , $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$, $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5-x}\text{X}_x\text{O}_4$ où X est sélectionné parmi Al, Fe, Cr, Co, Rh, Nd, autres terres rares tels que Sc, Y, Lu, La, Ce, Pr, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, et où $0 < x < 0,1$, $\text{LiMn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_4$ avec $\text{M} = \text{Er, Dy, Gd, Tb, Yb, Al, Y, Ni, Co, Ti, Sn, As, Mg}$ ou un mélange de ces composés et où $0 < x < 0,4$, LiFeO_2 , $\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$, $\text{LiAl}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ avec $0 \leq x < 0,15$, $\text{LiNi}_{1/x}\text{Co}_{1/y}\text{Mn}_{1/z}\text{O}_2$ avec $x+y+z=10$;
- $\text{Li}_x\text{M}_y\text{O}_2$ où $0.6 \leq y \leq 0.85$; $0 \leq x+y \leq 2$; et M est choisi parmi Al, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Zr, Nb, Mo, Ru, Sn, and Sb ou un mélange de ces éléments ; $\text{Li}_{1,20}\text{Nb}_{0,20}\text{Mn}_{0,60}\text{O}_2$;
- $\text{Li}_{1+x}\text{Nb}_y\text{Me}_z\text{A}_p\text{O}_2$ où Me est au moins un métal de transition choisi parmi : Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg, Rf, Db, Sg, Bh, Hs et Mt, et où $0.6 < x < 1$; $0 < y < 0.5$; $0.25 \leq z < 1$; avec $\text{A} \neq \text{Me}$ et $\text{A} \neq \text{Nb}$, et $0 \leq p \leq 0.2$;
- $\text{Li}_x\text{Nb}_{y-a}\text{N}_a\text{M}_{z-b}\text{P}_b\text{O}_{2-c}\text{F}_c$ où $1.2 < x \leq 1.75$; $0 \leq y < 0.55$; $0.1 < z < 1$; $0 \leq a < 0.5$; $0 \leq b < 1$; $0 \leq c < 0.8$; et où M, N, et P sont chacun au moins un des éléments choisi dans le groupe constitué par Ti, Ta, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Al, Zr, Y, Mo, Ru, Rh, et Sb ;

- $\text{Li}_{1.25}\text{Nb}_{0.25}\text{Mn}_{0.50}\text{O}_2$; $\text{Li}_{1.3}\text{Nb}_{0.3}\text{Mn}_{0.40}\text{O}_2$; $\text{Li}_{1.3}\text{Nb}_{0.3}\text{Fe}_{0.40}\text{O}_2$; $\text{Li}_{1.3}\text{Nb}_{0.43}\text{Ni}_{0.27}\text{O}_2$; $\text{Li}_{1.3}\text{Nb}_{0.43}\text{Co}_{0.27}\text{O}_2$; $\text{Li}_{1.4}\text{Nb}_{0.2}\text{Mn}_{0.53}\text{O}_2$;
- $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_y$ où $0.00 \leq x \leq 1.52$; $1.07 \leq y < 2.4$; $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$;
- $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$ où $0 \leq x$ et $y \leq 0.5$; $\text{LiNi}_x\text{Ce}_z\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$ où $0 \leq x$ et $y \leq 0.5$ et $0 \leq z$;
- les phosphates LiFePO_4 , LiMnPO_4 , LiCoPO_4 , LiNiPO_4 , $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, Li_2MPO_4 F avec M = Fe, Co, Ni ou un mélange de ces différents éléments, LiMPO_4F avec M = V, Fe, T ou un mélange de ces différents éléments; les phosphates de formule $\text{LiMM}'\text{PO}_4$, avec M et M' ($M \neq M'$) sélectionnés parmi Fe, Mn, Ni, Co, V tels que le $\text{LiFe}_x\text{Co}_{1-x}\text{PO}_4$ et où $0 < x < 1$;
- $\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{OF}$; LiMSO_4F avec M = Fe, Co, Ni, Mn, Zn, Mg ;
- toutes les formes lithiées des chalcogénides suivants : V_2O_5 , V_3O_8 , TiS_2 , les oxysulfures de titane (TiO_yS_z avec $z=2-y$ et $0,3 \leq y \leq 1$), les oxysulfures de tungstène (WO_yS_z avec $0.6 < y < 3$ et $0.1 < z < 2$), CuS , CuS_2 , de préférence $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ avec $0 < x \leq 2$, $\text{Li}_x\text{V}_3\text{O}_8$ avec $0 < x \leq 1,7$, Li_xTiS_2 avec $0 < x \leq 1$, les oxysulfures de titane et de lithium $\text{Li}_x\text{TiO}_y\text{S}_z$ avec $z=2-y$, $0,3 \leq y \leq 1$ et $0 < x \leq 1$, $\text{Li}_x\text{WO}_y\text{S}_z$ avec $z=2-y$, $0,3 \leq y \leq 1$ et $0 < x \leq 1$, Li_xCuS avec $0 < x \leq 1$, Li_xCuS_2 avec $0 < x \leq 1$.

[0058] De manière avantageuse, ledit matériau actif d'électrode P précité est utilisé pour fabriquer une cathode.

[0059] Avantageusement, ledit matériau actif d'électrode P est sélectionné dans le groupe formé par :

- [0060]
- $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, $\text{Li}_4\text{Ti}_{5-x}\text{M}_x\text{O}_{12}$ avec M = V, Zr, Hf, Nb, Ta et $0 \leq x \leq 0,25$;
 - les oxydes de niobium et les oxydes mixtes de niobium avec le titane, le germanium, le cérium ou le tungstène, et de préférence dans le groupe formé par :
 - $\text{Nb}_2\text{O}_{5\pm\delta}$, $\text{Nb}_{18}\text{W}_{16}\text{O}_{93\pm\delta}$, $\text{Nb}_{16}\text{W}_5\text{O}_{55\pm\delta}$ avec $0 \leq x < 1$ et $0 \leq \delta \leq 2$, LiNbO_3 ,
 - $\text{TiNb}_2\text{O}_{7\pm\delta}$, $\text{Li}_w\text{TiNb}_2\text{O}_7$ avec $w \geq 0$, $\text{Ti}_{1-x}\text{M}^1_x\text{Nb}_{2-y}\text{M}^2_y\text{O}_{7\pm\delta}$ ou $\text{Li}_w\text{Ti}_{1-x}\text{M}^1_x\text{Nb}_{2-y}\text{M}^2_y\text{O}_{7\pm\delta}$ dans lesquels M^1 et M^2 sont chacun au moins un élément choisi dans le groupe constitué de Nb, V, Ta, Fe, Co, Ti, Bi, Sb, As, P, Cr, Mo, W, B, Na, Mg, Ca, Ba, Pb, Al, Zr, Si, Sr, K, Cs et Sn, M^1 et M^2 pouvant être identiques ou différents l'un de l'autre, et dans lequel $0 \leq w \leq 5$ et $0 \leq x \leq 1$ et $0 \leq y \leq 2$ et $0 \leq \delta \leq 0,3$;
 - $\text{La}_x\text{Ti}_{1-2x}\text{Nb}_{2+x}\text{O}_7$ où $0 < x < 0,5$;
 - $\text{M}_x\text{Ti}_{1-2x}\text{Nb}_{2+x}\text{O}_{7\pm\delta}$
 - dans lequel M est un élément dont le degré d'oxydation est +III, plus particulièrement M est au moins un des éléments choisi dans le groupe constitué de Fe, Ga, Mo, Al, B, et où

- $0 < x \leq 0.20$ et $-0.3 \leq \delta \leq 0.3$; $\text{Ga}_{0.10}\text{Ti}_{0.80}\text{Nb}_{2.10}\text{O}_7$; $\text{Fe}_{0.10}\text{Ti}_{0.80}\text{Nb}_{2.10}\text{O}_7$;
- $\text{M}_x\text{Ti}_{2-2x}\text{Nb}_{10+x}\text{O}_{29\pm\delta}$
 - dans lequel M est un élément dont le degré d'oxydation est +III, plus particulièrement M est au moins un des éléments choisi dans le groupe constitué de Fe, Ga, Mo, Al, B, et où $0 < x \leq 0.40$ et $-0.3 \leq \delta \leq 0.3$;
 - $\text{Ti}_{1-x}\text{M}^1_x\text{Nb}_{2-y}\text{M}^2_y\text{O}_{7-z}\text{M}^3_z$ ou $\text{Li}_w\text{Ti}_{1-x}\text{M}^1_x\text{Nb}_{2-y}\text{M}^2_y\text{O}_{7-z}\text{M}^3_z$ dans lesquels
 - M^1 et M^2 sont chacun au moins un élément choisi dans le groupe constitué de Nb, V, Ta, Fe, Co, Ti, Bi, Sb, As, P, Cr, Mo, W, B, Na, Mg, Ca, Ba, Pb, Al, Zr, Si, Sr, K, Cs et Sn,
 - M^1 et M^2 pouvant être identiques ou différents l'un de l'autre,
 - M^3 est au moins un halogène,
 - et dans lesquels $0 \leq w \leq 5$ et $0 \leq x \leq 1$ et $0 \leq y \leq 2$ et $z \leq 0,3$;
 - $\text{TiNb}_2\text{O}_{7-z}\text{M}^3_z$ ou $\text{Li}_w\text{TiNb}_2\text{O}_{7-z}\text{M}^3_z$ dans lesquels M^3 est au moins un halogène, de préférence choisi parmi F, Cl, Br, I ou un mélange de ceux-ci, et $0 < z \leq 0,3$;
 - $\text{Ti}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Nb}_{2-y}\text{M}^1_y\text{O}_{7\pm z}$, $\text{Li}_w\text{Ti}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Nb}_{2-y}\text{M}^1_y\text{O}_{7\pm z}$, $\text{Ti}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Nb}_{2-y}\text{M}^1_y\text{O}_{7\pm z}$, $\text{Li}_w\text{Ti}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Nb}_{2-y}\text{M}^1_y\text{O}_{7\pm z}$ dans lesquels
 - M^1 est au moins un élément choisi dans le groupe constitué de Nb, V, Ta, Fe, Co, Ti, Bi, Sb, As, P, Cr, Mo, W, B, Na, Mg, Ca, Ba, Pb, Al, Zr, Si, Sr, K, Cs et Sn ;
 - $0 \leq w \leq 5$ et $0 \leq x \leq 1$ et $0 \leq y \leq 2$ et $z \leq 0,3$;
 - $\text{Ti}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Nb}_{2-y}\text{M}^1_y\text{O}_{7-z}\text{M}^2_z$, $\text{Li}_w\text{Ti}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Nb}_{2-y}\text{M}^1_y\text{O}_{7-z}\text{M}^2_z$, $\text{Ti}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Nb}_{2-y}\text{M}^1_y\text{O}_{7-z}\text{M}^2_z$, $\text{Li}_w\text{Ti}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Nb}_{2-y}\text{M}^1_y\text{O}_{7-z}\text{M}^2_z$, dans lesquels
 - M^1 et M^2 sont chacun au moins un élément choisi dans le groupe constitué de Nb, V, Ta, Fe, Co, Ti, Bi, Sb, As, P, Cr, Mo, W, B, Na, Mg, Ca, Ba, Pb, Al, Zr, Si, Sr, K, Cs, Ce et Sn,
 - M^1 et M^2 pouvant être identiques ou différents l'un de l'autre,
 - et dans lesquels $0 \leq w \leq 5$ et $0 \leq x \leq 1$ et $0 \leq y \leq 2$ et $z \leq 0,3$;
 - TiO_2 ; TiO_xN_y avec $x < 2$ et $0 < y < 0,2$;
- [0061] • LiSiTON , les oxynitrures à base d'étain et de silicium, et plus particulièrement la formulation $\text{SiSn}_{0,87}\text{O}_{1,20}\text{N}_{1,72}$ et leurs formes lithiées ;
- les nitrures et oxynitrures de type MO_xN_y où M est au moins un élément choisi parmi Ge, Si, Sn, Zn ou un mélange d'un ou plusieurs de ces éléments,

et où $x \geq 0$ et $y \geq 0,3$;

- $\text{Li}_{3-x}\text{M}_x\text{N}$ avec M est au moins un élément choisi parmi Cu, Ni, Co ou un mélange d'un ou plusieurs de ces éléments ;
- [0062] • $\text{Li}_{3-x}\text{M}_x\text{N}$ avec M étant du cobalt (Co) et $0 \leq x \leq 0,5$; $\text{Li}_{3-x}\text{M}_x\text{N}$ avec M étant du nickel (Ni) et $0 \leq x \leq 0,6$; $\text{Li}_{3-x}\text{M}_x\text{N}$ avec M étant du cuivre (Cu) et $0 \leq x \leq 0,3$.
- [0063] De manière avantageuse, ledit matériau actif d'électrode P précité est utilisé pour fabriquer une anode.
- [0064] Un autre objet de l'invention est une électrode poreuse susceptible d'être obtenue par le procédé selon l'invention caractérisée en ce que l'électrode poreuse comprend une couche poreuse d'au moins un matériau actif d'électrode P déposée sur un substrat, et une couche d'un matériau oxyde conducteur électronique disposée sur et à l'intérieur des pores de ladite couche poreuse, en ce qu'elle est exempte de liant, qu'elle présente une porosité comprise entre 20 % et 60% en volume, de préférence entre 25 % et 50 %, et des pores de diamètre moyen inférieur à 50 nm.
- [0065] Un autre objet de l'invention est un procédé de fabrication d'un dispositif électrochimique, tel qu'une batterie, un condensateur, un supercondensateur, une cellule photovoltaïque, mettant en œuvre le procédé de fabrication d'une électrode poreuse selon l'invention ou mettant en œuvre une électrode poreuse selon l'invention.
- [0066] Un autre objet de l'invention est un procédé de fabrication d'une batterie, de préférence d'une batterie à ions de lithium, préférentiellement d'une batterie à ions de lithium ayant une capacité supérieure à 1 mA h, mettant en œuvre le procédé de fabrication d'une électrode poreuse selon l'invention ou mettant en œuvre une électrode poreuse selon l'invention.
- [0067] Avantageusement, ladite électrode poreuse est imprégnée par un électrolyte, de préférence une phase porteuse d'ions de lithium sélectionnée dans le groupe formé par :
- [0068] • un électrolyte composé d'au moins un solvant aprotique et d'au moins un sel de lithium ;
- un électrolyte composé d'au moins un liquide ionique et d'au moins sel de lithium ;
 - un mélange d'au moins un solvant aprotique et d'au moins un liquide ionique et d'au moins un sel de lithium ;
 - un polymère rendu conducteur ionique par l'ajout d'au moins un sel de lithium ; et
 - un polymère rendu conducteur ionique par l'ajout d'un électrolyte liquide, soit dans la phase polymère, soit dans la structure mésoporeuse.
- [0069] Un autre objet de l'invention est une batterie, de préférence une batterie à ions de

lithium, préférentiellement une batterie à ions de lithium ayant une capacité supérieure à 1 mA h susceptible d'être obtenue par le procédé selon l'invention.

[0070] D'une manière générale, la batterie selon l'invention peut être une mini-batterie, dont la capacité est supérieure à 1 mA h et jusqu'à environ 1 mA h ou une batterie dont la capacité est supérieure à 1 mA h. En effet, le procédé selon l'invention se prête particulièrement bien à la réalisation de couches d'une épaisseur supérieure à 1 μm voire supérieure à 5 μm , tout en assurant une faible résistance série de la batterie.

[0071] Un autre objet de l'invention est un dispositif électrochimique, tel qu'une batterie, un condensateur, un supercondensateur, une cellule photovoltaïque, comprenant une électrode poreuse selon l'invention ou susceptible d'être obtenue par le procédé selon l'invention.

[0072] .

Description détaillée de l'invention

[0073] 1. Définitions

[0074] La présente invention concerne une électrode poreuse dont la surface accessible, i.e la surface externe de l'électrode ainsi que l'intérieur des pores accessibles de l'électrode, est revêtue d'un matériau oxyde conducteur électronique. Le terme « oxyde conducteur électronique » comprend les oxydes conducteurs électroniques et les oxydes semi-conducteurs électroniques.

[0075] Dans le cadre du présent document, la taille d'une particule est définie par sa plus grande dimension. Par « nanoparticule », on entend toute particule ou objet de taille nanométrique présentant au moins une de ses dimensions inférieure ou égale à 100 nm.

[0076] Par « liquide ionique » on entend tout sel liquide, apte à transporter de l'électricité, se différenciant de l'ensemble des sels fondus par une température de fusion inférieure à 100°C. Certains de ces sels restent liquides à température ambiante et ne se solidifient pas, même à très basse température. De tels sels sont appelés « liquides ioniques à température ambiante ».

[0077] Par matériaux « mésoporeux », on entend tout solide qui présente au sein de sa structure des pores dites « mésopores » possédant une taille intermédiaire entre celle des micropores (largeur inférieure à 2 nm) et celle des macropores (largeur supérieure à 50 nm), à savoir une taille comprise entre 2 nm et 50 nm. Cette terminologie correspond à celle adoptée par IUPAC (International Union for Pure and Applied Chemistry), qui fait référence pour l'homme du métier. On n'utilise donc ici pas le terme « nanopore », même si les mésopores telles que définies ci-dessus présentent des dimensions nanométriques au sens de la définition des nanoparticules, sachant les pores de taille inférieure à celle des mésopores sont appelées par l'homme du métier des « micropores ».

- [0078] Une présentation des concepts de porosité (et de la terminologie qui vient d'être exposée ci-dessus) est donnée dans l'article « Texture des matériaux pulvérulents ou poreux » par F. Rouquerol et al., parue dans la collection « Techniques de l'Ingénieur », traité Analyse et Caractérisation, fascicule P 1050 ; cet article décrit également les techniques de caractérisation de la porosité, notamment la méthode BET.
- [0079] Au sens de la présente invention, on entend par « couche poreuse » une couche qui présente des pores. On entend par « couche mésoporeuse » une couche qui présente des mésopores. Dans ces couches, les pores et les mésopores contribuent de manière significative au volume poreux total ; cet état de fait est traduit par l'expression « Couche poreuse / mésoporeuse de porosité supérieure à X % en volume » utilisée dans la présente description.
- [0080] Le terme « agrégat » signifie, selon les définitions de l'IUPAC un assemblage faiblement lié de particules primaires. En l'occurrence, ces particules primaires sont des nanoparticules présentant un diamètre qui peut être déterminé par microscopie électronique à transmission. Un agrégat de nanoparticules primaires agrégées peut normalement être détruit (i.e. réduit à des nanoparticules primaires) en suspension dans une phase liquide sous l'effet d'ultrasons, selon une technique connue de l'homme du métier.
- [0081] Le terme « agglomérat » signifie, selon les définitions de l'IUPAC un assemblage fortement lié de particules primaires ou d'agrégats.
- [0082] 2. Préparation des suspensions de nanoparticules
- [0083] Les électrodes poreuses selon l'invention sont élaborées à partir d'une suspension colloïdale d'amas et/ou d'agglomérats de nanoparticules ou une pâte.
- [0084] Dans un mode de réalisation encore plus préféré de l'invention les nanoparticules sont préparées directement à leur taille primaire par précipitation, synthèse Pechini, synthèse hydrothermale ou solvothermale ; cette technique permet d'obtenir des nanoparticules avec une distribution de taille très étroite, appelées « nanoparticules monodisperses ». La taille de ces nanopoudres / nanoparticules non agrégées ou non agglomérées est appelée la taille primaire. Elle est typiquement comprise entre 2 nm et 150 nm. Elle est avantageusement comprise entre 10 nm et 50 nm, de préférence entre 10 nm et 30 nm ; cela favorise lors des étapes de procédé ultérieures la formation d'un réseau mésoporeux interconnecté à conduction électronique et ionique, grâce au phénomène de « necking ».
- [0085] Des liants peuvent aussi être ajoutés dans la suspension de nanoparticules (amas et/ou agglomérats de nanoparticules, sachant que ces amas sont aussi sous forme de nanoparticules) pour faciliter la réalisation de dépôts ou de bandes à cru, notamment de dépôts épais sans fissures.
- [0086] C'est une suspension colloïdale ou une pâte comprenant des agrégats ou des ag-

glomérats de nanoparticules qui est ensuite utilisée pour la fabrication d'une couche poreuse séchée d'un matériau actif d'électrode P.

[0087] 3. Fabrication d'une couche poreuse

[0088] Le procédé de fabrication d'une électrode selon l'invention comporte l'application d'une telle suspension colloïdale ou d'une pâte comprenant des agrégats ou des agglomérats de nanoparticules primaires monodisperse d'au moins un matériau actif d'électrode P, sur un substrat pour former une couche, puis le séchage de ladite couche afin d'obtenir une couche poreuse. Cette séquence comprenant l'application de cette suspension colloïdale ou pâte sur un substrat pour former une couche et son séchage peut être répétée plusieurs fois afin d'augmenter l'épaisseur de la couche poreuse. L'épaisseur finale de cette couche poreuse, est avantageusement inférieure ou égale à 5 mm, de préférence comprise entre environ 1 μm et environ 500 μm . L'épaisseur de cette couche poreuse est avantageusement inférieure à 300 μm , de préférence, comprise entre environ 5 μm et environ 300 μm , préférentiellement entre 5 μm et 150 μm . D'une manière générale, la suspension colloïdale ou pâte est déposée sur un substrat, par toute technique appropriée, et en particulier par électrophorèse, par extrusion, par le procédé d'impression par jet d'encre ci-après « ink-jet », par pulvérisation, par impression flexographique, par un procédé d'enduction, de préférence à la racle (technique connue en anglais sous le terme « doctor blade » ou « tape casting »), par enduction au rouleau (en anglais « roll coating »), par enduction au rideau (en anglais « curtain coating »), par extrusion à travers une filière en forme de fente (en anglais « slot-die »), ou par trempage-retrait (en anglais « dip-coating »).

[0089] Afin que la suspension colloïdale ou pâte (encre), ait une viscosité adaptée aux techniques d'enduction habituellement employées pour la fabrication d'électrode, et ainsi puisse être déposée sur un substrat, il est avantageux d'utiliser une suspension colloïdale ou pâte ayant un extrait sec inférieur à 30% massique.

[0090] Selon les constatations de la demanderesse, avec un diamètre moyen des agrégats ou des agglomérats de nanoparticules compris entre 80 nm et 300 nm (de préférence entre 100 nm à 200 nm) on obtient, lors des étapes de procédé ultérieures, une couche mésoporeuse présentant un diamètre moyen des mésopores compris entre 2 nm et 50 nm.

[0091] Selon l'invention, la couche poreuse d'au moins un matériau actif d'électrode P peut être déposée par le procédé d'impression par jet d'encre (appelé « ink-jet » en anglais) ou par un procédé d'enduction, et notamment par le procédé d'enduction par trempage (appelé « dip-coating » en anglais), par enduction au rouleau (appelé « roll coating » en anglais), par enduction au rideau (appelé « curtain coating » en anglais), par enduction à travers une filière en forme de fente (appelée « slot-die » en anglais), ou encore par raclage (appelé « doctor blade » en anglais), et ce à partir d'une suspension assez concentrée comprenant des agrégats ou des agglomérats de nanoparticules du matériau

actif P.

- [0092] On peut également déposer la couche d'électrode poreuse par électrophorèse, mais on utilise alors avantageusement une suspension moins concentrée contenant des agglomérats de nanoparticules du matériau actif P.
- [0093] Les procédés de dépôt d'agrégats ou d'agglomérats de nanoparticules par voie électrophorétique, par extrusion, par le procédé d'enduction par trempage, par jet d'encre, par enduction au rouleau, par enduction au rideau, par enduction à travers une filière en forme de fente ou par raclage sont des procédés simples, sûrs, facile à mettre en œuvre, à industrialiser et permettant d'obtenir une couche poreuse finale homogène. Le dépôt par voie électrophorétique permet de déposer des couches de manière uniforme sur de larges surfaces avec des vitesses de dépôt élevées. Les techniques d'enduction, notamment celles mentionnées ci-dessus, permettent de simplifier la gestion des bains par rapport aux techniques de dépôt par voie électrophorétique car la suspension ne s'appauvrit pas en particules au cours du dépôt. Le dépôt par impression par jet d'encre permet de faire des dépôts localisés.
- [0094] Des couches poreuses en couche épaisse peuvent être réalisées en une seule étape par enduction au rouleau, par enduction au rideau, par enduction à travers une fente (appelée « slot die coating » en anglais), ou par raclage (i.e. à la racle).
- [0095] La technique de dépôt de la suspension colloïdale ou pâte (encre), et la conduite du procédé de dépôt doit être compatible avec la viscosité de la suspension colloïdale ou pâte (encre) utilisée, et vice versa.
- [0096] Le substrat est avantageusement un substrat intermédiaire ou un substrat pouvant servir de collecteur de courant.
- [0097] 3.1. Substrat capable d'agir comme collecteur de courant
- [0098] Dans un premier mode de réalisation, ledit substrat est un substrat capable d'agir comme collecteur de courant électrique. Le substrat peut avantageusement être un substrat métallique ou un substrat en carbone conducteur électronique, notamment à base de graphite, de graphène et/ou de nanotubes de carbone. Ledit substrat sur lequel est déposée la suspension colloïdale ou pâte (encre) assure pour l'électrode la fonction de collecteur de courant. La suspension colloïdale ou pâte (encre) peut être déposée sur une ou sur les deux faces du substrat, notamment pas les techniques de dépôt indiquées précédemment.
- [0099] Le collecteur de courant au sein des dispositifs électrochimiques employant des électrodes selon l'invention peut être un substrat stable dans la plage de potentiel de fonctionnement du dispositif électrochimique. Au sein des batteries employant des électrodes selon l'invention, le collecteur de courant doit être un substrat stable dans une plage de potentiel, préférentiellement comprise entre 2,5 V et 5 V pour la cathode et entre 0 V et 2,5 V pour l'anode, par rapport au potentiel du lithium. De manière

avantageuse, on choisit un substrat métallique, par exemple un feuillard métallique (i.e. une feuille de métal laminée). Le substrat peut notamment être en tungstène, molybdène, chrome, titane, tantale, zirconium, niobium, acier inoxydable, ou un alliage de deux ou plusieurs de ces matériaux. De tels substrats métalliques sont assez onéreux et peuvent fortement augmenter le coût de la batterie. Le tungstène, molybdène, chrome, titane, tantale, zirconium, niobium, l'acier inoxydable et leurs alliages sont particulièrement résistant aux traitements thermiques à haute température ; ils sont ainsi particulièrement bien adaptés comme substrat d'électrode frittée.

- [0100] On peut aussi revêtir ce substrat capable d'agir comme collecteur de courant électrique, d'un oxyde conducteur ou semi-conducteur avant le dépôt de la suspension colloïdale ou pâte (encre), ce qui permet notamment de protéger des substrats moins nobles tels que le cuivre, le nickel, l'aluminium et le carbone, notamment sous forme de graphite. Ces substrats moins nobles peuvent ainsi être utilisés comme substrat d'électrode. Il peut s'agir d'une feuille en carbone conducteur (typiquement en graphite), d'une feuille métallique, ou d'une feuille non métallique métallisée (i.e. revêtue d'une couche de métal). Le substrat est de préférence choisi parmi des feuillards en cuivre, de nickel, de molybdène, de tungstène, de tantale, de chrome, niobium, zirconium, titane, et des feuillards d'alliage comportant au moins un de ces éléments. On peut aussi utiliser de l'acier inoxydable. Ces substrats ont l'avantage d'être stables dans une large plage de potentiel et résistant aux traitements thermiques.
- [0101] Le cuivre, le nickel, le molybdène et leurs alliages sont préférentiellement utilisés comme substrat anodique. Les substrats à base de carbone, notamment sous forme de graphite, à base d'alliages de nickel-chrome, d'aciers inoxydables, de chrome, de titane, d'aluminium, de tungstène, de molybdène, de tantale, de zirconium, de niobium ou d'alliages contenant au moins un de ces éléments sont, de préférence, utilisés comme substrat collecteur de courant électrique de cathodes. Ces substrats anodique et/ou cathodique, peuvent être ou non revêtus d'une couche conductrice et inerte électrochimiquement. De telles couches peuvent être réalisées par dépôt de nitrures, de carbures, de graphites, d'or, de palladium et/ou de platine.
- [0102] La suspension colloïdale ou pâte (encre) peut être déposée sur une ou sur les deux faces du substrat capable d'agir comme collecteur de courant. La couche déposée sur ce substrat est ensuite séchée de manière à obtenir une couche poreuse d'un matériau actif d'électrode P.
- [0103] Cette couche poreuse d'un matériau actif d'électrode P ainsi séchée est ensuite consolidée. Cette consolidation peut être réalisée par pressage et/ou traitement thermique, i.e. par un traitement thermique (chauffage), par un traitement thermique précédé d'un traitement mécanique, et éventuellement par un traitement thermo-

mécanique, typiquement une thermocompression. Dans un mode de réalisation très avantageux de l'invention ce traitement conduit à une coalescence partielle des nanoparticules primaires dans les agrégats, ou les agglomérats, et entre agrégats ou agglomérats voisins ; ce phénomène est appelé « necking » ou « neck formation ». Il est caractérisé par la coalescence partielle de deux particules en contact, qui restent séparées mais reliées par un col (retreint). Les ions de lithium et les électrons sont mobiles au sein de ces cols et peuvent diffuser d'une particule à l'autre sans rencontrer des joints de grains. Les nanoparticules sont soudées entre elles pour assurer la conduction des électrons d'une particule à l'autre. Ainsi se forme à partir des nanoparticules primaires un film mésoporeux continu, rigide, sans liant organique, formant un réseau tridimensionnel à forte mobilité ionique et à conduction électronique ; ce réseau comporte des pores interconnectés, de préférence des mésopores. Cette couche poreuse, de préférence mésoporeuse ainsi obtenue, est parfaitement bien adaptée à l'application d'un traitement de surface, par voie gazeuse ou liquide, qui rentre dans la profondeur de la structure poreuse ouverte de la couche.

- [0104] La température nécessaire pour obtenir du « necking » dépend du matériau ; compte tenu du caractère diffusif du phénomène qui conduit au necking, la durée du traitement dépend de la température. Ce procédé peut être appelé un frittage ; selon sa durée et sa température on obtient une coalescence (necking) plus ou moins prononcée, qui se répercute sur la porosité. Il est ainsi possible d'obtenir une électrode de structure poreuse ou mésoporeuse céramique recherchée de porosité contrôlée tout en conservant une taille de canal parfaitement homogène. Au cours de ce traitement thermomécanique ou thermique la couche d'électrode sera débarrassée de tout constituant et résidu organique (tel que la phase liquide de la suspension des nanoparticules, les liants et d'éventuels produits tensioactifs) : elle devient une couche inorganique (céramique).
- [0105] Selon une caractéristique essentielle de la présente invention, on réalise, sur et à l'intérieur des pores de ladite couche poreuse, i.e. sur la surface accessible de ladite couche poreuse, un revêtement d'un matériau oxyde conducteur électronique comme cela sera explicité ultérieurement au paragraphe 3.3.
- [0106] 3.2. Substrat intermédiaire
- [0107] Selon un deuxième mode de réalisation, on ne dépose pas la suspension colloïdale ou pâte (encre) sur un substrat capable d'agir comme collecteur de courant électrique, mais sur un substrat intermédiaire, qui est typiquement utilisé de manière temporaire.
- [0108] Dans ce mode de réalisation, la suspension colloïdale ou pâte (encre) est déposée sur une face du substrat intermédiaire, de manière à pouvoir ultérieurement désolidariser facilement la couche obtenue de ce substrat intermédiaire.
- [0109] En particulier, on peut déposer, à partir d'une suspension en nanoparticules et/ou ag-

glomérats de nanoparticules de matériau actif d'électrode P, de préférence à partir d'une suspension concentrée contenant des nanoparticules de de matériau actif d'électrode P (i.e. moins fluides, de préférence pâteuses), des couches assez épaisses (appelées « green sheet » en anglais). Ces couches épaisses peuvent être déposées par tout moyen approprié, notamment par le procédé d'impression par jet d'encre, par pulvérisation, par impression flexographique, par un procédé d'enduction, de préférence à la racle, par enduction au rouleau, par enduction au rideau, par extrusion à travers une filière en forme de fente, ou par trempage.

- [0110] Les procédés de dépôt de nanoparticules, par le procédé d'enduction par trempage, par le procédé d'impression par jet d'encre, par enduction au rouleau, par enduction au rideau, par extrusion à travers une filière en forme de fente, par pulvérisation, par impression flexographique ou par enduction par raclage sont des procédés simples, sûrs, facile à mettre en œuvre, à industrialiser et permettant d'obtenir un dépôt homogène. L'impression par jet d'encre permet de déposer la suspension colloïdale ou pâte (encre) de manière localisée, de la même manière que les dépôts par raclage sous masque. Des couches épaisses peuvent être obtenues en une seule étape par les techniques d'enduction au rouleau, au rideau, par slot-die, par trempage ou par raclage.
- [0111] Ledit substrat intermédiaire peut être un substrat souple, qui peut être une feuille polymère, par exemple du poly(téréphtalate d'éthylène), abrégé PET. Dans ce deuxième mode de réalisation, l'étape de dépôt se fait, avantageusement, sur une face dudit substrat intermédiaire afin de faciliter la séparation ultérieure de la couche de son substrat. Dans ce deuxième mode de réalisation, on peut séparer la couche de son substrat avant ou après séchage, de préférence après séchage et avant tout traitement thermique. L'épaisseur de la couche après séchage, est avantageusement inférieure ou égale à 5 mm, avantageusement comprise entre environ 1 μm et environ 500 μm . L'épaisseur de la couche après séchage, i.e. de l'électrode non-frittée, est avantageusement inférieure à 300 μm , de préférence, comprise entre environ 5 μm et environ 300 μm , préférentiellement entre 5 μm et 150 μm .
- [0112] Dans ledit deuxième mode de réalisation, le procédé de fabrication d'une électrode pour dispositif électrochimique tel qu'une batterie utilise un substrat intermédiaire en polymère (tel que le PET) et conduit à une bande dit « bande à cru ». Cette bande à cru est ensuite séparée de son substrat ; elle forme alors des plaques ou feuilles (on utilise ici par la suite le terme « plaque », quelle que soit son épaisseur) autoportées.
- [0113] Ces plaques ou feuilles poreuses autoportées sont ensuite séchées. Après séchage, ces plaques ou feuilles poreuses autoportées peuvent ensuite être traité thermiquement, de préférence sous atmosphère oxydante, si nécessaire, afin d'éliminer les constituants organiques. Ces plaques ou feuilles poreuses autoportées sont ensuite consolidées, comme cela a été explicité ci-dessus au paragraphe 3.1.

- [0114] Ces plaques ainsi frittées présentent une épaisseur avantageusement inférieure ou égale à 5 mm, de préférence comprise entre environ 1 μm et environ 500 μm . L'épaisseur de la plaque poreuse après frittage est avantageusement inférieure à 300 μm , de préférence, comprise entre environ 5 μm et environ 300 μm , préférentiellement entre 5 μm et 150 μm .
- [0115] Selon le deuxième mode de réalisation et afin d'obtenir une électrode poreuse disposée sur un substrat capable d'agir comme collecteur de courant, on approvisionne également une feuille électriquement conductrice, recouverte sur au moins une de ses faces, de préférence sur ses deux faces, d'une couche mince intermédiaire de nanoparticules du matériau actif d'électrode P, de préférence identiques à celles constituant la plaque, ou recouverte sur au moins une de ses faces, de préférence sur ses deux faces d'une couche mince de colle conductrice (chargée en graphite) ou d'un dépôt de type sol-gel chargé en particules conductrices. Lesdites couches minces présentent, de préférence, une épaisseur inférieure à 1 μm . Cette feuille électriquement conductrice peut être un feuillard métallique ou une feuille de graphite.
- [0116] Lorsque ladite feuille électriquement conductrice est métallique, elle est de préférence une feuille laminée, i.e. obtenue par laminage. Le laminage peut éventuellement être suivi par un recuit final, qui peut être un recuit d'adoucissement (total ou partiel) ou de recristallisation, selon la terminologie de la métallurgie. On peut aussi utiliser une feuille déposée par voie électrochimique, par exemple une feuille de cuivre électrodéposée ou une feuille de nickel électrodéposée.
- [0117] Cette feuille électriquement conductrice est ensuite disposée sur une plaque ou intercalée entre deux plaques obtenues précédemment après séchage et éventuellement traitement thermique (i.e. frittage). L'ensemble est ensuite thermopressé de manière à ce que ladite couche mince intermédiaire de nanoparticules se transforme par frittage et vienne consolider l'ensemble plaque / substrat ou plaque / substrat / plaque pour obtenir un sous-ensemble rigide et monobloc. Lors de ce frittage la liaison entre la plaque et la couche intermédiaire s'établit par diffusion d'atomes ; ce phénomène est connu sous le terme anglais « diffusion bonding ». Cet assemblage se fait avec deux plaques, de préférence réalisées à partir des mêmes nanoparticules du matériau actif d'électrode P, et la feuille métallique disposée entre ces deux plaques.
- [0118] Un des avantages du deuxième mode de réalisation est qu'il permet d'utiliser des substrats peu coûteux comme les feuillards d'aluminium, les feuillards en cuivre ou en graphite. En effet, ces feuillards ne résistent pas aux traitements thermiques de consolidation des couches déposées ; le fait de les coller sur les plaques après leur traitement thermique permet aussi d'éviter leur oxydation.
- [0119] Cet assemblage par « diffusion bonding » peut être réalisé séparément comme cela vient d'être décrit, et les sous-ensembles plaque / substrat ou plaque / substrat / plaque

ainsi obtenus, une fois revêtus par une couche d'un matériau oxyde conducteur électronique, pourront être utilisés dans la fabrication d'un dispositif électrochimique tel qu'une batterie.

[0120] 3.3. Réalisation d'un revêtement ou couche d'un matériau oxyde conducteur électronique sur et à l'intérieur de la couche poreuse ou plaque poreuse

[0121] Selon une caractéristique essentielle de la présente invention, après séchage et consolidation, on réalise un revêtement d'oxyde conducteur électronique sur et à l'intérieur des pores de ces couches poreuses, plaques poreuses ou feuilles poreuses autoportées (appelées ci-après indifféremment couches poreuses ou plaques poreuses), i.e. sur la surface accessible de ces couches poreuses ou plaques poreuses, afin qu'elles puissent être utilisées comme électrodes poreuses, notamment dans des dispositifs électrochimiques tels que dans des batteries ou des condensateurs.

[0122] Le fait d'utiliser un revêtement conducteur électronique sous forme d'oxyde à la place d'un revêtement carboné confère, entre autres, une meilleure performance à l'électrode finale. En effet, la présence de cette couche d'oxyde conducteur électronique sur et à l'intérieur des pores de la couche ou plaque poreuse, notamment du fait que le revêtement conducteur électronique soit sous forme d'oxyde, permet d'améliorer les propriétés finales de l'électrode, notamment d'améliorer la tenue en tension de l'électrode, sa tenue en température, d'améliorer la stabilité électrochimique de l'électrode, notamment lorsqu'elle sera en contact d'un électrolyte liquide, de diminuer la résistance de polarisation de l'électrode, et ce même lorsque l'électrode est épaisse. C'est essentiellement la combinaison synergique d'une couche ou plaque poreuse élaborée à partir d'un matériau actif d'électrode, et d'un revêtement conducteur électronique sous forme d'oxyde disposé sur et à l'intérieur des pores de ladite couche ou plaque poreuse qui permet d'améliorer les propriétés finales de l'électrode, notamment d'obtenir des électrodes épaisses sans accroître la résistance interne de l'électrode.

[0123] De manière très avantageuse, la couche de matériau oxyde conducteur électronique peut être obtenue de différentes manières, notamment par la technique de dépôt de couches atomiques ALD (Atomic Layer Deposition) ou par immersion dans une phase liquide comportant un précurseur du matériau oxyde conducteur électronique suivie de la transformation dudit précurseur d'un matériau conducteur électronique en matériau conducteur électronique, notamment par traitement thermique. Plus généralement, avec les techniques de réalisation du revêtement d'un matériau oxyde conducteur électronique indiquées ici, on ne recouvre que les surfaces libres des pores, notamment les surfaces accessibles de la couche ou plaque poreuse et celles du substrat. La zone de « soudure » entre la couche poreuse et le substrat n'est pas recouverte par le matériau oxyde conducteur électronique. Les techniques indiquées ici permettent d'obtenir une

épaisseur constante de ladite couche d'un matériau oxyde conducteur électronique au sein de la couche ou plaque poreuse, de préférence mésoporeuse. Son épaisseur est typiquement comprise entre 0,5 nm et 10 nm, de préférence inférieure à 2 nm.

[0124] Les techniques de dépôt par ALD sont particulièrement bien adaptées pour recouvrir, couche par couche, par un procédé cyclique, des surfaces rigides présentant une forte rugosité de manière totalement étanche et conforme. Elles permettent de réaliser des couches conformales (totalement couvrantes) de très fine épaisseur, exemptes de défauts, tels que des trous (couches dits « pinhole free », exempts de trous). Toutefois, avant d'effectuer tout dépôt par la technique de dépôt de couches atomiques (ALD), il est nécessaire d'éliminer au préalable, en surface de la couche poreuse, toute trace de composés organiques. Le dépôt par ALD étant typiquement réalisé à une température comprise entre 100 °C et 300 °C, la matière organique résiduelle, telle que des liants organiques, risquerait, dans cette gamme de température, de se décomposer et de polluer le réacteur de dépôt par ALD. Par ailleurs, la croissance de la couche déposée par ALD est influencée par la nature du substrat. Une couche déposée par ALD sur un substrat présentant différentes zones de natures chimiques différentes aura une croissance inhomogène, pouvant engendrer une perte d'intégrité.

[0125] Une couche d'un matériau conducteur électronique peut être formée, de manière très avantageuse, par immersion dans une phase liquide comportant un précurseur dudit matériau conducteur électronique suivie de la transformation dudit précurseur d'un matériau conducteur électronique en matériau conducteur électronique par traitement thermique. Ce procédé est simple, rapide, facile à mettre en œuvre et est moins onéreux que la technique de dépôt de couches atomiques ALD. Avantageusement, ledit précurseur du matériau conducteur électronique est choisi parmi des sels organiques contenant un ou plusieurs éléments métalliques capable, après traitement thermique tel qu'une calcination, de préférence réalisé sous air ou sous atmosphère oxydante, de former un oxyde conducteur électronique. Ces éléments métalliques, de préférence ces cations métalliques, peuvent avantageusement être choisis parmi l'étain, le zinc, l'indium, le gallium, ou un mélange de deux ou trois ou quatre de ces éléments. Les sels organiques sont de préférence choisis parmi un alcoolate d'au moins un élément métallique capable, après traitement thermique tel qu'une calcination, de préférence réalisé sous air ou sous atmosphère oxydante, de former un oxyde conducteur électronique, un oxalate d'au moins un élément métallique capable, après traitement thermique tel qu'une calcination, de préférence réalisé sous air ou sous atmosphère oxydante, de former un oxyde conducteur électronique et un acétate d'au moins un élément métallique capable, après traitement thermique tel qu'une calcination, de préférence réalisé sous air ou sous atmosphère oxydante, de former un oxyde conducteur électronique.

- [0126] Avantageusement, ledit matériau conducteur électronique peut être un matériau oxyde conducteur électronique, de préférence choisi parmi :
- [0127] - l'oxyde d'étain (SnO_2), l'oxyde de zinc (ZnO), l'oxyde d'indium (In_2O_3), l'oxyde de gallium (Ga_2O_3), un mélange de deux de ces oxydes tel que l'oxyde d'indium-étain correspondant à un mélange d'oxyde d'indium (In_2O_3) et d'oxyde d'étain (SnO_2), un mélange de trois de ces oxydes ou un mélange de quatre de ces oxydes,
- [0128] - les oxydes dopés à base d'oxyde de zinc, le dopage étant de préférence au gallium (Ga) et/ou à l'aluminium (Al) et/ou au bore (B) et/ou au béryllium (Be), et/ou au chrome (Cr) et/ou au cérium (Ce) et/ou au titane (Ti) et/ou à l'indium (In) et/ou au cobalt (Co) et/ou au nickel (Ni) et/ou au cuivre (Cu) et/ou au manganèse (Mn) et/ou au germanium (Ge),
- [0129] - les oxydes dopés à base d'oxyde d'indium, le dopage étant de préférence à l'étain (Sn), et/ou au gallium (Ga) et/ou au chrome (Cr) et/ou au cérium (Ce) et/ou au titane (Ti) et/ou à l'indium (In) et/ou au cobalt (Co) et/ou au nickel (Ni) et/ou au cuivre (Cu) et/ou au manganèse (Mn) et/ou au germanium (Ge),
- [0130] - les oxydes d'étain dopés, le dopage étant de préférence à l'arsenic (As) et/ou au fluore (F) et/ou à l'azote (N) et/ou au niobium (Nb) et/ou au phosphore (P) et/ou à l'antimoine (Sb) et/ou à l'aluminium (Al) et/ou au titane (Ti), et/ou au gallium (Ga) et/ou au chrome (Cr) et/ou au cérium (Ce) et/ou à l'indium (In) et/ou au cobalt (Co) et/ou au nickel (Ni) et/ou au cuivre (Cu) et/ou au manganèse (Mn) et/ou au germanium (Ge).
- [0131] Pour obtenir une couche d'un matériau conducteur électronique, de préférence d'un matériau oxyde conducteur électronique, à partir d'un alcoolate, d'un oxalate ou d'un acétate, la couche poreuse peut être immergée dans une solution riche du précurseur du matériau conducteur électronique souhaité. Ensuite l'électrode est séchée et soumise à un traitement thermique, de préférence sous air ou sous atmosphère oxydante, à une température suffisante pour transformer le précurseur du matériau conducteur électronique d'intérêt en matériau conducteur électronique. Ainsi se forme un revêtement du matériau conducteur électronique, de préférence un revêtement d'un matériau oxyde conducteur électronique, plus préférentiellement en SnO_2 , en ZnO , en In_2O_3 , Ga_2O_3 , ou en oxyde d'indium-étain, sur toute la surface interne de l'électrode, parfaitement répartie.
- [0132] La présence d'un revêtement conducteur électronique sous forme d'oxyde à la place d'un revêtement carboné sur et à l'intérieur des pores de la couche poreuse confère à l'électrode de meilleures performances électrochimiques à haute température, et permet d'accroître significativement la stabilité de l'électrode. Le fait d'utiliser un revêtement conducteur électronique sous forme d'oxyde à la place d'un revêtement carboné confère, entre autres, une meilleure performance à l'électrode finale. En effet, la présence de cette couche d'oxyde conducteur électronique sur et à l'intérieur des

pores de la couche ou plaque poreuse, notamment du fait que le revêtement conducteur électronique soit sous forme d'oxyde, permet d'améliorer les propriétés finales de l'électrode, notamment d'améliorer la tenue en tension de l'électrode, sa tenue en température, d'améliorer la stabilité électrochimique de l'électrode, notamment lorsqu'elle sera en contact d'un électrolyte liquide, de diminuer la résistance de polarisation de l'électrode, et ce même lorsque l'électrode est épaisse. Il est particulièrement avantageux d'utiliser un revêtement conducteur électronique sous forme d'oxyde, notamment de type In_2O_3 , SnO_2 , ZnO , Ga_2O_3 ou un mélange d'un ou plusieurs de ces oxydes, sur et à l'intérieur des pores de la couche poreuse d'un matériau actif d'électrode, lorsque l'électrode est épaisse, et/ou que les matériaux actifs de la couche poreuse sont trop résistifs.

- [0133] L'électrode selon l'invention est poreuse, de préférence mésoporeuse et sa surface spécifique est importante. L'accroissement de la surface spécifique de l'électrode multiplie les surfaces d'échange, et par voie de conséquence, la puissance de la batterie, mais elle accélère également les réactions parasites. La présence de ces revêtements conducteurs électroniques sous forme d'oxyde sur et à l'intérieur des pores de la couche poreuse vont permettre de bloquer ces réactions parasites.
- [0134] Par ailleurs, du fait de la très grande surface spécifique, l'effet de ces revêtements conducteurs électroniques sous forme d'oxyde sur la conductivité électronique de l'électrode sera beaucoup plus prononcé que dans le cas d'une électrode conventionnelle, où la surface spécifique est moindre, et ce, même si les revêtements conducteurs déposés ont une faible épaisseur. Ces revêtements oxydes conducteurs électroniques, déposés sur et à l'intérieur des pores de la couche poreuse confèrent à l'électrode une excellente conductivité électronique, notamment lorsque la couche poreuse est élaborée à partir de matériau actif d'électrode peu conducteur électronique. Cette couche de matériau oxyde conducteur électronique permet d'améliorer la conductivité électrique de l'électrode tout en limitant la dissolution de l'électrode et permet aussi d'augmenter la puissance de la batterie ; cela est d'autant plus vrai que la couche de revêtement de matériau oxyde conducteur électronique a une faible épaisseur.
- [0135] C'est essentiellement la combinaison synergique d'une couche ou plaque poreuse élaborée à partir d'un matériau actif d'électrode, et d'un revêtement conducteur électronique sous forme d'oxyde disposé sur et à l'intérieur des pores de ladite couche ou plaque poreuse qui permet d'améliorer les propriétés finales de l'électrode, notamment d'obtenir des électrodes épaisses sans accroître la résistance interne de l'électrode.
- [0136] Par ailleurs, le revêtement conducteur électronique sous forme d'oxyde sur et à l'intérieur des pores d'une couche poreuse est plus facile et moins cher à réaliser qu'un revêtement carboné. En effet, dans le cas des revêtements en matériau conducteur élec-

tronique sous forme d'oxyde, la transformation du précurseur du matériau conducteur électronique en revêtement conducteur électronique n'a pas besoin d'être réalisée sous atmosphère inerte contrairement au revêtement carboné.

- [0137] Ce revêtement d'un matériau oxyde conducteur électronique enrobant présente typiquement une épaisseur inférieure à 10 nm, de préférence inférieure à 5 nm et plus préférentiellement inférieure à 2 nm.
- [0138] Ce revêtement confère à l'électrode une bonne conduction électronique, quelle que soit son épaisseur. Le fait d'utiliser un revêtement conducteur électronique sous forme d'oxyde à la place d'un revêtement carboné confère, notamment une meilleure performance à l'électrode finale. On note que la formation de ce revêtement d'un matériau oxyde conducteur électronique est possible après frittage car l'électrode est entièrement solide, sans résidus organiques, et résiste aux cycles thermiques imposés par les différents traitements thermiques.
- [0139] De manière optionnelle, on peut déposer au-dessus de cette couche d'un matériau oxyde conducteur électronique une couche qui est électroniquement isolante et qui présente une bonne conductivité ionique ; son l'épaisseur est typiquement de l'ordre de 0,5 nm à 20 nm, préférentiellement inférieure à 5 nm, et encore plus préférentiellement inférieure à 2 nm.
- [0140] Ladite couche conductrice ionique et isolante électronique peut être de nature inorganique ou organique. Plus particulièrement, parmi les couches inorganiques on peut utiliser par exemple un oxyde, un phosphate ou un borate conducteur d'ions de lithium, et parmi les couches organiques on peut utiliser des polymères (par exemple du PEO contenant éventuellement des sels de lithium, ou un copolymère tétrafluoroéthylène sulfonaté tel que le Nafion™, n° CAS 31175-20-9).
- [0141] Cette couche conductrice ionique et isolante électronique permet de limiter la dissolution d'ions issus de l'électrode et leur migration vers l'électrolyte, sachant que dans les électrodes en LiMn_2O_4 le manganèse risque de se dissoudre dans certains électrolytes liquides, notamment à température élevée.
- [0142] Lorsque la couche de matériau d'oxyde conducteur électronique est recouverte d'une couche conductrice ionique, c'est cette dernière qui assurera principalement les fonctions de protection, comme décrit ci-dessus (notamment éviter la dissolution de l'électrode).
- [0143] Pour résumer, avec ces revêtements déposés sur et à l'intérieur des pores de la couche d'électrode poreuse, on cherche à obtenir deux effets : l'accroissement de la conductivité électronique et la protection contre la dissolution dans l'électrolyte à haute température. Soit ces deux effets sont obtenus avec uniquement la couche en matériau oxyde conducteur électronique, soit un seul revêtement ne suffit pas à obtenir les deux effets dans quel cas on peut déposer deux couches, par exemple, une première

couche d'un matériau oxyde conducteur électronique selon l'invention pour obtenir la conduction électronique et une seconde couche, conductrice ionique et isolante électronique ; pour obtenir une protection additionnelle à haute température.

[0144] Selon le premier et le deuxième mode de réalisation, on obtient une électrode poreuse selon l'invention, disposée sur un substrat métallique servant comme collecteur de courant électronique ou située de part et d'autre d'un substrat métallique servant comme collecteur de courant électronique. Les sous-ensembles électrode / substrat / électrode ainsi obtenus, par le premier ou le deuxième mode de réalisation, peuvent être utilisés dans la fabrication d'un dispositif électrochimique tel qu'une batterie. Un assemblage par diffusion bonding peut aussi être réalisé par empilement et thermo-pressage de l'ensemble de la structure du dispositif électrochimique tel qu'une batterie ; dans ce cas on assemble un empilement multicouche comprenant une première anode selon l'invention, son substrat métallique, une seconde anode selon l'invention, une couche d'électrolyte solide, une première cathode selon l'invention, son substrat métallique, une deuxième cathode selon l'invention, une nouvelle couche d'électrolyte solide, et ainsi de suite.

[0145] Ce sous-ensemble électrode/substrat/électrode peut être utilisé pour fabriquer des dispositifs électrochimiques tels que des batteries. Quel que soit le mode de réalisation du sous-ensemble électrode/substrat/électrode, sur ce dernier on vient ensuite déposer le film d'électrolyte. On réalise ensuite les découpes nécessaires pour réaliser une batterie à plusieurs cellules élémentaires, puis on empile les sous-ensembles (typiquement en mode « tête bêche ») et on réalise la thermocompression pour souder les anodes et cathodes entre elles au niveau de l'électrolyte solide.

[0146] Alternativement, les découpes nécessaires pour réaliser une batterie à plusieurs cellules élémentaires peuvent être réalisées, avant le dépôt d'un film d'électrolyte, sur chaque sous-ensemble anode/substrat/anode et cathode/substrat/cathode. Ensuite les sous-ensembles anode/substrat/anode et/ou les sous-ensembles cathode/substrat/cathode sont revêtus d'un film d'électrolyte, puis on empile les sous-ensembles (typiquement en mode « tête bêche ») et on réalise la thermocompression pour souder anodes et les cathodes entre elles au niveau du film d'électrolyte.

[0147] Dans les deux variantes qui viennent d'être présentées, la soudure par thermocompression se fait à une température relativement basse, ce qui est possible grâce à la très faible taille des nanoparticules. De ce fait on n'observe pas d'oxydation des couches métalliques du substrat.

Exemples

[0148] Exemple 1 : Réalisation d'une cathode mésoporeuse à base de LiMn_2O_4 selon l'invention

- [0149] On a préparé une suspension de nanoparticules de LiMn_2O_4 par synthèse hydrothermale selon le procédé décrit dans l'article de Liddle et al. intitulée « *A new one pot hydrothermal synthesis and electrochemical caractérisation of $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ spinel structured compounds* », Energy & Environmental Science (2010) vol.3, page 1339-1346 :
- [0150] 14,85 g de $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ont été dissous dans 500 ml d'eau. On a ajouté à cette solution 43,1g de KMnO_4 et versé cette phase liquide dans un autoclave. Sous agitation on a ajouté 28 ml d'isobutyraldéhyde et de l'eau jusqu'à atteindre un volume total de 3,54 l. L'autoclave a ensuite été chauffé à 180°C et maintenu à cette température pendant 6 heures. Après un lent refroidissement, on a obtenu un précipité noir en suspension dans le solvant. Ce précipité a été soumis à une succession d'étapes de centrifugation - re-dispersion dans l'eau, jusqu'à obtenir une suspension agrégée avec une conductivité d'environ $300\ \mu\text{S}/\text{cm}$ et un potentiel zeta de -30mV . Les agrégats obtenus étaient constitués de particules primaires agrégées de taille de 10 à 20 nm. Les agrégats obtenus avaient une forme sphérique et un diamètre moyen d'environ 150 nm ; ils ont été caractérisés par diffraction aux rayons X et microscopie électronique.
- [0151] On a ensuite ajouté à la suspension aqueuse d'agrégats environ 10 à 15 % en masse de polyvinylpyrrolidone (PVP) à 360 000 g/mol. L'eau a été évaporée jusqu'à ce que la suspension d'agrégats ait un extrait sec de 10%. L'encre ainsi obtenue a été appliquée sur un feillard en acier inoxydable (316L) d'une épaisseur de 5 μm . La couche obtenue a été séchée dans une étuve contrôlée en température et d'humidité afin d'éviter la formation de fissures au séchage. On a répété le dépôt d'encre et le séchage pour obtenir une couche d'environ 10 μm d'épaisseur.
- [0152] Cette couche a été consolidé à 600°C pendant 1 h dans l'air afin de souder les nanoparticules primaires entre elles, d'améliorer l'adhérence au substrat et de parfaire la recristallisation du LiMn_2O_4 . La couche poreuse ainsi obtenue présente une porosité ouverte d'environ 45 % en volume avec des pores d'une taille comprise entre 10 nm et 20 nm.
- [0153] Une couche mince de ZnO a ensuite été réalisée sur et à l'intérieur des pores de la cathode mésoporeuse à base de LiMn_2O_4 , dans un réacteur ALD de type P300B (fournisseur : Picosun), sous une pression d'argon de 2 mbars à 180°C . L'argon (Ar) a été utilisé ici à la fois comme gaz porteur et pour la purge. Avant chaque dépôt un temps de séchage de 3 heures a été appliqué. Les précurseurs utilisés étaient l'eau et le diéthylzinc. Un cycle de dépôt était constitué des étapes suivantes : Injection du diéthylzinc, purge de la chambre avec l'Ar, injection de l'eau, purge de la chambre avec l'Ar.
- [0154] Ce cycle est répété pour atteindre une épaisseur de revêtement de 1,5 nm. Après ces différents cycles, on a séché le produit sous vide à 120°C pendant 12 heures pour

éliminer les résidus de réactifs en surface et ainsi obtenir une cathode mésoporeuse à base de LiMn_2O_4 possédant sur la totalité de sa surface accessible un revêtement de 1,5 nm de ZnO .

[0155] Exemple 2 : Réalisation d'une anode mésoporeuse à base de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$

[0156] On a préparé une suspension de nanoparticules de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ par synthèse glyco-thermale : 190 ml de 1,4-butanediol ont été versés dans un bécher, et 4,25 g d'acétate de lithium a été ajouté sous agitation. La solution a été maintenue sous agitation jusqu'à ce que l'acétate soit complètement dissous. 16,9 g de butoxyde de titane ont été prélevés sous atmosphère inerte et introduit dans la solution d'acétate. La solution a ensuite été agitée pendant quelques minutes avant d'être transférée dans un autoclave préalablement remplie de 60 ml supplémentaires de butanediol. L'autoclave a ensuite été fermé et purgé à l'azote pendant au moins 10 minutes. L'autoclave a ensuite été chauffé jusqu'à 300 °C à une vitesse de 3 °C/min et maintenue à cette température pendant 2 heures, sous agitation. A la fin, on a laissé refroidir, toujours sous agitation.

[0157] On a obtenu un précipité blanc en suspension dans le solvant. Ce précipité a été soumis à une succession d'étapes de centrifugation - redispersion dans l'éthanol pour obtenir une suspension colloïdale pure, avec une faible conductivité ionique. Elle comportait des agrégats d'environ 150 nm constitués de particules primaires de 10 nm. Le potentiel zeta était de l'ordre de -45 mV. Le produit a été caractérisé par diffraction aux rayons X et microscopie électronique.

[0158] On a déposé ces agrégats par électrophorèse sur des feuillets en acier inoxydable d'une épaisseur de 5 μm , en milieu aqueux, en appliquant des courants pulsés de 0,6 A en pointe et 0,2 A en moyenne ; la tension appliquée était de l'ordre de 3 à 5 V pendant 500 s. On a ainsi obtenu un dépôt d'environ 4 μm d'épaisseur. Il a été consolidé par un recuit RTA à 40 % de puissance pendant 1 s sous azote afin de souder les nanoparticules entre elles, d'améliorer l'adhérence au substrat et de parfaire la recristallisation du $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$.

[0159] Une couche mince de SnO_2 a ensuite été réalisée sur et à l'intérieur des pores de l'anode mésoporeuse à base de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$.

[0160] 1g de polyvinyl pyrrolidone (abrégé PVP) de masse moléculaire en poids de 55 000 g/mol ont été ajoutés à 50 mL d'eau distillée à 40°C, puis 3 g d'oxalate d'étain SnC_2O_4 ont été ajoutés à cette solution aqueuse de PVP. L'anode mésoporeuse à base de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ a ensuite été immergée dans cette solution afin que l'oxalate d'étain puisse se déposer sur et à l'intérieur des pores de l'anode mésoporeuse à base de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Ensuite l'électrode a été séchée puis soumise à un traitement thermique, de préférence sous azote, à 600°C pendant 5h de manière à former un revêtement homogène de SnO_2 de 2 nm d'épaisseur, sur toute la surface accessible de l'électrode, i.e. sur et à l'intérieur des pores de l'anode et ce, de manière parfaitement répartie.

- [0161] Exemple 3 : Fabrication d'une batterie utilisant une cathode poreuse selon l'invention et une anode poreuse selon l'invention
- [0162] a. Réalisation d'une suspension de nanoparticules de Li_3PO_4
- [0163] Deux solutions ont été préparées. 11,44 g de CH_3COOLi , $2\text{H}_2\text{O}$ ont été dissous dans 112 ml d'eau, puis 56 ml d'eau ont été ajoutés sous vive agitation au milieu afin d'obtenir une solution A. 4,0584g de H_3PO_4 ont été dilués dans 105,6 ml d'eau, puis 45,6 ml d'éthanol ont été ajoutés à cette solution afin d'obtenir une seconde solution appelée ci-après solution B.
- [0164] La solution B a ensuite été ajoutée, sous vive agitation, à la solution A. La solution obtenue, parfaitement limpide après disparition des bulles formées au cours du mélange, a été ajoutée à 1,2 litres d'acétone sous action d'un homogénéiseur de type Ultraturrax™ afin d'homogénéiser le milieu. On a immédiatement observé une précipitation blanche en suspension dans la phase liquide.
- [0165] Le milieu réactionnel a été homogénéisé pendant 5 minutes puis a été maintenu 10 minutes sous agitation magnétique. On a laissé décanter pendant 1 à 2 heures. Le surnageant a été écarté puis la suspension restante a été centrifugée 10 minutes à 6000 rpm. Ensuite on a ajouté 300 ml d'eau pour remettre le précipité en suspension (utilisation d'une sonotrode, agitation magnétique). Sous vive agitation, on a ajouté 125 ml d'une solution de tripolyphosphate de sodium à 100g/l à la suspension colloïdale ainsi obtenue. La suspension est ainsi devenue plus stable. La suspension a ensuite été soniquée à l'aide d'une sonotrode. La suspension a ensuite été centrifugée 15 minutes à 8000 rpm. Le culot a ensuite été redispersé dans 150 ml d'eau. Puis la suspension obtenue a de nouveau été centrifugée 15 minutes à 8000 rpm et les culots obtenus redispersés dans 300 ml d'éthanol afin d'obtenir une suspension apte à la réalisation d'un dépôt électrophorétique.
- [0166] Des agglomérats d'environ 100 nm constitués de particules primaires de Li_3PO_4 de 10 nm ont ainsi été obtenus en suspension dans l'éthanol.
- [0167] b. Réalisation sur les couches d'anode et de cathode précédemment élaborées d'une couche inorganique poreuse à partir de la suspension de nanoparticules de Li_3PO_4 précédemment décrite dans la partie a)
- [0168] Des couches minces poreuses de Li_3PO_4 ont ensuite été déposées par électrophorèse sur la surface des anode et cathode précédemment élaborées en appliquant un champ électrique de 20V/cm à la suspension de nanoparticules de Li_3PO_4 précédemment obtenue, pendant 90 secondes pour obtenir une couche d'une épaisseur d'environ 1,5 μm . Cette couche a été séchée à l'air à 120°C afin d'éliminer toute trace de résidus organiques, et ensuite elle a été calcinée à 350°C pendant une heure à l'air.
- [0169] c. Réalisation d'une cellule électrochimique
- [0170] Après avoir déposé 1,5 μm de Li_3PO_4 poreux sur chacune des électrode pré-

cédemment élaborées (cf. exemples 1 & 2), les deux sous-systèmes ont été empilés de manière à ce que les films de Li_3PO_4 soient en contact. Cet empilement a ensuite été pressé à chaud sous vide.

- [0171] Pour ce faire, l'empilement a été placé sous une pression de 1,5 MPa puis séché sous vide pendant 30 minutes à 10^{-3} bar. Les plateaux de la presse ont ensuite été chauffés à 450 °C avec une vitesse de 4 °C/secondes. A 450 °C, l'empilement a ensuite été thermo-comprimé sous une pression de 45 MPa pendant 1 minute, puis le système a été refroidi à température ambiante.
- [0172] Une fois l'assemblage réalisé, un système rigide, multicouche constitué d'une ou de plusieurs cellules batteries assemblées a été obtenu.
- [0173] Cet assemblage a ensuite été imprégné dans une solution électrolytique comprenant du PYR14TFSI et du LiTFSI à 0,7 M. Le liquide ionique rentre instantanément par capillarité dans les porosités. Le système a été maintenu en immersion pendant 1 minute, puis la surface de l'empilement de cellule a été séchée par une lame de N_2 .

Revendications

[Revendication 1]

Procédé de fabrication d'une électrode poreuse, notamment pour dispositifs électrochimiques, ladite électrode comprenant une couche poreuse d'au moins un matériau actif d'électrode P déposée sur un substrat, et une couche d'un matériau oxyde conducteur électronique présente sur et à l'intérieur des pores de ladite couche poreuse, ladite électrode étant exempte de liant, présentant une porosité comprise entre 20 % et 60% en volume, de préférence entre 25 % et 50 %, et des pores de diamètre moyen inférieur à 50 nm, ledit procédé de fabrication étant caractérisé en ce que :

(a) on approvisionne un substrat et une suspension colloïdale ou une pâte comprenant des agrégats ou des agglomérats de nanoparticules primaires monodisperses, d'au moins un matériau actif d'électrode P, de diamètre primaire moyen D_{50} compris entre 2 nm et 150 nm, de préférence entre 2 nm et 100 nm, et plus préférentiellement entre 2 nm et 60 nm, lesdits agrégats ou agglomérats présentant un diamètre moyen D_{50} compris entre 50 nm et 300 nm, et de préférence entre 100 nm à 200 nm, sachant que ledit substrat peut être un substrat capable d'agir comme collecteur de courant électrique, ou être un substrat intermédiaire,

(b) on dépose sur au moins une face dudit substrat une couche à partir de ladite suspension colloïdale ou pâte approvisionnée à l'étape (a), par un procédé sélectionné dans le groupe formé par : l'électrophorèse, l'extrusion, un procédé d'impression, de préférence l'impression par jet d'encre ou l'impression flexographique, un procédé d'enduction, de préférence à la racle, au rouleau, au rideau, par trempage-retrait, ou à travers une filière en forme de fente,

(c) on sèche ladite couche obtenue à l'étape (b), le cas échéant, avant ou après avoir séparée ladite couche de son substrat intermédiaire, puis, optionnellement on traite thermiquement, de préférence sous atmosphère oxydante, ladite couche séchée ; puis on consolide ladite couche, par traitement thermique et/ou mécanique, de préférence par frittage, pour obtenir une couche poreuse, de préférence mésoporeuse,

(d) on forme, sur et à l'intérieur des pores de ladite couche poreuse, une couche d'un matériau oxyde conducteur électronique de manière à former une couche poreuse revêtue d'une couche d'un matériau oxyde conducteur électronique,

(e) optionnellement, on forme sur et à l'intérieur des pores de ladite couche poreuse revêtue d'une couche d'un matériau oxyde conducteur électronique obtenue à l'étape (d), une couche conductrice ionique et isolante électronique.

[Revendication 2] Procédé de fabrication d'une électrode poreuse selon la revendication 1, caractérisé en ce que à l'étape (d), on dépose lors d'une étape (d1), sur et à l'intérieur des pores de ladite couche poreuse, une couche d'un précurseur d'un matériau oxyde conducteur électronique, et lors d'une étape (d2), on réalise la transformation du précurseur d'un matériau oxyde conducteur électronique, déposée lors de l'étape (d1) sur ladite couche poreuse, en matériau conducteur électronique, de manière à ce que ladite couche poreuse présente sur et à l'intérieur des pores, une couche dudit matériau oxyde conducteur électronique.

[Revendication 3] Procédé de fabrication d'une électrode poreuse selon la revendication 2, caractérisé en ce que l'étape (d1) est effectuée par immersion de la couche poreuse dans une phase liquide comportant un précurseur dudit matériau oxyde conducteur électronique, et en ce que ladite transformation du précurseur d'un matériau oxyde conducteur électronique en matériau conducteur électronique lors de l'étape (d2) est réalisée par traitement thermique tel qu'une calcination, de préférence réalisé sous air ou sous atmosphère oxydante.

[Revendication 4] Procédé de fabrication d'une électrode poreuse selon la revendication 3, caractérisé en ce que ledit précurseur du matériau oxyde conducteur électronique est choisi parmi des sels organiques contenant un ou plusieurs éléments métalliques capable, après traitement thermique tel qu'une calcination, de former un oxyde conducteur électronique, et en ce que ladite transformation en matériau conducteur électronique est un traitement thermique tel qu'une calcination, de préférence réalisé sous air ou sous atmosphère oxydante, ces sels organiques étant, de préférence, choisis parmi

- un alcoolate d'au moins un élément métallique capable, après traitement thermique tel qu'une calcination, de préférence réalisé sous air ou sous atmosphère oxydante, de former un oxyde conducteur électronique,
- un oxalate d'au moins un élément métallique capable, après traitement thermique tel qu'une calcination, de préférence réalisé sous air ou sous atmosphère oxydante, de former un oxyde conducteur électronique, et
- un acétate d'au moins un élément métallique capable, après traitement

thermique tel qu'une calcination, de préférence réalisé sous air ou sous atmosphère oxydante, de former un oxyde conducteur électronique, et/ou en ce que, de préférence, l'élément métallique est choisi parmi l'étain, le zinc, l'indium, le gallium, ou un mélange de deux ou trois ou quatre de ces éléments.

[Revendication 5]

Procédé de fabrication d'une électrode poreuse selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que ledit matériau oxyde conducteur électronique est choisi parmi :

- l'oxyde d'étain (SnO_2), l'oxyde de zinc (ZnO), l'oxyde d'indium (In_2O_3), l'oxyde de gallium (Ga_2O_3), un mélange de deux de ces oxydes tel que l'oxyde d'indium-étain correspondant à un mélange d'oxyde d'indium (In_2O_3) et d'oxyde d'étain (SnO_2), un mélange de trois de ces oxydes ou un mélange de quatre de ces oxydes,
- les oxydes dopés à base d'oxyde de zinc, le dopage étant de préférence au gallium (Ga) et/ou à l'aluminium (Al) et/ou au bore (B) et/ou au béryllium (Be), et/ou au chrome (Cr) et/ou au cérium (Ce) et/ou au titane (Ti) et/ou à l'indium (In) et/ou au cobalt (Co) et/ou au nickel (Ni) et/ou au cuivre (Cu) et/ou au manganèse (Mn) et/ou au germanium (Ge),
- les oxydes dopés à base d'oxyde d'indium, le dopage étant de préférence à l'étain (Sn), et/ou au gallium (Ga) et/ou au chrome (Cr) et/ou au cérium (Ce) et/ou au titane (Ti) et/ou à l'indium (In) et/ou au cobalt (Co) et/ou au nickel (Ni) et/ou au cuivre (Cu) et/ou au manganèse (Mn) et/ou au germanium (Ge),
- les oxydes d'étain dopés, le dopage étant de préférence à l'arsenic (As) et/ou au fluore (F) et/ou à l'azote (N) et/ou au niobium (Nb) et/ou au phosphore (P) et/ou à l'antimoine (Sb) et/ou à l'aluminium (Al) et/ou au titane (Ti), et/ou au gallium (Ga) et/ou au chrome (Cr) et/ou au cérium (Ce) et/ou à l'indium (In) et/ou au cobalt (Co) et/ou au nickel (Ni) et/ou au cuivre (Cu) et/ou au manganèse (Mn) et/ou au germanium (Ge).

[Revendication 6]

Procédé de fabrication d'une électrode poreuse selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que ladite couche poreuse obtenue à l'issue de l'étape (c) présente une surface spécifique comprise entre $10 \text{ m}^2/\text{g}$ et $500 \text{ m}^2/\text{g}$ et/ou une épaisseur comprise entre $4 \text{ }\mu\text{m}$ et $400 \text{ }\mu\text{m}$.

[Revendication 7]

Procédé de fabrication d'une électrode poreuse selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que lorsque ledit substrat est un substrat intermédiaire, ladite couche est séparée à l'étape (c) avant ou après son séchage dudit substrat intermédiaire, pour former une plaque

poreuse.

[Revendication 8]

Procédé de fabrication d'une électrode poreuse, caractérisé en ce que lorsque ladite suspension colloïdale ou pâte approvisionnée à l'étape (a) comprend des additifs organiques, tels que des ligands, stabilisants, liants ou solvants organiques résiduels, on traite thermiquement, de préférence sous atmosphère oxydante, ladite couche séchée à l'étape c) selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, ou ladite plaque poreuse selon la revendication 7.

[Revendication 9]

Procédé de fabrication d'une électrode poreuse selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, dans lequel ledit matériau actif d'électrode P est sélectionné dans le groupe formé par :

- les oxydes LiMn_2O_4 , $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ avec $0 < x < 0,15$, LiCoO_2 , LiNiO_2 , $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$, $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5-x}\text{X}_x\text{O}_4$ où X est sélectionné parmi Al, Fe, Cr, Co, Rh, Nd, autres terres rares tels que Sc, Y, Lu, La, Ce, Pr, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, et où $0 < x < 0,1$, $\text{LiMn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_4$ avec $\text{M} = \text{Er, Dy, Gd, Tb, Yb, Al, Y, Ni, Co, Ti, Sn, As, Mg}$ ou un mélange de ces composés et où $0 < x < 0,4$, LiFeO_2 , $\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$, $\text{LiAl}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ avec $0 \leq x < 0,15$, $\text{LiNi}_{1/x}\text{Co}_{1/y}\text{Mn}_{1/z}\text{O}_2$ avec $x+y+z=10$;
- $\text{Li}_x\text{M}_y\text{O}_2$ où $0.6 \leq y \leq 0.85$; $0 \leq x+y \leq 2$; et M est choisi parmi Al, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Zr, Nb, Mo, Ru, Sn, and Sb ou un mélange de ces éléments ; $\text{Li}_{1,20}\text{Nb}_{0,20}\text{Mn}_{0,60}\text{O}_2$;
- $\text{Li}_{1+x}\text{Nb}_y\text{Me}_z\text{A}_p\text{O}_2$ où Me est au moins un métal de transition choisi parmi : Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg, Rf, Db, Sg, Bh, Hs et Mt, et où $0.6 < x < 1$; $0 < y < 0.5$; $0.25 \leq z < 1$; avec $\text{A} \neq \text{Me}$ et $\text{A} \neq \text{Nb}$, et $0 \leq p \leq 0.2$;
- $\text{Li}_x\text{Nb}_{y-a}\text{N}_a\text{M}_{z-b}\text{P}_b\text{O}_{2-c}\text{F}_c$ où $1.2 < x \leq 1.75$; $0 \leq y < 0.55$; $0.1 < z < 1$; $0 \leq a < 0.5$; $0 \leq b < 1$; $0 \leq c < 0.8$; et où M, N, et P sont chacun au moins un des éléments choisi dans le groupe constitué par Ti, Ta, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Al, Zr, Y, Mo, Ru, Rh, et Sb ;
- $\text{Li}_{1,25}\text{Nb}_{0,25}\text{Mn}_{0,50}\text{O}_2$; $\text{Li}_{1,3}\text{Nb}_{0,3}\text{Mn}_{0,40}\text{O}_2$; $\text{Li}_{1,3}\text{Nb}_{0,3}\text{Fe}_{0,40}\text{O}_2$; $\text{Li}_{1,3}\text{Nb}_{0,43}\text{Ni}_{0,27}\text{O}_2$; $\text{Li}_{1,3}\text{Nb}_{0,43}\text{Co}_{0,27}\text{O}_2$; $\text{Li}_{1,4}\text{Nb}_{0,2}\text{Mn}_{0,53}\text{O}_2$;
- $\text{Li}_x\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,6}\text{O}_y$ où $0.00 \leq x \leq 1.52$; $1.07 \leq y < 2.4$; $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,6}\text{O}_2$;

- $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$ où $0 \leq x$ et $y \leq 0.5$; $\text{LiNi}_x\text{Ce}_z\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$ où $0 \leq x$ et $y \leq 0.5$ et $0 \leq z$;
- les phosphates LiFePO_4 , LiMnPO_4 , LiCoPO_4 , LiNiPO_4 , $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{Li}_2\text{MPO}_4\text{F}$ avec $\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ ou un mélange de ces différents éléments, LiMPO_4F avec $\text{M} = \text{V}, \text{Fe}, \text{T}$ ou un mélange de ces différents éléments; les phosphates de formule $\text{LiMM}'\text{PO}_4$, avec M et M' ($\text{M} \neq \text{M}'$) sélectionnés parmi $\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{V}$ tels que le $\text{LiFe}_x\text{Co}_{1-x}\text{PO}_4$ et où $0 < x < 1$;
- $\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{OF}$; LiMSO_4F avec $\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Zn}, \text{Mg}$;
- toutes les formes lithiées des chalcogénides suivants : V_2O_5 , V_3O_8 , TiS_2 , les oxysulfures de titane (TiO_yS_z avec $z=2-y$ et $0.3 \leq y \leq 1$), les oxysulfures de tungstène (WO_yS_z avec $0.6 < y < 3$ et $0.1 < z < 2$), CuS , CuS_2 , de préférence $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ avec $0 < x \leq 2$, $\text{Li}_x\text{V}_3\text{O}_8$ avec $0 < x \leq 1.7$, Li_xTiS_2 avec $0 < x \leq 1$, les oxy-sulfures de titane et de lithium $\text{Li}_x\text{TiO}_y\text{S}_z$ avec $z=2-y$, $0.3 \leq y \leq 1$ et $0 < x \leq 1$, $\text{Li}_x\text{WO}_y\text{S}_z$ avec $z=2-y$, $0.3 \leq y \leq 1$ et $0 < x \leq 1$, Li_xCuS avec $0 < x \leq 1$, Li_xCuS_2 avec $0 < x \leq 1$.

[Revendication 10] Procédé de fabrication d'une électrode poreuse selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, dans lequel ledit matériau actif d'électrode P est sélectionné dans le groupe formé par :

- $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, $\text{Li}_4\text{Ti}_{5-x}\text{M}_x\text{O}_{12}$ avec $\text{M} = \text{V}, \text{Zr}, \text{Hf}, \text{Nb}, \text{Ta}$ et $0 \leq x \leq 0.25$;
- les oxydes de niobium et les oxydes mixtes de niobium avec le titane, le germanium, le cérium ou le tungstène, et de préférence dans le groupe formé par :
- $\text{Nb}_2\text{O}_{5 \pm \delta}$, $\text{Nb}_{18}\text{W}_{16}\text{O}_{93 \pm \delta}$, $\text{Nb}_{16}\text{W}_5\text{O}_{55 \pm \delta}$ avec $0 \leq x < 1$ et $0 \leq \delta \leq 2$, LiNbO_3 ,
- $\text{TiNb}_2\text{O}_{7 \pm \delta}$, $\text{Li}_w\text{TiNb}_2\text{O}_7$ avec $w \geq 0$, $\text{Ti}_{1-x}\text{M}^1_x\text{Nb}_{2-y}\text{M}^2_y\text{O}_{7 \pm \delta}$ ou $\text{Li}_w\text{Ti}_{1-x}\text{M}^1_x\text{Nb}_{2-y}\text{M}^2_y\text{O}_{7 \pm \delta}$ dans lesquels M^1 et M^2 sont chacun au moins un élément choisi dans le groupe constitué de $\text{Nb}, \text{V}, \text{Ta}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ti}, \text{Bi}, \text{Sb}, \text{As}, \text{P}, \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}, \text{B}, \text{Na}, \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Pb}, \text{Al}, \text{Zr}, \text{Si}, \text{Sr}, \text{K}, \text{Cs}$ et Sn , M^1 et M^2 pouvant être identiques ou différents l'un de l'autre, et dans lequel $0 \leq w \leq 5$ et $0 \leq x \leq 1$ et $0 \leq y \leq 2$ et $0 \leq \delta \leq 0.3$;
- $\text{La}_x\text{Ti}_{1-2x}\text{Nb}_{2+x}\text{O}_7$ où $0 < x < 0.5$;
- $\text{M}_x\text{Ti}_{1-2x}\text{Nb}_{2+x}\text{O}_{7 \pm \delta}$

- dans lequel M est un élément dont le degré d'oxydation est +III, plus particulièrement M est au moins un des éléments choisis dans le groupe constitué de Fe, Ga, Mo, Al, B, et où $0 < x \leq 0.20$ et $-0.3 \leq \delta \leq 0.3$; $\text{Ga}_{0.10}\text{Ti}_{0.80}\text{Nb}_{2.10}\text{O}_7$; $\text{Fe}_{0.10}\text{Ti}_{0.80}\text{Nb}_{2.10}\text{O}_7$;
- $\text{M}_x\text{Ti}_{2-2x}\text{Nb}_{10+x}\text{O}_{29\pm\delta}$
 - dans lequel M est un élément dont le degré d'oxydation est +III, plus particulièrement M est au moins un des éléments choisis dans le groupe constitué de Fe, Ga, Mo, Al, B, et où $0 < x \leq 0.40$ et $-0.3 \leq \delta \leq 0.3$;
- $\text{Ti}_{1-x}\text{M}^1_x\text{Nb}_{2-y}\text{M}^2_y\text{O}_{7-z}\text{M}^3_z$ ou $\text{Li}_w\text{Ti}_{1-x}\text{M}^1_x\text{Nb}_{2-y}\text{M}^2_y\text{O}_{7-z}\text{M}^3_z$ dans lesquels
- M^1 et M^2 sont chacun au moins un élément choisi dans le groupe constitué de Nb, V, Ta, Fe, Co, Ti, Bi, Sb, As, P, Cr, Mo, W, B, Na, Mg, Ca, Ba, Pb, Al, Zr, Si, Sr, K, Cs et Sn,
- M^1 et M^2 pouvant être identiques ou différents l'un de l'autre,
- M^3 est au moins un halogène,
- et dans lesquels $0 \leq w \leq 5$ et $0 \leq x \leq 1$ et $0 \leq y \leq 2$ et $z \leq 0,3$;
- $\text{TiNb}_2\text{O}_{7-z}\text{M}^3_z$ ou $\text{Li}_w\text{TiNb}_2\text{O}_{7-z}\text{M}^3_z$ dans lesquels M^3 est au moins un halogène, de préférence choisi parmi F, Cl, Br, I ou un mélange de ceux-ci, et $0 < z \leq 0,3$;
- $\text{Ti}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Nb}_{2-y}\text{M}^1_y\text{O}_{7\pm z}$, $\text{Li}_w\text{Ti}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Nb}_{2-y}\text{M}^1_y\text{O}_{7\pm z}$, $\text{Ti}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Nb}_{2-y}\text{M}^1_y\text{O}_{7\pm z}$, $\text{Li}_w\text{Ti}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Nb}_{2-y}\text{M}^1_y\text{O}_{7\pm z}$ dans lesquels
 - M^1 est au moins un élément choisi dans le groupe constitué de Nb, V, Ta, Fe, Co, Ti, Bi, Sb, As, P, Cr, Mo, W, B, Na, Mg, Ca, Ba, Pb, Al, Zr, Si, Sr, K, Cs et Sn ;
 - $0 \leq w \leq 5$ et $0 \leq x \leq 1$ et $0 \leq y \leq 2$ et $z \leq 0,3$;
- $\text{Ti}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Nb}_{2-y}\text{M}^1_y\text{O}_{7-z}\text{M}^2_z$, $\text{Li}_w\text{Ti}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Nb}_{2-y}\text{M}^1_y\text{O}_{7-z}\text{M}^2_z$, $\text{Ti}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Nb}_{2-y}\text{M}^1_y\text{O}_{7-z}\text{M}^2_z$, $\text{Li}_w\text{Ti}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Nb}_{2-y}\text{M}^1_y\text{O}_{7-z}\text{M}^2_z$, dans lesquels
 - M^1 et M^2 sont chacun au moins un élément choisi dans le groupe constitué de Nb, V, Ta, Fe, Co, Ti, Bi, Sb, As, P, Cr, Mo, W, B, Na, Mg, Ca, Ba, Pb, Al, Zr, Si, Sr, K, Cs, Ce et

- Sn,
- M^1 et M^2 pouvant être identiques ou différents l'un de l'autre,
- et dans lesquels $0 \leq w \leq 5$ et $0 \leq x \leq 1$ et $0 \leq y \leq 2$ et $z \leq 0,3$;
- TiO_2 ; TiO_xN_y avec $x < 2$ et $0 < y < 0,2$;
- LiSiTON, les oxynitrures à base d'étain et de silicium, et plus particulièrement la formulation $SiSn_{0,87}O_{1,20}N_{1,72}$ et leurs formes lithiées ;
- les nitrures et oxynitrures de type MO_xN_y où M est au moins un élément choisi parmi Ge, Si, Sn, Zn ou un mélange d'un ou plusieurs de ces éléments, et où $x \geq 0$ et $y \geq 0,3$;
- $Li_{3-x}M_xN$ avec M est au moins un élément choisi parmi Cu, Ni, Co ou un mélange d'un ou plusieurs de ces éléments ;
- $Li_{3-x}M_xN$ avec M étant du cobalt (Co) et $0 \leq x \leq 0,5$; $Li_{3-x}M_xN$ avec M étant du nickel (Ni) et $0 \leq x \leq 0,6$; $Li_{3-x}M_xN$ avec M étant du cuivre (Cu) et $0 \leq x \leq 0,3$.

- [Revendication 11] Electrode poreuse susceptible d'être obtenue par le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10 caractérisée en ce que l'électrode poreuse comprend une couche poreuse d'au moins un matériau actif d'électrode P déposée sur un substrat, et une couche d'un matériau oxyde conducteur électronique disposée sur et à l'intérieur des pores de ladite couche poreuse, en ce qu'elle est exempte de liant, qu'elle présente une porosité comprise entre 20 % et 60% en volume, de préférence entre 25 % et 50 %, et des pores de diamètre moyen inférieur à 50 nm.
- [Revendication 12] Procédé de fabrication d'une batterie à ions de lithium ayant une capacité supérieure à 1 mA h, mettant en œuvre le procédé de fabrication d'une électrode poreuse selon l'une des revendications 1 à 10, ou mettant en œuvre une électrode poreuse selon la revendication 11.
- [Revendication 13] Procédé de fabrication d'une batterie selon la revendication 12, dans lequel on met en œuvre le procédé de fabrication d'une électrode poreuse selon la revendication 9 pour fabriquer une cathode ou on met

- en œuvre le procédé selon la revendication 10 pour fabriquer une anode.
- [Revendication 14] Procédé de fabrication d'une batterie selon l'une quelconque des revendications 12 à 13, dans lequel ladite électrode poreuse est imprégnée par un électrolyte, de préférence une phase porteuse d'ions de lithium sélectionnée dans le groupe formé par :
- un électrolyte composé d'au moins un solvant aprotique et d'au moins un sel de lithium ;
 - un électrolyte composé d'au moins un liquide ionique et d'au moins sel de lithium ;
 - un mélange d'au moins un solvant aprotique et d'au moins un liquide ionique et d'au moins un sel de lithium ;
 - un polymère rendu conducteur ionique par l'ajout d'au moins un sel de lithium ; et
 - un polymère rendu conducteur ionique par l'ajout d'un électrolyte liquide, soit dans la phase polymère, soit dans la structure mésoporeuse.
- [Revendication 15] Batterie à ions de lithium ayant une capacité supérieure à 1 mA h susceptible d'être obtenue par le procédé selon l'une quelconque des revendications 12 à 14.

RAPPORT DE RECHERCHE

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

OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

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

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

CONDITIONS D'ETABLISSEMENT DU PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

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

☒ Le demandeur a maintenu les revendications.

☐ Le demandeur a modifié les revendications.

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

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

☐ Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

DOCUMENTS CITES DANS LE PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

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

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

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

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

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

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

NEANT

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

US 2019/305290 A1 (SINGH ARVINDER [US] ET AL)
3 octobre 2019 (2019-10-03)

CN 111 509 194 A (VOLKSWAGEN AG)
7 août 2020 (2020-08-07)

US 2002/172869 A1 (KUDO TETSUICHI [JP] ET AL)
21 novembre 2002 (2002-11-21)

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

NEANT