

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
04 novembre 2021 (04.11.2021)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2021/220177 A1

(51) Classification internationale des brevets :

H01M 4/04 (2006.01) H01M 4/131 (2010.01)
H01M 4/62 (2006.01) H01M 4/58 (2010.01)
H01M 10/52 (2010.01) H01M 4/1315 (2010.01)
H01L 31/0224 (2006.01) H01M 4/136 (2010.01)
H01L 31/18 (2006.01) H01M 4/1391 (2010.01)
H01M 4/86 (2006.01) H01M 4/13915 (2010.01)
H01M 10/24 (2006.01) H01M 4/1397 (2010.01)
H01M 10/39 (2006.01) H01M 4/485 (2010.01)
H01M 12/06 (2006.01)

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasiatique (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/IB2021/053500

Publiée:

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

(22) Date de dépôt international :

28 avril 2021 (28.04.2021)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

2004195 28 avril 2020 (28.04.2020) FR

(71) Déposant : HFG [FR/FR] ; 5 montée du Clair, 69570 Dardilly (FR).

(72) Inventeur : GABEN, Fabien ; 5 montée du Clair, 69570 Dardilly (FR).

(74) Mandataire : SCHMIDT, Martin ; IXAS Conseil, 22 avenue René Cassin, 69009 Lyon (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(54) Title: METHOD FOR MANUFACTURING AN ASSEMBLY CONSISTING OF A SEPARATOR AND POROUS ELECTRODE, AN ASSEMBLY CONSISTING OF A SEPARATOR AND POROUS ELECTRODE, AND ELECTROCHEMICAL DEVICE CONTAINING SUCH AN ASSEMBLY

(54) Titre : PROCÉDÉ DE FABRICATION D'UN ENSEMBLE ÉLECTRODE POREUSE ET SÉPARATEUR, UN ENSEMBLE ÉLECTRODE POREUSE ET SÉPARATEUR, ET DISPOSITIF ÉLECTROCHIMIQUE CONTENANT UN TEL ENSEMBLE

(57) Abstract: The invention relates to a method for manufacturing an electrochemical device selected from the group formed by batteries with a capacity higher than 1 mAh, capacitors, supercapacitors, resistors, inductors, transistors, photovoltaic cells, and fuel cells, using a method for manufacturing an assembly consisting of a porous electrode and of a porous separator comprising a porous layer deposited on a substrate having a porosity of between 20% and 60% by volume, and pores having an average diameter smaller than 50 nm.

(57) Abrégé : L'invention concerne un procédé de fabrication d'un dispositif électrochimique sélectionné dans le groupe formé par les batteries d'une capacité supérieure à 1 mAh, les condensateurs, les super-condensateurs, les résistances, les inductances, les transistors, les cellules photovoltaïques, les piles à combustible, mettant en œuvre un procédé de fabrication d'un ensemble constitué d'une électrode poreuse et d'un séparateur poreux comprenant une couche poreuse déposée sur un substrat présentant une porosité comprise entre 20 % et 60 % en volume, et des pores de diamètre moyen inférieur à 50 nm.



WO 2021/220177 A1

**PROCÉDÉ DE FABRICATION D'UN ENSEMBLE ÉLECTRODE POREUSE ET
SÉPARATEUR, UN ENSEMBLE ÉLECTRODE POREUSE ET SÉPARATEUR, ET
DISPOSITIF ELECTROCHIMIQUE CONTENANT UN TEL ENSEMBLE**

5 Domaine technique de l'invention

L'invention concerne le domaine de l'électrochimie, et plus particulièrement les systèmes électrochimiques. Elle concerne plus précisément les ensembles électrode poreuse / séparateur utilisables dans des dispositifs électrochimiques tels que les batteries à haute puissance (notamment des batteries à ions de lithium) d'une capacité supérieure à 1
10 mAh, les batteries à ions de sodium, les batteries lithium – air, les piles à combustible ; et les cellules photovoltaïques. L'invention s'applique aux électrodes négatives et aux électrodes positives. Ces ensembles électrode poreuse / séparateur peuvent être imprégnés d'un électrolyte solide sans phase liquide ou d'un électrolyte liquide.

L'invention concerne également un procédé de préparation d'un tel ensemble électrode
15 poreuse / séparateur qui met en œuvre des nanoparticules d'un matériau d'électrode et des nanoparticules d'un matériau inorganique qui constituera le séparateur, et les ensembles électrode poreuse / séparateur ainsi obtenus. L'invention concerne également un procédé de fabrication d'un dispositif électrochimique comprenant au moins un de ces ensembles, et les dispositifs ainsi obtenus ; ces dispositifs sont en particulier des batteries
20 à ions de lithium.

État de la technique

La batterie idéale pour l'alimentation des dispositifs électriques autonomes (tels que : téléphones et ordinateurs portables, outils portatifs, capteurs autonomes) ou bien pour la
25 traction des véhicules électriques présenterait une durée de vie élevée, serait capable de stocker à la fois de grandes quantités d'énergie et de puissance, et ne présenterait pas de risque de surchauffe voire d'explosion.

Actuellement ces dispositifs électriques sont alimentés essentiellement par des batteries à ions de lithium, qui présentent la meilleure densité d'énergie parmi les différentes
30 technologies de stockage proposées. Il existe différentes architectures et compositions chimiques d'électrodes et de séparateurs 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 /
35 Plenum Publishers).

Les électrodes des batteries à ions de lithium peuvent être fabriquées à l'aide de techniques de revêtement, notamment par enduction au rouleau (en anglais « roll coating »), enduction à la racle (en anglais « doctor blade »), coulage en bande (en anglais « tape casting »), enduction à travers une filière en forme de fente (en anglais « slot-die »). Avec ces procédés on dépose 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. Ces techniques 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, et la taille des particules actives qui les constituent.

Les encres (ou pâtes) déposées pour former les électrodes contiennent des particules de matériaux actifs, mais également des liants (organiques), de la poudre de carbone permettant d'assurer le contact électrique entre les particules, et des solvants qui sont évaporés lors de l'étape de séchage des électrodes. Pour améliorer la qualité des contacts électriques entre les particules et pour compacter les couches déposées, une étape de calandrage est réalisée sur les électrodes. Après cette étape de compression, les particules actives des électrodes occupent environ 50 % à 70 % du volume du dépôt, ce qui signifie qu'il reste généralement 30 % à 50 % de porosités entre les particules.

Pour optimiser au mieux la densité d'énergie volumique des batteries à ions de lithium produites avec des procédés de fabrication conventionnels, il peut être extrêmement utile de réduire la porosité des électrodes ; ainsi on accroît la quantité de matière active par unité de volume d'électrode. Cela peut être réalisé de plusieurs manières.

A l'extrême, on peut utiliser des couches totalement denses, dépourvues de porosité ; ainsi la densité d'énergie volumique de l'électrode est maximale. De telles couches denses peuvent être réalisées à l'aide de techniques de dépôt sous vide, par exemple par dépôt physique par phase vapeur (abrégé PVD, « Physical Vapor Deposition »). Cependant, puisque ces couches dépourvues de pores (couches dites « entièrement solides ») ne peuvent pas contenir un électrolyte liquide pour faciliter le transport ionique, ni de charges conductrices électroniques (« conductive filler ») pour faciliter le transport des charges électriques, leur épaisseur dans une batterie doit rester limitée à quelques micromètres, car autrement elles deviendraient trop résistives. Ces techniques de dépôt sont utilisées pour la fabrication de microbatteries.

On peut aussi chercher à optimiser les techniques d'encrage classiques pour augmenter la densité des couches obtenues après calandrage. Il a été montré qu'en optimisant la distribution en taille des particules déposées on peut atteindre une densité de la couche

de 70 % (voir la publication de J. Ma et L.C. Lim, « *Effect of particle size distribution of sintering of agglomerate-free submicron alumina powder compacts* », parue en 2002 dans J. Europ. Ceramic Soc. 22 (13), p. 2197-2208). On peut estimer qu'une électrode ayant 30 % de porosité, contenant des charges conductrices et imprégnée d'un électrolyte conducteur des ions lithium, aurait une densité d'énergie volumique supérieure d'environ 35% par rapport à la même électrode à 50 % de porosité constituée de particules monodisperses en taille. Par ailleurs, du fait de l'imprégnation par des phases fortement conductrices en ions et l'ajout de conducteurs électroniques, l'épaisseur de ces électrodes peut être très largement augmentée en comparaison de ce qu'il est possible de faire avec les techniques de dépôt sous vide, qui conduisent à des couches compactes mais plus résistives. Cet accroissement de l'épaisseur des électrodes augmente la densité d'énergie des cellules batteries ainsi obtenues.

Cependant, bien que permettant d'accroître la densité d'énergie des électrodes, une telle distribution en taille des particules de matériau actif n'est pas sans poser de problèmes. Des particules de tailles différentes dans une électrode auront des capacités différentes. Sous l'effet de courants de charge et/ou de décharge identiques elles seront localement plus ou moins chargées et/ou déchargées en fonction de leur taille. Lorsque la batterie ne sera plus sollicitée en courant, les états de charge locaux entre particules seront à nouveau équilibrés, mais pendant les phases transitoires, les déséquilibres locaux peuvent conduire à solliciter localement des particules en dehors de leurs plages de tension stables. 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.

Ces effets de la distribution en tailles des particules de matériaux actifs sur les relations courant/tension des électrodes ont été étudiés par simulation numérique dans la publication « *A study on the Effect of Porosity and Particle Size Distribution on Li-Ion Battery Performance* » par S.T. Taleghani et al., parue en 2017 dans la revue J. Electrochem. Soc. 164 (11), p. E3179-E3189).

Selon l'état de la technique, on utilise avec les techniques d'encrage des électrodes mentionnées ci-dessus des particules de matériau actif d'une taille typiquement comprise entre 5 μm et 15 μm . Le contact entre chacune des particules est essentiellement ponctuel, et les particules sont liées entre-elles par un liant organique qui est dans la plupart du temps du polyfluorure de vinylidène (abrégé PVDF).

Des couches d'électrode mésoporeuses totalement céramiques 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.

5 Les électrolytes liquides utilisés pour l'imprégnation des électrodes poreuses sont constitués de solvants aprotiques dans lesquels des sels de lithium ont été dissous. Ils sont très inflammables et peuvent donner lieu à des combustions violentes des cellules batteries, surtout lorsque les matériaux actifs de cathodes sont sollicités dans des plages de tensions situées en dehors de leur plage de tension de stabilité, ou lorsque des points
10 chauds apparaissent localement dans la cellule.

Pour trouver une solution à ces problèmes de sécurité inhérents à la structure des cellules de batteries aux ions de lithium, on peut travailler selon trois axes.

Selon un premier axe, on peut remplacer les électrolytes à base de solvants organiques par des liquides ioniques, qui sont extrêmement stables en température. Cependant, les
15 liquides ioniques ne mouillent pas les surfaces de matériaux organiques, et la présence de PVDF et autres liants organiques dans les électrodes de batteries aux ions de lithium conventionnelles empêche le mouillage des électrodes par ce type d'électrolyte ; la performance des électrodes s'en trouve affectée. Des séparateurs céramiques ont été développés pour résoudre ce problème au niveau de la jonction électrolytique entre
20 électrodes, mais, il n'en demeure pas moins que la présence de liants organiques dans les électrodes continue de poser des problèmes pour l'utilisation des électrolytes à base de liquides ioniques.

Selon un deuxième axe, on peut chercher à homogénéiser les tailles de particules, afin d'éviter des déséquilibres locaux d'états de charge qui peuvent conduire lors de
25 décharges intensives à solliciter localement des matériaux actifs en dehors de leurs plages de tension de fonctionnement conventionnelles. Cette optimisation se ferait alors au détriment de la densité d'énergie de la cellule.

Selon un troisième axe, on peut chercher à homogénéiser la distribution et répartition en charges conductrices (habituellement du noir de carbone) dans l'électrode, afin d'éviter
30 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.

S'agissant plus particulièrement des procédés de fabrication des électrodes de batteries suivant l'état de la technique, leur coût de fabrication dépend en partie de la nature des solvants et des encres utilisés. Outre le coût intrinsèque des matériaux actifs, le coût de
35 fabrication des électrodes provient essentiellement de la complexité des encres mises en œuvre (liants, solvants, noir de carbone). Le principal solvant utilisés pour la réalisation

des électrodes de batteries à ions de lithium est le N-méthyl-2-pyrrolidone (abrégé NMP). Le NMP est un excellent solvant pour dissoudre le PVDF qui agit comme liant dans la formulation des encres.

Le séchage du NMP contenu dans les électrodes revêt un réel enjeu économique. La température d'ébullition élevée du NMP couplée à sa très faible tension de vapeur rend son séchage difficile à réaliser en milieu industriel. Les vapeurs de solvants doivent être collectées et retraitées. Par ailleurs, pour garantir une meilleure adhérence des électrodes sur les substrats, la température de séchage du NMP ne doit pas être trop élevée, ce qui tend à accroître une nouvelle fois le temps de séchage et son coût ; cela est décrit dans la publication "*Technical and economic analysis of solvent-based lithium-ion electrode drying with water and NMP*" par D.L. Wood & al., parue dans la revue *Drying Technology*, vol. 36, n°2 (2018).

D'autres solvants moins coûteux peuvent être utilisés pour réaliser des encres, notamment l'eau et l'éthanol. Cependant leur tension de surface est plus grande que celle du NMP, et ils mouillent donc moins bien la surface des collecteurs de courant métalliques. De plus, les particules ont tendance à s'agglomérer dans l'eau, surtout les nanoparticules de noir de carbone. Ces agglomérations conduisent à une distribution hétérogène des composants entrant dans la composition de l'électrode (liants, noir de carbone...). De plus, que ce soit avec l'eau ou l'éthanol, des traces d'eau peuvent rester adsorbées à la surface des particules de matériaux actifs, même après séchage.

Enfin, 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.

Par ailleurs, lorsqu'on souhaite fabriquer une cellule batterie, il est connu de positionner un séparateur entre les électrodes. Les électrodes et le séparateur de chaque cellule élémentaire sont typiquement imprégnés d'un électrolyte liquide. Les séparateurs utilisés dans les batteries à ions de lithium sont le plus souvent des membranes polymériques dont les pores sont imprégnés par un électrolyte liquide contenant des sels de lithium tel que le LiPF_6 . Le fait que ces séparateurs soient sous forme polymérique pose des problèmes de mouillabilité des liquides ioniques. Des traitements de surfaces peuvent

être réalisés sur ces séparateurs, ou des charges minérales peuvent être intégrées au sein de ces séparateurs afin d'accroître leur tenue mécanique et leur propriété de mouillage vis-à-vis des liquides ioniques.

Pour des raisons de tenue mécanique, ces séparateurs ont, typiquement, des épaisseurs
5 de l'ordre de 25 micromètres. Ils doivent résister à la mise sous tension pendant les étapes de fabrication des cellules batteries. Pour cela, ils sont généralement constitués de plusieurs couches de polymères. Il s'agit essentiellement de couches de polyéthylène (PE) et de polypropylène (PP) qui assurent respectivement des fonctions de sécurité, notamment la fermeture de la porosité en cas de surchauffe locale, et mécaniques.

10 Ces séparateurs sont dotés d'une microporosité qui peut être imprégnée par un électrolyte et assurer ainsi la migration des ions. Pendant l'utilisation de la batterie, des dendrites de lithium sont susceptibles de se former dans l'épaisseur du séparateur, ce qui engendre le risque d'emballement thermique. Des nanoparticules conductrices de noir de carbone peuvent également se détacher des électrodes, pénétrer dans le séparateur et
15 créer ainsi un risque de court-circuit interne. Ces risques peuvent être exacerbés par la présence de défauts dans le séparateur.

Par ailleurs, la forte épaisseur des séparateurs diminue la densité d'énergie et de puissance de la batterie les contenant. Plus le séparateur est épais, plus la résistance ionique entre l'électrode négative et l'électrode positive sera importante. Par ailleurs, le
20 volume occupé par le séparateur ne stocke pas d'énergie ; plus l'épaisseur du séparateur sera réduite, meilleure sera la densité d'énergie spécifique de la cellule élémentaire de la batterie.

Afin de réduire ces risques de sécurité et cette diminution des performances de la batterie, des électrolytes solides, le plus souvent sous forme de polymères ont été
25 développés. Ces électrolytes solides sont déposés directement sur les électrodes et leur épaisseur peut être réduite ; ainsi la question de leur rigidité pour rester intègre pendant le procédé de fabrication des cellules ne se pose plus.

Cependant, le risque de formation de dendrites dans les électrolytes solides n'est pas complètement résolu. En effet, même en l'absence d'électrolytes liquides, des dendrites
30 peuvent se former dans les électrolytes solides. Cette formation est d'autant plus probable que l'électrolyte solide sera faiblement isolant électrique et que le matériau d'électrolyte sera lithiophobe.

Lorsque l'électrolyte solide est sous forme de polymère, l'absence d'électrolytes liquides dissous dans le polymère (solvaté ou sous forme de liquide ionique à température
35 ambiante) permet de limiter voire d'éviter l'apparition de dendrites.

Le risque d'apparition de dendrites de lithium est essentiellement présent lorsque le potentiel de fonctionnement de l'électrode négative est bas. Les électrodes négatives à base de titanates, fonctionnant à des potentiels de l'ordre de 1,5 V ne présentent pas de risque de formation de dendrites de lithium pendant la recharge de la batterie. Ces électrodes négatives sont d'ailleurs particulièrement bien adaptées pour les applications nécessitant de la recharge rapide.

Pour résoudre ces différents problèmes, des couches d'électrolytes solides, céramiques, mésoporeuses dont les pores peuvent être imprégnés d'un électrolyte liquide tel qu'un liquide ionique ont été développées ; cela est connu de WO 2019 / 215 411 (I-TEN). Ces électrolytes sont particulièrement bien adaptés pour être utilisés avec une électrode négative fonctionnant à un potentiel d'insertion relativement élevé, car de la sorte, il n'y a aucun risque de formation de dendrites de lithium. Par ailleurs, ces électrolytes utilisent des nanoparticules céramiques stables dans une large gamme de potentiel et sont particulièrement rigides. Ils peuvent ainsi être déposés en fine épaisseur sur les électrodes de batterie à ions de lithium et permettent d'obtenir de très grandes densités d'énergie et de puissance.

Lors de leur fabrication, ces couches d'électrolytes solides, céramiques, mésoporeuses sont frittées en présence d'air. Le traitement thermique utilisé permet de calciner les résidus organiques (solvants et/ou stabilisants et/ou liants utilisés dans les suspensions de nanoparticules) qu'elles contiennent tout en évitant que ces résidus organiques ne se transforment en fine couche de carbone qui nuirait à l'isolation électrique, notamment en mettant les électrodes de polarités opposées en court-circuit. Après ce traitement thermique, le séparateur inorganique obtenu peut facilement être imprégné par un électrolyte liquide (solvaté et/ou un liquide ionique à température ambiante). Il est particulièrement bien adapté à des électrodes céramiques, pouvant supporter les traitements thermiques.

En revanche, pour la réalisation de cellules batteries à très forte densité d'énergie, il convient d'utiliser des électrodes négatives insérant le lithium à un potentiel le plus bas possible. Afin d'éviter la formation de dendrites sur de telles cellules très énergétiques, d'autres électrolytes ont été développés et décrits dans la demande WO 2019/215410 (I-TEN). Ces électrolytes présentent une structure composite homogène comprenant un ratio volumique d'électrolyte solide / PEO supérieur à 35%. Cette architecture permet de réaliser des électrolytes solides, sans risques de formation de dendrites de lithium avec une bonne conductivité ionique, sans sels de lithium dans le PEO.

Le problème que la présente invention cherche à résoudre est de proposer un ensemble électrode poreuse / séparateur pour batterie à ions de lithium dotée d'une électrode ayant

une très forte densité d'énergie couplée à une très forte densité de puissance et d'un séparateur ayant une structure mécanique stable ainsi une bonne stabilité thermique, qui est capable de fonctionner de manière fiable et qui présente une excellente durée de vie en cyclage ainsi qu'une sécurité accrue.

- 5 Un autre problème que la présente invention cherche à résoudre est de fournir un procédé de fabrication d'un tel ensemble électrode poreuse / séparateur qui soit simple, sûr, rapide, facile à mettre en œuvre, facile à industrialiser et peu coûteux.

Un autre but de l'invention est de fournir un procédé de fabrication d'une batterie comprenant un ensemble électrode poreuse / séparateur selon l'invention.

- 10 Un autre but de l'invention est de fournir une batterie de structure rigide possédant une durée de vie élevée, ayant une forte densité de puissance, présentant une fiabilité accrue et capable de résister mécaniquement aux chocs et aux vibrations.

Objets de l'invention

- 15 La présente invention s'applique aux ensembles constitués d'une électrode poreuse et d'un séparateur poreux. Ledit séparateur peut servir comme structure hôte pour accueillir un électrolyte conducteur d'ions ; ledit électrolyte conducteur d'ions peut aussi envahir ladite électrode poreuse.

- 20 Pour résoudre les problèmes de sécurité inhérents à la structure des cellules de batteries à ions de lithium conventionnelles évoquées ci-dessus, les inventeurs ont suivi trois lignes directrices.

- Selon une première ligne directrice, on remplace les électrolytes à base de solvants organiques par des mélanges de solvants organiques et de liquides ioniques ou par des liquides ioniques, qui sont extrêmement stables en température. Cependant, les liquides ioniques ne mouillent pas sur les surfaces de matériaux organiques et la présence de PVDF et autres liants organiques dans les électrodes de batteries conventionnelles empêche le mouillage des électrodes par ce type d'électrolyte, et la performance des électrodes s'en trouve affectée. Des séparateurs céramiques ont été développés pour résoudre ce problème au niveau de la jonction électrolytique entre électrodes, mais, il n'en demeure pas moins que la présence de liants organiques dans les électrodes continue de poser des problèmes pour l'utilisation des électrolytes à base de liquides ioniques.
- 25
- 30

- Selon une deuxième ligne directrice, on cherche à homogénéiser les tailles de particules, afin d'éviter des déséquilibres locaux d'états de charge qui peuvent conduire lors de décharges intensives à solliciter localement des matériaux actifs en dehors de leurs plages de tension de fonctionnement conventionnelles.
- 35

Selon une troisième ligne directrice, on cherche à homogénéiser la distribution et répartition en additifs conducteurs (en anglais « conductive fillers » ; seul le noir de carbone est utilisé en pratique) dans 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.

Selon l'invention, le problème est résolu par un ensemble constitué d'une électrode poreuse et d'un séparateur pour batterie à ions de lithium qui est totalement poreux, de préférence mésoporeux, dépourvu de liants organiques, et dont la porosité est comprise entre 25 et 50%, et dont la taille des canaux et pores est homogène, au sein de l'ensemble, afin d'assurer un parfait équilibrage dynamique de la cellule.

Les porosités, exprimées en volume poreux relatif, des électrodes et du séparateur peuvent être les mêmes ou peuvent être différentes ; on préfère qu'elles soient différentes. Cela peut être obtenu par une consolidation thermique en deux étapes, une pour l'électrode, qui est déposée avant le séparateur, l'autre pour l'ensemble électrode – séparateur. La porosité de l'électrode est avantageusement comprise entre 25% et 35% pour optimiser la densité d'énergie, celle du séparateur entre 40 % et 60 % (et de préférence entre 45 % et 55 %) pour optimiser la conduction ionique. Dans un mode de réalisation particulièrement avantageux de l'invention, la porosité de l'électrode est d'environ 30 % et celle du séparateur est d'environ 50 %. En dessous d'une valeur de 25 %, l'imprégnation devient difficile et reste incomplète car les porosités peuvent être au moins partiellement fermées.

La structure poreuse, de préférence mésoporeuse, entièrement solide, sans composants organiques, de l'électrode poreuse, respectivement du séparateur, est obtenue par la déposition, sur un substrat, d'agglomérats et/ou agrégats de nanoparticules de matériaux actifs d'électrode P, respectivement de matériau inorganique E pour former le séparateur. Les tailles des particules primaires constituant ces agglomérats et/ou agrégats sont de l'ordre du nanomètre ou dizaine de nanomètres, et lesdits agglomérats et/ou agrégats contiennent au moins quatre particules primaires.

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.

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.

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
5 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 :

$$h_{\max} = 0,41 [(GM \phi_{\text{rcp}} R^3) / 2\gamma]$$

où h_{\max} désigne l'épaisseur critique, G le module de cisaillement des nanoparticules, M le
10 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.

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
15 est possible d'ajouter quelques pourcents d'un solvant à plus faible tension de surface (tel que l'alcool isopropylique (abrégé 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
20 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.

Par ailleurs, pour la même taille de particules primaires, il est possible durant leur
25 synthèse par précipitation de modifier la taille des agglomérats en modulant la quantité de ligands (par exemple le poly vinyl pyrrolidone, abrégé 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,
30 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
35 modifiera pas la température de consolidation.

Après frittage partiel, on obtient une couche poreuse, de préférence mésoporeuse, ou une plaque, sans noir de carbone, ni composés organiques, dans lequel toutes les nanoparticules sont soudées entre-elles (par le phénomène de necking, connu par ailleurs).

- 5 Le procédé de fabrication d'un dépôt mésoporeux, tel que décrit ci-dessus, a été utilisé pour réaliser l'électrode poreuse ainsi que le séparateur de l'ensemble constitué d'une électrode poreuse et d'un séparateur selon l'invention.

La couche poreuse, de préférence mésoporeuse ainsi obtenue est entièrement solide et céramique. Il n'y a plus de risque de pertes de contact électrique entre les particules de
10 matériaux actifs pendant le cyclage ce qui est de nature à améliorer les performances en cyclage de la batterie. Par ailleurs, après frittage, l'électrode est parfaitement adhérente sur le substrat métallique sur lequel elle a été déposée ou transférée (dans le cas d'un dépôt initial sur un substrat intermédiaire).

Les traitements thermiques réalisés à haute température pour fritter les nanoparticules
15 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
20 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.

En fonction des temps et température de frittage, il est possible d'ajuster la porosité de
25 l'électrode finale. En fonction des besoins en densité d'énergie, cette dernière peut être ajustée dans une plage comprise entre 50 % et 25% de porosité.

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
30 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.

L'électrode de l'ensemble selon l'invention présente une haute surface spécifique, qui
35 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 la formation locale de points
5 chauds.

Selon l'invention, on dépose, sur et à l'intérieur des pores de la couche poreuse obtenue à partir de matière active, un revêtement d'un matériau conducteur électronique. Ce matériau conducteur électronique peut être déposé par la technique de dépôt de couches atomiques (abrégé ALD, Atomic Layer Deposition) ou à partir d'un précurseur liquide.
10 Ledit matériau conducteur électronique peut être du carbone. Ce dépôt d'un matériau conducteur électronique n'est effectué que sur l'électrode et non sur le séparateur.

Pour déposer une couche de carbone à partir d'un précurseur liquide, la couche mésoporeuse peut être immergée dans une solution riche d'un précurseur de carbone (par exemple une solution de saccharose). Ensuite l'électrode est séchée et soumise à un
15 traitement thermique sous azote à une température suffisante pour pyrolyser le précurseur de carbone. Ainsi se forme un revêtement très mince de carbone sur toute la surface interne de l'électrode, parfaitement répartie. Ce revêtement confère à l'électrode une bonne conduction électronique, quelle que soit son épaisseur. On note que ce traitement est possible après frittage car l'électrode est entièrement solide, sans résidus organiques,
20 et résiste aux cycles thermiques imposés par les différents traitements thermiques.

Le séparateur de l'ensemble selon l'invention est ensuite obtenu conformément au procédé de fabrication d'un dépôt mésoporeux, tel que décrit précédemment sur l'électrode poreuse de l'ensemble.

Le séparateur ainsi obtenu est entièrement solide, céramique et présente une bonne
25 tenue mécanique. Par ailleurs, après frittage, le dépôt de la couche inorganique est parfaitement adhérent sur l'électrode poreuse de manière à former l'ensemble selon l'invention.

Les traitements thermiques réalisés à haute température pour fritter les nanoparticules entre elles permettent de sécher parfaitement le séparateur et d'éliminer toutes les traces
30 d'eau adsorbées à la surface des particules de matériau inorganique E qui constitue le séparateur. En fonction de la durée et de la température de frittage, il est possible d'ajuster la porosité du séparateur.

L'ensemble constitué d'une électrode poreuse et d'un séparateur selon l'invention peut, avantageusement, être assemblé à une électrode ou à un autre ensemble selon
35 l'invention, de manière à obtenir une batterie fonctionnelle.

Un premier objet de l'invention est un procédé de fabrication d'un ensemble constitué d'une électrode poreuse et d'un séparateur poreux, notamment pour un dispositif électrochimique sélectionné dans le groupe formé par : les batteries à ions de lithium d'une capacité supérieure à 1 mAh, les batteries à ions de sodium, les batteries lithium –
5 air, les cellules photovoltaïques, les piles à combustible,

ladite électrode comprenant une couche poreuse déposée sur un substrat, ladite couche 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 séparateur comprenant une couche inorganique poreuse déposée sur ladite
10 électrode, ladite couche inorganique poreuse étant exempte de liant, présentant une porosité comprise entre 25 % et 60% en volume, de préférence entre 30 % 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, une première suspension colloïdale comprenant des
15 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 environ 2 nm et environ 150 nm, de préférence entre environ 2 nm et environ 100 nm, préférentiellement entre 2 nm et environ 60 nm, et encore plus préférentiellement entre 2 nm et 50 nm, lesdits agrégats ou agglomérats présentant un diamètre moyen
20 D_{50} compris entre environ 50 nm et environ 300 nm (de préférence entre environ 100 nm et environ 200 nm), et une seconde suspension colloïdale comprenant des agrégats ou des agglomérats de nanoparticules d'au moins un matériau inorganique E, de diamètre primaire moyen D_{50} compris entre environ 2 nm et environ 100 nm, de préférence entre environ 2 nm et environ 60 nm, lesdits agrégats ou agglomérats
25 présentant un diamètre moyen D_{50} compris entre environ 50 nm et environ 300 nm (de préférence entre environ 100 nm et environ 200 nm) ;
- (b) on dépose sur au moins une face dudit substrat une couche à partir de ladite première suspension colloïdale ou pâte approvisionnée à l'étape (a), par une technique sélectionnée de préférence dans le groupe formé par : l'électrophorèse, un
30 procédé d'impression, notamment l'impression par jet d'encre ou l'impression flexographique, et un procédé d'enduction, notamment l'enduction par raclage, l'enduction au rouleau, l'enduction au rideau, l'enduction par trempage et l'enduction par extrusion 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
35 séparée ladite couche de son substrat intermédiaire, puis, optionnellement on traite thermiquement, de préférence sous atmosphère oxydante, la dite couche séchée, et

on la consolide, par pressage et/ou chauffage, pour obtenir une couche poreuse, de préférence inorganique et mésoporeuse ;

(d) on dépose, sur et à l'intérieur des pores de la couche poreuse, un revêtement d'un matériau conducteur électronique, de manière à former ladite électrode poreuse ;

5 (e) on dépose sur ladite électrode poreuse obtenue à l'étape (d), une couche inorganique poreuse à partir de ladite deuxième suspension colloïdale approvisionnée à l'étape (a), par une technique sélectionnée de préférence dans le groupe formé par : l'électrophorèse, un procédé d'impression, notamment l'impression par jet d'encre ou l'impression flexographique, ou un procédé
10 d'enduction, notamment l'enduction par raclage, l'enduction au rouleau, l'enduction au rideau, l'enduction par trempage et l'enduction par extrusion à travers une filière en forme de fente ;

(f) on sèche ladite couche inorganique poreuse de la structure obtenue à l'étape (e), de préférence sous flux d'air et on réalise, sous air, un traitement thermique à une
15 température inférieure à 500°C, de préférence à environ 400°C afin d'obtenir ledit ensemble constitué d'une électrode poreuse et d'un séparateur poreux,

sachant que ledit substrat peut être un substrat capable d'agir comme collecteur de courant électrique, ou un substrat intermédiaire.

Avantageusement, après le traitement thermique à l'étape (f), on imprègne ledit ensemble
20 constitué d'une électrode poreuse et d'un séparateur, par un électrolyte, de préférence une phase porteuse d'ions de lithium, sélectionné 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 ou polyliquide ionique et
25 d'au moins un sel de lithium ;
- un mélange de solvants aprotiques et de liquides ioniques ou polyliquides ioniques et de sels 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
30 dans la phase polymère, soit dans la structure mésoporeuse.

Avantageusement, après l'étape d) l'électrode obtenue peut être revêtue d'une couche conductrice ionique afin d'améliorer la durée de vie des batteries et leur performance. La couche conductrice ionique peut être du $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$, du nafion, du Li_3BO_3 , du PEO,
35 ou encore un mélange de PEO et d'une phase porteuse d'ions de lithium, telle que des sels de lithium.

A l'étape (b) le dépôt peut se faire une ou sur les deux faces du substrat.

Avantageusement, lorsque ledit substrat est un substrat intermédiaire, ladite couche est séparée à l'étape (c) dudit substrat intermédiaire, pour former, après consolidation, une
5 plaque poreuse. Cette étape de séparation peut être réalisée avant ou après le séchage de la couche obtenue à l'étape b).

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
10 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 couche poreuse, de préférence mésoporeuse sur un substrat capable d'agir comme collecteur de courant.

15 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) et/ou ladite couche inorganique poreuse lors de l'étape f). Ce traitement thermique, permettant le déliantage, peut être réalisé en même temps
20 que la consolidation (frittage) lorsqu'elle est effectuée sous atmosphère oxydante ou avant l'étape de consolidation de la couche séchée à l'étape c).

Dans un premier mode de réalisation, ledit substrat est un substrat capable d'agir comme collecteur de courant électrique. Ledit substrat sur lequel est déposée ladite couche
25 assure dans l'électrode la fonction de collecteur de courant. Sa nature chimique doit être compatible avec la température du traitement thermique de l'étape (c) du procédé de fabrication de l'électrode poreuse (traitements thermiques de déliantage et/ou de frittage) ; en particulier, il ne doit pas fondre ou former une couche d'oxyde qui présenterait une résistance électrique trop importante, ou réagir avec les matériaux d'électrode. De
30 manière avantageuse, on choisit un substrat métallique, qui peut notamment être en tungstène, molybdène, chrome, titane, tantale, 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. On peut aussi revêtir ce substrat métallique d'un oxyde conducteur ou semi-conducteur avant le dépôt de la couche de matériau P, ce
35 qui permet notamment de protéger des substrats moins nobles tels que le cuivre et le nickel. L'épaisseur de la couche après l'étape (c) est avantageusement comprise entre

environ 1 μm et environ 300 μm , de préférence entre 1 μm et 150 μm , plus préférentiellement entre 10 μm et 50 μm , voire entre 10 μm et 30 μm . Lorsque le substrat employé est un substrat capable d'agir comme collecteur de courant électrique, l'épaisseur de la couche après l'étape (c) est limitée afin d'éviter tout problème de
5 fissuration.

Dans un deuxième mode de réalisation, ledit substrat est un substrat intermédiaire, temporaire, tel qu'un substrat souple, qui peut être un film de polymère. Dans ce deuxième mode de réalisation, l'étape de dépôt se fait, avantageusement, sur une face
10 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 après séchage, de préférence avant de la chauffer, mais au plus tard à la fin de l'étape (c). L'épaisseur de la couche après l'étape (c) est avantageusement inférieure ou égale à 5 mm, avantageusement comprise entre environ 1 μm et environ 500 μm .
15 L'épaisseur de la couche après l'étape (c) est avantageusement inférieure à 300 μm , de préférence, comprise entre environ 5 μm et environ 300 μm , préférentiellement entre 5 μm et 150 μm .

Avantageusement, ladite couche poreuse obtenue à l'issue de l'étape (c) présente une
20 surface spécifique comprise entre environ 10 m^2/g et environ 500 m^2/g . Son épaisseur est avantageusement comprise entre 1 et 500 μm , de préférence comprise entre environ 4 μm et environ 400 μm .

Le dépôt obtenu à l'issue de l'étape (e) présente avantageusement une épaisseur comprise entre environ 3 μm et environ 20 μm , et de préférence entre environ 5 μm et
25 environ 10 μm .

Avantageusement, ladite couche inorganique poreuse obtenue à l'issue de l'étape (f) présente une surface spécifique comprise entre environ 10 m^2/g et environ 500 m^2/g . Son épaisseur se situe avantageusement entre 3 μm et 20 μm , et de préférence entre 5 μm et 10 μm .

30 La distribution de taille des particules primaires du matériau actif P et/ou du matériau inorganique E est de préférence étroite. De manière préférée, lesdits agglomérats comprennent de préférence au moins trois particules primaires. La distribution de taille desdits agglomérats est de préférence polydisperse. Dans un mode de réalisation, la distribution de la taille des agglomérats est bimodale, c'est-à-dire qu'elle présente deux
35 pics de distribution de taille, ces deux tailles étant appelées D1 et D2 où $D1 > D2$; le rapport $D2/D1$ peut être compris par exemple entre 3 et 7 et de préférence entre 4 et 6 ;

cela évite la formation de grosses cavités et assure une bonne compacité de la couche mésoporeuse.

La suspension de nanoparticules peut être réalisée dans l'eau ou dans l'éthanol, ou dans un mélange d'eau et d'éthanol, ou encore dans un mélange d'éthanol et d'alcool isopropylique (avec moins de 3 % d'alcool isopropylique). Elle ne contient pas de noir de carbone.

Pour utiliser les techniques d'enduction par trempage ou d'enduction au rideau, la suspension est avantageusement caractérisée par un extrait sec d'au moins 15 % et de préférence d'au moins 50%.

10 Le dépôt dudit revêtement de matériau conducteur électronique peut être effectué par la technique de dépôt de couches atomiques ALD, ou par immersion de la couche dans une phase liquide comportant un précurseur dudit matériau conducteur électronique, suivie par la transformation dudit précurseur en matériau conducteur électronique.

Ledit précurseur est avantageusement un composé riche en carbone, tels qu'un glucide
15 glucide, notamment un polysaccharide (par exemple le saccharose, le lactose, le glucose), et ladite transformation en matériau conducteur électronique est dans ce cas effectuée par pyrolyse, de préférence sous atmosphère inerte (par exemple azote). Ledit matériau conducteur électronique peut être le carbone. Il peut être déposé notamment par ALD ou par immersion dans une phase liquide comportant un précurseur du carbone.

20

Dans ledit deuxième mode de réalisation, le procédé de fabrication de l'électrode poreuse pour 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 »,
25 quelle que soit son épaisseur). Après découpe, ces plaques peuvent être séparées de leur substrat intermédiaire. Ces plaques sont ensuite calcinées afin d'éliminer les constituants organiques. Ces plaques sont ensuite frittées afin de consolider les nanoparticules jusqu'à l'obtention d'une structure céramique mésoporeuse avec une porosité comprise entre 25 et 50%. Ladite plaque poreuse obtenue à l'étape (c) présente
30 une épaisseur avantageusement inférieure ou égale à 5 mm, de préférence comprise entre environ 1 μm et environ 500 μm . L'épaisseur de la couche après l'étape (c) est avantageusement inférieure à 300 μm , de préférence, comprise entre environ 5 μm et environ 300 μm , préférentiellement entre 5 μm et 150 μm . Un revêtement d'un matériau conducteur électronique est, ensuite, déposé sur et à l'intérieur des pores de la couche
35 poreuse ou de la plaque poreuse, de préférence mésoporeuse, comme cela vient d'être décrit.

Dans ce deuxième mode de réalisation on approvisionne également une feuille électriquement conductrice, recouverte sur ses deux faces d'une couche mince intermédiaire de nanoparticules de préférence identiques à celles constituant la plaque d'électrode ou recouverte sur ses deux faces d'une couche mince de colle conductrice. Lesdites couches minces présentent, de préférence, une épaisseur inférieure à 1 μm . Cette feuille peut être un feuillard métallique ou une feuille de graphite.

Cette feuille électriquement conductrice est ensuite intercalée entre deux plaques d'électrodes poreuses obtenues précédemment, respectivement entre deux plaques poreuses obtenues après l'étape c). 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 électrode / substrat / électrode, respectivement l'ensemble plaque poreuse / substrat / plaque poreuse pour obtenir un sous-ensemble rigide et monobloc. Lors de ce frittage la liaison entre la couche d'électrode, respectivement la plaque poreuse, 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 d'électrodes, respectivement deux plaques poreuses, de même polarité (typiquement entre deux anodes ou entre deux cathodes), et la feuille métallique entre ces deux plaques d'électrodes, respectivement deux plaques poreuses, de même polarité établit entre elles une connexion en parallèle.

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 résisteraient pas aux traitements thermiques de consolidation des couches déposées ; le fait de les coller sur les plaques d'électrodes après leur traitement thermique permet aussi d'éviter leur oxydation.

Selon une autre variante du deuxième mode de réalisation, lorsqu'un ensemble plaque poreuse / substrat / plaque poreuse est obtenu, le revêtement d'un matériau conducteur électronique peut, ensuite, avantageusement être déposé sur et à l'intérieur des pores des plaques poreuses, de préférence mésoporeuses, de l'ensemble plaque poreuse / substrat / plaque poreuse, comme cela a été décrit précédemment, notamment lorsque les plaques poreuses employées sont épaisses.

Le dépôt dudit revêtement de matériau conducteur électronique peut être effectué par la technique de dépôt de couches atomiques ALD, ou par immersion de la couche poreuse dans une phase liquide comportant un précurseur dudit matériau conducteur électronique, suivie par la transformation dudit précurseur en matériau conducteur électronique.

Cet assemblage par « diffusion bonding » peut être réalisé séparément comme cela vient d'être décrit, et les sous-ensembles électrode / substrat / électrode ainsi obtenus peuvent être utilisés pour fabriquer une batterie. Cet assemblage par diffusion bonding peut aussi être réalisé par empilement et thermopressage de l'ensemble de la structure de la

5 batterie ; dans ce cas on assemble un empilement multicouche comprenant une première couche d'anode poreuse, son substrat métallique, une deuxième couche d'anode poreuse, une couche d'électrolyte solide, une première couche de cathode, son substrat métallique, une deuxième couche de cathode, une nouvelle couche d'électrolyte solide, et ainsi de suite.

10 Plus précisément, on peut soit coller des plaques d'électrodes, céramiques mésoporeuses sur les deux faces d'un substrat métallique (on retrouve alors la même configuration que celle issue des dépôts sur les deux faces d'un substrat métallique).

Ce sous-ensemble électrode/substrat/électrode peut être obtenu par collage des plaques d'électrodes sur une feuille électriquement conductrice capable d'agir ultérieurement

15 comme collecteur de courant électrique, ou par dépôt puis frittage de couches sur un substrat capable d'agir comme collecteur de courant électrique, notamment un substrat métallique.

Quel que soit le mode de réalisation du sous-ensemble électrode/substrat/électrode, sur ce dernier on vient ensuite déposer le film d'électrolyte (séparateur).

20 Les découpes nécessaires pour réaliser une batterie à plusieurs cellules élémentaires peuvent être réalisées avant le dépôt sur chaque sous-ensemble électrode/substrat/électrode, d'un film d'électrolyte (séparateur), puis on empile les sous-ensembles (typiquement en mode « tête bêche ») et on réalise la thermocompression pour souder les électrodes entre elles au niveau du film d'électrolyte (séparateur).

25

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.

30 Dans d'autres modes de réalisation de l'assemblage, qui seront décrit ci-dessous, on utilise une colle conductrice (chargée en graphite) ou un dépôt de type sol-gel chargé en particules conductrices, ou encore des feuillards métalliques, de préférence à bas point de fusion (par exemple l'aluminium) ; lors du traitement thermomécanique (thermopressage) le feuillard métallique peut se déformer par fluage et venir faire cette

35 soudure entre les plaques.

Si l'électrode doit être utilisée dans une batterie, on choisit de préférence un matériau actif P qui est dimensionnellement stable lors des cycles de charge et décharge. Il peut être en particulier être sélectionné dans le groupe formé par :

- 5 ○ 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 éléments 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 $x+y+z = 10$;
- 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 ; $\text{Li}_{1,20}\text{Nb}_{0,20}\text{Mn}_{0,60}\text{O}_2$;
- 15 ○ $\text{Li}_{1+x}\text{Nb}_y\text{Me}_z\text{A}_p\text{O}_2$ 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 $0 \leq p \leq 0.2$;
- 20 ○ $\text{Li}_x\text{Nb}_{y-a}\text{N}_a\text{M}_{z-b}\text{P}_b\text{O}_{2-c}\text{F}_c$ 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 $0.00 \leq x \leq 1.52$; $1.07 \leq y < 2.4$; $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,6}\text{O}_2$;
- 25 ○ $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$ 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 $\text{M} = \text{Fe, Co, Ni}$ ou un mélange de ces différents éléments, LiMPO_4F avec $\text{M} = \text{V, Fe, T}$ 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 Fe, Mn, Ni, Co, V tels que le $\text{LiFe}_x\text{Co}_{1-x}\text{PO}_4$ et où $0 < x < 1$;
- 30 ○ les oxyfluorures de type $\text{Fe}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{OF}$; LiMSO_4F avec $\text{M} = \text{Fe, Co, Ni, Mn, Zn, Mg}$;
- 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
- 35

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 $0 < x \leq 1$.

Une couche poreuse selon l'invention, réalisée avec l'un de ces matériaux, peut assurer la fonction d'électrode positive dans une batterie, et notamment dans une batterie aux ions de lithium.

Ledit matériau P peut aussi être 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 $M = \text{V, Zr, Hf, Nb, Ta}$ 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 lesquels $0 \leq w \leq 5$ et $0 \leq x \leq 1$ et $0 \leq y \leq 2$ et $0 \leq \delta \leq 0,3$;
 - $\text{M}_x\text{Ti}_{1-2x}\text{Nb}_{2+x}\text{O}_{7 \pm \delta}$
 - 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 lequel $0 \leq w \leq 5$ et $0 \leq x \leq 1$ et $0 \leq y \leq 2$ et $z \leq 0,3$;

- LiPO_3 ; le $\text{Li}_3\text{Al}_{0,4}\text{Sc}_{1,6}(\text{PO}_4)_3$ appelés « LASP » ; le $\text{Li}_{1+x}\text{Zr}_{2-x}\text{Ca}_x(\text{PO}_4)_3$ avec $0 \leq x \leq 0,25$; le $\text{Li}_{1+2x}\text{Zr}_{2-x}\text{Ca}_x(\text{PO}_4)_3$ avec $0 \leq x \leq 0,25$ tel que le $\text{Li}_{1,2}\text{Zr}_{1,9}\text{Ca}_{0,1}(\text{PO}_4)_3$ ou le $\text{Li}_{1,4}\text{Zr}_{1,8}\text{Ca}_{0,2}(\text{PO}_4)_3$; le $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$; le $\text{Li}_{1+3x}\text{Zr}_2(\text{P}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_4)_3$ avec $1,8 < x < 2,3$; le $\text{Li}_{1+6x}\text{Zr}_2(\text{P}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_4)_3$ avec $0 \leq x \leq 0,25$; le $\text{Li}_3(\text{Sc}_{2-x}\text{M}_x)(\text{PO}_4)_3$ avec $\text{M}=\text{Al}$ ou Y et $0 \leq x \leq 1$; le $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x(\text{Sc})_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ avec $\text{M} = \text{Al}, \text{Y}, \text{Ga}$ ou un mélange de ces trois éléments et $0 \leq x \leq 0,8$; le $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x(\text{Ga}_{1-y}\text{Sc}_y)_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ avec $0 \leq x \leq 0,8$; $0 \leq y \leq 1$ et $\text{M} = \text{Al}$ et/ou Y ; le $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x(\text{Ga})_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ avec $\text{M} = \text{Al}$ et/ou Y et $0 \leq x \leq 0,8$; le $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ avec $0 \leq x \leq 1$ appelés « LATP » ; ou le $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ avec $0 \leq x \leq 1$ appelés « LAGP » ; ou le $\text{Li}_{1+x+z}\text{M}_x(\text{Ge}_{1-y}\text{Ti}_y)_{2-x}\text{Si}_z\text{P}_{3-z}\text{O}_{12}$ avec $0 \leq x \leq 0,8$ et $0 \leq y \leq 1,0$ et $0 \leq z \leq 0,6$ et $\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}$ ou Y ou un mélange de deux ou trois de ces éléments ; le $\text{Li}_{3+y}(\text{Sc}_{2-x}\text{M}_x)\text{Q}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$ avec $\text{M} = \text{Al}$ et/ou Y et $\text{Q} = \text{Si}$ et/ou Se , $0 \leq x \leq 0,8$ et $0 \leq y \leq 1$; ou le $\text{Li}_{1+x+y}\text{M}_x\text{Sc}_{2-x}\text{Q}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$ avec $\text{M} = \text{Al}, \text{Y}, \text{Ga}$ ou un mélange de ces trois éléments et $\text{Q} = \text{Si}$ et/ou Se , $0 \leq x \leq 0,8$ et $0 \leq y \leq 1$; ou le $\text{Li}_{1+x+y+z}\text{M}_x(\text{Ga}_{1-y}\text{Sc}_y)_{2-x}\text{Q}_z\text{P}_{3-z}\text{O}_{12}$ avec $0 \leq x \leq 0,8$, $0 \leq y \leq 1$, $0 \leq z \leq 0,6$ avec $\text{M} = \text{Al}$ et/ou Y et $\text{Q} = \text{Si}$ et/ou Se ; ou le $\text{Li}_{1+x}\text{Zr}_{2-x}\text{B}_x(\text{PO}_4)_3$ avec $0 \leq x \leq 0,25$; ou $\text{Li}_{1+x}\text{M}^3_x\text{M}_{2-x}\text{P}_3\text{O}_{12}$ avec $0 \leq x \leq 1$ et $\text{M}^3 = \text{Cr}, \text{V}, \text{Ca}, \text{B}, \text{Mg}, \text{Bi}$ et/ou Mo , $\text{M} = \text{Sc}, \text{Sn}, \text{Zr}, \text{Hf}, \text{Se}$ ou Si , ou un mélange de ces éléments.
- 20 Une couche poreuse selon l'invention, réalisée avec l'un de ces matériaux, peut assurer la fonction de séparateur dans une batterie, et notamment dans une batterie aux ions de lithium.
- Un autre objet de la présente invention est un ensemble constitué d'une électrode poreuse et d'un séparateur poreux susceptible d'être obtenu par le procédé de fabrication
- 25 d'un ensemble constitué d'une électrode poreuse et d'un séparateur poreux selon l'invention. Cet ensemble poreux est avantageusement exempt de liant. Sa porosité est de préférence comprise entre 20 % et 60% en volume, et le diamètre moyen de ses pores est inférieur à 50 nm. Elle peut être destinée à agir comme un ensemble électrode positive / séparateur ou comme ensemble électrode négative / séparateur dans un
- 30 dispositif électrochimique.
- Une électrode de l'ensemble selon l'invention permet de réaliser une batterie à ions de lithium qui présente à la fois une forte densité d'énergie et une haute densité de puissance. Cette performance est la résultante d'une porosité limitée (ce qui accroît la densité d'énergie), d'une surface spécifique très élevée (qui est favorisée par la très faible
- 35 taille des particules primaires de l'électrode, et qui conduit à l'accroissement de la surface d'échange, ce qui diminue la résistance ionique), de l'absence de liant organique (le liant

pouvant localement masquer l'accès du lithium à la surface des matériaux actifs). Selon une caractéristique essentielle de l'invention, on dépose, sur et à l'intérieur des pores de la couche poreuse de matière active constitutive de l'électrode, un revêtement d'un matériau conducteur électronique. Ce revêtement diminue la résistance série de la

5 batterie.

Encore un autre objet de l'invention est l'utilisation d'un procédé de fabrication d'un ensemble constitué d'une électrode poreuse et d'un séparateur selon l'invention pour la fabrication d'un ensemble constitué d'une électrode poreuse et d'un séparateur dans des dispositifs électroniques, électriques ou électrotechniques. Ces dispositifs sont

10 sélectionnés dans le groupe formé par : les batteries à ions de lithium d'une capacité supérieure à 1 mAh, les batteries à ions de sodium, les batteries lithium – air, les cellules photovoltaïques, les piles à combustible.

Encore un autre objet de l'invention est un procédé de fabrication d'une batterie mettant en œuvre le procédé de fabrication d'un ensemble constitué d'une électrode poreuse et

15 d'un séparateur selon l'invention, ou mettant en œuvre un ensemble constitué d'une électrode poreuse et d'un séparateur selon l'invention. Ladite batterie est avantageusement une batterie à ions de lithium. En particulier, ce procédé de fabrication d'un ensemble constitué d'une électrode poreuse et d'un séparateur peut être mis en œuvre pour fabriquer un ensemble dont l'électrode poreuse est une électrode positive ou

20 une électrode négative. Ce procédé de fabrication d'une batterie peut comprendre une étape dans laquelle ledit ensemble constitué d'une électrode poreuse et d'un séparateur est imprégné par un électrolyte, de préférence une phase porteuse d'ions de lithium, sélectionné dans le groupe formé par :

- un électrolyte composé d'au moins un solvant aprotique et d'au moins un sel de

25 lithium ;

- un électrolyte composé d'au moins un liquide ionique ou polyliquide ionique et d'au moins un sel de lithium ;
- un mélange de solvants aprotiques et de liquides ioniques ou polyliquides ioniques et de sels de lithium ;

30

- 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.

Lesdits liquides ioniques peuvent être des sels fondus à température ambiante (ces produits sont connus sous la désignation RTIL, Room Temperature Ionic Liquid), ou des

35 liquides ioniques qui sont solides à la température ambiante. Ces liquides ioniques solides

à la température ambiante doivent être chauffés pour les liquéfier pour imprégner les électrodes ; ils se solidifient dans la couche poreuse.

Un dernier objet de l'invention est dispositif électrochimique sélectionné dans le groupe formé par : les batteries à ions de lithium d'une capacité supérieure à 1 mAh, les batteries
5 à ions de sodium, les batteries lithium – air, les cellules photovoltaïques, les piles à combustible, susceptible d'être obtenue par le procédé de fabrication selon l'invention.

Description détaillée

10 1. Définitions

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.

Par « liquide ionique » on entend tout sel liquide, apte à transporter de l'électricité, se
15 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 ».

Par matériaux « mésoporeux », on entend tout solide qui présente au sein de sa structure
20 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
25 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 ».

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
30 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.

Au sens de la présente invention, on entend par « couche mésoporeuse » une couche qui
présente des mésopores. Comme cela sera expliqué ci-dessous, dans ces couches les
35 mésopores contribuent de manière significative au volume poreux total ; cet état de fait est traduit par l'expression « couche mésoporeuse de porosité mésoporeuse supérieure à

X % en volume » utilisée dans la description ci-dessous, et applicable à l'électrode poreuse et au séparateur employé dans l'ensemble selon l'invention.

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.

10 Le terme « agglomérat » signifie, selon les définitions de l'IUPAC un assemblage fortement lié de particules primaires ou d'agrégats.

2. Préparation des suspensions de nanoparticules

Le procédé de préparation des électrodes poreuses et du séparateur selon l'invention part d'une suspension de nanoparticules. Il est préférable de ne pas préparer ces suspensions de nanoparticules à partir de nanopoudres sèches. On peut les préparer par broyage de poudres ou nanopoudres en phase liquide, et/ou à l'aide d'un traitement aux ultrasons pour désagglomérer les nanoparticules.

Dans un autre mode de réalisation de l'invention les nanoparticules sont préparées en suspension directement par précipitation. La synthèse de nanoparticules par précipitation permet d'obtenir des nanoparticules primaires de taille très homogène avec une distribution de taille unimodale i.e. très resserrée et monodisperse, de bonne cristallinité et pureté. L'utilisation de ces nanoparticules de taille très homogène et de distribution étroite permet d'obtenir après dépôt une structure poreuse de porosité contrôlée et ouverte. La structure poreuse obtenue après dépôt de ces nanoparticules présente peu, de préférence ne présente pas de pores fermés.

Dans un mode de réalisation encore plus préféré de l'invention les nanoparticules sont préparées directement à leur taille primaire par 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, grâce au phénomène de « necking ». La conduction électronique et ionique de l'électrode poreuse

selon l'invention s'effectue grâce au phénomène de « necking » formant le réseau mésoporeux interconnecté.

Dans un mode de réalisation avantageux, la suspension de nanoparticules monodisperses est réalisée en présence de ligands ou de stabilisants organiques de
5 manière à éviter l'agrégation, voire l'agglomération des nanoparticules. Des liants peuvent aussi être ajoutés dans la suspension de nanoparticules pour faciliter la réalisation de dépôts ou de bandes à cru, notamment de dépôts épais sans fissures. En effet, dans le cadre de la présente invention, il s'avère préférable de partir d'une suspension de particules primaires non agglomérées, au sein de laquelle l'agglomération est ensuite
10 induite ou provoquée, plutôt que de laisser l'agglomération des particules primaires se faire spontanément au stade de la préparation de la suspension.

Cette suspension de nanoparticules monodisperses peut être purifiée pour enlever tous les ions potentiellement gênants. En fonction du degré de purification elle peut ensuite être traitée spécialement pour former des agrégats ou des agglomérats d'une dimension
15 contrôlée. Plus précisément, la formation d'agrégats ou d'agglomérats peut résulter de la déstabilisation de la suspension provoquée notamment par des ions, par l'accroissement de l'extrait sec de la suspension, par changement du solvant de la suspension, par l'ajout d'agent de déstabilisation. Si la suspension a été totalement purifiée elle est stable, et on ajoute des ions pour la déstabiliser, typiquement sous la forme d'un sel ; ces ions sont de
20 préférence des ions de lithium (ajoutés de préférence sous la forme de LiOH).

Si la suspension n'a pas été totalement purifiée la formation des agrégats ou des agglomérats peut se faire toute seule de manière spontanée ou par vieillissement. Cette manière de procéder est plus simple car elle implique moins d'étapes de purification, mais il est plus difficile de contrôler la taille des agrégats ou des agglomérats. Un des aspects
25 essentiels pour la fabrication d'électrodes et de séparateur de l'ensemble selon l'invention consiste à bien maîtriser la taille des particules primaires des matériaux d'électrode P et/ou de matériaux inorganiques E et leur degré d'agrégation ou d'agglomération.

Si la stabilisation de la suspension de nanoparticules intervient après la formation d'agglomérats, ces derniers resteront sous forme d'agglomérats ; la suspension obtenue
30 pourra être utilisée pour faire des dépôts mésoporeux.

C'est cette suspension d'agrégats ou d'agglomérats de nanoparticules qui est ensuite utilisée pour déposer par électrophorèse, par le procédé d'impression par jet d'encre (appelé « ink jet » en anglais), par impression flexographique, par enduction par raclage (appelé « doctor blade » en anglais), par enduction au rouleau (appelé « roll coating » en
35 anglais), par enduction au rideau (appelé « curtain coating » en anglais), par enduction par extrusion à travers une filière en forme de fente (appelée « slot die » en anglais), ou

par enduction par trempage (appelé « dip-coating » en anglais), ou encore par coulage en bande (en anglais « tape casting ») les couches d'électrode poreuses, de préférence mésoporeuses, et les couches inorganiques, i.e. le séparateur de l'ensemble selon l'invention.

5 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.

10 La couche d'électrode poreuse, respectivement la couche inorganique correspondant au séparateur de l'ensemble selon l'invention, peut être déposée par le procédé d'enduction par trempage, par le procédé d'impression par jet d'encre, par enduction au rouleau, par enduction au rideau ou par raclage, et ce à partir d'une suspension assez concentrée comprenant des agrégats ou des agglomérats de nanoparticules du matériau actif P,
15 respectivement du matériau inorganique E.

Pour l'électrophorèse, on utilise une suspension moins concentrée contenant des agglomérats de nanoparticules du matériau actif P, respectivement du matériau inorganique E pour réaliser la couche d'électrode poreuse, respectivement pour réaliser la couche inorganique correspondant au séparateur de l'ensemble selon l'invention.

20 Les procédés de dépôt d'agrégats ou d'agglomérats de nanoparticules par voie électrophorétique, par le procédé d'enduction par trempage, par jet d'encre, par enduction au rouleau, par enduction au rideau 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 est une technique qui permet de déposer
25 de manière uniforme sur de larges surfaces avec des vitesses de dépôt élevées. Les techniques d'enduction, notamment par trempage, au rouleau, au rideau ou par raclage, permettent de simplifier la gestion des bains par rapport aux techniques de dépôt par voie électrophorétique. Le dépôt par impression par jet d'encre permet de faire des dépôts localisés.

30 Des couches poreuses en couche épaisse ou des séparateurs en couche épaisse peuvent être réalisé(e)s 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).

On note que les suspensions colloïdales dans l'eau et/ou l'éthanol et/ou IPA et leurs
35 mélanges sont plus fluides que celles obtenues dans le NMP. Il est ainsi possible d'accroître l'extrait sec de la suspension en agglomérats de nanoparticules. Ces

agglomérats ont de préférence des tailles inférieures ou égales à 200 nm et sont de tailles polydisperses, voir avec deux populations en tailles différentes.

Par rapport à l'état de la technique, la formulation des encres et pâtes pour la réalisation des électrodes est simplifiée. Il n'y a plus de risques de formation d'agglomérats de noirs de carbone dans la suspension en augmentant l'extrait sec.

Nous allons présenter ci-après la réalisation d'un ensemble constitué d'une électrode poreuse et d'un séparateur selon l'invention.

3. Dépôt des couches et leur consolidation

10 D'une manière générale, on dépose une couche d'une suspension de nanoparticules sur un substrat, par toute technique appropriée, et en particulier par un procédé sélectionné dans le groupe formé par : l'électrophorèse, un procédé d'impression et de préférence l'impression par jet d'encre ou l'impression flexographique, un procédé d'enduction et de préférence à la racle, au rouleau, au rideau, par trempage, ou à travers une filière en
15 forme de fente. La suspension se présente typiquement sous la forme d'une encre, c'est-à-dire d'un liquide assez fluide, mais peut aussi avoir une consistance pâteuse. La technique de dépôt et la conduite du procédé de dépôt doit être compatible avec la viscosité de la suspension, et vice versa.

La couche déposée sera ensuite séchée. La couche est ensuite consolidée pour obtenir
20 la structure mésoporeuse céramique recherchée. Cette consolidation sera décrite ci-dessous. Elle peut être réalisée par un traitement thermique, par un traitement thermique précédé d'un traitement mécanique, et éventuellement par un traitement thermomécanique, typiquement une thermocompression. Au cours de ce traitement thermomécanique ou thermique la couche d'électrode sera débarrassée de tout
25 constituant et résidu organique (tel que la phase liquide de la suspension des nanoparticules et d'éventuels produits tensioactifs) : elle devient une couche inorganique (céramique). La consolidation d'une plaque est de préférence effectuée après sa séparation de son substrat intermédiaire, car ce dernier risquerait d'être dégradé lors de ce traitement.

30 Le dépôt des couches, leur séchage et leur consolidation sont susceptibles de soulever certains problèmes qui seront discutés maintenant. Ces problèmes sont liés en partie au fait que lors de la consolidation des couches il se produit un retrait qui génère des contraintes internes.

3.1 Substrat capable d'agir comme collecteur de courant

Selon un premier mode de réalisation, on dépose les couches d'électrodes chacune sur un substrat capable d'agir comme collecteur de courant électrique. On peut déposer sur ses deux faces des couches comportant la suspension de nanoparticules ou d'agglomérats de nanoparticules, par les techniques de dépôt indiquées ci-dessus. Le substrat servant de collecteur de courant au sein des batteries employant des électrodes poreuses selon l'invention peut être métallique, par exemple un feuillard métallique (i.e. une feuille de métal laminée). Le substrat est de préférence choisi parmi des feuillards en tungstène, molybdène, chrome, titane, tantale, acier inoxydable, ou un alliage de deux ou plusieurs de ces matériaux. Les substrats moins nobles comme le cuivre ou le nickel peuvent recevoir un revêtement conducteur et protecteur de l'oxydation.

La feuille métallique peut être revêtue d'une couche de métal noble, notamment choisi parmi l'or, le platine, le palladium, le titane ou des alliages contenant majoritairement au moins un ou plusieurs de ces métaux, ou d'une couche de matériau conducteur de type ITO (qui a l'avantage d'agir également comme barrière de diffusion).

D'une manière générale, ce substrat capable d'agir comme collecteur de courant électrique doit résister aux conditions de traitement thermique de la couche déposée, et aux conditions de fonctionnement au sein de la cellule batterie. A ce titre, le cuivre et le nickel conviennent en contact avec le matériau d'anode ; ils risquent de s'oxyder à la cathode.

En ce qui concerne le dépôt des couches, on peut utiliser le procédé d'électrophorèse (surtout dans l'eau). Dans ce cas particulier, le substrat est soumis à une polarisation électrochimique qui conduit soit à son oxydation soit à sa dissolution dans la suspension de nanoparticules. Dans ce cas, seuls les substrats ne présentant pas de phénomènes d'anodisation et/ou de corrosion peuvent être utilisés. C'est notamment le cas de l'acier inoxydable et des métaux nobles.

Lorsque le dépôt des nanoparticules et/ou agglomérats est réalisé par l'une des autres techniques citées ci-dessous (telles que enduction, impression) alors il est possible d'élargir le choix des substrats. Ce choix se fera alors plutôt en fonction de la stabilité du métal au potentiel de fonctionnement des électrodes qui lui sont associées et au contact des électrolytes. Cependant, en fonction de la voie de synthèse utilisée pour la réalisation des nanoparticules, des traitements thermiques plus ou moins agressifs doivent être réalisés pour la consolidation et l'éventuelle recristallisation des nanopoudres : cet aspect sera approfondi dans la section 5 ci-dessous.

Dans tous les cas, un traitement thermique de consolidation est nécessaire pour obtenir ces électrodes mésoporeuses. Il est fondamental que le substrat capable d'agir comme

collecteur de courant électrique puisse résister à ces traitements thermiques sans s'oxyder. Aussi plusieurs stratégies peuvent être employées.

Lorsque les nanopoudres déposées sur le substrat par encrage sont amorphes et/ou avec de nombreux défauts ponctuels, il est nécessaire de réaliser un traitement thermique qui
5 outre la consolidation permettra également de recristalliser le matériau dans la bonne phase cristalline avec la bonne stœchiométrie. Pour cela, il est généralement nécessaire de réaliser des traitements thermiques à des températures situées entre 500 et 700°C. Le substrat devra alors résister à ce type de traitement thermique, et il est nécessaire d'utiliser des matériaux résistant à ces traitements haute température. Des feuillards en
10 acier inoxydable, en titane, molybdène, tungstène, tantale, chrome, ainsi que leurs alliages peuvent être utilisés par exemple.

Lorsque les nanopoudres et/ou agglomérats sont cristallisés, obtenus par synthèse hydro-solvothermales avec la bonne phase et structure cristalline, alors il est possible d'utiliser des traitements thermiques de consolidations sous atmosphère contrôlée, ce qui
15 permettra d'utiliser des substrats moins nobles comme le nickel, le cuivre, l'aluminium, et du fait de la très faible taille des particules primaires obtenues par synthèse hydrothermale, il sera également possible de réduire la température et/ou la durée du traitement thermique de consolidation à des valeurs proches de 350 – 500°C, ce qui permet également d'élargir le choix des substrats. Toutefois, ces substrats moins nobles
20 doivent, résister au traitement thermique permettant d'éliminer les additifs organiques éventuellement contenus dans la suspension de nanoparticules employée tels que des ligands, stabilisants, liants ou solvants organiques résiduels (déliantage), ce traitement thermique étant avantageusement réalisé sous atmosphère oxydante.

25 Il est également possible que des synthèses pseudo-hydrothermales donnent des nanoparticules amorphes qui auront besoin d'être recristallisées par la suite.

Ces substrats capables d'agir comme collecteur de courant électrique peuvent éventuellement être recouverts d'un film mince d'oxyde conducteur. Cet oxyde pouvant avoir la même composition que l'électrode. Ces films minces peuvent être réalisés par
30 sol-gel. Cette interface à base d'oxyde permet de limiter la corrosion du substrat et assure une meilleure base d'accroche pour l'électrode avec le substrat.

En ce qui concerne les conditions de fonctionnement au sein de la cellule batterie, on note tout d'abord que dans les batteries employant des électrodes poreuses selon l'invention, les électrolytes liquides qui viennent imprégner l'électrode poreuse sont en
35 contact direct avec le substrat capable d'agir comme collecteur de courant. Cependant, lorsque ces électrolytes sont en contact avec les substrats capable d'agir comme

collecteur de courant, i.e. les substrats métalliques et polarisés à des potentiels très anodiques pour la cathode et très cathodique pour l'anode, ces électrolytes sont susceptibles d'induire une dissolution du collecteur de courant. Ces réactions parasites peuvent dégrader la durée de vie de la batterie et accélérer son autodécharge. Pour éviter
5 cela, des substrats capables d'agir comme collecteur de courant tels que des collecteurs de courant en aluminium sont utilisés à la cathode, dans toutes les batteries à ions de lithium. L'aluminium a cette particularité de s'anodiser aux potentiels très anodiques, et la couche d'oxyde ainsi formée à sa surface le protège de la dissolution. Cependant l'aluminium présente une température de fusion proche de 600°C et ne peut être utilisé
10 pour la fabrication de batteries selon l'invention, si les traitements de consolidation des électrodes risquent de faire fondre le collecteur de courant.

Ainsi, pour éviter les réactions parasites pouvant dégrader la durée de vie de la batterie et accélérer son autodécharge, un feuillard de titane est avantageusement utilisé comme collecteur de courant à la cathode. Lors du fonctionnement de la batterie, le feuillard en
15 titane va, comme l'aluminium, s'anodiser et sa couche d'oxyde va empêcher les éventuelles réactions parasites de dissolution du titane au contact de l'électrolyte liquide. De plus, comme le titane présente un point de fusion beaucoup plus élevé que l'aluminium, des électrodes entièrement solides selon l'invention, peuvent être réalisées directement sur ce type de feuillard.

L'emploi de ces matériaux massifs, notamment de feuillards en titane, permet également de protéger les bords de découpe des électrodes de batteries des phénomènes de corrosion. L'emploi de feuillards en cuivre permet avantageusement de protéger les bords de découpe des anodes de batteries des phénomènes de corrosion.

L'acier inoxydable peut également être employé comme collecteur de courant, notamment
25 lorsqu'il contient du titane ou de l'aluminium comme élément d'alliage, ou lorsqu'il présente en surface une fine couche d'oxyde protecteur.

D'autres substrats servant de collecteur de courant peuvent être utilisés tels que des feuillards métalliques moins nobles recouverts d'un revêtement protecteur, permettant d'éviter l'éventuelle dissolution de ces feuillards induite par la présence d'électrolytes à
30 leur contact.

Ces feuillards métalliques moins nobles peuvent être des feuillards en Cuivre, en Nickel ou des feuillards d'alliages métalliques tels que des feuillards en acier inoxydable, des feuillards d'alliage Fe-Ni, d'alliage Be-Ni-Cr, d'alliage Ni-Cr ou d'alliage Ni-Ti.

Le revêtement pouvant être utilisé pour protéger les substrats servant de collecteurs de
35 courant peut être de différentes natures. Il peut être :

- une couche mince obtenue par procédé sol-gel du même matériau que celui de l'électrode. L'absence de porosité dans ce film permet d'éviter les contacts entre l'électrolyte et le collecteur de courant métallique ;
 - une couche mince obtenue par dépôt sous vide, notamment par dépôt physique en phase vapeur (abrégé PVD, en anglais Physical Vapor Deposition) ou par dépôt chimique en phase vapeur (abrégé CVD, en anglais Chemical Vapor Deposition), du même matériau que celui de l'électrode ;
 - une couche mince métallique, dense, sans défaut, telle qu'une couche mince métallique d'or, de titane, de platine, de palladium, de tungstène ou de molybdène. Ces métaux peuvent être utilisés pour protéger les collecteurs de courant car ils ont de bonnes propriétés de conduction et peuvent résister aux traitements thermiques lors du procédé subséquent de fabrication des électrodes. Cette couche peut notamment être réalisée par électrochimie, PVD, CVD, évaporation, ALD ;
 - une couche mince de carbone tel que du carbone diamant, graphique, déposé par ALD, PVD, CVD ou par encrage d'une solution sol-gel permettant d'obtenir après traitement thermique une phase inorganique dopée en carbone pour la rendre conductrice,
 - une couche d'oxydes conducteurs ou semi-conducteurs, telle qu'une couche d'ITO (oxyde d'indium-étain) uniquement déposée sur le substrat cathodique car les oxydes se réduisent aux faibles potentiels ;
 - une couche de nitrures conducteurs telle qu'une couche de TiN uniquement déposée sur le substrat cathodique car les nitrures insèrent le lithium aux faibles potentiels.
- Le revêtement pouvant être utilisé pour protéger les substrats servant de collecteurs de courant doit être conducteur électronique pour ne pas nuire au fonctionnement de l'électrode déposée ultérieurement sur ce revêtement, en la rendant trop résistive.
- D'une manière générale, pour ne pas impacter trop lourdement le fonctionnement des cellules batteries, les courants de dissolution max mesurés sur les substrats pouvant agir comme collecteur de courant, aux potentiels de fonctionnement des électrodes, exprimés en $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, doivent être 1000 fois inférieurs aux capacités surfaciques des électrodes exprimées en $\mu\text{Ah}/\text{cm}^2$.
- Lorsque l'on cherche à augmenter l'épaisseur des électrodes, on observe que le retrait généré par la consolidation peut conduire soit à la fissuration des couches, soit à une contrainte de cisaillement au niveau de l'interface entre le substrat (qui est de dimension

fixe) et l'électrode céramique. Lors que cette contrainte de cisaillement dépasse un seuil, la couche se décroche de son substrat.

Pour éviter ce phénomène, on préfère réaliser l'accroissement de l'épaisseur des électrodes par une succession d'opération de dépôt – frittage. Cette première variante du premier mode de réalisation du dépôt des couches donne un bon résultat, mais est peu productif. Alternativement, dans une deuxième variante, on dépose des couches d'une épaisseur plus importante, sur les deux faces d'un substrat perforé. Les perforations doivent avoir un diamètre suffisant pour que les deux couches du recto et du verso soient en contact au niveau des perforations. Ainsi, lors de la consolidation, les nanoparticules et/ou agglomérats de nanoparticules de matériau d'électrode en contact à travers les perforations dans le substrat se soudent, formant un point d'accroche (point de soudure entre les dépôts des deux faces). Cela limite la perte d'adhérence des couches sur le substrat pendant les étapes de consolidation.

Pour éviter ce phénomène, i.e. 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, de préférence sous atmosphère oxydante, tel que par déliantage, lors d'un traitement de frittage ou lors d'un traitement thermique réalisé préalablement au traitement de frittage.

20

3.2 Substrat intermédiaire

Selon un deuxième mode de réalisation, on ne dépose pas les couches d'électrode sur un substrat capable d'agir comme collecteur de courant électrique, mais sur un substrat intermédiaire, temporaire. En particulier, on peut déposer, à partir de suspensions plus concentrées en nanoparticules et/ou agglomérats de nanoparticules (i.e. moins fluides, de préférence pâteuses), des couches assez épaisses (appelées « green sheet » en anglais). On dépose ces couches épaisses par exemple par un procédé d'enduction, de préférence à la racle (technique connue en anglais sous le terme « doctor blade » ou « tape casting ») ou à travers une filière en forme de fente (en anglais « slot-die »). Ledit substrat intermédiaire peut être une feuille polymère, par exemple du poly(téréphtalate d'éthylène), abrégé PET. Lors du séchage, ces couches ne se fissurent pas, notamment lorsque le séchage intervient après la séparation de la couche obtenue à l'étape (b) de son substrat intermédiaire. Pour la consolidation par traitement thermique (et de préférence déjà pour leur séchage) elles peuvent être détachées de leur substrat ; on obtient ainsi des plaques après découpe d'électrodes dites « crues » qui après traitement

35

thermique de calcination et frittage partiel donneront des plaques céramiques mésoporeuses et autoportées.

On réalise ensuite un empilement de trois couches, à savoir deux plaques d'électrodes de même polarité séparées par une feuille électriquement conductrice capable d'agir comme collecteur de courant électrique, telle qu'une feuille métallique ou une feuille de graphite. Cet empilement est ensuite assemblé par un traitement thermomécanique, comprenant un pressage et un traitement thermique, de préférence réalisés simultanément. Dans une variante, pour faciliter le collage entre les plaques de céramique et la feuille métallique, l'interface peut être revêtue d'une couche permettant un collage conducteur électronique. Cette couche peut être une couche sol-gel (de préférence de type permettant à obtenir après traitement thermique la composition chimique des électrodes) possiblement chargée de particules d'un matériau conducteur électronique, qui fera une soudure céramique entre l'électrode mésoporeuse et la feuille métallique. Cette couche peut également être constituée d'une couche mince de nanoparticules d'électrode non frittés, ou d'une couche mince d'une colle conductrice (chargée de particules de graphite par exemple), ou encore une couche métallique d'un métal à bas point de fusion.

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.

En tous les cas, on obtient une électrode céramique, sans liant organique, mésoporeuse, située de part et d'autre d'un substrat métallique servant comme collecteur de courant électronique.

4. Dépôt des couches de matériau actif P

D'une manière générale et comme cela a déjà été mentionné, les électrodes selon l'invention peuvent être fabriquées à partir de suspensions de nanoparticules, à l'aide de techniques de revêtement connues. Ces techniques utilisables sont les mêmes techniques d'impression et d'enduction que celles présentées ci-dessus dans le sous-chapitre intitulé « Préparation des suspensions de nanoparticules ».

Pour toutes ces techniques, il est avantageux que l'extrait sec de la suspension soit supérieur à 20 %, et de préférence supérieur à 40 % ; cela diminue le risque de fissuration au séchage.

On peut également utiliser l'électrophorèse.

Dans un premier mode de réalisation, le procédé selon l'invention utilise avantageusement l'électrophorèse de suspensions de nanoparticules comme technique de dépôt des couches d'électrode poreuse, de préférence mésoporeuse. Le procédé de dépôt de couches d'électrodes à partir d'une suspension de nanoparticules est connu en tant que tel (voir par exemple EP 2 774 194 B1). Le substrat peut être métallique, par exemple une feuille métallique. Le substrat servant de collecteur de courant au sein des batteries employant des électrodes poreuses selon l'invention est de préférence choisi parmi des feuillards en titane, en cuivre, en acier inoxydable ou en molybdène.

On peut par exemple utiliser une feuille d'acier inoxydable d'une épaisseur de 5 µm. La feuille métallique peut être revêtue d'une couche de métal noble, notamment choisi parmi l'or, le platine, le palladium, le titane ou des alliages contenant majoritairement au moins un ou plusieurs de ces métaux, ou d'une couche de matériau conducteur de type ITO (qui a l'avantage d'agir également comme barrière de diffusion).

Dans un mode de réalisation particulier on dépose sur la couche de métal une couche, de préférence une couche mince, d'un matériau d'électrode ; ce dépôt doit être très mince (typiquement quelques dizaines de nanomètres, et plus généralement compris entre 10 nm et 100 nm). Il peut être réalisé par un procédé sol-gel. On peut utiliser par exemple du LiMn_2O_4 pour une cathode poreuse de LiMn_2O_4 .

Pour que l'électrophorèse puisse avoir lieu, on pose une contre-électrode dans la suspension et on applique une tension entre le substrat conducteur et ladite contre-électrode.

Dans un mode de réalisation avantageux, le dépôt électrophorétique des agrégats ou des agglomérats de nanoparticules est effectué par électrodéposition galvanostatique en mode pulsé ; on applique des impulsions de courant à haute fréquence, cela évite la formation de bulles à la surface des couches déposées et les variations du champ électrique dans la suspension pendant le dépôt. L'épaisseur de la couche ainsi déposée par électrophorèse, de préférence par électrodéposition galvanostatique en mode pulsé est avantageusement inférieure à 10 µm, de préférence inférieure à 8 µm, et se situe encore plus préférentiellement entre 1 µm et 6 µm.

Dans un autre mode de réalisation on peut déposer des agrégats ou des agglomérats de nanoparticules par le procédé d'enduction par trempage (appelé « dip-coating » en anglais), et ce, quel que soit la nature chimique des nanoparticules employées. Ce procédé de dépôt est préféré lorsque les nanoparticules employées sont peu ou pas chargées électriquement. Afin d'obtenir une couche d'une épaisseur désirée, l'étape de dépôt par dip-coating des agrégats ou des agglomérats de nanoparticules suivie de l'étape de séchage de la couche obtenue sont répétées autant que nécessaire. Afin

d'accroître l'épaisseur des couches exemptes de fissures, il est avantageux d'utiliser dans la suspension colloïdale ou la pâte déposée, au moins un additif organique tel que des ligands, des stabilisants, des épaississants, des liants ou des solvants organiques résiduels.

- 5 Bien que cette succession d'étapes d'enduction par trempage / séchage soit chronophage, le procédé de dépôt par dip-coating est un procédé simple, sûr, facile à mettre en œuvre, à industrialiser et permettant d'obtenir une couche finale homogène et compacte.

10 5. Traitement de consolidation des couches déposées

Le traitement de consolidation s'applique à la couche d'électrode.

- Les couches déposées doivent être séchées ; le séchage ne doit pas induire la formation de fissures. Pour cette raison, il est préféré de l'effectuer dans des conditions d'humidité et de température contrôlées ou d'utiliser, pour réaliser la couche poreuse, des suspensions colloïdales et/ou des pâtes comprenant, outre des agrégats ou des agglomérats de nanoparticules primaires monodisperses, d'au moins un matériau actif d'électrode P selon l'invention, des additifs organiques tels que des ligands, des stabilisants, des épaississants, des liants ou solvants organiques résiduels.

- Les couches séchées peuvent être consolidées par une étape de pressage et/ou de chauffage (traitement thermique). 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 se soudent entre elles pour assurer la conduction des électrons d'une particule à l'autre. Ainsi se forme un réseau tridimensionnel de particules interconnectées à forte mobilité ionique et conduction électronique ; ce réseau comporte des pores, de préférence des mésopores où la notion de particule disparaît après traitement thermique.

- 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 de descendre à 30% (ou même à 25 %) de porosité tout en conservant une taille de canal parfaitement homogène.

Le traitement thermique peut également servir à éliminer les additifs organiques éventuellement contenus dans la suspension de nanoparticules employée tels que des ligands, stabilisants, liants ou solvants organiques résiduels. Selon une autre variante, un traitement thermique additionnel, sous atmosphère oxydante, peut être réalisé pour éliminer ces additifs organiques éventuellement contenus dans la suspension de nanoparticules employée. Ce traitement thermique additionnel est avantageusement réalisé avant le traitement de consolidation de l'étape c) permettant d'obtenir une couche poreuse, de préférence mésoporeuse.

10 6. Dépôt du revêtement de matériau conducteur électronique

Selon une caractéristique essentielle de la présente invention, on dépose, sur et à l'intérieur des pores de ladite couche poreuse, un revêtement d'un matériau conducteur électronique de manière à obtenir l'électrode poreuse de l'ensemble selon l'invention.

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.

De manière très avantageuse ce dépôt est réalisé par une technique permettant un revêtement enrobant (appelé aussi « dépôt conforme »), i.e. un dépôt qui reproduit fidèlement la topographie atomique du substrat sur lequel il est appliqué, et qui rentre profondément dans le réseau de porosité ouverte de la couche. Ledit matériau conducteur électronique peut être du carbone.

Les techniques de ALD (Atomic Layer Deposition) ou de CSD (Chemical Solution Deposition), connues en tant que telles, peuvent convenir. Elles peuvent être mises en œuvre sur les couches poreuses après fabrication, avant le dépôt des particules de séparateur et avant l'assemblage de la cellule. La technique de dépôt par ALD se fait couche par couche, par un procédé cyclique, et permet de réaliser un revêtement enrobant qui reproduit fidèlement la topographie du substrat ; le revêtement tapisse la totalité de la surface des électrodes. Ce revêtement enrobant présente typiquement une épaisseur comprise entre 1 nm et 5 nm.

35 Le dépôt par ALD est réalisé à une température typiquement comprise entre 100 °C et 300 °C. Il est important que les couches soient exemptes de matières organiques : elles

ne doivent pas comporter de liant organique, les éventuels résidus de ligands stabilisants utilisés pour stabiliser la suspension doivent avoir été éliminés par purification de la suspension et/ou lors du traitement thermique de la couche après séchage. En effet, à la température du dépôt ALD, les matériaux organiques formant le liant organique (par exemple les polymères contenus dans les électrodes réalisées par tape casting d'encre) risquent de se décomposer et vont polluer le réacteur ALD. Par ailleurs, la présence de polymères résiduels au contact des particules de matière active d'électrode peut empêcher le revêtement ALD d'enrober la totalité des surfaces de particules, ce qui nuit à son efficacité.

- 5
- 10 La technique de dépôt par CSD permet également de réaliser un revêtement enrobant avec un précurseur du matériau conducteur électronique qui reproduit fidèlement la topographie du substrat ; il tapisse la totalité de la surface des électrodes. Ce revêtement enrobant présente typiquement une épaisseur inférieure à 5 nm, de préférence comprise entre 1 nm et 5 nm. Il doit ensuite être transformé en matériau conducteur électronique.
- 15 Dans le cas d'un précurseur de carbone cela sera fait par pyrolyse, de préférence sous gaz inerte (tel quel l'azote).

Dans cette variante de dépôt d'une nanocouche de matériau conducteur électronique, il est préférable que le diamètre D_{50} des particules primaires de matériau d'électrode soit d'au moins 10 nm afin d'éviter que la couche conductrice ne bouche la porosité ouverte de la couche.

20

7. Réalisation du séparateur (couche de matériau inorganique E) sur l'électrode poreuse

Sur l'électrode poreuse, de préférence mésoporeuse, comprenant un revêtement d'un matériau conducteur électronique est déposée, de préférence après séchage, une couche d'au moins un matériau inorganique E, à partir de suspensions de nanoparticules de matériau inorganique E, à l'aide de techniques de revêtement connues comme indiqué dans le paragraphe 4 ci-dessus. Le procédé de dépôt de couches inorganiques poreuses à partir d'une suspension de nanoparticules est connu en tant que tel (voir par exemple WO 2019/215411 A1).

25

30 Dans un mode de réalisation, le matériau employé pour la fabrication de couches poreuses pouvant servir comme séparateur selon l'invention est choisi parmi les matériaux inorganiques à bas point de fusion, isolant électroniques et stables au contact des électrodes pendant les étapes de pressage à chaud. Plus les matériaux seront réfractaires, plus il sera nécessaire de chauffer au niveau des interfaces électrode /

35 séparateur électrolytique, à des températures élevées risquant ainsi de modifier les interfaces avec les matériaux d'électrodes, notamment par interdiffusion, ce qui engendre

des réactions parasites et crée des couches de déplétion dont les propriétés électrochimiques diffèrent de celles que l'on trouve dans le même matériau à une plus grande profondeur à partir de l'interface. Les matériaux comprenant du lithium sont à privilégier car ils permettent d'éviter voire d'éliminer ces phénomènes d'appauvrissement en lithium.

Le matériau employé pour la fabrication de couches inorganiques poreuses selon l'invention peut être un matériau conducteur ionique tel qu'un électrolyte solide comprenant du lithium afin d'éviter la formation de zones de déplétion en lithium aux interfaces électrode / séparateur électrolytique. Le matériau inorganique E comprend, avantagement, un matériau isolant électroniquement, de préférence choisi parmi les matériaux sélectionnés dans le groupe formé par les phosphates lithiés, de préférence choisi parmi : les phosphates lithiés de type NaSICON, le Li_3PO_4 ; le LiPO_3 ; le $\text{Li}_3\text{Al}_{0,4}\text{Sc}_{1,6}(\text{PO}_4)_3$ appelés « LASP » ; le $\text{Li}_{1+x}\text{Zr}_{2-x}\text{Ca}_x(\text{PO}_4)_3$ avec $0 \leq x \leq 0,25$; le $\text{Li}_{1+2x}\text{Zr}_{2-x}\text{Ca}_x(\text{PO}_4)_3$ avec $0 \leq x \leq 0,25$ tel que le $\text{Li}_{1,2}\text{Zr}_{1,9}\text{Ca}_{0,1}(\text{PO}_4)_3$ ou le $\text{Li}_{1,4}\text{Zr}_{1,8}\text{Ca}_{0,2}(\text{PO}_4)_3$; le $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$; le $\text{Li}_{1+3x}\text{Zr}_2(\text{P}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_4)_3$ avec $1,8 < x < 2,3$; le $\text{Li}_{1+6x}\text{Zr}_2(\text{P}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_4)_3$ avec $0 \leq x \leq 0,25$; le $\text{Li}_3(\text{Sc}_{2-x}\text{M}_x)(\text{PO}_4)_3$ avec $\text{M}=\text{Al}$ ou Y et $0 \leq x \leq 1$; le $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x(\text{Sc})_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ avec $\text{M} = \text{Al}, \text{Y}, \text{Ga}$ ou un mélange de ces trois éléments et $0 \leq x \leq 0,8$; le $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x(\text{Ga}_{1-y}\text{Sc}_y)_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ avec $0 \leq x \leq 0,8$; $0 \leq y \leq 1$ et $\text{M} = \text{Al}$ et/ou Y ; le $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x(\text{Ga})_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ avec $\text{M} = \text{Al}$ et/ou Y et $0 \leq x \leq 0,8$; le $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ avec $0 \leq x \leq 1$ appelés « LATP » ; ou le $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ avec $0 \leq x \leq 1$ appelés « LAGP » ; ou le $\text{Li}_{1+x+z}\text{M}_x(\text{Ge}_{1-y}\text{Ti}_y)_{2-x}\text{Si}_z\text{P}_{3-z}\text{O}_{12}$ avec $0 \leq x \leq 0,8$ et $0 \leq y \leq 1,0$ et $0 \leq z \leq 0,6$ et $\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}$ ou Y ou un mélange de deux ou trois de ces éléments ; le $\text{Li}_{3+y}(\text{Sc}_{2-x}\text{M}_x)\text{Q}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$ avec $\text{M} = \text{Al}$ et/ou Y et $\text{Q} = \text{Si}$ et/ou Se , $0 \leq x \leq 0,8$ et $0 \leq y \leq 1$; ou le $\text{Li}_{1+x+y}\text{M}_x\text{Sc}_{2-x}\text{Q}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$ avec $\text{M} = \text{Al}, \text{Y}, \text{Ga}$ ou un mélange de ces trois éléments et $\text{Q} = \text{Si}$ et/ou Se , $0 \leq x \leq 0,8$ et $0 \leq y \leq 1$; ou le $\text{Li}_{1+x+y+z}\text{M}_x(\text{Ga}_{1-y}\text{Sc}_y)_{2-x}\text{Q}_z\text{P}_{3-z}\text{O}_{12}$ avec $0 \leq x \leq 0,8$, $0 \leq y \leq 1$, $0 \leq z \leq 0,6$ avec $\text{M} = \text{Al}$ et/ou Y et $\text{Q} = \text{Si}$ et/ou Se ; ou le $\text{Li}_{1+x}\text{Zr}_{2-x}\text{B}_x(\text{PO}_4)_3$ avec $0 \leq x \leq 0,25$; ou $\text{Li}_{1+x}\text{M}^3_x\text{M}_{2-x}\text{P}_3\text{O}_{12}$ avec $0 \leq x \leq 1$ et $\text{M}^3 = \text{Cr}, \text{V}, \text{Ca}, \text{B}, \text{Mg}, \text{Bi}$ et/ou Mo , $\text{M} = \text{Sc}, \text{Sn}, \text{Zr}, \text{Hf}, \text{Se}$ ou Si , ou un mélange de ces éléments. Le Li_3PO_4 est particulièrement préféré.

Cette couche inorganique est un film céramique poreux, de préférence mésoporeux, qui assure la fonction de séparation électrolytique. Les nanoparticules céramiques utilisées pour fabriquer le séparateur de l'ensemble selon l'invention, doivent être stables électrochimiquement au contact des électrodes et être isolantes électroniquement, et de préférence conductrices des ions lithium. Le fait de déposer cette couche inorganique (film céramique mésoporeux) permet de réduire l'épaisseur du film électrolytique. Cette couche présente d'excellentes propriétés mécaniques. Cette réduction d'épaisseur permet d'accroître la densité d'énergie volumique des batteries.

Le caractère totalement céramique et/ou vitrocéramique de cette couche inorganique poreuse, sans éléments organiques, permet de garantir une excellente tenue mécanique, un parfait mouillage par des électrolytes liquides, même par des liquides ioniques à température ambiante, et permet également d'assurer le fonctionnement des cellules batteries dans de très larges gammes de températures (pas de risques de fonte et/ou de cassure du séparateur).

La réalisation d'une telle couche inorganique poreuse, i.e. d'un tel séparateur, sur les électrodes poreuses reste très difficile à réaliser. En effet, la performance des électrodes poreuses selon l'invention vient en partie du fait qu'elles sont recouvertes en surface par un revêtement d'un matériau conducteur électronique, tel que du carbone. Cependant, les dépôts d'agglomérats de nanoparticules inorganiques E servant à assurer la fonction de séparation électrolytique sont après dépôt, riches en matières organiques. Ces matières organiques se trouvant dans le solvant adsorbée en surface des nanoparticules ainsi que dans les stabilisants organiques utilisées dans la formulation de la suspension de nanoparticules inorganiques E. Ainsi, avant d'imprégner l'ensemble constitué d'une électrode poreuse et d'un séparateur selon l'invention, il convient d'éliminer ces résidus organiques du séparateur. Pour cela il est nécessaire de réaliser des traitements de calcination. Ces traitements de calcination sont réalisés par recuit sous air afin de transformer ces organiques en CO₂ et les éliminer. Cependant, pour garantir les performances de l'électrode poreuse associée à ce séparateur céramique, il est fondamental que le revêtement de matériau conducteur électronique, tel que le revêtement de carbone présent à la surface des électrodes poreuses ne soit pas éliminé par le traitement de calcination des organiques. Pour cela, la demanderesse a identifié des conditions de traitement qui permettent d'éliminer les organiques tout en conservant le revêtement de matériau conducteur électronique, tel que le revêtement de carbone sur l'électrode poreuse, sans qu'il y ait de dépôt de carbone dans le séparateur qui pourrait nuire à l'isolation électrique de la cellule, notamment son autodécharge.

Ce traitement thermique est fait sous air, à une température modérée, afin de permettre l'élimination des organiques contenu dans le dépôt de séparateur électrolytique sous forme de CO₂ tout en conservant le revêtement de matériau conducteur électronique, tel que le revêtement de carbone présent à la surface des électrodes poreuses. Pour cela, un traitement thermique à moins de 500°C et préférentiellement à une température comprise entre environ 250 °C et environ 450 °C, et manière optimale) environ 400°C, est réalisé.

Après traitement thermique, un ensemble constitué d'une électrode poreuse et d'un séparateur selon l'invention est obtenu.

8. Imprégnation de l'ensemble par un électrolyte afin d'obtenir un organe fonctionnel d'une batterie

Selon un premier mode de réalisation de l'invention, l'ensemble est imprégné avec un polymère contenant des sels de lithium, et qui est donc un conducteur ionique, l'espèce d'ion transportée étant les ions de lithium.

Selon un deuxième mode de réalisation de l'invention, l'ensemble est imprégné avec un électrolyte liquide ; il peut s'agir par exemple d'un liquide ionique ou d'un solvant aprotique dans lequel on a dissout un ou plusieurs sels de lithium. On peut aussi utiliser un polyliquide ionique (en anglais « poly(ionic liquid) », abrégé PIL).

Plus précisément, l'ensemble selon l'invention (avant son imprégnation) ne contient pas de composés organiques, et cette absence de composés organiques couplée à une structure mésoporeuse favorise le mouillage par un électrolyte conducteur des ions lithium. Cet électrolyte peut alors indifféremment être sélectionné 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 ou polyliquide ionique et d'au moins un sel de lithium, un mélange de solvants aprotiques et de liquides ioniques ou polyliquides ioniques et de sels de lithium, un polymère conducteur ionique contenant au moins un sel de lithium, ou encore un polymère rendu conducteur ionique par l'ajout d'au moins un sel de lithium. Ledit polymère est avantageusement sélectionné dans le groupe formé par : le poly(éthylène oxyde) (couramment abrégé PEO), le poly(propylène oxyde), le polydiméthylsiloxane (couramment abrégé PDMS), le polyacrylonitrile (couramment abrégé PAN), le poly(méthyl méthacrylate) (couramment abrégé PMMA), le poly(vinyl chloride) (couramment abrégé PVC), le poly(vinylidène fluoride) (couramment abrégé PVDF), le PVDF-hexafluoropropylène.

Ledit polymère, contenant ou non des sels de lithium, est typiquement solide à la température ambiante et peut être fondu et cette phase fondue peut ensuite être imprégnée dans la mésoporosité de l'ensemble. Une fois refroidi, un ensemble comprenant une électrode et un électrolyte solide est obtenu.

Cet ensemble comprenant une électrode et un électrolyte solide peut être utilisé de plusieurs manières pour réaliser des cellules élémentaires de batteries.

9. Utilisation de l'ensemble comprenant une électrode poreuse et un électrolyte solide pour réaliser des cellules élémentaires de batteries

Comme indiqué précédemment, l'ensemble selon l'invention peut être imprégné par une phase fondue comprenant un polymère conducteur ionique, et optionnellement des sels de lithium. Une fois refroidi, un ensemble comprenant une électrode poreuse pour

électrode et un électrolyte solide est obtenu. Cet ensemble comprenant une électrode et un électrolyte solide peut être utilisé de plusieurs façons pour réaliser des cellules élémentaires de batteries, et, *in fine*, des batteries.

Cet ensemble comprenant une électrode et un électrolyte solide peut être adossé :

- 5 - à un autre ensemble comprenant une électrode et un électrolyte solide, ou
- à une électrode dense, ou
- à une électrode poreuse préalablement imprégnée par un polymère, ou
- à une électrode dense préalablement recouverte d'une couche d'électrolyte, ou
- 10 - à une électrode poreuse préalablement recouverte d'un électrolyte poreux dont l'ensemble est imprégné par un polymère.

Les empilements obtenus sont ensuite thermocomprimés à chaud de manière à assembler les cellules élémentaires des batteries. Lors de la thermocompression, le polymère conducteur ionique imprégné va se ramollir et permettre de faire la soudure entre l'ensemble comprenant une électrode et un électrolyte solide et le sous-système
15 auquel il est adossé.

Pour fiabiliser la réalisation de la soudure, pendant la thermocompression, entre l'ensemble comprenant une électrode et un électrolyte solide et le sous-système auquel il est adossé, il est également possible de déposer sur l'ensemble comprenant une électrode et un électrolyte solide, et/ou sur le sous-système auquel il sera adossé, une
20 fine couche du même polymère conducteur ionique utilisé pour imprégner l'ensemble selon l'invention. Ceci permet d'accroître la plage de température de fonctionnement de la batterie finale.

Dans le même but, il est aussi possible de déposer sur l'ensemble comprenant une électrode et un électrolyte solide, et/ou sur le sous-système auquel il sera adossé, une
25 fine couche de particules cœur-écorce dont le cœur est réalisé à partir du même matériau inorganique E que celui utilisé pour réaliser le séparateur de l'ensemble selon l'invention, et l'écorce est réalisée à partir du même polymère conducteur ionique employé lors de l'imprégnation de l'ensemble selon l'invention. Ceci permet d'accroître les propriétés mécaniques du séparateur ainsi que son adhérence au sous-système auquel il est
30 adossé.

L'ensemble constitué d'une électrode positive poreuse et d'un séparateur selon l'invention et imprégné par un polymère conducteur ionique, est particulièrement bien adapté à la réalisation de cellule batterie de très haute densité d'énergie utilisant des électrodes négatives en lithium métallique. En effet, pour utiliser des électrodes négatives en lithium
35 métallique il est impératif que la cellule soit entièrement solide, dépourvue d'électrolyte liquide et/ou de poches d'électrolyte liquides piégées dans des polymères ou autres

phases. Ces phases liquides sont des zones privilégiées de précipitation du lithium métallique.

Dans un autre mode de réalisation, il est également possible d'adosser puis d'assembler l'ensemble constitué d'une électrode poreuse et d'un séparateur selon l'invention et

5 imprégné par un polymère conducteur ionique comprenant ou non des sels de lithium :

- avec une électrode poreuse de signe opposée, ou
 - avec une électrode poreuse de signe opposée recouverte d'un séparateur poreux, ou
 - avec un ensemble constitué d'une électrode poreuse et d'un séparateur selon
- l'invention.

10 L'assemblage de l'empilement obtenu doit être effectué par thermopressage à chaud. Dans le cas où il n'y aurait pas d'organiques pour faire la liaison entre les différents sous-ensembles, les températures de pressage devront être relativement élevées et

préférentiellement supérieure à 400°C. Aussi, ces traitements devront être réalisés sous

atmosphère inerte ou sous vide pour éviter d'altérer le revêtement de matériau

15 conducteur électronique présent sur l'électrode poreuse de l'ensemble selon l'invention. L'assemblage obtenu peut être imprégné ultérieurement avec un électrolyte, qu'il soit solide ou liquide. L'imprégnation par un électrolyte solide, tel qu'un polymère conducteur ionique comprenant des sels de lithium sans phase liquide permet de réaliser des

batteries fonctionnant avec des électrodes négatives à bas potentiel d'insertion sans

20 former de dendrites de lithium.

EXEMPLES

Exemple 1 : Réalisation d'une électrode positive poreuse à base de LiMn_2O_4 :

25 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 : 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

30 43,1g de KMnO_4 et versé cette phase liquide dans un autoclave. Sous agitation on a ajouté 28 ml d'isobutyraldéhyde, 25g/l de polyvinylpyrrolidone (PVP) à 40 000 g/mol, 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

35 une succession d'étapes de centrifugation - redispersion dans l'eau, jusqu'à obtenir une suspension agrégée. 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. La quantité de PVP ajoutée au milieu réactionnel a permis d'ajuster la taille et la forme des agglomérats obtenus.

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 ensuite été évaporée jusqu'à ce que la suspension aqueuse d'agrégats ait un extrait sec de 10%. L'encre ainsi obtenue a ensuite été appliquée sur un feuillard en acier inoxydable (316L) d'une épaisseur de 5 µm. Le dépôt obtenu a ensuite été séché dans une étuve contrôlée en température et d'humidité afin d'éviter la formation de fissures au séchage. On a ainsi obtenu un dépôt d'environ 10 µm d'épaisseur.

Le dépôt obtenu a ensuite été consolidé à 600 °C pendant 1 h dans l'air afin de souder les nanoparticules entre elles, d'améliorer l'adhérence au substrat et de parfaire la recristallisation du LiMn_2O_4 . Le film poreux obtenu présente une porosité ouverte d'environ 45 % en volume avec des pores d'une taille comprise entre 10 nm et 20 nm.

Le film poreux a ensuite été imprégné par une solution aqueuse de saccharose à environ 20 g/l, puis a été recuit à 400°C sous N_2 afin d'obtenir un nano-revêtement de carbone sur la totalité de la surface accessible du film poreux.

Exemple 2 : Fabrication d'un ensemble électrode poreuse et séparateur électrolytique intégré en utilisant l'électrode selon l'exemple 1

Une cathode a été réalisée selon l'exemple 1. Cette électrode a été recouverte d'une couche poreuse à partir d'une suspension de nanoparticules de Li_3PO_4 comme indiqué ci-dessous.

Réalisation d'une suspension de nanoparticules de Li_3PO_4

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.

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 homogénéisateur de type Ultraturrax™ afin d'homogénéiser le milieu. On a immédiatement observé une précipitation blanche en suspension dans la phase liquide.

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.

Des agglomérats d'environ 100 nm constitués de particules primaires de Li_3PO_4 de 15 nm ont ainsi été obtenus en suspension dans l'éthanol, avec le Bis(Monoacylglycero)Phosphate (abrégé BMP) comme stabilisant.

Réalisation sur la cathode précédemment élaborée d'une couche poreuse à partir de la suspension de nanoparticules de Li_3PO_4 précédemment décrite

Une couche mince poreuse de Li_3PO_4 a ensuite été déposée par enduction par trempage dans la suspension de nanoparticules de Li_3PO_4 précédemment obtenue, contenant 20 g/L de nanoparticules agglomérées, avec une vitesse de dépôt d'environ 10 mm/s. On obtient ainsi une couche d'une épaisseur d'environ 3 μm à 4 μm sur l'électrode. La couche a ensuite été séchée à l'air à 120°C puis un traitement de calcination à environ 350°C à 400 °C pendant 60 minutes a été effectué sur cette couche préalablement séchée afin d'éliminer toute trace de résidus organiques du séparateur tout en conservant le nano-revêtement de carbone de l'électrode poreuse.

REVENDICATIONS

1. Procédé de fabrication d'un dispositif électrochimique sélectionné dans le groupe formé par les batteries à ions de lithium d'une capacité supérieure à 1 mAh, les batteries à ions de sodium, les batteries lithium – air, les cellules photovoltaïques, les piles à combustible,
- 5 ledit procédé mettant en œuvre un procédé de fabrication d'un ensemble constitué d'une électrode poreuse et d'un séparateur poreux,
- ladite électrode comprenant une couche poreuse déposée sur un substrat, ladite couche étant exempte de liant, présentant une porosité comprise entre 20 % et 60% en volume,
- 10 de préférence entre 25 % et 50 %, et des pores de diamètre moyen inférieur à 50 nm,
- ledit séparateur comprenant une couche inorganique poreuse déposée sur ladite électrode, ladite couche inorganique poreuse étant exempte de liant, présentant une porosité comprise entre 25 % et 60% en volume, de préférence entre 25 % et 50 %, et des pores de diamètre moyen inférieur à 50 nm,
- 15 ledit procédé de fabrication étant caractérisé en ce que :
- (a) on approvisionne un substrat, une première 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 compris entre 2 nm et 60 nm, lesdits agrégats ou agglomérats présentant un diamètre moyen D_{50} compris entre 50 nm et 300 nm, de préférence entre 100 nm et 200 nm, et une seconde suspension colloïdale comprenant des agrégats ou des agglomérats de nanoparticules d'au moins un matériau inorganique E, de diamètre primaire moyen D_{50} compris entre 2 nm et 100 nm, de préférence compris entre 2 nm et 60 nm, lesdits agrégats ou agglomérats présentant un diamètre moyen D_{50} compris entre 50 nm et 300 nm, de préférence entre 100 nm et 200 nm,
- 20
- (b) on dépose sur au moins une face dudit substrat une couche à partir de ladite première suspension colloïdale ou pâte approvisionnée à l'étape (a), par une technique sélectionnée de préférence dans le groupe formé par : l'électrophorèse, un procédé d'impression, choisi de préférence parmi l'impression par jet d'encre et l'impression flexographique, et un procédé d'enduction, choisi de préférence parmi l'enduction au rouleau, l'enduction au rideau, l'enduction par raclage, l'enduction par extrusion à travers une filière en forme de fente, l'enduction par trempage ;
- 30
- (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
- 35

traite thermiquement, de préférence sous atmosphère oxydante, la dite couche séchée, et on la consolide, par pressage et/ou chauffage, pour obtenir une couche poreuse, de préférence mésoporeuse et inorganique,

5 (d) on dépose, sur et à l'intérieur des pores de ladite couche poreuse, un revêtement d'un matériau conducteur électronique, de manière à former ladite électrode poreuse,

(e) on dépose sur ladite électrode poreuse obtenue à l'étape (d), une couche inorganique poreuse à partir de la deuxième suspension colloïdale approvisionnée à l'étape (a), par une technique sélectionnée dans le groupe formé par :
10 l'électrophorèse, un procédé d'impression, choisi de préférence parmi l'impression par jet d'encre et l'impression flexographique, et un procédé d'enduction, choisi de préférence parmi l'enduction au rouleau, l'enduction au rideau, l'enduction par raclage, l'enduction par extrusion à travers une filière en forme de fente, l'enduction par trempage,

15 (f) on sèche ladite couche inorganique poreuse de la structure obtenue à l'étape (e), de préférence sous flux d'air, et on réalise un traitement thermique à une température inférieure à 500°C, de préférence à environ 400°C afin d'obtenir ledit ensemble constitué d'une électrode poreuse et d'un séparateur poreux, sachant que ledit substrat peut être un substrat capable d'agir comme collecteur de
20 courant électrique, ou un substrat intermédiaire.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que ladite couche poreuse obtenue à l'issue de l'étape (c) présente une surface spécifique comprise entre 10 m²/g et 500 m²/g.

3. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce
25 que ladite couche poreuse obtenue à l'issue de l'étape (c) présente une épaisseur comprise entre 4 µm et 400 µm.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, 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
30 plaque poreuse.

5. Procédé, 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
35 quelconque des revendications 1 à 3, ou ladite plaque poreuse selon la revendication 4.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que ladite couche inorganique poreuse obtenue à l'issue de l'étape (f) présente une épaisseur comprise entre 3 μm et 20 μm , et de préférence entre 5 μm et 10 μm .
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que ledit matériau conducteur électronique est le carbone.
8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que le dépôt dudit revêtement de matériau conducteur électronique est effectué par la technique de dépôt de couches atomiques, ou par immersion dans une phase liquide comportant un précurseur dudit matériau conducteur électronique, suivie par la transformation dudit précurseur en matériau conducteur électronique.
9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que ledit précurseur est un composé riche en carbone, tel qu'un glucide, de préférence un polysaccharide, et en ce que ladite transformation en matériau conducteur électronique est une pyrolyse, de préférence sous atmosphère inerte.
10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, dans lequel ledit matériau 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 éléments 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 $M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ ou un mélange de ces différents éléments, LiMPO_4F avec $M = \text{V}, \text{Fe}, \text{T}$ ou un mélange de ces différents éléments; les phosphates de formule $\text{LiMM}'\text{PO}_4$, avec M et M' ($M \neq M'$) 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 $0 < x < 1$;
- les oxyfluorures de type $\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{OF}$; LiMSO_4F avec $M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Zn}, \text{Mg}$;
- 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 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 $0 < x \leq 1$.

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans lequel ledit matériau 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 $M = \text{V}, \text{Zr}, \text{Hf}, \text{Nb}, \text{Ta}$ 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 lesquels $0 \leq w \leq 5$ 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 $\text{Fe}, \text{Ga}, \text{Mo}, \text{Al}, \text{B}$, 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 $-0.3 \leq \delta \leq 0.3$; $Ti_{1-x}M^1_xNb_{2-y}M^2_yO_{7-z}M^3_z$ ou $Li_wTi_{1-x}M^1_xNb_{2-y}M^2_yO_{7-z}M^3_z$ dans lesquels
 - 5 ○ 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,
 - 10 ○ et dans lequel $0 \leq w \leq 5$ et $0 \leq x \leq 1$ et $0 \leq y \leq 2$ et $z \leq 0,3$;
 - $TiNb_2O_{7-z}M^3_z$ ou $Li_wTiNb_2O_{7-z}M^3_z$ dans lesquels M^3 est au moins un halogène, de préférence choisi parmi F, Cl, Br, I ou un mélange de ceux-ci, et $0 < z \leq 0,3$;
 - $Ti_{1-x}Ge_xNb_{2-y}M^1_yO_{7\pm z}$, $Li_wTi_{1-x}Ge_xNb_{2-y}M^1_yO_{7\pm z}$, $Ti_{1-x}Ce_xNb_{2-y}M^1_yO_{7\pm z}$, $Li_wTi_{1-x}Ce_xNb_{2-y}M^1_yO_{7\pm z}$ dans lesquels
 - 15 ■ M^1 et M^2 sont 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 $z \leq 0,3$;
 - $Ti_{1-x}Ge_xNb_{2-y}M^1_yO_{7-z}M^2_z$, $Li_wTi_{1-x}Ge_xNb_{2-y}M^1_yO_{7-z}M^2_z$, $Ti_{1-x}Ce_xNb_{2-y}M^1_yO_{7-z}M^2_z$, $Li_wTi_{1-x}Ce_xNb_{2-y}M^1_yO_{7-z}M^2_z$, dans lesquels
 - 20 ■ 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,
 - 25 ■ 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 ;
 - LiSiTON.
- 30 12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, dans lequel ledit matériau inorganique E comprend un matériau isolant électroniquement, de préférence choisi parmi :
 - l' Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 , et/ou
 - un matériau sélectionné dans le groupe formé par les phosphates lithiés, de
 - 35 préférence choisi parmi : les phosphates lithiés de type NaSICON, le Li_3PO_4 ; le $LiPO_3$; le $Li_3Al_{0,4}Sc_{1,6}(PO_4)_3$ appelés « LASP » ; le $Li_{1+x}Zr_{2-x}Ca_x(PO_4)_3$ avec $0 \leq$

$x \leq 0,25$; le $\text{Li}_{1+2x}\text{Zr}_{2-x}\text{Ca}_x(\text{PO}_4)_3$ avec $0 \leq x \leq 0,25$ tel que le $\text{Li}_{1,2}\text{Zr}_{1,9}\text{Ca}_{0,1}(\text{PO}_4)_3$ ou le $\text{Li}_{1,4}\text{Zr}_{1,8}\text{Ca}_{0,2}(\text{PO}_4)_3$; le $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$; le $\text{Li}_{1+3x}\text{Zr}_2(\text{P}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_4)_3$ avec $1,8 < x < 2,3$; le $\text{Li}_{1+6x}\text{Zr}_2(\text{P}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_4)_3$ avec $0 \leq x \leq 0,25$; le $\text{Li}_3(\text{Sc}_{2-x}\text{M}_x)(\text{PO}_4)_3$ avec $\text{M}=\text{Al}$ ou Y et $0 \leq x \leq 1$; le $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x(\text{Sc})_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ avec $\text{M} = \text{Al}, \text{Y}, \text{Ga}$ ou un mélange de ces trois éléments et $0 \leq x \leq 0,8$; le $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x(\text{Ga}_{1-y}\text{Sc}_y)_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ avec $0 \leq x \leq 0,8$; $0 \leq y \leq 1$ et $\text{M} = \text{Al}$ et/ou Y ; le $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x(\text{Ga})_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ avec $\text{M} = \text{Al}$ et/ou Y et $0 \leq x \leq 0,8$; le $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ avec $0 \leq x \leq 1$ appelés « LATP » ; ou le $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ avec $0 \leq x \leq 1$ appelés « LAGP » ; ou le $\text{Li}_{1+x+z}\text{M}_x(\text{Ge}_{1-y}\text{Ti}_y)_{2-x}\text{Si}_z\text{P}_{3-z}\text{O}_{12}$ avec $0 \leq x \leq 0,8$ et $0 \leq y \leq 1,0$ et $0 \leq z \leq 0,6$ et $\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}$ ou Y ou un mélange de deux ou trois de ces éléments ; le $\text{Li}_{3+y}(\text{Sc}_{2-x}\text{M}_x)\text{Q}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$ avec $\text{M} = \text{Al}$ et/ou Y et $\text{Q} = \text{Si}$ et/ou Se , $0 \leq x \leq 0,8$ et $0 \leq y \leq 1$; ou le $\text{Li}_{1+x+y}\text{M}_x\text{Sc}_{2-x}\text{Q}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$ avec $\text{M} = \text{Al}, \text{Y}, \text{Ga}$ ou un mélange de ces trois éléments et $\text{Q} = \text{Si}$ et/ou Se , $0 \leq x \leq 0,8$ et $0 \leq y \leq 1$; ou le $\text{Li}_{1+x+y+z}\text{M}_x(\text{Ga}_{1-y}\text{Sc}_y)_{2-x}\text{Q}_z\text{P}_{3-z}\text{O}_{12}$ avec $0 \leq x \leq 0,8$, $0 \leq y \leq 1$, $0 \leq z \leq 0,6$ avec $\text{M} = \text{Al}$ et/ou Y et $\text{Q} = \text{Si}$ et/ou Se ; ou le $\text{Li}_{1+x}\text{Zr}_{2-x}\text{B}_x(\text{PO}_4)_3$ avec $0 \leq x \leq 0,25$; ou $\text{Li}_{1+x}\text{M}^3_x\text{M}_{2-x}\text{P}_3\text{O}_{12}$ avec $0 \leq x \leq 1$ et $\text{M}^3 = \text{Cr}, \text{V}, \text{Ca}, \text{B}, \text{Mg}, \text{Bi}$ et/ou Mo , $\text{M} = \text{Sc}, \text{Sn}, \text{Zr}, \text{Hf}, \text{Se}$ ou Si , ou un mélange de ces éléments.

13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisé en ce qu'on imprègne ledit ensemble constitué d'une électrode poreuse et d'un séparateur poreux par un électrolyte, de préférence une phase porteuse d'ions de lithium, sélectionné 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 ou polyliquide ionique et d'au moins un sel de lithium ;
 - un mélange d'au moins un solvant aprotique et d'au moins un liquide ionique ou polyliquide 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,
- ledit polymère étant de préférence sélectionné dans le groupe formé par le poly(éthylène oxyde), le poly(propylène oxyde), le polydiméthylsiloxane, le polyacrylonitrile, le poly(méthyl méthacrylate), le poly(vinyl chloride), le poly(vinylidène fluoride), le PVDF-hexafluoropropylène.

14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 13 dans lequel on met en œuvre le procédé de fabrication d'un ensemble constitué d'une électrode poreuse et

d'un séparateur selon la revendication 8 pour fabriquer un ensemble dont ladite électrode est une électrode positive.

15. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, dans lequel on met en œuvre le procédé selon la revendication 9 pour fabriquer un ensemble dont ladite
5 électrode est une électrode négative.

16. Procédé selon l'une quelconque des revendications 14 à 15, dans lequel ledit ensemble constitué d'une électrode poreuse et d'un séparateur est imprégné par un électrolyte, de préférence une phase porteuse d'ions de lithium, sélectionné dans le groupe formé par :

- 10 ○ 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 ou polyliquide ionique et d'au moins un sel de lithium ;
- un mélange de solvants aprotiques et de liquides ioniques ou polyliquide ionique
15 et de sels 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 ou polyliquide ionique, soit dans la phase polymère, soit dans la structure mésoporeuse,
- 20 ledit polymère étant de préférence sélectionné dans le groupe formé par le poly(éthylène oxyde), le poly(propylène oxyde), le polydiméthylsiloxane, le polyacrylonitrile, le poly(méthyl méthacrylate), le poly(vinyl chloride), le poly(vinylidène fluoride), le PVDF-hexafluoropropylène.

17. Batterie à ions de lithium avec une capacité supérieure à 1 mAh, susceptible
25 d'être obtenue par le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 16.

18. Dispositif électrochimique, sélectionné dans le groupe forme par les batteries à ions de sodium, les batteries lithium – air, les piles à combustible et les cellules photovoltaïques, susceptible d'être obtenue par le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 16.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/IB2021/053500

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>H01M 4/04</i> (2006.01)i; <i>H01M 4/62</i> (2006.01)i; <i>H01M 10/052</i> (2010.01)i; <i>H01L 31/0224</i> (2006.01)i; <i>H01L 31/18</i> (2006.01)i; <i>H01M 4/86</i> (2006.01)i; <i>H01M 10/24</i> (2006.01)i; <i>H01M 10/39</i> (2006.01)i; <i>H01M 12/06</i> (2006.01)i; <i>H01M 4/131</i> (2010.01)n; <i>H01M 4/58</i> (2010.01)n; <i>H01M 4/1315</i> (2010.01)n; <i>H01M 4/136</i> (2010.01)n; <i>H01M 4/1391</i> (2010.01)n; <i>H01M 4/13915</i> (2010.01)n; <i>H01M 4/1397</i> (2010.01)n; <i>H01M 4/485</i> (2010.01)n		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01M; H01L		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	LI J ET AL. "Highly dispersed Pt nanoparticle catalyst prepared by atomic layer deposition" <i>APPLIED CATALYSIS B: ENVIRONMENTAL, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL</i> , Vol. 97, No. 1-2, 09 June 2010 (2010-06-09), pages 220-226, [retrieved on 2010-04-14] ISSN: 0926-3373, XP027057416	17,18
A	abstract paragraph [1. Introduction]	1-16
A	WO 2019215407 A1 (I TEN [FR]) 14 November 2019 (2019-11-14) cited in the application claims 1-21	1-18
A	FR 3080862 A1 (I TEN [FR]) 08 November 2019 (2019-11-08) page 4, line 28 - page 5, line 16 page 8, line 27 - page 9, line 18 page 19, line 15 - page 21, line 9	1-18
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 23 June 2021		Date of mailing of the international search report 07 July 2021
Name and mailing address of the ISA/EP European Patent Office p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk Netherlands Telephone No. (+31-70)340-2040 Facsimile No. (+31-70)340-3016		Authorized officer Haering, Christian Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/IB2021/053500

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FR 2982084 A1 (GABEN FABIEN [FR]) 03 May 2013 (2013-05-03) claims 1, 2 page 22, line 1 - page 23, line 22	1-18
A	FR 3080945 A1 (I TEN [FR]) 08 November 2019 (2019-11-08) claims 1-20	1-18
A	FR 3014425 A1 (CENTRE NAT RECH SCIENT [FR]; UNIV HAUTE ALSACE [FR] ET AL.) 12 June 2015 (2015-06-12) claims 1-14	1-18

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/IB2021/053500

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
WO	2019215407	A1	14 November 2019	CA	3098636	A1	14 November 2019
				CN	112088450	A	15 December 2020
				EP	3766115	A1	20 January 2021
				FR	3080957	A1	08 November 2019
				SG	11202010865R	A	27 November 2020
				US	2021074991	A1	11 March 2021
				WO	2019215407	A1	14 November 2019
FR	3080862	A1	08 November 2019	CA	3098634	A1	14 November 2019
				CN	112055903	A	08 December 2020
				EP	3766116	A1	20 January 2021
				FR	3080862	A1	08 November 2019
				SG	11202010856S	A	27 November 2020
				WO	2019215406	A1	14 November 2019
FR	2982084	A1	03 May 2013	CN	104011905	A	27 August 2014
				EP	2774194	A1	10 September 2014
				ES	2634681	T3	28 September 2017
				FR	2982084	A1	03 May 2013
				JP	6865671	B2	28 April 2021
				JP	2014534590	A	18 December 2014
				JP	2018073840	A	10 May 2018
				KR	20140096335	A	05 August 2014
				KR	20190022901	A	06 March 2019
				KR	20200001620	A	06 January 2020
				SI	2774194	T1	31 August 2017
				US	2015104713	A1	16 April 2015
				US	2018108904	A1	19 April 2018
				WO	2013064773	A1	10 May 2013
				FR	3080945	A1	08 November 2019
CN	112074921	A	11 December 2020				
EP	3766089	A1	20 January 2021				
FR	3080945	A1	08 November 2019				
SG	11202010872T	A	27 November 2020				
WO	2019215411	A1	14 November 2019				
FR	3014425	A1	12 June 2015	NONE			

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/IB2021/053500

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE					
INV.	H01M4/04	H01M4/62	H01M10/052	H01L31/0224	H01L31/18
	H01M4/86	H01M10/24	H01M10/39	H01M12/06	
ADD.	H01M4/131	H01M4/58	H01M4/1315	H01M4/136	H01M4/1391
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB					
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE					
Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) H01M H01L					
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche					
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data					
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS					
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents				no. des revendications visées
X	LI J ET AL: "Highly dispersed Pt nanoparticle catalyst prepared by atomic layer deposition", APPLIED CATALYSIS B: ENVIRONMENTAL, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 97, no. 1-2, 9 juin 2010 (2010-06-09), pages 220-226, XP027057416, ISSN: 0926-3373 [extrait le 2010-04-14]				17,18
A	abrégé				1-16
A	alinéa [1.Introduction]				

A	WO 2019/215407 A1 (I TEN [FR]) 14 novembre 2019 (2019-11-14) cité dans la demande revendications 1-21				1-18

					-/--
<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents		<input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe			
* Catégories spéciales de documents cités:					
"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent			"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention		
"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date			"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément		
"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)			"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier		
"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens			"Z" document qui fait partie de la même famille de brevets		
"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée					
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée			Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale		
23 juin 2021			07/07/2021		
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale			Fonctionnaire autorisé		
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016			Haering, Christian		

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	FR 3 080 862 A1 (I TEN [FR]) 8 novembre 2019 (2019-11-08) page 4, ligne 28 - page 5, ligne 16 page 8, ligne 27 - page 9, ligne 18 page 19, ligne 15 - page 21, ligne 9 -----	1-18
A	FR 2 982 084 A1 (GABEN FABIEN [FR]) 3 mai 2013 (2013-05-03) revendications 1,2 page 22, ligne 1 - page 23, ligne 22 -----	1-18
A	FR 3 080 945 A1 (I TEN [FR]) 8 novembre 2019 (2019-11-08) revendications 1-20 -----	1-18
A	FR 3 014 425 A1 (CENTRE NAT RECH SCIENT [FR]; UNIV HAUTE ALSACE [FR] ET AL.) 12 juin 2015 (2015-06-12) revendications 1-14 -----	1-18

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/IB2021/053500

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2019215407	A1	14-11-2019	CA 3098636	A1 14-11-2019
			CN 112088450	A 15-12-2020
			EP 3766115	A1 20-01-2021
			FR 3080957	A1 08-11-2019
			SG 11202010865R	A 27-11-2020
			US 2021074991	A1 11-03-2021
			WO 2019215407	A1 14-11-2019

FR 3080862	A1	08-11-2019	CA 3098634	A1 14-11-2019
			CN 112055903	A 08-12-2020
			EP 3766116	A1 20-01-2021
			FR 3080862	A1 08-11-2019
			SG 11202010856S	A 27-11-2020
			WO 2019215406	A1 14-11-2019

FR 2982084	A1	03-05-2013	CN 104011905	A 27-08-2014
			EP 2774194	A1 10-09-2014
			ES 2634681	T3 28-09-2017
			FR 2982084	A1 03-05-2013
			JP 6865671	B2 28-04-2021
			JP 2014534590	A 18-12-2014
			JP 2018073840	A 10-05-2018
			KR 20140096335	A 05-08-2014
			KR 20190022901	A 06-03-2019
			KR 20200001620	A 06-01-2020
			SI 2774194	T1 31-08-2017
			US 2015104713	A1 16-04-2015
			US 2018108904	A1 19-04-2018
			WO 2013064773	A1 10-05-2013

FR 3080945	A1	08-11-2019	CA 3098639	A1 14-11-2019
			CN 112074921	A 11-12-2020
			EP 3766089	A1 20-01-2021
			FR 3080945	A1 08-11-2019
			SG 11202010872T	A 27-11-2020
			WO 2019215411	A1 14-11-2019

FR 3014425	A1	12-06-2015	AUCUN	
